

核-壳型乳液聚合在织物涂层剂研制中的应用

吕美娟 周卫华 张宝军

(北京化工工学院)

【提要】 用核-壳型乳液聚合法制取了用一般乳液聚合难以合成的, 具有预定共聚配比的织物涂层剂。所制得的织物涂层剂(涂料印花粘结剂)乳胶有多种活性单体, 在壳层中硬单体含量较高, 其耐水压、透湿性、自交联、自增稠及稳定性等均较好。核-壳型乳液聚合在织物助剂研制中有较广阔的应用前景。

新近发展起来的核-壳型(Core-Shell)乳液聚合^[1~4]可以使乳胶颗粒由两种或两种以上聚合物组分构成。这些不同的聚合物按聚合先后, 由胶粒的核心起, 层层包裹地发展到外壳, 因而与一般的乳液并用不同, 不仅可使完全无共聚能力的或不相容性的组分共存于同一胶粒中, 且可按产品技术指标, 使多种相互矛盾的特性协同作用。

核-壳型乳液聚合是先把核单体用乳液聚合法制成微细的种子乳液, 再加入构成外壳的单体。这样, 壳单体的聚合大多在种子胶粒的外壳内或表面进行。通常的乳液聚合因表面张力的作用, 得球形粒子。核-壳型技术产生的复合聚合物胶粒常呈不规则形态, 如哑铃形、梅花形、草莓形等^[3~5]。由于聚合物的性质与其聚集状态、胶粒形态结构有关。这种乳液还可能具有一般共混和共聚物所没有的独特性能, 如可以使其同时具有较高的玻璃化温度和较低的成膜温度^[3]。

对核-壳型乳胶及其特殊形态结构形成机理的看法还不完全一致。松本恒隆等人^[9]认为, 由于引发剂自由基从水相向种子胶粒中转移, 而富含种子聚合物的粒子内粘度很大, 故只能在局部表面进行壳单体的聚合。Matsumoto等人^[2,4]则认为, 可能是互不相容的聚合物在一定条件下发生相分离造成的。他们认为, 疏水性单体为核时易生成球形粒子, 原因是相分离的结果总使亲水性的壳单

体聚合物均匀地趋于胶粒表层; 而亲水性单体为核时, 由于相分离使疏水的壳单体聚合物在粒子内部形成不连续的海岛状分散相, 当这种微粒进一步长大时, 形成了梅花形等胶粒。

虽然对形成机理的看法不尽相同, 但所有作者都认为核、壳的相对组成及其形态结构会因配方和聚合条件(如采用滴加法还是吸收法来添加壳单体)而变^[3~5], 这为调节和控制该类复合聚合物乳胶的热稳定性、成膜性、柔软度、粘接力、机械稳定性等及其综合性能带来了相当大的自由度。可以预见, 这一聚合物的复合新技术, 在工业上必然会有广阔的应用前景。

目前国外对核-壳型乳液聚合的研究, 包括其聚合机理、形态结构及影响因素等方面, 多以两组分体系为主, 多组分体系的理论探讨尚少见。但应用性研究及专利已有发表^[1]。本文也只侧重探讨核-壳型乳液聚合在织物涂层剂研制方面的应用, 用改变丙烯酸酯与其他活性单体在核、壳中相对含量的方法, 获得了既有高拒水性, 又有较好手感(稍硬)及自增稠性能的涂层剂。

一、实 验

本文选用的软单体为丙烯酸丁酯(BA), 硬单体为甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)与丙烯腈(AN)等(只选择一种), 另外还

有丙烯酸 (AC)、N-羟甲基丙烯酰胺 (N-MAM) 及潜在性活性单体 (AE)。乳化剂由非离子型和阴离子型表面活性剂复配而成。

聚合方法：将少量乳化剂、引发剂、单体乳液加入用 N_2 保护的盛有一定量水的反应釜中，升温反应10分钟后，再连续滴加含有引发剂的单体乳液。如为核-壳型聚合，则先将具有核成分的单体乳液 I 滴加完毕，继续反应一定时间后再滴加具有外壳组成的单体乳液 II。在搅拌下反应5~6小时，反应结束后，用120目滤布过滤，产品应为带荧光的乳胶。

