

有机磷/有机硅/AMPS共聚改性丙烯酸酯乳液的制备及性能研究

秦雯霞 黄国俸 李美琦 程浩蓝

陈磊 易超 周林迅 董怡辰

重庆科技大学化学化工学院, 重庆

摘要 | 为了提高丙烯酸酯乳液胶膜的阻燃性能、耐盐离子、耐水性和耐有机溶剂性能, 本论文以2-羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯 (PM-2)、乙烯基三乙氧基硅烷、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 作为改性剂, 制备了改性丙烯酸酯乳液, 实验结果表明, 当丙烯酸丁酯 (BA) 与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的配比为46% : 54%时, 乳胶膜成膜性能良好, 胶膜柔韧性适中, 外观呈乳白色; 当乳化剂的使用量为6%, KPS的用量为1.5%, 乙氧基硅烷的用量为4%, AMPS的用量为1%, PM-2的用量为4%时, 制备的改性聚丙烯酸酯乳液稳定性良好, 储存稳定性和耐钙离子稳定性优异。乳胶膜耐有机溶剂性从被有机溶剂溶解提升到吸油率达到196.53%, 拉伸强度达7.12 MPa和断裂伸长率可到450%。由此可见, 改性能提高乳液的稳定性、乳胶膜的耐水性、耐有机溶剂性和力学强度有显著改善。本研究为聚丙烯酸酯乳液进一步改性研究与应用提供了参考。

关键词 | 聚丙烯酸酯乳液; 有机硅; AMPS; PM-2

Copyright © 2024 by author (s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



通讯作者: 秦雯霞, 重庆科技大学化学化工学院学生, 研究方向: 材料结构与性能。

文章引用: 秦雯霞, 黄国俸, 李美琦, 等. 有机磷/有机硅/AMPS共聚改性丙烯酸酯乳液的制备及性能研究 [J].

环境与资源, 2024, 6 (4): 129-138.

<https://doi.org/10.35534/er.0604012>

丙烯酸酯乳液是一种具有分子量高、乳液粘度低特点的液态树脂。具有成膜性好,胶膜具有抗紫外线能力强,耐磨,机械性能优异,在胶黏剂、建筑装饰和防腐涂饰等领域^[1-3],但是,聚丙烯酸酯属于有机高分子材料,具有易燃的特性,限制了其在需要防火阻燃性能领域使用。因此,需要对其进行阻燃等性能的改进,拓展其应用范围^[4]。目前,对聚丙烯酰胺阻燃性的改性有两种主要的方法,一是物理共混改性,聚丙烯酸酯乳液与阻燃剂通过物理混合,制备复合材料,但是物理改性的缺点材料的性能稳定性差,随着使用过程的延长,会存在物质的迁移,从而影响阻燃性能^[5-7];另一个方法是化学改性,将含阻燃元素的单体与丙烯酸酯单体通过共聚的方法,赋予聚丙烯酸酯阻燃性^[8]。相较于卤系阻燃剂会在燃烧过程中放出大量毒烟与含卤气体的缺点,磷酸酯阻燃剂具有低烟的优点^[9-10]。

本论文以乙烯基三乙氧基硅烷 (TEOS) 和2-羟乙基甲基丙烯酸酯 (PM-2) 为功能单体,通过共聚改性的方法制备改性丙烯酸酯乳液,考察乳化剂、引发剂和改性剂用量对聚丙烯酸酯乳液及其胶膜性能的影响。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 丙烯酸丁酯 (BA), 丙烯酸 (AA), 过硫酸钾 (KPS), 十二烷基硫酸钠 (SDS), 烷基酚聚氧乙烯醚 (OP-10), 2-羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯 (PM-2), 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS), 乙烯基三乙氧基硅烷 (TEOS), 分析纯, 成都科隆化学品。

1.2 方法

1.2.1 丙烯酸酯乳液的制备

以KPS为引发剂,将乳化剂和有机硅 (AMPS, PM-2) 混合加入三颈烧瓶中,加入50ml去离子水,将三颈烧瓶放入恒温水浴锅加热,将恒温水浴锅的温度设置为70℃,待三颈烧瓶内液体温度达到70℃时开始计时搅拌15min,然后将

