

Synthesis and Charaterized of Thickener by Soap-Free and Seeded Emulsion Polymerization*

Runmiao Yang, Yuhai Liu, Yaoyao Deng, Lei Huang, Yingying Qin

Department of Material Engineering, Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou
Email: yangrunmiao@jstu.edu.cn

Received: Dec. 7th, 2012; revised: Dec. 24th, 2012; accepted: Dec. 29th, 2012

Abstract: A kind of acrylates copolymer thickener was prepared by soap-free and seeded emulsion polymerization. In order to obtain functional polymer latex particles with clean surface and with surface carboxyl groups, Poly(styrene-methacrylic acid) (P(St-MAA)) seed particles with the diameter of 250 - 300 nm were synthesized via soap-free emulsion polymerization. Then the seeded emulsion copolymerization of ethylacrylate (EA), lauryl methacrylate (LMA), St and MAA onto the seed particles were performed in the absence of emulsifier. The content of LMA effected for the particles size and the stability of the emulsion was studied. The thickening performance of this polymer latex was quite good with the high thickening performance, good suspension ability, good transparence and easy to use. The factors of the copolymerization and the properties of the emulsion were discussed. Its structure and morphology were characterize by fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and transmission electron microscope (TEM).

Keywords: Thickener; Soap-Free and Seeded Emulsion Polymerization; Acrylic Acid; Lauryl Methacrylate

无皂种子乳液聚合制备新型增稠剂*

杨润苗, 刘玉海, 邓瑶瑶, 黄磊, 秦莺莺

江苏技术师范学院, 材料工程学院, 常州
Email: yangrunmiao@jstu.edu.cn

收稿日期: 2012年12月7日; 修回日期: 2012年12月24日; 录用日期: 2012年12月29日

摘要: 采用无皂种子乳液聚合方法制备了一种新型丙烯酸酯共聚物增稠剂。为了获得表面清洁和表面富含羧基的功能性聚合物乳胶粒子, 首先合成了种子颗粒直径在 250~300 纳米的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)(P(St-MAA)) 种子乳液; 然后, 在无乳化剂的条件下, 聚合丙烯酸乙酯(EA), 甲基丙烯酸十二酯(LMA), 苯乙烯(St)和甲基丙烯酸(MAA); 最后, 得到颗粒直径在 380~440 纳米的稳定乳液。重点研究了甲基丙烯酸十二酯含量对乳液颗粒大小和乳液稳定性的影响。研究表明, 该聚合物乳液具有很好的增稠性能, 良好的悬浮能力, 透明性好, 易于使用。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、示差扫描量热仪(DSC)、透射电子显微镜(TEM)对其结构和形貌进行了表征。

关键词: 增稠剂; 无皂种子乳液聚合; 丙烯酸; 甲基丙烯酸十二酯

1. 引言

疏水改性碱溶性聚合物乳液(Hydrophobically modified alkali-soluble emulsion (HASE))是一类重要

的高分子乳液。由于其能提供优异的粘度, 广泛的粘度范围, 良好的生物稳定性和易于使用的特点, 使得疏水改性碱溶性聚合物乳液已成为一类重要的增稠剂应用于水性涂料, 日用化妆品, 精细化工等领域。目前, 可以分别采用乳液聚合, 反相乳液聚合, 分散

*基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21204032)。

聚合或沉淀聚合来合成该聚合物乳液^[1-5]。相比于传统增稠剂, 疏水改性碱溶性聚合物乳液制备的增稠剂能提供优良的流变性, 并且易于处理, 因此吸引了很多研究者和企业的兴趣。如 Jenkins 和 Tam 等^[6,7]采用亲水基和疏水基链长不同的大单体与甲基丙烯酸和丙烯酸乙酯共聚, 合成了疏水改性碱溶性缔合型聚丙烯酸乳液。有关疏水改性碱溶性聚合物乳液颗粒的溶解结果, 聚合物溶液构象和流变学等性质, 已经有比较深入的研究^[8,9]。

