

丙烯酸酯共聚物无皂水溶胶稳定性的研究*

谢志明 高 翮 李卓美

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要 用溶液聚合法合成了四种 AA 含量不同的丙烯酸酯共聚物 (MMA/BA/HEMA/AA), 通过中和 AA 使共聚物带有 $-\text{COO}^-$ 能起自乳化作用分散于水中而成为无皂水溶胶. TEM 观察表明水溶胶粒子呈球状, 单分散性好, 粒径随 AA 含量增加而变小, 在 30 ~ 90nm 范围. 用电导滴定法测定水溶胶粒子中 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{COO}^-$ 的分布, 表明绝大部分 $-\text{COO}^-$ 处于粒子表面, 并且随 AA 含量增加, 粒子表面的 $-\text{COO}^-$ 增多, Zeta 电位增大. 这是导致水溶胶的抗电解质稳定性 (以 C.C.C. 值反映) 和贮存稳定性 (以表观粘度反映) 随 AA 含量增加而提高的主要原因.

关键词: 丙烯酸酯共聚物, 无皂水溶胶, 水溶胶稳定性

前文^[1]曾报导我们所合成的丙烯酸酯共聚物无皂水溶胶涂料具有优异性能, 并对水溶胶的流变性能作了研究. 由于水溶胶的稳定性不但影响涂料的性能, 并且直接与施涂工艺有关, 因此本文进一步对水溶胶的稳定性作较系统的探讨.

关于无皂乳液体系稳定性的研究已有文献报导^[2], 但对聚合物无皂水溶胶稳定性研究报导尚属鲜见. 无皂水溶胶中不含乳化剂, 通过聚合物粒子所带电荷基团的自乳化作用来稳定, 本文着重研究丙烯酸单体含量对丙烯酸酯共聚物水溶胶稳定性的影响.

1 实验部分

1.1 丙烯酸酯共聚物的合成和纯化

采用四种单体: 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 和丙烯酸 (AA), 保持前三种单体比例不变, 只改变 AA 投加量, 用溶液聚合法^[1], 以异丙醇 / 乙二醇丁醚为混合溶剂, BPO 为引发剂, 120 °C 反应 5 小时, 合成了四种不同 AA 含量的共聚物, 产物均为固含量约 70% 的无色透明粘稠液, 供配制水溶胶用. 将粘稠产物用异丙醇稀释, 用正辛烷沉淀, 得纯化的共聚物, 洗涤两次, 50 °C 下真空干燥恒重, 供测定共聚物中 $-\text{COOH}$ 含量用.

1.2 共聚物中 $-\text{COOH}$ 含量的测定

电导滴定法, 采用上海第二分析仪器厂 DDS-11A 型电导率仪和 DJS-1 型铂黑电极. 以异丙醇 / 水 (V/V=60/40) 为溶剂, 以 NaOH 标准溶液滴定. 结果列在表 1. 根据 AA

1993-02-22 收到初稿, 1993-06-27 收到修改稿. 联系人: 李卓美. * 高等学校博士点专项科研基金和广东省科委自然科学基金资助课题

投加量估算共聚物的 -COOH 含量, 与滴定实验值比较, 表明 AA 几乎全部参与共聚 (见表 1).

表 1 共聚物中 -COOH 含量
Table 1 -COOH contents in the copolymers

Sample	A-I	A-II	A-III	A-IV
AA feeding (%wt)	8	7	6	5
-COOH (m mol/g)cal'd	1.1108	0.9719	0.8331	0.6942
-COOH (m mol/g)expt'al	1.1079	0.9716	0.7924	0.6858

1.3 无皂水溶胶的制备 见前文^[1]

1.4 水溶胶电镜观察

采用日本 JEM-100CX/ II TEM JEOL 透射电镜.

1.5 水溶胶临界电解质聚沉浓度值 (C.C.C. 值) 测定

在固含量 0.05%(w/V) 水溶胶中加不同浓度的 KCl, 室温放置 24 小时, 取上清液用上海 721 型分光光度计测其透光率 (540nm). 以透光率对 KCl 浓度作图求得 C.C.C. 值.

1.6 水溶胶粒子表面羧基含量测定

用 NaOH 完全中和共聚物, 然后用标准盐酸进行电导滴定, 根据滴定曲线求得粒子上 -COOH 和 -COO⁻ 的分布^[3].

1.7 水溶胶 Zeta 电位测定

采用美国 Pen Kem 公司 Model 501 型 Zeta 电位仪, 测定不同 KCl 浓度下水溶胶的 Zeta 电位.

1.8 水溶胶贮存稳定性

将固含量 35% 的水溶胶密封, 室温贮存 12 个月, 根据外观和粘度的变化确定其稳定性.

