

高含固自交联水性聚丙烯酸酯涂层剂的研制及应用

陈水林 华载文 沈慧荣 陈封菊 祝锦祥

张 庆 周文叶 鲍国芳

(中国纺织大学)

【摘要】 本文介绍了高含固自交联水性聚丙烯酸酯 (PA) 涂层剂的制备原理、性能特点和多分散聚合技术; 研究了该种涂层剂的成膜性能以及交联方式对膜热性能、力学性能及耐溶剂性能的影响; 研究了粒径分布与胶乳表现粘度的关系; 含固量、交联方式、焙烘条件对涂层织物防水性、耐搓性和刚柔度的影响。新研制涂层剂的耐水压性能为普通 PA 涂层剂的 2~3 倍。

一、理论部分

提高水性胶的固份含量, 不仅在涂层时可显著地降低能耗, 还可进一步改善成膜性, 有效地提高涂层织物的防水性。

然而, 大幅度地提高水性涂层剂的含固量并非易事。通常, 水性胶乳的表现粘度随着含固量的提高而急剧上升, 给生产造成极大的困难。在一般条件下, 水性胶乳的表现粘度与其含固量的关系如图 1 所示。当含固量高于 50% 时, 胶乳的表现粘度就超过 100mPa·s, 并呈明显上升的趋势。

关于胶乳含固量的最高可能值, 如不考虑粘度因素, 就均匀粒子而论, 只要粒子体积相对于整个体系容积来说小到可以忽略不计, 最大堆积密度可达 74%^[1]。而实际上, 考虑到

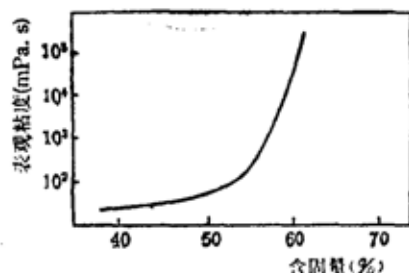


图 1 含固量与胶乳表现粘度的关系

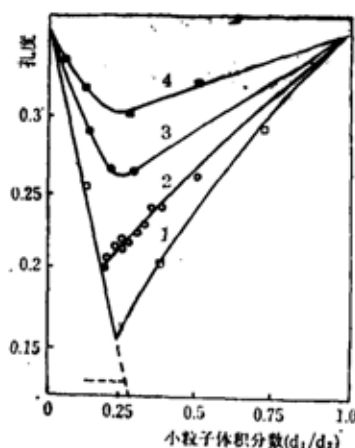


图 2 堆积体孔度与小粒子体积分数的关系

d_1/d_2 : 1—0.115; 2—0.212; 3—0.326; 4—0.536。

注: d_1 为小粒子直径; d_2 为大粒子直径。

胶束溶剂化等因素, 最大体积分分数约为 64%。然而, 如果粒子大小不一致, 堆积密度可进一步提高。粒子大小悬殊越大, 最高堆积密度也越大^[2]。图 2 是以两种不同直径粒子相混合后的堆积密度。从图 2 大体上可以看出, 未混合

时, 不管是大粒子还是小粒子, 其孔度均在 0.35 左右。换句话说, 其堆积密度在 65% 上下; 当直径不同的两种粒子混合时, 其孔度明显下降。而且, 直径相差越大, 其最大堆积密度也越大。所以, 在粒子直径呈多分散性时, 堆积密度可以超过上述 74% 的极限值。据报道, 美国已制出含固量高达 75% 的丙烯酸酯

共聚胶乳^[3]。

然而,在实际生产中,不能只考虑粒子的堆积密度,体系的表现粘度十分关键。过高的粘度导致搅拌和散热困难,甚至引起凝胶化。根据前述堆积理论推测,扩大体系内粒子的体积分布,体系的表现粘度有所下降。对此,Mooney 有较深入的研究,他在实验基础上提出有名的粘度经验式(假定粒子为球形刚性体):

$$\eta = \eta_0 \exp[k_e \phi_2 / (1 - \phi_2 / \phi_m)] \quad (1)$$

式中: η_0 为介质水的粘度; k_e 为爱因斯坦常数; ϕ_2 为粒子在体系中所占的体积分数; ϕ_m 为粒子最大体积分数。

由式(1)可知,当粒子体积分数 ϕ_2 不变时,亦即在固分含量相同的条件下,最大堆积分数越高(ϕ_m 值越大),或者说粒子直径分布越宽,体系的表现粘度 η 就越低。

进入七十年代,高含固 PA 胶乳的研制取得了突破性进展。美国^[4]、西德^[4]等应用预乳单体逐步滴加的乳液聚合方法,先后制出含固量为 60~75% 的胶乳。1977年, L. Hoy^[5] 等人利用分段聚合工艺直接合成了含固量近 70% 的 PA 胶乳。

