

# 聚丙烯酸酯乳液聚合与改性优化

陈关昌 刘国贵

海南博鳌乐城国际医疗旅游先行区开发有限公司

**[摘要]**聚丙烯酸酯乳液聚合过程包括分散阶段、乳胶粒生成阶段、乳胶粒长大阶段以及聚合反应完成阶段。目前,聚丙烯酸酯乳液聚合工艺包括无皂乳液聚合、核-壳乳液聚合、微乳液聚合、细乳液聚合、互穿网络聚合。聚丙烯酸酯乳液的改性优化包括功能性单体改性(有机硅单体改性,有机氟改性)、复合改性(聚氨酯改性、环氧树脂改性)、交联固化改性。

**[关键词]**聚丙烯酸酯乳液;乳液聚合;改性

**【DOI】**10.12252/j.issn.2096-6288.2021.12.1403

## 1. 聚丙烯酸酯乳液聚合

### 1.1 乳液聚合的过程

聚丙烯酸酯乳液聚合的组成主要分为丙烯酸酯类单体、引发剂、乳化剂以及水(分散介质)。乳化剂中含有亲油的非极性基团和亲水的极性基团,使得丙烯酸酯类单体在水中较均匀地分散,形成小胶束,从而在引发剂的作用下进行自由基聚合,完成乳液聚合。根据时间-转化率的关系,将乳液聚合过程分为四个阶段:分散阶段、乳胶粒生成阶段、乳胶粒长大阶段以及聚合反应完成阶段。

分散阶段也就是预备阶段。在搅拌过程中,乳化剂使聚合单体分布在乳化剂分子稳定的单体液滴内、胶束内以及有着极少量的部分在水相中。在聚合单体、乳化剂和水混合均匀时,便达到了单体在单体液滴、胶束以及水相之间的动态平衡,如图1.1所示。

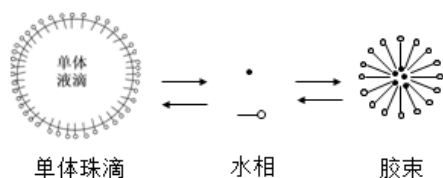


图1.1 分散阶段的动态平衡

在分散阶段后期,加入引发剂并升高温度,引发剂在水相中生成自由基,自由基先和体系中少量氧或单体中的阻聚剂反应,这个过程称为诱导期。诱导期结束后,自由基引发聚合反应,生成乳胶粒,该过程称为乳胶粒生成阶段,乳胶粒生成的机理包括低聚物成核机理和胶束成核机理。乳胶粒生成阶段的动态平衡如图1.2所示。

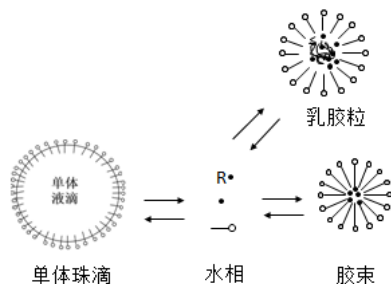


图1.2 乳胶生成阶段的动态平衡

在乳胶粒长大阶段中,自由基由水相进入乳胶粒,并引发聚合,乳胶粒便不断长大,该阶段的动态平衡如图1.3所示。理论上,聚合体系中的数目以及乳胶粒内的单体浓度不变,单体液滴中的单体输送到乳胶粒,直到单体液滴消失,

这时反应只能消耗乳胶粒内的单体,随着单体浓度降低,反应速率不断下降。但是现实中,由于存在体积效应,在乳胶粒长大阶段后期出现加速现象。

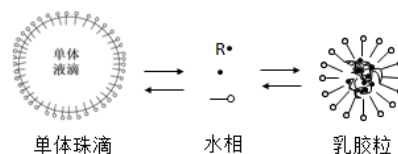


图1.3 乳胶粒长大阶段的动态平衡

反应完成阶段中只存在着乳胶粒相和水相,动态平衡如图1.4所示。该阶段与乳胶粒长大阶段后期过程相似,聚合反应只消耗乳胶粒内的单体,从而聚合物浓度提高,黏度较大,两个链自由基之间的耦合作用被抑制。当转化率达到一定值,反应速率不断提高。单体的浓度下降、反应速率提高的现象称为凝胶效应。