混合好的单体用恒压滴加漏斗滴加到三颈烧瓶内，滴加时间为30min，滴加完后在搅拌15min，然后将温度设置为75℃，将预乳液取出到量筒内，量取五分之一加入三颈烧瓶中，待三颈烧瓶内温度达到75℃时，加入五分之一的引发剂，等到三颈烧瓶内液体呈现淡蓝色时，滴加剩余的预乳液和引发剂，设置滴加时间为90min，当预乳液和引发剂滴加完毕后，将恒温水浴锅的温度设置为80℃保温30min，待三颈烧瓶内没有单体味道时，将乳液取出冷却装瓶。

1.2.2 钙离子稳定性测定

使用5根透明相同的离心管中，配制5 wt % CaCl₂水溶液，分别加入成有乳液的离心管中，静置，查看乳液的稳定状态。

1.2.3 乳胶膜的吸水率测定

称取适量乳液于透明培养皿中，在一定温度的烘箱烘干成膜，称重，后将涂膜置于装有去离子水的烧杯中浸泡24h取出，用滤纸吸干表面水分，称其质量并计算涂膜质量增加的百分数。

1.2.4 力学性能测试

干燥箱干燥成膜，将涂膜裁剪成一定宽度、长度和厚度的哑铃形，然后将宽度、厚度、长度数据输入到测试软件里，使用GP-TS2000S电子试验机测定应力应变曲线并依据计算涂膜拉伸强度（L）和计算断裂伸长率（D），按照HG/T5280-2008进行测定。

2 结果与讨论

2.1 AMPS用量对丙烯酸酯乳液的影响

AMPS是2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的简称，化学结构中带有胺基和磺酸基，而且还含有易聚合的双键，易溶于水，常常和丙烯酸酯共聚形成改性丙烯酸酯乳液，AMPS是一种综合性能良好的离子型水溶性单体，耐电介质性好，不易水解，可以在其水溶液中通过过硫酸钾等引发剂进行聚合反应，因此，AMPS易与单体发生聚合反应和给予乳液优良的稳定性能，广泛用于化学化工、油田化学以及精细化学等领域。本文在使用复合乳化剂的前提下，考察了AMPS用量

对丙烯酸酯乳液的影响。

由表1可见,随着AMPS用量的增加,钙离子稳定性由差变好,这是因为AMPS含有能使钙离子稳定的磺酸基,AMPS增加,磺酸基团增加,乳液耐电介质性能得到提升;对于冻融稳定性来说,趋势是随着AMPS用量的增加稳定性逐渐变差,这是AMPS自身的耐寒性较差的原因,当AMPS的用量过大时,就会使得所共聚合成的复合乳液冻融稳定性变差^[11];从机械稳定性结果,可以看出随着AMPS的加入,乳液的离心稳定性变好,这是AMPS的引入,特性基团会使粒子间静电斥力增加,从而增加了体系稳定性^[11];

表 1 AMPS用量对乳液稳定性的影响

Table 1 Influence of AMPS dosage on emulsion stability

AMPS用量 (wt%)	稀释稳定性	离心稳定性	冻融稳定性	Ca ²⁺ 稳定性
0	未分层	未分层	分层	沉淀
1	未分层	未分层	未分层	未沉淀
2	未分层	未分层	未分层	未沉淀
3	未分层	未分层	未分层	未沉淀

2.2 VTEO 用量对丙烯酸酯乳液的影响

AMPS改性后的丙烯酸乳液耐电介质性能和机械稳定性显著提高,但是AMPS改性的丙烯酸酯乳液因分子多为线性结构,缺少交联点和AMPS亲水性的原因,容易造成其耐水性、热稳定性差。乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO)拥有独特的有机和无机结构产生了它独有的优良性能,有机硅单体侧基含有Si-OR基团,在乳液成膜过程中易水解生成Si-OH键,分子链之间的Si-OH会发生反应生成Si-O-Si键,形成交联网状结构,从而提高涂膜的粘结性能和耐水性能^[12]。结果如表2所示,当有机硅用量超过2%时,钙离子测试时,絮凝现象明显加重;当用量超过8%时,凝胶量增多;由于乳液中含有一定量的AMPS的原因机械稳定性一直较好。这可能是由于有机硅是疏水性单体,有机硅用量的增加,导致有机硅与水相的界面张力增大,在乳化剂的用量不发生变化下^[13],有机硅改性丙烯酸酯共聚水乳液的稳定性下降。

