

聚丙烯涂饰用有机硅改性丙烯酸聚合物乳液的合成及表征

林晓琼, 夏正斌, 雷亮

(华南理工大学 化学与化工学院 广东 广州 510640)

摘要: 通过半连续种子乳液聚合法合成了一种可直接在未处理聚丙烯表面涂饰的乙烯基三异丙氧基硅烷(AC-76)改性的核壳型丙烯酸聚合物乳液。通过表面张力、接触角及吸水率测试分析了乳液的表面性质及乳胶膜的耐水性,通过原子力显微镜、热重分析、差示扫描量热分析等表征了AC-76用量对乳胶膜表面形态、热稳定性及玻璃化转变温度的影响。研究表明,随着AC-76用量的增大,乳胶膜的疏水性、热稳定性、玻璃化转变温度先提高后降低,当AC-76用量为2%时,乳胶膜的综合性能达到最优。

关键词: 乳液; 聚丙烯; 有机硅; 耐水性; 表面性质; 表面形态; 热稳定性

中图分类号: TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2015)04-0001-05

塑料如聚丙烯(PP)等具有密度小、价格低廉及力学性能优异等特点,广泛应用于家电、汽车等行业。但PP表面能低、表面没有可供反应的活性基团,常规涂料尤其水性涂料难以在其表面润湿附着^[1,2]。润湿性是涂料在基材表面附着的重要影响因素^[3],为了获得优异的附着力,需提高乳液在未处理PP基材上的润湿性。

降低乳液的表面张力可提高其在低表面能的PP基材表面的润湿性。丙烯酸异冰片酯(iBOA)分子中带有巨大的非极性7,7-二甲基双环庚烷基团,与PP分子具有相似的结构,在PP基材表面有较好的润湿性,可用于未处理PP涂饰用乳液的合成^[4]。本课题组^[5]以iBOA为壳单体合成了核壳型丙烯酸聚合物乳液,该乳液在未处理PP基材上具有良好附着力。有机硅的Si-O键角大,键能高, Si-O-Si主链柔软,具有优异的热稳定性和较低的表面能等^[6,7]。可利用有机硅低的表面能来降低乳液的表面张力,改善乳液在低表面能基材上的润湿性。并且,有机硅聚合物在室温成膜时会发生水解缩聚反应,使乳胶膜形成交联网状结构。因此,有机硅常被用于丙烯酸聚合物的改性。目前,对于乙烯基三异丙氧基硅烷(AC-76)较多的是关于其聚合稳定性的研究,对其性能的研究还比较少见。并且,尚未见到关于把iBOA与有机硅结合起来用于提高乳液在PP基材上润湿性的研究报道。

本文以iBOA、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)和丙烯酸(AA)为单体,选用AC-76,通过半连续种子乳液聚合法合成了核壳型PP涂饰用乳液。通过表面张力、接触角测试分析AC-76用量对乳液在未处理PP基材上润湿性能的影响,通过原子力显微镜(AFM)、热重分析(TGA)、差示扫描量热分析(DSC)等表征了AC-76用量对乳胶膜表面形态、热稳定性及玻璃化转变温度的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

iBOA: 工业级,无锡阿科力化工有限公司; BA: 工业级,日本旭化成化学公司; BMA: 分析纯,天津市大茂化学试剂厂; AA: 分析纯,天津市福晨化学试剂厂; AC-76: 工业级,方舟(佛冈)化学材料有限公司; 十二烷基硫酸钠(SDS)、烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、过硫酸钾(KPS): 分析纯,广东光华科技股份有限公司; 碳酸氢钠: 分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 实验过程

在装有搅拌桨、冷凝管、温度计和恒压滴液漏斗的500 mL四口烧瓶中,加入2 g SDS,1 g OP-10,0.35 g KPS,0.75 g NaHCO₃和100 g去离子水,搅拌并同时升温至80 °C,滴加1/10的核单体(25 g BA,50 g BMA),15 min滴完,制得种子乳液;保温20 min后,平

