

有机硅含量对其改性丙烯酸乳液性能的影响

张铁锋, 杨春莉, 庞明

(哈尔滨商业大学, 哈尔滨 150028)

摘要: 实验采用氧化-还原引发体系合成有机硅改性丙烯酸乳液, 通过实验制备出有机硅含量(质量分数)为 0~15% 的硅丙乳液, 并选取有机硅含量为 8% 和 15% 的硅丙乳液样品与纯丙乳液共同进行表征, 分别检测在不同硅含量下乳液的接触角、吸水率和耐酸性并记录结果。最终得出了有机硅含量对有机硅改性丙烯酸乳液性能的影响。

关键词: 硅丙乳液; 有机硅含量; 表征

中图分类号: TB484; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)09-0054-03

Influence of Organic Silicon Content on Performance of Modified Acrylic Emulsion

ZHANG Tie-feng, YANG Chun-li, PANG Ming

(Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

Abstract: The oxidation reduction initiation system was used to synthesize silicone modified acrylate emulsion and silicone-acrylate emulsion with the organic silicone content of 0~15wt% was prepared through experiment. The silicone-acrylate emulsion samples with organic silicon content of 8wt% and 15wt% were selected to characterized together with the pure acrylic emulsion. The data of contact angle, water absorption, and acid resistance of the emulsion were acquired and recorded. The factors influencing the performance of silicone modified acrylate emulsion were analyzed.

Key words: silicone-acrylate emulsion; organic silicon content; characterization

近年来,随着有机硅改性丙烯酸乳液在油墨、建筑、纺织、皮革、包装、造纸等技术领域的广泛应用,市场上已经不仅是对硅丙乳液量的要求了,在业界内更受关注的是怎样生产制备出高质量的有机硅改性丙烯酸乳液。

通过生产实践,人们发现将有机硅引入到丙烯酸酯类聚合物单体中,可以极大地提高乳液的性能,两者可以互补。在乳液制备后,对其性能进行检测时发现,有机硅引入的量会对有机硅改性丙烯酸乳液的综合性能有很大的影响,例如乳液的吸水率、耐酸性、流动性、涂膜的硬度、光泽度等。由于硅丙乳液应用的领域很广泛,每个领域对硅丙乳液性能的要求也可能会有所不同,所以,要清楚地掌握硅含量的变化对乳液综合性能的影响。笔者将通过对硅丙乳液的制备和检测,分析引入有机硅的质量分数与硅丙乳液性能

之间的关系。

1 实验

1.1 原材料

材料:甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙烯基三-(β -甲氧基乙氧基)硅烷、无水乙醇是分析纯;聚乙烯醇、十二烷基磺酸钠、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、氢氧化钠、盐酸是化学纯;去离子水市售。

1.2 乳液制备

采用氧化-还原引发体系合成有机硅改性丙烯酸乳液,具体方法如下:首先将去离子水、丙烯酸类单体和十二烷基磺酸钠在 40 °C 下搅拌 0.5 h,制备丙烯酸类单体的预乳化液;准备一个四口烧瓶,带有搅拌装置、测温装置、冷凝装置和滴液漏斗,在烧瓶中加入去

收稿日期: 2012-02-10

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(E010202)

作者简介: 张铁锋(1979—),男,黑龙江人,硕士,哈尔滨商业大学讲师,主要研究方向印刷材料及技术。

离子水和 PVA, 在 90 °C 条件下高速搅拌使 PVA 充分溶解; 降温至 70 °C 加入乳化剂十二烷基磺酸钠和部分无机过氧化物引发剂(如过硫酸铵)、部分预乳化的甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯单体, 在恒温条件下, 搅拌 1 h 后, 匀速滴加剩余预乳化的丙烯酸类单体和无机过氧化物过硫酸铵的混合溶液, 当丙烯酸类单体剩余 20% 时, 在滴液漏斗中加入乙烯基三-(β -甲氧基乙氧基)硅烷的有机硅单体, 此时体系转化到氧化-还原引发体系, 待全部原料加完, 再于 70 °C 下保温反应 2 h 后出料。各组试样制备条件如下: Z1 组有机硅单体含量为 0; Z2 组有机硅单体含量为 8%; Z3 组有机硅单体含量为 15%。

