

聚硅氧烷链段分子量对改性聚丙烯酸酯性能的影响

李 强, 吴明华^{a,b}, 孙晓芳^a, 高笑飞^a

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要: 采用双端丙烯酰氧基聚醚硅油改性聚丙烯酸酯, 研究聚硅氧烷链段分子量对改性胶膜吸水率、水接触角、力学性能及涂料印花性能的影响。并用扫描电镜和原子能谱仪对胶膜表面进行测定。结果表明: 聚硅氧烷链段分子量为 1 600 和 2 300 时, 胶膜具有较低的吸水率、较高的水接触角和断裂功, 涂料印花织物手感柔软, 干、湿摩可达 4 级; 聚硅氧烷链段的分子量过大, 胶膜焙烘过程中有机硅相分离和富集团聚增多, 胶膜的吸水率变大, 其断裂功变小, 涂料印花性能变差。

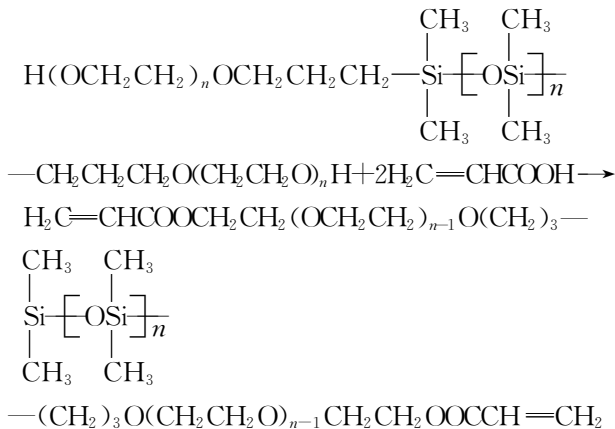
关键词: 双端丙烯酰氧基聚醚硅油; 聚丙烯酸酯; 涂料印花; 聚硅氧烷

中图分类号: TQ316.334 **文献标识码:** A

0 引 言

聚丙烯酸酯乳液因其具有透明度高、成膜性好、耐曲挠、耐老化、对涂料和纤维粘附力强等优点而被广泛应用在涂料印花粘合剂中, 但其所形成的胶膜却存在耐水性差、热黏冷脆、不耐沾污等缺点, 尤其是印花后织物的手感与牢度难以做到统一, 严重阻碍了产品质量的提升, 限制了涂料印花的普及和发展^[1]。研究发现, 将具有耐水性好、耐热稳定性高、柔软顺滑等性能的聚硅氧烷链段引入到聚丙烯酸酯大分子中则可显著改善上述缺点^[2-3]。

为此, 本文采用双端羟基封端聚醚硅油为原料, 与丙烯酸酯化反应合成含双键的丙烯酰氧基聚醚硅油^[4], 应用于改性聚丙烯酸酯乳液制备, 并将改性聚丙烯酸酯乳液应用于涂料印花。实验固定双端羟基封端聚醚硅油分子中聚醚链段的分子量为 400, 考察聚硅氧烷链段分子量对改性乳胶膜耐水性能、力学性能及涂料印花性能的影响。双端丙烯酰氧基聚醚硅油的制备反应式如下:



1 实验部分

1.1 实验材料

丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)(工业级, 浙江卫星化工有限公司); 双端丙烯酰氧基聚醚硅油(聚硅氧烷链段分子量约为 1 600、2 300、3 000, 自制); N-羟甲基丙烯酰胺(NMA, 工业级, 天津市化学试剂研究所); 乳化剂(A-980、A-6820, 工业级, 上海忠诚精细化工有限公司); 过硫酸铵(APS, 化学纯, 上海化学试剂厂);

增稠剂(PTF,工业级,浙江誉辉化工有限公司);印花涂料蓝(工业级,温州百色得精细颜料化工有限公司);纯棉布(64×38 根/cm,杭州金晶洗染有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 改性聚丙烯酸酯乳液的制备