我们采用预乳化多分散聚合技术有效地提高了胶乳粒子直径的分散性,从而制出高含固水性 PA 涂层剂。

二、实验部分

1. 乳液聚合

以少量的水将乳化剂溶解,再于搅拌条件下逐步加入混合单体,形成 W/O 型预乳液待用。然后于四颈瓶中加入必要量的水,乳化剂加热搅拌溶解,升温至 50℃,加入引发剂,继续升温至反应温度,滴加预乳液,在保持恒温条件下于 2 小时左右滴加完毕,继续保温、搅拌两小时左右,冷却、出料,即得稳定的 O/W 型胶乳。

2. 主要仪器及测试条件

LKY-2 型微粒测定仪;测定粒径分布,

圆盘转速 7000r/min, 沉降液为 2.5% 甘油水溶液; Du Pont9900 热分析仪; DSC 测定, 升温速度 10℃/min; NDJ-79 型旋转粘度计; 测定胶乳的表现粘度; JB50-D 电动搅拌机; 测定胶乳的机械稳定性; 岛津 DLS 500 型电子强力仪; 测定膜的机械性能; KYOTO A-Bu3 型耐水压试验仪。

三、结果与讨论

为了对比起见,还同时合成了非自交联性高含固胶乳和普通型(含固量 40%)水性胶乳。同时也使用日产溶剂型涂层胶 Criscoat P1120 (含固量 20%)及其交联剂 Crisvon Nx 作为最终涂层产品的对比试验。

(一) 关于涂层剂乳液的性能

1. 粘度

合成的高含固涂层剂乳液的表现粘度在 20~100mPa·s 之间,大样生产产品的粘度多接近于 20mPa·s。这样的粘度对于乳液生产中的搅拌、散热不构成问题。实际上,只要工艺条件控制得当,生产能顺利进行,胶乳呈带蓝光的乳白色,外观与普通胶乳并无区别。

2. 粒径分布

高含固胶乳与常规法合成的胶乳之粒径多分散指数见表 1。所谓分散指数 (Id) 就是重均直径 \bar{D}_w 和数均直径 \bar{D}_n 之比,即:

$$I_d = \bar{D}_w / \bar{D}_n \quad (2)$$

当粒子大小完全相同时,其比值为 1,比值越大,说明乳液粒子直径的分布越广。从表 1 可以看出,高含固乳液的粒径分布要比常规乳液宽得多。这便是高含固乳液表现粘度不高的原因。

表 1 不同胶乳的多分散指数

胶乳类型	常规胶乳	高含固胶乳
分散指数(Id)	2.39	10.84

3. 稳定性

胶乳耐酸、碱,耐电介质和机械稳定性测定结果列于表 2。表 2 中耐酸碱稳定性是表示

表 2 胶乳的稳定性

项 目	耐酸、碱性 (pH)	耐电介质性 (ml)	耐机械搅拌稳定性		
			10分钟	20分钟	30分钟
普通胶乳	2.45~13.10	4.60	无沉淀	无沉淀	无沉淀
高含固胶乳	2.44~13.10	4.65	无沉淀	无沉淀	少量沉淀

胶乳所能耐受的 pH 值范围。两种胶乳在相当强的酸性和碱性条件下都很稳定；从胶乳所能容忍的电介质溶液的毫升数来看，高含固胶乳的耐电介质稳定性稍好；耐机械搅拌的情况，在 20 分钟以内两种胶乳无差别，但经 30 分钟搅拌后，高含固胶乳有少量沉淀。但总体上讲高含固胶乳的稳定性与普通胶乳相当。

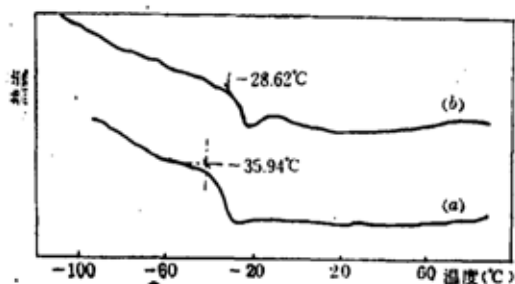


图 3 交联膜(b)和未交联膜(a)的 DSC 曲线

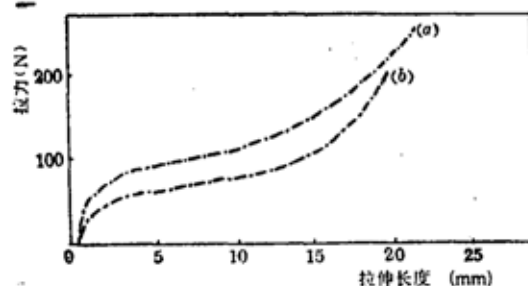


图 4 未交联膜的静态拉伸曲线
(a)—高含固胶乳；(b)—普通胶乳。

注： $L_0=15\text{min}$ ； $v=50\text{mm/min}$ 。

(二) 关于涂层剂成膜物的性能

1. 热性能

交联和未交联膜的 DSC 曲线如图 3 所示。图 3 中曲线(a)是未交联膜，其玻璃化温度为 -35.94°C 。曲线(b)是已交联的膜，由于交联的存在，限制了大分子链段的活动性，故其玻璃化温度升高为 -28.62°C 。

