支化丙烯酸酯乳液的制备和性能

于洋[1,2]，李斌[1]，王鹏[1]，辛秀兰[1,2]，徐宝财[1,2]，吴涛[1]，禹晓燕[1]
（1.北京工商大学，北京 100048；2.食品添加剂与配料北京高校工程研究中心，北京 100048）

摘要：目的 研究支化单体对丙烯酸酯乳液的影响。**方法** 以顺丁烯二酸酐和季戊四醇为原料，通过酯化反应制备聚酯型四臂支化单体，将其水分散液与甲基丙烯酸甲酯等单体进行乳液聚合，得到支化丙烯酸酯乳液。测定不同比例分散液对乳液基本性能的影响。**结果** 制备乳液粒径分布 100~200 nm，表面张力稳定在 30~35 mN/m，增加分散液的比例可适当降低乳液粘度，降低吸水率。**结论** 将支化聚合物引入乳液聚合体系，可有效降低乳液粘度和吸水率。

关键词： 支化单体；聚丙烯酸酯；支化乳液
中图分类号： TS802.3 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3563(2016)11-0042-05

Synthesis and Properties of Branched Polyacrylate Emulsion

YU Yang[1,2], *LI Bin*[1], *WANG Peng*[1], *XIN Xiu-lan*[1,2], *XU Bao-cai*[1,2], *WU Tao*[1], *YU Xiao-yan*[1]
(1.Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;
2.Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: This work aimed to study the effects of branched monomer on the polyacrylate emulsion. A branched polymer (HBP4) was synthesized by esterification using maleic anhydride and pentaerythrite. And then it was neutralized with ammonia water. And the emulsion was synthesized by emulsion polymerization using methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), acrylic acid (AA) and the branched polymer aqueous dispersions as comonomer. The particle size distribution of the branched polyacrylate emulsion was in the range of 100-200nm, surface tension stabilized at 30~35 mN/m, and it had film-forming property and the emulsion had good stability. This branched polyacrylate emulsion had low viscosity and high stability. Adding branched polymer as monomer to the polyacrylate emulsion could decrease the viscosity of emulsion and the water absorption of latex film.

KEY WORDS: branched monomer; polyacrylate; branched emulsion

支化聚合物是一种具有独特支化结构和大量官能团端基的聚合物，既具有树状大分子的性质，同时又因其特殊的结构而呈现高反应活性、溶解性和流变性好、粘度低等特性。与树状大分子的不精确控制合成相比，支化聚合物反应条件简单，易通过一步反应制备，不需要繁琐的纯化过程，成本低廉，近20年来受到广泛关注[1—15]。

丙烯酸酯乳液是油墨工业中较优的种类，具有优异的耐候性、耐酸碱性和耐腐蚀性，但它也存在着耐水性和附着性差，以及低温变脆、高温变粘等缺点[16]。利用支化聚合物的特点，将其引入乳液系统进行乳液聚合反应，改善其粘度、耐水性等，具

收稿日期： 2015-10-15
基金项目： 国家自然科学基金（21376008）；“十二五”国家科技支撑计划（2013BAC01B04）；北京工商大学青年教师科研启动基金（QNJJ2015-13）
作者简介： 于洋（1989—），女，北京人，硕士，北京工商大学助理实验师，主要研究方向为水性油墨及其助剂。
通讯作者： 辛秀兰（1967—），女，山东人，博士，北京工商大学教授，主要研究方向为水性油墨及其助剂。

有较大的应用价值。

1　实验

1.1　原料

原料：季戊四醇，CP，北京红星化工厂；顺丁烯二酸酐，AR，国药集团化学试剂有限公司；二甲苯，AR，国药集团化学试剂有限公司；甲基丙烯酸甲酯（MMA），AR，天津市光复精细化工研究所；丙烯酸丁酯（BA），AR，国药集团化学试剂有限公司；丙烯酸（AA），AR，天津市化学试剂研究所；十二烷基硫酸钠（SDS），AR，天津市化学试剂分厂六厂；壬基酚聚氧乙烯醚（OP-10），AR，天津市光复精细化工研究所；过硫酸铵（重结晶），AR，百灵威试剂公司；碳酸氢钠（$NaHCO_3$），AR，国药集团化学试剂有限公司。

