

改性丙烯酸乳液合成及性能研究

徐志兵^{1,2*}, 李静诚¹, 吴佳佳¹, 张鹏飞¹, 黄如全¹

(1. 安庆师范大学 资源环境学院, 安庆 246133;

(2. 安庆师范大学 皖江流域水环境保护与污染控制安徽省教育厅重点实验室, 安庆 246133)

摘要:通过核壳乳液聚合法合成了烷基丙烯酸酯磷酸酯改性的丙烯酸乳液, 讨论了聚合温度、乳化剂、磷酸酯的加入方式和用量、pH 值等因素对乳液合成以及涂膜性能的影响。结果表明: 聚合温度控制在 75~80℃ 之间较为合适, 使用了烷基丙烯酸酯磷酸酯进行改性的乳液, 单体转化率和固含量提高, 凝胶率以及涂膜吸水率明显下降, 乳液的稳定性得到提升。当聚合温度为 78℃, 磷酸酯占单体总质量 0.5%(wt)、反应体系 pH 值在 5 左右以及采用延后滴加磷酸酯单体的方式时, 能够提高乳液耐水等性能以及涂膜的交联度, 合成性能优异的磷酸酯改性丙烯酸乳液。

关键词: 烷基丙烯酸酯磷酸酯; 丙烯酸乳液; 乳液合成

丙烯酸乳液由丙烯酸酯类单体共聚而成, 通常会在聚合时加入苯乙烯等乙烯基单体参与共聚。丙烯酸乳液具有较优异的耐候性、保光性、粘结性, 涂膜的耐热及耐腐蚀性能较好, 而且相比其它水性乳液, 其价格低廉, 性能改性较容易, 可与多种物质通过化学或仅仅物理混合作用来根据使用需求调整性能^[1~3], 应用范围较广。在合成新材料方面, Gharieh 等^[4]于 2018 年使用改性二氧化硅纳米粒子制备出具有良好光学与机械性能的丙烯酸复合材料膜, Ali 等^[5]研究了使用丙烯酸苯乙烯乳液作为偶联剂对制作微纤维复合材料的机械性能的影响, 发现复合材料的机械性能和拉伸强度都得到改善。在工业应用方面, 2018 年 Kuo 等^[6]制备了一种高固含量的丙烯酸压敏粘合剂, 同年, 柴坤刚等^[7]采用原位共聚法改性丙烯酸乳液, 所制备的丙烯酸乳液压敏胶粘接性良好。

由于丙烯酸类乳液的优异性能, 其常被用作涂料的成膜物。Yu 等^[8]制备了一种水性聚苯胺/海泡石/丙烯酸乳液复合防腐涂料, 测试结果表明, 聚苯胺/海泡石/丙烯酸乳液复合涂层具有优良的防腐性能。但丙烯酸乳液也具有致密性较差的缺陷, 涂膜容易渗透水和氧分子, 影响涂膜的防锈性能。同时, 丙烯酸乳液的最低成膜温度较高, 热粘冷脆, 并且乳液中离子数较多, 容易形成腐蚀电流^[9]。丙烯酸乳液的缺陷也限制了其在金属防锈方面的应用。通过对添加功能单体或优化聚合工艺等方式对丙烯酸乳液进行改性, 可赋予其优异的特殊性能, 提高应用范围^[10~12]。Xiao 等^[13]使用七甲基三硅氧烷改性丙烯酸乳液, 研究了其在丙烯酸乳液改性中的应用, 发现引入有机硅氧烷后, 增加了所制备的丙烯酸乳液薄膜的表面粗糙度和水接触角。而李小玉等^[14]则使用无皂乳液聚合法成功制备了丙烯酸改性聚醋酸乙酯乳液, 并且探讨了单体和引发剂含量对乳液性能的影响。

本研究以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯为主要共聚单体, 以丙烯酸为交联单体, 引入烷基丙烯酸酯磷酸酯 PM1590, 通过乳液聚合改性, 合成一种磷酸酯改性丙烯酸乳液, 提高乳液聚合稳定性, 改善乳液涂膜的性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

D2T-6050 真空干燥箱: 上海精宏实验设备有限公司; Thermo 傅立叶变换红外光谱仪: 美国赛默飞

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.08.008

收稿: 2019-01-15; 修回: 2019-05-21;

基金项目: 安徽省高校自然科学研究重大项目(KJ2017ZD30);

作者简介: 徐志兵(1965-), 男, 博士, 主要从事纳米材料研究。Tel. +86-556-5708182, E-mail: xuzhzb@163.com;

* 通讯联系人: 徐志兵, 博士, 教授, 硕导, 主要从事功能材料方面的研究。Tel. +86-556-5708182, E-mail: xuzhzb@163.com.

