

丙烯酸酯乳液冻融稳定性的研究进展

邓 杨,王 飞,张利萍

广州天赐高新材料股份有限公司,广东 广州 510760

摘 要:简单介绍了丙烯酸酯乳液冻融稳定性的影响因素和丙烯酸酯乳液冻融稳定性的测试方法,对丙烯酸酯乳液冻融稳定性改善方法的研究进展进行了综述,重点介绍了可聚合乳化剂在改善丙烯酸酯乳液冻融稳定性方面的应用。

关键词:丙烯酸酯乳液;冻融稳定性;可聚合乳化剂

中图分类号:TQ225.131

文献标识码:A

以丙烯酸或丙烯酸酯类为主要原料合成的丙烯酸酯乳液具有优异的光稳定性和耐候性,良好的耐水、耐碱、耐化学品性能和粘接性能,因此广泛用于日用化工、化学电源、功能膜、医用高分子、纳米材料以及水处理方面,也可用作胶粘剂、涂料成膜剂。但是丙烯酸酯乳液一般以水为溶剂,在低温时会冷冻凝聚,而解冻后乳液就失去了使用价值^[1]。冻融不稳定性给丙烯酸酯乳液产品在寒冷地区(低于0℃)的生产、运输、储存和应用带来许多困难。目前,改善丙烯酸酯乳液冻融稳定性常用的材料有防冻剂、表面活性剂和高分子保护胶体,但这些材料都存在一些缺点,不能完全满足改善丙烯酸酯冻融稳定性的应用要求。本文针对丙烯酸酯冻融稳定性的研究进展进行了综述,介绍了丙烯酸酯乳液的冻融稳定性的影响因素、测试方法及改善方法等,并对丙烯酸酯乳液抗冻的研究方向进行了展望。

1 冻融稳定性的影响因素

冷冻稳定性是乳液一项重要的性能指标,影响冻融稳定性的因素主要有以下几类。

第一,低温。水结冰后体积膨胀,会对聚集在冰晶之间的乳胶粒产生巨大的压力,迫使其相互接近,甚至使其越过凝聚势垒而聚结。而丙烯酸酯乳液在

低于0℃时也易冻结,表现为乳液中的水结冰并趋向于从乳液中分离出来,乳液中的丙烯酸酯聚合物浓度逐渐增大,使乳胶粒堆积、相互碰触并最终导致乳胶粒凝结。丙烯酸酯乳液通常是一类共聚物乳液,单体比例的差异,直接导致玻璃化转变温度不同,使共聚物乳液的很多性能发生变化,其中包括冻融稳定性。对丙烯酸酯乳液而言,如果冷冻温度高于丙烯酸酯聚合物的玻璃化转变温度(T_g),则乳胶粒凝结时发生聚集的可能性就很大,其抗冻能力就小。即使乳液解冻也无法恢复原样,从而失去原使用价值,这就是丙烯酸酯乳液冻融不稳定的表现。如果冷冻温度低于玻璃化转变温度,则乳胶粒凝结的可能性就小,其抗冻能力就大。因此,在确定聚合物乳液单体的比例时,就需要考虑单体均聚物和共聚物的玻璃化转变温度之间的关系。根据式(1)可初步估算共聚物的玻璃化转变温度 $T_g^{[2]}$:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{w_i}{T_{gi}}, \quad (1)$$

式(1)中: w_i —参与共聚的各单体的质量分数, T_g —参与共聚的各单体的 T_g 值。

第二,冻结时间。一般聚合物乳液在冻结时的变化可分为两个阶段,第一阶段是自由水的冻结,第二阶段是表面活性剂分子的结合水冻结。因此,冻结时凝固物的生成率与冻结时间几乎成正比。

收稿日期:收稿日期:2012-04-10

作者简介:邓杨(1984-),男,土家族,湖南张家界人,硕士。

第三,乳化剂吸附浓度.在乳胶粒表面的乳化剂吸附率达到饱和以前,冻融稳定性随着乳化剂的增加而增大,达到饱和后就不再随乳化剂的增加而变化^[2].

第四,聚合物乳液的粒子直径及浓度.聚合物乳液的浓度越大(即乳液的固含量越高),冻融稳定性就越低,不过也与乳液的种类有关.乳液粒子的大小与冻融稳定性的关系随聚合物的组成不同也不相同^[3].

