

水性苯丙微乳液制备工艺及其性能研究

段海婷, 王正祥, 阙永生, 蒋大伟

(湖南工业大学包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用预乳化种子微乳液聚合方法制备环保型水性苯丙微乳液涂料, 并对聚合方法、温度、软/硬单体的配比以及乳化剂用量和配比对乳液及其涂膜性能的影响进行了研究。结果表明: 使用 SDS/OP-10 复合乳化剂, 采用预乳化种子聚合方法制得固含量为 47.2% 的微乳液, 而乳化剂与其它方法相比降低了近一半; 综合微乳液性能考虑, 软/硬单体配比 $m_{\text{MMA}} : m_{\text{St}} : m_{\text{BA}} = 35 : 20 : 26$ 较合适; 乳液合成的两个阶段的乳化剂用量: $m_{\text{A-102}} : m_{\text{DNS-86}} = 2.5:1$, 合成的微乳液具有很好的稳定性, 涂膜有较好的耐水性。

关键词: 环保型; 水性; 微乳液; 涂膜性能

中图分类号: O632.52

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2008)06-0028-03

Study on Preparation and Its Properties of Water-Based Styrene-Acrylate Micro Emulsion

Duan Haiting, Wang Zhengxiang, Que Yongsheng, Jiang Dawei

(Key laboratory of New Packaging Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The environmental friendly water-based styrene-acrylate micro-emulsion coatings polymerization is prepared by the process of micro-emulsion seeded polymerization of styrene and the polymerization method, and temperature, soft / hard monomer ratio and the amount and ratio of emulsifier on the emulsion and coating properties are discussed. The results indicate that the use of emulsifiers of SDS/OP-10 and the way of pressed emulsion polymerization can get the micro-emulsion with the solid content of 47.2 percent. When compared with other methods, the emulsifier can reduced by nearly half. Integrate considerations of micro-emulsion performance, soft / hard monomer with more appropriate ratio $m_{\text{MMA}} : m_{\text{St}} : m_{\text{BA}} = 35:20:26$; emulsion of the two-stage synthesis emulsifier content is: $m_{\text{A-102}} : m_{\text{DNS-86}} = 2.5:1$, so it proves that micro-emulsion synthesis have a good stability and the coating showed good properties of water resistance.

Key words: environmentally friendly; water-based; styrene-Acrylate micro-emulsion; coating performance

0 引言

以往的油性涂料中所含的挥发性有机物严重污染了环境, 并给人们的居家生活带来了许多不利影响。随着国家环保法规的强化, 人类环保意识的增强, 以水为溶剂的水性涂料正逐渐取代油性涂料^[1]。目前, 作为建筑乳胶漆用的乳液, 在我国开发研制的有聚醋酸乙烯乳液、醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚乳液、苯乙烯-丙烯酸酯共聚乳液、纯丙烯酸酯共聚乳液以及醋酸乙

烯-叔碳酸乙烯酯共聚乳液等^[2]。

水性苯丙微乳液涂料由于其环保性好, 并且保光性、保色性、户外耐久性、耐碱性、硬度、抗污性等各项指标良好, 成本比聚氨酯水分散体涂料、双组分聚氨酯涂料和丙烯酸酯系聚合物乳液涂料都要低, 现在已经成为发展最快的涂料品种之一^[3-6]。本实验主要是对用于环保型木器底漆的水性苯丙微乳液的聚合方法、温度对微乳液聚合的影响、软/硬单体的配比以及乳化剂用量和配比对乳液及其涂膜性能的影响进

收稿日期: 2008-07-05

基金项目: 湖南省教育厅基金资助项目(06C271); 湖南省教育厅基金资助项目(06C263)

作者简介: 段海婷(1977-), 女, 湖南郴州人, 湖南工业大学硕士研究生, 主要研究方向为功能包装新材料。

行了研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

原料: 过硫酸钠; 氢氧化钠; 丙烯酸丁酯 (BA); 甲基丙烯酸甲酯 (MMA); OP-10; 十二烷基硫酸钠 (SDS); 苯乙烯 (St) 均为分析纯, 均来自天津市光复精细化工研究所;

仪器: 电子天平 (BT223S, 中国); 电热水浴锅 (W-O, 郑州); 精密增力电动搅拌机 (JJ-1, 郑州); 真空干燥箱 (DZF-1, 上海); 电子节能控温仪 (ZNHW-1, 巩义); 激光粒度检测仪 (MICRO X-100, 美国); 离心机 (80-2B, 上海); 杠杆千分尺 (225 型, 瑞士 ETALON)。

1.2 微乳液的制备^[3]