公司;JEM-1200EX 型透射电镜:日本电子株式会社;OFZ-II 型附着力实验仪,上海现代环境工程有限公司;HH4 型数显恒温水浴锅,金坛市江南仪器厂;NDJ-1S 数字式粘度计,上海衡平仪器仪表厂;手持式数显 pH 计,浙江赛德仪器设备有限公司。

甲基丙烯酸甲酯:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;丙烯酸丁酯:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;丙烯酸:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;烷基丙烯酸酯磷酸酯 PM1590:工业级,广州精德化学材料有限公司;辛基酚聚氧乙烯醚:工业级,天津中和盛泰化工有限公司;十二烷基硫酸钠:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;过硫酸钾:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;碳酸钠:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;氨水:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 乳液合成

将乳化剂十二烷基硫酸钠、辛基酚聚氧乙烯醚和缓冲剂碳酸钠加入反应釜中,加入定量的去离子水,将反应釜水浴加热,快速搅拌,使得乳化剂溶液充分乳化;将反应单体甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯酸丁酯和烷基丙烯酸酯磷酸酯混合,快速搅拌 0.5h,制得均匀的混合单体(I);将定量的引发剂过硫酸钾溶解在定量的去离子水中,制得引发剂溶液(II);将(I)、(II)溶液分别按一定的速度通过蠕动泵滴加至反应釜中,慢速搅拌,在一定的水浴温度下,缓慢滴加(I)、(II)溶液(II 略迟于 I),控制在 4~5h 内滴完(I 略迟于 II 滴完),然后保温反应 0.5~1h。反应结束后,降温至常温,用氨水调 pH 值 7~8,过滤,出料,得带蓝光的均匀液体即为水性乳液。

1.3 性能测试

1.3.1 乳液外观 将合成的聚合物乳液放置于室温下静置,目测观察合成的乳液颜色,观察是否有杂质或凝聚物等。

1.3.2 乳液粘度测定 采用 NDJ-1S 数字式粘度计测定,待读数稳定后记录乳液粘度。

1.3.3 乳液 pH 的测定 采用手持式 pH 计测定,待读数稳定后记录乳液 pH。

1.3.4 乳液固含量测定 按照国标 GB-1725-79 采用培养皿法测试:用电子天平称量清洁干燥培养皿的重量并记录为 M_0 ,称取约 2g 的样品,放入称量后的培养皿中称重记录为 M_1 ,然后放入烘箱中,在 120℃ 的烘箱中干燥 120 min 后冷却至室温后称重记录为 M_2 ,即可算出固体含量。乳液固含量的计算公式为:

$$W(\%) = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \times 100\%$$

1.3.5 聚合凝胶率的测定 在乳液聚合保温阶段结束后,将乳液用 80 目滤网过滤,收集凝聚物后,放置于烘箱中在 120℃ 下烘干至恒重后称重,其凝胶率的计算公式如下式所示:

$$A(\%) = \frac{W_t}{W_0} \times 100\%$$

式中: $A(\%)$ ——凝胶率; W_t 为凝聚物烘干至恒重的重量; W_0 为参加乳液聚合反应的单体的总重量。

1.3.6 涂膜硬度的测定 将马口铁用砂纸打磨,并用丙酮浸泡处理,用制得的乳液涂覆在马口铁上。待涂膜完全干燥后,采用铅笔硬度计测定涂膜的硬度,按照 GB/T 6739-2006 规定方法,使用 6H-6B 的中华牌绘图铅笔,每次使用铅笔前要先把笔芯尖端磨平,边缘没有缺口的圆形截面。用硬度仪持铅笔使铅笔芯与涂膜成 45 度角,然后在涂膜上推压约 1 cm,观察涂膜是否有明显划痕;当涂膜没有划痕时使用铅笔的最低硬度即为涂膜的硬度。

