

阳离子丙烯酸酯包裹三氧化二铝核壳乳液的制备

孟婷婷, 季永新*

(南京林业大学 化学工程学院, 南京 210037)

摘要:首先研究了高分子阳离子乳化剂的合成,其中以苯乙烯(St)和丙烯酰胺(AM)为主单体,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为相转移乳化助剂,环氧氯丙烷(ECH)、三甲胺为季铵化试剂。最终确定当 CTAB 用量为 1g, AM 用量为 5g, ECH 用量为 5.2g 时,所得到的乳化剂的乳化性能最优良。对不同功能性单体对阳离子乳液涂膜吸水率与粒径的影响做了研究,结果表明:当加入交联体系双丙酮丙烯酰胺-己二酰肼基丙烯酸酯(DAAM-ADH)为 1.0g 时,吸水率达到最低值 5.39%。最后通过加入三氧化二铝分散液制得核壳结构乳液,结果表明:当加入三氧化二铝分散液 20g 时,所得到的乳液包裹性能最好,乳液较稳定。

关键词: 丙烯酰胺; 核壳结构乳液; 吸水率; 粒径

引言

随着喷墨打印的广泛应用,人们对油墨的各种要求也随之提高。油墨主要分为传统型油墨和功能性油墨,传统型油墨对环境的污染较大,而功能型油墨具有耐水性、对环境污染小、透气性好、吸收性好等特点^[1~3]。因此,传统型油墨将会被功能型油墨取代^[4],而研究新型的功能型油墨也成为国内外重点。

由于丙烯酰胺和苯乙烯的竞聚率差异较大,因此需要加入相转移乳化助剂来提高他们之间的共聚率,本文以丙烯酰胺和苯乙烯为主单体,十六烷基三甲基溴化铵为乳化助剂,合成了一种稳定的高分子乳化剂,再通过加入交联单体来提高乳液的耐水性。但是普通阳离子聚丙烯酸酯乳液成膜后涂膜紧密,透气性、油墨吸收性差,为了提高油墨吸收性,必须使乳液成膜后出现分子膜的相分离,从而形成毛孔,油墨并能通过毛孔渗入涂膜形成稳定的图象,所以通过加入纳米三氧化二铝形成阳离子核壳结构乳液,采用这种有机-无机复合体系可以使乳液成膜后实现分子膜的相分离,从而提高油墨的透气性和吸收性^[5]。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、环氧氯丙烷、三甲胺水溶液:上海凌峰化学试剂有限公司;丙烯酰胺(AM)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB):国药集团化学试剂有限公司;过硫酸铵:上海凌峰化学试剂有限公司;冰乙酸:南京化学试剂有限公司;烯丙基三甲氧基硅烷:上海迈瑞尔科技有限公司;三甘醇二甲基丙烯酸酯类交联剂:上海迈瑞尔科技有限公司;硫酸亚铁,叔丁基过氧化氢:国药集团化学试剂有限公司;偶氮二异丁腈:上海试四赫维化工有限公司;双丙酮丙烯酰胺,己二酰肼:济南子安化工有限公司;双氧水,吊白块:上海中试化工总公司;去离子水。

主要仪器:英国 Malvern Zetasizer- Nano 粒度分布仪;美国 Nicolet 60SXR-FTIR 傅立叶变换红外光谱仪;恒温水浴锅(国华电器有限公司);NETZSCH 204 T1 Phoenix 差示扫描量热仪(DSC);强力恒速搅拌机(常州市新析仪器厂);透射电子显微镜 JEM-1400。

