

# 合成聚丙烯酸作乳化剂丙烯酸 - 环氧树脂的乳液聚合研究

孙培勤, 王志强, 孙绍晖, 刘大壮

( 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002 )

**摘 要 :**逐步有规律地改变配方合成不同组成的聚丙烯酸共聚物,考察其对聚合单体丙烯酸丁酯和苯乙烯的乳化稳定能力,得到了适宜的高分子乳化剂配方.用合成的聚丙烯酸作为高分子乳化剂,进行丙烯酸丁酯 - 苯乙烯、丙烯酸丁酯 - 苯乙烯 - 环氧树脂的乳液聚合反应,采用无交互影响的 11 因素 2 位级正交实验设计考察多因素对单体转化率的影响,发现合成乳化剂的分子结构、中和胺的量及引发剂的量对转化率影响很大.结合实际应用的需要,采用带交互作用影响的 3 因素 5 位级二次回归正交实验设计考察引发剂用量、乳化剂用量、环氧树脂用量对单体最终转化率的影响,用统计软件 SPSS 进行回归处理得到了相应关系的定量表达式.

**关键词 :**高分子乳化剂;乳液聚合;转化率;丙烯酸;环氧

**中图分类号 :**TQ 323.5      **文献标识码 :**A

## 0 引言

在传统的乳液聚合中都要加入小分子的乳化剂,以使体系稳定和成核.小分子的乳化剂将带入到最终的产品中,并且很难完全除净,含有小分子乳化剂会影响乳液聚合物的电性能、光学性质、表面性质及耐水性等,使其应用受到限制.为了克服由于加入小分子乳化剂而带来的弊端,人们近年来合成高分子乳化剂用于乳液聚合<sup>[1~5]</sup>.本文改变配方合成适宜的聚丙烯酸高分子乳化剂用于丙烯酸丁酯 - 苯乙烯、丙烯酸丁酯 - 苯乙烯 - 环氧树脂的乳液聚合反应,得到的产品兼具丙烯酸树脂耐候性好,光泽度高和环氧树脂耐腐蚀性好,粘合力强等优点.针对这样一个多因素影响的复杂反应体系,笔者分三步进行实验:一、首先有规律的改变聚丙烯酸共聚物中亲水和疏水单体的比例,以寻找适宜的高分子乳化剂配方;二、采用无交互影响的 11 因素 2 位级正交实验设计考察多因素对单体转化率的影响;三、结合实际应用的需要,采用带交互作用影响的 3 因素 5 位级二次回归正交实验设计定量考察引发剂用量、乳化剂用量、环氧树脂用量对单体最终转化率的影响.

## 1 试验部分

### 1.1 原料

丙烯酸丁酯( BA )和苯乙烯( St )为分析纯,经减压蒸馏去除阻聚剂后使用.甲基丙烯酸( MAA ),过氧化苯甲酰( BPO ),过硫酸铵( KPS ),偶氮二异丁睛( AIBN )及氨水为分析纯,乙二醇独丁醚和 N , N - 二甲基氨基乙醇( DMEA )为化学纯.环氧树脂 604 为工业品.另有去离子水.

### 1.2 聚丙烯酸高分子乳化剂 PA 的合成

在 500 ml 的四口烧瓶中加入溶剂乙二醇独丁醚,加热到 130 ℃并保持恒温.然后在 3 h 内均匀滴加甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯和苯乙烯混合单体及引发剂过氧化苯甲酰,搅拌下反应,反应结束后保温 30 min,趁热出料可得聚丙烯酸高分子乳化剂 PA.

### 1.3 合成乳化剂对单体乳化效果的考察

取一定量的单体置于 50 ml 的小烧杯中,加入制得的一定量高分子乳化剂 PA,用磁力搅拌器充分搅拌乳化.然后将其置于 20 ml 的试管中,静置,观察分层情况,如果乳化液能稳定 12 h 以上不分层,判断为有较好的乳化效果.

### 1.4 乳液聚合

在 500 ml 五口玻璃夹套反应釜中加入一定量的聚丙烯酸高分子乳化剂和环氧树脂溶液,加胺和水混匀,然后加入聚合单体充分搅拌 30 min,升高到一定温度后加入引发剂,计时反应 5 h 结

束实验 ,用称重法测定单体的最终转化率.