2 结果与讨论

2.1 水溶胶粒子尺寸

A-III 水溶胶的 TEM 图见图 1, 其余样品的 TEM 图与之相似, 其粒子都呈球形, 单分散性较好, 采用直接平均法求粒子尺寸, 即精确量取 40 个粒子的粒径, 取其平均值. 结果见表 2. 粒径随 AA 含量增大逐渐减小, 在 30 ~ 90nm 范围, 符合水溶胶粒子尺寸特征范围^[4]. Ono 等^[2]用引发剂碎片法合成无皂 PMMA 乳液, 所得乳液粒子的直径为 167 ~ 252nm, 比本文配制水溶胶的粒径大得多.

2.2 水溶胶 C.C.C. 值

将不同浓度 KCl 加入水溶胶中, 恒温放置 24 小时, 取上清液, 测定透光率, 以透光率对 KCl 浓度作图 (见图 2), 然后根据曲线中间直线与最低透光率水平线的外推交叉点, 求得对应的 KCl 浓度, 即为 C.C.C. 值. 结果见表 2. 表明水溶胶抗电解质稳定性随 AA 含量增多而提高, 显然这与水溶胶粒子表面电荷量增大和粒径减少有关. 升高温度, C.C.C. 值大幅度下降, 体系的稳定性明显变差. Ono 等^[2]用本文相同方法在 25 °C 测得无皂 PMMA 乳液的 C.C.C. 值为 0.056, 比本文所得水溶胶的稳定性差得多.

表 2 水溶胶粒子尺寸及其 C.C.C. 值

Table 2 Sizes and C.C.C. values for the dispersing particles

Sample	A-I	A-II	A-III	A-IV
particle diam. (nm)	37.2	69.5	74.7	89.1
C.C.C.value 25 °C (mol·L ⁻¹)	1.03	0.93	0.86	0.66
60 °C	0.35	0.30	0.25	0.20

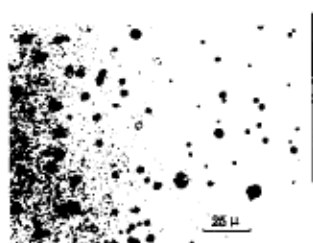


图 1 A-III 水溶胶的 TEM 图 (×20K)
Fig.1 TEM picture for A-III (×20K)

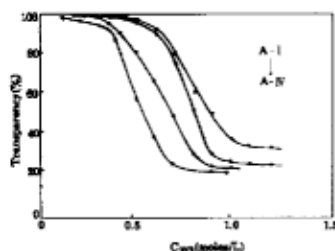


图 2 透光率随 KCl 浓度的变化 (25 °C)
Fig.2 Plots of transparency vs. conc. of KCl (25 °C)

2.3 水溶胶粒子表面羧基含量

水溶胶的配制是在含 70% 共聚物的粘稠产物中加碱中和部分 -COOH, 然后再加水稀释而成. 此时, 共聚物上原有的 -COOH 分为三部分: 未被中和的 -COOH, 处于粒子表面起稳定作用的 -COO⁻ 以及被包埋在粒子内部的 -COO⁻. 采用电导滴定法可测定各部分的含量 [3].

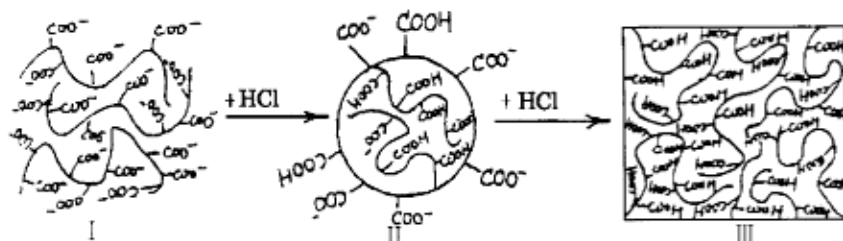


图 3 HCl 滴加过程中共聚物链上羧基分布变化示意图
Fig.3 The diagram for the change of distribution of carboxyl groups on the chain of copolymer in the process of adding HCl

采用电导滴定法测定水溶胶中羧基分布, 其过程正好与配制水溶胶过程相反, 即先将共聚物用过量 NaOH 完全中和形成共聚物水溶液, 然后用标准 HCl 反滴定形成水溶胶. 滴定过程中共聚物链上羧基分布的变化情况分三个阶段, 可用图 3 示意. I 阶段是大分子水溶液, 全部 -COOH → -COO⁻; II 阶段是加入 HCl 后, 部分 -COO⁻ + H⁺ → -COOH, 由于大分子链段的疏水性逐渐增强以及 -COOH 之间的氢键作用, 导致大分子链卷曲并聚集形成水溶胶, 小部分 -COO⁻ 包埋在水溶胶粒子内部, 大部分 -COO⁻ 处在水溶胶粒子表面起稳定作用, 表面的 -COO⁻ 越多, 水溶胶越稳定; III 阶段是继续加入 HCl, 处于粒子表面的 -COO⁻ + H⁺ → -COOH, 水溶胶稳定性遭到破坏, 共聚物析出. 因此根据从 II 阶段过渡到 III 阶段所消耗的 HCl 可估算粒子表面的 -COO⁻ 量.

