

# 核壳型改性丙烯酸酯乳液研究进展

裴世红, 李燕, 靳晓丽, 宋微

(沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁沈阳110142)

**摘要:**综述了几种通过核壳乳液聚合方法制备具有核壳结构的改性丙烯酸酯乳液的方法:环氧改性、聚氨酯改性、有机硅改性和有机氟改性等。介绍了它们的改性机理,具体阐述了核壳型改性丙烯酸酯乳液目前的研究进展,并指出了其存在的问题与未来的发展前景。

**关键词:**核壳结构;丙烯酸酯乳液;改性方法

**中图分类号:**TQ322.4

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2013)03-0025-04

## Research progress of core-shell type acrylate emulsion

PEI Shi-hong, LI Yan, JIN Xiao-li, SONG Wei

(The College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** Several preparation methods of core-shell type acrylate emulsion including epoxy-modified, polyurethane modified, silicone modified and organic fluorine modified methods, and so on, are summarized. The modification mechanisms are introduced. And the recent research development of core-shell type acrylate emulsion is highlighted. The problems and development prospect in the future are put forward as well.

**Key words:** core-shell structure; acrylate emulsion; modification methods

丙烯酸酯乳液是丙烯酸类单体在乳化剂的作用下,通过乳液聚合得到,主要采用的聚合工艺有常规乳液聚合和核壳乳液聚合。由于核壳乳液聚合可以得到非均匀结构的乳胶粒子,利用壳与核玻璃化温度的不同来改善和提高乳胶漆的性能。核壳结构的乳液也可以改善漆膜的力学性能,有的还可以用作热塑性弹性体和高抗冲塑性的添加剂等。丙烯酸酯乳液具有透明性好、优良的耐候性、耐老化性、耐腐蚀性和成膜性好等优点。但也存在一些缺点,如低温韧性较差、透水性较高、耐沾污性差等<sup>[1]</sup>。为了改进这些使用上的缺陷,核壳型改性丙烯酸酯乳液成为近年来重要的研究课题。

## 1 环氧改性

环氧树脂含有极性高而不易水解的脂族羟基和醚键,成膜后有好的耐温性、物理机械性、尺寸稳定性、附着性、耐化学品性和抗烧蚀性等特点。利用环氧树脂改性,将环氧树脂优良的耐化学品性、附着性好与丙烯酸树脂耐候性好、玻璃化温度可调、光泽性好的优点综合在一起。

谢顶杉等<sup>[2]</sup>以非离子型的烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)和阴离子型的十二烷基硫酸钠(SDS)为复合乳化剂,采用核壳乳液聚合方法,将环氧树脂E44引入丙烯酸酯聚合体系,制备了具有核壳结构的环氧-丙烯酸酯复合乳液。通过研究工艺相关参数可

知,当复合乳化剂、引发剂、环氧树脂E44、甲基丙烯酸(MAA)的质量分数分别为4.5%、0.6%、5.0%、2.0%时,能得到具有良好的稳定性、低凝聚率、低吸水率的核壳结构环氧改性丙烯酸酯乳液。

李海峰<sup>[3]</sup>利用环氧树脂E-20对丙烯酸酯乳液改性,采用自交联及核壳乳液聚合技术,合成了E-20作为核层,丙烯酸(AA)和丙烯酸羟乙酯(HEA)为次外层,N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)为最外层的具有3层核壳结构的可自交联型环氧改性丙烯酸酯乳液。当乳化剂用量、E-20用量和NMA用量分别为单体总质量的2.5%、6.9%和3.0%,且单体配比为 $m(\text{BA}):m(\text{苯乙烯}):m(\text{MMA})=4:3:3$ 时,得到的产品综合性能最佳。环氧树脂的引入和互穿网络交联结构的生成,可使该乳液调制的罩面清漆具有硬度较高、耐擦洗性良好、抗回黏性优良、柔韧性和抗划伤性较好等优点。该自交联型环氧改性丙烯酸酯乳液可用作木器漆和实色面漆。

