

聚丙烯酸酯乳液稳定性及破乳方法探讨

华载文 陈元斌

(中国纺织大学)

【摘要】 本文研究了影响聚丙烯酸酯乳液稳定性的因素和破乳方法,从而提出了一个乳液聚合法制造溶剂型聚丙烯酸酯涂层胶的简便方法。

溶剂型聚丙烯酸酯涂层胶是目前国内外广泛应用的织物涂层剂之一。其合成方法多为悬浮聚合^[1]。该法虽有着产物分离,洗涤较易等优点,但存在着严重粘锅现象,反应得率不高,设备生产能力低等不足之处。众所周知,乳液聚合有着平均聚合度较高,分子量分布较窄的特点,为此,我们进行了乳液稳定性和破乳方法的探讨,从而提出了乳液聚合法制造溶剂型PA涂层胶的新工艺设想。

一、实验部分

1. 乳液聚合

(1) 将一定量蒸馏水和乳化剂加入1000ml三颈瓶中,搅拌若干分钟;(2) 将一定量引发剂溶于适量水中,置入滴液漏斗中待加;(3) 升温至50℃,加入一定量混合单体和引发剂打底;(4) 升温至反应开始,冷凝器中出现回流,温度自升,待温度回至反应温度,滴加其余单体、引发剂;(5) 保温2~3小时,冷却,倒入烧杯中,得到o/w型乳液。

2. 稳定性试验

(1) 电解质稳定性试验:称取一定量电解质,加少量水使之溶解,加入一定量乳液中,搅拌、静置,得高聚物聚沉凝块。过滤、水洗、烘干、称重。

(2) 醇类稳定试验:方法同电解质稳定性试验。

(3) pH稳定性试验:分别向各乳液样品(10ml)滴加HCl和NaOH溶液,使pH分别

至2和14,得到聚沉凝块。过滤、水洗、烘干,称重。

(4) 热稳定性试验:分别取10ml乳液样品,于60℃、70℃、80℃、90℃、100℃水浴中,静置24小时,观察有无聚沉凝块生成。

(5) 稀释稳定性试验:取一定量乳液样品,分别稀释至含固量为3%,2%,1%,置于试管中(各高20cm),静置一周观察。

(6) 离心稳定性试验:将乳液样品置于高速离心机上,于3000rpm下离心分离30分钟,观察有无凝块生成。

二、结果和讨论

1. 乳化剂对乳液稳定性的影响

在乳液聚合中,乳化剂在水相中形成无数胶束,成为乳液聚合的场所。同时在反应完成以后,乳化剂吸附在无数个大大小小的胶粒四周,以阻止胶粒间相互碰撞、凝结,起到分散和稳定作用。本文研究乳液稳定性的目的是为更有效地破坏乳液,因此,要选择一种乳化剂,使在聚合过程中,乳液足够稳定不出现凝块和分层,而在放料以后,则易于破乳。为此,选用乳液聚合常用的阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(ABS)和非离子表面活性剂平平加O作乳化剂进行试验,观察其对乳液稳定性的影响。乳液含固量为30%,样品量为10g。其试验结果见表1。

由表1知,阴离子型乳化剂乳化能力强,离心稳定性、热稳定性都好,聚合过程中不易

表 1 乳化剂对乳液稳定性的影响

乳 化 剂	用 量 (%)	聚合中凝块	离 心 聚 沉 量 (g)	加 热 聚 沉 量 (g)	电解质*聚沉量 (g)
ABS	1	+	0	0	3 ₄
平平加 0	1	+	0	0	0
ABS	0.67				
平平加 0	0.33	+	0	0	3

注：+~偶见；*~M⁺³盐。

产生凝块，唯化学稳定性差，这正是我们希望的。非离子型乳化剂乳化能力稍弱，而乳液的离心稳定性、热稳定性和化学稳定性均良好，以后进行破乳十分困难，显见是不合适的。

还就阴离子乳化剂用量的影响做了试验。乳液含固量为30%，稳定性试验取样量为10g，试验结果如表2。结果表明，乳化剂用量过多或过少在聚合过程中都易出现凝块。这可能由于乳化剂用量过多，则胶束数增多，反应加剧，聚合热来不及散去，会引起暴聚产生较多凝块；而乳化剂用量过少，则不足以完全覆盖胶粒表面，也会碰撞而凝结。其用量一般以1~1.3% (以水计)较为理想。

