

新型丙烯酸酯抑尘剂的合成及应用性能

韩娟娟 张丽丹 韩春英

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 以丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为主要单体,采用传统的乳液聚合方法合成了稳定的聚丙烯酸酯水溶性抑尘剂乳液,考察了单体配比、引发剂和乳化剂用量对乳液性能的影响。此外,还采用黏度、IR、TG、SEM等方法对乳液进行了表征,研究了其作为固沙抑尘剂时的固沙抑尘效果。结果表明 MMA 质量含量 25%、引发剂占单体质量 0.8%、乳化剂质量含量 3%时,所得产品作为固沙抑尘剂使用效果好,热稳定性和黏度等满足室外抑尘的需要。

关键词: 水溶性; 抑尘剂; 乳液聚合

中图分类号: TQ314.25

合成高分子类固沙抑尘材料是 20 世纪 60 年代以来发展起来的新型化学固沙抑尘材料。它可通过物理或化学作用结合在沙土颗粒上,使微细沙土颗粒通过大分子链相互粘结起来,提高对风蚀水蚀的抵抗力^[1-3]。其研究领域日趋广泛,引起了人们的普遍重视。

随着化工产品的迅速发展,各种表面活性剂、超强吸水剂、粘尘剂等高分子材料广泛的应用,抑尘剂的抑尘效率不断提高,新型抑尘剂层出不穷^[4-6]。

水性丙烯酸酯的聚合物因其具有优良的耐候性、耐水洗、耐酸碱性和耐腐蚀性^[6],且属于环境友好的绿色化工产品,其应用范围日益广泛。但关于此类产品在化学抑尘剂方面用途的研究,尚未见报道。本文引入一些功能单体采用传统的乳液聚合方法合成出一种稳定性好、可用水稀释喷洒使用的新型丙烯酸酯类水溶性固沙抑尘剂。本产品符合目前绿色化工的要求,满足抑尘、固沙的各项性能标准,且成本较低、无污染,具有较好的经济效益和社会效益。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

丙烯酸丁酯(BA),甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯酸(AA),阿托兹精细化工有限公司,均为分析纯;

过硫酸钾($K_2S_2O_8$),分析纯,天津市化学试剂三厂;氢氧化钠(NaOH),分析纯,北京化学试剂公司;交联剂,分析纯,天津市化学试剂二厂;十二烷基苯磺酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;Tween-60,化学纯,上海三浦化工有限公司;乌氏黏度计,北京玻璃仪器厂。

1.2 抑尘剂乳液的合成

在装有搅拌磁子、冷凝器、温度计和滴液漏斗的四口反应瓶中加入一定量的乳化剂溶液, $pH=10\sim11$,加热至 $55\sim60\text{ }^\circ\text{C}$,加入约 $1/4$ 混合单体,乳化反应 30 min;溶液完全变为乳白色,升温至 $70\sim75\text{ }^\circ\text{C}$,加入适量引发剂和交联剂,种子乳液聚合 30 min;此时,可以观察到体系温度升高约 $15\text{ }^\circ\text{C}$,待温度稳定至 $80\sim85\text{ }^\circ\text{C}$, $pH=5\sim6$,加入剩余单体、引发剂和交联剂,保温聚合反应 1 h;降至室温,即得淡蓝色水溶性抑尘剂乳液。

1.3 抑尘剂乳液黏度的测定

乌氏黏度计法测定抑尘剂的黏度^[7]:用同一黏度计在相同条件下分别测标准液体(某温度下已知黏度和密度的液体,本实验采用去离子水为标准液体)和待测量样品流经毛细管的时间分别为 t_1 和 t_2 ,计算公式如下:

$$\eta_2 = \eta_1 \rho_2 t_2 / (\rho_1 t_1)$$

式中, ρ_1 、 ρ_2 分别为去离子水和测量样品的密度; η_1 、 η_2 分别为去离子水和测量样品的黏度。

1.4 共聚物的红外光谱和热重分析

将聚合物乳液涂在干净玻璃片上使其干燥成膜,经真空充分干燥后,用四氢呋喃溶解,涂于 KBr

收稿日期: 2007-04-27

第一作者: 女, 1981 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zhangld@mail.buct.edu.cn

盐片成膜制样,采用美国 Nicolet 公司 Nexus670FTIR 红外光谱仪测试,扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 8 cm^{-1} ,扫描次数 32。

日本理学高温型热分析仪,升温速度 $8 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,TG 量程 5 mg,参比样 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末。

