

# 精细化工<sup>®</sup>

## FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

### 知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

### 报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



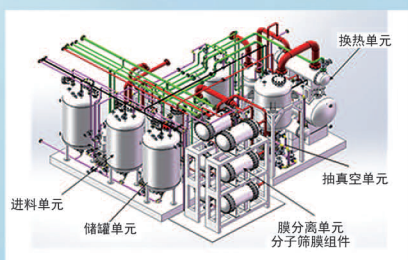
扫描二维码关注我们

## 《精细化工<sup>®</sup>》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜

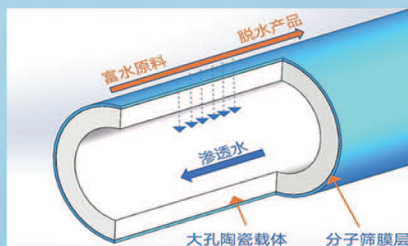


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：[www.hymater.com](http://www.hymater.com)

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

丙烯酸系列化学品

# 聚丙烯酸酯无皂乳液的构建及 对水性油墨性能的影响

郑咏佳<sup>1,2</sup>, 费贵强<sup>1,2\*</sup>, 段仪豪<sup>1,2</sup>, 郑熙熙<sup>1,2</sup>, 桑起龙<sup>1,2</sup>, 徐洪杰<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 化学化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省轻工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 以丙烯酸 (AA)、丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸羟丙酯 (HPA)、2-甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、乙烯基三异丙氧基硅烷 (A-173) 为单体, 过氧化苯甲酰 (BPO)、过氧化苯甲酸叔丁酯 (TBPB) 为引发剂, 合成了聚丙烯酸酯大分子乳化剂, 再通过无皂乳液聚合法合成了聚丙烯酸酯无皂乳液, 将其与颜料等混合制备了水性油墨。采用 FTIR、DSC、TEM、SEM 对聚合物的结构及性能进行了表征, 考察了不同 BPO 用量对丙烯酸酯大分子乳化剂的影响, 不同 AA 添加量对乳液及水性油墨的影响。结果表明: 当 BPO 用量为单体总质量的 4.18% 时, 丙烯酸酯大分子乳化剂具有最低表面张力 40.43 mN/m; 当 AA 添加量为单体总质量的 1.00% 时, 聚丙烯酸酯无皂乳液具有合格的储存稳定性, 乳胶膜拉伸强度可达 5.00 MPa, 断裂伸长率为 200%, 玻璃化转变温度为 18.5 °C, 所制备的水性油墨黏度为 23.79 mPa·s, 附着牢度 90.75%, 耐摩擦性 4.5 级。

**关键词:** 大分子乳化剂; 乳液聚合; 丙烯酸酯; 无皂乳液; 水性油墨

中图分类号: TQ628.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 04-0920-09

## Preparation of polyacrylate soap-free emulsions and their effect on water-based ink

ZHENG Yongjia<sup>1,2</sup>, FEI Guiqiang<sup>1,2\*</sup>, DUAN Yihao<sup>1,2</sup>, ZHENG Xixi<sup>1,2</sup>,  
SANG Qilong<sup>1,2</sup>, XU Hongjie<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory of Chemical Additives for Industry Shaanxi Province, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** Acrylate macromolecular emulsifiers were synthesized from monomers of acrylic acid (AA), butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), hydroxypropyl acrylate (HPA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), vinyl triisopropoxysilane (A-173), with benzoyl peroxide (BPO) and *tert*-butyl peroxide (TBPB) as initiators. Polyacrylate soap-free emulsions were then synthesized by soap-free emulsion polymerization, and further mixed with pigments to obtain water-based ink. The structure and properties of polymers obtained were characterized by FTIR, DSC, TEM, SEM. The effect of BPO dosage on acrylate macromolecular emulsifier as well as the influence of AA addition on emulsions and water-based ink were investigated. The results showed that when BPO added was 4.18% of the total mass of all monomers, the acrylate macromolecular emulsifier exhibited the lowest surface tension of 40.43 mN/m. When the AA was 1.00% of the total mass of all monomers, the polyacrylate soap-free emulsion displayed qualified storage stability, with the tensile strength of latex film reaching 5.00 MPa, the elongation at break of 200%, the glass transition temperature of 18.5 °C, the viscosity of prepared water-based ink of 23.79 mPa·s, the adhesion fastness of 90.75%, and the friction resistance grade of 4.5.

**Key words:** macromolecular emulsifier; emulsion polymerization; acrylate; soap-free emulsions; water-based ink

收稿日期: 2023-05-17; 定用日期: 2023-08-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230395

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21978164, 21808249, 21806097); 陕西省重点研发计划项目 (2020GY-243); 陕西省创新科研团队创新支撑计划项目 (2018TD-015); 国家高端外籍专家项目 (GDW20186100428); 陕西省教育厅产业化计划项目 (19JC010)

作者简介: 郑咏佳 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 1439944364@qq.com. 联系人: 费贵强 (1980—), 男, 教授, E-mail: feiguqiang@sust.edu.cn.

水性油墨以水为溶剂, 生产过程中能够极大程度上减少挥发性有机物 (VOCs) 排放, 是极具发展前景的绿色环保型油墨。水性丙烯酸酯乳液在此领域中应用广泛, 具有合成工艺成熟、成本低廉<sup>[1-4]</sup>等优势。GONG 等<sup>[5]</sup>采用乳液聚合法制备的有机硅改性丙烯酸乳液, 能够获得较小的粒径及较高的疏水性。但目前水性聚丙烯酸酯乳液常用乳化剂为小分子乳化剂, 因其相对分子质量 (简称分子量) 小, 在体系内可自由移动, 存在着易向分子表面产生迁移, 导致涂层的耐水性及硬度降低等问题<sup>[6]</sup>。

无皂乳液聚合方式可以改善此类问题, 因其不外加常规乳化剂, 能够避免乳液内部小分子发生迁移解吸, 具有提高乳液稳定性的优势<sup>[7-8]</sup>。GONG 等<sup>[9]</sup>采用无皂乳液聚合法制备的含氟丙烯酸酯乳液, 具有高转化率和良好的聚合稳定性。马智俊等<sup>[10]</sup>采用可聚合型丙烯酸高分子乳化剂, 获得高光泽性的丙烯酸酯乳液。郑绪敏等<sup>[11]</sup>通过可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合方法制备大分子乳化剂应用于水性丙烯酸酯油墨, 能够展现出高分散性效果。目前, 无皂乳液聚合使用的大分子乳化剂主要是可聚合型的, 存在着生产成本低、过程可控性差等问题<sup>[12]</sup>。采用不可聚合型丙烯酸大分子乳化剂, 可以避免因乳化剂向涂膜表面迁移造成的耐水性差等问题<sup>[13]</sup>, 同时大分子乳化剂还具有可调控相对分子质量及表面张力等优势, 且选用结构相似的大分子乳化剂可以不影响以此制备的水性丙烯酸酯乳液的性能<sup>[10]</sup>。