表2 VTEO用量对乳液稳定性的影响

Table 2 Influence of VTEO dosage on emulsion stability

有机硅用量 (wt%)	稀释稳定性	离心稳定性	Ca ²⁺ 稳定性	冻融稳定性
0	未分层	未分层	沉淀	分层清液1cm
2	未分层	未分层	少量沉淀	未分层
4	未分层	未分层	沉淀	未分层
6	未分层	未分层	沉淀	未分层

2.3 PM-2用量对丙烯酸酯乳液性能的影响

表3为PM-2对乳液稳定性的影响,由表可知,少量的PM-2能使体系更稳定,但PM-2含量增大,乳液稳定性下降。这是由于PM-2中的P-OH键可以如同乳化剂一样吸附在粒子表面,形成双电层,提高了乳液的稳定性,而PM-2含量增大,单体含量增大,体系粘度增大,粒子容易聚集在一起,乳液变得不稳定,需要选择使乳液相对稳定的用量。

表3 PM-2用量对乳液稳定性的影响

Table 3 Influence of PM-2 dosage on emulsion stability

PM-2用量 (wt%)	稀释稳定性	离心稳定性	Ca ²⁺ 稳定性	冻融稳定性
0	未分层	未分层	沉淀	分层清液厚1cm
4	未分层	未分层	未沉淀	分层清液厚0.25cm
6	未分层	未分层	底部沉淀	未分层
8	未分层	未分层	底部沉淀	未分层

2.4 有机硅用量对聚丙烯酸酯乳胶膜耐水和耐有机溶剂性能的影响

在实验过程中发现,对乳液成膜性来说,有机硅的加入显著增加了涂膜的硬度,当有机硅用量达到8%时,胶膜质地变得极易脆裂,揭膜困难。这可能因为成膜过程中硅氧烷发生水解生成Si-OH,不同分子链之间Si-OH发生反应,产生Si-O-Si结构,形成了交联网状结构,从而形成致密的胶膜并提高了胶膜的黏贴性能。由图1可知,随着有机硅的加入,显然提高了产品的耐水性。当有机硅

用量达到6%时,吸水率下降变缓慢这可能是形成的交联网状结构有限的原因。在丙烯酸酯分子链上形成了疏水性的Si-O-Si结构,从而降低了胶膜的表面自由能,因此也提高了乳胶膜的耐水性能^[14]。由图2可见未改性涂膜溶解在甲苯中,而改性的涂膜反而溶胀了,吸油率也有变化缓慢的趋势。这可能是由于形成的三维交联结构数量有限和乙烯基三乙氧基硅烷的空间位阻比较大的原因。

