

文章编号: 1005-8893(2000)04-0011-04

室温交联丙烯酸酯核壳乳胶的合成及成膜性能^{*}

张东亮¹, 张新兵¹, 俞进见²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 以丙烯酸为功能性单体, 采用种子聚合合成了乳胶料表层富集羧基的室温交联核壳复合乳液。着重研究了软硬单体配比、丙烯酸不同的加料方式、壳层乳化剂以及交联剂醋酸锌的用量对乳液性能的影响, 并取得了丙烯酸加入方式影响核壳乳胶表层羧基分布及碱增稠的规律以及生产这类室温交联核壳乳液的优化工艺条件。

关键词: 丙烯酸酯核壳乳液; 羧基分布; 碱增稠; 室温交联

中图分类号: TQ 316.3

文献标识码: A

聚丙烯酸酯乳胶是八十年代以来我国发展最快产品开发极为活跃的一种聚合物乳胶。主要有以丙烯酸酯类与甲基丙烯酸酯共聚的纯丙共聚乳胶以及加入苯乙烯等其它单体进行共聚的苯丙共聚乳胶。这种乳液原料来源广泛, 易制备, 并且粘接性能良好, 所成胶膜耐水性, 耐碱性, 耐光性, 耐老化及保色性能好, 因而被广泛用于包装、涂料、建筑、纺织以及皮革等各项各业^[1,2]。其中, 又以节能型低温及常温固化的离子交联型乳液及自交联型乳液的研究一直受人们关注^[2~6]。然而这类可交联乳液大多以普通聚合法制成的乳胶粒内外组成无梯度变化的典型均相胶粒。它们仍存在不少问题, 如成膜温度高, 冬季涂膜发脆, 夏季回粘严重, 涂膜及机械强度不够高, 抗沾污性及抗回粘性不佳。为此, 一些学者或通过引入功能单体^[3], 或通过无皂聚合^[7]以及核壳乳液聚合^[8]等手段对聚丙烯酸酯类乳胶进行改性。然而, 这些与丙烯酸酯类乳液实际应用越来越高的要求相比, 尤其国内与国外高性能及专用性强的优质产品比较, 仍有相当大的差距。

本研究通过粒子设计, 采用核壳乳液聚合工艺, 以玻璃化温度(T_g)高的硬单体为核, T_g 低的软单体为壳, 并引入一些微量功能性单体, 按特

定加入方式, 使羧基等功能基团更多地分布在乳胶粒子表面, 既改善乳液流变性和化学稳定性, 且易碱增稠, 又可使富集在胶粒表面的羧基更好地与金属离子发生有效交联, 以期合成出成本低, 可单组成包装, 综合性能优良的室温交联核壳乳胶。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲基丙烯酸酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)及苯乙烯(St)均经减压蒸馏后使用; 过硫酸酸钾(KPS)、十二烷基硫酸钠(SDS)、OP-10、醋酸锌($ZnAc_2$)氨水等均为化学纯试剂。

1.2 核壳乳胶的制备

种子制备: 在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、滴液漏斗的四口烧瓶中加入引发剂及部分由单体、去离子水、乳化剂等组成的核预乳化液, 通入 N_2 保护, 搅拌升温至 $80^\circ C$, 开始反应, 当乳液出现蓝光时, 再从漏斗中滴加剩余的核预乳化液, 滴加完毕后, 保温1 h, 即得到种子乳液。

^{*} 收稿日期: 2000-09-02

作者简介: 张东亮(1965-), 男, 江苏常州人, 硕士, 主要从事精细高分子合成工艺等方面的科研与教学工作; 2 本院化学工程系98届毕业生。

壳的制备：种子乳液保温 1 h 后，补加引发剂，然后缓慢地以一定滴加速度滴入由壳单体、水、乳化剂等组成的壳乳化液，全部滴加完后，保温回流 1 h，冷却出料。

1.3 核壳复合乳液性能测试

(1) 粘度的测定，用 25% 氨水将乳液调至 $\text{pH}=8$ ，室温下放置 30 min，用 NDJ-79 型旋转粘度计于 30 °C 下测定粘度。(2) 乳胶粒径采用光散射法进行测定^[1]。(3) 乳液粘接强度的测定，在铝片上用乳液均匀涂胶两次，铝片规格为 60 mm × 20 mm × 2 mm，涂胶面积为 15 mm × 20 mm，晾晒稍干后，对合粘接面，室温固化 7 天，在 XL-250A 型拉力机上测试。(4) 乳胶膜丙酮抽提残余率，将乳液置于玻璃模框中，室温下自然干燥，准确称取一定量的胶膜，在索氏抽提器内，用丙酮作溶剂，萃取 5 h，残余物烘干后占原胶膜的重量百分数。(5) 红外光谱分析，在日本岛津 IR-460 型红外光谱仪上对乳液交联前后成膜的结构进行红外分析。