1.2 高分子乳化剂的制备

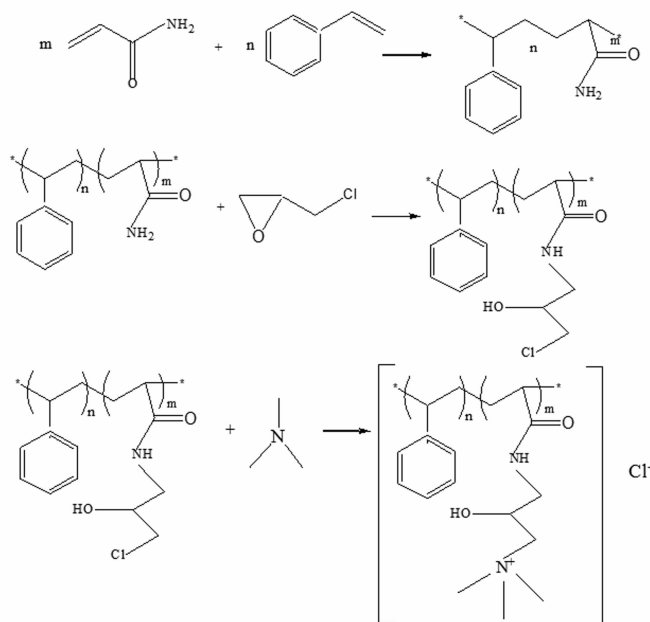
1.2.1 高分子乳化剂的合成原理 首先苯乙烯和丙烯酰胺发生自由基共聚反应,得到的反应物先后与

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.011.007

收稿:2015-09-18;修回:2016-08-31;

* 通讯联系人, E-mail: jyxjhm@163.com.

环氧氯丙烷及三甲胺反应,即可得季铵盐型乳化剂,反应方程式如下所示。



1.2.2 高分子乳化剂的制备 称取定量的丙烯酰胺,苯乙烯,CTAB 以及正丁醇后,装入 250mL 四口烧瓶中,加热至 70℃,加入偶氮二异丁腈,20min 后,滴加定量过硫酸铵水溶液,恒温反应 3.5h 后,降温到 55℃,滴加定量的环氧氯丙烷,恒温反应 2h,升温到 60℃,滴加定量三甲胺水溶液,恒温反应 3h,加入定量醋酸来调节 pH 值,共沸蒸馏脱去正丁醇,再加入一定量的水来调节固含,搅匀,得到阳离子乳化剂。

1.3 阳离子乳液的制备

加入自制的可聚合乳化剂,水以及乙酸于 250mL 四口烧瓶中,待加热至 85℃时加入硫酸亚铁,2min 后,加入交联体系(双丙酮丙烯酰胺和己二酰肼交联体系、三甘醇二甲基丙烯酸酯类交联剂、烯丙基三甲氧基硅烷),再缓慢滴加苯乙烯(St)和丙烯酸丁酯(BA)的混合液,同时滴加双氧水,最后加入吊白块和叔丁基过氧化氢。在 80℃以上保温 1.5h,降温后即得阳离子乳液。

1.4 测试与表征

(1)玻璃化转变温度(T_g):采用 DSC(差示扫描量热)法进行表征(N_2 气氛,升温速率为 10K/min,取样量为 5mg~10mg);

(2)红外光谱分析(FTIR):KBr 压片后用傅立叶红外光谱仪分析;

(3)粒径:采用粒度分布仪进行测定(分散介质为水,25℃测定);

(4)乳液形貌观察:采用透射电子显微镜 JEM-1400 对制得的乳液进行观测;

(5)吸水率的测定^[5]:将乳液均匀涂布在洁净的培养皿上,自然干燥成膜后,将共聚物膜浸泡在 23℃的去离子水中测定,24h 后取出,并称重。用吸水率按下式计算:

$$\text{吸水率} \% = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\%$$

式中, M_2 为吸水后乳胶膜质量; M_1 为吸水前乳胶膜质量;

(6)膜的透气性测试:采用膜透气性测试仪对所得到的共聚物膜测试其氧气的渗透系数。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂对乳液粒径的影响

2.1.1 CTAB 的用量对乳液粒径的影响 固定 AM 用量为 5.0g,环氧氯丙烷用量为 5.2g。通过改变

CTAB 的用量来探讨其对乳液粒径的影响。

由表 1 可知,随着 CTAB 用量的增加,乳液的粒径先变小后基本保持不变,这是因为 CTAB 带正电荷,如果电荷的排斥力越大,那么乳胶颗粒就越稳定,因此粒径变小^[7]。最终确定 CTAB 的用量为 1g。

