

N-羟甲基丙烯酰胺改性核壳型丙烯酸酯乳液的制备与表征

唐松涛¹ 胡平² 李红强² 钟汝标³

(1. 华南理工大学 基建处, 广东 广州 510640; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640;
3. 东莞市交通工程有限公司, 广东 东莞 523010)

摘要 采用甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸为反应单体,以N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)为功能单体,通过预乳化半连续种子乳液聚合工艺制备了NMA改性核壳型丙烯酸酯乳液,讨论了NMA用量对乳液的凝胶率及离心稳定性和贮存稳定性的影响,并对乳胶膜的吸水性、力学性能及耐热性进行了表征。结果表明:当NMA的用量为1.5%(wt)时,乳液的凝胶率仅为0.23%(wt),具有良好的离心稳定性和贮存稳定性,乳胶膜的吸水性由6.0%(wt)下降至4.5%(wt),铅笔硬度和冲击强度分别由1H和52cm提高至2H和55cm以上,弯曲强度、附着力及耐热性俱佳。

关键词 N-羟甲基丙烯酰胺;改性;核壳型丙烯酸酯乳液

中图分类号:TQ 433.436

文献标识码:A

文章编号:1001-0017(2010)05-0017-03

Preparation and Characterization of N-Methylol Acrylamide Modified Acrylates Emulsions with Core-Shell Structure

TANG Song-tao¹, HU Ping², LI Hong-qiang² and ZHONG Ru-biao³

(1. Capital Construction Division, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. Traffic Engineering Co., Ltd. of Dongguan City, Dongguan, 523010, China)

Abstract N-methylol acrylamide (NMA) modified acrylates emulsions with core-shell structure were prepared with methyl methacrylate, butyl acrylate and acrylic acid as reactive monomers and NMA as functional monomer by pre-emulsification semi-continuous seed emulsion polymerization. The effect of the amount of NMA on the gel ratio, centrifugation stability and storage stability was studied, and the water absorption, mechanical properties and heat resistance of latex films were characterized. The results showed that when the amount of NMA was 1.5% (wt), the gel ratio was 0.23% (wt), the centrifugation stability and storage stability were superior. The water absorption decreased from 6.0% (wt) down to 4.5% (wt), the pencil hardness and impact strength increased to 2H and over 55 cm from 1H and 52 cm, respectively, and the flexural strength, adhesion and heat resistance were also good.

Key words: N-methylol acrylamide; modification; acrylate emulsions with core-shell structure

前言

丙烯酸酯乳液是一种以水为分散介质的环保型高分子材料,不仅具有良好的耐油性、抗氧化性、耐候性和成膜性,对极性和非极性表面均具有很强的附着力,而且其原料来源丰富、反应条件温和、生产易于实施,可广泛应用于建筑、木材、纺织、皮革等领域^[1,2]。但是由于其涂膜的耐水性和耐沾污性差以及低温变脆、高温变黏等缺点在较大程度上限制了其应用范围的扩大^[3]。近年来,通过分子设计并采用种子乳液聚合或核壳乳液聚合工艺,将丙烯酸酯

乳胶粒子的形态制备成为硬核-软壳或软核-硬壳的核壳构型,以便解决均相乳胶粒子存在的软与硬、热与冷的矛盾,改善丙烯酸酯乳液涂膜的使用性能,成为国内外科学工作者研究的热点之一^[4-6]。本文在前期采用种子乳液聚合方法制备核壳型丙烯酸酯乳液的工作基础上^[7],利用N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)对核壳型丙烯酸酯乳液进行改性,并研究了其对乳液稳定性及乳胶膜的耐水性、力学性能以及热性能的影响。

收稿日期 2010-06-01

作者简介:唐松涛(1967-),女,湖南省东安县人,工程师,主要研究方向为结构工程及建筑材料。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