用NDJ-1型旋转粘度计分别测定制得的乳液及将pH调至8~9时乳液的粘度，观察自增稠性能。用刮刀法手工涂布（尽量控制涂布量为20克/米²）于涂棉（65/35）平布上，150~160°C处理3分钟，供测定耐渗水压、透湿性、沾水性等用。

二、结果与讨论

1. 拒水性

由本工作的前期试验知，丙烯腈含量提高可较大幅度地改善涂层剂的粘着性，抗渗水性，并使涂层不粘手、耐水洗。如果丙烯腈的含量过高，会使聚合物乳液的稳定性变差，易于凝胶。

核-壳型乳液聚合可以提高乳胶的放置稳定性^[1,2]。为了提高AN含量，以获得具有较好拒水性、耐洗性及手感优良的涂层，我们采用了核-壳型乳液聚合方法。其单体乳液组成范围如下：

核单体乳液(I) 壳单体乳液(II)
(%) (%)

BA	83~93	52~62
AN	2~8	32.5~41.8
AC	2~6	2~9
AE	适量	适量
N-MAM	0	1.5~3.5

为了获得稳定的单体乳液与放置稳定性

好的乳胶，核与壳两种单体组成采用了不同的复配乳化剂。单体组成 II 乳化时所需HLB值范围较小(见图)。故配制单体乳液 II 时，乳化剂的复配要严格控制。

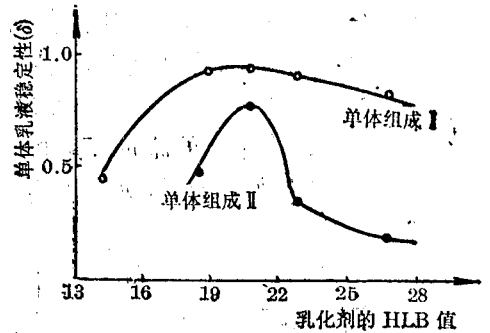


图 乳化剂HLB值对单体乳液稳定性的影响

由表1可以看出，由于核-壳型结构允许有更大的AN含量，使涂层剂的耐渗水性能得以提高，尤其是水洗后的耐渗水性提高更多。用MMA代替AN也得到了类似的结果。

表1 核-壳型乳胶涂层性能的改善

No	主要成分(%)		乳胶稳定性		水洗前		水洗后		
	BA	AN	pH	稳定性	手感	渗水(帕)	手感	渗水(帕)	
非核壳型	507	85	7	3~4	好	柔软粘	5880	软粘粘	2500
	508	79	13.2		较好	较硬	4800	软不粘	1380
核壳型	605	* 69	* 22	3~4	好	较硬不粘	6660	柔软不粘	5880

注：(1)水洗条件：在800毫升水中加入4.8克天坛牌洗衣粉，在60°C下激烈搅拌半小时，用清水洗涤搅拌三次后，真空干燥半小时；(2)*为核壳平均值。

在本文的这类配方中，AN在核和壳中的平均含量高达17.3~22.5%（外壳中为32.5~41.8%），仍有很好稳定性的原因，可能是由于核-壳型乳胶的复合结构使粒子不同部位具有不同的亲水亲油性能。

2. 自增稠性

为了赋予涂层剂自增稠性能，以减少或不外加增稠剂，则应增大AC的相对含量。在非核壳型乳胶中，当AC少时乳胶稳定性一般，增大AC含量至11%时均可使稳定性提高。但增至17.5%时，在聚合后期粘度会逐