2 结果与讨论

2.1 软硬单体配比的影响

软硬单体比例对涂膜性能影响很大。St、MMA 为硬单体，赋予涂膜硬度与抗张强度；BA 为软单体，起内增塑作用，给予涂膜附着力与柔顺性，我们固定其它条件，以 MMA 为核单体，BA 为壳单体，考察软硬单体比对乳胶成膜性能的影响，结果列于表 1。

表 1 软硬单体比对成膜性能的影响

实验号	BA/MMA	硬度	成膜性能
6	1.50:1.00	3B	膜光亮透明、较软、略发粘
7	1.25:1.00	2B	膜光亮透明、有韧性
8	1.00:1.00	H	膜透明、光亮、硬、轻微裂纹
9	1.00:1.25	2H	成膜性差、膜龟裂
10	1.00:1.50	—	不能连续成膜

由表 1 可见：随组分中硬单体比例增大，涂膜的硬度逐渐增大，成膜性逐渐变差，当硬软单体比为 1.25:1.00 时，涂膜干燥后出现龟裂，而硬软比为 1.50:1.00 时，共聚物 T_g 大大高于室温，乳胶粒子不能聚集融合成膜而成粉状，完全失去室温成膜能力。随着 BA 在组分中所占比例增大，涂膜软化发粘，极易划伤和污染，本体系中，软硬单体最

佳配比为 1.50:1.00~1.00:1.00。

2.2 丙烯酸加料方式对碱增稠（羧基分布）的影响

为合成乳胶粒表层富含羧基的聚丙烯酸酯乳液，我们较详细地研究丙烯酸不同的加料方式对乳胶粒羧基分布的影响。根据 K. L. Hoy 的羧基乳液碱增稠模型^[9]，处于胶粒表面羧基，与碱中和，羧基电离而诱导出带电荷的 $-\text{COO}^-$ ，界面相互排斥而伸展成直线状，形成伸展层，使得粘度提高，而那些被包埋在粒子内部的羧基不易与碱中和形成伸展层，对碱增稠几乎无贡献。因此，乳液碱增稠程度可以相对表征乳胶粒表层羧基的含量。表 2 及表 3 列出了 AA 不同加料方式所得乳液碱增稠前后的粘度。

表 2 丙烯酸加入水相参与种子聚合分数的影响

实验号	丙烯酸加入方式		乳液初	乳液碱增
	参与种子聚合分数	参与壳单体滴加分数	始粘度	稠后粘度
11	1.0	0	4.1	44.0
12	0.8	0.2	4.0	38.3
13	0.6	0.4	4.3	27.0
7	0.4	0.6	4.0	22.1
14	0.2	0.8	5.1	19.8

表 3 丙烯酸加入时间对碱增稠的影响

实验号	丙烯酸加入方式		乳液初	乳液碱增
	参与种子聚合分数	壳单体滴加时间	始粘度	稠后的粘度
		前 1 h 后 1 h	(CP)	度 (CP)
11	1.0		4.1	44.0
15	0.4	0.6	3.8	34.8
16	0.4	0.6	3.5	27.0
7	0.4	0.3 0.3	4.0	22.1
17	0	1.0	4.5	25.3

表 2 及表 3 数据可见，AA 不同加入方式所得聚合物乳液初始粘度基本相差不大，然而碱增稠后粘度相差很大。当功能单体 AA 全部加入水相参与种子聚合，增稠效果最好，且随参与种子聚合分数的减少以及参与壳层分数的增加和滴加时间的推迟，碱增稠效果迅速下降，而 AA 均匀全过程滴加的增稠效果最低。11 号样 AA 全部参与种子聚合，所成核分子链中 AA 含量较其它试样大，最后所得乳胶粒子呈翻转核壳结构，亲水性强的聚合物扩散出来形成壳，这使壳层表面的羧基单元含量最多，自然碱增稠粘度最大。12 到 14 号样，参与种子聚合的 AA 含量均比 11 号少，余下的 AA 在种核近完成时滴加，这时壳中含部分 AA 单元，当发生相逆转后，新壳层中 AA 单元比 11 号少，增稠粘度也就低于 11 号试样。表 3 中 16 及 17 号样，AA 最