1.3 试样表征

接触角表征: 采用 VAF-30 高温润湿角测量仪(北京华海中谊工业炉有限公司)对样品表面的水静态接触角进行表征, 以评估材料表面的润湿性能。

吸水率检测: 将干燥后的膜分别剪成边长为 1 cm 的正方形, 实验前称取质量记为 m_1 , 加入适量的自来水, 常温下静置一段时间。然后取出膜片, 除去表面水分后, 称取质量记为 m_2 , 吸水率计算式如下:

$$\text{吸水率} = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

耐酸性检测: 首先配制 pH 值为 1 的酸溶液; 再将干燥后的 3 组膜剪成边长为 1 cm 的正方形, 分别放入 3 个烧杯中并分别标记为 Z1, Z2, Z3; 最后向 3 个烧杯注入一定量的酸溶液, 观察并记录实验数据。

2 结果与讨论

2.1 有机硅含量对接触角的影响

干燥后的膜在室温下, 滴液后 30 s 时测量, 有机硅含量对接触角的影响见图 1。

从图 1 可以看出: 纯丙乳液的接触角为 27.67°; 引入有机硅 8% 的样品的接触角为 38°; 引入有机硅 15% 的样品的接触角为 64.17°。说明了随乙烯基三-(β -甲氧基乙氧基)硅烷含量的增加, 因为有机硅氧烷含有低表面能结构单元——硅氧烷基团, 从而具有很低的固体表面自由能, 所以水接触角变大, 即疏水性变强。因此用有机硅改性纯丙乳液可以使改性后的乳液具有更高的水接触角, 同时乳液的表面接触角随有机硅含量的增加而增大。接触角数据可以说明, 有机硅单体成功地引入到了乳液体系中。

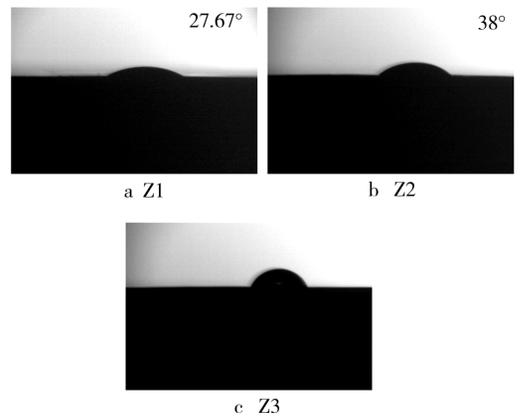


图 1 有机硅含量对接触角的影响

Fig. 1 Influence of organic silicon content on contact angle

2.2 有机硅含量对样品吸水率的影响

有机硅含量对样品吸水率的影响见图 2。

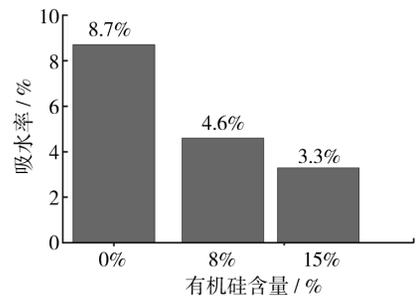


图 2 有机硅含量对样品吸水率的影响

Fig. 2 Influence of organic silicon content on water absorption of the sample

从图 2 可以看出, 有机硅含量为 8% 样品的吸水率 4.6%, 低于纯丙样品的吸水率 8.7%, 而有机硅含量为 15% 样品的吸水率 3.3%, 又低于有机硅含量 8% 样品的吸水率 4.6%。可以看出, 有机硅单体乙烯基三-(β -甲氧基乙氧基)硅烷含量增加会降低膜的吸水率, 即提高胶膜的耐水性。这是因为所用的有机硅单体含有一个可聚合的双键和 3 个可水解的硅烷基团, 这样当乳液固化成膜时, 可水解的硅烷基团就会水解形成活性的硅醇, 活性的硅醇与聚合物内部或表面的活性基团进行缩合反应以共价键产生交联点, 从而使聚合物形成三维网状交联结构, 由于交联可以有效增加分子链间的作用力, 这样随着有机硅单体含量的增加, 即可水解的硅烷基团数目的增加, 交联程度也会增加, 从而就会大大提高胶膜的耐水性。从图 2 中可以看出, 随着乙烯基三-(β -甲氧基乙氧基)硅烷含量的增大, 吸水率确实随之明显下降, 同样可以说