采用有机硅-丙烯酸酯单体混加法,在四口烧瓶中按比例加入阴离子乳化剂 A-6820 4.42 g、非离子乳化剂 A-980 2.21 g、去离子水 200 g,搅拌溶解,加入丙烯酸丁酯(BA)90 g、苯乙烯(St)21 g、甲基丙烯酸甲酯(MMA)15 g、丙烯酸(AA)4 g、N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)3 g 和自制双端丙烯酰基聚醚硅油 7.8 g组成的油相,高速预乳化 30 min 成预乳液,备用。将预乳液的三分之一倒入装有搅拌器、温度计以及滴液漏斗的四口烧瓶中,边搅拌水浴加热至 78℃,加入 10 g 3% 的过硫酸铵水溶液。待体系温度升高、回落,乳液呈现蓝光后,升温至 80℃。开始滴加剩余预乳液和 20 g 3% 的引发剂溶液,滴加时间为 2 h。滴加完毕后,保温 1 h。保温结束后降温至 40℃,用氨水调节 pH 至 6~8,过滤即得改性聚丙烯酸酯乳液。

1.2.2 改性聚丙烯酸酯乳液的涂料印花应用

印花浆处方:涂料蓝质量分数 4%~5%,粘合剂质量分数 14%~15%,其余为增稠剂和去离子水,总计 100 g。

印花工艺:印花—预烘(80℃×5 min)—焙烘(160℃×5 min)。

1.2.3 测试方法

1.2.3.1 胶膜制备:称取少量胶乳置于成膜器内,室温放置成膜、干燥,于 160℃下焙烘 3 min,待用。

1.2.3.2 胶膜吸水率:将不同分子量有机硅单体改性丙烯酸酯胶乳用 1.2.3.1 的方法分别制备成膜,干燥至恒重,称重 W_0 ;将胶膜放入水中浸泡 24 h,取出后用滤纸吸除胶膜表面水渍,称重 W_1 ,按下式计算胶膜吸水率:

胶膜吸水率= $(W_1-W_0)/W_0\times100\%$

1.2.3.3 胶膜水接触角:采用 1.2.3.1 中方法制备的胶膜,用 DSA100 型接触角仪测试胶膜表面的水接触角。接触角越大,表示胶膜表面疏水性越好。

1.2.3.4 胶膜断裂强度、断裂伸长率的测定及断裂功计算:参考 GB/T 1040—1992 塑料拉伸性能试验方法,将制备的胶膜剪成 5 cm×2 cm×0.4 cm 样条,置于美国 Instron 公司电子万能材料试验机上,夹距为 3 cm,拉伸速度 50 mm/min,测定胶膜断裂

强度 σ (MPa)及位移 L (cm)。胶膜断裂伸长率按下式计算:

$\eta=\frac{L_1}{L_0}\times100\%$

其中, η —断裂伸长率; L_1 —胶膜断裂时的位移; L_0 —试样原始夹距,为 3 cm。

胶膜断裂功按下式计算:

$W=\int_0^L Fdl$

其中, W —断裂功(J); F —胶膜应力(N); L —胶膜断裂时的位移(m); l —胶膜拉伸位移(m)。

1.2.3.5 涂料印花性能

耐摩擦色牢度:按照 GB/T 3920—1997 标准,采用 Y571C 型摩擦刷洗色牢度仪进行测定。

硬挺度:将印花织物剪成 25 mm×200 mm 样条,采用 LLY-01 型电子硬挺度仪测定。硬挺度越大,手感越差。

2 结果与讨论

2.1 聚硅氧烷链段分子量对改性胶膜吸水率和水接触角的影响

胶膜吸水率和水接触角的大小对胶乳涂料印花的湿牢度有较大的影响,为此,实验研究了聚硅氧烷链段分子量对改性聚丙烯酸酯胶膜吸水率和水接触角的影响,胶膜吸水率和胶膜水接触角实验结果分别见表 1 和图 1。