李峰<sup>[4]</sup>先以苜基三乙基氯化铵(BTEAC)作催化剂,对苯二酚为阻聚剂,用双酚A型环氧树脂DYD-128(DGEBA)和衣康酸(ITA)发生酯化反应,制备DGEBA-ITA反应混合物。再通过核壳乳液聚合方法,制备了环氧树脂改性聚丙烯酸丁酯/(聚甲基丙烯酸甲酯-衣康酸)[PBA/P(MMA-ITA-DGEBA)]核壳乳液。实验结果表明,核壳粒子经过环氧改性,玻璃化转变温度升高;DGEBA与ITA物质的

量比 1:1.4, BTEAC、对苯二酚分别为反应体系总质量的 1% 和 0.09%, 且反应时间 6 h 是最佳酯化工艺条件; 该实验制得核壳粒子符合与尼龙 6 共混改性粒子尺寸要求, 受加工条件的影响很小, 因此增韧效果显著, 且可以获得韧性和强度的协同效果。

## 2 聚氨酯改性

聚氨酯分子中含有大量的氨酯键、酯键和醚键等极性键, 能形成氢键, 使分子间作用力增强。因此, 其涂膜具有优异的耐溶剂性、耐磨性, 且柔韧性和弹性较好。用聚氨酯改性丙烯酸酯乳液, 综合两者的优点, 其涂膜不仅有良好的力学性能和化学品性能, 而且无污染、能耗低, 适用于在涂料、印染助剂、胶黏剂等领域的连续化工业生产, 因此也是研究热点。

孙宁等<sup>[5]</sup>用甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 作为交联单体参与聚氨酯/丙烯酸 (PUA) 合成反应, 制备了核壳交联结构 PUA 水分散乳液。HEMA 在聚丙烯酸酯 (PA) 与聚氨酯 (PU) 的核与壳之间起到架桥作用。实验结果表明, 加入 HEMA 后, PUA 水分散乳液耐水性和硬度显著提高, 当 HEMA 用量为 PA 的 6%, 在二羟甲基丙酸 (DMPA) 反应完成后加入时, 产品性能最佳。甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的使用可以降低生产成本, 也可使 PUA 复合乳液的应用前景更好。

李昊等<sup>[6]</sup>采用大分子不饱和单体法合成了接枝型的 PUA 复合乳液。PUA 乳胶粒子呈现明显的核壳结构, 粒径分布在 60 ~ 120 nm。结果表明, 吸水率开始随着丙烯酸酯类单体 (AC) 质量分数的增加而降低; 当 AC 的质量分数低于 75% 时, PU、PA 2 组分相容性较好; PA 质量分数的增加, 使胶膜的最大热失重速率、弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率分别从 363℃、16.4 MPa、9.0 MPa、365% 提高至 412℃、47.6 MPa、23.7 MPa、408%, 而吸水率从 11.3% 降低至 5.7%, 同时乳液的黏度下降, 干燥时间变短, 胶膜的附着力变好。

张敬芳等<sup>[7]</sup>以水性 PU 为种子乳液, 加入 AC 和引发剂, 待单体和引发剂溶胀到种子乳胶粒当中时再进行聚合, 合成了以 PU 为壳、PA 为核的核壳型 PUA 复合乳液黏合剂。通过透射电镜 (TEM)、差示扫描量热分析 (DSC)、傅里叶红外光谱 (FTIR) 等方法对乳液及其所成乳胶膜的结构和性能进行了表征。当 AC 质量分数为 40% 时, 复合乳液的核壳粒子粒径小于 200 nm, 具有良好的分散性和稳定性。在高剪切速率条件下, 该乳液和以此乳液为黏合剂