收稿日期: 2014-01-16

通讯联系人: 夏正斌,主要从事高分子化合物的合成与应用研究, E-mail: cezhbxia@scut.edu.cn

行滴加剩余的核单体和引发剂溶液(1 g SDS, 0.5 g OP-10, 0.2 g KPS, 25 g 去离子水), 滴加时间为2 h, 滴完后保温30 min, 即得核乳液。保温结束后平行滴加壳单体(52.5 g iBOA, 15 g BA, 7.5 g AA)和引发剂溶液(0.2 g KPS, 25 g 去离子水); 滴加2/3壳单体后, 在剩余的壳单体中加入AC-76, 总滴加时间为3 h; 滴完后保温1 h, 降温至40 °C以下, 出料, 过滤, 即得产品。乳液在蒸发皿中成膜干燥7d 即得乳胶膜。

1.3 测试与表征

红外光谱(FT-IR): 美国 PERKIN ELMER 公司 Spectrum2000 型傅里叶变换红外光谱仪, 测量范围为400 ~ 4000 cm^{-1} ; AFM 分析: 中国北京本原纳米仪器公司 CSPM2003 原子力显微镜; TGA: 美国 TA Instruments 公司 TGA 2050 型热重分析仪, 乳液在蒸发皿中干燥7 d 制得乳胶膜(下同), 升温速率为10 °C/min, N_2 环境, 温度范围为15 ~ 600 °C; DSC: 美国 TA Instruments 公司 Q20 型差示扫描量热分析仪, N_2 环境, 升温速率为10 °C/min, 温度范围为-30 ~ 150 °C; 表面张力与接触角: 上海中晨数学技术设备有限公司 JC2000D 型接触角测试仪, PP 塑料板用无水乙醇超声30 min, 去除表面油渍、灰尘; 乳胶膜吸水率和凝胶率按照文献[8]方法测定。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

AC-76 与丙烯酸酯单体进行聚合反应, 制得结构稳定的共聚物, 其FT-IR分析谱图如图1所示。比较曲线a、b可知, AC-76 改性丙烯酸聚合物乳液的骨架结构与丙烯酸聚合物乳液相似。2874 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2-$ 对称伸缩振动特征峰, 1734 cm^{-1} 处都有1个较强的丙烯酸酯 $\text{C}=\text{O}$ 键的酯羰基伸缩振动特征峰, 1244 cm^{-1} 处有 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰, 1637 cm^{-1} 处未出现 $\text{C}=\text{C}$ 不饱和双键的特征吸收峰, 共聚物中无残余的不饱和键存在。841 cm^{-1} 属于 $\text{Si}-\text{C}$ 键的伸缩振动特征峰与 $-\text{CH}_3$ 的面内摇摆^[4], b 曲线的此峰比 a 曲线的强度大; 1115 cm^{-1} 属于 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键的特征吸收峰, b 曲线出现了此峰, 表明 AC-76 与丙烯酸酯单体发生了共聚。

2.2 AC-76 用量对聚合反应及乳胶膜耐水性的影响

有机硅在水中容易发生水解和缩聚反应, 其用量对聚合反应的稳定性有较大的影响^[9]。同时, 有机硅的用量对乳胶膜的吸水率也有较大影响^[10]。本文考察了 AC-76 用量(占单体总量的百分数, 下同)对聚合反应及乳胶膜耐水性的影响, 如图2所示。

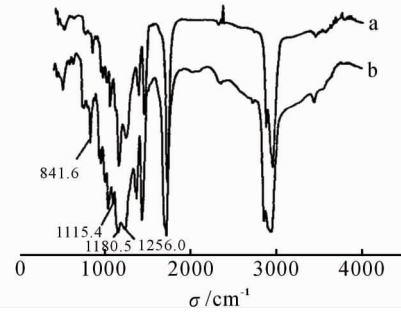


Fig. 1 FT-IR spectra of acrylic emulsion (a) and AC-76 modified acrylic emulsion (b)

