

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.002

交联剂含量对核壳型聚丙烯酸酯乳液及胶膜性能的影响^{*}

宋晓丽¹, 陈莹¹, 许玉芝¹, 王春鹏^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要:以三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)为交联单体,采用半连续种子乳液聚合法,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)为主要单体合成了核壳型聚丙烯酸酯乳液,研究了核层 TMPTMA 含量对乳液及胶膜性能的影响。结果表明,在一定范围内,随着核层 TMPTMA 含量的增加,乳胶粒子的平均粒径减小,凝聚率增大;胶膜的拉伸强度及断裂伸长率均增大,与水的接触角变小;在反应条件、单体种类及配比相同的情况下,核壳型丙烯酸酯乳胶膜比非核壳型乳胶膜的杨氏模量及拉伸强度明显变大。

关键词:交联剂; 丙烯酸酯乳液; 胶膜; 性能

中图分类号: TQ331.4+7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0005-04

Effects of Cross-Linking Agent Content on Core-Shell Polyacrylate Emulsion and Film

Song Xiaoli¹, Chen Ying¹, Xu Yuzhi¹, Wang Chunpeng^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, Chinese Academy of Forestry, National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, State Forestry Administration; Key Lab of Biomass Energy and Material of Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Chinese Academy of Forestry, New Technology Laboratory of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: With trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) as cross-linking agent of core, polyacrylate emulsion with core-shell structure was prepared by semi-continuous seed emulsion copolymerization using butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA) as main monomers. The effects of TMPTMA content of core on properties of polyacrylate emulsion and film were studied. The results show that in a certain range, with increasing of TMPTMA content of core, average particles size of polyacrylate emulsion became smaller and the gel increase. The tensile strength and breaking elongation of film are increased with TMPTMA content increasing, however, water contact angles become smaller. Young modulus and tensile strength of core-shell acrylate emulsion film increase obviously than non core-shell latex emulsion film, which was synthesised using the same kind and dosage of monomers at the same condition.

Keywords: cross-linking agent; acrylate emulsion; film; properties

绿色环保型涂料聚丙烯酸酯乳液因具有优良的粘接性、耐候性、原料来源广泛等特点而被广泛应用^[1-3]。目前,在应用中为了扩大乳液涂料施工的温度范围,提高涂膜的力学性能,一般要求聚合物乳液有较低的成膜温度,而聚合物本身却要具有较高的玻璃化转变温度(T_g)^[4-5]。虽然加入成膜助剂可以协助高 T_g 的聚合物乳液成膜,但是有些成膜助剂具有一定的毒性,对人体及环境有害,并且它的加入会增加乳液的成本^[6]。基于此,可以考虑从乳液合成入手,制备既具有较高的 T_g 又能低温成膜的乳液,如具有核-壳结构的乳液^[7-8]。

核壳乳液可以通过控制核壳两层的单体种类

及配比来合成软核硬壳或硬壳软核的乳胶粒子。笔者以三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)为交联单体,采用半连续种子乳液聚合法,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)为主要单体合成了软核硬壳的乳胶粒子,主要研究了核层交联剂 TMPTMA 的含量对乳液及胶膜性能的影响。核层为软单体(单体 T_g 较低),既可以降低涂膜的成膜温度又可以使涂膜具有一定的黏弹性;壳层为硬单

^{*} 国家国际合作项目(2011DFA32440),国家自然科学基金项目(31200448)

联系人: 宋晓丽, 硕士, 主要从事高分子材料改性研究工作

收稿日期: 2014-01-02

羰基的伸缩振动特征峰; 1449 cm^{-1} 和 1230 cm^{-1} 是聚合物中 C—O—C 的对称伸缩振动引起的。C=C 的伸缩振动峰通常在 $1700\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 之间出现,谱图中该区间没有出现此特征峰,说明双键已经聚合,产物呈现共聚物结构。

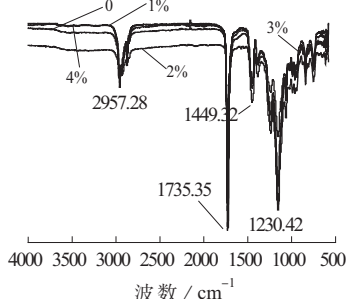
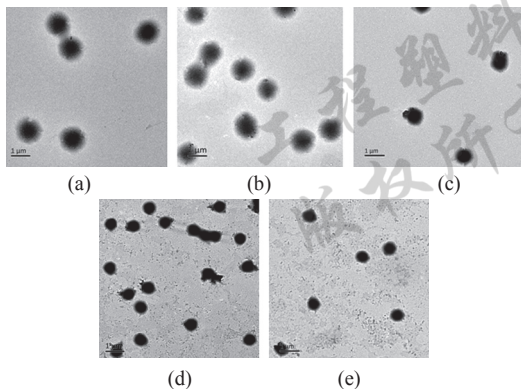


