

核/壳型有机硅改性苯丙乳液印花粘合剂的合成及应用

李 辉¹, 赵振河²

(1. 西北工业大学理学院, 西安 710072; 2. 西安工程大学, 西安 710048)

摘要: 以过硫酸钠 (NaPS) 为引发剂, 苯乙烯 (St) 和丙烯酸丁酯 (BA) 为核单体, 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸异辛酯 (EHA)、苯乙烯 (St)、丙烯酸 (AA) 为壳单体, 采用种子乳液聚合法, 制备了硬壳软核型苯丙乳液, 对其进行有机硅改性, 得到核壳型有机硅改性苯丙乳液 (简称硅丙乳液), 将其用作涂料印花粘合剂。研究了核壳单体质量比、丙烯酸用量、乙烯基硅油用量对乳液性能及印花性能的影响; 并用热失重分析仪和透射电镜进行了表征。较佳配方为: 核/壳单体质量比为 6:4, AA 质量分数为 2.5%, 乙烯基硅油质量分数为 10% ~ 15%。该乳液的理化性能较好, 耐热性优于核/壳苯丙乳液, 将其用于涂料印花, 改善了堵网性, 印花织物的干、湿摩擦牢度, 皂洗牢度, 手感以及表观得色量可以达到工业用华润粘合剂的水平。

关键词: 核/壳结构, 聚丙烯酸酯, 有机硅, 改性, 印花, 粘合剂

中图分类号: TQ264.1⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-4369 (2014) 04-0261-06

目前广泛应用的聚丙烯酸酯类涂料印花粘合剂在印花过程中易出现堵网现象, 印花后织物在较高温度下手感发粘, 在较低温度下手感发硬; 另外, 还存在手感与牢度的矛盾^[1]。人们通过有机硅改性来解决上述问题。核/壳型乳液较无核/壳结构乳液有更好的成膜性能、力学性能及热处理性能; 尤其是经过有机硅改性的核/壳型乳液, 其热处理性能得到显著提高, 乳胶膜的吸水率得到改善, 印花织物的手感明显改善^[2]。

黄茂福根据互穿聚合物网络机理, 制备水性聚氨酯/聚酰胺结构的核/壳型印花粘合剂, 应用实验显示印花织物的柔软性和摩擦牢度得到了一定的改善, 但生产成本较高^[3]。谭文丽制备了软核硬壳型的聚丙烯酸酯类粘合剂, 应用实验表明其具有很好的应用性能, 但是其制备过程中使用常规乳化剂, 应用过程中会出现乳化剂游离现象, 可能会影响到乳胶膜的耐水性, 进而会对印花织物湿摩擦牢度有一定影响^[4]。

本实验根据粒子设计的原理^[5], 以过硫酸钠 (NaPS) 为引发剂, 苯乙烯 (St) 和丙烯酸丁酯 (BA) 为核单体, 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸异辛酯 (EHA)、苯乙烯 (St)、丙烯酸 (AA) 为壳单体, 核层单体聚合使用两种常规乳化剂进行复配, 壳层单体聚合使

用可聚合乳化剂, 且用量均较少, 一定程度上改善了印花织物湿摩擦牢度。采用种子乳液聚合法制备了硬壳软核型苯丙乳液, 并对其进行了有机硅改性, 将其作为涂料印花粘合剂, 以改善印花织物的手感。

1 实验

1.1 主要原料及仪器

丙烯酸丁酯 (BA)、苯乙烯 (St)、异辛酯 (EHA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸 (AA)、丙烯酸羟乙酯 (HEA)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、非离子乳化剂 (CX-400): CP, 无锡威尔化工有限公司; 乙烯基硅油: 乙烯基摩尔分数 0.22%, 黏度 60 000 mPa·s, 无锡威尔化工有限公司; 交联单体 (TM-200): 上海忠诚化工有限公司; 1-烯丙氧基-3-(4-壬基苯酚)-2-丙醇聚氧乙烯(10)醚硫酸铵 (DNS-86): 清新县汉科化工科技有限公司; 过硫酸钠 (NaPS): AR, 天津市巴斯夫化工有限公司; 涂料黄、华润粘合剂、乳化糊: 陕西华润印染有限公司。