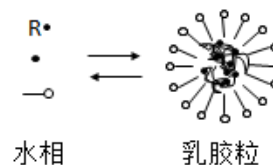


图1.4 反应完成阶段的动态平衡

### 1.2 新型乳液聚合工艺

#### 1.2.1 无皂乳液聚合

无皂乳液聚合过程中完全不加或只加入微量乳化剂,其无残留乳化剂,产物的耐水性、电学性能、光泽度等较好。无皂乳液聚合主要是将丙烯酸酯类单体自身的亲水性链段或基团发挥出乳化剂的作用,从而反应稳定进行。无皂乳液聚合的特点有①避免了乳化剂的过量使用,降低了成本;②制得的乳液的粒径较为均匀,分散性较好。③产物涂膜性能较好,避免了乳化剂残留的影响。

#### 1.2.2 核-壳乳液聚合

核-壳乳液聚合是将乳化剂、引发剂和水加入反应器,采用间歇法或半连续法加入核单体,聚合形成种子乳液,再加入壳单体继续聚合形成壳层,从而可制备具有两层结构的聚合物乳胶粒。壳单体的加入方式有间歇法、平衡溶胀法、连续法、半连续法和预乳化-半连续法。该工艺可根据加料方式或聚合单体的调整,制备出多层结构的聚合物乳胶粒。核-壳乳液聚合的特点为乳液产物的成膜性较好、力学性能以及贮存稳定性。

#### 1.2.3 微乳液聚合

传统乳液珠滴的直径为1-10 $\mu\text{m}$ ，而微乳液为10-100nm分散相珠滴的热力学稳定的油-水分散体系。微乳液聚合应加入助乳化剂（大多为极性有机物）。由于油水比例及微观结构的差异，可将微乳液分为正相水包油微乳液、中间态双连续相乳液以及反相油包水微乳液，这三种微乳液能够相互转换。该聚合工艺的特点为所制得的微乳液的粒径很小，分散性、附着性、耐热稳定性和贮存稳定性都较好。

#### 1.2.4 细乳液聚合

细乳液聚合是在乳化剂和助乳化剂以及高强度均化设备的作用下，将单体和油性引发剂分散在水中，从而制得以亚微米级别（50-500nm）液滴构成的液/液分散体系。因为该聚合过程中单体不会水相扩散，所以使得一些本来不能进行常规乳液聚合的单体可制得聚合物乳液。

#### 1.2.5 互穿网络聚合

互穿聚合物网络结构（IPN）是两种共混的聚合物分子链相互贯穿，并以化学键交联的网络结构。互穿网络聚合是用化学反应实现聚合物物理共混的新工艺。互穿网络聚合的特点是改善了聚合方式，形成了互穿聚合物网络结构，起到了“强迫互穿”和“协同效应”作用，提高了产品的综合性能，成本也不变。

### 2. 功能性单体改性

#### 2.1 有机硅单体改性

有机硅单体与丙烯酸酯类单体进行共聚的改性方法被称为有机硅单体改性。有机硅的表面张力和黏度低，压缩性高，并且其成膜能力强，疏水性、润滑性等较好。在乳胶粒表面，有机硅链段形成了耐水膜，有效地提高了乳液聚合的耐水性。因此，该改性方法可制得具有两者优异性能的有机硅/聚丙烯酸酯复合乳液，其主要应用在涂料、塑料、橡胶、皮革涂饰以及纺织物领域。

目前，大多采用的制备方法为化学改性法。通过化学反应，在极性相差很大的有机硅和聚丙烯酸酯分子之间形成化学键，从而改善相容性。

#### 2.2 有机氟改性

有机氟改性主要采用含氟单体与丙烯酸酯类单体通过接枝、嵌段或互穿网络的形式进行共聚，从而提高了乳胶膜的耐水性<sup>[15]</sup>。含氟单体的表面能较低、稳定性好。有机氟改性后，成膜时含氟基团会向聚合物和空气界面聚集，保护了内部结构，从而提高了防水、防油、耐候以及耐老化性能，其主要应用在皮革涂饰、纺织整理、涂料工艺等领域。