表 1 CTAB 用量对粒径的影响
Table 1 The amount of CAM on the particle size of polymer emulsifier

AM/g	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
环氧氯丙烷/g	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
三甲胺水溶液/g	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
CTAB/g	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
乳液情况	乳白液体				
乳液粒径/nm	325.3	330.2	256.1	278.0	288.4

2.1.2 丙烯酰胺用量对乳液粒径的影响 当固定 CTAB 为 1.0g,丙烯酰胺、环氧氯丙烷、三甲胺水溶液的摩尔质量相等时,通过改变 AM 的用量,观察乳液情况并测乳液的粒径。

由表 2 可知,随着 AM 用量的增加,乳液的粒径基本保持不变,但乳液的外观性能逐渐提高,但随着 AM 用量的增加,乳液的粘度也变大,因此确定 AM 的用量为 5g。

表 2 丙烯酰胺用量对粒径的影响
Table 2 The amount of AM on the particle size of polymer emulsifier

AM/g	3.0	4.0	5.0	6.0
环氧氯丙烷/g	3.9	5.2	6.5	7.8
三甲胺水溶液/g	7.5	10.0	12.5	15.0
CTAB/g	1.0	1.0	1.0	1.0
乳液情况	凝胶	有少量沉淀	乳白液体	粘度大
乳液粒径/nm	—	244.7	256.1	269.9

2.1.3 环氧氯丙烷用量对乳液粒径的影响 固定 AM 用量为 5g,CTAB 用量为 1 g,环氧氯丙烷与三甲胺的摩尔比为 1:1,通过改变环氧氯丙烷用量来探讨其对乳液粒径的影响。

由表 3 可知,固定其它条件不变时,随着环氧氯丙烷用量的不断增加,乳液的粒径先变小后保持不变,但随着环氧氯丙烷用量的增加,环氧氯丙烷容易发生自身聚合而产生胶黏,因此选定环氧氯丙烷的用量为 5.2g。

通过以上三组实验,最终选定十六烷基三甲基用量为 1.0g,丙烯酰胺用量为 5g,环氧氯丙烷用量为 5.2g,此时合成的乳化剂性能最优越,乳液的粒径最小。

2.2 功能单体对乳液涂膜吸水率的影响

功能单体对乳液的稳定性有一定的影响,实验选取一定范围内的功能单体来提高乳液的耐水性,最终综合乳液的稳定性和耐水性选取性能最优良的乳液。

2.2.1 双丙酮丙烯酰胺和己二酰肼交联体系用量对乳液的影响 当固定 AM 用量、CTAB 用量、ECH 用量保持不变时,并控制 DAAM 与 ADH 的摩尔比为 1:1,通过加入交联剂双丙酮丙烯酰胺和己二酰肼(DAAM-ADH)来探讨其对乳液粒径和涂膜吸水率的影响,其结果如图 1 所示。

表 3 环氧氯丙烷用量对粒径的影响

Table 3 The amount of ECH on the particle size of polymer emulsifier

AM/g	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
环氧氯丙烷/g	3.6	4.2	4.7	5.2	5.7
三甲胺水溶液/g	8.8	10	11.3	12.5	12.5
CTAB/g	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
乳液情况	乳白液体				
乳液粒径/nm	299.4	258.7	259.9	256.1	274.5