2 试验结果与讨论

2.1 聚丙烯酸结构对单体乳化能力的影响

从化学结构上看 ,乳化剂是由极性的亲水端和非极性的亲油端两部分组成的 .考虑到亲油部分的链段选用和欲制备的聚合物相同或相似的单体时 ,根据相似相容原理 ,这部分链段可以锚接在乳胶粒中 ,从而大大提高结合牢度 ,笔者选用 MAA 提供亲水链段 ,BA 和 St 提供亲油链段制取高聚物用于 St/BA 的乳液聚合 .在设计高分子乳化剂时 ,提供亲水亲油链段的单体比例非常关键 ,只有当两类单体比例适当 ,乳化剂才能对体系产生有效的稳定作用 .本文有规律地改变亲水亲油链段的比例研究合成聚丙烯酸乳化单体的能力 ,结果如表 1 所示 .

从表中可以看出 ,亲水单体的比例在 60% 左右时 ,合成产品才有较好的乳化效果 .而且在聚合 St/BA 体系时 ,合成乳化剂中同时引入 St 和 BA 链段比单纯引入 BA 的乳化效果要好 .在确定所得聚合物有良好乳化效果的前提下 ,为了对复杂的乳液聚合体系有较为明确的把握 ,有必要通过

正交实验设计找到各因素的影响情况 .

表 1 不同配方聚丙烯酸乳化单体的结果  
Tab.1 The ability of different kinds of polyacrylates as emulsifier of monomer

No.	MAA	BA	St	MAA/BA/St	乳化单体效果
1	25	100	0	1/4/0	不能乳化
2	42	83	0	1/2/0	不能乳化
3	62.5	62.5	0	1/1/0	几乎不能
4	83	42	0	2/1/0	较好
5	60	20	20	3/1/1	很好
6	100	25	0	4/1/0	黏度过大

2.2 各因素对转化率影响的显著性

在乳液聚合过程中 ,很多因素如乳化剂种类和浓度、引发剂种类和浓度、反应温度、中和度、胺的种类及用量等工艺参数都会对乳液聚合过程能否正常进行、聚合物乳液及聚合物的产量和质量产生至关重要的影响<sup>[5]</sup> ,故拟将单体的转化率作为考察指标 ,设计正交表来考察影响本文乳液聚合体系的各个主要因素 .对本试验 ,因素为 10 ,位级数为 2 ,设计一空列考察因素的显著性 .选 L<sub>12</sub> (2<sup>11</sup>)正交表 ,正交实验结果如表 2 所示 .

表 2 正交设计及实验结果  
Tab.2 The orthogonal experimental design and the results

试验组	1 PA 中 St/BA	2 PA 用 量/g	3 胺的 类型	4 中和 度	5 聚合 单体 St/BA	6 加水 量/g	7 环氧	8 空列	9 引发剂 种类	10 引发 剂量	11 聚合 温度 /℃	转化 率/%
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	23.4
2	2	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	45.9
3	1	1	1	2	2	2	1	1	2	2	2	32.8
4	2	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	5.5
5	2	1	2	2	1	2	2	1	1	2	1	21.8
6	1	1	2	2	2	1	2	2	2	1	1	23.5
7	2	2	1	2	2	1	1	2	1	2	1	14.7
8	1	2	1	2	1	2	2	2	1	1	2	20.9
9	2	2	1	1	2	2	2	1	2	1	1	22.5
10	2	2	2	2	1	1	1	1	2	1	2	23.9
11	1	2	2	1	2	1	2	1	1	2	2	60.2
12	1	2	2	1	1	2	1	2	2	2	1	67.6
水平 1	1 :1	10	氨水	0.8	1 :1	175	0	—	KPS	0.5%	70	
水平 2	0 :1	35	DMEA	1	0 :1	80	10	—	AIBN	2%	80	
1 位极和	228.3	152.8	160.0	224.9	203.3	194.0	167.7	184	146.3	119.6	173.4	
2 位极和	134.2	209.7	202.4	137.5	159.1	170.9	194.7	178	216.1	242.8	189.1	
级差	94.1	56.9	42.4	87.4	44.2	23.1	27.0	6.0	69.8	123.3	15.7	
排序	2	5	7	3	6	9	8		4	1	10	

说明 :环氧使用 604 ,质量是配成 70% 的溶液的质量 .

对正交实验结果进行级差分析可得到如下的结论 :10 个因素对转化率影响的显著性顺序为 :1 引发剂量 > 2 乳化剂 PA 中 St/BA 的比例 > 3 胺的中和度 > 4 引发剂的类型 > 5 乳化剂 PA 用量 > 6 聚合单体中 St/BA 的比例 > 7 中和胺的类型 > 8 环氧的加入量 > 9 加水量 > 10 聚合温度 .