无皂种子乳液聚合是今年发展很快的合成聚合物乳液的方法。由于其纯度, 易于控制表面电荷密度等优点, 在一些特殊的领域, 可以减少传统乳液聚合的乳化剂对产品造成的弊端。Ugelstad 等人开发了采用无皂乳液聚合二步微悬浮法来生产乳胶颗粒^[10]。Okubo 等人使用种子乳液聚合合成单分散交联聚合物。其微球的表面富含乙烯基苯乙烯和二乙烯基苯^[11]。许多科学家在专利文献上都报道了有关丙烯酸钠的无皂种子乳液聚合的研究^[12-14]。但据目前的研究, 只有少数小组研究了甲基丙烯酸十二酯了对丙烯酸酯无皂乳液聚合的影响。

本文主要是合成了一种新型的丙烯酸酯共聚物增稠剂。该聚合物乳液具有很好的增稠性能, 良好的悬浮能力, 透明性好, 易于使用。对影响共聚乳液性能的因素进行了讨论。采用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR), 透射电子显微镜(TEM)和粘度计对其结构, 形态等性能进行了表征的。

2. 实验部分

2.1. 原料的纯化及制备

实验中所用水为去离子水。苯乙烯, 丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸(上海第一化学试剂有限公司, 上海, 中国)使用前进行纯化, 减压蒸馏, 保存在冰箱。过硫酸铵(APS)(上海第一化学试剂有限公司, 上海, 中国)在使用前经重结晶提纯两次。甲基丙烯酸十二酯购于杭州银湖化工有限公司(杭州, 中国)。其余试剂为分析纯。

2.2. 种子乳液的合成

在装有搅拌器, 冷凝管, 和摄氏温度计的圆底烧瓶中加入 45 克的去离子水, 在氮气气氛下搅拌 1/2 小

时后, 将溶液的温度提高到 60℃, 0.22 克过硫酸铵溶解在 5 毫升去离子水加入。然后, 5 克包括有苯乙烯和甲基丙烯酸的单体混合物 1 小时内滴加入烧瓶中。根据研究, 以甲基丙烯酸为壳和苯乙烯为核的种子乳液逐渐形成^[9]。

2.3. 丙烯酸酯乳液的合成

在 50 克的预制的种子乳液中, 缓慢滴加由丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸十二酯, 过硫酸铵和水组成的混合物溶液, 滴加约 3 小时, 温度维持在 70℃。滴加完毕后, 升温到 80℃, 继续反应 3 小时后。最后, 冷却至室温。取该乳液进行分析和表征。在表 1 中, 列举了 5 个不同的单体组合的乳液(命名为 Latex 1, Latex 2, Latex 3, Latex 4 和 Latex 5)。

2.4. 聚合物的表征

傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, EQUINOX55 型, 德国 Bruker 公司); 高分辨透射电子显微镜(JEOL-2010, 日本电子株式会社); 粘度计(DV-II + Pro, 美国 Brookfield 公司); DSC(DSC 4000, 美国 PE 公司)。

2.5. 透射电镜测试

将制得的乳液用去离子水稀释, 25℃下放置 10 小时。制样时, 滴一滴样品溶液于铜网上, 吸干, 然后真空干燥。测试前将铜网浸入 0.3%的磷钨酸溶液中进行染色。然后真空干燥, 进行透射电镜测试。

3. 结果与讨论

3.1. 聚合物的结构表征

图 1 显示了 P(MAA-St)种子乳液红外光谱图。在 3023 cm^{-1} 和 1516 cm^{-1} 处出现了苯环的强吸收峰。在 2907 cm^{-1} 和 2875 cm^{-1} 分别发生了 CH_3 和 CH_2 振动强吸收峰, 在 1744 cm^{-1} 出现了羧基伸缩振动峰, 这个羧基来自于丙烯酸酯种子乳液。