后 1 小时滴加, AA 主要增长到壳层, 但 AA 亲水性很大, 还有相当多 AA 未能扩散进入乳胶粒中, 在水相中聚合, 形成 AA 低聚物, 这对碱增稠几乎无贡献, 故增稠效果都低于 15 号样。

表 3 数据还可见: 7 号样 AA 是全过程基本均匀滴加与 MAA 和 BA 共聚, 羧基单元在乳胶粒中也呈现均匀分布, 被埋入粒子内部的羧基最多, 故增稠后粘度最低。

2.3 壳层乳化剂用量的影响

在核壳乳液聚合过程中, 乳化剂是影响乳液稳定性和控制新粒子生成的最主要因素, 也是核壳乳液聚合成败关键。我们固定其它条件, 着重考察壳层乳化剂用量对核壳乳液性能的影响, 结果如图 1。

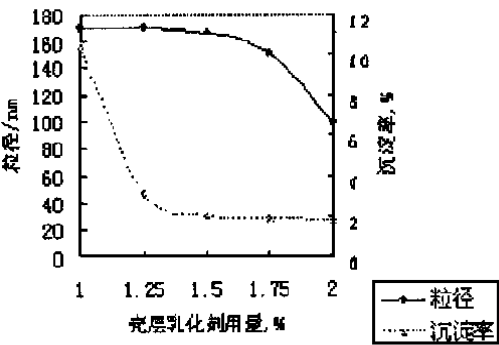


图 1 壳层乳化剂用量对乳液粒径的影响

图 1 结果表明: 当壳层乳化剂用量小于 1.5%, 随着其用量增大, 粒径下降幅度很大。这是由于壳层乳化剂用量过大, 易产生粒径小的新粒子, 导致产物平均粒径变小, 而乳化剂用量小于 1.5%, 壳单体不易形成新粒子, 仅包在已形成的种核周围继续反应, 使胶粒增大, 最终核壳粒径基本恒定。但壳层乳化剂用量也不宜过少, 否则, 乳液稳定性变差, 沉淀率增多。壳层乳化剂适宜用量为 1.25~1.5%。

2.4 交联剂 ZnAc₂ 用量对核壳乳液室温交联的影响

核壳乳液在使用前, 一般用氨水中和至偏碱性, 核壳粒子表层均处于离子状态, 在成膜过程中, 随着氨的挥发和 ZnAc₂ 交联剂的加入, 室温下羧基与金属 Zn²⁺ 键合, 随着水分挥发, 乳胶粒子由彼此分离状态变成密集融结成膜, 并且融接界面处发生螯合交联, 使胶膜强度, 耐水, 耐候和耐溶剂, 耐沾污性等得到提高。图 2 为用不同用量的

ZnAc₂ 交联所得胶液的粘接强度和胶膜的丙酮抽提残留率。

图 2 数据可见: 随着 Zn²⁺/COO⁻ 比例的增加, 涂膜丙酮抽提残留率 (交联程度) 随之增大, 而粘接强度先随之增大到一定值后, 又呈下降趋势, 这说明 Zn²⁺ 用量过大, 胶膜交联过度而过硬变脆, 此外, Zn²⁺ 用量过大, 还会使乳液稳定性大大下降, 甚至破乳, 用量过少, 又达不到改性目的。交联剂 ZnAc₂ 用量为 AA 的 15%~20%, 乳液仍有较好的稳定性, 说明室温交联所需 ZnAc₂ 用量较少, 对乳液稳定性未造成明显影响。

由表 4 列出乳液经 80℃ 热处理 24 小时与室温固化 7 天后粘接强度, 可见热处理能提高乳液交联强度。另外采用核壳聚合工艺, 并以特定的 AA 加入方式所得乳液与 ZnAc₂ 交联后强度明显高于非核壳普通乳液交联的强度。

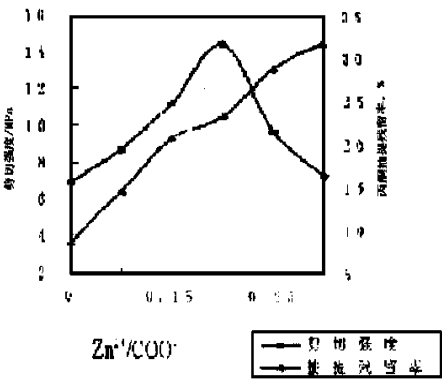


图 2 交联剂用量对涂膜性能的影响

表 4 热处理对涂膜性能的影响

实验号	Zn ²⁺ /COO ⁻	粘接强度/M Pa	
		室温固化 7 天	80℃固化 24 h
33	1.20	14.41	20.34
36 ¹⁾	0.20	11.30	15.85
37 ²⁾	0.20	6.84	8.70