所制墨水的剪切黏度小于 4 mPa·s, 且均表现出牛顿流体行为。所制的核壳型 PUA 复合乳液可以作为黏合剂应用到数码喷墨印花墨水中。

可见, 通过自交联技术或大分子不饱和、单体不饱和方法制备的核壳结构的 PUA 乳液的各种性能都较之前有显著的提高, 特别是存在自交联反应的涂膜有更好的力学性能、耐候性和耐化学品性。还有, 在不断提高 PUA 乳液综合性能的基础上, 生产成本也要降低, 使 PUA 复合乳液的性价比达到最优。

## 3 有机硅改性

有机硅指含有 Si—O 键且至少有 1 个有机基是直接和硅原子相连的化合物。其中为数最多、研究最多和应用最广的是主链为 Si—O—Si 键的有机聚硅氧烷。有机硅化合物中, Si—O 键长较长, 是具有 50% 离子键特征的共价键; Si—O—Si 键键角大, 且 Si—O 键能 (425 kJ/mol) 远大于 C—C 键能 (345 kJ/mol) 和 C—O 键能 (351 kJ/mol)。由于这些独特的结构, 有机硅具有表面张力低、黏度低、压缩性高等基本性质, 并具有成膜能力强、疏水性好、润滑、耐高低温等优异特性。利用有机硅对丙烯酸酯乳液进行改性, 把 Si—O 键引入丙烯酸树脂中, 得到的有机硅改性丙烯酸酯乳液兼具两者的优点。

刘祥等<sup>[8]</sup>采用两阶段聚合、半连续加料方式合成了具有核-壳结构的  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧基) 丙基三甲氧基硅烷 (A-187) 改性聚丙烯酸酯 (SACR) 系列微复合高分子乳液。研究了乳胶粒子的结构形态、聚合物的玻璃化转变温度、拉伸强度和聚合物薄膜的吸水率。该 SACR 系列微复合聚合物乳液的乳胶粒子具有核壳结构, 粒径主要在 60 ~ 120 nm; 增加 A-187 的用量, 聚合物的玻璃化转变温度升高, 聚合物膜吸水率降低, 拉伸强度增大, 稳定性较高, 成膜性较好。

王国建等<sup>[9]</sup>用乙烯基硅氧烷单体改性丙烯酸酯乳液, 利用水解抑制法和种子乳液聚合法制得具有核壳型有机硅改性丙烯酸酯乳液。水解抑制法有效地解决了合成过程中有机硅氧烷的水解缩合问题。研究表明, 反应温度在 80 ~ 90℃ 时, 有利于聚合反应; 乳化剂质量分数在 5% 以上可制得稳定的乳液, 对核壳反应, 乳化剂在整个体系中的质量分数应在 2.5% 以上; 由于核壳结构特有的性能, 乳液薄膜的耐水性得到显著提高。

李淑娟等<sup>[10]</sup>运用种子乳液聚合方法并结合氨化反应, 以 OP-10/JFC/戊醇非离子复合乳化剂合

成了具有核-壳结构的有机硅-丙烯酸酯微乳液。研究表明,乳胶粒径在 10 ~ 60 nm,该微乳液具有核-壳结构;控制复合乳化剂类型、丙烯酸酯单体和有机硅单体加入方式,能有效地提高体系聚合过程中的稳定性;调节 pH 在 7 ~ 8,采用复合乳化剂,能有效降低乳胶粒直径;该微乳液有优良的稳定性,室温成膜,乳胶膜外观透明。

周建华等<sup>[11]</sup>以阴离子型乳化剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和非离子乳化剂(OP-10)为复合乳化剂,采用乙烯基有机硅(VSI)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)改性丙烯酸树脂,制备出核壳型有机硅改性丙烯酸酯乳液。实验结果表明,SDBS和OP-10复配可产生协同效应;VSI可以提高膜的耐水性,改善涂层织物的手感和撕裂强度;当GMA、VSI、MAA分别为单体总质量的4%、8%、5%时,乳液聚合稳定性最佳,涂膜的耐水性优良、机械强度和黏接力较好,涂层织物有较好的手感和撕裂强度。