图 2 显示了丙烯酸酯共聚物增稠剂的红外光谱图。在 2800 cm^{-1} ~3000 cm^{-1} 和 1730 cm^{-1} 的强吸收峰可分别归属于 C-H(CH_2)和 C=O 的特征吸收峰。这些基团来自于这些含有 CH_2 和 C=O 的链段。在 1493 cm^{-1} 对应的是苯环的特征吸收峰。在 1100 cm^{-1} ~1350 cm^{-1} 有一组宽的吸收峰, 对比于图 1, 它的吸收范围更广、

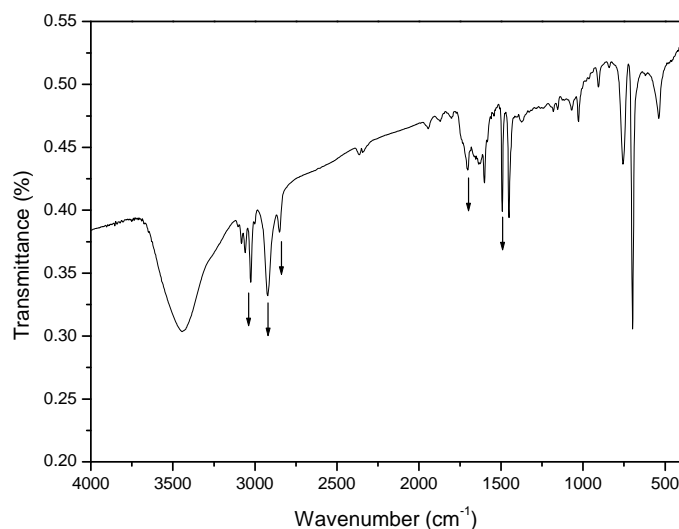


Figure 1. FT-IR spectra of P (MAA-St) seed latex
图 1. P(MAA-St) 种子乳液的红外光谱图

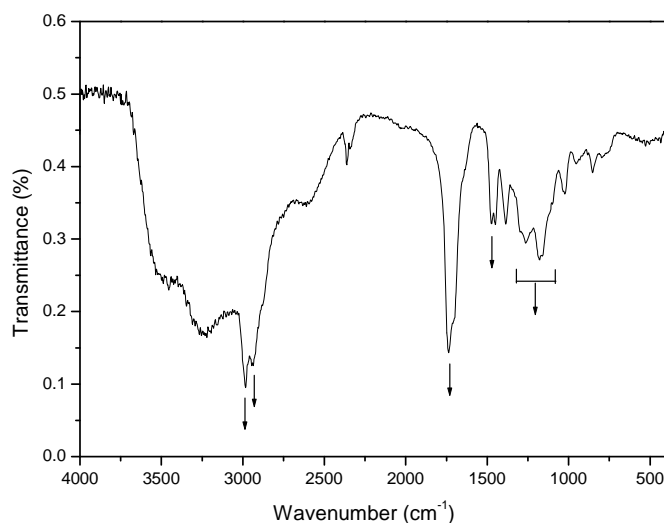


Figure 2. FT-IR spectra of acrylates copolymer thickener
图 2. 丙烯酸酯乳液的红外光谱图

更强大。这是因为甲基丙烯酸十二酯中的 CH, CH₂ 吸收峰与丙烯酸酯中的 C-O-C 吸收峰发生重叠的效果。

由于甲基丙烯酸十二酯中含有一个较长的烷基链段, 因此在丙烯酸酯乳液中引入甲基丙烯酸十二酯链段, 可以提高聚合物链段的柔韧性。另外, 随着甲基丙烯酸十二酯链段的增加, 乳胶粒子表面的电荷密度将减少, 因此可以增加稳定的乳液。但是, 众所周知, 甲基丙烯酸十二酯是一个疏水链段, 碱化后水化层相对薄, 又不利于乳液的稳定。因此, 综合两方面因素考虑, 进行了甲基丙烯酸十二酯含量对乳液稳

定性的影响实验, 实验结果见表 1。综合起来考虑, 发现甲基丙烯酸十二酯用量为在 3%~4%时, 乳液稳定性较好, 乳液增稠效果为最佳。从表 1 中也可以看到, 当 LMA 的含量低于 4%时, 其乳液颗粒大小随着 LMA 的含量增加略有增加。当 LMA 的含量是 4%以上, 数据显示乳液颗粒略有减小。

