

http://pmse.scu.edu.cn

氧化还原引发体系下双层自交联丙烯酸核壳乳液的合成

于子怡¹, 程相林¹, 唐雅馨¹, 洪涛², 高明奇²

(1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南中烟工业有限公司, 河南 郑州 450000)

摘要:以苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为硬单体, 丙烯酸丁酯(BA)为软单体, 乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)和双丙酮丙烯酰胺(DAAM)分别为核层和壳层的交联单体, 合成了室温自交联改性核壳结构丙烯酸酯乳液, 探究了引发体系的选择与用量、交联单体种类和添加量对乳液聚合的影响。通过衰减全反射傅里叶变换红外光谱证明交联单体成功交联, 通过Zeta电位分析、透射电镜对乳液进行表征, 证明成功合成了均一的核壳乳液。结果证明, 以半连续种子乳液聚合法聚合, 引发剂KPS和NaHSO₃质量比为2:1、引发剂用量为0.4%、核层自交联单体乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)和壳层自交联单体双丙酮丙烯酰胺(DAAM+ADH)的质量分数分别为3%和2%, 乳液的稳定性、耐水性和成膜性良好, 转化率在90%以上, 吸水率为6.87%, 钙离子稳定性合格。与非核壳无交联单体乳液进行对比, 热重分析表明热分解温度提高了41 °C, 缓解了传统水性丙烯酸酯乳液涂层耐水性差、耐溶剂性差、“热粘冷脆”的问题。

关键词:核壳乳液; 氧化还原引发体系; 核壳双层交联; 水性油墨连接料

中图分类号: TQ638

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2025)01-0010-09

传统的溶剂型油墨由于含挥发性有机物(VOCs)、安全隐患高等问题, 逐渐被市场淘汰。环保型水性油墨几乎无VOCs产生, 生产过程安全环保, 成为油墨行业发展的新方向。但其也存在着耐水性差、稳定性差、“热粘冷脆”等不足, 需对其进行改性来制备新型高性能环保型水性油墨。

过往的研究中, 人们主要通过功能单体改性或通过分子设计来合成新型丙烯酸乳液来改善上述问题^[1,2], 利用分子设计制备的自交联核壳结构的乳液可以提高涂膜的硬度和耐热性^[3]。任鹏飞等^[4]将乙烯基三乙氧基硅烷作为核层交联单体, 成功合成了有机硅改性核壳结构丙烯酸酯乳液, 改性后的乳液吸水率降低至4.9%。郝汉^[5]在壳层单体中添加甲基丙烯酸十二氟庚酯, 以N-羟乙基丙烯酰胺作为交联单体, 成功合成了含氟核壳丙烯酸酯乳液, 改性后乳液的防水性能和稳定性得到了较大提升。Dashtizadeh等^[6]将丙烯酸单体在纳米二氧化硅颗粒表面进行反应, 对丙烯酸乳液进行无机纳米粒子改

性, 合成了二氧化硅共聚物乳液, 提高了乳液涂层的光泽度、硬度和稳定性。双丙酮丙烯酰胺(DAAM)因其能在室温自交联常被用作改性单体^[7], 作为一种亲水类单体, 改性后的丙烯酸酯乳液耐水性仍有待提高, 需要寻找新的乳液合成方法。如何将核壳结构设计和单体改性相结合, 研究核壳改性交联结构对乳液性能的影响, 一直是丙烯酸乳液制备领域的研究热点^[8]。

传统的乳液聚合大多选用热引发剂作为引发体系^[9], 该体系反应温度较高, 体系稳定性差, 易产生凝胶, 且有爆聚风险, 氧化还原引发体系能自发产生聚合反应所需的自由基, 能极大地降低反应体系的活化能, 较低温度即可进行反应, 使体系整体稳定性提高^[10], 关于氧化还原体系的研究报道较少。开发较低温度的引发体系, 减少生产过程产生的凝胶, 稳定反应过程, 提高乳液合成过程的经济性, 是乳液合成过程的研究方向之一。

基于分子设计理念, 本文选取苯乙烯、甲基丙烯

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0249

收稿日期: 2023-12-27

通讯联系人: 程相林, 主要从事水性油墨和水性涂料改性方面的研究, E-mail: cxl8817@163.com

酸甲酯、丙烯酸丁酯为主单体,核层交联单体为A-171、壳层交联单体为DAAM,以氧化还原引发剂作为引发体系,采用半连续种子乳液聚合法,合成室温双层自交联的丙烯酸酯核壳乳液,有望提高乳液的耐水性、耐溶剂性、耐热性,解决传统水性油墨“热粘冷脆”的问题。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MMA(分析纯)、St(分析纯)、BA(分析纯)、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)(工业级)、CaCl₂(分析纯)、乙烯基三甲氧基硅烷(A-171,工业级)、DAAM(工业级)、ADH(工业级):上海麦克林生化科技有限公司;烷基聚氧乙烯醚(LCN-287)(工业级):深圳市祥润新材料有限公司;丙酮(C₃H₆O,分析纯)、(NH₄)₂S₂O₈(APS,分析纯)、KPS(分析纯)、NaHCO₃(分析纯):天津市风船化学试剂科技有限公司;AMP-95(工业级):北京美亚华成贸易有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪:IRTracer 100型,日本Shimadzu公司;热重分析仪:TGA/DSC-1型,瑞士Mettler公司;纳米粒度及Zeta电位分析仪:Zetasizer Nano S90型,英国Malvern公司;透射电子显微镜:HT7800型,日本Hitachi公司。