收稿日期: 2013-12-03。

作者简介: 李辉 (1987—), 男, 博士生, 主要从事功能聚合物的合成及其性能研究。E-mail: wxlh2007@sina.cn。

机织纯棉丝光布: 4.6 tex × 14.6 tex/523 根/10 cm × 394 根/10 cm, 市售。

不锈钢滤网: 200 目, 浙江上虞市道墟张兴纱筛厂; 电热控温鼓风干燥箱: DHG - 9076A 型, 北京科伟永兴仪器有限公司; 织物热定型机: LA - 205 型, 日本株式会社; 耐洗色牢度试验机: SW - 12A 型, 无锡纺织仪器厂; 摩擦牢度测试仪: Y571B 型, 南通宏大实验仪器公司; 思维士电脑测色仪: SF300 型, 思维士科技公司; 热失重分析仪: TGA/SDTA851 型, 瑞士梅特勒有限公司; 透射电子显微镜: JEM - 200CX 型, 日本电子有限公司。

1.2 核/壳型乳液的制备

采用预乳化半连续滴加工艺。首先将 40 mL 的水、0.4% (相对单体的总质量) 的 DNS - 86、6 mL MMA、21 mL EHA、34 mL St、0.9 mL AA 和 0.4774 g 过硫酸钠加入到 500 mL 三口烧瓶中, 在室温下充分搅拌 30 min 得到壳预乳化液备用; 再将 50 mL 水、3.98 mL SDS、2.96 mL CX - 400、25 mL St、75 mL BA、0.7176 g 过硫酸钠加入到 500 mL 三口烧瓶中, 在室温下充分搅拌 30 min 得到核预乳化液, 将少许核乳化液留在 500 mL 烧瓶内, 加入 64 mL 水、1 mL SDS 后置于水浴锅中, 将温度升至 80℃, 待体系变蓝稳定后开始滴加核预乳化液, 1.5 h 滴完; 继续升温至 90℃, 加入 0.0020 g 引发剂, 保温 1 h; 然后降温至 80℃, 加入 0.0030 g 引发剂, 待温度稳定后开始滴加壳预乳化液, 3 h 滴完; 继续升温至 90℃, 保温 1 h, 降温至 40℃左右, 调节乳液 pH 值至 6~7, 出料过滤。

1.3 乳液性能测试

固体质量分数: 称取 2 g 待测核/壳乳液样品于 110~120℃ 烘箱中烘至恒定质量, 按式 1 计算乳液的固体质量分数^[6]。

$$\text{固体质量分数}/\% = \frac{m_{\text{干}}}{m_{\text{湿}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $m_{\text{湿}}$ 、 $m_{\text{干}}$ 分别为样品烘干前后的质量, g。

凝胶率: 聚合反应结束后过滤乳液, 收集烧瓶内和搅拌杆上的凝胶颗粒和过滤所得滤渣, 用水充分冲洗后于 110~120℃ 烘箱中烘至恒定质量, 按式 2 计算凝胶率^[7]。

$$\text{凝胶率}/\% = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中, m_1 为烘干后凝胶的质量, g; m_2 为单体总质量, g。

转化率: 称取 1~2 g 乳液, 滴入 3 滴对苯二酚 (5%) 的水溶液, 摇匀, 将其放入烘箱中在 110~120℃ 下烘至恒定质量, 按式 3 计算转化率^[8]。

$$\text{转化率}/\% = \frac{m_{\text{干}} \times m_{\text{总}} / (m_{\text{湿}} - m_{\text{不}})}{m_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $m_{\text{总}}$ 为投入物料总质量, g; $m_{\text{不}}$ 为投入物料中不挥发物的质量, g; m_2 为单体的总质量, g; $m_{\text{湿}}$ 为乳液样品质量, g; $m_{\text{干}}$ 为干燥后试样的质量, g。

贮存稳定性: 将乳液于室温下放置 6 个月后, 观察是否有分层或结块, 判断其贮存稳定性^[9]; 电解质 (Ca^{2+}) 稳定性: 使用 CaCl_2 质量分数为 5% 的 CaCl_2 溶液测试其电解质稳定性, 按体积比 4:1 将乳液与 CaCl_2 溶液混合, 密封静置 48 h, 观察是否分层或结块^[10]; **离心稳定性: 将乳液稀释 10 倍, 以 2 000 r/min 的转速在离心机上离心 30 min, 观察其是否有分层或产生沉淀^[11];** 稀释稳定性: 按乳液与去离子水按体积比 1:4 混合, 静置 48 h, 观察其是否分层或破乳。