表 1 聚硅氧烷链段分子量对改性胶膜吸水率的影响

胶膜类型	纯胶膜	1 600 改性胶膜	2 300 改性胶膜	3 000 改性胶膜
吸水率/%	27.12	5.66	6.43	9.85

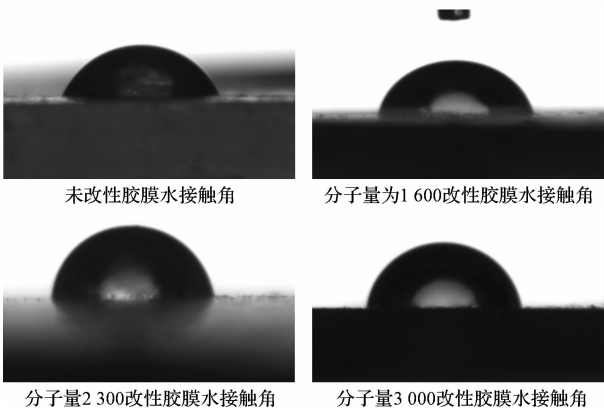


图 1 聚硅氧烷链段分子量对改性胶膜水接触角的影响

由表 1 可知,有机硅引入,可以明显地降低胶膜

的吸水率,但随聚硅氧烷链段分子量的增加,胶膜吸水率逐渐变大。由图 1 可知,纯丙胶膜表面水接触角为 65.6°,聚硅氧烷链段分子量为 1 600、2 300、3 000 的改性胶膜表面水接触角分别为 81.5°、85.2°、86.6°。有机硅的引入明显提高胶膜水接触角,并随聚硅氧烷链段分子量的增加,胶膜水接触角逐渐变大。这是因为自制双端丙烯酰氧基聚醚硅油分子虽含有亲水性的聚醚链段,但聚醚链段分子量较小,所占比例较低,疏水性聚硅氧烷链段占据主导,因而双端丙烯酰氧基聚醚硅油在聚丙烯酸酯中引入,胶膜疏水性增加^[5]。另外,共聚和未共聚在聚丙烯酸酯分子链的有机硅在胶膜成膜过程中会与聚丙烯酸酯发生不同程度的相分离,导致有机硅在胶膜表面富集。因此,有机硅聚合单体引入,胶膜表面水接触角增大;随着聚硅氧烷分子量的增大,有机硅聚合单体用量不变的情况下,相当于引入有机硅链成分增多,因此,胶膜水接触角增大。聚硅氧烷链段分子量过大,有机硅聚合单体与丙烯酸酯类单体的相容性变得更差,致使未共聚到聚丙烯酸酯分子链上的有机硅聚合单体量增多,而未参与共聚的有机硅聚合单体共混在乳液中,乳胶液成膜时容易向膜表面迁移富集成团,以大颗粒团聚的形式存在于连续的聚丙烯酸酯胶膜中,类似“楔子”存在于胶膜表面,破坏胶膜的整体性。聚硅氧烷链段分子量越大,所形成的“楔子”越多且愈大,致使胶膜吸水率变大。

2.2 聚硅氧烷链段分子量对改性胶膜力学性能的影响

采用自制的双端丙烯酰氧基聚醚硅油,按1.2.1方法合成改性聚丙烯酸酯,测定了其胶膜力学性能,并与未改性的聚丙烯酸酯进行了比较,结果如表 2 和图 2 所示。

表 2 聚硅氧烷链段分子量对改性胶膜力学性能的影响

胶膜类型	断裂强度/MPa	断裂延伸率/%	断裂功/J
纯胶膜	0.631	582.1	6.23
1 600 改性	0.451	898.1	6.91
2 300 改性	0.463	854.2	7.08
3 000 改性	0.492	711.7	6.14

由表 2 和图 2 可知,聚硅氧烷链的引入,改性胶膜断裂强度变小,断裂延伸度变大。聚硅氧烷链段分子量增加,改性胶膜断裂强度有所增大,但增幅不大,断裂延伸率明显下降,断裂功则先增后降。这是由于聚硅氧烷链段为易扭曲的螺旋形结构,甲基向