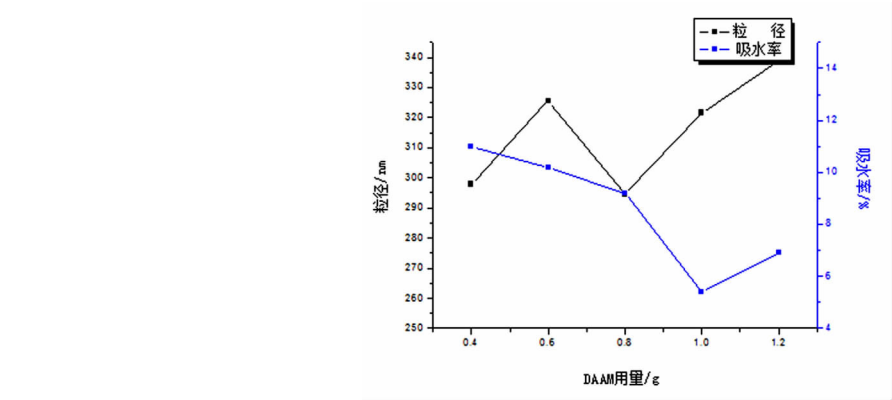


图 1 DAAM 用量对乳液的影响

Figure 1 Effect of DAAM dosage on the emulsion

由图 1 可知,当其它条件都不变时,随着 DAAM-ADH 的用量的增加,合成的乳液粒径先变大后变小后变大,但变化不是太明显。而乳液涂膜吸水率先变小后基本不变,这可能是因为随着 DAAM 用量的增加,交联度也增加,网状结构使得丙烯酸酯中的亲水部分被有效包裹,乳液的吸水率降低^[8]。当 DAAM-ADH 用量为 1.0g 时,吸水率达到最小值 5.39%,此时粒径为 321.6nm。乳液较稳定。

2.2.2 三甘醇二甲基丙烯酸酯类交联剂(V-389)用量对乳液的影响 当固定 AM 用量、CTAB 用量、ECH 用量保持不变时,通过加入 V-389 来探讨其对乳液粒径及涂膜吸水率的影响,其结果如图 2 所示。

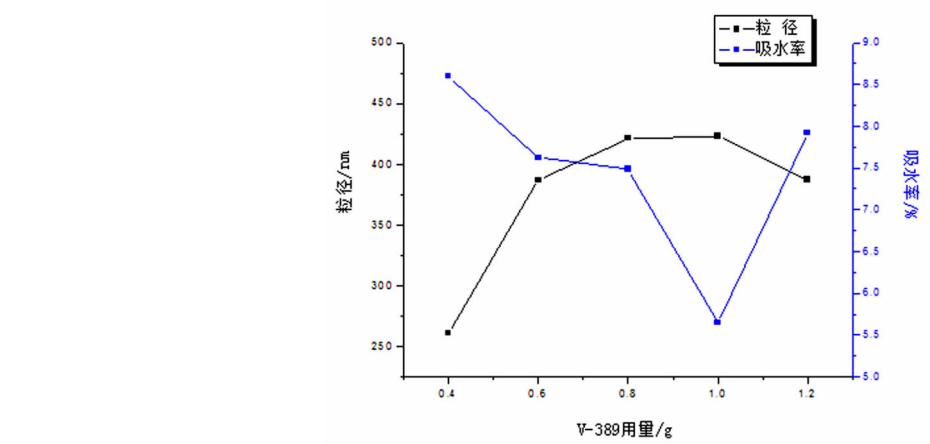


图 2 V-389 用量对乳液的影响

Figure 2 Effect of V-389 dosage on the emulsion

由此可知,当其它条件都保持不变时,随着 V-389 用量的增加,合成的乳液粒径先变大后基本保持不

变,吸水率先变小后变大,这可能是因为当 V-389 的用量增加后,交联密度也增加,使得胶膜的致密性增加,阻碍了水分子的进一步渗透,从而降低了涂膜吸水率。但加入过多的 V-389 时,影响了乳液的乳化性能,乳液稳定性能下降,从而乳液的粒径和吸水率都增加,当 V-389 用量为 1g 时,吸水率达到最小值 5.65%,此时粒径为 423.1nm。

2.2.3 烯丙基三甲氧基硅烷用量对乳液的影响 在该反应过程中,固定 AM 用量、CTAB 用量、ECH 用量保持不变时,加入烯丙基三甲氧基硅烷(A-171)来探讨其对乳液吸水性和粒径的影响,其结果如图 3 所示。