丙烯酸(AA) :分析纯 ,天津市元立化工有限公司 ;N- 羟甲基丙烯酰胺(NMA) :工业级 ,天津市元立化工有限公司 ;甲基丙烯酸甲酯(MMA) :分析纯 ,天津耀华化学试剂有限责任公司 ;丙烯酸丁酯(BA) :分析纯 ,天津耀华化学试剂有限责任公司 ;十二烷基硫酸钠(SDS) :化学纯 ,上海润捷化学试剂有限公司 ;壬基酚聚氧乙烯醚(OP- 10) :化学纯 ,天津福晨化学试剂厂 ;过硫酸钾(KPS) :化学纯 ,天津市永大化学试剂开发中心 ;碳酸氢钠(NaHCO₃) :化学纯 ,天津市福晨化学试剂厂 ;氨水 :分析纯 ,广州市东红化工厂。

1.2 NMA 改性核壳型丙烯酸酯乳液的制备

采用预乳化半连续滴加的种子乳液聚合工艺制备了功能单体改性核壳型丙烯酸酯乳液 ,其配方如表 1 所示。

首先在室温下利用高速剪切作用(FJ2200 高分散均质机 ,上海索映仪器设备有限公司)制备核单体预乳化液和壳单体预乳化液 ,然后在装有搅拌器、冷凝管的四口烧瓶中 ,于 N₂ 保护下依次加入溶有 NaHCO₃ 和 1/3 的 KPS 的水溶液、1/2 核单体预乳化液 ,中速搅拌 ,加热至 70℃ ,待乳液泛蓝时 ,缓慢滴入余下的核单体预乳化液及溶有 1/3 的 KPS 的水溶液 ,在 1.5~2 h 内滴加完毕 ,升温至 80℃ 保温约 1h ,然后缓慢滴加入壳单体预乳化液及 1/3 的 KPS 的水溶液 ,在 2~2.5 h 内滴加完毕 ,升温至 85℃ 并保温 1 h ,反应结束 ,降至室温 ,用氨水调节 pH 值至 7~8 ,出料 ,即得 NMA 改性核壳型丙烯酸酯乳液。

表 1 功能单体改性核壳型丙烯酸酯乳液的基本配方

Table 1 The basic formula of functional monomer modified acrylate emulsion with core-shell structure

原料	反应单体 (总质量 100g)	NMA	复合乳化剂	KPS /g	NaH- CO ₃ /g	氨水 /mL	去离子水 /mL
核 / 壳 =	50/50 ;核		SDSOP- 10 分				
用量	单体 MMA/BA= 3/7 ;		定量	0.6	0.5	~10	120
	壳单体 MMA/BA=						
	4/1 AA 为 2g						

1.3 NMA 改性核壳型丙烯酸酯乳液乳胶膜的制备

将乳液试样均匀涂布在标准马口铁上 ,于室温下自然干燥成膜 ,乳胶膜厚度约为 40~50 μ m。

1.4 测试与表征

1.4.1 凝胶率

聚合反应结束后 ,将乳液用 100 目的尼龙过滤

网过滤 ,收集滤渣及附着在瓶壁、搅拌桨上的凝聚物 ,水洗后置于真空干燥箱在 80~100 ℃ 烘至恒重 ,按照式(2- 1)计算凝胶率 :

$$\text{凝胶率}(\%) = \frac{M_1}{M_0} \times 100\% \quad (2- 1)$$

式中 :M₁ 为烘干后的固体凝胶的质量 ,M₀ 为单体的总质量。

1.4.2 乳液稳定性

离心稳定性 :在 5 mL 的离心管中注入乳液样品 ,放入台式离心机中以 1200 r/min 旋转 20 min ,乳液有无破乳、分层 ;贮存稳定性 将乳液在室温下密封保存 3 个月 ,观测乳液是否有沉淀或凝聚现象发生。

1.4.3 乳胶膜吸水性

将乳液均匀涂布在洁净的玻璃片上自然干燥成膜 ,取一定质量的乳胶膜进行称重后 ,浸泡于去离子水中 ,24 h 后取出 ,用滤纸迅速吸干其表面水分并称重 ,按式(2- 2)计算吸水性 :

$$\text{吸水性}(\%) = \frac{M_4 - M_3}{M_3} \times 100\% \quad (2- 2)$$

式中 :M₃ 和 M₄ 分别为吸水前和吸水后的乳胶膜质量。

1.4.4 乳胶膜力学性能

采用上海普生化工机械有限公司生产的 BY 铅笔漆膜硬度计 ,按照 GB/T 6739- 1996 测试漆膜的硬度 ;采用上海普申化工机械有限公司生产的 YZQ- 圆柱型弯曲试验仪 ,按照 GB/T 6742- 86 测试漆膜的弯曲强度 ;采用天津市精科材料试验公司生产的 QFH 漆膜划格仪 ,按照 GB/T 9279- 88 测试漆膜的附着力 ;采用上海普生化工机械公司生产的 CJQ- 漆膜冲击器 ,按照 GB/T 1732- 93 测试漆膜的冲击强度。