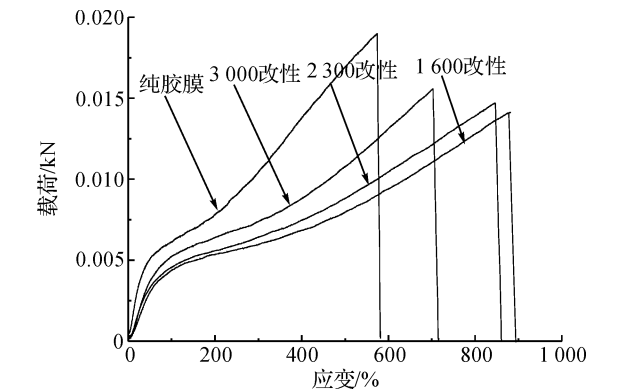


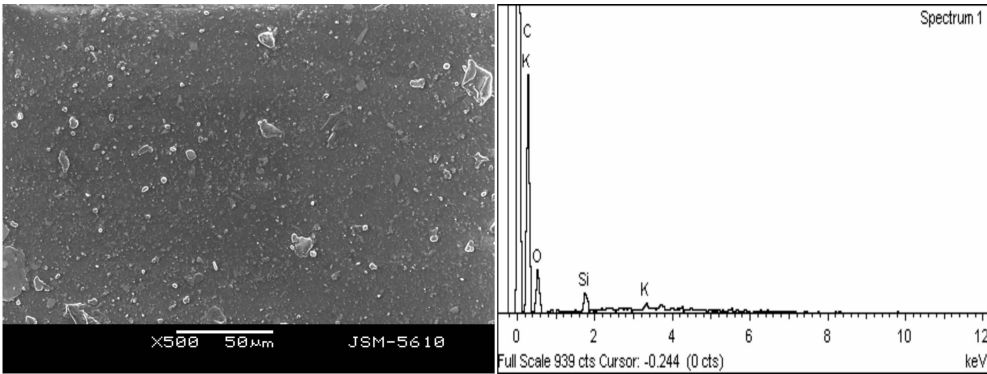
图 2 聚硅氧烷链段分子量对改性胶膜应力-应变曲线的影响

外排列并可绕 Si—O 键自由旋转,分子体积较大,因而聚硅氧烷分子具有很好的柔性作用。聚硅氧烷分子共聚到聚丙烯酸酯分子链上,聚硅氧烷链段的柔性作用降低了聚丙烯酸酯分子间的作用力,增强了聚丙烯酸酯分子间的滑动性,提高了改性胶膜的柔软性,因此,胶膜断裂强度变小,断裂延伸度增加。随聚硅氧烷链段分子量的增加,共聚在聚丙烯酸酯分子链上的聚硅氧烷链段与聚丙烯酸酯分子链段的相分离程度增加,造成改性胶膜主体中聚丙烯酸酯成分增多,因此表现为胶膜断裂强度变大,断裂延伸度变小。当聚硅氧烷链段分子量达到 3 000,未共聚在聚丙烯酸酯上的有机硅聚合单体在胶膜表面富集团聚增多,对胶膜连续性过度破坏,造成胶膜断裂延伸度和胶膜断裂功下降。