1.2　仪器

仪器：美国 Thermo Fisher Scientific 公司红外 Nicolet iS10 分析仪；美国 Brookfield 公司 DV-Ⅱ+P Brookfield 型可编程控制式旋转粘度计；英国 Malvern 公司 Nano-ZS 型高浓度胶体颗粒度及 Zeta 电位分析仪；德国 Dataphysics Instruments GmbH 公司 DCAT11 表面/界面张力仪分析仪；法国 Formulaction 公司 TURBISCAN Lab 全能稳定性分析仪；德国 Zeiss 公司 Scope A1 研究级偏光电子显微镜。

1.3　聚酯型四臂支化单体的制备

在装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的四口烧瓶中，加入适量二甲苯及一定量的季戊四醇。温度升至 40 ℃时分批加入顺丁烯二酸酐，氮气保护。逐渐升温至 140 ℃，反应 1.5 ~ 3 h，测定 pH 值稳定后再保温 10 min 降温出料。用无水乙醚洗去过量的顺丁烯二酸酐，脱除溶剂即得到聚酯型四臂支化单体（HBP4），见图 1。产物按比例加入去离子水和氨水，得到一定固含量的水分散液，所得分散液作为支化单体原料进行下一步的支化乳液制备[7]。

1.4　支化丙烯酸酯乳液的制备

在圆底烧瓶中加入乳化剂（SDS 与 OP-10 的质量比为 2:1）、单体（MMA/BA/AA）、水，进行预乳化。在装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的四口烧瓶中，加入聚酯型四臂支化单体水分散液、剩余乳化剂、部分链引发剂（APS）、pH 值调节剂（$NaHCO_3$）、去离子水等。通入氮气，待达到聚合温度后开始滴加预乳液，补加引发剂，反应完全后降温出料，40 ℃时用氨水调节 pH 值至 7 ~ 8。改变聚酯型四臂支化单体分散液占总单体质量的比例，研究支化丙烯酸酯乳液体系的最大添加支化单体的比例及增大比例后对乳液体系的影响情况。

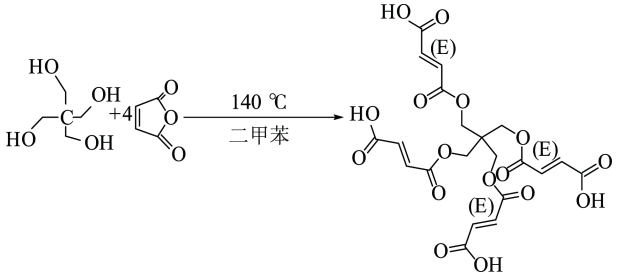

图 1　聚酯型四臂酯化单体的制备
Fig. 1 Reaction equation of the branched monomer HBP4

2　结果与讨论

2.1　红外光谱分析

聚酯型四臂支化单体与原料的红外光谱见图 2，聚酯型四臂支化单体曲线在 1723 cm^{-1} 左右出现较强吸收峰，说明产物中含有羰基结构；1643 cm^{-1} 左右出现—C═C—吸收峰；3515 cm^{-1} 处出缔合氢键峰，这可能是产物端位羧基相互作用的结果，说明产物中存在羧基的—OH 结构。700 ~ 1000 cm^{-1} 处存在若干个强吸收峰，说明产物中可能存在少量二甲苯溶剂未除净，二甲苯不溶于水，其可在与氨水进行溶解分散过程中以水溶液的形态分离除去，对乳液聚合反应无不良影响。对比图 2 曲线，说明反应已实现。

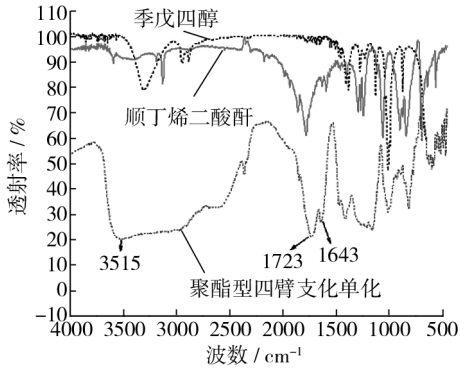

图 2　聚酯型四臂支化单体与原料的红外光谱
Fig. 2 FTIR spectra for the raw materials and HBP4

聚酯型四臂支化单体与支化丙烯酸酯乳液的红外光谱见图 3，其中支化丙烯酸酯乳液在 1722 cm^{-1}

左右出现较强吸收峰为羰基结构，2954 cm^{-1} 处及 2895 cm^{-1} 为—CH_3反对称伸缩振动峰及伸缩振动峰；而聚酯型四臂支化单体中 1634 cm^{-1} 左右出现的—C═C—吸收峰消失，说明体系中单体所含双键已发生反应。3442 cm^{-1} 处的吸收峰与少量氨水有关。