第五,根据同类电荷彼此排斥的原理,如果乳胶粒外部吸附了充足的电荷,则乳胶粒可以分散的个体稳定地存在乳液中,这样乳液也经得起冷冻和再次解冻.因此,添加电解质或进行聚合物乳液的羧基改性都是改善冻融稳定性的有效手段.

总之,在乳液冻融稳定性的研究中,影响聚合物冻融稳定性的因素很多,D.C Blackley 认为,立体效应和水合作用是影响乳液冻融稳定性或冷冻—解冻可逆循环的主要原因^[4].

2 测试方法

表1列出了一些国家关于冻融稳定性的测试条件^[3].参考GB 11175-89 聚乙酸乙烯酯乳液的试验方法以及国外的测试方法,国内丙烯酸酯乳液冻融稳定性的测试方法如下:将50 g试样放入聚乙烯瓶(有盖,高70 mm、内径40 mm、壁厚2 mm)内,在 $(-15\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 保持16 h,然后在 $(30\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 恒温槽中放置1 h,用玻璃棒(直径8 mm左右、长200 mm左右)搅拌,出现如下情况:(1)试样融化,与原状态相比没有变化,或粘度稍有增大,则冻融稳定性合格.(2)试样融化,试样不能恢复原状态,冻融稳定性不合格.(3)试样不融化,需在 $(60.0\pm 0.5)^{\circ}\text{C}$ 的水浴中继续融化,试样能够融化且不失去乳液的使用价值,

表1 国外冻融稳定性的测试条件

Table 1 Test conditions of freeze-thaw stability abroad

测试标准	试样量	冻结条件	融化条件
日本 JIS • K-6828-1977	50g	$-15^{\circ}\text{C}/16\text{h}$	$30^{\circ}\text{C}/1\text{h}$
国际 ISOR-1147	100g	$-10^{\circ}\text{C}/16\text{h}$	$30^{\circ}\text{C}/8\text{h}$
美国 FSMMA-193C	568ml	$-28.9^{\circ}\text{C}/18\text{h}$	23°C
英国 BS-3544-1962	200ml	$-10^{\circ}\text{C}/18\text{h}$	25°C
法国 NF5-1053	100g	$-10^{\circ}\text{C}/16\text{h}$	$20^{\circ}\text{C}/8\text{h}$

但不能恢复原状态;或虽能融化但呈渣状,失去使用价值;或最终不能融化,完全破乳.以上三种现象均视为不合格.

3 国内外研究进展

丙烯酸酯乳液是一种均聚物或共聚物的水分散液,它并不是一个均相体系,而是借助于聚合物颗粒表面的吸附层及表面电荷的稳定的分散体系.为提高丙烯酸酯乳液的抗冻性能,可以通过以下途径:一是防止乳液的冻结或减缓冰晶的生长速率;二是防止乳液在冻结状态下聚合物粒子的融合和凝聚^[1].依据以上基本理论,人们形成了4类改善丙烯酸酯类乳液冻融稳定性的方法.

3.1 防冻剂

水的冰点是 0°C ,为确保丙烯酸酯乳液在 0°C 以下依然保持稳定,最简单的方法是加入一种水溶性溶剂作为防冻剂.黄志虹^[5]等人在做无皂丙烯酸酯乳液聚合时,用一定比例的丙酮/水作复配溶剂,使乳液的机械稳定性、电解质稳定性和冻融稳定性都有所改善.

有研究^[4]指出,在聚合物中添加0.1%~5%的N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N-甲基丙酰胺或甲酰胺,也能提高乳液的冻融稳定性.Robert J. Hatala^[6]等用甲基丙烯酸甲酯、2-乙基己基丙烯酸酯和甲基丙烯酸合成丙烯酸酯乳液,当乳液 $\text{pH}=9$ 时添加乳液总量3%的甲酰胺后,所制得的丙烯酸酯乳液可冻融循环5次,而没有添加甲酰胺的丙烯酸酯乳液则只能通过1次冻融循环.

常用的防冻剂有乙二醇和丙二醇,有时也采用其它一些水溶性溶剂,如乙二醇单丁醚,但它们的低挥发性造成产品具有难闻的气味,从而限制了此类防冻剂在乳液抗冻中的应用^[4].