图3 不同 TMPTMA 用量的聚丙烯酸酯乳液的红外光谱

图4为不同核层交联程度的核壳型聚丙烯酸酯乳液的 TEM 图。由图4可以看出,聚合物微球呈规则的圆球形,大小均一,随着 TMPTMA 用量的增加,微球的粒径依次减小,分别在 560, 540, 490, 460, 440 nm 左右,且深色的核层外面由一层淡色的薄壳包裹。



TMPTMA 质量分数: a—0%; b—1%; c—2%; d—3%; e—4%

图4 不同核层交联程度的聚丙烯酸酯乳液的 TEM 图

2.3 TMPTMA 含量对胶膜力学性能的影响

图5、图6分别为核壳型和非核壳型乳液胶膜的拉伸性能。由图5、图6可以看出,与非核壳乳液(非核壳乳液与核壳乳液合成时所用单体的种类及含量以及反应条件完全相同,它是将所有反应单体一起预乳化后进行滴加,而非分核壳两层来预乳化、滴加)胶膜相比,核壳乳液胶膜的拉伸强度、杨氏模量均明显提高,加交联剂后的断裂伸长率均大于100%。这是因为核壳乳液的核层为软单体, T_g 较低,具有一定的柔韧性,壳层为硬单体, T_g 较高,具有一定的强度,当乳液成膜时,随着水分的蒸发,乳胶粒子变形,最后凝集、融合成连续的涂膜,核层与壳层分别起到了增韧增强的作用,相反,非核壳乳液的单

体呈现出单一的 T_g , 不能同时具备这两点。由于所用软单体的量远高于硬单体,因此一次性投料法合成乳液(非核壳乳液)的断裂伸长率特别高而拉伸强度却很低。

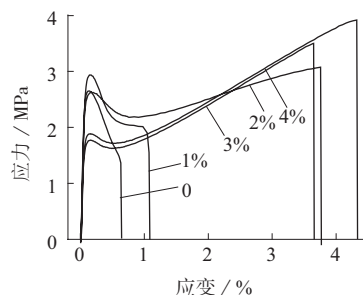


图5 核壳乳液胶膜的拉伸性能

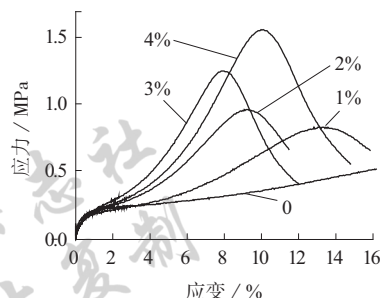
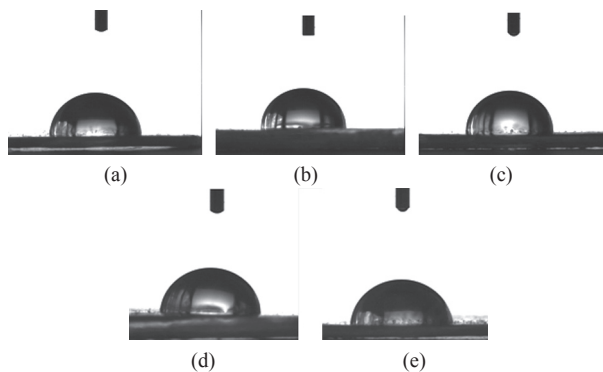


图6 非核壳乳液胶膜的拉伸性能

由图5还可以看出,在一定的交联剂添加范围内,随着其添加量的增加,胶膜的拉伸强度及断裂伸长率呈现上升趋势。这是因为核层软单体中引入 TMPTMA 后,由于 TMPTMA 含有三个双键参与共聚,使原来的线性大分子链发生交联而成三维网状结构,而且它的存在还使乳胶粒子的核层与壳层连接的更加紧密,因此,当 TMPTMA 添加量适中时,随着其添加量的增加,胶膜的拉伸强度及断裂伸长率都会呈上升趋势。

2.4 TMPTMA 含量对胶膜接触角的影响

图7为 TMPTMA 含量不同(0~4%)时,不同核层交联程度聚丙烯酸酯胶膜接触角的测定结果。



a—0%, 96.20°; b—1%, 95.50°; c—2%, 93.93°; d—3%, 90.83°; e—4%, 90.07°

图7 不同核层交联程度的聚丙烯酸酯胶膜的接触角

由图 7 可以看出,水与胶膜表面的接触角均大于 90° ,表现为疏水性。且随着核层交联剂 TMPTMA 含量的增加,接触角有变小趋势,但变化程度不大。这是因为所用主要单体 MMA 与 BA 均微溶于水,因此胶膜表现出疏水性。随着核层交联剂的增加,乳胶粒子粒径逐渐减小,而薄膜的接触角随着粒子粒径的减小而减小^[10-11]。