本文拟采用丙烯酸 (AA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA)、丙烯酸羟丙酯 (HPA)、2-甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、乙烯基三异丙氧基硅烷 (A-173) 为单体, 通过调整引发剂过氧化苯甲酰 (BPO)、过氧化苯甲酸叔丁酯 (TBPB) 用量来制备可应用于聚丙烯酸酯无皂乳液的丙烯酸酯大分子乳化剂。然后采用无皂乳液聚合法合成具有核壳结构的聚丙烯酸酯无皂乳液。通过对乳化剂及乳液的结构表征及性能测试, 以期提高水性油墨的稳定性、附着力等性能来满足实际市场需求。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

AA、HEMA、BA、MMA、HPA、无水乙醇, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; BPO、TBPB,

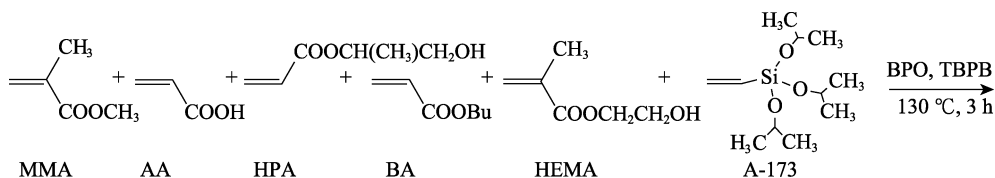
AR, 江苏培星化工有限公司; A-173, AR, 济宁华凯树脂有限公司; 二乙二醇二甲醚 (DGDE), AR, 天津市河东区红岩试剂厂; 过硫酸铵 (APS)、NaHCO<sub>3</sub>、氨水, AR, 天津市天力化学试剂有限公司; 乙酰柠檬酸三丁酯 (ATBC), AR, 山东科兴化工有限责任公司; 润湿剂 OT-75, 工业级, 江苏易威茨化工有限公司; 爽滑剂 DHX-51, 工业级, 无锡市鼎恒信新材料科技有限公司; 聚乙烯蜡乳液, 工业级, 合肥琦鸿高分子材料有限公司; 颜料黄 83, 工业级, 杭州恩保瑞化工有限公司。

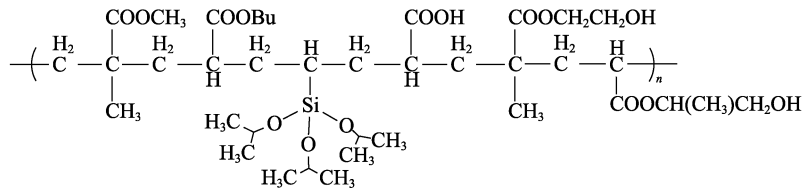
VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo 公司; Nano ZS3500 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪, 英国 Malvern 仪器有限公司; DCAT-21 型表面张力仪、OCA20 型视频光学接触角测量仪, 德国 Dataphysics 公司; TG1850-WS 型台式高速离心机, 上海卢湘仪离心机仪器有限公司; NDJ-79 型旋转式黏度计, 上海中晨数字技术设备有限公司; TGQ500 型热失重仪, 美国 TA 公司; Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; S4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本理学株式会社; RF-5301PC 型荧光光谱仪, 日本 Shimadzu 公司; XWW-20B 型万能试验机, 上海群弘仪器设备有限公司; DSC7000X 型差示扫描量热仪, 日本 Hitachi 公司; 鲁格瑞 400 W 实验室高速分散机, 莱州格瑞机械有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 丙烯酸酯大分子乳化剂的合成

称取单体及引发剂共计 37.55 g [AA 5.00 g (0.07 mol)、BA 12.00 g (0.09 mol)、MMA 16.00 g (0.16 mol)、HPA 1.30 g (0.01 mol)、HEMA 0.60 g (4.62 mmol)、A-173 1.00 g (4.30 mmol)、BPO 1.50 g (6.20 mmol)、TBPB 0.15 g (0.77 mmol)], 混合均匀后逐滴加入到装有 5.00 g (0.04 mmol) DGDE 带机械搅拌的三口烧瓶中, 在 130 °C 下反应 3 h, 保温 1 h, 降至室温后, 加入氨水中和至 pH=8~9 搅拌 15 min, 加水分散, 制得丙烯酸酯大分子乳化剂, 记为 BPO-3 (BPO 用量为单体总质量的 4.18%)。在  $n(\text{BPO}) : n(\text{TBPB}) = 8 : 1$  条件下, 改变引发剂 BPO 用量制备丙烯酸酯大分子乳化剂。BPO 用量分别为总单体质量的 1.39%、2.79%、5.57%、6.96%, 制备的丙烯酸酯大分子乳化剂分别标记为 BPO-1、BPO-2、BPO-4、BPO-5。其反应路线如下所示:





1.2.2 聚丙烯酸酯无皂乳液的合成

在装有机械搅拌的 500 mL 三口烧瓶中，加入 129.6 g 的 BPO-3 丙烯酸酯大分子乳化剂及 5.0 g 去离子水，在室温下搅拌均匀，配制混合单体 61.2 g (AA 0.6 g、BA 20.0 g、MMA 32.5 g、HPA 2.7 g、HEMA 1.4 g、ATBC 4.0 g；其中，AA 质量为单体总质量的 1.00%)，取 1/10 混合单体加入三口烧瓶中，预乳化 30 min 后，将反应系统放入 90 °C 水浴锅中，待体系内温度达到 90 °C 后，配制引发剂水溶液(APS 0.3 g、NaHCO<sub>3</sub> 0.3 g、去离子水 22 mL)，取 1/3 加入烧瓶引发反应。当反应体系出现蓝相时，开始同时分别滴加剩余混合单体及引发剂，约 3 h 滴加完毕，90 °C 保温反应 1 h，降温后用氨水调节乳液至 pH=8，用 200 目滤网过滤出料，得到的聚丙烯酸酯无皂乳液记为 AA-6。改变 AA 添加量分别为总单体质量的 0.30%、0.70%、1.30%、1.63%，制备的聚丙烯酸酯无皂乳液标记为 AA-2、AA-4、AA-8、AA-10。其反应机理示意如下所示：



将所制备的丙烯酸酯大分子乳化剂分散在水中后，由于其一端亲水、一端亲油的特性，逐渐在水相中形成胶束。加入的油性单体再进入到胶束内，将胶束内部作为聚合场所进行反应成核<sup>[14]</sup>。

乳胶膜的制备：取 20~25 g 制备的聚丙烯酸酯无皂乳液 (AA-2、AA-4、AA-6、AA-8 和 AA-10) 倒在聚四氟乙烯板 (10 cm × 10 cm，内深 8 mm，外高 10 mm) 中，室温静置至完全干燥成膜，依次命名为 Aa-2、Aa-4、Aa-6、Aa-8、Aa-10。

1.2.3 水性油墨的制备

将适量聚丙烯酸酯无皂乳液、去离子水、无水乙醇、助剂等按表 1 的配方装入杯中，使用高速分散机以 1000 r/min 分散 5 min 至油墨混合均匀。

表 1 油墨组分配方  
Table 1 Ink composition

组分	质量分数/%
聚丙烯酸酯无皂乳液	41.87
去离子水	15.28
无水乙醇	30.56
润湿剂 OT-75	0.52
爽滑剂 DHX-51	0.25
聚乙烯蜡乳液	3.14
颜料黄 83	8.38