1) 为苯丙核壳乳液, 2) 为混合加料非核壳乳液, 其它均为纯丙核壳乳液。

2.5 核壳乳液与 ZnAc₂ 交联后红外峰变化

将核壳乳液加 ZnAc₂ 的交联膜与未加 ZnAc₂ 的非交联膜进行红外光谱分析可见: 在 1200 cm⁻¹ 和 1600 cm⁻¹ 处交联膜与非交联膜的峰形与峰位置都有不同。非交联膜 1171 cm⁻¹ 和 1240 cm⁻¹ 外呈两个尖峰而交联膜则呈宽峰。在 1700 cm⁻¹~1800 cm⁻¹ 之间峰也变宽, 这是因为羧基交联后基团变大影响了邻近羧基的缘故。

3 结 论

(1) 以 MMA、St 为核, BA 为壳, AA 为功能单体, 软硬单体配比为 1.5 :1 ~ 1 :1, 壳层乳化剂用量 1.25% ~ 1.5%, AA 以特定加入方式, 可合成成膜温度低, 乳胶粒表层富集羧基的核壳复合乳液。(2) 这种表层富集羧基的核壳乳液能更有效地与交联剂 $ZnAc_2$ 发生交联。加入 AA 量的 15% ~ 20% 的交联剂, 能制得涂膜强度, 耐溶剂以及稳定性等综合性能优良, 且成本较低的室温交联聚丙烯酸核壳复合乳液。(3) 功能单体 AA 不同的加入方式对乳胶粒羧基分布及乳液碱增稠影响很大。在本实验体系中, AA 全部加入水相参与种子聚合, 碱增稠粘度最大, 胶粒表层羧基最多, 且随参与种子聚合分数减少以及参与壳层分数增加和 AA 滴加时间的推迟, 碱增稠粘度和表层羧基含量迅速下降, 当 AA 均匀全过程滴加时, 羧基分布均匀, 被包埋羧基最多, 碱增稠粘度最低。

参考文献:

- [1] 曹同玉, 刘庆普, 胡鑫生. 聚合物乳液合成原理性能及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997, 536.
- [2] 管蓉, 艾照全, 熊传溪, 等. BA—MMA 的共聚乳液胶粘剂 [J]. 粘接, 1997, 18 (4): 16—18.
- [3] Michael O J, Richard G T. Crosslinked Acid—functional Acrylic Polymers and Their Manufacture and Use in Aqueous Coating [P]. EP: 0373918, 1992—06—20.
- [4] 西田博信, 小崎胜生, 林孝司. Low—temperature—curable Water—thinned Coating Compositious [P]. JP: 04325583, 1992—11—13.
- [5] 徐祖顺, 路国红, 程时远, 等. 自交联型丙烯酸酯共聚物乳液的研究 [J]. 应用化学, 1994, 11 (4): 58—61.
- [6] 林秀英, 詹蟾龙, 孙以实. 室温交联聚丙烯酸涂料的研究 [J]. 涂料工业, 1991 (6): 1—6.
- [7] 张茂根, 翁志学, 黄志明, 等. 无皂聚合物乳液制备方法及应用 [J]. 涂料工业, 1997 (6): 35: 36.
- [8] 曾钊, 龙复. 核/壳型复合乳液的制备工艺定量研究初探 [J]. 涂料工业, 1995 (4): 6—79.
- [9] Hoy K L. Effect of Reaction Pathway on Emulsion Polymer Structure [J]. J Coat Technol, 1979, 51 (651): 27—41.

Synthesis and Film Properties of the Crosslinkable Acrylate Core—Shell Latex under Room Temperature

ZHANG Dong—liang¹, ZHANG Xin—bing¹, YU Jin—jian²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Acrylate core—shell latex with high concentration of carboxyl group on the surface of particles and capable of ionic—crosslinking under room temperature was synthesized by using acrylic acid as functional monomer and use of seed polymerization. The effects of ratio of hard and soft monomers, different feed methods of acrylic acid, amount of shell emulsifiers and crosslink agent $ZnAc_2$ on the emulsion properties have been studied. The law that different feed methods of AA affect the distribution of carboxyl group on the surface of core—shell particle and alkali—thickening nature and the optimum polymerization technology preparing this kind of composite latex have been obtained.

Key words: acrylate core—shell latex; distribution of carboxyl group; alkali—thickening; ionic—crosslinking under room temperature