1.4.5 TG 分析

热重(TG)分析 :采用德国 Netzsch 公司生产的 TG 209 热分析仪进行测试 ,气氛为 N₂ ,测试温度为 20~550℃ ,升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 NMA 对乳液凝聚率及稳定性的影响

表 2 NMA 用量对乳液凝聚率及稳定性的影响

Table 2 Effect of the amount of NMA on the gel ratio and stability of emulsions

NMA 用量 /%(wt)	0	1	1.5	2	4
凝聚率 /%(wt)	0.40	0.31	0.23	0.42	0.87
离心稳定性	合格	合格	合格	合格	合格
贮存稳定性	合格	合格	合格	合格	合格

表2所示的是N-羟甲基丙烯酰胺用量对凝胶率及乳液离心稳定性和贮存稳定性的影响。由表2中可以看出,随着NMA的用量增加,凝胶率下降,聚合稳定性提高。这可能是由于极性单体NMA在乳胶粒子表面引入亲水离子,这种亲水离子排列在聚合物粒子-水相界面上,与乳化剂形成复合层^[8]。但当NMA用量超过2%(wt),聚合稳定性变差,一方面可能是由于反应过程中NMA并不全部参与共聚,极大部分形成水溶性的均聚物,与共聚物的大分子形成相分离的混合体系,从而产生较多的凝聚物;另一方面可能是由于乳胶粒子表面极性的NMA之间的相互作用加大,导致体系黏度增加,散热困难,自升温程度加大,最终使得聚合稳定性下降。从表2中还可以看出,NMA的加入不会影响乳液的离心稳定性及贮存稳定性,即使其加入量为4%(wt),也没有出现分层或凝聚现象。综合考虑,当NMA的用量为1.5%(wt)时,乳液的凝胶率较低,离心稳定性和贮存稳定性较好。

2.2 NMA对乳胶膜吸水性及力学性能的影响

表3中所示的是纯丙核壳乳液乳胶膜及NMA改性核壳丙烯酸酯乳液乳胶膜的耐水性及力学性能的数据对比。从表3中可以看出,纯丙核壳乳液经功能单体NMA改性后,其吸水性由6.0%(wt)下降到4.5%(wt),冲击强度由52 cm提高到55 cm以上,硬度由1 H提高到2 H,而改性前后的弯曲强度和附着力变化不大,均达到了2 mm和1级以上,完全可以满足使用要求。分析NMA改性后乳胶膜性能提高的原因,可能是在反应过程中,N-羟甲基丙烯酰胺自身间的脱水脱甲醛交联反应会形成网络,同时与丙烯酸的酯化交联反应形成网络。网络中含有尚未脱水脱甲醛交联反应的-CH₂OH基,同时网络也含有AA的-COOH基,因此在成膜时两者之间会进一步发生交联反应使交联程度提高^[9],从而使得耐水性、冲击强度、铅笔硬度等性能得到了改善。

表3 NMA对乳胶膜吸水性及力学性能的影响

Table 3 Effect of NMA on the water absorption and mechanical properties of latex films

试样	吸水性 /(wt)	冲击强 度/cm	弯曲强 度/mm	附着力 /级	铅笔硬 度/H
纯丙核壳乳液乳胶膜	6.0	52	2	0~1	1
NMA改性核壳丙烯酸酯乳液乳胶膜	4.5	>55	2	0	2