1.3.7 涂膜吸水率的测定 选择干燥洁净玻璃片,称重记为 M_3 。将乳液涂覆在玻璃片上,涂膜完全干燥后称重记为 M_4 ,然后将涂膜浸泡在蒸馏水中 24h 后取出,擦干表面水分,称其质量,记为 M_5 ,平行测定四次取平均值。吸水率计算公式如下所示:

$$D = \frac{M_5 - M_3}{M_4 - M_3} \times 100\%$$

1.3.8 单体转化率的测定 共聚单体的转化率是聚合物乳液的实际固含量与理论设计固含量的比值。

其计算公式如下所示：

$$X=\frac{W}{\frac{M_6}{M_6+M_5}}\times 100\%$$

式中： X 为单体总转化率； W 为乳液实际固含量； M_6 为聚合反应单体总质量，g； M_5 为乳液合成时，除单体外，其它介质的质量，g。

1.3.9 涂膜耐水性的测定 将马口铁用砂纸打磨，并用丙酮浸泡处理，用制得的乳液涂覆在马口铁上。待涂膜完全干燥后，将其放入蒸馏水中浸泡，观察涂膜表面的起泡、发白、剥落、锈迹等现象。

1.3.10 乳液耐盐水性测定 将马口铁用砂纸打磨，并用丙酮浸泡处理，用制得的乳液涂覆在马口铁上，涂刷两层。待涂膜完全干燥，放置一周后，将其放入 3% NaCl 溶液中浸泡，观察涂膜表面起泡、失色、脱落、生锈情况并记录。

1.3.11 涂膜附着力的测定 将马口铁用砂纸打磨，并用丙酮浸泡处理，用制得的乳液涂覆在马口铁上。待涂膜完全干燥后，按 GB 1720-79 规定方法（画圈法），用漆膜附着力测定仪测定，将附着力等级分为 7 级，级数越小，附着力越好。

1.3.12 红外光谱分析 将乳液用真空干燥仪干燥 48h 后，取少量样品与溴化钾混合并研磨成极细的粉末，用压片机将其压成透明的薄片，放入 Thermo 傅立叶变换红外光谱仪（iS50 FT-IR）测定乳液红外谱图。

1.3.13 透射电镜分析（TEM） 取少许乳液滴加到特定膜覆盖的铜网上，待铜网上聚合物乳液即将干燥时，用 2%（wt）的磷钨酸进行染色，稍后用滤纸吸取多余的染色液，自然干燥，采用 JEM-1200EX 型透射电镜观察乳液粒子的形态。

2 结果与讨论

2.1 聚合温度对丙烯酸乳液性能的影响

温度是影响丙烯酸乳液聚合的重要因素之一，本研究考察了不同聚合温度对丙烯酸乳液性能的影响，如表 1 所示。

表 1 聚合温度对乳液性能的影响
Table 1 Effect of polymerization temperature on emulsion properties

温度/℃	吸水率/%	凝胶率/%	转化率/%	附着力/级
60	26.35	2.31	80.62	3
65	20.11	1.70	89.53	2
70	18.85	1.28	91.30	1
75	15.25	0.91	94.01	1
80	16.03	1.12	99.43	1
85	18.66	2.73	99.86	2

从表 1 中可以看出，聚合温度上升时，单体转化率随之上升，凝胶率和涂膜吸水率先下降后上升，附着力先上升后下降。这是由于引发剂在温度较低时分解速率较慢，引发反应聚合速率较低，导致单体转化不完全，凝胶率较高，最终影响了涂膜的附着力性能。随着聚合温度达到 80℃ 以上，虽然单体转化率提高，但由于聚合速率过快，容易造成聚合体系中温度过高，分子运动加快，导致乳胶粒子团聚，发生暴聚现象，聚合稳定性下降，凝胶率上升。当聚合温度达到 85℃，聚合后的乳液在放置一段时间后会有沉淀产生甚至凝固。综合考虑，聚合阶段反应温度控制在 75~80℃ 之间较为合适，因此，乳液合成选用 78℃ 为