3.2 表面活性剂

为提高乳液的冻融稳定性,人们有时在丙烯酸酯乳液中加入一些表面活性剂.如离子型表面活性剂溶于水后解离成离子,构成双电层,低温时阻止乳胶粒子凝聚;而非离子型表面活性剂溶于水后,其亲水端以氢键与水分子缔合,这样在乳胶粒周围似乎有一层与它紧密相连的水膜,使乳胶粒子难以凝结,从而提高乳胶粒子的冻融稳定性.Lawrence Alan Hough等^[7]研制的交联型碱溶胀丙烯酸共聚物乳

液,在将 pH 调至 5~5.5 后,加入以十三烷醇聚醚硫酸钠、椰油酸单乙醇酰胺、月桂酰两性基乙酸钠为主要成分的复合表面活性剂,然后再添加适量的 50% NaCl 溶液,该乳液经过 3 个冻融循环后,体系仍然稳定。Charles Frazier^[8]等用三种特殊的乳化剂 Triton X-100, Dresinate 731 和 Aerosol MA 合成的聚丙烯酸酯乳液,在 pH=10 时冻融循环可达 21 次。Juan A Masa^[9]等采用常规的阴离子型乳化剂和不同环氧乙烷链长度的非离子型乳化剂(MYRJ45 和 MYRJ52)合成制备了三元丙烯酸酯乳液,该乳液具有良好的化学稳定性和冻融稳定性。表面活性剂不同、复配比例不同,制得的乳液的冻融稳定性也不同。通过选择合适的表面活性剂可以提高乳液的冻融稳定性,但表面活性剂只是通过物理吸附或化学吸附的形式吸附在乳胶粒表面,并没有通过化学键键合在胶粒表面,在机械搅拌和电解质等因素的影响下,容易造成乳液不稳定,从而发生固液相分离。

3.3 保护胶体

在寻找能牢固键合在乳胶粒表面的保护体时,高分子保护胶体进入了人们的视野。高分子保护胶体在乳胶粒表面形成的吸附保护层比表面活性剂形成的吸附保护层强韧,可使乳液具有更高的稳定性。高分子保护胶体在聚合物乳液颗粒表面形成的吸附层是以物理和化学两种方式进行吸附,这样可明显提高乳胶稳定性。刘德峰^[10]等以聚乙烯醇类复合保护胶体合成了改性的丙烯酸酯乳液,经过冻融循环 6 次,又在 -18℃ 下冻结 6 个月,融化后仍可恢复良好的流动性。Dongguk Univ^[11]采用高分子乳化剂保护胶体合成了 2-乙基己基丙烯酸酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸三元共聚物,其乳胶胶粒平均粒径约 145 nm,显示出良好的冻融稳定性和粘附性能。Shell Oil Co^[12]在 20 世纪 60 年代就采用聚丙烯酸钠作为稳定保护胶体,合成了具有抗冻稳定性的丙烯酸酯乳液。高分子保护胶体具有不同的聚合度和基团,对乳液的性能影响较大。如聚乙烯醇的醇解度相同时,聚合度越低溶解性越大;聚合度越大,粘度、凝聚力、剪切强度、耐水性、粘结强度和分散性越大。同时,单体对不同高分子保护胶体的接枝能力也有差异。因此,采用不同的高分子保护胶体,低温冷冻后的融化速率和粘度对丙烯酸酯乳液的影响程度也较大^[13]。

3.4 可聚合乳化剂

可聚合乳化剂在乳液聚合中作为一种共聚单

体,既有表面活性又有反应性官能团,这些官能团可以改善所制得的乳液的性能^[14]。可聚合乳化剂以共价键的方式键合在乳胶粒表面,这种键合使乳液在存放和使用时不会发生解析,从而使乳液在各种条件下具有较高的稳定性。根据可聚合基团的不同,可聚合乳化剂分为烯丙氧基型、(甲基)丙烯酸型、丙烯酰胺型、苯乙烯型和马来酸酯型,目前用于改善丙烯酸酯乳液冻融稳定性的聚合基团主要有烯丙氧基型、丙烯酰胺型和马来酸酯型三类。