1.2 实验过程

准备500 mL容量的四口烧瓶,口内接入搅拌器、温度计、冷凝管和滴液漏斗,将四口烧瓶放置在水浴锅中,随后在烧瓶中加入5 g去离子水、0.1 g NaHCO₃和0.5 g乳化剂($m(\text{DNS-86}):m(\text{LCN-287})=2:1$),水浴温度调至40 °C,搅拌器转速调至150 r/min,使乳化剂充分溶解。

在15 g去离子水中加入乳化剂(1.0 g DNS-86, 0.5 g LCN-287),使其充分溶解,将乳化剂溶液按照质量比2:3的比例分为2份,作为核壳预乳化液的乳化剂部分。随后将核壳丙烯酸单体(核层:7.4 g St, 11.1 g BA, 1.5 g A-171;壳层17.8 g MMA, 11.2 g BA, 1 g DAAM)分别缓慢滴加到分配好的乳化剂中,得到均匀的乳白色溶液,作为核壳预乳液备用。

取核预乳液质量的1/10加入到四口烧瓶中,水

浴温度调至70 °C,加入引发剂质量的1/3,引发聚合反应,四口烧瓶内的溶液泛出轻微蓝光。30 min后,调整转速为300 r/min,水浴温度为72 °C,将剩余的核预乳液和剩余引发剂溶液质量的2/5缓慢匀速滴加进四口烧瓶中,控制在1 h内滴完,随后保温1.5 h。将壳预乳液和剩余的引发剂溶液缓慢匀速滴加进四口烧瓶中,控制在1.5 h内滴完,随后保温1 h。反应结束,关闭水浴加热,使乳液自然冷却,滴加pH调节剂将乳液的pH调至8~9,再加入0.5 g ADH,继续匀速搅拌30 min,用100目金属滤网过滤,最终得到核壳丙烯酸乳液。将丙烯酸乳液均匀涂在聚四氟乙烯模具上,室温成膜,干燥24 h后取出,得到乳胶膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 乳液外观表征:根据GB/T 1721-2008的标准,观察合成的丙烯酸酯乳液外观。

1.3.2 乳液凝胶率测定:乳液的聚合稳定性可用凝胶率(G)来表示。设定单体总质量(m_1 ,单位g),乳液聚合反应结束后,收集反应装置中残留的凝胶(m_2 ,单位g),用去离子水冲洗数次,放入80 °C烘箱中,每隔一段时间取出称量,直到质量不变,根据式(1)计算:

$$G = \frac{m_2}{m_1} \quad (1)$$

1.3.3 乳液固含量测定:根据国标GB 1725-79,称量表面干燥的聚四氟乙烯板(m_3 ,单位g),在板上均匀涂抹样品乳液(m_4 ,单位g),放入80 °C烘箱中,隔一段时间称量,直到2次差值不超过0.01 g。冷却至室温后,称其质量(m_5 ,单位g)。固含量(W)的计算方法如式(2)所示

$$W = \frac{m_5 - m_3}{m_4} \quad (2)$$

1.3.4 单体转化率测定:单体聚合的程度可用单体转化率(φ)来反映,设计总投料量为 m_6 ,不挥发组分为 m_7 ,单体总量为 m_8 。单体转化率使用式(3)计算

$$\varphi = \frac{m_6 \times W - m_7}{m_8} \quad (3)$$

不挥发组分:乳化剂、引发剂、pH缓冲剂。

1.3.5 Ca²⁺稳定性测定:根据国标GB/T 20623-2006,测定丙烯酸酯乳液的钙离子稳定性。

1.3.6 乳胶膜交联度测定:准备干净整洁的滤纸,将干燥后的乳胶膜包裹其中,称量质量 m_9 ,准备60 mL

Tab. 1 Effect of initiation system on emulsion properties

Initiating system	Appearance	Gel fraction /%	Conversion rate /%	Water absorption /%	Calcium (ion) stability	Particle size /nm
A	Clear blue light	0.51	95.38	5.98	3%	92.48
B	Clear blue light	0.58	94.75	6.43	3%	95.84
C	Clear blue light	0.69	93.03	6.89	3%	95.38

的广口瓶,将丙酮溶剂倒入,再将包裹有乳胶膜的滤纸放入,室温静置 24 h 后,取出乳胶膜,在 60 °C 烘箱内烘干后,称量质量 m_{10} ,采用式(4)计算交联度(C)

$$C = \frac{m_{10}}{m_9} \quad (4)$$

1.3.7 乳胶膜吸水率测定:称量干燥的乳胶膜质量为 m_{11} ,准备 60 mL 的广口瓶,将去离子水倒入,再将乳胶膜放入,室温静置 24 h 后,取出乳胶膜,用滤纸吸干水分,称量质量为 m_{12} 。涂膜的吸水率(D)用式(5)计算

$$D = \frac{m_{12} - m_{11}}{m_{11}} \quad (5)$$

1.3.8 乳胶粒径分析:将乳液取样 1~2 滴,准备 1000 mL 的烧杯,将去离子水倒入,再将乳液滴入其中,超声 15 min,用英国 Malvern 公司 Zetasizer Nano S90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(DLS)对乳液进行粒径分析。