1.4 应用

印花色浆配方: 涂料质量分数 ≤ 3.5%, 粘合剂质量分数 15%, 乳化糊质量分数 6%~8%, 水变量。

印花工艺: 印花 → 预烘 (80℃ × 3 min) → 焙烘 (120℃ × 3 min)

1.5 印花性能测试

堵网性: 将印花色浆在 200 目的筛网上往复刮一次, 然后将筛网放在 30℃ 的烘箱中 10 min, 取出后用冷水冲洗筛网, 晾干, 观察筛网网孔堵塞的程度, 进而判断粘合剂的堵网性能^[9]; 耐干、湿摩擦牢度: 按 GB/T 3920—1997 和 GB/T 6151—1997 测试; 皂洗牢度: 按 GB/T 3921.1—1997 测试; 织物表面深度 (K/S 值): 将织物在电脑测色仪上选取不同地方的三点进行测试, 取平均值; 手感: 由 5 位本专业实验室人员用手触摸进行评定, 结果取平均值, 评定结果分为 5 级, 1 级硬、5 级柔软。

2 结果与讨论

2.1 核/壳单体质量比对乳液稳定性及印花性能

的影响

核/壳单体质量比对乳液稳定性及印花性能

的影响见表1。

表1 核/壳单体质量比对乳液性能及印花性能的影响¹⁾

核壳单体质量比	堵网性	凝胶率/%	干摩擦牢度/级	湿摩擦牢度/级
1:9	否	0.05	3~4	2
2:8	否	0.05	4	3
3:7	否	0.22	4	3
4:6	否	0.37	4	3~4
5:5	否	0.26	4	3~4
6:4	否	0.34	4	4
7:3	稍堵	0.53	4	4
8:2	稍堵	0.34	4	4
9:1	堵	0.17	4	4

注: 粘合剂质量分数 20%, 涂料质量分数 1.5%, 乳化糊质量分数 6%, 焙烘温度 120℃, 焙烘时间为 3 min, 下同。

由表1可见, 核/壳单体质量比对凝胶率的影响不大。随着核壳质量比的增大, 印花过程的堵网性发生了较明显变化, 当核壳质量比为 7:3 时, 开始出现堵网。本实验合成的是硬壳软核型乳液, 正是利用硬壳组分来改性其堵网性。随着核/壳单体质量比的增大, 硬壳组分减少, 软核组分增加, 当核壳质量比为 7:3 时, 其中的硬壳组分不足以改善印花粘合剂的堵网性; 当核壳质

量比为 6:4 时, 印花棉织物的干/湿摩擦牢度都达到了要求。综合考虑核/壳乳液的稳定性及成本问题, 核/壳单体质量比选择 6:4。

2.2 AA 用量对乳液稳定性及印花性能的影响

AA 分子中含亲水性较强的极性基团羧基, AA 参与乳液的共聚合可以提高乳液的聚合稳定性及贮存稳定性, AA 用量对乳液稳定性及印花性能的影响见表2。

表2 AA 用量对乳液稳定性及印花性能的影响

AA 质量分数/%	堵网性	凝胶率/%	乳液稳定性 (6 个月)	干摩擦牢度/级	湿摩擦牢度/级
0.0	否	1.34	乳液挂壁、有沉淀	4	4
1.0	否	1.27	乳液挂壁、有沉淀	4	3~4
1.5	否	0.95	少量沉淀	4	3~4
2.0	否	0.71	无沉淀	4	3~4
2.5	否	0.44	无沉淀	3~4	3~4
3.0	否	0.42	无沉淀	3~4	3
3.5	否	0.39	无沉淀	3~4	3

由表2可见, AA 的用量对印花过程中的堵网性没有影响; 随着 AA 用量的增加, 乳液的凝胶率呈现明显下降的趋势, 且乳液的贮存稳定性也变好。这是因为 AA 中含有羧基, 聚合过程中羧基伸展到水相, 乳胶粒与水分子形成大量的氢键, 分子间作用力增加, 利于乳胶粒的稳定, 产生的凝胶减少。由于 AA 为亲水性单体, AA 的用量会对印花织物的摩擦牢度产生影响, 对湿摩