注：油墨总质量为 47.77 g。

用 10 μm 的线棒涂布器将所配制油墨均匀地刮涂在铝箔纸上，120 °C 烘箱烘干 35 s 取出，冷却，得到有水性油墨涂层的纸张。使用不同聚丙烯酸酯无皂乳液 (AA-2~AA-10) 制得的水性油墨分别命名为 A-2、A-4、A-6、A-8、A-10。

1.3 表征与测试

FTIR 表征：对乳胶膜进行 FTIR 测试，波数范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>。乳液 TEM 表征：工作电压 200 kV。乳胶膜 SEM 表征：加速电压 10 kV。乳化剂表面张力测定：采用吊片法，以水为溶剂配制不同质量浓度的乳化剂水溶液进行测定。乳化剂及乳液黏度测试：采用黏度计测试乳液黏度。乳化剂发泡性能测试：将丙烯酸酯大分子乳化剂用水稀释成质量浓度为 10 g/L 的水溶液，充分振荡后，记录稳定后及 5 min 时的泡沫体积，同时，按公式 (1) 计算泡沫衰减率：

$$\alpha / \% = (V_0 - V_5) / V_0 \times 100 \quad (1)$$

式中：α 为 5 min 后泡沫衰减率，%；V<sub>0</sub> 为初始泡沫体积，mL；V<sub>5</sub> 为 5 min 后的泡沫体积，mL。

乳化剂荧光光谱分析：以饱和芘水溶液配制不同质量浓度的乳化剂溶液，发射光谱波长范围为 355~550 nm，激发波长为 345 nm，带宽 1.6 nm。乳化剂及乳液粒径测试：室温下，入射角为 90°。固含量测定：取少量乳液于锡纸上放至 120 °C 烘箱烘至恒重，按公式 (2) 计算固含量：

$$\text{固含量} / \% = (m_2 - m_0) / m_1 \times 100 \quad (2)$$

式中：m<sub>2</sub> 为烘干后乳胶膜和锡纸的总质量，g；m<sub>1</sub> 为烘干前乳液质量，g；m<sub>0</sub> 为锡纸质量，g。

乳液凝胶率测定：将滤渣在 120 °C 烘箱烘至恒重，按公式 (3) 计算凝胶率：

$$\text{凝胶率} / \% = M_1 / M_2 \times 100 \quad (3)$$

式中：M<sub>1</sub> 为烘干后凝胶质量，g；M<sub>2</sub> 为体系中总单体质量，g。

乳胶膜接触角测定：液滴大小为 5 μL，测 3 次取算数平均值。

乳胶膜 TGA 测试：N<sub>2</sub> 氛围，温度范围为 0~600 °C，升温速率为 10 °C/min。乳胶膜 DSC 测试：测试范围为 -50~150 °C，升温速率为 10 °C/min。乳胶膜力学性能测试：采用万能试验机测定，拉伸速率 100 mm/min。

乳液离心稳定性测试：取少量乳液置于离心管中，高速离心机设置转速 3000 r/min，离心 15 min，若未出现分层或沉淀，视为离心稳定性通过。乳液

及水性油墨储存稳定性测试: 将样品密封后, 室温放置, 观察出现分层或颜色变化的时间, 若 6 个月无变化, 视为储存稳定性通过。依据 GB/T 13217.4—2020 测定油墨的黏度。依据 GB/T 13217.7—2009 测定油墨附着牢度。依据 GB/T 7706—2008 进行耐摩擦性测试<sup>[15]</sup>。依据 GB/T 13217.8—2009 进行抗黏连效果测试。油墨耐水性测试: 使用湿棉布对油墨纸张往复擦拭, 记录露白次数<sup>[15]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳化剂的表征及性能分析

#### 2.1.1 FTIR 分析

丙烯酸酯大分子乳化剂及其聚合的水性丙烯酸酯乳胶膜的红外光谱图如图 1 所示。

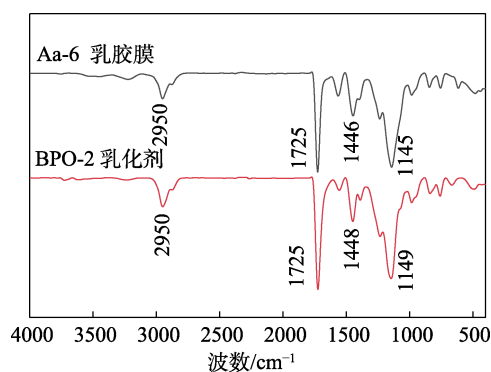


图 1 乳化剂及乳胶膜的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of emulsifier and latex film

由图 1 可见, 2950  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动吸收峰; 1725  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰; 1446、1448  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  的弯曲振动峰; 1145、1149  $\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动吸收峰, 并且在 1630  $\text{cm}^{-1}$  附近没有  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动吸收峰, 说明所有双键在聚合过程中反应完全。经 FTIR 结果表明, 所合成的乳化剂及乳胶膜结构符合预期结果。

#### 2.1.2 表面张力分析

BPO-1~BPO-5 的表面张力变化趋势如图 2 所示。

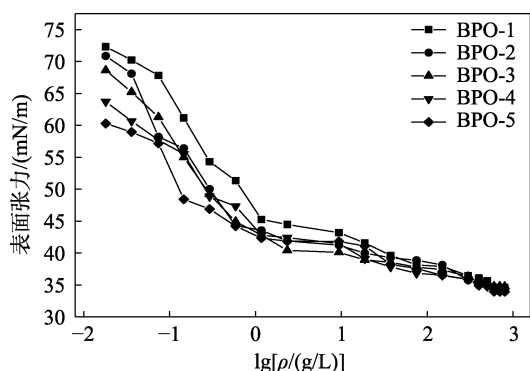


图 2 乳化剂表面张力的变化趋势

Fig. 2 Variation trend of surface tension of emulsifiers

由图 2 可见, 乳化剂水溶液表面张力随其质量浓度的增加而逐渐减小, 此过程中出现拐点, 拐点后的表面张力变化趋势减缓, 待其质量浓度增大到一定程度时, 表面张力基本不变, 此时拐点处的质量浓度即为临界胶束质量浓度 (CMC)。由图 2 可看出, BPO-3 乳化剂在  $\text{CMC}=2.34 \text{ g/L}$  时, 最低表面张力可达 40.43  $\text{mN/m}$ , 待其质量浓度降至 2.70  $\text{g/L}$  时, 表面张力变化趋于稳定。针对引发剂用量的变化, 整体表面张力先减小后有小幅增加。这是因为, 随着引发剂用量增加, 溶液中的自由基数量增加, 转化率增大, 可降低表面张力。随着引发剂用量的持续增大, 转化率达到一定程度后不再变化, 对表面张力的影响减小。

#### 2.1.3 黏度及泡沫性能分析

表 2 为 BPO-1~BPO-5 乳化剂的黏度及发泡稳泡性测试结果。乳化剂起泡性受表面张力、黏度等因素的影响, 表面张力低, 能够提高界面膜的弹性, 更容易起泡; 而体系黏度高, 起气时因需克服的黏滞阻力大, 反而使起泡性降低<sup>[16-17]</sup>。