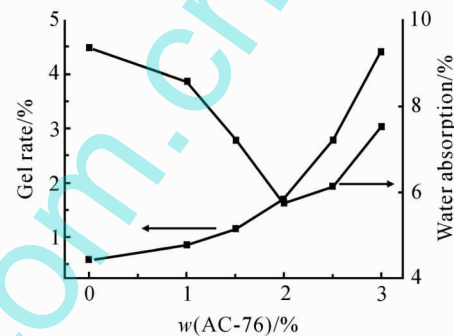


Fig. 2 Effects of the AC-76 content on gel rate and water absorption

由 Fig. 2 可得, 随着 AC-76 用量逐渐增大, 凝胶率逐渐变大。这是因为 AC-76 用量的增大, 硅氧烷基发生水解和缩聚反应的程度加强, 乳液聚合物的支链化程度和相对分子质量也迅速增加, 导致乳胶粒径增大, 聚合稳定性降低, 出现凝胶现象。随着 AC-76 用量的增大, 乳胶膜吸水率先减小后逐渐增大, 当 AC-76 用量为2.0%时, 乳胶膜的吸水率达到最小值5.74%。因为随着 AC-76 用量的增大, 乳胶粒壳层接枝的 AC-76 量越多, 乳液成膜时, AC-76 分子中硅氧烷基发生水解缩聚, 使粒子之间相互交联, 形成致密的乳胶膜, 降低了乳胶膜的吸水率, 同时, 有机硅低的表面能赋予了乳胶膜优异的疏水性。当 AC-76 用量大于2%时, 乳液凝胶率较大, 有机硅在聚合过程中发生水解, 导致其接枝率降低, 故乳胶膜耐水性有所下降。

2.3 表面张力及接触角分析

乳液在基材上的润湿性与其表面性质密切相关。未处理 PP 基材表面能低, 常见的水性乳液难以润湿其表面。有机硅表面能低, 其用量对乳液表面性质有较大影响, 本文考察了 AC-76 用量对乳液表面张力及在未处理 PP 基材上接触角的影响, 结果如图3, 图4所示。