明有机硅单体成功地引入到了乳液体系中。

2.3 有机硅含量对样品耐酸性的影响

有机硅含量对样品耐酸性的影响见表 1。

表 1 有机硅含量对样品耐酸性的影响

Tab.1 Influence of organic silicon content on acid resistance of samples

时间/h	Z1	Z2	Z3	气泡数	膜变白
0.25	少许气泡生成	没有变化	没有变化	Z1	
1	气泡加多	少许气泡生成	少许气泡生成	Z1> Z2> Z3	
1.5	气泡变大,膜变乳白色	气泡加多,膜色无变化	气泡加多,膜色无变化	Z1> Z2> Z3	Z1
2	气泡数进一步增多,膜变白	气泡加多,膜色部分变白	气泡加多,膜色少许变白	Z1> Z2> Z3	Z1> Z2> Z3
4	气泡数变化,膜色无变化	气泡数进一步增多,膜变白	气泡加多,膜色部分变白	Z1> Z2> Z3	Z1> Z2> Z3

在有机硅成功引入的前提下,随着有机硅含量的增加,样品的耐酸性也相应增强。

3 结论

1) 纯丙乳液的接触角为 27.67° ;引入有机硅 8% 的样品的接触角为 38° ;引入有机硅 15% 的样品的接触角为 64.17° 。说明了随有机硅含量的增加,水接触角变大,且有机硅单体成功地引入到了乳液体系中。

2) 纯丙样品的吸水率为 8.7%,有机硅含量为 8% 的样品的吸水率为 4.6%,而有机硅含量为 15% 的样品的吸水率为 3.3%,说明随着有机硅含量的增大,吸水率随之明显下降,且有机硅单体成功地引入到了乳液体系中;同时说明有机硅单体乙烯基三-(β -甲氧基乙氧基)硅烷含量的增加会提高胶膜的耐水性。

3) 随着有机硅含量的增加,样品的耐酸性也相应增强。

参考文献:

- [1] 侯锋,王建明,王鸿晓.有机硅改性丙烯酸酯的合成及应用[J].应用化工,2009,38(2):236-239.
HOU Feng,WANG Jian-ming,WANG Hong-xiao. Synthesis and Application of siliconemodified Acrylate[J]. Applied Chemical Industry,2009,38(2):236-239.
- [2] 秦刚.有机硅改性丙烯酸乳液技术研究进展[J].四川建筑科学,2008,19(2):193-196.
QIN Gang. Research Progress on Organosilicone-modified Acrylate Latex[J]. Sichuan Building Science,2008,

从表 1 可以看出,样品 Z2 的耐酸性高于纯丙样品 Z1,而样品 Z3 的耐酸性又高于样品 Z2,因此,当丙烯酸乳液中添加有机硅后,样品的耐酸性得到提高;

- 19(2):193-196.
- [3] NAGHASH Hamid Javaherian, MOHAMMADR-AHIM-PANAH Reza. Synthesis and Characterization of New Polysiloxane Bearing Vinyllic Function and Its Application for the Preparation of Poly (Silicone-Co-Acrylate)/Montmorillonite Nano-Composite Emulsion[J]. Progress in Organic Coatings,2011,70:32-38.
- [4] ZHANG Jing-fang. Synthesis of Core-Shell Acrylic-Polyurethane Hybrid Latex as Binder of Aqueous Pigment Inks for Digital Inkjet Printing[J]. Materials International,2012,22(1):71-78.
- [5] CHEN Jing-jing, ZHU Chuan-fang, DENG Hong-tao, et al. Preparation and Characterization of the Waterborne Polyurethane Modified with Nanosilica[J]. Springer Science+Business Media,2008:375-380.
- [6] EL-MOLLA M M. Synthesis of Polyurethane Acrylate Oligomers as Aqueous UV-curable Binder for Inks of Ink Jet in Textile Printing and Pigment Dyeing[J]. Dyes and Pigments,2007(74):371-379.
- [7] 刘旭,谢顶杉,吴佳,等.水性油墨用环氧改性水性丙烯酸树脂的合成[J].包装工程,2008,29(7):31-33.
LIU Xu,XIE Ding-shan,WU Jia, et al. Synthesis of Water-soluble Epoxy Resin Modified Acrylic Resin for Water-based[J]. Packaging Engineering,2008,29(7):31-33.
- [8] 辛秀兰,朱贤玲,杨华,等.高粘度高光泽苯丙乳液制备研究[J].包装工程,2008,29(1):24-26.
XIN Xiu-lan,ZHU Xian-ling,YANG Hua, et al. Preparation of High Viscosity and High Gloss Styrene-acrylic Ester Emulsion[J]. Packaging Engineering,2008,29(1):24-26.