3.4.1 烯丙氧基型

烯丙基的活性比较低,不能与溶解度小、活性不高的苯乙烯类单体共聚,但是可以同丙烯酸酯、乙酸乙烯酯等活性较高、水溶性较大的单体共聚。袁婷婷^[15]采用可聚合乳化剂烯丙氧基壬基酚丙醇聚氧乙烯(10)醚硫酸铵(DNS-86),通过半连续聚合工艺制备了水基丙烯酸酯乳液,与用常规乳化剂十二烷基硫酸钠制备的丙烯酸酯乳液相比,前者的冻融稳定性得到改善。分别用可聚合乳化剂 1-烯丙氧基-3-(4-壬基苯氧基)-2-丙醇聚氧乙烯(10)醚(ANPEO10)、烯丙氧基壬基酚聚氧乙烯(10)醚双磷酸(ANPEO10-P₂)和 DNS-86 这三种乳化剂制备丙烯酸酯乳液,其中用 ANPEO10 制得的乳液的冻融稳定性最好^[16]。叶青^[17]等人通过实验也得到同样的结论。李玮^[18]使用可聚合乳化剂烷基乙烯基磺酸钠合成了改性丙烯酸酯共聚物乳液,结果表明该乳液的冻融稳定性和储存稳定性良好。魏倩^[19]等人以 OP-10、SDS 与可聚合乳化剂 DNS-86 为乳化剂体系,采用半连续种子乳液聚合法制备了纳米级粒径的醋丙乳液,其乳胶粒径为 100 nm 左右,乳液的冻融稳定性优良。

3.4.2 丙烯酰胺型

丙烯酰胺型乳化剂含有丙烯酰胺基团,活性较高,主要用于苯乙烯等单体的乳液聚合,但是用于丙烯酸酯乳液的研究也有报道。曹翠等人^[20]合成了可聚合乳化剂丙烯酰氧乙基十二烷基二甲基溴化铵,尝试用于丙烯酸酯乳液,却没有达到良好效果。何笑凡等人^[21]制备高固含量(42%)的阳离子聚丙烯酸酯乳液时,将甲基丙烯酰氧乙基二甲辛基溴化铵作为功能单体加入,所制备的乳液具有优良的冻融稳定性。

3.4.3 马来酸酯型

马来酸酯型可聚合乳化剂是由马来酸酐与高级

醇或胺进行反应,再引入亲水基团而得到的马来酸单酯或双酯.此类乳化剂的可聚合基团为马来酸酯上的双键,反应活性适中,可很好地键合在乳胶粒表面,更为突出的是这类乳化剂不易均聚,而倾向于与单体发生共聚,正是这两个优点,使马来酸酯类可聚合乳化剂成为人们研究的热点^[22-24].

朱明月等人^[25]以马来酸和十二醇聚氧乙烯醚-15(AEO15)为原料合成了既有阴离子又有非离子结构特点的马来酸酯类可聚合乳化剂.与用传统的乳化剂十二烷基硫酸钠制备的丙烯酸酯乳液相比,采用马来酸酯型可聚合乳化剂制得的乳液的电解质稳定性、贮存稳定性及冻融稳定性均优于采用传统乳化剂制备的乳液.吕俊^[26]等人采用聚氧乙烯醚马来酸单酯磺酸盐可聚合乳化剂制备的丙烯酸酯乳液,与用传统乳化剂制备的乳液相比,其转化率更高、稳定性更好.

4 结 语

改善丙烯酸酯乳液冻融稳定性常用的材料有防冻剂、表面活性剂、高分子保护胶体等.防冻剂的低挥发性使产品具有难闻的气味;表面活性剂对乳胶的保护只是吸附在乳胶粒的表面,而不是通过化学键牢固地键合在乳胶粒表面,在外力的作用下不稳定;高分子保护胶体的聚合度和基团的差别,使乳液解冻的融化速率、粘度均对丙烯酸酯的性能产生影响;可聚合乳化剂可克服上述材料带来的一些缺点,不仅可提高乳液的冻融稳定性,还可大大提高乳液的应用性能.但是此类材料也存在一些问题,如可选用的可聚合乳化剂种类少,性能优异的种类更少,价格较贵等.因此,在此类材料的研究中,需注重下几个方面:开发更多的可聚合乳化剂的种类并提升该材料的性能;降低材料的成本;拓展可聚合乳化剂材料在丙烯酸酯乳液中的应用领域,如自清洁、抗菌等,使丙烯酸酯乳液向着绿色环保的方向发展.