注:NMA用量为1.5%(wt)。

2.3 TG分析

图1所示的是纯丙核壳乳液及NMA改性核壳丙烯酸酯乳液乳胶膜的TG曲线。从图1中可以看出,纯丙核壳乳胶膜在失重5%(wt)和50%(wt)时的温度分别为339℃和371℃。而采用1.5%(wt)的NMA对乳液进行改性后,其乳胶膜在失重5%(wt)和50%(wt)的温度分别为349℃和384℃,均提高了10℃以上。因此,功能单体NMA能够有效提高丙烯酸酯高聚物的热稳定性。这主要是由于壳层NMA与AA之间的协同交联效应促使乳胶膜更为致密,乳胶膜需要在更高的温度下才能分解,从而使其耐热性提高。

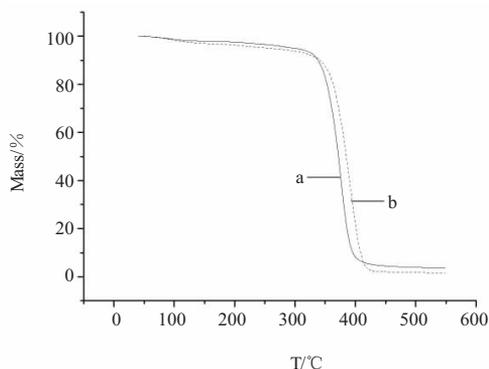


图1 纯丙核壳乳液及NMA改性核壳型丙烯酸酯乳液乳胶膜的TG曲线

Fig.1 TG curves of the latex films of the pure acrylate core-shell emulsion and NMA modified core-shell acrylate emulsion

注:a—纯丙核壳乳液乳胶膜;b—1.5%(wt)的NMA改性核壳型丙烯酸酯乳液乳胶膜

3 结论

采用预乳化半连续种子乳液聚合工艺,以MMA、BA和AA为反应单体,功能单体NMA为改性剂,成功制备了NMA改性核壳型丙烯酸酯乳液。当NMA用量为1.5%(wt)时,乳液的凝胶率为0.23%(wt),且具有良好的离心稳定性和贮存稳定性。与纯丙核壳乳液乳胶膜相比,经NMA改性核壳型丙烯酸酯乳液乳胶膜的吸水性由6.0%(wt)降低至4.5%(wt),铅笔硬度和冲击强度分别由1 H和52 cm提高至2 H和55 cm以上,并具有良好的弯曲强度、附着力及耐热性,可广泛应用于建筑用内墙涂料。

参考文献:

- [1] KOWALONEK J, SUCHOCKA-GAAS K. Surface properties of ionomers based on styrene-b-acrylic acid copolymers obtained by copolymerization in emulsion [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(22): 9159-9165.
- [2] 王巍,张斌,张绪刚. 丙烯酸酯乳液聚合的影响因素[J]. 化学

- 与黏合, 2009, 31(6): 5~9.
- [3] AI Z Q, ZHOU Q L, GUANG R, et al. Preparation and properties of polystyrene-g-poly (butyl acrylate) copolymer emulsions with ultrasonic radiation. I. Preparation technology and coagulum ratio [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(4): 1405~1409.
- [4] GU S J, WANG Y P, ZHANG F A. Study on acrylic emulsion with core-shell structure containing high hydroxyl content [J]. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, 2005, 42(6): 771~781.
- [5] 孙道兴, 王绍荣. 水性自交联核壳型丙烯酸弹性乳液的制备研究[J]. *化学与黏合*, 2010, 32(1): 13~16.
- [6] 高文骥, 袁洪福, 邱藤, 等. 原位实时近红外光谱研究核壳乳液聚合过程[J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(7): 1293~1299
- [7] 胡平, 曾幸荣, 黄杰, 等. 核壳型丙烯酸酯乳液的制备与性能研究[J]. *化学与黏合*, 2009, 31(1): 37~40.
- [8] KAHRAMAN A, SARAC A. Semibatch emulsion copolymerization in the presence of n-methylol acrylamide: Effects of emulsifier type and concentration [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2009, 20(3): 303~307.
- [9] KRISHNAN S, KLEIN A, EL-AASSER M S, et al. Agitation effects in emulsion copolymerization of n-butyl methacrylate and N-methylol acrylamide[J]. *Polymer Reaction Engineering*, 2003, 11(3): 335~357.