2. 涂层剂膜的力学性能

图 4 为高含固涂层剂膜(a)和一般水性涂层剂膜(b)未交联时的静态拉伸曲线。其相应的力学性能列于表 3。

表 3 未交联涂层剂膜的力学性能

	初始模量 (N/mm^2)	断裂强度 (N/mm^2)	断裂伸长 (%)
高含固胶乳	0.27	6.5	1480
普通胶乳	0.20	6.2	1330

从表 3 可以看出，高含固涂层剂膜的初始模量和断裂强度都高于普通水性涂层剂膜，前者的断裂伸长也高于后者。说明高含固涂层剂的成膜性较好。这主要是由于高含固涂层剂胶粒大小分布较宽，允许更有效的粒子堆砌。在交联的场合，比较了自交联和外交联效果的差异。在外交联的场合，要加入相应量的交联剂。成膜后先于 100°C 烘干，再于 140°C 焙烘 5 分钟。交联膜的力学性能列于表 4。显然，无论断裂强度还是初始模量，自交联都优于外交联。尽管在合成时由于亲水性较强的自交联性单体的加入，使乳液粒子有所膨胀，从而导致表现粘度的增加而使操作难度加大。但是，由于自交联高含固涂层剂优越的膜性能和使用的简便性，合成自交联性高含固涂层剂更具吸引力。

表 4 交联方式对高含固涂层剂膜性能的影响

	初始模量 (N/mm^2)	断裂强度 (N/mm^2)	断裂伸长 (%)
自交联	0.30	18.6	1210
外交联	0.22	16.0	1480

表5 交联膜的耐水和耐溶剂性能

		焙烘温度 (时间 5 分钟)									
		100℃		120℃		140℃		160℃		180℃	
		水	丙酮	水	丙酮	水	丙酮	水	丙酮	水	丙酮
溶失率	自交联	1.4	25.5	1.2	28.0	0.6	28.5	0.5	20.5	1.2	25.0
(%)	外交联	12.3	溶解	9.6	溶解	6.9	溶解	10.3	溶解	15.0	溶解

3. 交联膜的耐水性和耐溶剂性

将干燥的膜浸于水或丙酮中(溶比1:100, 室温)10小时, 并精确称取浸泡前后重量, 求出失重百分率, 结果列于表5。

由表5可知, 无论是外交联还是自交联涂层剂膜, 其溶失率都与焙烘条件有关。而且, 在焙烘温度为140~160℃范围内(时间为5分钟)溶失率为最小。在温度低于140℃时交联不充分, 而温度高于160℃时, 有可能引起大分子的降解。在同一条件下, 外交联膜的溶失率大得多。自交联膜在丙酮中的溶失率为20~80%, 而外交联膜在丙酮中则彻底崩溃。这再次证明了自交联技术的优越性。

(三) 应用试验

涂层剂的应用技术, 对涂层效果至关重要。和其他水性涂层剂一样, 本涂层剂在应用时也需加适当的增稠剂和氨水增稠。搅拌时须注意, 勿使产生多量气泡, 必要时可进行脱泡。然后在尼丝纺织物(规格21175)上一次涂布、烘干、焙烘。对照性涂层剂采用日本产Criscoat P1120涂层剂和Crisvon Nx交联

剂, 以传统配方在同规格织物上进行一次性涂布。涂层织物的性能测定结果见表6。

从应用试验的初步结果可以看出, 用高含固自交联水性涂层剂可获得高得多的耐水压性能。其原因有以下两个方面: 由于粒子大小分布宽广, 粒子堆砌紧密, 导致良好的成膜性; 其次, 由于含固量高, 导致有效上胶量的提高。高含固涂层胶的手感也较日本溶剂胶P1120软。由于其柔软性好, 耐搓性能也较好。涂层织物经100次揉搓后, 耐水压仅下降5%左右, 对样品水压下降约12%。

四、结 论

以预乳化单体滴加多分散乳液聚合方法, 制得含固量60±3%的自交联水性聚丙烯酸酯涂层剂。该种胶乳表现粘度并不高, 稳定性良好, 应用方便, 具有良好的成膜性。其合成工艺可行, 目前已扩大到500升生产规模。

经初步试验, 涂层效果良好, 可用于较高水压(8000Pa)涂层织物的生产, 应用前景广阔。

该水性胶还具有一定的透湿功能, 为高防水性透湿涂层织物的生产提供了必要的条件。

参 考 资 料

- [1] 大森英三著, 朱傅梁译, 《丙烯酸及其聚合物》, 化学工业出版社, 1975。
- [2] R. Bem Aim, Thèse d'Etat, Nancy 1970。
- [3] U. S. P. 3, 637, 563。
- [4] U. S. P. 4, 265, 796。
- [5] U. S. P. 4, 130, 523。

表6 涂层织物的耐水压和刚柔度*

	耐水压 (Pa)		刚柔度 (mm)
	原值	搓后值**	
高含固自交联	10,000	9,500	32~33
Criscoat P1120	3,400	3,000	37~38

* 基布: 尼丝纺(21175); ** 将样品十字对角折叠各搓50次。