1.3.9 红外光谱分析:准备厚度均匀且干燥的乳胶膜,用日本 Shimadzu 公司 IRTracer 100 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),选择 ATR 模式对乳胶膜进行红外分析,扫描范围为 500~4000 cm^{-1} 。

1.3.10 热稳定性分析:准备厚度均匀且干燥的乳胶膜,用瑞士 Mettler 公司 TGA/DSC-1 型热重分析仪对其进行热稳定性分析。分析全程在 N_2 氛围中进行,升温范围为 40~800 °C,升温速率为 10 °C/min。

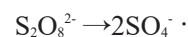
1.3.11 乳胶粒形貌表征:准备 1000 mL 的烧杯,烧杯中加入去离子水,取样 1~2 滴丙烯酸乳液滴入其中,稀释至无色透明,超声 15 min 后浸涂在铜网上,随后在室温自然干燥,用磷钨酸溶液(质量分数 2%)染色,采用日本 Hitachi 公司 HT7800 型透射电子显微镜对乳液形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 引发剂对乳液性能的影响

2.1.1 引发剂体系的确定:引发剂作为乳液配方中的重要组成部分,会直接影响合成乳液的质量和反应速率,乳液聚合过程中,一般选择热引发剂和氧化还原引发剂。本文选用 3 种引发体系,探究引发剂对乳液聚合的影响。3 种引发体系分别为, A: KPS/NaHSO₃ 氧化还原引发体系(质量比为 2:1),聚合温度为 70 °C; B: APS 热分解引发剂,聚合温度为 80 °C; C: 乳液聚合阶段,前半部分选用 APS 热分解引发剂,聚合温度 80 °C,后半部分选用 KPS/NaHSO₃ 氧化还原引发体系,聚合温度 70 °C。

对于 APS 热引发剂体系来说,在 80 °C 高温的作用下,分子中的原子会获得较大的振动能量,当这些能量克服过氧键的化学键能(146.5 kJ/mol)时,过氧键就会进行均裂而产生自由基,其反应分解式如下:



氧化还原引发体系通过氧化剂和还原剂之间发生氧化还原反应产生自由基从而引发聚合反应,其最大的特点是反应所需的活化能较低,低温下即可进行速率较快的聚合反应,并能达到较高的转化率。最常用的氧化还原引发体系是过硫酸钾和亚硫酸氢钠引发体系,该引发剂进行氧化还原反应生成硫酸根离子自由基和亚硫酸氢根自由基。其反应分解式如下:



由实验结果可知,3 种引发体系都能成功合成泛蓝光的丙烯酸乳液,凝胶率均小于 1%, Ca^{2+} 稳定性均合格,但氧化还原引发体系合成的乳液粒径和吸水率最小,转化率最大,这是由于氧化还原引发剂的聚合温度较低,在反应过程中产生 2 个自由基,体系内粒子数目增多,粒子间碰撞几率升高,从而增加反应速率,提高乳液聚合的转化率,最终合成粒径小且稳定的乳液。过硫酸铵热引发剂体系的聚合温度过高,且在热分解过程中会产生 HSO_4^- 离子, HSO_4^- 离子

Tab. 2 Effect of initiator dosage on emulsion properties

Dosage/%	Appearance	Gel fraction /%	Conversion rate /%	Water absorption /%	Particle size /nm
0.20	Excessive gel				
0.25	Milky white with no blue light				
0.30	Slight blue light		90.42	9.28	105.83
0.35	Slight blue light		92.48	9.01	104.57
0.40	Clear blue light	0.48	94.85	6.94	96.62
0.45	Clear blue light	0.69	92.37	8.11	113.91
0.50	Slight blue light	0.98	91.56	9.27	120.56

继续电离生成 H^+ 和 SO_4^{2-} 离子,会造成乳液体系内pH降低,直接影响乳化剂的乳化效果和引发速率,最终使聚合反应的整体稳定性下降。综上所述,本文选用KPS+NaHSO₃氧化还原引发体系作为引发剂体系,KPS和NaHSO₃质量比为2:1。

2.1.2 引发剂用量对乳液合成的影响:由Tab.2可知,引发剂用量小于0.3%时,含量过少,体系不能引发聚合,乳液聚合失败,分成两相,不泛蓝光。

乳液的转化率随着引发剂用量的增加先升高后减小,从反应动力学角度分析,当体系内引发剂用量较少时,氧化还原引发剂分解产生的自由基数目也较少,体系内的单体数量相对较多,乳胶粒参与聚合的数量少,最终导致转化率较低。随着引发剂用量的增加,自由基生成的数量和速率增加,乳液体系反应速率增加,转化率随之提高。但当引发剂用量继续增加时,体系的转化率下降,凝胶率上升,这是由于生成的自由基数目过多,体系内引发活性中心增加,乳胶粒之间极易碰撞凝结,降低了乳液体系的整体稳定性,导致转化率下降,凝胶率上升。