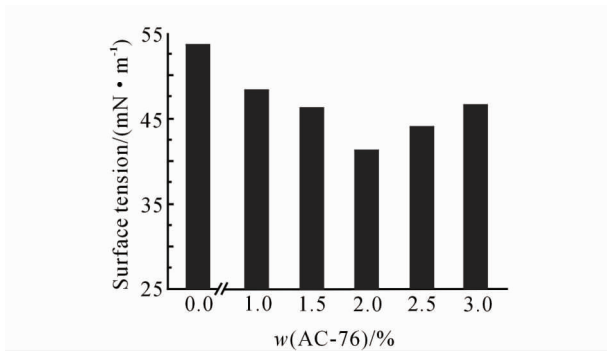


Fig. 3 Effect of the AC-76 content on surface tension of emulsion

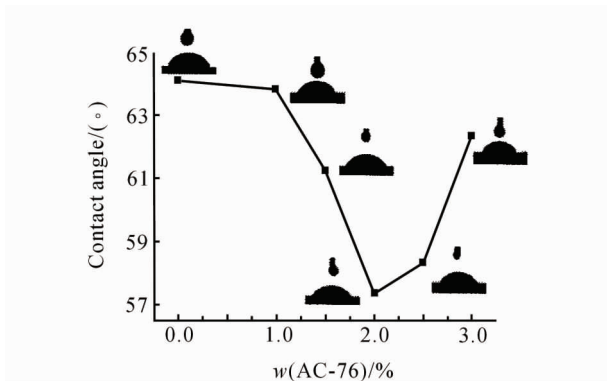


Fig. 4 Effect of the AC-76 content on contact angle of emulsion on untreated PP

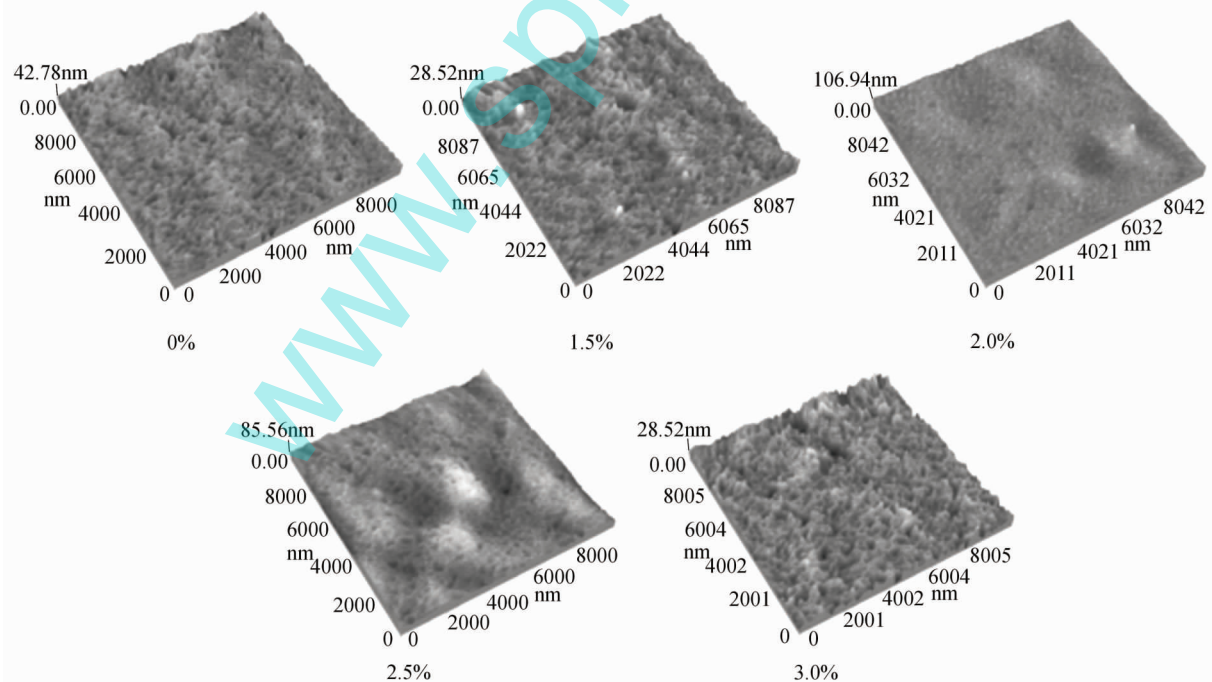


Fig. 5 Effect of the AC-76 content on surface morphology of latex films

由 Fig. 3 Fig. 4 可知 随着 AC-76 用量的增大 乳液的表面张力及其在未处理 PP 基材上的接触角先变小后增大。当 AC-76 为 2% 时,表面张力及接触角均达到最小值(41.3 mN/m 和 57.35°)。因为当 AC-76 用量增大时,乳胶粒壳层的 AC-76 量增多,而有机硅具有低的表面能,使乳液的表面张力随着下降,乳液在低表面能的未处理 PP 基材上的接触角也相应变小,润湿性能增强;当 AC-76 用量大于 2% 时,乳液的聚合过程凝胶率大,导致 AC-76 的接枝率变小,AC-76 对乳液表面张力的降低程度逐渐减弱,乳液在未处理 PP 基材上的接触角也逐渐增大,润湿性能有所下降。

2.4 AFM 分析

Fig. 5 是不同 AC-76 用量的交联乳液的乳胶膜 AFM 图。由 Fig. 5 可得,当 AC-76 用量为 1.5% 时,乳胶膜的表面形态并无明显变化,这是因为 AC-76 用量较少,乳胶粒上的 AC-76 量较少,交联度较小,对乳胶膜表面形态的影响较小;当 AC-76 用量为 2.0% 时,AC-76 的接枝量较多,硅氧烷基水解并缩聚,发生交联反应,使乳胶膜表面变得致密平整^[6];当 AC-76 用量继续增大时,由于聚合反应稳定性下降,凝胶率较大,乳胶粒上 AC-76 量较少,乳胶膜表面的致密度下降。

2.5 TGA 分析

本文通过 TGA 分析研究了不同 AC-76 用量对有机硅烷改性乳液的乳胶膜热稳定性的影响,结果如

Fig. 6 所示,Tab. 1 列出失重 30%、32.5%、35% 的温度。由 TGA 分析可见,乳胶膜的热分解过程均为 2 段进行,其中第 1 段为聚合物交联骨架及分子链上 iBOA