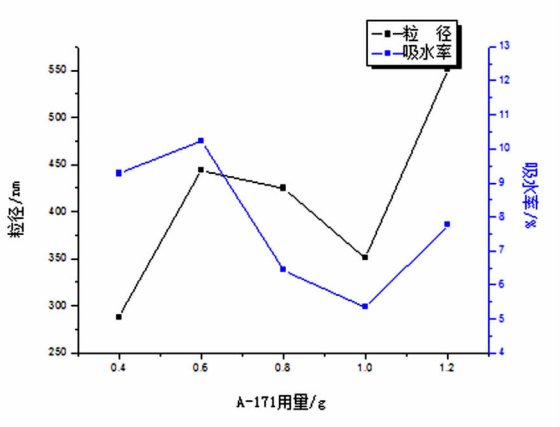


图 3 A-171 用量对乳液的影响

Figure 3 Effect of A-171 dosage on the emulsion

由此可知,随着 A-171 的用量的增加,合成的乳液粒径先变大再变小再变大,涂膜吸水率先变大后变小,这可能是因为有机硅氧烷分子链结构 Si-O 键能高,表面张力小,因而具有良好的耐水性和透气性。当 A-171 用量为 1.0g 时,吸水率达到最小值 5.45%,此时粒径也达到最小值 350.6nm。

通过以上三组实验,最终选定交联体系 DAAM-ADH 1.0g,此时合成的阳离子乳液的吸水率最低、粒径最小。

2.3 三氧化二铝分散液用量对乳液影响

在自制的乳化剂中加入三氧化二铝分散液,加入一定量的水和乙酸来调节 pH 值和固含,待加热至 85℃时加入硫酸亚铁,2min 后,加入双丙酮丙烯酰胺和己二酰肼交联体系,再缓慢滴加苯乙烯(St)和丙烯酸丁酯(BA)的混合液,同时滴加双氧水,最后加入吊白块和叔丁基过氧化氢。在 80℃以上保温 1.5h,降温后即得核壳结构的阳离子乳液。

固定丙烯酰胺用量为 5g,环氧氯丙烷用量为 5.2g,十六烷基三甲基用量为 1.0g,交联体系 DAAM-ADH 用量为 1.0g 时,通过改变分散液的用量来探讨其对乳液的影响。

由表 4 可知,当分散液用量为 20g 时,阳离子乳液最为稳定。

表 4 分散液用量对乳液的影响

Table 4 The effect of amount of dispersant on emulsion

分散液用量/g	10	15	20	25
乳液情况	乳白液体,包裹不完全	乳白液体,有少量沉淀	乳白液体	粘度大
乳液粒径/nm	791.7	808.2	1102	1191

2.3 性能与表征

2.3.1 乳液的粒径分布图

图 4 为反应体系中加入三氧化二铝分散液的乳液粒径图,图 5 为未加入三氧化二铝分散液的阳离子

乳液的粒径图,图 6 为纳米三氧化二铝分散液的粒径图。由图 4、图 5 和图 6 可知,最终所得产物为阳离子丙烯酸酯包裹三氧化二铝的核壳结构乳液。

表 5 阳离子乳液的粒径分布
Table 5 The particle size distribution of cationic emulsion

平均粒径/nm	1102		直径/nm	强度/%	宽度/nm
分散系数	0.494	峰一	3274	58.1	1032
截距	0.875	峰二	488.9	41.9	144.7
结果状态	良好	峰三	0.000	0.0	0.000