表 2 乳化剂用量对乳液稳定性的影响

乳 化 剂	用 量 (%)	聚 合 中 凝 块	离 心 聚 沉 量 (g)	热 聚 沉 量 (g)	电 解 质 聚 沉 量 (g)
ABS	0.67	卅	0	0	3
	1	十	0	0	3
	1.33	十	0	0	3
	1.67	卅	0	0	3

注：+~偶见；卅~少量。

2. 电解质对聚合物乳液稳定性的影响

以阴离子表面活性剂为乳化剂的乳液聚合，当反应终止时，乳化剂分子被吸附、包围在胶粒(o/w型胶粒)四周。由于其亲水性而穿过界面伸入水相的-SO₃⁻Na⁺基发生电离，则使胶粒界面实际为一层-SO₃⁻负电荷包围，进而形成具有一定 ζ 电位的扩散双电层，并借由此形成的胶粒间的静电排斥势，使o/w胶粒稳定。 ζ 电位越高，乳液越稳定。

若于乳液中加入电解质，则反号离子就会压迫双电层的有效厚度，使 ζ 电位降低，以至使乳液失去稳定性，甚至发生破乳。同时反号离子挤入表面活性剂离子行列，从而产生一个薄薄的等电势层($\zeta=0$)，这样就会使原借电荷相斥而稳定的胶粒相互凝结而破乳^[2]。

分别以一、二、三价金属离子的电解质溶液加入乳液中，立即发生聚沉而破乳，其用量与产生聚沉量的关系如图1。由图1知，使负性胶粒凝结，主要由正离子价数所决定，而与离子特性无大关系，这与Schulze-Hardy规则^[3]相符合。对同种电解质，其用量与产生凝块量几乎成比例。

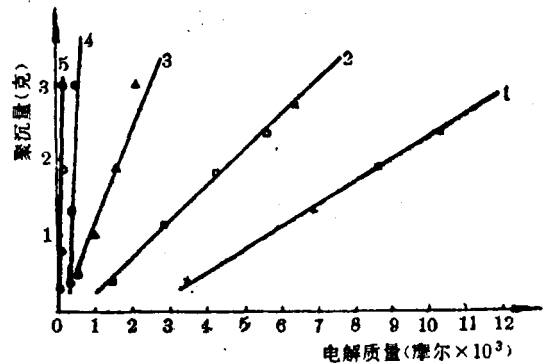


图 1 电解质对乳液稳定性影响
1.-NaCl; 2.-Na₂SO₄; 3. MgCl₂;
4.-CaCl₂; 5.-AlCl₃。

为确定完全聚沉破乳所需电解质的最低浓度，又采用将乳液加到电解质溶液中的方法，得到实验结果见表3。由表3可知，为使乳液

表 3 不同电解质破乳效果

加入电 解 质		产生凝块量 (g)
名 称	浓 度 mol/L	
MgCl ₂ ·7H ₂ O	0.0110	0.3
	0.0130	2.1
	0.0140	3.0 (完全聚沉、破乳)
AlCl ₃ ·6H ₂ O	0.0010	0.3
	0.0012	0.4
	0.0014	3.0 (完全聚沉、破乳)

完全聚沉破乳即达到相同的破乳效果，电解质离子价数提高一价，则所需浓度约降低10倍。

结果可知，采用价廉易得的Al³⁺电解质为破乳剂既可节省化工料，又可简化清洗和减少污染。在破乳技术上，只要保证电解质溶液的浓度高于其最低需要浓度，则可连续破乳，这在工程上是十分有价值的。破乳得到的聚合物凝块经充分水洗及烘干、溶解后即得溶剂型PA涂层胶。

3. 醇类对乳液稳定性的影响

醇类对乳液稳定性的影响是基于醇类能溶解部分乳化剂，并将其夺取到水相中从而降低胶乳的稳定性的原理^[4]。用甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、异丙醇、乙二醇各30克加入100g乳液(含固量80%)中进行乳液稳定性试验，结果见表4。