随着引发剂用量的增加,体系内的乳胶粒数目增多,乳液粒径减小,吸水率随之减小,引发剂用量继续增加,乳液体系内引发剂残留增多,自由基碰撞失效概率增大,乳胶粒数量减少,乳液粒径增大,单位面积吸附的乳化剂减少,乳液吸水率随之下降。综上所述,当引发剂用量在0.4%时,乳液的吸水率和粒径最小,聚合稳定性最好,转化率最高。

2.2 核壳交联单体对丙烯酸乳液性能的影响

2.2.1 壳层自交联单体对丙烯酸酯乳液性能的影响:壳层自交联单体分别选择功能单体双丙酮丙

烯酰胺(DAAM)和己二酸二酰肼(ADH),其交联反应机理为:在乳液聚合过程中DAAM和ADH,加入,乳液用pH调节剂中和到pH>8.0后,再交联剂ADH,可制得室温自交联丙烯酸乳液。其反应机理是当乳液进行涂膜后,随着水分的不断蒸发,体系pH不断降低,DAAM和ADH会发生酮肼交联反应^[11]。

由于DAAM是亲水性单体,分子结构中含有碳碳双键和酮羰基,在反应过程中,游离在乳胶粒子表面的酮羰基与水相中的酰肼基发生交联反应,DAAM放置在壳层,更易促进反应的进行,形成正向核壳结构^[12]。

本文合成了DAAM添加量为0,1%,2%,3%,4%,5%和6%的乳液,DAAM添加在壳层,核层无交联单体,ADH以同样质量1:1加入,探究DAAM添加量对丙烯酸乳液性能的影响,实验结果如Tab.3所示。

由Tab.3可知,DAAM添加量在1%~3%时,可以得到蓝光明显、成膜完好、乳液性能稳定的丙烯酸酯乳液,随着DAAM添加量继续提高,体系内交联度过高,阻碍了分子链的蠕动,导致乳液的成膜性逐渐变差,凝胶率上升。

随着DAAM添加量的增加,丙烯酸乳液的单体转化率整体呈现先增加后减小的趋势,DAAM添加量在2%时,丙烯酸乳液的转化率最高。DAAM作为一种亲水性的内交联单体,含有不饱和乙烯基,少量添加在丙烯酸乳液聚合过程中可以适当提升聚合物的极性和乳胶粒表面的亲水性^[13],从而增加分子链之间的融合作用,防止凝聚,提高乳液的整体稳定性,使乳液的转化率提升。随着DAAM用量

Tab. 3 Effect of DAAM addition on emulsion properties

DAAM additive quantity/%	Appearance	Film formation	Gel fraction /%	Conversion rate/%	Water absorption /%	Particle size/nm	Degree of cross linking /%
0	Clear blue light	Film formation intact	0.26	94.46	16.84	99.27	0.35
1.0	Clear blue light	Film formation intact	0.27	92.77	12.03	96.54	60.98
2.0	Clear blue light	Film formation intact	0.23	93.91	10.75	94.48	91.37
3.0	Clear blue light	Film formation intact	0.57	91.86	10.98	99.01	92.21
4.0	Slight blue light	Film formation intact	0.96	90.54	11.31	103.41	93.56
5.0	Slight blue light	Fissure	1.54	90.75	14.01	114.96	96.88
6.0	Milky white with no blue light	Fissure	2.95	89.16	21.43	120.14	94.31

的继续增加,亲水的DAAM溶于水中,体系黏度增大,部分初级自由基在水相成核过程中被消耗,胶束不易成核,体系稳定度下降,最终导致乳液的转化率逐渐降低。

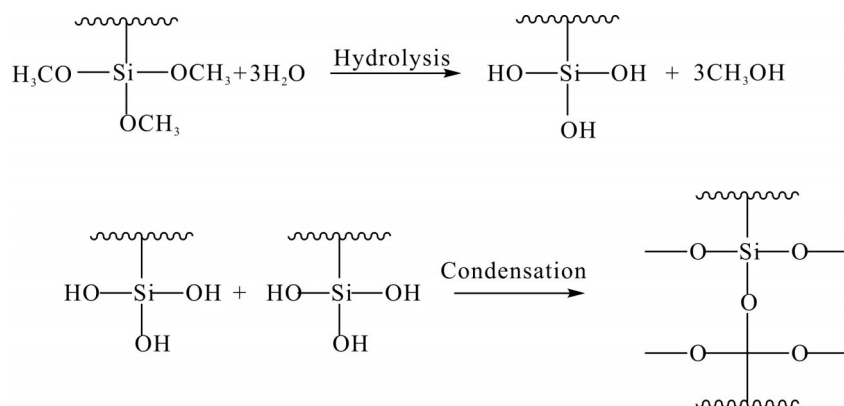
随着DAAM添加量的增加,乳液的交联度呈现逐渐增大的趋势,吸水率则是先减小后增大。未加入DAAM时,乳液体系的交联度最低,当DAAM添加量为2%时,DAAM与ADH发生交联反应,乳液交联度可达91.37%,继续增加DAAM含量,交联度增加不明显,这是因为DAAM与ADH形成的网状结构产生较大的位阻,分子链蠕动困难,阻碍了交联反应的进一步进行。未加入DAAM时,乳胶膜吸水率高达16.84%,加入DAAM后,酮肼交联反应使丙烯酸乳液聚合物由单一的线型结构转变为立体网状结构,分子之间紧密性提升,小分子难以渗透,吸水率随着DAAM的加入呈现下降趋势,但DAAM用量过多时,分子链蠕动困难,造成