聚合温度。

2.2 磷酸酯单体的用量对乳液性能的影响

本研究合成的改性乳液所使用的磷酸酯功能单体为烷基丙烯酸酯磷酸酯,其用量对于乳液的性能有重要的影响。实验中我们加入不同量的磷酸酯功能单体,研究其用量对于乳液性能的影响。如表 2 所示,当添加了磷酸酯功能单体后,涂膜吸水率明显减小,同时附着力与硬度相比添加前也得到提升,并且在 168h 耐盐水性测试中,涂膜的表面锈迹也明显减少。这是因为磷酸酯与单体聚合后,乳液涂膜的交联密度得到了提升,并且由于磷酸酯基团与金属表面的螯合作用,使得乳液涂膜的附着力得到加强^[15]。

表 2 磷酸酯单体含量对乳液性能的影响
Table 2 Effect of phosphoric acid monomer content on emulsion performance

磷酸酯单体含量/%(wt)	吸水率/%	附着力/级	耐盐水性(168h)	硬度/H
0	15.31	2	表面有明显锈迹	2
0.26	12.10	1	表面轻微起泡	3
0.5	9.76	1	表面无锈迹起泡	3
1.0	5.04	1	表面泛白	3
1.5	3.93	1	表面泛白	3

如图 1、图 2 以及表 2 所示,随着磷酸酯用量的增加,乳液的固含量、转化率以及耐盐水性都呈现先上升后下降的趋势,凝胶率则先减少后增加,这是由于磷酸酯本身具有一定的乳化性能,适量地添加有利于乳液聚合时体系的稳定性,使凝胶率下降,但添加量过多时,体系的 pH 下降,使乳化效果降低^[16],同时酸性条件下,引发剂的热分解速率增加,聚合速率加快,使得聚合时体系的凝胶率增加,同时影响乳液的转化率下降。因此,加入的磷酸酯 PM-1590 占单体总质量 5%时,乳液的涂膜性能以及稳定性较好。

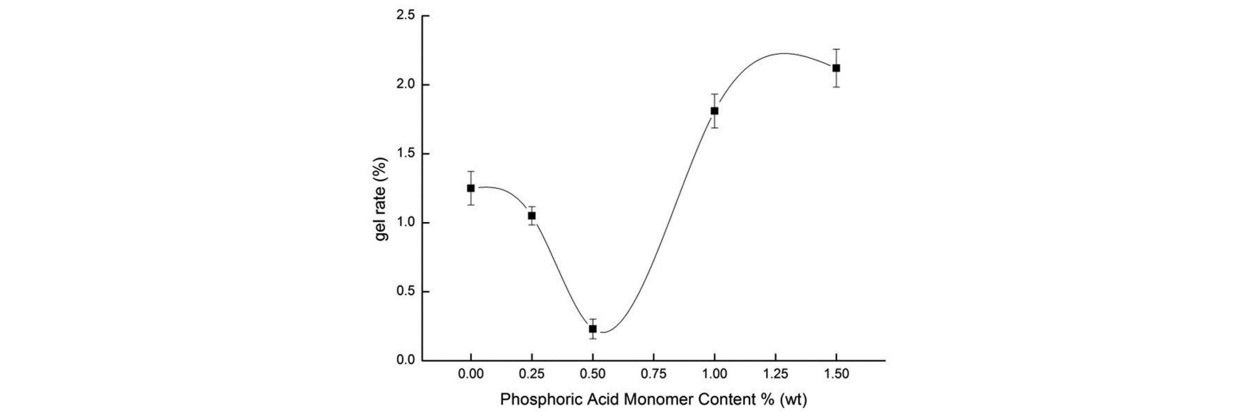


图 1 磷酸酯单体含量对聚合稳定性的影响
Figure 1 Effect of phosphate ester monomer content on polymerization stability