1.5 沙模的制备和抑尘实验

测试所用的沙模均采用粒度 $40 \sim 60$ 目的沙土,在质量为 80 克的沙土中加 10 毫升的固沙剂水溶液,进行充分搅拌,注入模具中,大约 2 kg 的重物压实,制成直径为 50 毫米,高 25 毫米的圆柱形沙模,沙模在高于 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥 24 h 后取出。

2 结果与讨论

2.1 乳液的制备工艺

2.1.1 丙烯酸酯单体的比例 单体的选择直接决定聚合物乳液的性能。为了合成出稳定性好、涂膜软硬适中的乳液,本文采用 2 种单体复配的方式,选择合适的单体配比。在实验中,引发剂用量占单体质量的 1.2%,乳化剂用量为体系总质量的 3%,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为硬单体、丙烯酸丁酯(BA)为软单体、丙烯酸(AA)为功能单体,研究了软硬单体的不同比对乳液的外观颜色、涂膜硬度、涂膜色泽的影响。结果如表 1 所示。

表 1 单体比例对乳液性能的影响

Table 1 Influence of the proportion of monomer on the emulsion properties

样品	$w_{\text{MMA}}/\%$	乳液外观	涂膜硬度	涂膜色泽
A	35	白色,不透明	硬	白色,不透明
B	30	透明白色,有蓝光	较硬	不透明
C	25	透明白色,蓝光足	适中	透明
D	20	土色,有蓝光	软	土黄色

由表 1 可以看出,在一定范围内,随着软单体重量的增大,乳液的各方面性能均呈现优良的趋势,在 MMA 占单体质量分数为 25% 左右(样品 C),乳液外观蓝光充足,说明单体聚合的比较充分;另外涂膜的颜色比较透明且硬度适中,适合作为抑尘剂使用。

2.1.2 引发剂用量 丙烯酸酯类单体在进行乳液聚合时,较多采用水溶性过氧化物作为引发剂^[8],本文采用过硫酸钾作为引发剂进行乳液聚合。

引发剂的用量直接影响到反应的稳定性和乳液的性能。本实验在 MMA 占 BA 质量分数为 25% (即样品 C)的基础上改变引发剂用量,考察不同引

发剂用量(引发剂含量占单体质量的 0.4%、0.8%、1.2%、1.5% 分别对应样品 C-1、C-2、C-3、C-4)对乳液性能的影响,结果如表 2 所示。

表 2 引发剂用量对乳液性能的影响

Table 2 Influence of the initiator dosage on the emulsion properties

样品	乳液表现	乳液状态	稳定性	黏度/(mPa·s)
C-1	少量蓝光	分层	不稳定	2.032
C-2	蓝光充足	无块状物	稳定	2.039
C-3	蓝光充足	少量块状物	稳定	2.599
C-4	蓝光充足	较多块状物	稳定	2.529

由表 2 可知,在较低的引发剂浓度下,形成的聚合物乳液粒子数量少,反应不完全,乳液不稳定;然而,在较高的引发剂浓度下,易发生爆聚,生成不溶的高聚合物。乳液的黏度变化不是很明显,同时,未分解的引发剂残存在产物乳液中,影响乳液的性能。综合考虑,本文选择的最佳引发剂占单体用量的 0.8% (样品 C-2)。

2.1.3 乳化剂 乳化剂直接影响到聚合反应的速率、产率及乳液性能。本文采用乳液聚合方法合成产物为水包油(O/W)型,乳化剂的最佳 HLB 值为 $8 \sim 18$ ^[8]。选定十二烷基苯磺酸钠($\text{HLB} = 17$)作为该体系的乳化剂,加入一种非离子乳化剂与其复配使用质量比为 1:1。复合乳化剂兼有阴离子、非离子乳化剂的特点,形成的乳液粒细泡沫少,体系稳定性也有所改善。

本实验选用乳化剂占体系质量的 2.5%、3%、3.5%、4% (分别对应样品 C-2-1、C-2-2、C-2-3、C-2-4)进行优选,实验结果列于表 3。

由表 3 可以看出,随着乳化剂用量的增加,乳液的颜色逐渐由淡蓝色转变为乳白色,故乳化剂的用量应控制在 4% 以内;稳定性随着乳化剂用量的增加呈良好的变化趋势;黏度随着乳化剂的用量增加逐渐变大。

表 3 乳化剂用量对乳液性能的影响

Table 3 Influence of the emulsifier dosage on the emulsion properties

样品	乳液外观	稳定性	黏度/(mPa·s)
C-2-1	淡蓝色	不稳定	2.032
C-2-2	淡蓝色	稳定	2.371
C-2-3	淡蓝色	稳定	2.535
C-2-4	乳白色,有蓝光	稳定	2.863