表 2 乳化剂的黏度及泡沫性能

Table 2 Viscosity and foam properties of emulsifiers

样品	黏度/( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	$V_0/\text{mL}$	$V_3/\text{mL}$	$\alpha/\%$
BPO-1	8000	39	34	12.82
BPO-2	2300	43	37	13.95
BPO-3	1200	45	38	15.56
BPO-4	1150	43	35	18.60
BPO-5	750	44	31	29.55

随着 BPO 用量的增加, 样品的表面张力变化趋势为先减小后小幅度增加 (图 2), 表 2 中样品的初始泡沫体积先由 39  $\text{mL}$  增大至 45  $\text{mL}$  后小幅度减小, 此时表面张力的变化为主导因素。因 BPO-4 与 BPO-5 的表面张力相差不大, 而 BPO-4 的黏度略大于 BPO-5, 因此其起泡性略差于 BPO-5。通过增加体系黏度可以增强稳泡性<sup>[17]</sup>。而随着引发剂用量的减少, 聚合物相对分子质量增大, 黏度增大, 泡沫衰减率减小, 稳泡性增强, 泡沫衰减率最低可达 12.82%。

#### 2.1.4 聚集行为分析

荧光发射光谱法利用芘分子作为探针, 可探测芘分子周围因环境引起的荧光光谱强度变化。图 3 为不同质量浓度的 BPO-3 乳化剂荧光发射光谱。

由图 3 可见, 当 BPO-3 质量浓度较小时, 形成的胶束较少, 增溶进胶束的芘分子较少,  $I_3$  (代表芘探针在 385  $\text{nm}$  处的荧光强度) 较弱。随着 BPO-3 质量浓度的增加, 形成的胶束增多,  $I_3$  增强, 说明有更多的芘分子增溶到胶束内部<sup>[18]</sup>。

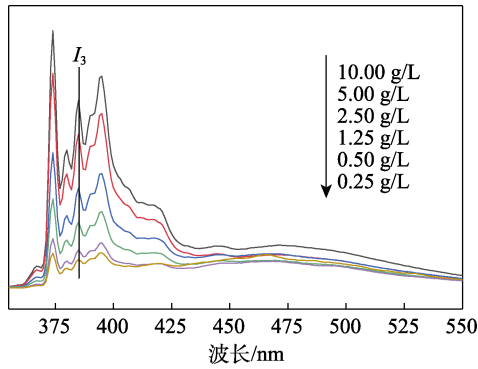


图 3 不同质量浓度 BPO-3 的荧光发射光谱

Fig. 3 Fluorescence emission spectra of BPO-3 with different mass concentrations

### 2.1.5 乳化剂粒径分析

图 4 为 BPO-1~BPO-5 的粒径分布图(其中 PDI 为聚合物分散性指数)。可以看出,引发剂用量较少(BPO-1、BPO-2)时,由于体系内所形成的自由基数目较少,单体的转化率较低,可以看出乳胶粒子分布并不均匀。随着引发剂用量的增加,单体转化率增大,BPO-3 平均粒径为 251.4 nm 且分布变均匀。当 BPO 用量增加到 5.57%时,反应充分且单体转化率高,使得 BPO-4 粒径变小。当 BPO 用量为 6.96%时,过多的引发剂导致自由基增长速率过快,会使得粒子集聚,BPO-5 粒径变小,分布再次不均匀<sup>[19]</sup>。综合分析,BPO-3 有较低的表面张力,粒径分布均匀且黏度适中,因此,后期合成聚丙烯酸酯无皂乳液的乳化剂选择 BPO-3。

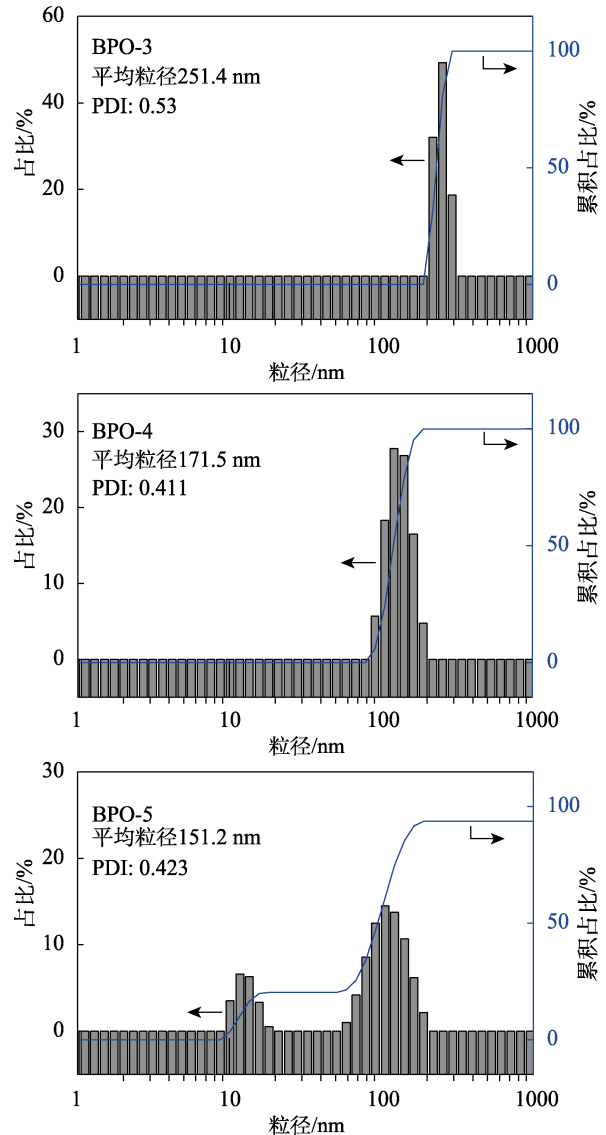


图 4 乳化剂胶束的粒径分布

Fig. 4 Size distribution of emulsifier micelles

## 2.2 丙烯酸添加量对乳液性能的影响

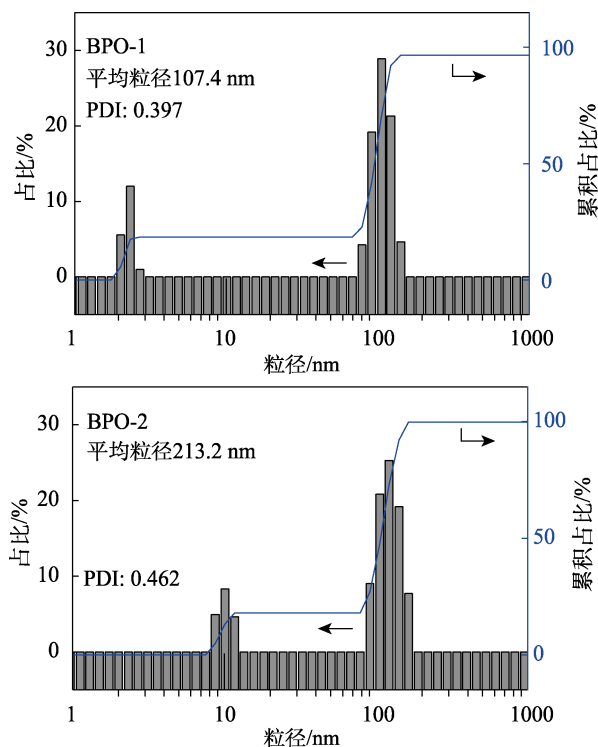
### 2.2.1 乳液稳定性分析

AA 作为一种亲水性单体,不仅能够抑制产生凝胶,同时还可以提高乳液聚合稳定性及储存稳定性<sup>[20]</sup>。聚丙烯酸酯无皂乳液基本性能如表 3 所示。所合成的丙烯酸酯乳液颜色偏白透蓝光,同时随着 AA 添加量的增加,乳液稳定性增加,但若添加量过高,使得黏度过大,不利于后期生产加工。