涂膜缺陷较多,且DAAM的亲水性使乳胶膜吸水率上升^[14]。

综上所述,DAAM含量过少,体系内交联度较低,乳液吸水率和粒径较大,DAAM含量过多,体系内吸水率增加,成膜性不好。当DAAM添加量为2%时,乳液成膜性良好,转化率和交联度较高,吸水率最低,乳液稳定性最好,故选择DAAM添加量为2%。

2.2.2 核层自交联单体对丙烯酸酯乳液性能的影响:DAAM单体作为壳层单体,在室温下可达到较高程度的交联,合成室温下交联成膜的丙烯酸酯乳液,但作为一类亲水性的交联单体,其侧链与水接触,会在乳胶膜表面形成较厚的水化层,导致乳胶膜的吸水率普遍偏高,为了解决这一问题,在核层加入有机硅交联单体,使乳胶粒核壳均形成立体的三维网状结构,以增加其耐水性。

乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)在室温可达到较



Scheme 1 Crosslinking reaction of A-171

Tab. 4 Effect of A-171 addition on emulsion properties

A-171 additive quantity/%	Appearance	Film formation	Gel fraction /%	Conversion rate/%	Water absorption /%	Particle size/nm	Degree of cross linking /%
0	Clear blue light	Film formation intact	0.31	94.75	10.69	94.25	92.74
1.0	Clear blue light	Film formation intact	0.44	93.16	10.03	96.64	93.13
2.0	Clear blue light	Film formation intact	0.51	92.52	8.96	97.31	92.98
3.0	Clear blue light	Film formation intact	0.63	91.52	6.87	99.49	92.12
4.0	Clear blue light	Film formation intact	1.39	89.17	5.47	103.28	91.86
5.0	Clear blue light	Fissure	2.96	89.03	7.86	109.19	91.03
6.0	Milky white with no blue light	Fissure	3.79	85.86	7.99	125.85	89.63

高的交联度,其交联机理为:在乳液聚合过程中,硅氧烷水解、缩聚,可在聚合物分子之间形成网络型立体交联结构的硅氧键,其交联反应过程如 Scheme 1 所示^[15]。

壳层 DAAM 添加量为 2%, ADH 以等质量加入,改变核层交联单体的用量,探究 A-171 用量对丙烯酸酯乳液性能的影响,结果如 Tab.4 所示。

由 Tab.4 可知,A-171 用量较少时,能得到蓝光明显、凝胶率较少的丙烯酸乳液,当 A-171 用量超过 4% 时,乳液凝胶开始增多,当 A-171 用量为 6% 时,乳液不泛蓝光,凝胶过多,无法成功聚合。A-171 中的硅烷基团在乳液成膜阶段发生交联,在乳胶粒中形成立体的三维网状结构,过多 A-171 的加入使得乳胶膜玻璃化温度升高,涂膜发生龟裂,无法在室温成膜。

随着 A-171 用量的增加,丙烯酸乳液的转化率呈现逐渐下降的趋势,A-171 用量小于 4% 时,乳液转化率在 90% 以上,A-171 用量超过 4% 时,乳液转化率低于 90%。随着 A-171 添加量的增加,乳液聚合过程中 A-171 自身会发生水解和脱水缩合反应,极大影响乳液聚合本身反应速率,使乳液整体稳定性下降,最终导致转化率降低。

由 Tab.4 可知,随着交联单体 A-171 添加量的增加,乳胶膜的吸水率先减小后增大,交联度变化不大,A-171 添加量小于 6% 时,交联度保持在 90% 以上,A-171 添加量为 6% 时,交联度有所下降。A-171 作为室温硅烷偶联剂,在室温即可发生交联反应,当其引入丙烯酸乳液共聚物的分子链上后,硅氧基团

通过水解缩合,形成三维立体网状结构,该结构紧密稳定,使乳液具有较强的成膜能力及疏水性能,有效改善了乳液吸水率较高的问题。随着 A-171 含量的继续增加,乳液的吸水率有所上升,这是因为硅烷偶联剂在成膜过程中会发生水解作用,使乳液高分子发生交联,分子链蠕动困难,涂膜缺陷较多,导致乳胶膜吸水率上升。

综上所述,A-171 添加量较少时,乳胶膜吸水率较高,添加量过高,乳液成膜性不好,甚至涂膜龟裂。添加量为 3% 时,乳液成膜良好,凝胶率小于 1%,吸水率下降明显。因此,壳层交联单体选择 DAAM,添加量为 2%,核层交联单体选择 A-171,添加量为 3%。