图 4 是共聚物水溶液的电导滴定曲线, 滴定过程中开始出现半透明状态即认为体系开始进入水溶胶状态, 所消耗的 HCl 的体积记作 V_2 . 滴定曲线分为四部分: $V_1 - V_0$, HCl 中和过量的 NaOH, 电导率下降; $V_2 - V_1$, 部分 $-\text{COO}^- + \text{HCl} \rightarrow -\text{COOH} + \text{Cl}^-$, 因引入 Cl^- 使电导率上升, 消耗的 HCl 相当于未被中和的 $-\text{COOH}$ 量, 亦即图 3 II 阶段中的 $-\text{COOH}$ 量; $V_3 - V_2$, 粒子表面 $-\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow -\text{COOH}$, 相当于图 3 II 阶段到 III 阶段所消耗 HCl 量, 可估算水溶胶粒子表面 $-\text{COO}^-$ 含量; $> V_3$ 部分, 过量 HCl 引起电导率迅速增加. 根据图 4 结果和参照表 1 数据, 可估算水溶胶粒子中 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{COO}^-$ 的分布, 结果列在表 3.

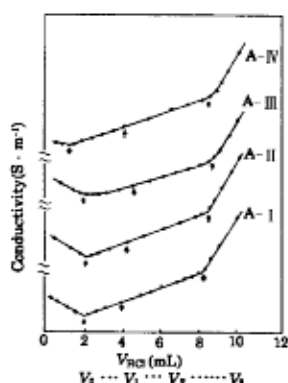


图 4 共聚物溶液的电导滴定曲线

Fig.4 Conductometric titration curves of copolymer solutions

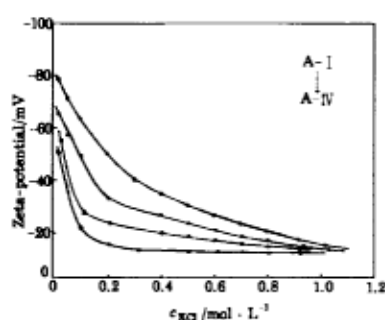


图 5 Zeta 电位随 KCl 浓度的变化 (25 °C)

Fig.5 Plots of Zeta-potential vs. conc. of KCl (25 °C)

表 3 水溶胶粒子中 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{COO}^-$ 的分布 (meq/g 共聚物)
Table 3 The distribution of $-\text{COOH}$ and $-\text{COO}^-$ in the particles of colloidal dispersions (meq/g copolymer)

Sample	Unneutralized		Surface		Total ^a	Imbedded ^b
	$-\text{COOH}$	$-\text{COO}^-$	$-\text{COOH}$	$-\text{COO}^-$		
A-I	0.3232	0.7537	0.7537	0.3232	1.1079	0.0310
A-II	0.3062	0.6528	0.6528	0.3062	0.9716	0.0125
A-III	0.2326	0.5536	0.5536	0.2326	0.7924	0.0062
A-IV	0.2009	0.4220	0.4220	0.2009	0.6858	0.0128

a: See Table 1; b: Total- COOH -(Surface- COO^- + Unneutralized- COOH)

从表 3 看到, 粒子表面 $-\text{COO}^-$ 随 AA 含量增加而增大, 表明水溶胶的稳定性是 A-I > A-II > A-III > A-IV, 与 C.C.C. 结果完全相符. 同时还看到 $-\text{COO}^-$ 约占共聚物 $-\text{COOH}$ 总量的 70%, 表明 70% $-\text{COOH}$ 被中和即可形成稳定水溶胶体系. 这从一个侧面说明在配制水溶胶时采用 70% 中和度是正确的. 表 3 还表明绝大部分 $-\text{COO}^-$ 处于粒子表面, 被包埋的 $-\text{COO}^-$ 极少, 这可能是由于粒径较小, 有利于亲水性强的 $-\text{COO}^-$ 扩散到粒子表面, 同时共聚物组成中的主要成份 MMA 和 BA 均为憎水性, 易自行聚集形成憎水微区^[5], 包埋在粒子内部而将 $-\text{COO}^-$ 挤到粒子表面. 这个结果十分有利于提高水溶胶的稳定性. 共聚物中的 HEMA 含有 $-\text{OH}$, $-\text{OH}$ 是亲水性的, 必然也会被挤到粒子表面, 当加入固化