徐庆等<sup>[12]</sup>将三官能团有机硅氧烷单体即甲基三甲氧基硅烷在丙烯酸酯单体中原位水解,再通过缩合生成的有机硅成分对丙烯酸酯进行改性,制备了核为甲基三甲氧基硅烷树脂,壳为丙烯酸酯聚合物的有机硅改性丙烯酸酯乳液。实验结果表明,甲基三甲氧基硅烷的加入对单体转化率的影响不大,在不同含量下,其反应的过程及单体转化率也基本一致;有机硅改性丙烯酸酯乳液的接触角比纯丙烯酸酯乳液的大,因而其疏水性增强。

由上可知,有机硅改性丙烯酸酯乳液将有机硅氧烷和丙烯酸酯这两种极性相差很大的单体进行乳液聚合,制备的核壳型有机硅改性丙烯酸酯乳液具有优良的耐水性、成膜性、耐沾污性等优点,在新型建筑用涂料、橡胶塑料、织物涂层剂等方面得到广泛应用。

#### 4 有机氟改性

氟具有高电负性,较小的原子半径且极化率最低,氟原子的2s和2p轨道与碳的相应轨道尤其匹配。C—F键极短,键能很高,是有机化学中已知的最强的化学键。它在碳骨架外层排列十分紧密,易对碳原子和C—C主链形成“屏蔽保护”,故氟碳化合物有良好的稳定性<sup>[13]</sup>。有机氟化合物具有优异的耐化学品性、阻隔性、抗高温性,用其制成的薄膜具有自洁净功能和优良的抗撕裂强度。将含氟基团引入丙烯酸酯乳液中,弥补了丙烯酸酯乳液的热黏冷脆、耐水性差和耐污性差等缺陷。

刘健飞等<sup>[14]</sup>以MMA、丙烯酸丁酯(BA)、甲基

丙烯酸六氟丁酯(HFMA)等为主要原料,合成了核壳型含氟丙烯酸酯乳液。实验结果表明,HFMA的加入能大大提高丙烯酸酯共聚物的耐热性和耐老化性,热分解温度比不含氟的聚合物提高了59℃;随HFMA用量的增加,乳液的疏水性大大提高,当HFMA质量分数 $\geq 7\%$ 时,与水的接触角是98.2°;当主要单体质量比 $m(\text{MMA}):m(\text{BA})=45:55$ ,核壳单体质量比为6:4,HFMA质量分数为7%,乳化剂质量分数为3%~4%时,所得具有核壳结构的含氟丙烯酸酯乳液具有较高的性价比,乳胶膜吸水率为7%。

刘楠楠等<sup>[15]</sup>采用半连续种子乳液聚合的方式,主要以BA为核层,以BA、MMA、DFMA、AA、N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为壳层,合成了高强度内软外硬具有核-壳结构的P(BA-MMA-DFMA-MBA)含氟丙烯酸酯五元共聚物乳液。实验结果表明,加入质量分数为1% AA单体比较适宜,聚合稳定性和聚合物膜的拉伸强度均可以得到增强;在聚合物中引入MBA,可以合成出具有交联结构的含氟丙烯酸酯乳液,有利于聚合物膜的吸水率的减少,又增强了聚合物膜的拉伸强度,当其用量为单体的2%时,拉伸强度可增加35%以上。

刘锦红等<sup>[16]</sup>采用可聚合乳化剂(含双键的烷基醚硫酸盐,V-20S),以甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFHM)为含氟单体,制备了核壳型含氟丙烯酸酯共聚物乳液。用可聚合乳化剂进行乳液聚合,乳化剂分子以更稳定的共价键方式结合在乳胶粒表面,使共聚乳液有更好的耐水性和耐溶剂性。当引发剂过硫酸铵(APS)、DFHM用量分别为单体总质量的0.5%、2.0%和20.0%时,共聚物膜表面的氟元素质量分数达11.37%,表面接触角达到91°,防水性好。制得的含氟丙烯酸酯共聚物可用于石材表面防护。