有机氟/聚丙烯酸酯复合乳液的主要制备方法为常规乳液聚合、无皂乳液聚合和无皂-核壳乳液聚合，它们的聚合机理都为自由基聚合反应。

### 3. 复合改性

#### 3.1 聚氨酯改性

聚氨酯分子结构中含有酰胺、醚键，从而其的耐磨性、耐溶剂性良好。聚氨酯改性可以有效地改善聚丙烯酸酯热粘冷脆的问题，降低成本，增强综合性能。聚氨酯/聚丙烯酸酯（PUA）复合乳液已广泛应用在涂料、胶黏剂、以及油墨等领域。

PUA复合乳液的制备主要采用物理共混和化学共聚的方式。但物理共混所制备的PUA复合乳液的相容性较差，因为不存在化学键的作用。采用化学共聚方式，能提高复合乳胶膜的硬度和耐溶剂性，并且化学共聚包括互穿网络聚合、核-壳乳液聚合。

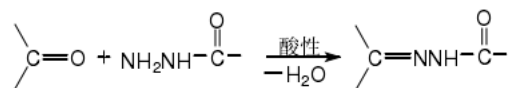
#### 3.2 环氧树脂改性

环氧树脂是以脂肪族、芳香族等为骨架的热固性树脂。环氧树脂分子结构中含有环氧基、醚键、羟基等官能团，所以稳定性较好、力学性能优良<sup>[20]</sup>。由于环氧树脂的环氧基与丙烯酸酯中的羧基、羟基等发生开环加成反应，所制得的复合乳液的化学稳定性、疏水性、热稳定性好，所以在塑料的表面处理、电镀等加工领域应用。

### 4. 交联固化改性

交联固化改性是用外加固化剂参与乳胶膜的后交联固化，来提高体系交联程度。目前，主要的交联固化改性方法有羰基与酰肼基团交联、硅氧烷基团的水解缩聚交联以及金属离子与羧基、磺酸基等螯合交联。交联固化改性的优点是成本低、产物的环保性高。

羰基与酰肼基团交联是在丙烯酸酯聚合物链上引入羰基后，在室温下与酰肼基进行脱水缩合反应。该改性方法所制备乳胶膜的耐水性、力学性能提高。羰基与酰肼基团交联的机理如下：



硅氧烷基团的水解缩聚交联是在单体分子链上引入了活性硅氧烷基团，因其在室温条件可以水解形成硅醇，硅醇再与硅醇缩聚形成了立体网络（Si-O-Si）交联结构，提高了交联密度。

金属离子与羧基、磺酸基等螯合交联是将不饱和的羧酸或含螯合基团的单体键接到聚合物分子链上，然后加入稳定的过度金属离子配合物或金属氧化物。这种交联固化改性的方式的优点为成本较低、硬度上升快、交联温度低。

### 结论

1. 乳液聚合的过程包括分散阶段、乳胶粒生成阶段、乳胶粒长大阶段以及聚合反应完成阶段。

2. 新型乳液聚合工艺包括无皂乳液聚合、核-壳乳液聚合、微乳液聚合、细乳液聚合以及互穿网络聚合。

3. 聚丙烯酸酯乳液改性方法有功能性单体改性（有机硅单体改性、有机氟改性）、复合改性（聚氨酯改性、环氧树脂改性）、交联固化改性。

### 参考文献

- [1] 赵守佳, 田翠. 聚合物水泥防水涂料发展现状与展望[J]. 中国建筑防水, 2014 (12): 7-13
- [2] 李焱, 鲍艳, 马建中. 聚丙烯酸酯类复合乳液的研究进展及其在墙面涂料中的应用[J]. 化工新型材料, 2015 (6): 219-221.
- [3] 王静, 李雪飞, 刘卫, et al. 聚丙烯酸酯乳液胶膜耐水性的研究进展[J]. 化工新型材料, 2017 (02): 251-253.