擦牢度有影响; 当 AA 的质量分数大于 2.5% 后, 棉织物的湿摩擦牢度会下降一级。综合考虑, AA 的质量分数选择 2.5%。

2.3 乙烯基硅油的用量对织物印花性能的影响

为改善印花织物的手感, 对核/壳型苯丙乳液进行了有机硅改性, 然后用于涂料印花, 乙烯基硅油的用量对印花性能的影响见表3。

表 3 乙烯基硅油的用量对棉织物印花性能的影响¹⁾

乙烯基硅油质量分数/%	摩擦牢度/级		皂洗牢度/级		手感/级
	干	湿	沾色	褪色	
0	4~5	3~4	4~5	4~5	3
5	4~5	3~4	4~5	4~5	3
10	4~5	4	4~5	4~5	3~4
15	4~5	4	4~5	4~5	4
20	4~5	4	4~5	4~5	4
25	4~5	4~5	4~5	4~5	4

注: 1) 涂料质量分数 1.5%, 乳化糊质量分数 6%, 粘合剂质量分数 15%, 焙烘温度 120℃, 焙烘时间 3 min。

由表 3 可见, 乙烯基硅油用量变化对印花织物的干摩擦牢度和皂洗牢度没有影响, 对湿摩擦牢度的影响较小, 但是对织物的手感有影响。当乙烯基硅油质量分数为 10% 时, 棉织物的手感可提高半级; 增加乙烯基硅油的质量分数至 15%, 其手感可提高一级; 继续增加乙烯基硅油的用量, 手感没有明显变化, 这是因为乙烯基硅油参与了自由基共聚, 印花后其结构中的硅氧烷部分吸附在纤维表面, 降低了纤维间的静摩擦系数, 赋予了印花织物柔软的手感。综合考虑牢度及乳液制备成本, 乙烯基硅油的质量分数选择 10% ~ 15%。

2.4 产品热失重分析 (TG)

图 1、图 2 分别为核/壳苯丙乳液胶膜及核/壳硅丙乳液胶膜的 TG 和 DTG 曲线。

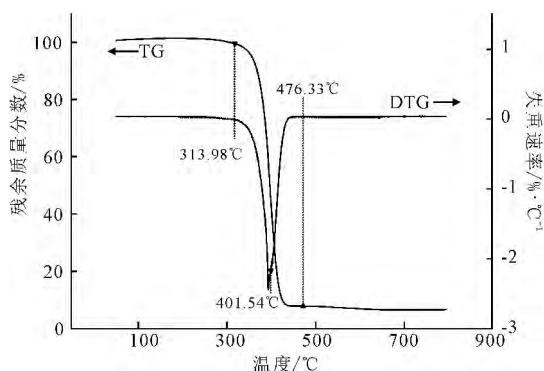


图 1 核/壳苯丙乳液胶膜的 TG 和 DTG 曲线

取一定量乳液置于 80℃ 烘箱中烘制成膜, 对比核/壳苯丙和核/壳硅丙乳液胶膜的 TG 和 DTG 曲线可以发现, 核/壳硅丙乳液胶膜的最大质量速率处的温度 409.83℃ 较核/壳苯丙乳液胶膜的高 8.29℃, 说明经过有机硅改性后乳液膜的耐热性能有所提升。这是因为有机硅改性剂乙烯基硅油可参与自由基聚合反应, 乙烯基硅油分子中含

Si—O—Si 键, Si—O 键的键能为 460.5 kJ/mol, C—C 键的键能为 304 kJ/mol, Si—O—Si 键的引入提升了乳胶膜耐热性。

另外, 当温度高于 477.72℃ 后, 有机硅改性核/壳乳液胶膜的 DTG 曲线上出现了一个核/壳苯丙 DTG 曲线所没有的一个较小的质量损失峰, 当温度为 545.83℃ 时达到最大质量损失速率。由于聚有机硅氧烷的热分解温度在 500℃ 左右^[12], 因此, 该质量损失峰应该是聚有机硅氧烷的质量损失峰。

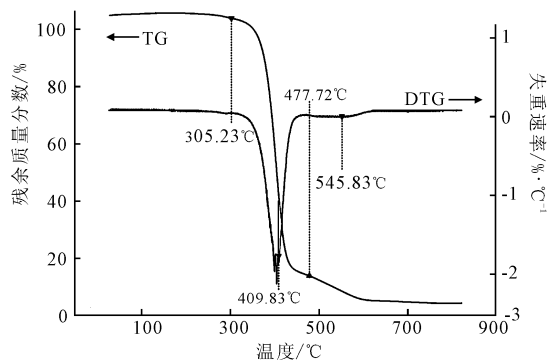
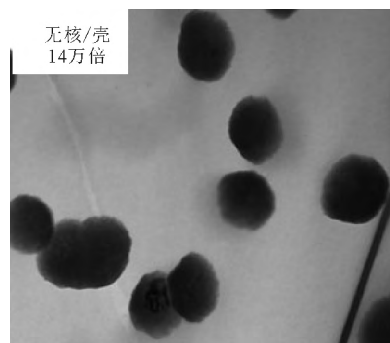