李建涛等<sup>[17]</sup>采用半连续乳液聚合合法合成了以MMA和BA为成核单体,MMA、BA和HFMA为成壳单体的核壳型含氟三元共聚物微乳液。结果表明,当含氟单体质量分数为19.34%时,乳液固化膜的玻璃化温度为-16.45℃,核壳型结构粒子液固化膜的表面能(24.26 mJ/m<sup>2</sup>)远小于相对应的无氟乳液固化膜的表面能(52.73 mJ/m<sup>2</sup>)。该聚合工艺方法制备的乳液有较好的稳定性、成膜性。

因此,有机氟改性丙烯酸酯乳液具有优异的稳定性、耐水性和拉伸强度等性能,且成膜性良好。但氟单体的价格昂贵,所以如何将氟单体的有效利用达到最大化,仍是一个研究难题。

## 5 其他改性

随着工业技术的不断发展,上述改性方法制备的具有核壳结构的改性丙烯酸酯乳液有时候不能满足工业的需求。因此,将 2 种甚至 3 种有机单体同时引入丙烯酸酯聚合物中,使丙烯酸酯乳胶膜的表面性能得到更大的提高。

Ha 等<sup>[18]</sup>以丙酮作为助溶剂,采用乳液聚合方法制备了聚苯乙烯与全氟烷基丙烯酸酯的共聚乳液,通过 TEM、DSC、接触角法和 X 射线衍射分析了核-壳乳胶颗粒。TEM 证实了核壳结构,聚苯乙烯为核层,全氟烷基丙烯酸酯为壳层。与苯乙烯和全氟烷基丙烯酸酯的无规则共聚物或乳液的共混物相比,核-壳结构的共聚乳液可以有效地减少含氟单体用量和乳胶薄膜的表面能量,同时提高了乳胶薄膜表面的疏水和疏油性。

邱俊英等<sup>[19]</sup>用氟醇( $R_1CH_2CH_2OH$ )和乙氧基硅氧烷(A-151)合成氟硅单体,分别采用间歇乳液聚合法和核壳乳液聚合法,制备了氟硅含量不同的丙烯酸酯共聚物乳液。透射电镜显示,间歇法制得的乳胶粒子呈规整球形,核壳法制得的乳胶粒子具有明显的核壳结构。结果表明,在相同氟硅单体含量下,核壳法制得乳液的疏水性明显好于间歇法制得的乳液,当氟硅单体质量分数为 15% 时,核壳法制得乳液的乳胶膜对水的接触角大于  $110^\circ$ 。

高明志等<sup>[20]</sup>以烷羟基聚二甲基硅氧烷(HTPS)硅油替代羟基硅油,合成了有机硅改性水性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液。实验结果说明,随着 HTPS 质量分数由 0 增加到 4% 的过程中,胶膜表面水接触角不断增大,耐水性也不断增强;有机硅氧烷的引入能明显地改善材料表面性能,涂层手感得到改善,胶膜的耐水性和耐沾污性也得到提高;核壳结构的存在,保证了乳液具有较低的成膜温度和较高的硬度。

## 6 结语

近年来,人们对改性丙烯酸酯乳液的研究越来越深入,不断涌现出新的改性方法。其中具有核壳结构的改性丙烯酸酯乳液的稳定性、耐水性、耐沾污性、耐化学品性等性能较纯丙烯酸酯乳液有了显著的提高,在外墙涂料、皮革、胶黏剂、塑料、织物涂饰等领域得到广泛应用,发展前景十分广阔。

改性丙烯酸酯乳液的核壳结构根据粒子设计的概念,改善了乳液聚合的相容性问题,但由于反应条件、单体性质和加料方式的不同,可能同时得到不同

形态结构的乳胶粒,甚至异常型的核壳结构。所以,今后应继续研究新的改性方法与最佳聚合工艺条件,使核壳型改性丙烯酸酯乳液的综合性能朝着更好的方向发展,适用于更多领域。