参考文献:

- [1] 姜莹.提高丙烯酸树脂乳液冻融稳定性的研究[J].中国皮革,1988(1):32-33.
- [2] 余樟清,李伯耿,陈焕钦,等.聚合物乳液的稳定性[J].涂料工业,1998(11):41-44.
- [3] 陆军.关于乳液的冻融稳定性[J].化学建材,1988(2):15-17.
- [4] 瓦尔森 H.合成聚合物乳液的应用:聚合物乳液基础及其在胶黏剂中的应用(第一卷)[M].北京:化学工业出版社,2004:148.
- [5] 黄志虹,谢志明.丙烯酸酯无皂乳液稳定性研究[J].功能高分子学报,2000,13(1):29-32.
- [6] ROBERT J. Freeze-thaw stable aqueous polymer dispersion containing a water-miscible amide; US, 3347814 [P]. 1967-10-17.
- [7] LAWRENCE A H. Compositions with freeze thaw stability; US, 20110223125 [P]. 2011-7-15.
- [8] CHARLES F. Emulsions of acrylic polymers; US, 2868748 [P]. 1959-01-13.
- [9] JUAN A M, JACQUELINE F, JOSE M A. High-solids-content seeded semicontinuous emulsion terpolymerization of styrene, 2-ethylhexyl acrylate and methacrylic acid[J]. Polymer, 1993, 34(13):2853-2859.
- [10] 刘德峥,陈炳和,黄艳琴.环保抗冻型聚乙酸乙烯酯乳液胶黏剂的合成与性能[J].精细石油化工,2009,26(5):59-63.
- [11] GUK U, DEPT C E. Effects of polymeric emulsifiers on the properties of acrylic emulsion pressure-sensitive adhesives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94:145-152.
- [12] SHELL O C. Freeze-thaw mechanically stable latex of a terpolymer of styrene, alkyl acrylate and an alpha-beta vinylidene carboxylic acid; US, 3202638A [P]. 1961-06-01.
- [13] GUYOT A, TAUER K. Reactive surfactants in emulsion polymerization[J]. Polymer Synthesis Advances in Polymer Science, 1994, 111:43-65.
- [14] 袁婷婷,沈玲,叶青,等.可聚合乳化剂 DNS-86 对丙烯酸酯[J].粘接,2010(9):63-66.
- [15] 袁婷婷,黄宏志,鲁德平,等.不同可聚合乳化剂对丙烯酸酯乳液性能的影响[J].粘接,2011(1):68-71.
- [16] 叶青,谢瑾,鲁德平,等.新型乳化剂对苯丙乳液性能的影响[J].粘接,2009(12):32-35.
- [17] 李玮,陈丽琼,刘杰,等.有机硅/丙烯酸酯共聚物乳液性能的研究[J].胶体与聚合物,2004,22(3):5-7.
- [18] 魏倩,张军华.纳米醋丙乳液的合成与性能表征[J].化学研究与应用,2011,23(7):918-922.
- [19] 曹翠,乔卫红.一种丙烯酸酯型可聚合乳化剂的合成与应用[J].精细与专用化学品,2009,17(15):22-25.
- [20] 何笑凡,邱藤,何立凡,等.稳定高固含量阳离子丙烯酸酯乳液的合成[J].涂料工业,2012,13(9):45-49.
- [21] ZHU Mingyue, QIAO Weihong, LIU Hongzhu, et al. Synthesis of a novel polymerizable surfactant and its application in the emulsion polymerization of vinyl ace-

- tate, butyl acrylate, veova 10, and hexafluorobutyl methacrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107: 624-628.
- [22] HE Yuihe, CAO Ya, FAN Ying. Using anionic polymerizable surfactants in ultrasonically irradiated emulsion polymerization to prepare polymer nanoparticles [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107: 2022-2027.
- [23] SUN Yingli, QIAO Weihong, LIU Hongzhu. Synthesis of a novel series of polymerizable surfactants and application in emulsion polymerization[J]. Polym Adv Technol, 2008, 19: 1164-1167.
- [24] 朱明月, 乔卫红, 刘洪珠, 等. 一种马来酸酯类可聚合乳化剂[J]. 精细与专用化学品, 2007, 15(11): 10-14.
- [25] 吕俊, 余强, 聂王焰, 等. 马来酸类可聚合乳化剂的合成及其在乳液聚合中的应用[J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2011, 35(5): 156-159.

Studies progress of acrylic ester emulsion on freeze-thaw stability

DENG Yang, WANG Fei, ZHANG Liping

Guangzhou Tinci High-Tech Material Co., Ltd., Guangzhou 510760, China

Abstract: The influencing factors and test method of the freeze-thaw stability of acrylic ester emulsion were described briefly in this paper. The recent progresses on the freeze-thaw stability technologies of acrylic ester emulsion were reviewed, especially, the application of polymerizable emulsifier on improving the freeze-thaw stability was mainly introduced.

Key words: acrylic ester emulsion; freeze-thaw stability; polymerizable emulsifier