先将全部的单体、乳化剂和新制的去离子水在室温下预乳化制得预乳化液, 然后将装有搅拌器、回流冷凝管和恒压分液漏斗的三口烧瓶置于有温控装置的水浴锅中。将 0.15 g 引发剂、0.07 g 碳酸氢钠和新制的去离子水置于三口烧瓶中, 升至 68 °C, 取 1/3 预乳化液作为种子, 缓慢滴加到三口烧瓶中, 待乳液呈蓝相, 保温一段时间, 得到种子微乳液; 然后同时滴加剩余的预乳化单体、引发剂水溶液, 控制在 2 h 内滴完; 滴完后, 升至 78 °C 温度, 保温 1 h 后降温, 用氨水调节乳液的 pH 值为 7~8, 过滤出料。

2 结果与讨论

2.1 不同聚合方法对微乳液的影响

先后采用单体滴加法、间歇法、种子法、预乳化种子法 4 种不同的聚合方法, 以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯 (体积比为 1:1:1) 为混合单体, 以十二烷基硫酸钠 (SDS) 和 OP-10 为复合乳化剂, 过硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 为氧化-还原引发剂, 进行微乳液聚合, 不同聚合方法对微乳液性能影响情况如表 1 所示。

表 1 不同聚合方法对微乳液性能的影响

Table 1 Effect of the different polymerization method on micro-emulsion

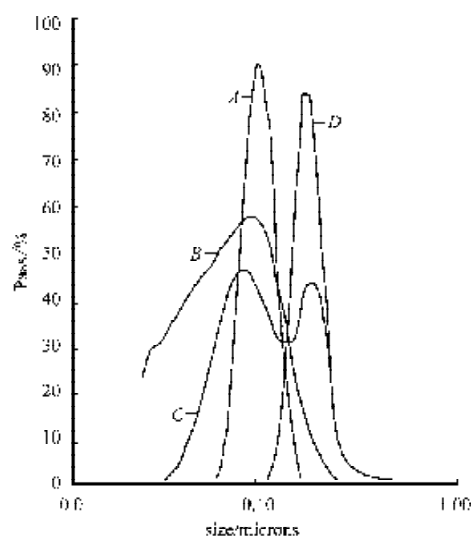
聚合方法	(SDS+OP-10) 用量 / %	最高固含量 / %	D_{50} / nm	粒径分布 / nm
单体滴加法	6.3 ^①	45.0	59	23~223
种子法	6.3 ^①	42.0	93	61~158
间歇法	6.3 ^①	47.5	60	23~265
预乳化种子法	3.5 ^②	47.2	82	23~289

注: ① $m_{\text{SDS}} : m_{\text{OP-10}} = 8 : 1$; ② $m_{\text{SDS}} : m_{\text{OP-10}} = 4 : 1$

由表 1 可知: 单体滴加法制得最高固含量为 45 % 的微乳液, 平均粒径最小, 预乳化种子法得到最高固含量为 47.2 % 的微乳液, 且乳化剂用量降低了近一半,

但平均粒径大于单体滴加法。

综合以上实验结果, 采用预乳化种子聚合法, 进行了改变种子用量的系统试验, 结果如图 1 所示。



A 为 $V_{\text{种子单体}} : V_{\text{剩余单体}} = 1 : 2$; B 为 $V_{\text{种子单体}} : V_{\text{剩余单体}} = 1 : 5$;
C 为 $V_{\text{种子单体}} : V_{\text{剩余单体}} = 1 : 8$; D 为 $V_{\text{种子单体}} : V_{\text{剩余单体}} = 1 : 11$

图 1 种子单体和剩余单体的关系

Fig. 1 Relation of seeded monomer and remain monomer

由图 1 可知: 当 $V_{\text{种子单体}} : V_{\text{剩余单体}} = 1 : 2$ 时, 粒径分布较好, 且 D_{50} 为 71 nm, 固含量为 47.2 %; 当 $V_{\text{种子单体}} : V_{\text{剩余单体}} = 1 : 5$ 时, D_{50} 为 65 nm, 但分布较宽, 固含量为 45 %; 当 $V_{\text{种子单体}} : V_{\text{剩余单体}} = 1 : 8$ 时, 粒径分布很差, 且 D_{50} 为 175 nm, 固含量为 39 %; 当 $V_{\text{种子单体}} : V_{\text{剩余单体}} = 1 : 10$ 时, 粒径分布较差, 且 D_{50} 为 150 nm, 固含量为 42 %。试验结果证明: 当种子单体与剩余单体体积之比为 1 : 2 时为最佳, 微乳液的固含量可达 47.2 %。由表 1 可知, 预乳化种子微乳液聚合法的另一个明显优点, 是乳化剂用量较其它方法可减少近一半。

2.2 软 / 硬单体的对比对乳液及其涂膜性能的影响

高硬度的涂膜必须采用高的玻璃化温度 (T_g) 的聚合物乳液来配漆。根据软硬单体比例, 常用 Gibbs-Dimarzio 方程估算乳液的 T_g 值:

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn},$$

上式中:

W_1 、 W_2 、 W_n 分别为组分 1、2 和 n 占单体总量的质量分数;

T_g 、 T_{g1} 、 T_{g2} 、 T_{gn} 分别为共聚物、均聚物 1、2 和 n 的玻璃化温度。

T_g 的大小表示软 / 硬单体配比^[7]。以不同的软硬单体配比合成乳液, 进行涂膜性能比较, 研究软 / 硬单体对比对涂膜硬度和成膜性能的影响, 结果见表 2。

由表 2 可知: 在软硬单体总量不变时, 随着苯乙烯添加量的增大, 聚合物链段的化学键强度增强, 表现为涂膜硬度及光泽增大, 但附着力降低; 相反, 当增大甲基丙烯酸甲酯的量时, 乳液润湿性相对较好, 附

着力提高。综合乳液性能考虑,认为 $m_{\text{MMA}} : m_{\text{St}} : m_{\text{BA}} = 35 : 20 : 26$ 较合适。

表 2 软硬单体比对涂膜性能的影响

Table 2 Effect of soft / hard monomer ratio on the coating performance

$m_{\text{MMA}}:m_{\text{St}}:m_{\text{BA}}$	涂刷性能	涂膜硬度 (摆杆)	光泽	附着力 /级
35/20/26	较好	0.83	好	1
32/20/26	好	0.87	较好	1~2
21/30/26	差	0.88	好、亮	2
32/20/35	好	0.58	一般	1~2
32/25/30	好	0.63	好	1

2.3 乳化剂用量和比对乳液及其涂膜性能的影响

本实验中,采用阴离子型乳化剂 SDS 与非离子型乳化剂 OP-10 按一定的比例混合而成复合乳化剂,此复合乳化剂的用量及比对乳液粒径和乳胶膜性能的影响结果见表 3。

表 3 乳化剂用量和比对乳液及其涂膜性能的影响

Table 3 Effect of the amount and ratio of emulsifier on the emulsion and coating properties

试样	SDS	OP-10	均粒径 /nm	涂膜外观	硬度
01	0.3 ^① 0.8 ^②	0.3 ^① 0.8 ^②	95	蓝光弱,乳白,无颗粒	一般
02	0.8 0.3	0.4 0.3	70	微蓝,半透明,蓝光强	软
03	0.6 0.6	0.35 0.35	81	白色粗糙,有大颗粒生成	硬

注:①为配制种子单体的乳化剂用量;

②为配制剩余单体的乳化剂用量。

由表 3 可知,乳液合成的两个阶段的乳化剂用量 $m_{\text{A-102}} : m_{\text{DNS-86}} = 2.5 : 1$ 时,合成的微乳液性能很好。

3 结论

1) 对于 ST / MMA / BA 共聚合微乳液体系,使用 SDS/OP-10 复合乳化剂,采用预乳化种子聚合方法可

制得固含量为 47.2 % 的微乳液,而乳化剂与其它方法相比降低了近一半;

2) 综合微乳液性能考虑,软 / 硬单体配比为

$m_{\text{MMA}} : m_{\text{St}} : m_{\text{BA}} = 35 : 20 : 26$ 较合适;

3) 乳液合成的两个阶段乳化剂用量比为:

$m_{\text{A-102}} : m_{\text{DNS-86}} = 2.5 : 1$ 时,合成的微乳液具有很好的稳定性,涂膜有较好的耐水性。

参考文献:

- [1] 赵全生. 建筑乳胶漆在中国的发展[J]. 中国涂料, 1998 (3): 23-28.
- [2] 李良训, 卢善真. 苯丙乳胶防水涂料的研制[J]. 涂料工业, 1999 (3): 28-29.
- [3] 沈急芳, 张心亚, 陈焕钦. 木器涂料用苯丙微乳液的合成与性能[J]. 中国涂料, 2005(2): 19-22.
- [4] Unzué M J, Schoolbook H A, Asual J M, et al. Reactive surfactants in heterophase polymerization. VI. Synthesis and screening of polymerizable surfactants (surfmers) with varying reactivity in high solids styrene-butyl acrylate-acrylic acid emulsion polymerization[J]. Appl Polym Sci., 1997, 66 (1): 1820-1822.
- [5] 杨瑞芹, 丁林, 陈尔凡. 室温交联丙烯酸酯乳胶涂料的研究[J]. 化学建材, 2000(5): 26-28.
- [6] Jhon Y H, Cheong I, Kim J H. Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions[J]. Colloids and surface; Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 179: 71-78.
- [7] Delpch MC, Coutinho FMB. Waterborne anionic and poly(urethane-urea)s: Influence of the polyurethanes chain extender on mechanical and adhesive properties[J]. Polymer Testing, 2000 (19): 939-952.

(责任编辑: 廖友媛)