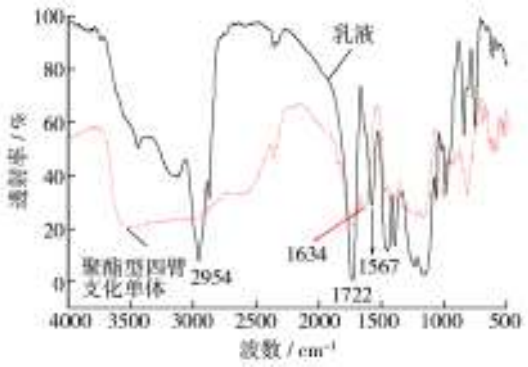

图 3　聚酯型四臂支化单体与支化丙烯酸酯乳液的红外光谱
Fig.3 FTIR spectra for the branched polyacrylate emulsion and HBP4

2.2　聚酯型四臂支化单体比例对乳液性能的影响

实验中加入 HBP4 的质量分数分别为单体的 1%，3%，5%，7%，9%，11%，13%(以下均简写为加入 HBP4 的质量分数为 1%～13%)，将未添加的作为空白组进行对照，乳液固含量设计为 40%。其中当体系中加入 HBP4 的质量分数为 13%时，乳液粘度迅速增加，且有少量沉淀出现，此时已达此种乳液体系支化单体的最大承受比例，因此不再对质量分数为 13%的 HBP4 进行研究。

在 25 ℃条件下，不同聚酯型四臂支化单体比例对乳液体系基本性能的影响见表 1，其中制备的支化丙烯酸酯乳液粒径分布在 100～200 nm，且分布系数（PDI）均小于 0.2，粒径分布较窄，乳液粒径随 HBP4 质量分数的增加基本呈现增加趋势，这与聚酯型四臂支化单体自身结构有关，其中加入的质量分数为 9%时粒径最大。此种乳液与空白丙烯酸酯乳液相比，表面张力适当减小，但并不明显，这可以保证乳液在印刷中的基本性能。此种配方的乳液粘度也从 15.6 mPa·s 降到 6 mPa·s。电位在 25 ℃时为负值，且加入 HBP4 质量分数在 7%以下能保证其电位绝对值大于 30 mV，较为稳定，但电位随 HBP4 质量分数的增加而呈现增大趋势，故需控制好添加量。由于空白乳液配方的局限性，乳液胶膜的吸水率较高，但从总体上看，添加 HBP4 的乳液胶膜吸水率仍有一定的下降趋势，体系中引入支化单体可以在一定程度上降低乳液胶膜吸水率。

表 1　不同聚酯型四臂支化单体质量分数对乳液体系基本性能的影响
Tab.1 The influence of the ratio of HBP4 on emulsion properties

支化单体质量分数/%	粒径/nm	分布系数	粘度/(mPa·s)	表面张力/(mN·m^{-1})	电位/mV	吸水率/%
0	118	0.034	15.6	30	-63.17	24
1	143	0.035	12	28	-61.67	19
3	166	0.07	8.4	26	-40.6	18
5	172	0.083	8.4	32	-41.2	15
7	170	0.110	8.4	26	-41.97	20
9	179	0.098	6	31	-16.37	16
11	158	0.148	6	36	-12.07	16