剂配制成水溶胶涂料时, 可与固化剂交联固化形成涂膜, 但由于 -OH 不带电荷, 对提高水溶胶的稳定性不起主要作用。

2.4 水溶胶的 Zeta 电位

在与测定 C.C.C. 值时相同浓度的水溶胶中, 加入不同浓度 KCl, 测定 Zeta 电位, 结果见图 5。

Zeta 电位随 AA 含量增加而提高, 加入 KCl, Zeta 电位下降, 下降速率随 AA 含量增加而减少, 并且对应于 Zeta 电位减少速率开始缓慢的 KCl 浓度随 AA 含量增加而增大, 这些结果都表明水溶胶的稳定性随 AA 含量增加而提高, 与上述 C.C.C. 值和粒子表面 $-\text{COO}^-$ 量的结果相吻合。

表 4 列出不加 KCl 时, 水溶胶的 Zeta 电位是: A-I > A-II > A-III > A-IV, 但当加入 KCl 浓度达到 C.C.C. 值时, 四种水溶胶的 Zeta 电位基本相等 (11 ~ 13mV), 与 AA 含量无关。这是因为粒子表面电荷被中和到某一程度时, 都会失去自乳化能力而沉淀析出。

根据 C.C.C. 值和 $\xi_{\text{c.c.c.}}$, 可计算水溶胶的 Hamaker 常数 $A^{[2]}$, 结果列在表 4。其数值在 $1.2 \sim 1.4 \times 10^{-21}\text{J}$ 之间, 比 Ono 等^[2] 测得 PMMA 无皂乳液的 $A(\approx 3.8 \sim 4.3 \times 10^{-20}\text{J})$ 小数十倍, 表明水溶胶的稳定性大大超过无皂乳液, 与上述由 C.C.C. 值得出的结论完全一致。

表 4 水溶胶的 Zeta 电位和 Hamaker 常数 (A)

Table 4 The Zeta-potentials and Hamaker constants (A) of water-solubilized colloidal dispersions

Sample	A-I	A-II	A-III	A-IV
$\xi(\text{mV})(\text{no KCl})$	-82.0	-67.0	-61.0	-55.6
$\xi_{\text{c.c.c.}}(\text{mV})$	-12.9	-12.1	-11.9	-10.9
$A(\times 10^{-21}\text{J})$	1.37	1.28	1.29	1.18

2.5 水溶胶的贮存稳定性

将固含量 35% 的水溶胶在室温放置 12 个月, 并未发现外观有什么变化, 依然保持半透明粘稠状, 粘度略有下降, 且随 AA 含量增加下降幅度缩小 (见表 5), 但总的来说, 下降幅度不大 (<5%), 可以认为贮存稳定性很好, 室温下贮存期至少可达一年。

表 5 水溶胶贮存稳定性

Table 5 Storage stability of water-solubilized acrylic colloidal dispersions

Sample	Apparent viscosity $\eta_a(\text{Pa}\cdot\text{s})$	
	before storage	after 12 months in storage
A-I	3.150	3.108
A-II	2.855	2.800
A-III	2.582	2.496
A-IV	2.432	2.298

参 考 文 献

- 1 谢志明, 朱树辉, 李卓美. 应用化学, 1992, 9 (5): 11
- 2 Ono H, Saeki H. *Colloid and Polymer Sci.*, 1975, 253: 744
- 3 John Hen. *J. Colloid Int. Sci.*, 1974, 49 (3): 425
- 4 Swaraj Paul. *Progress in Organic Coatings*, 1977, 5 (1): 79
- 5 Li Zhuomei, Zhang Xuexin, Chen Yuanpei, Zhong Yuanzhen. *Macromolecules*, 1992, 25: 450

Study on the Stability of Soap-free Water-Solubilized Polyacrylic Colloidal Dispersions

Xie Zhiming Gao Pian Li Zhuomei

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract Four acrylic copolymers (MMA/BA/HEMA/AA) containing various amount of AA were prepared by solution polymerization. The soap-free water-solubilized colloidal dispersions were obtained by dispersing the copolymer in water through self-emulsion of the partly neutralized AA in the copolymer. TEM showed that the particles of the colloidal dispersions are spherical and of monodispersion, and the particle size decreases with increasing AA content ranging from 30nm to 90nm. It was found by conductometric titration that most -COO^- locates on the particle surface and the surface -COO^- increases with increasing AA content, resulting in the enhancement of zeta-potential. All these results are consistent with the facts that the electrolyte-resistance (expressed as C.C.C. value) and the storage stability (expressed as apparent viscosity) of the colloidal dispersions increase with increasing AA content.

Keywords: Acrylic copolymer, Soap-free water-solubilized polyacrylics, Stability of colloidal dispersion