2.3 磷酸酯功能单体的添加方式

在使用烷基丙烯酸酯磷酸酯 PM1590 对丙烯酸乳液进行改性后,保证乳液的稳定性十分关键。为了提高乳液的性能,在乳液聚合实验中研究磷酸酯功能单体参与聚合的添加方式对乳液性能的影响,结果如表 3 所示。研究结果表明,添加了磷酸酯单体后,改性乳液涂膜的附着力以及耐盐雾性均得到了提高,吸水率下降;与同时添加相比,延后添加合成的乳液涂膜在 168h 耐盐雾实验中并无起泡生锈的现象,同时涂膜的吸水率改善较多。这是因为乳液合成过程中,如果采用同时加入单体的方式,磷酸酯单体所携带的磷酸酯基团未移动到乳胶粒表面之前,就已经共聚在聚合物的链段之中,从而使得磷酸酯基团仅存在于聚合物颗粒的内部,而采用延后滴加的方式,磷酸酯基团更多的聚合在乳胶颗粒的表面,从而增强了

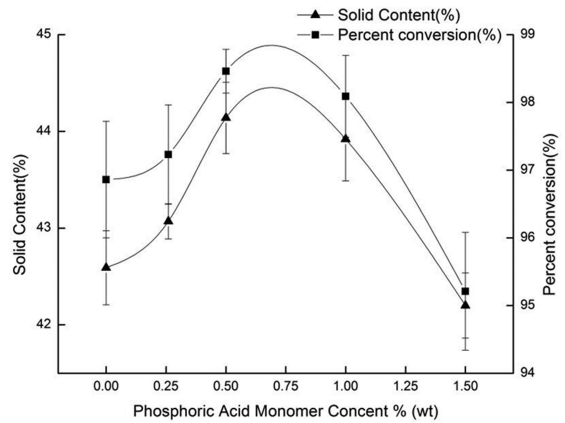


图 2 磷酸酯单体含量对固含量和转化率的影响

Figure 2 Effect of phosphate ester monomer content on solid content and percent conversion

其涂膜耐盐雾及耐水等性能^[17]。因此,磷酸酯功能单体添加方式采用在其它混合单体滴加完 2/3 后,与剩余单体混合添加。

表 3 磷酸酯单体加入方式对乳液性能的影响

Table 3 Effect of phosphate monomer addition ways on emulsion performance

磷酸酯单体加入方式	固含量/%	附着力/级	吸水率/%	耐盐水性(168h)
不加	42.59	2	15.31	表面有锈迹
与其它单体同时滴加	43.79	1	12.78	表面轻微起泡
延后滴加	43.99	1	5.65	无变化

2.4 乳化剂用量

采用配比为 1 的复合乳化剂,其用量对乳液性能影响如表 4 所示,随着乳化剂用量的增加,涂膜吸水率上升,乳液凝胶率明显降低,并且失去光泽,同时耐盐水性能先上升后降低。这是由于复合乳化剂用量的增加,乳胶束逐渐增多,乳胶粒子间的静电斥力逐渐加强,水化层加厚,增加了聚合时的稳定性。同时,磷酸酯本身也属于表面活性剂,具有一定的乳化性能^[18],可提高磷酸酯乳液的聚合稳定性,使得凝胶率下降。但是过多的乳化剂在乳胶粒表面迁移,不利于涂膜的耐水性,造成吸水率上升,进而防锈性能减弱。因此,复合乳化剂的用量采用 OP-10 与 SDS 各占单体总量的 1.13%。

表 4 乳化剂用量对磷酸酯乳液性能的影响

Table 4 Effect of emulsifier dosage on performance of phosphate emulsion

乳化剂占比/(% (wt))		吸水率/%	凝胶率/%	耐盐水/h	外观
OP-10	SDS				
0.56	0.56	13.67	2.26	144	乳白色泛黄
1.13	1.13	15.04	1.87	168	乳白色泛蓝
1.69	1.69	16.11	1.23	120	偏白色
2.25	2.25	60.58	0.42	96	偏白色

2.5 反应体系 pH 值对乳液性能的影响

实验研究 pH 值对乳液性能的影响如表 5 所示。在乳液聚合中,随着碳酸钠添加量的增加,乳液的吸水率和凝胶率是先减小后增加。因为烷基丙烯酸酯磷酸酯具有酸性,加入会使体系的 pH 降低,使得