2.2 抑尘剂乳液的黏度

本产品主要用于固沙抑尘,黏度决定了该固沙抑尘剂的应用性质,乳液的黏度越大,抑尘剂与物料表面的粘结越强,固化效果好;但是黏度又不宜过高,对喷洒使用不利。为此,本文对样品 C-2-2 在不同浓度下的黏度进行测试,结果如表 4。

表 4 不同固含量的抑尘剂(C-2-2)的黏度
Table 4 The amount of dust inhibitor (C-2-2) on the viscosity

$\omega_{\text{固体}}/\%$	黏度/(mPa·s)	$\omega_{\text{固体}}/\%$	黏度/(mPa·s)
10	2.175	30	2.591
25	2.356	35	2.371

由表 4 可以看出,在温度不超过 30℃ 以及质量含量 25% 以内,黏度均小于 4 mPa·s,可以进行实际喷洒使用。在实际应用中固沙抑尘剂质量分数范围在 10% 以内,此时黏度也符合作为固沙抑尘剂使用,不会给抑尘剂的喷洒带来困难。

2.3 抑尘剂的红外光谱

样品 C-2-2 的红外光谱如图 1 所示。

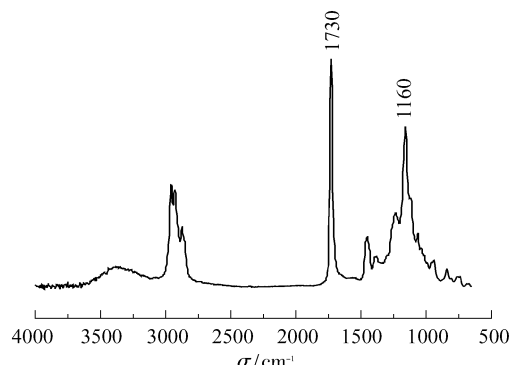


图 1 抑尘剂的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of the dust inhibitor C-2-2

由图 1 可见,在 3378 cm⁻¹ 左右由于 AA 中羧基和羟基缔合,形成氢键,出现了较强和较宽的伸缩振动吸收峰;2872~3000 cm⁻¹ 处的是—CH₃ 和—CH₂ 的 C—H 伸缩振动;最强的吸收峰是 1729 cm⁻¹ 处的酯羰基的吸收峰,由于共聚物是由 BA 和 MMA 组成的,都含有酯羰基,所以吸收强度最大;1236、1159 cm⁻¹ 处的组峰是共聚物上 C—C—O—C 即 MMA 的特征吸收峰;1020~1160 cm⁻¹ 处的是醚键的伸缩振动;在 1000 cm⁻¹ 左右是 BA 的特征吸收峰;在 1610~1680 cm⁻¹ 处无吸收峰,此处为 C=C 的吸收峰,证明共聚物中双键已反应完全;这说明了儿种单体均参加了聚合反应且反应比较彻底。

2.4 抑尘剂的热稳定性

抑尘剂的热稳定性主要是考察抑尘剂的保水性和使用稳定性。将抑尘剂(C-2-2)提纯干燥后再制成固体样品,对其作 TG 热重分析。结果如图 2。

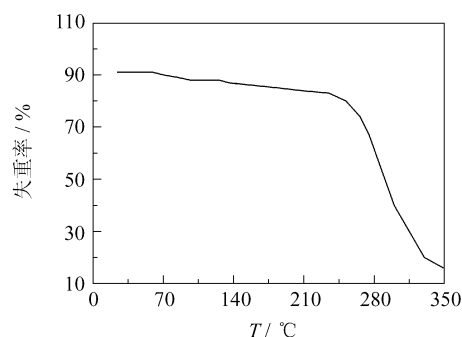


图 2 抑尘剂(C-2-2)的热重曲线

Fig. 2 TG curve of the dust inhibitor C-2-2

由图 2 可以看出,从 75~350℃ 之间,有 2 个明显的失重过程,在 75~250℃ 时,样品中的游离水受热而逐渐挥发,使其质量下降,其失重率为 12.5%;在 250℃ 以后,该产品开始分解氧化,到 350℃ 时仅剩余残留物。这说明当温度小于 250℃ 时该产品是稳定的,既分解也无相变化。该产品在 40℃ 以下使用(室外地表温度),其热稳定性满足使用要求。同时,曲线中第一个物理脱水也说明了该抑尘剂有保水性能,有利于保湿抑尘。