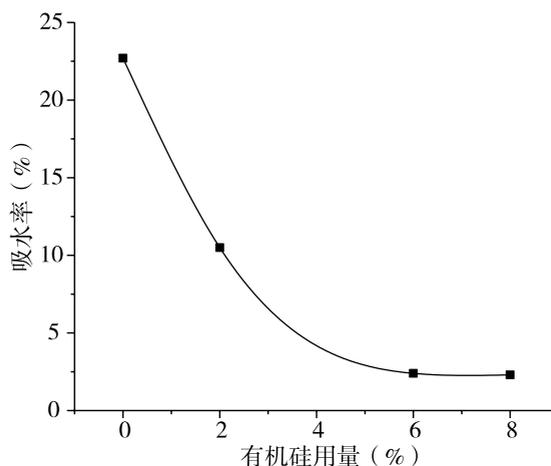


图1 有机硅用量对乳胶膜吸水率的影响

Figure 1 Influence of silicone dosage on water absorption of latex film

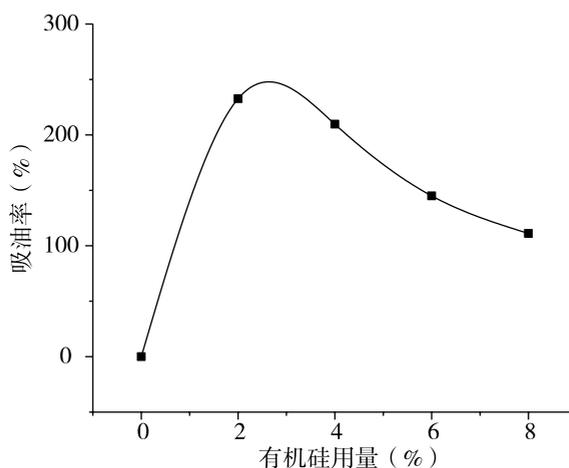


图2 有机硅用量对乳胶膜耐有机溶剂性能的影响

Figure 2 Influence of silicone dosage on the resistance of latex film to organic solvents

2.5 PM-2用量对乳液成膜性和乳胶膜吸水性能的影响

表4为PM-2用量对乳胶膜成膜性、吸水率的影响，由表可知，PM-2过多会导致乳液成膜性变差。这是由于PM-2属于软单体，含量过多，影响乳胶膜的制备，综合各类因素，选择成膜性最佳，稳定性、转化率与吸水率适当的4 wt%作为最佳用量。

表4 PM-2用量对成膜性、吸水率影响

Table 4 Effects of PM-2 dosage on film formation and water absorption

PM-2用量 (wt%)	成膜性	吸水率 (%)
4	膜软硬适中	24.97
6	成膜性不佳，膜开裂	7.77
8	成膜性不佳，膜开裂	15.64

2.6 PM-2/VTEO/AMPS改性对聚丙烯酸酯乳胶膜力学性能分析

结合应力应变曲线和公式可以得出涂膜的抗拉强度和断裂伸长率。结果如表5所示。可以看出随着PM-2、AMPS和VTEO加入，涂膜的抗拉强度和断裂伸长率明显的提高，断裂力明显比未改性的大很多，尤其是PM-2/VTEO/AMPS共聚改性后的涂膜抗拉强度达到了7.12MPa，断裂力达到了216.5N，断裂伸长率依然还有450%。有机硅单体侧基含有Si-OR基团，在乳液成膜过程中易水解生成Si-OH键，分子链之间的Si-OH会发生反应生成Si-O-Si键，形成交联网状结构，从而提高涂膜的粘结性能、耐水性能耐有机溶剂性能和力学性能；2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺（AMPS）含有磺酸基团，能够与钙镁等金属阳离子络合，能提高乳液的耐盐性能；丙烯酸磷酸酯含有特殊的磷酸基团，具有阻燃的功能。

表5 PM-2/AMPS/TEO改性对聚丙烯酸酯乳胶膜力学性能的影响

Table 5 Effect of PM-2/AMPS/TEO modification on mechanical properties of polyacrylate latex film

体系成分 (wt%)	转化率 (%)	吸水率 (%)	扯断伸长率 (%)	拉伸强度 (MPa)
综合改性	86.24	9.70	450	7.12
TEOS 4	85.16	85.16	292	6.4
PM-2 4	87.26	24.97	196	1.83
AMPS 3	95.21	23.97	272	3.14
无改性	96.12	9.29	2900	3.21

3 结论

当乳化剂用量为6%，引发剂用量为1.2%，AMPS用量为3%，乙烯基三乙氧基硅烷（TEOS）用量为4%，乙烯基三乙氧基硅烷5%，丙烯酸磷酸酯（PM-2）4%，制备得到的改性丙烯酸酯乳液具有优异的稀释稳定性、钙离子稳定性和冻融稳定性等，且涂膜光滑有韧性，乳胶膜耐水和耐有机溶剂性能良好，在有机溶剂中不溶剂，且溶胀率可达200%，乳胶膜耐有机溶剂性从被有机溶剂溶解提升到吸油率达到196.53%，拉伸强度从改性前的3.21 MPa提升到改性后的7.12 MPa吸水率约10%，断裂力达到275.8N。由此可见，改性能明显提高乳液的稳定性和乳胶膜的耐水、耐有机溶剂和力学性能。