2.3　支化丙烯酸酯乳液在薄膜上的附着力

取少量乳液放于一定面积且干燥的 PA，PE，PVC，PET 与 BOPP 膜中，7 号丝棒铺平，吹干后用 3M 600 号胶纸或黏附力相当的胶纸粘住被测试网格，用橡皮擦用力擦拭胶带，加大胶带与被测区域的力度及接触面积；垂直方向迅速扯下胶纸，观察格子范围内的情况。评定标准：0B，即在划线的边缘及交叉点处有成片脱落（脱落的面积比大于 65%）；1B，即在划线边缘及交叉点处有成片脱落（脱落的面积比在 35%～65%）；2B，即在划线边缘及交叉点处有成片脱落（脱落的面积比在 15%～35%）；3B，即在划线边缘及交叉点处有小片脱落（脱落的面积比在 5%～15%）；4B，即在划线交叉点处有小片的脱落（脱落的面积比小于 5%）；5B，即划线边缘光滑，在划线的边缘及交叉点处均无脱落。支化丙烯酸酯乳液在薄膜的附着力与基本乳液配方有关，此种乳液在 PVC 膜上附着力可达到 5B，但在 BOPP 膜上固着较差，需要继续研究基本乳液配方，但支化丙烯酸酯乳液可使其在 PA 膜上的附着力从 1B 到达 2B，虽然增加幅度不是很多，但对特定薄膜确实有一定的提升作用。

2.4　支化丙烯酸酯乳液稳定性的研究

在 40 ℃使用 Turbiscan® LAB 稳定性分析仪每隔 30 min 测定 1 次样品，连续监控测试 10 h，观察实验过程中透射率及背散射率的变化情况，发现除加入 HBP4 质量分数为 13%的支化丙烯酸酯乳液具有轻微沉淀外，其他样品在不同时间点对应的曲线均具有极高的重复性，这表示所测乳液在 40 ℃的测定条件下具有较好的热稳定性；将上述稳定的乳液放入-10 ℃冰箱冷冻 10 h，并在 40 ℃解冻后保持 10 h，发现所制备乳液仍具有较好的稳定性。

Turbiscan® LAB 稳定性分析仪也能根据仪器测量的原始数据中背散射光和透射光信号直接计算得到稳定性动力学指数(TSI)，它累计了样品的所有变化，反映了给定样品不稳定的程度。TSI 值越高，样品越不稳定。在 10 h 的过程中，测定乳液的 TSI 值分别为：0.39（空白组），0.7（质量分数为 5%），0.48（质量分数为 7%），1.7（质量分数为 13%）。除质量分数为 13%的乳液的 TSI 值在 10 h 后仍呈现上升趋势外，其他样品均表现了较好的稳定性，且稳定性规律随着 HBP4 含量的增多而增大，HBP4 质量分数为 7%时乳液的 TSI 变化见图 4，可知，加入 HBP4 质量分数为 7%的乳液在 40 ℃条件下 20 min 后体系的 TSI 值就开始呈平缓趋势，且在 80 min 后，体系的 TSI 值稳定在 0.48，不再上升，说明此样品较为稳定。

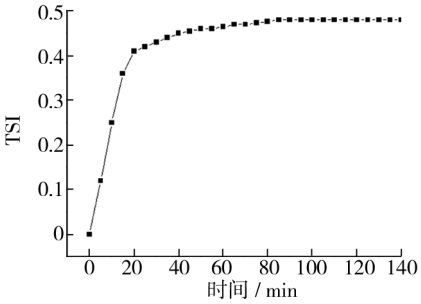

图 4　聚酯型四臂支化单体质量分数为 7%时乳液的 TSI 变化

Fig.4 Variation of TSI of the branched polyacrylate emulsion containing 7% HBP4

2.5　支化丙烯酸酯乳液胶膜形貌

以加入 HBP4 质量分数为 7%的聚丙烯酸酯支化乳液为例制作干膜，用偏光显微镜放大 200 倍（目镜 10 倍，物镜 20 倍）进行观察，见图 5，支化丙烯酸酯乳液的胶膜比较平整，透明度较好，平滑有弹性，具有较好的韧性。

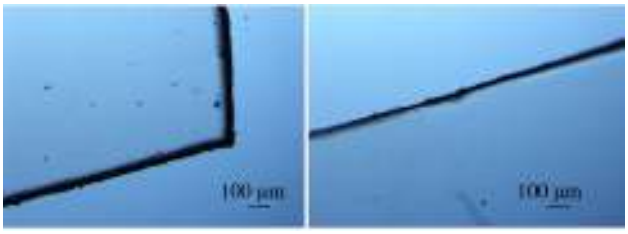

图 5　偏光显微镜下支化丙烯酸酯乳液的胶膜(×200)