2.3 红外分析

Fig.1 为无交联单体的乳液的乳胶膜和最优条件制备的核壳分别含有 A-171 和 DAAM 交联单体的乳液乳胶膜的红外谱图。

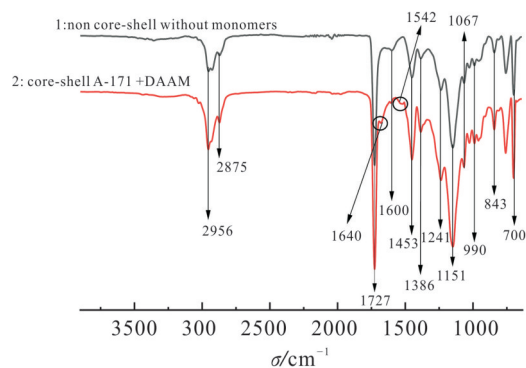


Fig. 1 FT-IR spectra of core-shell acrylic latex film

由于主要单体构成相同,2条曲线的特征峰也大

Tab. 5 Emulsion size analysis

Emulsion polymerization stage	Z-Average /nm	PDI	Peak1 /nm	D_{50} /nm
Seed emulsion	147.63	0.413	45.89	63.2
Core layer emulsion	76.45	0.163	59.99	64.3
Core-shell emulsion	86.45	0.083	79.96	89.5

致相似。由图可知,2条曲线在 2956 cm^{-1} 和 2875 cm^{-1} 处都出现了甲基吸收峰(CH_3 中C—H的反对称伸缩振动)和亚甲基吸收峰(CH_2 中C—H的对称伸缩振动), 1727 cm^{-1} 处都出现了羰基的吸收峰。 1453 cm^{-1} 和 1386 cm^{-1} 处为甲基丙烯酸甲酯(MMA)的特征吸收峰, 990 cm^{-1} 和 843 cm^{-1} 处为丙烯酸丁酯(BA)的特征吸收峰, 1600 cm^{-1} 和 700 cm^{-1} 为苯乙烯(St)的特征吸收峰。不同于1号曲线,在2号曲线中, 1542 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处分别为酰胺的N—H弯曲振动和C=N(脞)伸缩振动吸收峰,这两处峰值证明乳胶漆膜内发生了酮肼交联反应^[16],DAAM成功与丙烯酸单体发生共聚。 843 cm^{-1} 处和 1067 cm^{-1} 处分别为Si—C键吸收峰和Si—O—Si键吸收峰,这两处峰与BA的特征吸收峰和丙烯酸中C—O—C键特征吸收峰重叠。曲线2证明核壳丙烯酸酯乳液成功合成。

2.4 粒径分析

按最优条件制备核壳分别含有A-171和DAAM交联单体的乳液。在乳液聚合的3个阶段分别取样,进行粒径分析,结果如Tab.5所示。

在种子乳液聚合阶段,乳液聚合刚刚开始进行,体系内一定量的乳化剂、预乳液和引发剂同时进行反应,聚合反应较为激烈,体系极不稳定。如表所示,种子乳液聚合阶段的Z-Average(平均粒径)远大于 100 nm ,这是由于该阶段还未形成均一稳定的乳液,易形成大分子颗粒,且该阶段体系内乳液浓度较高,高浓度的颗粒物会导致光的多次散射,使动态粒径的测量结果存在误差。种子乳液阶段和核层乳液阶段,乳胶粒不断长大,体系未进入稳定状态,故这2个阶段的PDI(聚合物相对分子质量分布情况)远大于 0.1 ,因此本文将Peak1看作种子乳液阶段和核层乳液阶段的平均粒径。

随着乳液聚合反应的进行,乳液体系逐渐趋于稳定,开始形成均一的乳液,反应结束后,乳液经过 100

目滤网过滤,最终得到的核壳乳液分布均匀,PDI为 0.083 ,且该阶段的Z-Average与Peak1和 D_{50} 相差不大。

Fig.2为乳液粒径在3个阶段的分布情况。

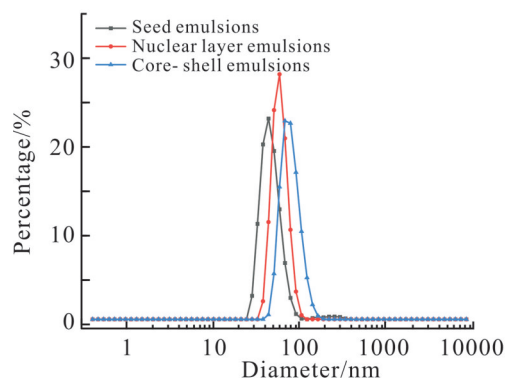


Fig. 2 Particle size distribution of core-shell acrylic emulsion

如图所示,从种子乳液阶段到最终的核壳乳液阶段,乳液的粒径分布在不断增加。3个阶段的平均粒径分别为 45.89 nm , 59.99 nm 和 79.96 nm ,粒径分布逐渐集中,最终形成均一稳定的核壳丙烯酸乳液。

2.5 核壳丙烯酸乳胶膜热稳定性分析

本文分别选择非核壳无交联单体、壳层DAAM酮肼交联、最优条件制备的核壳有机硅A-171+DAAM双交联3种乳液进行热稳定性分析,3种乳液均在室温 24 h 自干成膜,得到的聚合物热稳定性分析如Fig.3所示。