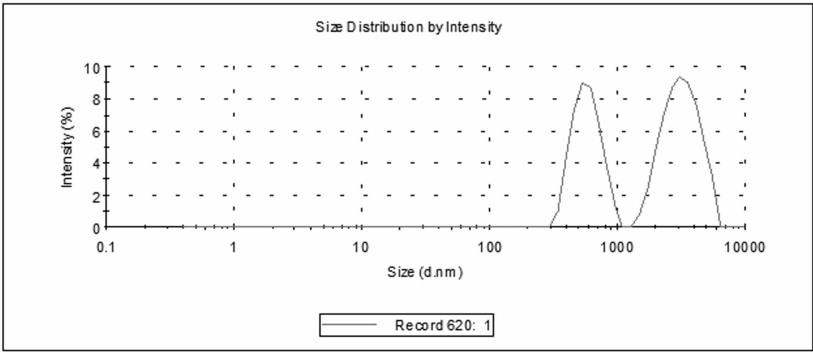


图 4 核壳结构乳液的粒度分布
Figure 4 Particle size distribution of core-shell emulsion

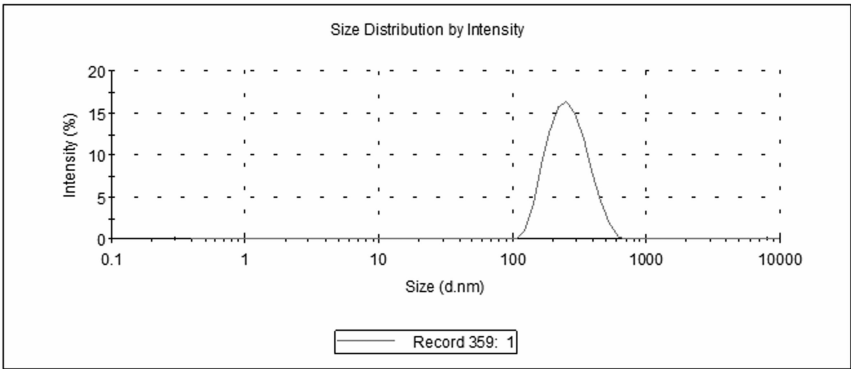


图 5 阳离子乳液的粒度分布
Figure 5 Particle size distribution of polymerization emulsion

2.3.2 乳液的玻璃化温度

由图 7 可以看出,乳液的玻璃化温度 $T_g=45.12^{\circ}\text{C}$,由于 BA、St 均聚物的 T_g 分别为 -54°C 、 100°C ,而两者共聚物乳液的 DSC 曲线上只出现 1 个 T_g ,说明合成的产物不是两者的均聚物,而是无规二元共聚物。

2.3.2 乳化剂的玻璃化温度 由图 8 可以看出,乳液的玻璃化温度 $T_g=89.0^{\circ}\text{C}$,只出现一个玻璃化温度,可以证明所得的乳化剂为无规的低玻璃化温度的高聚物。

2.3.3 乳液的红外光谱图 由图 9 可以看出,C=C 键的特征吸收峰已消失。2922.59 cm^{-1} 处的吸收峰是亚甲基 C—H 的伸缩振动吸收峰;1662.18 cm^{-1} 处的强吸收峰是酰胺基的伸缩振动吸收峰;1450.98 cm^{-1} 和 1601.47 cm^{-1} 处的吸收峰是苯环碳骨架的吸收峰。由红外谱图我们初步判断聚合反应基