表 3 聚丙烯酸酯无皂乳液的基本性能

Table 3 Basic properties of polyacrylate soap-free emulsions

样品	乳液外观	固含量/ %	凝胶率/ %	黏度/ (mPa·s)	离心稳 定性	储存稳 定性
AA-2	乳白	43.80	0.30	5900	通过	通过
AA-4	乳白蓝光	44.23	0.22	6250	通过	通过
AA-6	乳白透蓝	45.45	0.12	6700	通过	通过
AA-8	乳白透蓝	45.94	0.16	8600	通过	通过
AA-10	乳白	44.40	0.26	>10000	通过	通过



2.2.2 乳液粒径分析

图 5 是不同 AA 添加量对乳液粒径的影响。乳液平均粒径随着 AA 添加量的增加呈现出先减小后增大的趋势。AA-2~AA-10 平均粒径分别为 130.8、125.5、122.2、106.6 和 134.9 nm。因为 AA 带有的-COOH 具有极强的亲水性, 会使得 AA 单体在粒子表面进行吸附共聚, 当-COOH 含量增多时, 乳液的亲水性增强, 有利于粒子在水中的分散, 从而达到减小粒径的目的。当 AA 添加量达到一定程度后 (AA-8), 继续增加 AA 添加量, 则会破坏体系亲水亲油平衡, 降低乳胶粒子稳定性, 粒径反而会增大。

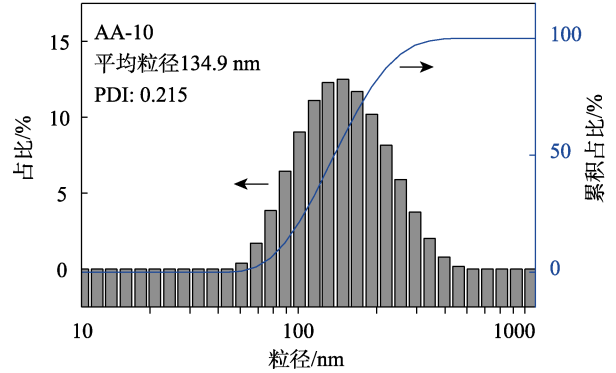
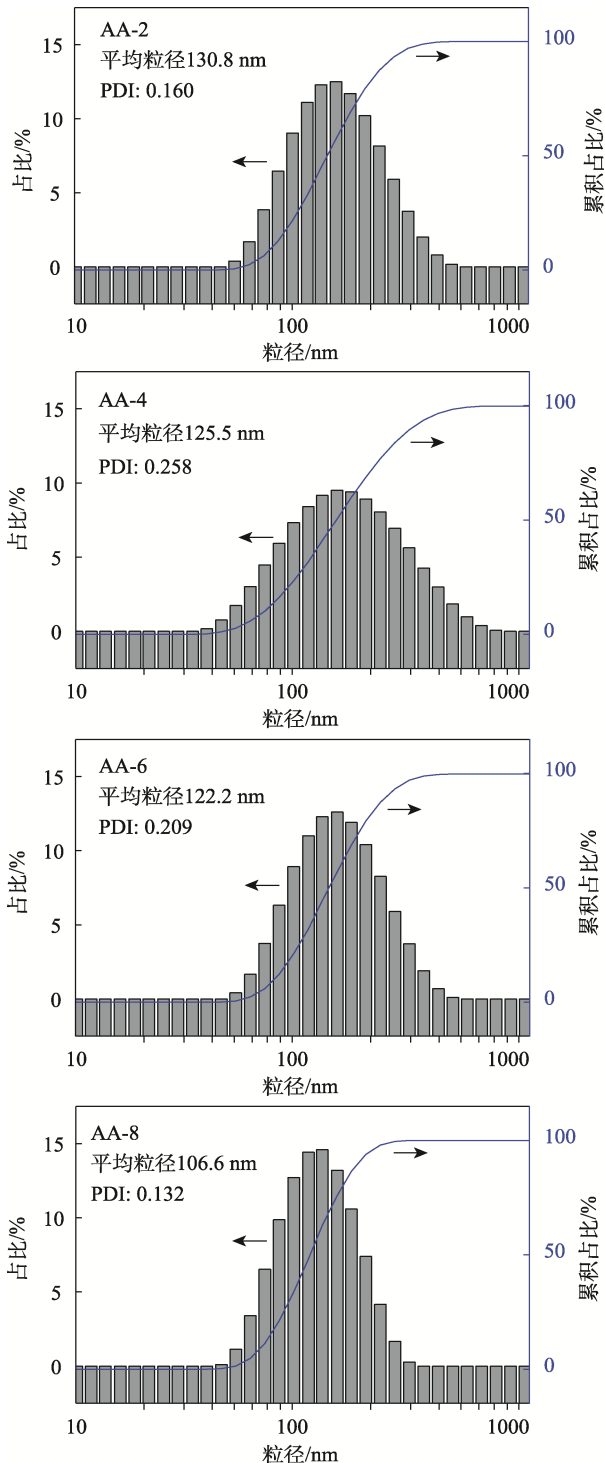


图 5 AA 添加量对乳液粒径及其分布的影响  
Fig. 5 Effect of AA addition on particle size and particle size distribution of emulsion

2.2.3 TEM 分析

图 6 为不同放大倍数下的 AA-6 乳液 TEM 图。可以看出, 乳液粒子大小较为均一, 因为粒子核层及壳层的电子云密度不同, 乳液粒子有较为明显的明暗边界, 粒子可呈现出较为规律的圆形核壳结构<sup>[21]</sup>。

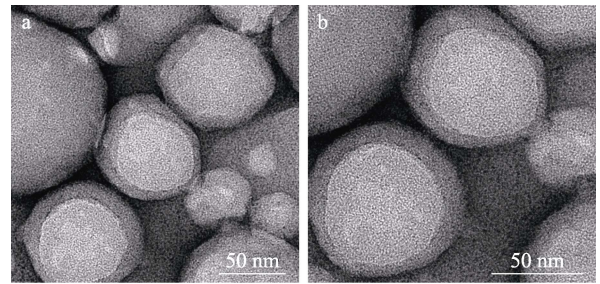


图 6 AA-6 乳液的 TEM 图  
Fig. 6 TEM images of AA-6 emulsion

2.2.4 乳胶膜亲水性分析

AA 添加量对乳胶膜亲水性的影响如图 7 所示。

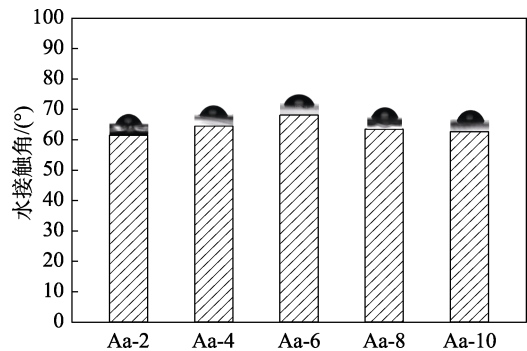


图 7 AA 添加量对乳胶膜亲水性的影响  
Fig. 7 Effect of AA addition on hydrophilicity of latex film