## 参考文献

- [1] 徐伟萍. 水性涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 230 - 241.
- [2] 谢顶杉, 刘旭. 核壳型环氧丙烯酸酯乳液的合成与研究[J]. 化学工程师, 2008, 150(3): 17 - 19.
- [3] 李海峰. 自交联环氧改性丙烯酸酯木器漆乳液的合成[J]. 化工新型材料, 2009, 37(10): 122 - 124.
- [4] 李峰. 环氧树脂改性核壳乳胶粒子的制备[J]. 化学时刊, 2010, 24(1): 11 - 15.
- [5] 孙宁, 蒋春婵, 李泽坚, 等. 核壳交联结构聚氨酯/丙烯酸水分散乳液的合成[J]. 化学工程师, 2006, 131(8): 3 - 5.
- [6] 李昊, 陈广美, 陈炜, 等. 不饱和单体法合成具有核壳结构的丙烯酸酯/聚氨酯乳液及表征[J]. 应用化学, 2011, 28(10): 1135 - 1141.
- [7] 张敬芳, 李雪峰, 王夏琴. 核壳型聚氨酯-聚丙烯酸酯复合乳液的合成及流变性能研究[J]. 印染助剂, 2012, 29(6): 22 - 25.
- [8] 刘祥, 范晓东, 唐敏峰. A-187 改性核壳型聚丙烯酸酯乳液的制备及性能表征[J]. 现代化工, 2005, 25(7): 34 - 38.
- [9] 王国建, 陈峰. 高硅含量核壳结构有机硅-丙烯酸酯乳液研制[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2006, 34(6): 790 - 794.
- [10] 李淑娟, 刘祥莹, 王煊军. 核壳型有机硅-丙烯酸酯微乳液的合成与性能[J]. 化学建材, 2007, 23(1): 26 - 34.
- [11] 周建华, 马建中, 王立. 核壳型有机硅改性丙烯酸树脂织物涂层的研制[J]. 陕西科技大学学报, 2008, 26(3): 39 - 43.
- [12] 徐庆, 黎白钰, 张慎靖, 等. 具有核壳结构的有机硅改性丙烯酸酯乳液的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(5): 377 - 379.
- [13] Wood K A, Cypcar C, Hedhli L. Predicting the exterior durability of new fluoropolymer coatings[J]. Fluorine Chemistry, 2000, 104(1): 63 - 64.
- [14] 刘健飞, 肖新颜, 万彩霞. 核壳型含氟丙烯酸酯乳液的合成及表征[J]. 精细化工, 2008, 25(3): 293 - 296.
- [15] 刘楠楠, 杨建军, 张建安, 等. 水性核壳型含氟丙烯酸酯共聚物的合成及性能[J]. 中国皮革, 2009, 38(17): 32 - 35.
- [16] 刘锦红, 陈萍, 黄毅萍, 等. 核-壳型含氟丙烯酸酯共聚物乳液的合成与表征[J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2010, 34(3): 97 - 102.
- [17] 李建涛, 苏智魁, 李倩. 水性含氟丙烯酸酯核壳乳液的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2011, 41(9): 50 - 53.
- [18] Ha J W, Park I J, Lee S B, et al. Preparation and characterization of core-shell particles containing perfluoroalkyl acrylate in the shell[J]. Macromolecules, 2002, 35(18): 6811 - 6818.
- [19] 邱俊英, 程艳玲, 郭小丽, 等. 有机氟硅改性丙烯酸酯共聚物乳液的研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(8): 37 - 39.
- [20] 高明志, 鲍俊杰, 许戈文. 有机硅改性水性聚氨酯-丙烯酸酯乳液的制备及性能[J]. 中国涂料, 2012, 27(1): 20 - 23. ■