支链的脱落,第2段为分子链的分解,故第1段随着AC-76用量的不同有所变化,而第2段分解过程均一致,最快分解速率所对应的温度均为400℃^[11]。由Fig.6的放大图及Tab.1可知,随着AC-76用量的增大,有机硅烷改性乳液的乳胶膜热稳定性先提高后有所下降。未添加AC-76的乳胶膜失重32.5%的温度为295.0℃,添加1%、2%和3%AC-76的乳胶膜分别为300.9℃、332.7℃和302.2℃,可见有机硅烷可提高乳胶膜的热稳定性。由于AC-76用量为3%时凝胶较多,AC-76接枝率较低,故AC-76用量为3%时的热稳定性比2%的差,由此可见,热稳定性的提高是随着AC-76的接枝率增加而增大的。

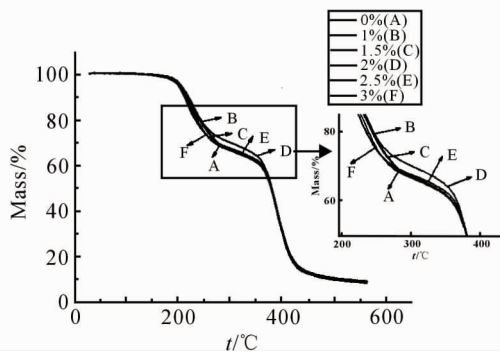


Fig. 6 Effect of the AC-76 content on thermal stability of latex films

Tab. 1 Decomposition temperature of crosslinking films by TGA

$w(\text{AC-76}) / \%$	$T_{30\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{32.5\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{35\%} / ^\circ\text{C}$
0	275.2	295.0	323.5
1	281.4	300.5	326.4
1.5	282.9	301.1	326.7
2	307.2	332.7	352.6
2.5	280.0	306.6	335.1
3	279.2	302.2	328.8

2.6 DSC 分析

用DSC分析研究了不同AC-76用量的乳胶膜的玻璃化转变温度(T_g),如Fig.7所示。由Fig.7可知,乳胶膜均有2个 T_g ,与核壳结构丙烯酸酯聚合物的 T_g 特性相符合。不含AC-76的乳胶膜 T_g 分别为42.5℃和76.6℃,当AC-76用量为2%时,乳胶膜 T_g 分别为48.1℃和90.1℃。 T_g 的提高是因为交联网状结构的形成^[12],说明在成膜过程中,有机硅烷发生了水解反应生成硅醇,硅醇进而发生缩聚反应形成交联网状结

构,阻碍了链段的运动,乳胶膜的 T_g 提高。当AC-76用量为2.5%时,由于凝胶率较高,乳胶粒接枝的AC-76较少,交联度较低,故乳胶膜的 T_g 有所下降。

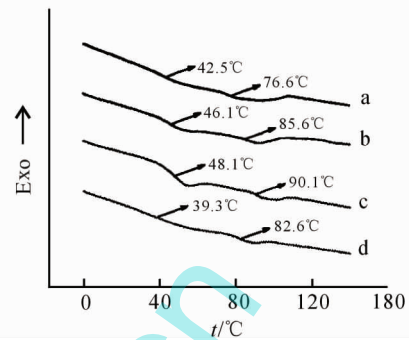


Fig. 7 Effect of the AC-76 content on T_g of latex films

a: 0% AC-76; b: 1.5% AC-76; c: 2.0% AC-76; d: 2.5% AC-76

2.7 乳胶粒粒径

Fig.8是AC-76用量为2.0%的丙烯酸聚合物乳液的粒径分布图,平均粒径为128nm。由Fig.8可知,乳胶粒的粒径曲线呈单峰分布,且分布较窄,说明核壳型乳液合成过程中没有出现二次成核现象。

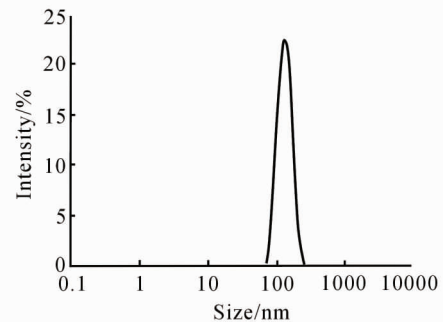


Fig. 8 Particle size of organosilicone modified acrylic polymer emulsion

3 结论

采用半连续种子乳液聚合成功合成了有机硅改性丙烯酸聚合物乳液。乙烯基三异丙氧基硅烷(AC-76)能提高乳胶膜的耐水性、表面致密平整度。同时,AC-76能降低乳液的表面张力,使其在未处理PP基材上的接触角变小,提高了其在未处理PP基材上的润湿性。随着AC-76用量的增大,乳胶膜的热稳定性先增强后降低,乳胶膜的玻璃化转变温度先升高后降低。以上分析可为提高涂层在未处理PP基材上润湿性的相关研究提供相应的参考。