(上接第 13 页)

失重 5%时的温度为 520.3℃, 失重 10%时的温度为 532.9℃, 失重 15%时的温度为 543.0℃, 失重 20%时的温度为 557.8℃, 失重 30%时的温度为 600.0℃, 失重 40%时的温度为 684.5℃, 在温度为 949.0℃时, 残留率为 55.18%。说明含氟聚醚酰亚胺 (BAPB-2TF/44ODA/BPADA-FPI) 具有非常优异的耐热分解性能。

3 结 论

(1) 利用对苯二酚和 2-氯-5-硝基三氟甲苯, 合成得到了高品质的 1,4-双(2-三氟甲基-4-硝基苯氧基)苯 (BNPB-2TF) 化合物, 其熔点为 218.5℃。

(2) 利用钨/炭-水合肼体系, 将 1,4-双(2-三氟甲基-4-硝基苯氧基)苯 (BNPB-2TF) 化合物进一步还原, 得到了高品质的 1,4-双(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)苯 (BAPB-2TF) 单体, 其熔点为 129.3℃。

(3) 利用 4,4'-二氨基二苯醚(44ODA)、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(BPADA) 以及合成得到的 1,4-双(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)苯 (BAPB-2TF) 单体, 聚合得到了高性能的含氟聚醚酰亚胺(BAPB-2TF/44ODA/BPADA-FPI)。

(4) 含氟聚醚酰亚胺(BAPB-2TF/44ODA/BPADA-FPI) 的玻璃化转变温度为 212.7℃, 可见, 具有良好的耐热性能。

(5) 含氟聚醚酰亚胺(BAPB-2TF/44ODA/BPADA-FPI) 的热分解的 onset 温度为 514.7℃, 失重 5%时的温度为 520.3℃, 失重 10%时的温度为 532.9℃, 失重 15%时的温度为 543.0℃, 失重 20%时的温度

为 557.8℃, 失重 30%时的温度为 600.0℃, 失重 40%时的温度为 684.5℃, 在温度为 949.0℃时, 残留率为 55.18%。说明含氟聚醚酰亚胺 (BAPB-2TF/44ODA/BPADA-FPI) 具有非常优异的耐热分解性能。

参考文献:

- [1] NAFFAKH M, DUMON M, GERARD J F. Study of a reactive epoxy-amine resin enabling in situ dissolution of thermoplastic films during resin transfer moulding for toughening composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66 (10): 1376~1384.
- [2] KIM MINYOUNG, KIM WONHO, PARK INSEO, et al. Fracture toughness of the epoxy /ATPEI-CTBN-ATPEI triblock copolymer/ NMA blend system [J]. *Composite Interfaces*, 2006, 13 (2~3): 189~203.
- [3] 虞鑫海, 徐永芬, 赵炯心, 等. 耐高温单组分环氧胶粘剂的研制 [J]. *粘接*, 2008, 29(12): 16~19.
- [4] PEARSON R A, HOONTRAKUL P, MCADAMS B J, et al. Epoxy / polyimide adhesion studies [J]. *PMSE Preprints*, 2004, 90: 156~158.
- [5] LI LIANG, LIU MOJUN, LI SHANJUN. Morphology effect on water sorption behavior in a thermoplastic modified epoxy resin system [J]. *Polymer*, 2004, 45(8): 2837~2842.
- [6] PEARSON R A, HOONTRAKUL P, MCADAMS B J, et al. Epoxy / polyimide adhesion studies [J]. *PMSE Preprints*, 2004, 90: 156~158.
- [7] AGAG T, TAKEICHI T. Synthesis and characterization of epoxy film cured with reactive Polyimide [J]. *Polymer*, 1999, 40(23): 6557~6563.
- [8] 王德中. 环氧树脂生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [9] 虞鑫海, 赵炯心, 徐永芬. 一种含酚羟基聚醚酰亚胺粉末的制备方法: CN, 1927908A [P]. 2007-03-14.
- [10] 虞鑫海, 陈梅芳. 一种含活性乙烯基聚醚酰亚胺粉末的制备方法: CN101423609A [P]. 2009-05-06.
- [11] 虞鑫海, 徐永芬, 赵炯心, 等. 耐高温单组分环氧胶粘剂的研制 [J]. *粘接*, 2008, 29(12): 16~19.