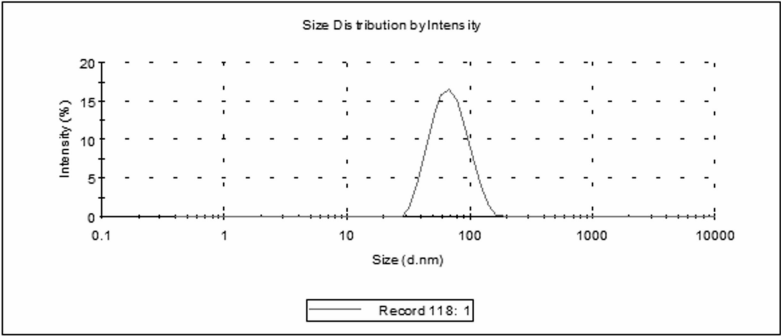


图 6 分散液的粒度分布
Figure 6 Particle size distribution of dispersion

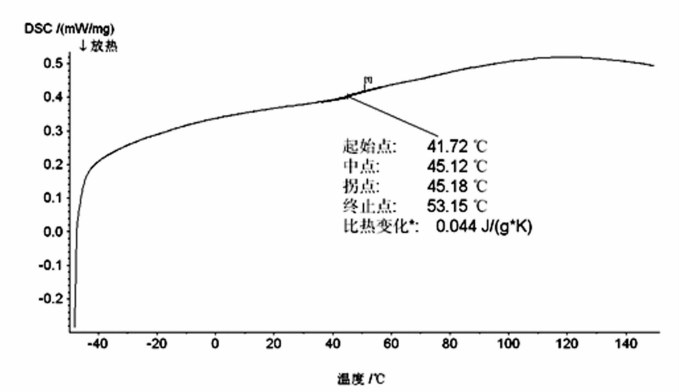


图 7 制备的乳液的玻璃化温度
Figure 7 The glass transition temperature of prepared emulsifier

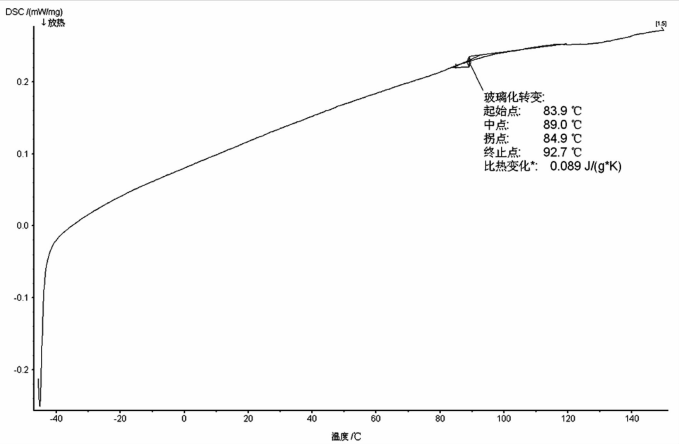


图 8 制备的乳化剂的玻璃化温度
Figure 8 The glass transition temperature of prepared emulsifier

本反应完全。

2.3.4 乳化剂的红外光谱图 由图 10 可以看出, 2922.32cm^{-1} 处的吸收峰是亚甲基 C—H 的伸缩振动吸收峰; 2851.01cm^{-1} 处的吸收峰是亚甲基 C—H 的伸缩振动吸收峰; 1662.32cm^{-1} 处的强吸收峰是酰胺的伸缩振动吸收峰。由红外谱图我们初步判断聚合反应基本反应完全。