3 结论

(1) 以 TMPTMA 为交联剂, MMA 和 BA 为主要单体合成的软核硬壳型聚丙烯酸酯乳胶粒子呈球形,分布比较均一。

(2) 在一定范围内,随着核层 TMPTMA 含量的增加,胶粒的平均粒径减小,乳液的凝聚率变大,胶膜的拉伸强度及断裂伸长率都增大,胶膜的接触角有变小趋势。

(3) 在反应条件、单体种类及配比相同的情况下,核壳型丙烯酸酯乳胶膜与非核壳型丙烯酸酯乳液胶膜相比,杨氏模量及拉伸强度均明显增大。

参考文献

- [1] Ray S C, Saha A, Basiruddin S K, et al. Polyacrylate-coated graphene-oxide and graphene solution via chemical route for various biological application[J]. *Diamond and Related Materials*, 2011, 20(3):449-453.
- [2] Basiruddin S K, Saha A, Pradhan N, et al. Functionalized gold nanorod solution via reverse micelle based polyacrylate coating[J]. *Langmuir*, 2010, 26(10):7475-7481.
- [3] Yu Yang, Xin Xiulan, Wei Yana, et al. Synthesis and property of water-soluble hyperbranched polyacrylate emulsion[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 262:460-463.
- [4] 李秀平, 范胜华. 影响聚合物乳液最低成膜温度的因素[J]. *河北化工*, 2003(5):21-22.
Li Xiuping, Fan Shenghua. The influence factors of the minimum film temperature of polymer emulsions [J]. *Hebei Chemical Industry*, 2003(5):21-22.
- [5] 许晓东, 董祥忠, 莫健华, 等. 聚氨酯薄膜的应用[J]. *工程塑料应用*, 2003, 31(11):36-38.
Xu Xiaodong, Dong Xiangzhong, Mo Jianhua, et al. Application of the polyurethane film[J]. *Engineering Plastics Application*, 2003, 31(11):36-38.
- [6] Shruti Singhal. 低 VOC 涂料成膜助剂[J]. *涂料工业*, 2006, 36(9):62-63.
Shruti Singhal. Coalescents for VOC-free paint[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2006, 36(9):62-63.
- [7] 穆元春, 李晓晨, 邱藤, 等. 成膜助剂对核壳结构乳胶粒子成膜过程的影响[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2011, 38(3):44-48.
Mu Yuanchun, Li Xiaochen, Qiu Teng, et al. The study on the film formation of the core-shell latex by using the coalescing agent[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Education)*, 2011, 38(3):44-48.
- [8] 陈名华, 寇开昌, 王志超, 等. 聚四氟乙烯为核的核壳聚合物研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2010, 38(3):75-78.
Chen Minghua, Kou Kaichang, Wang Zhichao, et al. Development on core-shell polymers with polytetrafluoroethylene core[J]. *Engineering Plastics Application*, 2010, 38(3):75-78.
- [9] 周亚丽, 李闻欣, 强西怀, 等. 交联体系对阳离子丙烯酸酯皮革涂饰剂性能的影响[J]. *中国皮革*, 2008, 37(11):13-16.
Zhou Yali, Li Wenxin, Qiang Xihuai, et al. Influence of TMPTA crosslink on performance of cationic acrylic resin finishing agent for leather[J]. *China Leather*, 2008, 37(11):13-16.
- [10] Vafaei S, Borca-Tasciuc T, Podowski M Z, et al. Effect of nanoparticle size on sessile droplet contact angle[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(10):2523-2527.
- [11] Fan J G, Tang X J, Zhao Y P. Water contact angles of vertically aligned Si nanorod arrays[J]. *Nanotechnology*, 2004, 15(5):501-504.

新型生物基工程塑料瞄准汽车触控面板

三菱化学(东京)已开发出一种新型高性能、高透明生物基工程塑料——Durabio, 这种塑料以从植物中提取的异山梨醇为原料。据报道, Durabio 具备优异的光学性能和高耐热、耐湿性能。

三菱化学期待 Durabio 在汽车触控面板领域大展拳脚, 预计这一领域对该产品的需求将会大幅上涨。这些控制面板主要用于控制空调、音频和汽车导航系统。据称, Durabio 可提供出色的设计灵活性, 并能提高汽车内饰件的外观。因此, 三菱化学对这款产品的应用和需求前景十分看好。

不同于易碎的玻璃, 高抗冲 PC 等透明塑料因其安全性

常被用于汽车触控面板的前板中。但是, PC 也存在弱势, 光传播失真使车主难以看清触控面板。而三菱化学推出的这种新型材料恰好弥补了这一弱势。

三菱化学新型 Durabio 材料的光学性能突出, 几乎能消除光传播失真现象, 使车主很容易就能看清触控面板的表面。

自 2012 年秋季开始, 三菱化学就其位于黑崎(日本北九州)的工厂生产 Durabio, 年产能达 5000 t。除汽车触控面板外, 三菱化学计划充分利用 Durabio 的高性能, 进一步开发其应用领域, 至 2015 年将年产能提升至 16000 t。

(中国聚合物网)