由图 7 可以看出, 乳胶膜水接触角在 60°~70° 之间, 属于亲水性材料。随着 AA 添加量的增加, 整体的水接触角变化呈现出先增大后减小的趋势, 当 AA 添加量为总单体质量的 1.00% (Aa-6) 时, 水接触角最高可达 68.14°。继续增加 AA 添加量 (Aa-8、Aa-10), 因其带有的亲水性基团增多, 亲



水性增强, 乳胶膜水接触角减小<sup>[20]</sup>。

### 2.2.5 乳胶膜力学性能分析

不同 AA 添加量的乳胶膜力学性能如图 8 所示。

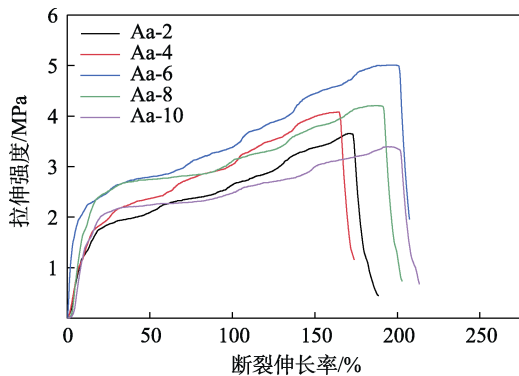


图 8 AA 添加量对乳胶膜力学性能的影响

Fig. 8 Effect of AA addition on mechanical property of latex film

AA 自身可聚合成线型分子, 加入后会产生交联反应使聚合物能形成网络结构, 产生缠结后可增加乳胶膜的力学性能。当 AA 添加量较少 (Aa-2、Aa-4) 时, 其拉伸强度较小, 分别为 3.65、4.08 MPa, 说明乳胶膜交联度不够, 弹性和柔性较差、脆性大; 当 AA 添加量为单体总质量的 1.00% 时 (Aa-6), 乳胶膜的拉伸强度可达到 5.00 MPa, 断裂伸长率可达 200%; 随着 AA 添加量的继续增加 (Aa-8、Aa-10), 交联度过高导致体系中凝胶团聚, 使得胶膜韧性减弱, 断裂伸长率也出现小幅度减小<sup>[22]</sup>。

### 2.2.6 TG 分析

图 9 为 Aa-6 的 TGA 及 DTG 变化曲线。

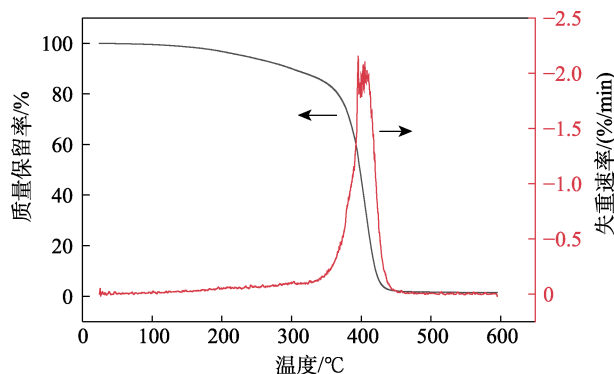


图 9 Aa-6 的 TGA 及 DTG 曲线

Fig. 9 TGA and DTG curves of Aa-6

乳胶膜在 230 °C 左右开始分解, 是由于水及其他小分子挥发所致<sup>[21]</sup>, 随后在 DTG 曲线中出现两个连续的尖峰: 第一阶段是聚合物主链上的自由基转化为更短的不饱和链段, 从而表现出失重; 第二阶段是链剥落反应<sup>[23]</sup>, C—C 键受热从主链中分解断裂, 在 400 °C 时达到最大热分解速率。随后分解速率减慢, 热失重逐渐达到平衡, 仅有灰分剩余。

### 2.2.7 DSC 分析

乳胶膜的 DSC 变化曲线如图 10 所示。依据前述实验数据分析结果, AA-6 乳液综合性能较好, 对其制备的乳胶膜进行 DSC 测试分析。因为核层和壳层的软硬单体配比相似, 热力学上壳及核层聚合物相容<sup>[24]</sup>, 测试结果只表现出一个玻璃化转变区间, 同时也说明所有单体均参与共聚合反应, 不存在单一聚合单体的均聚物。根据曲线分析, 乳胶膜玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为 18.5 °C。因为  $T_g$  对乳液成膜有直接影响, 过高的  $T_g$  会提高乳液的最低成膜温度, 导致在室温下成膜困难; 而  $T_g$  过低, 则乳液成膜后易高温返黏。此聚合物的  $T_g$  较为适宜。

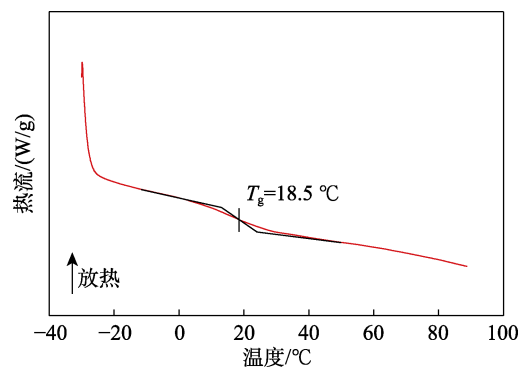


图 10 Aa-6 的 DSC 曲线

Fig. 10 DSC curve of Aa-6

### 2.2.8 SEM 分析

图 11 为液氮脆断的乳胶膜断裂面的表观形貌。

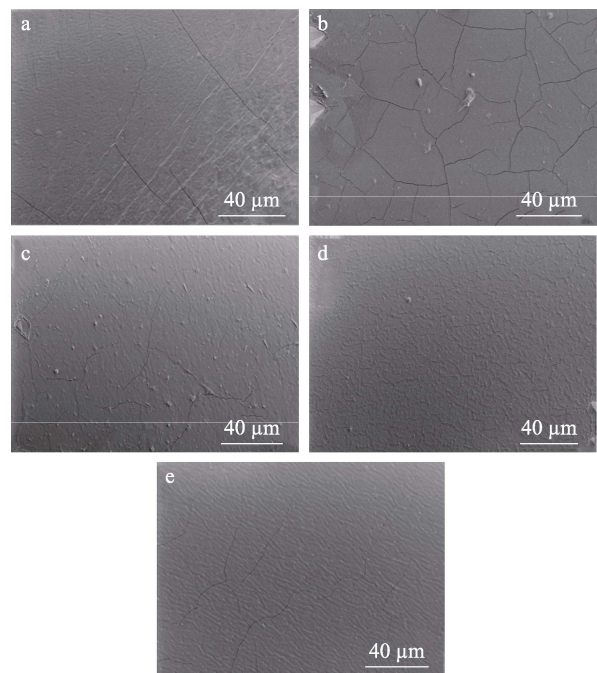


图 11 Aa-2 (a)、Aa-4 (b)、Aa-6 (c)、Aa-8 (d) 和 Aa-10 (e) 的断裂面 SEM 图

Fig. 11 Fracture surface SEM images of Aa-2 (a), Aa-4 (b), Aa-6 (c), Aa-8 (d) and Aa-10 (e)