表4 醇类对乳液稳定性的影响

	甲醇	乙醇	正丙醇	正丁醇	异丙醇	乙二醇
凝块干重(g)	0.3	1.9	6	20*	4.2	0

*丁醇几乎不溶于水，所得凝块含较多丁醇，难以洗除及烘干。

由此结果分析，随着碳链增长，其破乳能力逐渐增强。这可用醇类对乳化剂的溶解符合两者烃基部分“相似相溶”的原则来解释。而丁醇由于只能少量溶于水，故被丁醇溶解的乳化剂不能有效进入水相，结果得到含大量丁醇的高聚合物粘块，浮于乳液上方，难以水洗及烘干除去(沸点为117.7℃)，无实用价值。异丙醇破乳能力低于正丙醇，乙二醇无破乳能力。这可能由于羟基在碳链中部和两端，降低了与乳化剂的结构相似性，致使破乳能力降低。

由表4可知，醇类对阴离子乳液体系虽有一定破乳能力，但添加量达30%，其破乳效果仅为10%左右，比电解质要低得多，无实际意义。并会增加生产成本及增加对环境的污染。

4. 其他因素对乳液稳定性的影响

用调节pH值，离心沉降、稀释及加热等方法分别观察其对乳液稳定性的影响结果见表

5.

由表5知，调节pH分别为2和14，对以阴离子表面活性剂为乳化剂的乳液体系，均有少量高聚物凝块生成，表明酸、碱对该乳液稳定性有一定影响，pH值变化对以非离子表面活性剂为乳化剂的乳液稳定性无影响。

表5 乳液在其他条件下的稳定性

乳化体系	pH值 2或14	离心 沉降	稀 释 静 置	加 热
阴离子型乳化剂 (ABS)	有少量 凝块	无分 层及 凝块	无分 层及 凝块	无分层及 凝块等， 仅表面结 皮
非离子型乳化剂 (平平加0)	无凝块	无分 层及 凝块	无分 层及 凝块	无分层及 凝块等， 仅表面结 皮

无论阴离子或非离子乳化剂乳液体系，其离心稳定性，稀释稳定性及热稳定性都是相当好的。显然，这些方法都不可能作为破乳手段而被采用。

5. 乳液聚合法与悬浮聚合法对比

在乳液稳定性研究基础上，以阴离子型活性剂为乳化剂，三价金属盐作破乳剂进行试验，并将由此法制得的溶剂型PA涂层胶与悬浮聚合法制得的溶剂型PA涂层胶进行对比试验，结果见表6。

表6 乳液聚合与悬浮聚合工艺比较

	悬浮聚合	乳液聚合
聚合中单体/水(油水比)	0.2~0.3	0.4~0.6
聚合体得率(%)	88±2	95±3%
聚合体特性粘度(L/g)	0.343	0.362
涂层布手感(级)	4~5	4~5
涂层布耐水压(mm水柱, Pa)	300±10 2940±100	320±20 3136±200

由表6知，两法所得产物性能相当。而乳液聚合法，由于温度控制容易，不易粘锅，操作简便，从而减轻了劳动强度。由于散热易控制，聚合中单体与水之比可比悬浮聚合提高约一倍，从而使劳动生产率相应提高。聚合体得

(下转第17页)

(上接第20页)

率比悬浮聚合法提高约5%，这不但有利于降低成本，提高效益，而且可减少污染。

三、结 论

以阴离子表面活性剂为乳化剂的乳液体系，具有良好的机械、稀释及热稳定性，而耐电解质、pH值等化学稳定性较差，这提供了在聚合过程中乳液充分稳定，而在聚合后易于完全破乳的可能性。该类乳液对高价金属离子

稳定性尤差，为破乳剂的选择指明了方向。

对溶剂型PA涂层胶的生产，乳液聚合法比悬浮聚合法有着操作简便、劳动生产率高、得率高及减轻污染等优点。

参 考 资 料

- [1] 《纺织学报》，1990，№5，p.34。
- [2] Paul Becker 著，傅鹰译《乳状液理论与实践》，p.106，科学出版社，1964。
- [3] Bc Bain, J.W.,《Colloid Science》，p.177, Boston, D. C. Heath and Co., 1950.
- [4] 胡金生等，《乳液聚合》，p.160，化学工业出版社，1987。