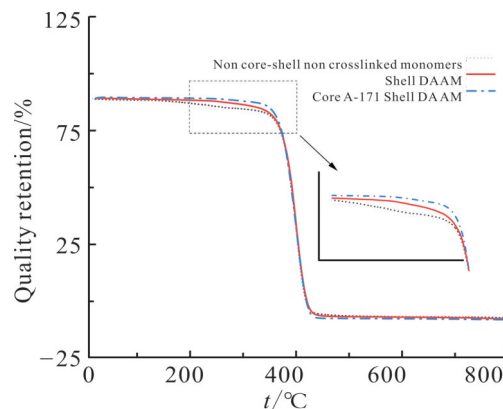


Fig. 3 Thermal stability analysis of acrylic emulsion

以聚合物质量损失5%时的温度为热分解温度,由图可知,非核壳无交联单体的乳胶膜热分解温度为312.78 °C;壳层DAAM酮肼交联(核层无交联)的乳胶膜热分解温度为339.62 °C;壳层DAAM酮肼交联、核层有机硅A-171交联的双交联乳胶膜热分解温度为354.15 °C。在核壳结构的基础上,酮肼交联和有机硅交联使乳液成膜时形成稳定的三维立体网状结构,极大地提高了热稳定性,壳层DAAM交联、核层有机硅交联的双交联乳胶膜热稳定性最好。

2.6 核壳丙烯酸酯乳液形貌分析

将核壳分别含有A-171和DAAM交联单体的双交联乳液稀释后浸涂于铜网上,用磷钨酸对其进行染色处理,随后用TEM透射电镜观察乳胶粒的形貌,得到核壳乳液TEM形貌图,如图4所示。

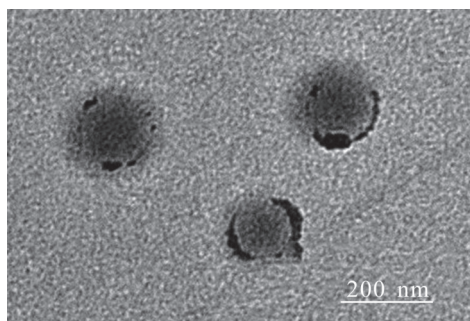


Fig. 4 TEM image of core-shell acrylic emulsion

由图可知,乳液外观呈现均一、规则的球形,证明成功合成了稳定的丙烯酸酯乳液,图中乳胶粒表现出明显的核壳形状,这是由于经过磷钨酸染色后的乳胶粒,由于核壳2层的电子云密度差异,导致TEM透射电镜的电子透过率不同,偏亮的部分代表核层,偏暗的部分代表壳层^[17]。

3 结论

本文选择氧化还原引发体系KPS+NaHSO₃作为引发剂体系,采用半连续种子乳液聚合法,通过有机硅和酮肼交联改性,成功制备出凝胶率小、转化率高、吸水率小、钙离子稳定性合格的室温成膜双层自交联核壳丙烯酸酯乳液。结果表明,改性后的乳液耐水性得到了较大的提升,且乳胶膜热分解温度相比于非核壳未改性的乳胶膜提升了41 °C,极大提升了乳胶膜的热稳定性,解决了传统丙烯酸酯耐水性差、耐热性差、高温回粘的问题。综上所述,本文制

备的双层自交联核壳丙烯酸酯乳液具有较好的耐水性、耐热性和稳定性,在水性油墨连接料领域具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 胡向阳,陶栋梁,崔玉民,等.水性丙烯酸酯涂料改性的研究进展[J].材料保护,2020,53(4):136-141.
Hu X Y, Tao D L, Cui Y M, *et al.* Research progress of modification of waterborne acrylate coating[J]. Materials Protection, 2020, 53(4): 136-141.
- [2] 郭睿岚,赵彬,寇奕,等.多层核壳丙烯酸酯乳液的合成及其性能的研究[J].高分子材料科学与工程,2003,19(2):107-110.
Guo R L, Zhao B, Kou Y, *et al.* The synthesis of core-shell acrylates composit emulsions and the research of its special properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2003, 19(2): 107-110.
- [3] Eyann L, Ariff Z M, Shafiq M D, *et al.* Investigating the effect of methacrylic acid on the properties of waterborne epoxy-acrylate core-shell emulsion, film and coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 187: 108096.
- [4] 任鹏飞,王琦研,吴一钊,等.一种核壳型有机硅改性丙烯酸酯乳液的制备[J].皮革与化工,2021,38(5):13-17+44.
Ren P F, Wang Q Y, Wu Y F, *et al.* Preparation of a core-shell type organosilicon modified acrylate emulsion [J]. Leather and Chemicals, 2021, 38(5): 13-17+44.
- [5] 郝汉.不同交联体系含氟核壳丙烯酸酯乳液的合成与性能研究[D].广州:华南理工大学,2018.
Hao H. Synthesis and properties of fluorinate core-shell acrylate emulsion with different crosslinking systems[D]. Gaugnzhou: South China University of Technology, 2018.
- [6] Dashtizadeh A, Abdouss M, Mahdavi H, *et al.* Acrylic coatings exhibiting improved hardness, solvent resistance and glossiness by using silica nano-composites[J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 2118-2125.
- [7] Xu J H, Li H Y, Tang S T, *et al.* Preparation and properties of ambient self-crosslinking acrylic emulsion[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2024, 2783: 0120402024.
- [8] 丁帅帅,程相林,元子怡,等.硅烷偶联剂改性核壳丙烯酸酯乳液的合成[J].精细化工,2024,41(7):1615-1624.
Ding S S, Cheng X L, Qi Z Y, *et al.* Synthesis of silane coupling agents modified core-shell acrylate emulsions[J]. Fine Chemicals, 2024, 41(7): 1615-1624.
- [9] 曾海燕,赵苏,杨皓翔.有机硅改性丙烯酸酯乳液制备超疏水涂层的试验研究[J].有机化学研究,2022,10(2):50-59.
Zeng H Y, Zhao S, Yang H X. Experimental study on preparation of superhydrophobic coatings by silicone acrylate emulsion[J].