体系的酸性更强,引发剂的热分解速率更快。当磷酸酯乳液在聚合中未添加缓冲剂时,体系由于聚合速率过快,稳定性下降,在聚合的后期即完全凝固。因此,该改性丙烯酸乳液中缓冲剂碳酸钠添加量应为单体质量的 0.6%,反应体系 pH 值保持在 5 左右。

表 5 反应体系 pH 对磷酸酯乳液性能的影响
Table 5 Effect of pH value on the performance of phosphate emulsion

碳酸钠含量 / % (wt)	聚合中 pH	吸水率 / %	凝胶率 / %
0	2	/	聚合后期凝固
0.1	3	28.13	40.01
0.3	4	21.14	1.36
0.6	5	15.50	0.25
0.9	5	25.90	0.50
1.2	6	40.86	24.48
1.5	6	45.46	32.98

2.6 乳液的红外表征与分析

分别将合成的丙烯酸乳液和磷酸酯改性乳液进行红外光谱表征,结果如图 3、图 4 所示。

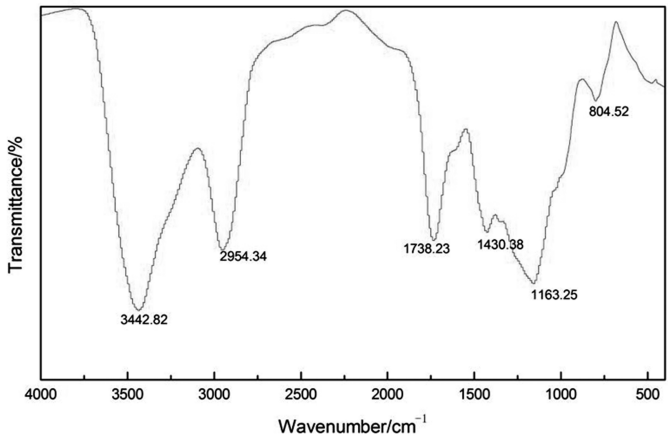


图 3 丙烯酸乳液的红外光谱图
Figure 3 Infrared spectrum of acrylic emulsion

由图 3 所示,3440.28cm⁻¹为—COOH 上羟基的伸缩振动吸收峰;2951.80cm⁻¹附近是 C—H 的伸缩振动特征吸收峰;1738.23cm⁻¹附近是丙烯酸酯 MMA 中 C=O 的伸缩振动特征吸收峰;1455.83cm⁻¹为 C—H 的对外伸缩振动峰;1387.13cm⁻¹附近是—CH₃ 的 C—H 弯曲振动特征吸收峰;1163.25cm⁻¹为 C—O—C 的伸缩振动峰;829.96cm⁻¹附近是丙烯酸丁酯 BA 的 C=O 的伸缩振动吸收峰。由红外谱图分析可知,本实验成功由 BA、MMA、AA 合成了丙烯酸乳液。

由图 4 所示,3442.82cm⁻¹为—COOH 上羟基的伸缩振动吸收峰;2967.06cm⁻¹附近是 C—H 的伸缩振动特征吸收峰;1733.14cm⁻¹附近是丙烯酸酯 MMA 中 C=O 的伸缩振动特征吸收峰;1453.28cm⁻¹为 C—H 的对外伸缩振动峰;1382.96cm⁻¹附近是—CH₃ 的 C—H 弯曲振动特征吸收峰;在 1247.20cm⁻¹处有峰,为 P—O—C 的特征吸收峰;1165.70cm⁻¹为 C—O—C 的伸缩振动峰;1030.77cm⁻¹附近为—O—P 的特征吸收峰;842.68cm 附近是丙烯酸丁酯 BA 的 C=O 的伸缩振动吸收峰。由红外谱图分析可知,本实验成功由 BA、MMA、AA、PM1590 合成了磷酸酯改性丙烯酸乳液。