为了研究乳液中乳胶粒子的形态和结构, 选择 LMA 含量为 4%的 Latex 4 作为研究对象。将乳液用去离子水稀释配成 0.2%的水溶液, 然后进行透射电镜的观察。图 3 是种子乳液的图片, 通过 TEM 照片, 得出粒子的平均直径为 250~300 nm, 而且粒子大小

Table 1. Effect of content of LMA monomer on the polymerization (w/w%)

表 1. LMA 单体浓度对无皂乳液聚合的影响(w/w%)

| No. | MAA | St | EA | LMA | APS | Dp (nm) | Tg (°C) |
|---------|-----|----|----|-----|-----|---------|---------|
| Latex 1 | 12 | 5 | 15 | 1 | 0.3 | 380 | 46.8 |
| Latex 2 | 12 | 5 | 15 | 2 | 0.3 | 410 | 40.2 |
| Latex 3 | 12 | 5 | 15 | 3 | 0.3 | 430 | 35.6 |
| Latex 4 | 12 | 5 | 15 | 4 | 0.3 | 440 | 26.8 |
| Latex 5 | 12 | 5 | 15 | 5 | 0.3 | 410 | 20.3 |

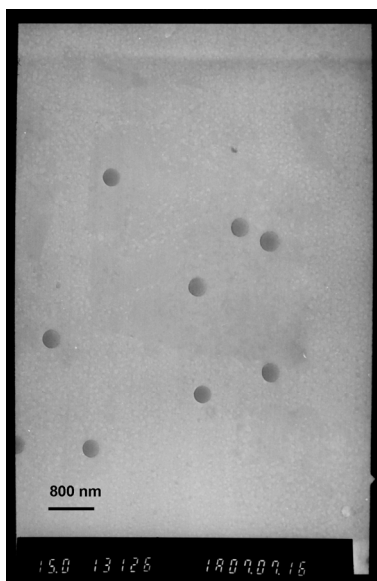


Figure 3. TEM photographs of P(MMA-St) seed latex particles
图 3. P(MAA-St) 种子乳液的透射电子显微镜图

均匀。因此可以通过这种方法得到窄分散的乳胶粒子。图片显示，乳胶粒子具有规则的球形，粒子表面清洁。乳胶粒子的大小及其分布主要受单体的配比以及种类的不同。所以，根据实验，选择 $[St]/[EA] = 1/3$ (w/w)的比例来进行种子乳液的制备。

图 4 显示的是丙烯酸酯共聚物增稠剂乳胶粒子的电镜照片。图片表明，可以采用这种无皂种子乳液聚合方法合成窄分散乳胶粒子的乳液。根据 Kang 的理论，通过均相成核的聚合过程，过量的单体将导致形成新的粒子。由于产生的新粒子的初始阶段的聚合是不稳定的，它们往往会彼此凝聚形成较大的颗粒。这种新粒子将与溶胀的粒子竞争单体。所以，这些大小不同粒子将同时增加，从而导致在一个乳液中将会有不同大小在粒子存在^[1]。但本实验结果却与上述不同，这主要是由于，我们虽然没有加入乳化剂，但是有初级齐聚物充当了乳化剂的作用，因此聚合物聚合机理

将不再是均相成核机理。

3.2. 聚合物的性能表征

采用 DSC 测定了聚合物的玻璃化转变温度(Tg)。从表 1 可以看出，聚合物在温度范围内都出现了一个热量变化。其中，并没有均聚物的 Tg 出现，这表明聚合物聚合不是混合的均聚物，而是无规共聚物。随着 LMA 的加入，Tg 从 46.8°C 下降到 20.3°C。其范围与通过 FOX 公式计算的玻璃化转变温度比较接近。

图 5 是 5 种不同 LMA 含量乳液随着 pH 值的变化，采用流变仪测定的粘度变化值(20 rpm)。首先将乳液稀释到 10%固体含量，然后采用氢氧化钠水溶液 (1 mol/L)来进行中和。可以清楚地看到，在 pH 值为