2.3.5 乳液的透射电子显微镜图像 由图 11 可知, 乳液为阳离子丙烯酸酯乳液包裹纳米三氧化二铝的

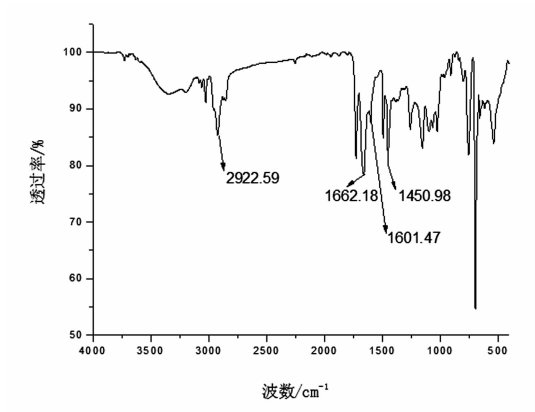


图 9 聚合物红外光谱图

Figure 9 IR spectra of cationic emulsion polymer

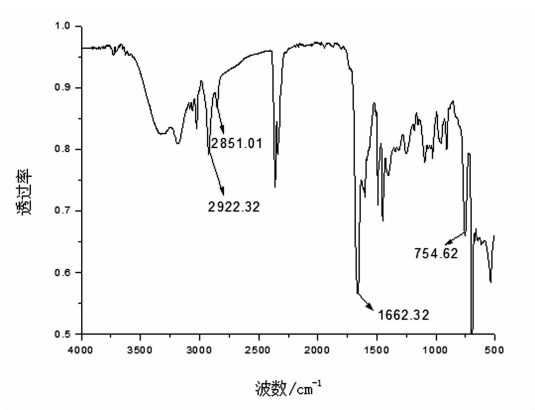


图 10 乳化剂红外光谱图

Figure 10 IR spectra of cationic emulsion

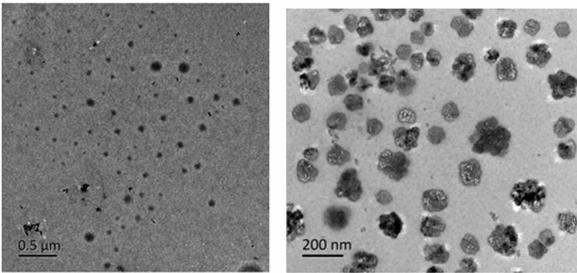


图 11 阳离子乳液透射电镜图

Figure 11 TEM image of Cationic emulsion

核壳结构乳液。

3 结论

- (1)研究以丙烯酰胺(AM)为起始剂,选用环氧氯丙烷和三甲胺为季铵盐化试剂进行季铵化反应,得到季铵盐类乳化剂。实验结果表明:当丙烯酰胺用量为 5g,十六烷基三甲基溴化铵用量为 1g,环氧氯丙烷用量为 5.2g 时,所得的乳液粒径最小,乳液最稳定;
- (2)将所制得的乳化剂合成乳液,并加入不同的功能性单体来探讨其对乳液吸水率的影响。实验结

果表明:当加入交联体系双丙酮丙烯酰胺-己二酰肼基丙烯酸酯(DAAM-ADH)为 1.0g 时,吸水率达到最低值 5.39%,乳液较稳定;

(3)将所制得的乳液加入三氧化二铝分散液,制得核壳结构乳液,结果表明:当加入三氧化二铝分散液 20g 时,所得到的乳液包裹性能最好,乳液较稳定;

(4)乳液的玻璃化温度 $T_g = 45.12^\circ\text{C}$,证明制备的乳液为无规的低玻璃化温度的高聚物。

参考文献:

- [1] Woo J T K, Alan T. Progress in Organic Coatings, 1993,21(4): 371~385.
- [2] Zołek-Tryznowska Z, Tryznowski M, Królikowska J. Journal Of Coatings Technology And Research, 2015,12(2): 385~392.
- [3] Rentzhog M, Fogden A. Progress in Organic Coatings, 2006,57(3): 183~194.
- [4] 娄丽丽,蒋平瓶. 水性油墨用苯丙树脂的制备及其改性研究. 无锡:江南大学,2014.
- [5] 孟婷婷,吕正伟,季永新. 涂料工业,2014,44(4):60~64.
- [6] 马云,陈琨,辛秀兰. 涂料工业,2009,39(7):34~37.
- [7] 杨琴,周兴平,解孝林. 阴、阳离子型纳米苯丙乳液的制备及其共絮凝研究. 武汉:华中科技大学,2011.
- [8] 张娟,沈一丁,王海花,费贵强. 功能材料,2013,414(2):194~196.

Preparation of Core Shell Emulsion by Cationic Acrylate Parceled with Nano-sturcuted Alumina

MENG Ting-ting, JI Yong-xin*

(*Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China*)

Abstract: With taking St and AM as main monomers, CTAB as phase transfer emulsifying agent, epoxy chloropropane, trimethylamine as quaternary ammonium reagent, a self-made polymer emulsifier was synthesized. The emulsifier is more stable comprising CTAB 1g, AM 5g and ECH 5.2g. The article also investigated the influences of different functional monomers on the polymer emulsion water resistance and particle size. The results showed: the cationic emulsion comprising DAAM-ADH 1.0g had the best water resistance. Finally, a core shell emulsion was made by adding nano-sturcuted alumina transparent dispersion, and we know that the emulsion prepared by dispersion 20 g gave a better state and stability.

Key words: Acrylamide; Core-shell emulsion; Water resistance; Particle size