- Journal of Organic Chemistry Research, 2022, 10(2): 50-59.
- [10] Wang J, Nie L, Zhang C, *et al.* Free radical graft polymerization of hydroxyethyl methacrylate and acrylic acid on polyetherimide membrane surface via redox system to improve anti-fouling and oil resistance performance[J]. Materials Today Communications, 2024, 38: 108197.
- [11] Nakayama Y. Development of novel aqueous coatings which meet the requirements of ecology-conscious society: novel cross-linking system based on the carbonyl-hydrazone reaction and its applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51: 280-299.
- [12] 蒋欢. 自交联核壳型聚丙烯酸酯去污剂的制备及性能研究[D]. 成都: 西南科技大学, 2022.
- Jiang H. Preparation and performance study of self-crosslinked core-shell polyacrylate decontaminants[D]. Chengdu: Southwest University of Science and Technology, 2022.
- [13] 朱晓丽, 王海艳, 孔祥正, 等. 室温自交联丙烯酸酯乳液的制备与表征[J]. 高分子学报, 2009(5): 471-477.
- Zhu X L, Wang H Y, Kong X Z, *et al.* Preparation and characterization of ambient self-crosslinking acrylic polymer latexes [J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(5): 471-477.
- [14] Tale N V, Jagtap R N. Synthesis of diacetone acrylamide monomer and the film properties of its copolymers [J]. Iranian Polymer Journal, 2010, 19: 801-810.
- [15] 丁帅帅, 程相林, 徐国杰, 等. 硅烷偶联剂改性丙烯酸酯乳液的合成及性能研究[J]. 应用化工, 2023, 52(3): 656-661.
- Ding S S, Cheng X L, Xu G J, *et al.* Synthesis and properties of acrylate emulsion modified by silane coupling agent[J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(3): 656-661.
- [16] Moghadam S G, Pazokifard S, Parsimehr H. Performance of room temperature cross-linkable acrylic latexes synthesized using DAAM and AAEMA functional monomers[M]//Mirzadeh H, Katbab A. Eco-friendly and smart polymer systems. ISPST 2018. Springer, Cham, 2020: 125-128.
- [17] Yilmaz O. High performance nanocomposite coatings based on soft core-reactive shell polyacrylic latex/modified halloysite nanotubes[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 127: 266-275.

Synthesis of Bilayer Self-Crosslinking Acrylic Core-Shell Emulsions in Redox Initiation System

Ziyi Qi¹, Xianglin Cheng¹, Yaxin Tang¹, Tao Hong², Mingqi Gao²

(1. School of Chemical Engineering of Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. China Tobacco Henan Industrial Co., LTD., Zhengzhou 450000, China)

ABSTRACT: Using styrene (St) and methyl methacrylate (MMA) as hard monomer, butyl acrylate (BA) as soft monomer, vinyltrimethoxysilane (A-171) and diacetone acrylamide (DAAM) as crosslinking monomer in the core and shell layers, respectively, the self-crosslinking modified core-shell acrylate emulsions were synthesized at room temperature. The effects of initiator type and dosage, crosslinking monomer addition on emulsion polymerization were investigated. Successful cross-linking of the cross-linking monomers was proved by ATR-FTIR, and the emulsions were characterized by DLS and TEM, which proved the successful synthesis of homogeneous core-shell emulsion. The results prove that the emulsions were polymerized by semi-continuous seed emulsion polymerization with the initiator $m(\text{KPS}):m(\text{NaHSO}_3)=2:1$, the initiator dosage of 0.4%, and the mass fractions of self-cross-linking monomer vinyltrimethoxysilane (A-171) in the core layer and self-cross-linking monomer bis (acetone acrylamide) (DAAM+ADH) in the shell layer of 3% and 2%, respectively, and the emulsions have good stability, water resistance and film-forming property, with the conversion rate above 90%, water absorption rate above 90%, the water absorption rate is 6.87%, and the calcium ion stability is qualified. Compared with the non-crosslinked monomer emulsion without core-shell, the thermal decomposition temperature of TG is increased by 41 °C, which alleviates the problems of poor water resistance, poor solvent resistance, and "hot sticking and cold brittleness" of water-based ink coating.

Keywords: core-shell emulsion; redox initiation system; core-shell bilayer crosslinking; water-based ink link