2.7 乳液结构形态表征

采用透射电镜对合成的磷酸酯改性丙烯酸乳液进行了分析,如图 5 所示。

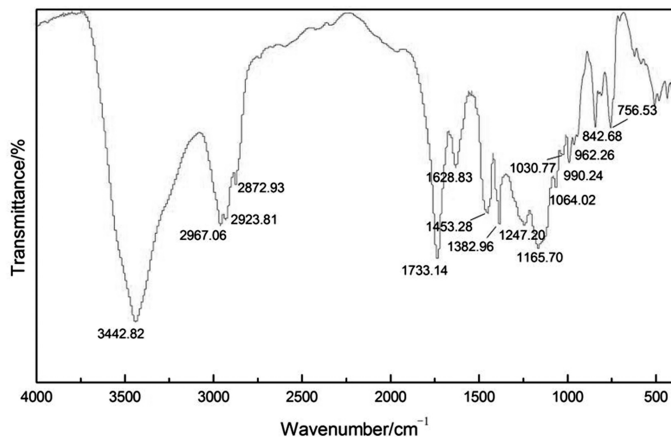


图 4 磷酸酯改性乳液的红外光谱图

Figure 4 Infrared spectrum of phosphate modified emulsion

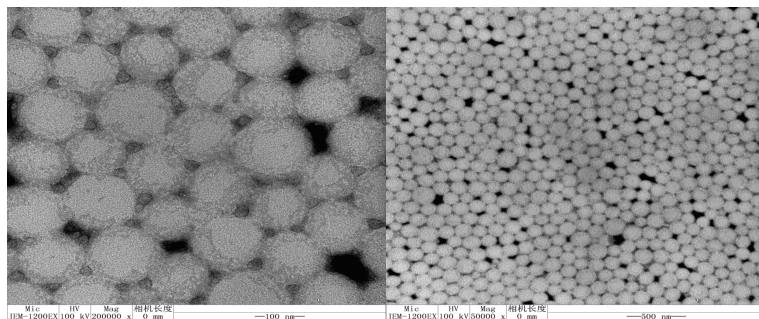


图 5 磷酸酯改性丙烯酸乳液的透射电镜图

Figure 5 Transmission electron micrograph of silicone acrylic emulsion

如图 5 所示,合成的磷酸酯改性丙烯酸乳液的电镜图可以发现,乳胶粒中间较亮,周围较暗,呈现较明显的核壳结构;乳液整体形态较规整,乳胶粒大小在 80~100nm 之间,粒径分布比较均匀。

3 结论

(1)在乳液聚合阶段中,随着温度的上升,单体的转化率随之增大,乳液凝胶率和涂膜吸水率先减小后增大,附着力先增大后减小。当聚合温度为 75℃时,乳液凝胶率和涂膜吸水率最低,分别为 15.25%和 0.91%,附着力达到 1 级;当聚合温度为 80℃时,单体的转化率达到 99.43%。综合考虑,本体系的聚合温度适合控制在 75℃~80℃;

(2)磷酸酯功能单体引入乳液聚合中,对乳胶膜的吸水率、附着力和耐盐水性能都有明显的改善。相比与其它混合单体同时滴加,在其它混合单体滴加完 2/3 时再混合滴加更有利于乳液防锈性能的提高。随着磷酸酯用量的增加,涂膜的吸水率明显减小,当磷酸酯添加量达到 1.5%(wt)时,涂膜吸水率由不添加磷酸酯时的 15.31%降低到 3.93%。且乳液聚合的凝胶率,随着磷酸酯用量的增加先减小再增大。综合磷酸酯单体用量对乳液多个性能指标的影响,其添加量为 0.5%(wt)时,乳液各项性能改善较好;

(3)在磷酸酯乳液体系中,随着乳化剂总浓度的增加,凝胶率明显降低,乳液吸水率上升,乳液失去光泽,同时耐盐水性能先上升后下降。当 OP-10 与 SDS 分别占比 1.13%时,凝胶率达到 1.87%,涂膜的吸水率达到 15.04%,耐盐水达到 168h,乳液呈乳白色并泛蓝光。综合来说,磷酸酯乳液体系中,乳化剂配比为 1:1,在单体中占比均为 1.13%时,乳液具有较好的聚合稳定性及防锈性能;