Fig.5 Polarizing microscopy of the branched polyacrylate emulsion

3　结语

将顺丁烯二酸酐与季戊四醇进行反应，得到含有双键、端位含有多个—OH 的聚酯型四臂支化单体，将其与含有乙烯基的单体进行乳液聚合，得到粒径 100～200 nm、粘度 6～15 mPa·s、表面张力 26～36 mN/m 的乳液。改变乳液中加入聚酯型四臂支化单体的质量分数（1%，3%，5%，7%，9%，11%）并与空白乳液进行对比，乳液粒径随其含量的增加呈现增大趋势，电位有所增加，表面张力有适当减小，粘度有所降低。所制备的支化乳液具有良好的透明度及稳定性，成膜快，流动性好，原料易得，环境友好，所得胶膜平滑光泽，具有较强的韧性和硬度。将支化聚合物引入乳液聚合体系，可有效降低乳液粘度及吸水率。

参考文献：

[1]　YAN D, GAO C, FREY H. Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties and Applications[M]. Singapore: John Wiley & Sons Inc. Publication, 2010.

[2]　GAO C, YAN D. Hyperbranched Polymers: from Synthesis to Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29(4):183—275.

[3]　MAZZENGA R, BOOGH L, MANSON J. A Review of Dendritic Hyperbranched Polymer as Modifiers in Epoxy Composites[J]. Composites science and Technology, 2001, 61(5):787—795.

[4]　VOIT B. Hyperbranched Polymers: a Chance and a Challenge[J]. Comptes Rendus, 2003, 6(8):821—832.

[5]　INOUE K. Functional Dendrimers, Hyperbranched and Star Polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25(4):453—571.

[6]　YATES C R, HAYES W. Synthesis and Applications of Hyperbranched Polymers[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(7):1257—1281.

[7]　YU Y, XIN X L, XIAO Y, et al. Studying the Influence of Surfactants on Acrylate Emulsion[J]. Advanced Materials

Research, 2015(1):506—509.

[8] 宁萌, 黄鹏程. 超支化高分子研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6):11—15.

NING Meng, HUANG Peng-cheng. Review of Hyperbranched Polymer Research[J]. Polymermaterials Science and Engineering, 2001, 18(6):11—15.

[9] 高超. 超支化聚合物的分子设计、合成、表征及功能化研究[D]. 上海:上海交通大学, 2001.

GAO Chao. Molecule-Design, Preparation, Characterization, and Functionalization of Hyperbranched Polymers [D]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University, 2001.

[10] 魏焕郁, 施文芳. 超支化聚合物的结构特征、合成及其应用[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(2):338—344.

WEI Huan-yu, SHI Wen-fang. Structural Characteristics, Syntheses and Applications of Hyperbranched Polymers[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22(2):338—344.

[11] 赵辉, 罗运军, 宋海香. 超支化聚合物研究进展——超支化聚合物的合成[J]. 热固性树脂, 2004, 19(5):31—34.

ZHAO Hui, LUO Yun-jun, SONG Hai-xiang. The Advance in Researches on Hyperbranched Polymers: the Snthetic Methods of Methods of Hyperbranched Polymers[J]. Thermosetting Resin, 2004, 19(5):31—34.

[12] 曹胜光, 翁家宝. 超支化聚酯的合成与表征[J]. 福建师范大学学报, 2001, 17(2):62—65.

CAO Sheng-guang, WENG Jia-bao. Synthesis and Characterization of the Hyperbranched Polyester[J]. Journal of Fujian Teachers University, 2001, 17(2):62—65.

[13] SEILER M. Hyperbranched Polymers: Phase Behavior and New Applications in the Field of Chemical Engineering[J]. Fluid Phase Equilibria, 2006(1):155—174.

[14] PEREZ M A, LONGO E, TAFT C A. Theoretical Models of Hyperbranched Polymers[J]. Journal of Molecular Structure Theochem, 2000(1):97—110.

[15] 施彩娟, 王康成. 超支化聚酯的合成及在不同酸度下的聚集形态[J]. 湖州师范学院学报, 2003, 25(6):38—44.

SHI Cai-juan, WANG Kang-cheng. Applies of Hyperbranched Polymers and Synthesis and Gathered Forms under Different Acidity of Hyperbranched Polyesters[J]. Journal of Huzhou Teachers College, 2003, 25(6):38—44.

[16] 陈浩锦, 刘晓国. 水性 UV 树脂的研究进展[J]. 表面技术, 2014, 43(2):142—149.

CHEN Hao-jin, LIU Xiao-guo. Research Progress of Waterborne UV Resin[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 142—149.