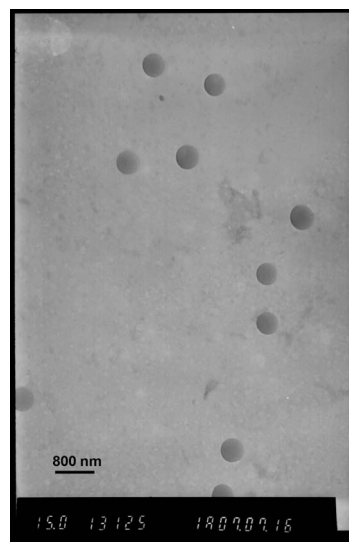


Figure 4. TEM photographs of acrylates copolymer thickener
图 4. 丙烯酸酯乳液的透射电子显微镜图

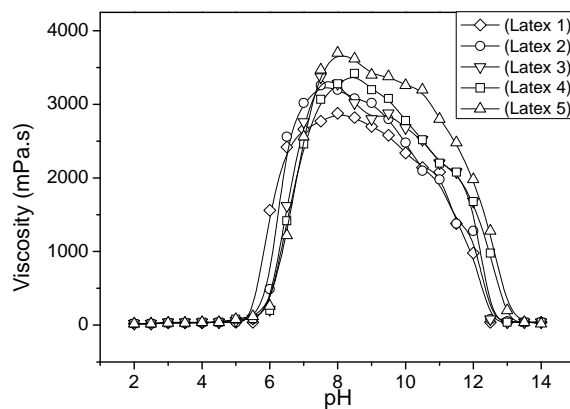


Figure 5. Dynamic viscosity in latex thickeners at different pH (10 wt% solids, 20°C)
图 5. 不同 pH 条件对乳液粘度的影响图(10 wt%, 20°C)

5.5 和 6.5 之间时,各种乳液粘度迅速增加,乳液消失,变成透明溶液。当增加到一个平台后,即 3000 mPa·s 左右,粘度保持相对稳定。这是由于聚合物在水进行中和反应,从一个乳白色乳液变化成为一个明亮的凝胶。一般乳液合成后,聚合物的羧基大多数以质子的形式存在。经碱性中和后,阴离子羧酸进入水溶液中,并将提供增稠特性的水束缚住,从而达到增稠的效果。但由于 LMA 的弱亲水性,它是物理包覆聚合物分子。所以这疏水改性丙烯酸乳液聚合物具有比较宽的 pH 值增稠范围。从图 5 中,也可以看到,随着 LMA 含量增加,聚合物乳液的 pH 值增稠范围有扩大的趋势。乳液中和后增稠效果逐渐增加。特别是当 LMA 含量高于 2%,试样的粘度远高于含量 1%以下的试样。其粘度平台从 2500 mPa·s 左右上升到 3500 mPa·s。这表明,欲实现疏水改性增稠剂的增稠效应,加入的增稠剂在体系中必须达到一定浓度。这是由于疏水缔合在增稠剂碱溶后的水溶液中的形成需要该疏水基团具有一定的浓度,通常称为疏水基团形成缔合体的临界缔合浓度。增稠剂碱溶后,此类基团由于其疏水性而在水相中形成疏水缔合体,由于一个增稠剂共聚物分子上可能含有多个疏水基团,同一聚合物链上的疏水基团可以加入不同的上述疏水性缔合体,从而形成了以这种疏水缔合体为网结点的三维网状聚合物二级结构^[15,16]。但也并非疏水改性功能单体含量越高,增稠效果越好。从图中可以看出,随着 LMA 含量的增加, pH 增稠区间有增加的趋势。而且由于疏水改性功能单体含量的增加,乳液稳定性下降。特别是 LMA 含量高于 5%以后,碱中和后,乳液不能全部转换为透明溶液,而是有部分白色颗粒存在,这直接影响了产品的应用。所以最佳增稠剂效应该有一个 LMA 的含量区间。通过实验证明, LMA 含量为 3%~5%时,样品的整体增稠效果比较好。