图 11a、b 分别是 AA 添加量为总单体质量的 0.30% 和 0.70% 时乳胶膜的断面, 两者皆有光滑表面或带有轻微的河床层积状或出现较多的裂纹, 断面结果表明, 在 AA 添加量较少时, 其乳胶膜的脆性大。随着 AA 添加量增加为总单体质量的 1.00% 时 (图 11c), 表面粗糙度增加, 交联密度增加。当 AA 添加量为总单体质量的 1.30% (图 11d) 时, 乳胶膜断面起皮凸起较多有大量且密集的裂纹; 当 AA 添加量为总单体质量的 1.60% (图 11e) 时, 乳胶膜表面出现褶皱, 纹理明显, 可能是丙烯酸添加量多, 乳胶膜体系不均一, 造成了一定程度上的团聚凝胶。

### 2.3 水性油墨性能分析

将聚丙烯酸酯无皂乳液配制成油墨后测试其附着力、耐摩擦等应用性能, 结果如图 12、表 4 所示。

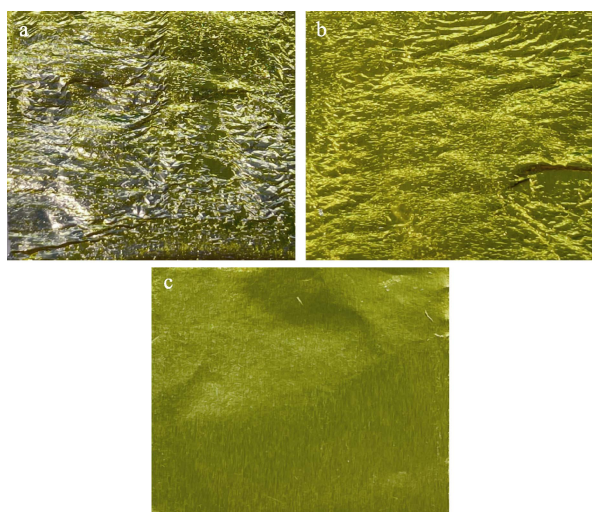


图 12 A-2 (a)、A-6 (b) 附着力测试及 A-6 抗黏连 2 h 后表面情况 (c)

Fig. 12 Adhesion test of A-2 (a) and A-6 (b), as well as surface condition of A-6 anti-adhesion after 2 h (c)

表 4 聚丙烯酸酯无皂乳液油墨应用性能测试

Table 4 Application performance test of polyacrylate soap-free emulsion ink

样品	储存稳定性	黏度/(mPa·s)	附着牢固度/%	耐摩擦性/级	耐水性/次	抗黏连性
A-2	通过	22.24	78.26	4.0	35	不掉色
A-4	通过	22.48	81.81	4.5	42	不掉色
A-6	通过	23.79	90.75	4.5	50	不掉色
A-8	通过	25.86	90.75	4.5	50	不掉色
A-10	通过	26.24	87.84	4.5	48	不掉色

由表 4 可以看出, 所制备的水性油墨储存稳定性好, 耐摩擦性能达到 4.5 级。因 AA 添加量的增加, 体系内氢键作用加强, 黏度逐渐增大。将 AA 的极性基团引入到聚合物中, 可增加油墨涂层与基材间的附着力, AA 用量多, 附着力增强<sup>[25]</sup>。若 AA

用量过大, 交联结构过于密集, 附着力反而降低 (图 12a、b)。抗黏连效果如图 12c 所示, 经过测试后, 油墨涂层表面无破损。由表 4 可见, 样品 A-6 的黏度适中, 为 23.79 mPa·s, 附着牢度为 90.75%, 耐摩擦性等级为 4.5 级, 综合应用性能较好。

选用某款国产市售水性乳液与合成的 AA-6 乳液同时采用表 1 的油墨配方配制成水性油墨, 进行水性油墨性能对比, 耐水性测试结果如图 13 所示, 水性油墨性能对比列于表 5。

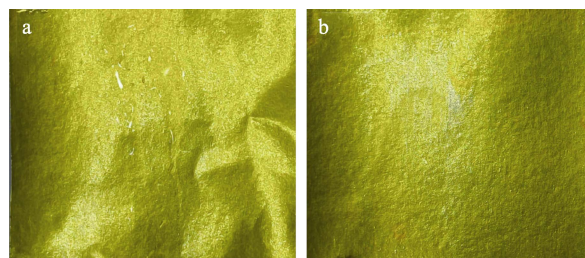


图 13 市售乳液 (a) 和自制 AA-6 乳液 (b) 所制水性油墨的耐水性

Fig. 13 Water resistance of commercially available emulsion (a) and homemade emulsion (b) ink

表 5 市售样品与制备样品水性油墨性能

Table 5 Properties of commercially available water-based ink and prepared sample

样品	黏度/(mPa·s)	附着牢度/%	耐摩擦性/级	耐水性/次
市售	24.03	83.56	4.5	50
A-6	23.79	90.75	4.5	50

由图 13 可见, 市售乳液 (图 13a) 与样品 A-6 (图 13b) 经过 50 次湿摩擦后, 涂层均未脱落, 说明所制备的聚丙烯酸酯乳液具有较高的交联密度, 使涂层获得良好的耐水性, 符合油墨印刷要求。同时通过表 5 对比其他测试结果, 所制备样品的附着牢度略优于市售水性乳液。

## 3 结论

(1) 通过调整引发剂 BPO 用量制得一系列水性丙烯酸酯大分子乳化剂; 采用乳液聚合法, 通过控制功能单体 AA 添加量制得聚丙烯酸酯无皂乳液。

(2) 在 BPO 添加量为总单体质量的 4.18% 时, 制备的丙烯酸酯大分子乳化剂粒径均一, 发泡稳泡性好, 表面张力最低, 为 40.43 mN/m; 当 AA 添加量为总单体质量的 1.00% 时, 制备的聚丙烯酸酯无皂乳液平均粒径为 122.2 nm, 制备的乳胶膜拉伸强度为 5.00 MPa, 断裂伸长率 200%,  $T_g$  为 18.5 °C, 能够通过 TEM 观察到较为均一的核壳结构。