(4)在磷酸酯乳液体系中,未加缓冲剂会导致体系酸性过强,在聚合的后期即完全凝固。当碳酸钠用

量为 0.6％(wt)时,乳液的凝胶率达到 0.25％,涂膜的吸水率达到 15.5％。综合可得,在磷酸酯乳液体系中,碳酸钠最佳用量为 0.6％(wt);

(5)红外测试表明,成功合成了丙烯酸乳液和磷酸酯改性乳液。乳液的 TEM 图显示,聚合物的乳胶粒具有规则的球形形态。

参考文献:

[1] Yi T, Ma G, Hou C, Li S, Zhang R, Wu J, Hao X. J Appl Polym Sci, 2017, 134(23): 44927.

[2] Su X, Chen Z, Zhang Y. Chem Pap, 2017, 71(11): 2145~2152.

[3] 杨妍,崔艳艳,苏嘉辉,刘晓暄. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(8): 31~36.

[4] Gharieh A, Mirmohseni A, Khorasani M. J Coat Technol Res, 2019, 16(3): 781~789.

[5] Ali M A M, EL-Nemr K F, Hassan M M, Abd-Elhady W S. Polym Compos, 2018, 40(3): 1209~1227.

[6] Kuo C F J, Chen J B. J Appl Polym Sci, 2018, 135(19): 46257.

[7] 柴坤刚,徐志君,纪红兵. 精细化工, 2018, 35(1): 163~169.

[8] Yu C, Zheng-Kai P, Jun C. Surf Technol, 2017, 46(7): 26~31.

[9] Gonzalez I, Leiza JR, Mestach D, Asua JM. Prog Org Coat, 2008, 61(1): 38~44.

[10] 陈静,杨建军,张建安,付立兵,吴庆云,吴明元. 涂料工业, 2018, 48(5): 26~32.

[11] 杨统林,邱祖民,肖建军,亢敏霞,杨方麒. 现代化工, 2018, 38(11): 93~97.

[12] 罗建新,张春燕,姜泽光,刘丽芳,邵家骏,李秋湄. 涂料工业, 2017, 47(3): 25~30.

[13] Xiao J, Qiu Z, Yang W, Qiu J, Yang T, Xu Y, Zeng Y, Wang F, Li S. Prog Org Coat, 2018, 116: 1~6.

[14] 李小玉,何桂荣,胡雯燕. 中国胶粘剂, 2018, 27(1): 28~32.

[15] Kowalonek J, Suchocka-Galas K. Appl Surf Sci, 2009, 255(22): 9159~9165.

[16] Reyes Y, Rodriguez FJ, del Rio JM, Corea M, Vazquez F. Prog Org Coat, 2005, 52(4): 366~371.

[17] 商武,袁腾,王锋,胡剑青,涂伟萍. 热固性树脂, 2014, 2: 33~38.

[18] Tsuji H, Hayashi T. Polym Degrad Stab, 2014, 102(1): 59~66.

Synthesis of Modified Acrylic Emulsion and Its Properties

XU Zhi-bing^{1,2*}, LI Jing-cheng¹, WU Jia-jia¹, ZHANG Peng-fei¹, HUANG Ru-quan¹
(1. School of Resources and Environment, Anqing Normal University, Anqing 246133, China;
2. Key Laboratory of Aqueous Environment Protection and Pollution Control of Yangtze River in Anhui of Anhui Provincial Education Department, Anqing Normal University, Anqing 246133, China)

Abstract:In this research, an acrylic emulsion modified by alkyl acrylate phosphate was synthesized by core-shell emulsion polymerization.The effects of emulsion polymerization temperature, emulsifier, adding amount and methods of phosphate ester monomer, pH value on emulsion synthesis and film properties were discussed.When emulsion was modified by alkyl acrylate phosphate, while, the solid content and the conversion rate of monomer increased. The gel rate and water absorption rate of coating film decreased. The stability of emulsion was improved. The water resistance performance of emulsion and the crosslinking degree of film could be improved by using delayed addition of phosphate ester (0.5％(wt)) and adjusting pH value of the reaction system to 5 at 78℃.

Key words:Alkyl acrylate phosphate; Acrylic emulsion; Emulsion