2.2.2.1 引发剂

实验发现引发剂的用量对反应的转化影响最大 ,而且用油溶性的引发剂 AIBN 比用水溶性的 KPS 要好 .

2.2.2.2 中和度

合成高分子乳化剂大分子链上大量存在的是一COOH 基团 ,当胺加入体系后 ,中和作用使得适当比例的一COO—伸展到连续相中 ,起到稳定单体的效果 .体系中考察了氨水和 DMEA 对转化率的影响 ,发现胺的类别对结果的影响并不大 ,但是添加胺的量很关键 .发现不管使用哪种胺 ,中和度以达到 0.8 为好 .

2.2.2.3 PA 中 St/BA

该因素考察合成乳化剂在可以提供良好乳化效果的前提下结构差异对反应的影响 ,结果发现合成乳化剂时同时引入 St 和 BA 链段比单纯引入 BA 的效果好 .

2.2.2.4 乳化剂的量

保证乳液聚合反应能进行的前提下 ,考察乳化剂用量的两个位级 ,发现合成乳化剂 PA 的用量是高位级优于低位级 .

2.2.2.5 环氧

环氧两个位级考察在乳液聚合过程中添加大分子的环氧对结果的影响 ,发现加入或不加环氧反应的结果差别不大 .以此可以通过在乳液聚合时就加入环氧 ,使得合成的乳液具有复合性能 .

2.2.2.6 聚合单体 St/BA

该因素考察制得高分子乳化剂对单一丙烯酸丁酯的聚合和丙烯酸丁酯与苯乙烯共聚合的区别 ,结果显示影响不是很显著 ,这为以后可以通过改变软硬单体的比例来制取目标性产品提供了依据 .

2.2.2.7 加水量

水的加入多少影响到最后得到乳液的固体含量 ,结果发现在 175 g 和 80 g 两个位级时 ,正交实验结果反应转化率的级差很小 ,因此可以在合成乳液时通过改变水的添加量来制取适宜固体含量的产品 .

2.2.2.8 聚合温度

为了保证实验的可行性 ,我们在选定乳液聚

合温度的两个位级时 ,考虑选用了乳液聚合常规温度范围内的两个温度值 ,发现在 70 ℃ 和 80 ℃ 反应 ,对结果影响不明显 .

对影响因素用 *F* 检验进行显著性分析<sup>[6]</sup> :查 *F* 检验表 ,*F*<sub>0.05</sub>( 1 ,1 )为 161 ,通过计算得到 10 个影响因素的 *F* 值 ,*F* 值大于 161 的有 3 个 ,引发剂量 321.1 ,乳化剂 PA 中 St/BA 的比例 187.2 ,胺的中和度 161.5 ,因此 ,引发剂的用量 ,乳化剂的结构 ,胺的中和度为影响单体转化率的最为显著的 3 个因素 .

在保证能达到较高转化率的基础上 ,考虑实际需要 ,找到乳液性能和因素间的定量关联非常必要 .基于此 ,用带交互作用影响的二次回归正交实验设计安排实验 .将影响成膜性能的引发剂量 ( 影响反应进行程度 ) 乳化剂用量 ( 影响乳液稳定性同时引入大量羧基 ) 和环氧用量 ( 作为交联剂 ,环氧基和羧基高温下反应 ) 作为 3 个影响因子 ,考察他们对单体转化率的影响 ,并回归出量化的关系式 .

2.3 二次回归正交实验设计考察转化率与相关因素的定量关系

当观察变量 *y* 与自变量 *x*<sub>1</sub> ,*x*<sub>2</sub> ,... 之间的函数关系在所研究的实验范围内呈非线性的关系时 ,常常可用二次回归方程近似描述 *y* 与 *x*<sub>1</sub> ,*x*<sub>2</sub> ,... 之间的关系<sup>[7]</sup> .作者考察引发剂 *x*<sub>1</sub> ( Initiator ) 乳化剂 *x*<sub>2</sub> ( Emulsifier ) 环氧 *x*<sub>3</sub> ( Epoxy ) 对单体最终转化率 *y* 的影响 ,其他因素都选用正交实验中转化率高的位级 :乳化剂使用 St 和 BA 都存在的 PA ,采用 DMEA 中和到中和度为 0.8 ,加水 175 g ,引发剂用 AIBN ,反应在 80 ℃ 下进行 St 和 BA 的聚合 .选零水平实验次数为 1 ,*m*<sub>0</sub> = 1 ,总的实验次数 *M* = 2<sup>3</sup> + 2 × 3 + *m*<sub>0</sub> = 15 ,查表 :参数  $\gamma^2 = 1.476$  , $\gamma = 1.215$  ,原变量和编码变量之间的关系如表 3 ,二次回归实验结果如表 4 :*x*<sub>1</sub> 为引发剂用量 ,*x*<sub>2</sub> 为乳化剂用量 ,*x*<sub>3</sub> 为环氧用量 .