渐增大,直至胶凝。这可能是由于羧基相对含量的增大,增加了与潜在活性单体反应的可能性。若采用核壳结构,可能会使AC较多地分布于表面效应大的外层,与较多地存在于核内的AE减少反应机率。则既能使所得乳胶不致凝聚,具有很高的稳定性,又赋予很好的自增稠性能。表2表明,核壳结构的自增稠效果较好。故在本文的涂布试验中,凡核-壳型乳胶均不外加增稠剂,即能满足施工工艺要求。

表2 核壳型乳胶的自增稠性能

No.	AC含量		乳胶粘度		氨水调节后的粘度	
	(%)	pH	η (帕·秒)	pH	η (帕·秒)	
核壳型	422	5		8.2		46
	505	11.3	3~4	0.15	8~9	0.2
	508	5		10.6		0.05
核壳型	415	5	3~4	0.85	8~9	29.5
	605	4~7.5		0.01~0.16		12.5

3. 其他性能

用不同单体组成制得的乳胶,其涂布样品的透湿性、淋雨沾湿性相差不太大,与是否采用核-壳型聚合方法也无多大关系。抗沾湿性不佳可能是由聚丙烯酸酯系乳胶性质决定的。透湿性如表3所示,基本上都可满足要求。

表3 AC、AN及MMA含量与涤棉涂层的透湿性

No.	含量(%)			透湿量	水洗后性能	
	AC	AN	MMA		透湿量	树脂(干态)保留率(%)
422	5		7	0.105	0.0891	90
508	5	13.3		0.0631	0.115	87
605	4~7.5	17.3		0.0898	0.167	99.8

注:水洗条件同表1,洗后干燥至恒重。透湿量单位为克/厘米²·4小时。

经涂层剂涂复加工的织物,除了所需的各种功能外,都需要具有柔软、爽滑的手感。在聚丙烯酸酯系涂层剂中,常用BA等软单体提供柔软性,因为其玻璃化温度 T_g 为 -56°C 。但是,如织物涂层剂中BA含量过高,常使其

发粘、沾手,且易被沾污。核-壳结构的复合形式能较好地解决这一矛盾,因为 T_g 是聚合物内在物性,即使颗粒或由其形成的薄膜表层为AN含量近35%的外壳所复盖,制品柔软性仍能保持,但涂层表面发粘却为复盖层克服而得到较大的改善(见表1)。

同样,能与织物及交联剂的官能团反应的活性单体如N-MAM,也以存在于外壳部分更易发挥作用。

在我们的实验条件下,若不采用核-壳型乳液聚合,难以制得含AN达18.7%和14%(有N-MAM和AE时)的稳定乳胶,而用核-壳型聚合时AN的含量(在核与壳中的平均值)可达20%左右。另外,用核壳型聚合方法所得涂层具有较好的不粘性,乳胶的自增稠性及放置稳定性亦较好。由此可以推断,所得胶粒的核壳组成不会是均一的。

三、结束语

1. 作为一种复合聚合物乳胶制备新技术的核-壳型乳液聚合,在功能性纺织品涂层剂研制中将大有可为。

2. 为探讨各种成分对乳胶和涂层性能的影响,采用核-壳型乳液聚合方法,初步制备了硬单体(如AN)含量较高的织物涂层剂,它具有很好的稳定性,优越的耐渗水性及一定的透湿性,但作为涂层剂使用,手感稍硬,尚需进一步改善。

参 考 资 料

- [1] 美国专利, No.4,107,120; No.4,351,875.
- [2] «J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.», 1980, Vol. 18, p.3219; 1983, Vol.21, p.2845.
- [3] «高分子论文集», 1976, Vol.33, No.10.p.575; No. 11, p.655, p.663(日)。
- [4] «J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.», 1980, Vol. 18, p.481; 1981, Vol.19, p.143; 1982, Vol.20, p.45.
- [5] «机能材料», 1984, No.2, p.38(日)。