参考文献

- [1] 刘琼宇. 含磷丙烯酸酯共聚乳液的制备及其阻燃改性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [2] 薛亮. 磷、磷氮复合改性丙烯酸酯乳液的制备及其阻燃性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2022.
- [3] 朱苗苗. 阻燃丙烯酸酯乳液的合成 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- [4] 王晨. 聚丙烯酸酯/镁铝水滑石复合乳液的原位合成及其在防火涂料中的应用 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.
- [5] 高雪雨, 王亚凤. 含磷丙烯酸酯核壳阻燃剂的合成及在聚乳酸中的应用 [J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38 (5): 43-49.
- [6] Zhan Zhaoshun, Wang Li. Fabrication of multifunctional polymethyl methacrylate composites based on phosphorus-containing polyaniline with excellent flame retardancy and electrical conductivity [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 32 (4): 1680-1689.
- [7] 李会录, 李涛. 阻燃型聚氨酯丙烯酸酯UV固化胶黏剂的制备与表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36 (6): 7-14.
- [8] 崔博, 董竞辉, 温茗朴, 等. 含磷丙烯酸酯共聚苯乙烯的制备及燃烧性能 [J]. 塑料, 2020, 49 (1): 81-84+89.

- [9] Xinyue Liang, Hui Qiao, Guilong Xu, et al. Flame-retardancy, thermal and coating properties of P-containing poly-acrylate resin cured with MF resin [J] . Pigment & Resin Technology, 2020, 49 (1) : 41-45.
- [10] Qiao Hui, Liang Yun, Xu Guilong, et al. Preparation, characterization and flame retardancy of phosphorus-containing poly-styrene-acrylate emulsion [J] . Designed monomers and polymers, 2019, 22 (1) : 114-121.
- [11] 潘珊珊. AMPS作用下无皂醋丙乳液的制备与性能研究 [D] . 湖北大学, 2011
- [12] 胡必清. 有机硅改性丙烯酸酯的性能及在印染中的应用 [D] . 苏州: 苏州大学, 2017.
- [13] 王琳慧. 有机硅和交联双改性水性聚氨酯-丙烯酸酯的结构及性能研究 [D] . 长春: 长春工业大学, 2019.
- [14] Lakshmi M S, Srividhya M, Reddy B S R. New Epoxy Resins Containing Hard-soft Segments: Synthesis, Characterization and Modification Studies for High Performance Applications [J] . Journal of Polymer Research, 2003, 10 (4) : 259-266.

Preparation and Properties of Organophosphorus/ silicone /AMPS Copolymerized Acrylate Emulsion

Qin Wenxia Huang Guofeng Li Meiqi Chen Haolan
Chen Lei Yi Chao Zhou Linxun Dong Yichen

*School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science
and Technology, Chongqing*

Abstract: In order to improve the flame retardancy, salt resistance, water

resistance and organic solvent resistance of acrylate latex film, modified acrylate emulsion was prepared by using 2- hydroxyethyl methacrylate phosphate (PM-2), vinyl triethoxy silane, 2- acrylamide -2- methyl propane sulfonic acid (AMPS) as modifier. When the ratio of butyl acrylate (BA) to methyl methacrylate (MMA) is 46%: 54%, the latex film has good film-forming performance, moderate flexibility and milky white appearance; When the amount of emulsifier was 6%, the dosage of KPS was 1.5%, the amount of ethoxy silane was 4%, the dosage of AMPS was 1%, and the amount of PM-2 was 5%, the emulsion had good stability, excellent storage stability and calcium tolerance. the prepared modified PDDA emulsion had good stability, storage stability and calcium ion resistance stability. The organic solvent resistance of the latex film improved from being dissolved in an organic solvent to having an oil absorption rate of 196.53 %. The tensile strength was 7.12 MPa after modification. Elongation at break can reach 450%. It can be seen that the stability of the comprehensive modified emulsion, the water resistance, organic solvent resistance, mechanical strength and flame retardancy of the latex film are significantly improved. This study provides a reference for further modification research and application of polyacrylate.

Key words: Polyacrylate emulsion; Silicone; AMPS; PM-2