表 3 原变量和编码变量之间的关系

Tab.3 The relation between original variables and coding variables

<i>x</i>	coding variables			<i>g</i>
	引发剂量	乳化剂量	环氧量	
	<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>x</i> <sub>2</sub>	<i>x</i> <sub>3</sub>	
$\gamma$	1.00	50.00	20.00	
1	0.93	47.79	18.23	
0	0.60	37.50	10.00	
- 1	0.27	27.21	1.77	
- $\gamma$	0.20	25.00	0.00	

表 4 二次回归实验结果

Tab.4 The result of the dual regression design

No.	$x_1/g$	$x_2/g$	$x_3/g$	$y$
1	0.93	47.79	18.23	0.824
2	0.93	47.79	1.77	0.982
3	0.93	27.21	18.23	0.944
4	0.93	27.21	1.77	0.921
5	0.27	47.79	18.23	0.977
6	0.27	47.79	1.77	0.834
7	0.27	27.21	18.23	0.727
8	0.27	27.21	1.77	0.673
9	1.00	37.50	10.00	0.930
10	0.20	37.50	10.00	0.679
11	0.60	50.00	10.00	0.990
12	0.60	25.00	10.00	0.507
13	0.60	37.50	20.00	0.997
14	0.60	37.50	0.00	0.999
15	0.60	37.50	10.00	0.932

二次回归方程为： $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 +$

$b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2$ .

用统计软件 SPSS 对实验结果进行处理<sup>[7]</sup>,得到回归结果如下.

(1) 全回归拟合结果：

$y = -1.128\ 0 + 1.452\ 6x_1 + 0.075\ 2x_2 - 0.012\ 1x_3 - 0.017\ 3x_1x_2 - 0.015\ 3x_1x_3 - 0.000\ 1x_2x_3 - 0.365\ 7x_1^2 - 0.000\ 7x_2^2 + 0.001\ 3x_3^2$ .

(2) 经统计检验的逐步回归拟合结果：

取置信度  $\alpha = 0.1$  时,对回归方程及回归方程的系数进行显著性检验.  $F_{0.1}(4,10) = 2.61$ .  $F_{0.1}(1,10) = 3.28$ . 经  $F$  检验去掉不显著项得到：

$y = 0.313\ 48 + 0.427\ 83x_1 + 0.008\ 33x_2 - 0.021\ 61x_1x_3 + 0.000\ 72x_3^2$ .

将转化率与实验因素的拟合结果用三维表面图 1 表示.