参考文献:

- [1] Pantoja M, Encinas N, Abenojar J, *et al.* Effect of tetraethoxysilane coating on the improvement of plasma treated polypropylene adhesion [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 280: 850-857.
- [2] Aboudzadeh M A, Mirabedini S M, Atai M. Effect of silane-based treatment on the adhesion strength of acrylic lacquers on the PP surfaces [J]. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2007, 27: 519-526.
- [3] 孔霞, 瞿金清, 朱延安, 等. 聚氨酯丙烯酸水性木器涂料附着力影响因素的研究 [J]. *涂料工业*, 2010, 40(2): 37-40.
Kong X, Qu J Q, Zhu Y A, *et al.* Adhesion behaviors and affecting factors of polymer latexes [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2010, 40(2): 37-40.
- [4] Schellekens M, Twene D, Waals A V. Block copolymers for waterborne coatings—a novel eco-friendly approach for improved coating adhesion to untreated polypropylene based plastic [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2011, 72: 138-143.
- [5] 林晓琼, 夏正斌, 雷亮, 等. 未处理聚丙烯涂饰用丙烯酸聚合物乳液的合成及表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(3): 32-36.
Lin X Q, Xia Z B, Lei L, *et al.* Synthesis and characterization of acrylic polymer emulsion for untreated polypropylene coating [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(3): 32-36.
- [6] 祝方, 张高勇, 王增长, 等. 自交联型 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷改性丙烯酸酯乳液的合成与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(4): 82-85.
Zhu F, Zhang G Y, Wang Z Z, *et al.* Modified acrylic latex by mini-emulsion polymerization [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2007, 23(4): 82-85.
- [7] Hamid J N, Akram K, Ahmad R M. Synthesis and properties of styrene-butylacrylate emulsion copolymers modified by silane compounds [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, 23: 1037-1044.
- [8] Posthumus W, Derksen A J, van den Goorbergh J A M, *et al.* Crosslinking by polycarbodiimides [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2007, 58: 231-236.
- [9] 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.
- [10] 钟颖, 韩庆雨, 裴勇兵, 等. 具有核壳结构硅丙聚合物乳液的制备与性能 [J]. *杭州师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 12(3): 202-206.
Zhong Y, Han Q Y, Pei Y B, *et al.* The fabrication and properties of the silicone-acrylate emulsion with core-shell structure [J]. *Journal of Hangzhou Normal University(Natural Science Edition)*, 2013, 12(3): 202-206.
- [11] Suriye O, Evren A G, Rene M R, *et al.* Thermal degradation of poly(isobornyl acrylate) and its copolymer with poly(methyl methacrylate) via pyrolysis mass spectrometry [J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2013, 100: 17-25.
- [12] Vengadaesvaran B, Rau S R, Ramesh R, *et al.* Preparation and characterization of phenyl silicone-acrylic polyol coatings [J]. *Pigm. Resin Technol.*, 2010, 39: 283-287.

Synthesis and Characterization of Organosilicone Modified Acrylic Polymer Emulsion for Polypropylene Coating

Xiaoqiong Lin, Zhengbin Xia, Liang Lei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: A core-shell acrylic polymer emulsion modified with vinyltriisopropoxysilane (AC-76) for coating directly on untreated PP was synthesized by semi-continuous seeded emulsion polymerization. The surface properties of the emulsion and the water resistance of the latex films were investigated by measurements of surface tension, contact angle and water absorption, and the influences of AC-76 content on surface morphology, thermal stability and glass transition temperature of the latex films were also studied by AFM, TGA and DSC. The results show that, with increase of the AC-76 content, the water resistance, thermal stability and glass transition temperature of the latex films are firstly enhanced and then declined. When the AC-76 content is 2% in mass of total monomers, the combination property of latex films is excellent.

Keywords: emulsion; polypropylene; organosilicone; water resistance; surface properties; surface morphology; thermal stability