4. 结论

综上所述,采用无皂乳液种子聚合的方法成功合成了一系列不同 LMA 含量的丙烯酸酯乳液,对 LMA 的含量对乳液稳定性和水溶液增稠性能进行了一些

研究。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)和透射电子显微镜(TEM)对其结构和形貌进行了表征。结果表明该聚合物溶液具有较好的增稠性能,透明性好,易于使用。对今后新产品的开发工作有一定的指导意义。

参考文献 (References)

- [1] K. Kang, C. Y. Kan, Y. Du and D. S. Liu. Synthesis and properties of soap-free poly (methyl methacrylate, ethyl acrylate, methacrylic acid) latex particles prepared by seeded emulsion polymerization. *European Polymer Journal*, 2005, 41(3): 439-445.
- [2] 何平, 谢洪全, 侯笃冠. 有关反向乳液聚合制备聚丙烯酸增稠剂的几个问题[J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(3): 172-175.
- [3] A. Zhu, Z. Shi, A. Cai, *et al.* Synthesis of core-shell PMMA-SiO₂ nanoparticles with suspension-dispersion-polymerization in an aqueous system and its effect on mechanical properties of PVC composites. *Polymer Testing*, 2008, 27(5): 540-547.
- [4] 王景慧, 罗青枝, 王德松. 聚合型乳化剂反相乳液聚合法制备印花增稠剂[J]. *精细石油化工*, 2008, 25(6): 39-45.
- [5] 朱雯, 黄芳婷, 杨润苗, 张明. 分散聚合法制备粒径可控的单分散聚苯乙烯微球[J]. *材料科学与工程学报*, 2012, 30(4): 595-599.
- [6] W. K. Ng, K. C. Tam and R. D. Jenkins. Rheological properties of methacrylic acid/ethyl acrylate co-polymer: comparison between an unmodified and hydrophobically modified system. *Polymer*, 2001, 42(2): 249-253.
- [7] K. C. Tam, W. K. Ng and R. D. Jenkins. Relaxation behavior of hydrophobically modified polyelectrolyte solution under various deformations. *Polymer*, 2005, 46(8): 4052-4059.
- [8] 赵艳娜, 沈一丁. 水分散多异氰酸酯交联苯乙烯-丙烯酸酯树脂的制备及制备[J]. *功能材料*, 2011, 42(6): 1151-1154.
- [9] 张莉, 陈桐, 陈梦瑜等. 无皂乳液聚合反应机理和制备方法的研究进展[J]. *中国胶黏剂*, 2007, 17(4): 47-52.
- [10] J. Ugelstad, K. H. Kaggerud and R. M. Fitch. In: R. M. Fitch, Ed., *Polymer Colloid II*. New York: Plenum, 1980: 82-86.
- [11] M. Okubo, T. Nakagawa. Preparation of micron-size monodisperse polymer particles having highly crosslinked structures and vinyl groups by seeded polymerization of divinylbenzene using the dynamic swelling method. *Colloid and Polymer Science*, 1992, 270(9): 853-858.
- [12] 徐继红, 徐国财, 王贞平. 超声辐射丙烯酸丁酯无皂乳液聚合[J]. *化工新型材料*, 2006, 34(3): 27-29.
- [13] S. Tolué, M. R. Moghbeli and S. M. Ghafelebashi. Preparation of ASA (acrylonitrile-styrene-acrylate) structural latexes via seeded emulsion polymerization. *European Polymer Journal*, 2009, 45(3): 714-720.
- [14] 徐桂龙, 梁云, 杨进等. 阳离子无皂含氟核壳苯丙乳液的制备及成核机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(8): 5-8.
- [15] 王晨, 姜绪宝, 朱晓丽, 孔祥正. 含二十二烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯功能单体的缔合型乳液增稠剂的制备及表征[J]. *化学学报*, 2010, 68(7): 689-696.
- [16] 李刚辉, 沈一丁, 任庆海. 无皂乳液聚合的稳定方法和应用进展[J]. *化工进展*, 2005, 24(5): 489-492.