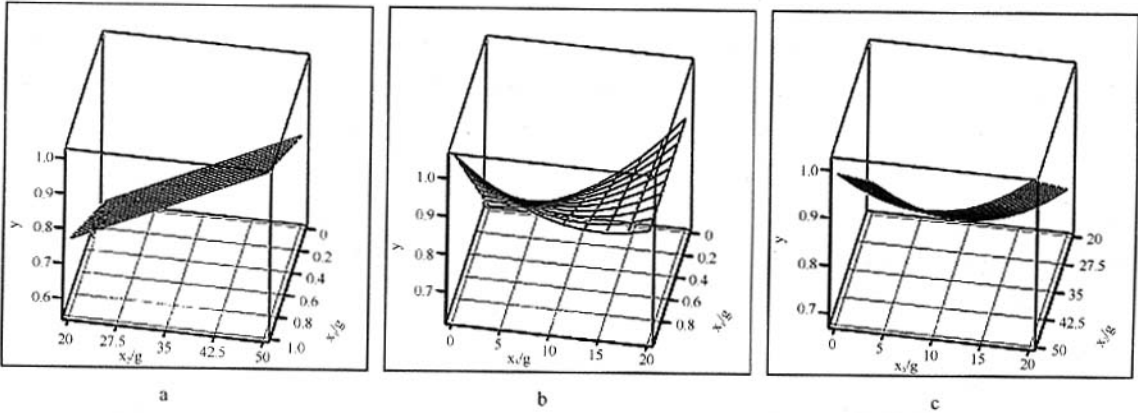


图 1 引发剂用量  $x_1$ 、乳化剂用量  $x_2$ 、环氧用量  $x_3$  与转化率  $y$  之间的关系

Fig.1 Initiator & Emulsifier & Epoxy vs. Conversion

3 结论

(1)合成聚丙烯酸树脂用于乳液聚合体系的乳化剂时,提供亲水基团的单体甲基丙烯酸质量分数应占到单体总量的 60% .

(2)正交实验设计发现各因素对反应影响的次序为:1 引发剂量 > 2 乳化剂 PA 中 St/BA 的比例 > 3 胺的中和度 > 4 引发剂的类型 > 5 乳化剂 PA 用量 > 6 聚合单体中 St/BA 的比例 > 7 中和胺的类型 > 8 环氧的加入量 > 9 加水量 > 10 聚合温度,  $F$  检验的结果得到引发剂的用量,乳化剂的结构,胺的中和度为影响单体转化率的三个显著性因素.

(3)根据实际需要运用二次回归实验设计考察引发剂  $x_1$ 、乳化剂  $x_2$ 、环氧  $x_3$  对单体最终转化

率  $y$  的影响,对结果运用统计软件 SPSS 进行回归得到了定量关系表达式: $y = 0.313\ 48 + 0.427\ 83x_1 + 0.008\ 33x_2 - 0.021\ 61x_1x_3 + 0.000\ 72x_3^2$ ,并将转化率与实验因素的拟合结果用三维表面图表示出来.

(4)文中的实验设计方法对其他的多因素复杂体系的研究有一定的参考价值,得出的具体结论对高分子乳化剂在乳液聚合中的应用有借鉴作用.

参考文献：

[1] 汪地强.聚(丙烯酸丁酯/丙烯酸)的合成及其作为高分子乳化剂的应用[J].塑料工业,2001,29(4):3~5.  
[2] 鲁德平,熊传溪.高分子乳化剂在丙烯酸酯乳液共聚物中的应用[J].高分子材料科学与工程,2000,16

( 2 ) 26 ~ 28 .

[ 3 ] DE WET – ROOS D ,KNOETZE J H ,COORAY B ,et al .  
Emulsion polymerization of an epoxy – acrylate emulsion  
stabilized with polyacrylate . I . influence of salt ,initiator ,  
neutralizing amine and stirring speed[ J ] . Journal of Ap-  
plied Polymer Science ,1999 ,71 :1347 ~ 1360 .

[ 4 ] 沈一丁 .高分子表面活性剂[ M ] .北京 :化学工业出  
版社 ,2002 .

[ 5 ] 曹同玉 ,刘庆普 ,胡金生 .聚合物乳液合成原理性能  
及应用[ M ] .北京 :化学工业出版社 ,1999 ,1 .

[ 6 ] 孙培勤 ,刘大壮 .实验设计数据处理与计算机模拟  
[ M ] .郑州 :河南科学技术出版社 ,2001 .

[ 7 ] 朱中南 ,戴迎春 .化工数据处理与实验设计[ M ] .北  
京 :轻加工出版社 ,1989 .

Synthesis of Polyacrylate Used as Emulsifier in the Emulsion  
Polymerization of Acrylate – Epoxy

SUN Pei – qin , WANG Zhi – qiang , SUN Shao – hui , LIU Da – zhuang

( School of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002 , China )

**Abstract :** Different kinds of polyacrylate are synthesized ,and their ability as emulsifier are studied during the emul-  
sion copolymerization of butyl acrylate and styrene . During the emulsion polymerization of BA – St and BA – St – E-  
poxy the polyacrylate is used as emulsifier . With the orthogonal experimental design of 11 factors and 2 grades , the  
influence of the factors on the conversion is studied . The result shows that the structure of emulsifier , the amount of  
neutralizing amine and the amount of initiator are the key factors . In consideration of the practical use , the experi-  
ment of dual regression of 3 factors and 5 grades is designed . The influence of the amount of initiator , emulsifier and  
epoxy to monomer 's conversion is studied . The reasonable expression equation is obtained by using the statistical  
software SPSS .

**Key words :** polymer emulsifier ; emulsion polymerization ; conversion ; acrylic ; epoxy