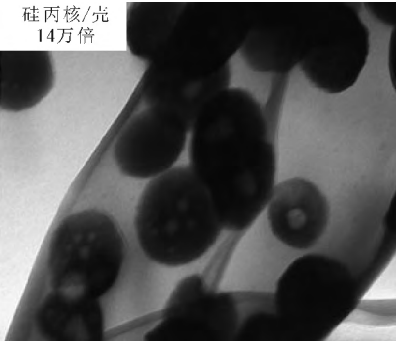
图 2 核/壳硅丙乳液胶膜的 TG 和 DTG 曲线

2.5 乳液的透射电镜分析

使用透射电子显微镜 (TEM) 观察无核/壳结构和硅丙核/壳结构乳胶粒形态, 结果见图 3。



a—无核/壳结构



b—硅丙核/壳结构
图 3 乳胶粒形态

由图 3 可见，当无核/壳结构的苯丙乳液和硅丙核/壳乳液同时放大 14 万倍时，可以清晰地看出乳胶粒的形态规整，大小均匀，表面光滑；硅丙核/壳乳液具有较明显的核/壳结构，有的乳胶粒甚至包含几个较小的核，有些乳胶粒可以隐约看出具有核壳结构，这可能是因为测试使用的

样品核/壳质量比 4:6，壳层较厚，在该测试条件下难以清晰的看出核/壳结构，另外，核/壳结构的乳胶粒子大小也较均匀，形状多呈现椭圆状。

2.6 核/壳型硅丙乳液的综合性能

表 4、表 5 分别是核/壳型苯丙及硅丙乳液的理化性能及应用性能。

表 4 核/壳型硅丙乳液的性能指标

测试项目	测试结果
乳液外观	乳白、半透明、蓝光充足
转化率/%	(97±1)
凝胶率/%	<0.5
固体质量分数/%	(39±1)
Ca ²⁺ 离子稳定性	通过
离心稳定性	通过
稀释稳定性	通过
贮存稳定性/月	>6

表 5 粘合剂的应用效果

粘合剂种类	摩擦牢度/级		皂洗牢度/级		堵网性	印花现象	是否发粘	手感/级	K/S 值
	干	湿	沾色	褪色					
苯丙硬壳软核型	4~5	4~5	4~5	4~5	否	不渗化	否	3	12.56
苯丙硬核软壳型	4~5	4~5	4~5	4~5	稍堵	不渗化	是	3	12.76
苯丙无核壳型	4~5	4~5	4~5	4~5	稍堵	不渗化	否	3	12.61
硅丙硬壳软核 ¹⁾	4~5	4~5	4~5	4~5	否	不渗化	否	3~4	12.65
华润粘合剂	4~5	4	4~5	4~5	稍堵	不渗化	否	3	12.71

注：涂料质量分数 1.5%，乳化糊质量分数 6%，粘合剂质量分数 15%，焙烘温度 120℃，焙烘时间 3 min。

由表 5 可见，粘合剂类型主要对棉织物测湿摩擦牢度、堵网性及手感有较大影响。苯丙乳液粘合剂的湿摩擦牢度普遍优于华润粘合剂；但是印花过程中发现，除硬壳软核型粘合剂以外，其余均出现稍堵网现象。另外，苯丙硬核软壳型粘合剂还出现印花后织物发粘的现象；经过有机硅改性的苯丙硬壳软核型粘合剂手感有所提升。经过有机硅改性的苯丙硬壳软核型粘合剂的应用效果可以达到工厂所用华润粘合剂的水平。

3 结论

以 NaPS 为引发剂，St 和 BA 为核单体，MMA、EHA、St、AA 为壳单体，采用种子乳液聚合法，制备了有机硅改性核/壳型苯丙乳液，较佳配方为：核/壳单体质量比为 6:4，AA 质量分数为 2.5%，乙烯基硅油质量分数为 10% ~