(3) 所制备的聚丙烯酸酯无皂乳液应用在水性油墨上, 水性油墨的附着牢度最高可达 90.75%, 耐

摩擦性为 4.5 级,耐水性达标,且具有一定的抗黏连效果。后期可对乳液进行深入研究,将有望实现工业化生产,为油墨行业的发展提供更实用的策略。

#### 参考文献:

- [1] LIU L L (刘浪浪), LAI Y D (来耀东), GUO W (郭雯), *et al.* Study on the influencing factors of synthesis of new water-based acrylic core-shell dispersion[J]. *China Coatings (中国涂料)*, 2023, 38(3): 32-36, 63.
- [2] CHEN X, XUE C X, PI P H, *et al.* Preparation and characterization of ambient-temperature self-crosslinkable water-soluble acrylic resin for PE film ink[J]. *Journal of Coatings Technology & Research*, 2015, 13(1): 1-8.
- [3] PENG P P (彭盼盼), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Research progress of modified acrylic resin[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials (化学推进剂与高分子材料)*, 2019, 173: 10-15.
- [4] HUANG W T (黄文涛). Used in flexible printing water-based ink and the synthesis and research of the acrylic resin[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2013.
- [5] GONG Y, SHAO T, CHEN X, *et al.* Silicone acrylate dispersion based on semi-continuous seed emulsion polymerization using polymerizable emulsifiers[J]. *Chemical Papers*, 2020, 74: 2875-2882.
- [6] LIU J, XIA F, GUO L, *et al.* Ambient crosslinking latex binders: Effects of alkali-soluble resin dosage on ethanol resistance, adhesion and crosslinking reaction[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 671: 131568.
- [7] ZHU Z, LI R, ZHANG C, *et al.* Preparation and properties of high solid content and low viscosity waterborne polyurethane-acrylate emulsion with a reactive emulsifier[J]. *Polymers*, 2018, 10(2): 154.
- [8] LIU J (刘锦), ZHENG Z H (郑朝晖), DING X B (丁小斌), *et al.* Synthesis of alkali-soluble random copolymer surfactant and its application in emulsion polymerization[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2005, 36(1): 149-152.
- [9] GONG Y, SHAO T, CHEN L. Preparation and characterization of fluorine-containing soap-free acrylic emulsion[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2020, 50(1): 41-47.
- [10] MA Z J (马智俊), WANG M L (王木立), ZHANG D Y (张东阳), *et al.* Synthesis and application of polymer emulsifier[J]. *Shanghai Coatings (上海涂料)*, 2019, 57(1): 15-19.
- [11] ZHENG X M (郑绪敏), YUAN Y E (袁宜恩), JI Y X (季永新). Preparation of waterborne ink emulsion with high pigment dispersion by RAFT polymerization[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1699-1704.
- [12] FANG H Z (方泓钊), HOU Y J (侯有军), LIANG T X (梁天祥), *et al.* The latest research progress of soap-free emulsion polymerization[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2011, 31(S1): 15-18.
- [13] ZHANG Z Q (张泽琪). Preparation and properties of polyacrylate emulsion by macromolecular emulsifier[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2019.
- [14] CHEN Y M (陈永明). Effect of reactive emulsifier on properties of acrylate emulsion and ink[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2022.
- [15] YAN S (闫淑). Study on resistance of flexographic printing ink to thin film[J]. *Printing and Digital Media Technology Study (印刷与数字媒体技术研究)*, 2021, (4): 147-155.
- [16] TYOWUA A T, BINKS B P. Growing a particle-stabilized aqueous foam[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 561: 127-135.
- [17] FAN Z X (樊泽霞), LI Y Y (李玉英), DING C C (丁长灿), *et al.* Study of the effect of polymers on foam stability[J]. *Special Oil & Gas Reservoirs (特种油气藏)*, 2013, 20(6): 102-104, 146-147.
- [18] WANG H H (王海花), ZHANG T (张婷), LI X R (李小瑞), *et al.* Synthesis and solution properties of cationic polyurethane surfactants modified by organosilicon[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学学报)*, 2017, 35(1): 79-84, 101.
- [19] ZHU Q M (朱清梅), LIANG M (梁猛), ZHANG X Z (张小舟), *et al.* MMA-ST copolymerized beads were prepared by using polyvinyl alcohol as dispersant[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2016, 44(4): 8-11.
- [20] SUN D X (孙道兴), YU Y Q (于跃芹), LI F (李芳). Study on core-shell emulsion polymerization process[J]. *Shanghai Coatings (上海涂料)*, 2005, 43(11): 4.
- [21] ZHANG Q (张倩), SHEN Y D (沈一丁), YANG K (杨凯), *et al.* Synthesis and properties of self-crosslinking acrylic resin emulsion for color paper[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(1): 192-199, 211.
- [22] LI Q (李秋). Synthesis and properties of silicone acrylate emulsion with core-shell structure[D]. Chongqing: Chongqing University (重庆大学), 2006.
- [23] CHEN J H (陈镜泓), LI C R (李传儒). Thermal analysis and its application[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 1985: 142-143.
- [24] WANG W X (王卫宪), PI P H (皮丕辉), WEN X F (文秀芳), *et al.* Synthesis and characterization of low temperature self-crosslinking acrylic emulsion for PE/PP film ink[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(7): 907-910, 922.
- [25] MAO H P (毛宏萍). Study on the synthesis of polyacrylate used in water-based ink[J]. *Papermaking Equipment and Materials (造纸装备及材料)*, 2023, 52(1): 65-68.
- [30] YAO B, LI C X, YANG F, *et al.* Structural properties of gelled Changqing waxy crude oil benefitted with nanocomposite pour point depressant[J]. *Fuel*, 2016, 184(15): 544-554.
- [31] CAO J C, LIU L, LIU C, *et al.* Phase transition mechanisms of paraffin in waxy crude oil in the absence and presence of pour point depressant[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 345: 1-12.
- [32] EKE W I, KYEI S K, JOSEPH A, *et al.* Effect of bio-based flow improver on the microscopic and low temperature flow properties of waxy crude oil[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2021, 11: 711-724.
- [33] ZHANG Z X (张在孝), HUANG Q Y (黄启玉), ZHANG X (张汛), *et al.* Simulation analysis of crude oil wax deposition patterns in submarine pipelines of Liuhua 16-2 oilfield[J]. *China Offshore Oil and Gas (中国海上油气)*, 2020, 32(6): 172-178.
- [34] GAO X D (高雪冬), WANG C (王聪), ZHANG X (张汛), *et al.* Research progress on the properties of wax deposits in waxy crude oil pipelines[J]. *Oil and Gas Storage and Transportation (油气储运)*, 2021, 40(6): 619-628.
- [35] CHI Y D, DARABOINA N, SARICA C. Effect of the flow field on the wax deposition and performance of wax inhibitors: Cold finger and flow loop testing[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(5): 4915-4924.

(上接第 910 页)

- [25] GUO L P, XU X, LEI Y, *et al.* Study on the viscoelastic-thixotropic characteristics of waxy crude oil based on stress loading[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 208(Part A): 109159.
- [26] SOUAS F, SAFRI A, BENMOUNAH A. A review on the rheology of heavy crude oil for pipeline transportation[J]. *Petroleum Research*, 2021, 6(2): 116-136.
- [27] LIU G (刘刚), FU W N (付伟娜), TENG H X (滕厚兴), *et al.* The effect of rheometer response characteristics on the yield stress test results of waxy crude oil[J]. *Oil and Gas Storage and Transportation (油气储运)*, 2017, 36(4): 403-408.
- [28] LI H Y (李鸿英), HUANG Q Y (黄启玉), ZHANG F (张帆), *et al.* Determination of wax content in crude oil by differential scanning calorimetry[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science) (中国石油大学学报: 自然科学版)*, 2003, 27(1): 60-62, 66-5.
- [29] LUO X W (罗晓雯), ZHENG H P (郑和平), ZOU Y X (邹永鑫), *et al.* Preparation and performance evaluation of nano montmorillonite composite pour point depressant[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2364-2370.