2.5 抑尘剂的应用性能

固沙抑尘剂的主要作用是让沙堆、煤堆等扬尘源上结一层不易吹起的硬壳,利用聚合物一定的粘结作用,将粉尘、沙土颗粒与地面固接,并通过粘结的渗透作用使之与路面土质融合为一体,从而达到固沙抑尘效果。图 3 是以 1 L/m² 的喷洒量喷洒了质量分数为 8% 的抑尘剂的沙堆模型,经自然风干后,沙土之间粘结在一起形成比较光滑的固结层,很

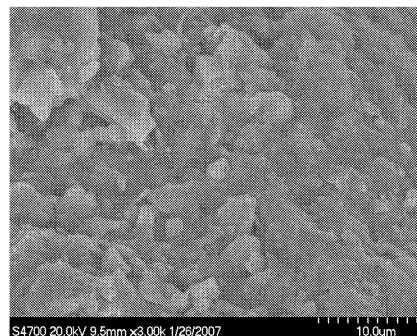


图 3 喷洒抑尘剂的沙模 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrograph of the sand surface after spraying with dust depressor

好的起到了抑尘的效果。

在用于室外抑尘、沙土固表时需经历自然条件的考验,当受水冲蚀重新干燥后若质量损失率较小,应用于室外抑尘、沙土固表时才更经济、更有效。采用固含量为 6% (沙模 1) 和 12% (沙模 2) 的固沙剂制得的沙模做水蚀实验,在喷洒了抑尘剂的沙模上喷淋 5 次水,喷洒量以不在表面形成流水为准,表面干燥后,用洗耳球吹净表面的沙粒,分别称量并计算质量损失,实验结果如表 5 所示。

表 5 抗水蚀试验中沙模的质量损失率

Table 5 Weight loss of sand samples in water erosion tests

水蚀次数	损失率/%	
	沙模 1	沙模 2
1	0.036	0.030
2	0.088	0.072
3	0.136	0.100
4	0.159	0.120
5	0.172	0.130

由表 5 可以看出,使用固含量为 6% 和 12% 的固沙抑尘剂制得的沙模经水侵蚀 5 次以后,其质量总损失率为 0.172% 和 0.130%,达到实际需要。从经济效益考虑,其抑尘周期较长,而且成分大部分是水,与喷洒水相比更节省成本。

3 结论

采用乳液聚合的方式合成了一种稳定的丙烯酸

类抑尘剂,探讨了其合成工艺。结果表明 MMA 质量含量 25%、引发剂占单体质量 0.8%、乳化剂质量含量 3% 时,所得产品热稳定性和黏度等满足室外抑尘使用。固沙实验表明,该固沙抑尘剂对沙土有一定的粘合作用,且沙模耐水冲蚀可达到 5 次以上,质量损失率小于 0.2%,可以满足室外抑尘使用的需要,属于环保型固沙抑尘材料。

参考文献:

- [1] 王丹,宋湛谦,商士斌,等. 高分子材料在化学固沙中的应用[J]. 生物质化学工程,2006,40(3):44-47.
- [2] 李建法. 新型高分子沙土稳定材料的研制与利用[D]. 北京:中国材料院林产化工研究所,2003:18-123.
- [3] 张华俊,刘菲,张兴凯,等. 路面抑尘剂综述[J]. 劳动保护科学技术,2000,20(6):40.
- [4] LAHALIH S M. Development and evaluation of new multi-purpose soil additives [J]. Ind Eng Chem Res, 1998,37(2):420-426.
- [5] 杨明,张丽丹,郭洪猷,等. 固沙剂的合成与水溶性研究[J]. 北京化工大学学报,2003,30(4):81-84.
- [6] 孙志娟,张心亚,黄洪,等. 丙烯酸酯乳液改性的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2003,14(1): 40-43.
- [7] 柯以侃. 大学化学实验[M]. 北京:化学工业出版社, 2001: 112.
- [8] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理及应用[M]. 北京:化学工业出版社,1997: 199-218.

Synthesis of an acrylate copolymer emulsion and its use as a water-soluble dust inhibitor

HAN JuanJuan ZHANG LiDan HAN ChunYing

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A water-soluble dust inhibitor emulsion was prepared from acrylate monomers by means of conventional polymerization. The influence of various factors such as the composition of the acrylate monomers, the amount of initiator and amount of emulsifier on the performance of the emulsion were investigated. The dust inhibitor was also characterized by viscosity measurements, FTIR, TG and SEM analysis. Its ability to reduce the water erosion of sand and inhibit dust formation was studied in detail. The results showed that a sample synthesized with 25% MMA, 0.8% initiator and 3% emulsifier has good dust inhibiting performance and has suitable viscosity and thermo-stability for practical applications.

Key words: water-soluble; dust depressor; polymerization