15%。该乳液的理化性能较好，耐热性优于核/壳苯丙乳液，将其用于涂料印花，改善了堵网性，印花织物的干、湿摩擦牢度，皂洗牢度，手感以及表观得色量可以达到工业所用华润粘合剂的水平。

参考文献

[1] 卢杰宏,王峰,胡剑青,等. 涂料印花用粘合剂研究进展[J]. 热固性树脂,2012,27(1):55-57.
[2] OKUBO M,YAMADA A,SHIBAO S,et al. Studies on suspension and emulsion. XLVI. Emulsifier free emulsion polymerization of styrene in acetone-water[J]. J Appl Polym Sci,1981,26(5):1675-1679.
[3] 黄茂福. 聚氨酯/聚丙烯酸酯互穿网络涂料印花粘合剂的制备与应用[C]//江苏省印染助剂情报站. 江苏省印染助剂情报站第十二届年会论文集,2004,青岛. 常州:江苏省印染助剂情报站,

- 2004: 17-23.
- [4] 谭文丽. 核壳型有机硅改性聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂的制备与应用[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [5] OKUBO M, KANAIDA K, MATSUMOTO T. Production of anomalously shaped carboxylated polymer particles by seeded emulsion polymerization [J]. Colloid Polym Sci, 1987, 265 (10): 876-881.
- [6] 艾照全, 周奇龙, 张洪涛. 高固含量聚合物乳液制备方法新进展[J]. 高分子通报, 2004 (3): 43-47.
- [7] 杜晓娜. 局域交联核/壳型聚丙烯酸酯乳液胶粘剂的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2011.
- [8] 马云, 陈琨, 辛秀兰. 苯丙乳液胶粒粒径和涂膜吸水率的影响因素[J]. 涂料工业, 2009, 39 (7): 34-35.
- [9] 张心亚, 涂伟萍, 杨卓如, 等. 乳液聚合中乳化剂对聚合物乳液稳定性的影响[J]. 粘接, 2002, 23 (2): 16-18.
- [10] 崔久传, 刘光华, 徐亚萍, 等. 影响硅丙乳液聚合过程稳定性的因素[J]. 涂料工业, 2002, 32 (12): 13-14.
- [11] 许幸磊. 涂料印花用聚氨酯改性丙烯酸酯粘合剂的制备及防塞网性能的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2011.
- [12] 曾幸荣, 吴振耀. 高分子近代测试分析技术[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2000: 36-38.

Synthesis and Application of Core/shell Silicone Modified Styrene-acrylic Emulsion for Pigment Printing

LI Hui¹, ZHAO Zhen-he²

(1. Department of Material Science, School of Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, Shaanxi;

2. Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, Shaanxi)

Abstract: A novel polyacrylate emulsion with soft core-hard shell structure was prepared by core-shell seeded-emulsion polymerization, which was modified by vinyl silicone fluid. In the process of preparation, styrene (St) and *n*-butyl acrylate (BA) were set as the monomers of core structure, with methyl methacrylate (MMA), iso-octyl methacrylate (EHA), styrene (St) and acrylic acid (AA) as the monomers of shell structure, with sodium persulfate (NaPS) as the initiator. The self-prepared core-shell emulsion was used as the binder for pigment printing and the performance of application was analyzed. Results showed that the mass ratio of core/shell was set as 6: 4, the dosage of functional monomer acrylic acid (AA) was set as 2.5% and vinyl silicone fluid (10%-15%) was added to achieve a good modification. The pigment printing experiments showed that the printed fabrics avoided the blocking problems, and had good rubbing fastness, soaping fastness, brilliant color, and the handle of printing fabrics was improved.

Keywords: core-shell structure, polyacrylate, silicone, modified, pigment, printing

研发动态

蓝星有机硅推出防火阻燃新产品

蓝星有机硅在5月13~15日于美国亚特兰大举办的2014国际产业用纺织品及非织造布展会上展示了自行研发的Bluesil TCS 7521新型硅橡胶。该产品主要应用在玻璃纤维涂料和其它防火

织物中,可用于制造消防毯和焊接帷幕,并具备易涂布、硫化速度快等特性,能够在实际应用中有效提高涂布机的生产效率。此外,蓝星有机硅还展示了用于纺织业的全系列有机硅产品解决方案,包括表面处理,织物涂料以及厚粘合涂料,适用于从汽车安全气囊、防火隔温保护到防滑涂料等多个领域。