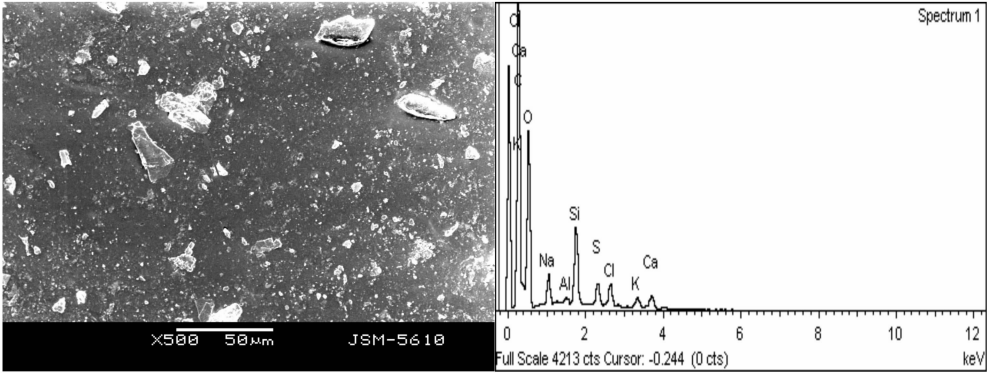
2.3 聚硅氧烷链段改性胶膜的 SEM 分析及原子能谱分析

采用扫描电镜考察了改性胶膜表面,分析了有机硅在改性胶膜表面的富集情况,并用原子能谱仪对富集大颗粒进行了元素定性和定量分析^[6-7],结果如图 3 所示。

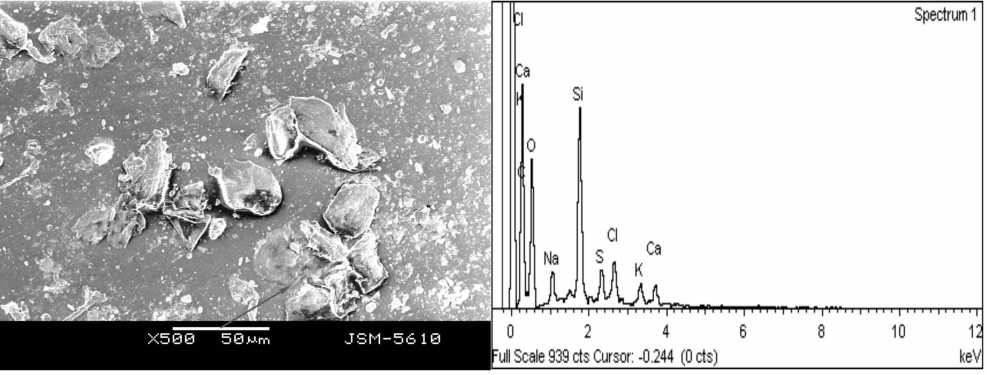
由图 3 原子能谱定性分析表明,团聚的大颗粒富含有机硅成分,定量分析显示聚硅氧烷链段分子量为 1 600、2 300、3 000 所对应的团聚大颗粒中的硅元素含量分别为 1.40%、2.38%、5.86%,聚硅氧烷链段分子量增大,团聚颗粒硅成分增多。SME 图显示:当聚硅氧烷链段分子量为 1 600 时,有机硅在胶膜表面富集现象不明显;随聚硅氧烷链段分子量的增大,有机硅在胶膜表面富集现象越趋明显,表现为有机硅团聚所形成的大颗粒增多。实验结果进一步证实了笔者 2.1 及 2.2 中对改性胶膜吸水率、水接触角及力学性能的分析,即聚硅氧烷链段分子量越大,改性胶膜中有机硅相分离和团聚增多。



分子量1 600的改性胶膜表面SEM图和原子能谱图



分子量2 300的改性胶膜表面SEM图和原子能谱图



分子量3 000的改性胶膜表面SEM图和原子能谱图

图 3 聚硅氧烷链段改性胶膜的表面 SEM 图和原子能谱图

2.4 聚硅氧烷链段分子量对棉织物涂料印花性能的影响

将改性聚丙烯酸酯乳液应用于织物的涂料印花,并考察了其涂料印花性能,结果如表 3。

表 3 聚硅氧烷链段分子量对棉织物涂料印花性能的影响

乳液类型	耐摩擦色牢度		硬挺度/cm
	干摩/级	湿摩/级	
纯聚丙烯酸酯	4~5	3	2.17
1 600 改性聚丙烯酸酯	4	4	1.84
2 300 改性聚丙烯酸酯	4	4	1.87
3 000 改性聚丙烯酸酯	4~5	3~4	1.99

由表 3 可知,聚丙烯酸酯乳液经有机硅改性后,涂料印花硬挺度变小,涂料印花织物的柔软性得到明显改善;适量分子量的聚硅氧烷链,涂料印花湿摩擦牢度得到改善,可达 4 级,但聚硅氧烷链分子量过大,湿摩擦牢度又会下降,涂料印花的硬挺度变大,手感变差。这与聚硅氧烷链分子量影响胶膜有机硅相分离和团聚,进而影响胶膜吸水率、水接触角和力学性能的变化有关。

3 结 论

以聚硅氧烷链段分子量约为 1 600、2 300、3 000 的自制双端丙烯酰氧基聚醚硅油改性聚丙烯酸酯,

当聚硅氧烷链段分子量为 1 600 和 2 300,胶膜具有较低的吸水率、较高的水接触角和断裂功,涂料印花织物手感柔软,干、湿摩可达 4 级;聚硅氧烷链段的分子量过大,胶膜焙烘过程中有机硅相分离和富集团聚增多,胶膜的吸水率变大,其断裂功变差,涂料印花性能随之变差。

参考文献:

[1] 赵 锦,陈宏书,胡志毅. 聚丙烯酸酯类涂料印花粘合剂的研究进展[J]. 中国粘合剂, 2011, 20(3): 49-52.
[2] 施 强,李 辉,耿 兵. 乙烯基硅油改性聚丙烯酸酯乳液的合成与性能[J]. 济南大学学报, 2010,24(3): 258-261.

[3] 郭 明,孙建中,周其云. 聚硅氧烷/聚丙烯酸酯共聚乳液的合成与表征[J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(2): 180-184.
[4] 李 强. 有机硅改性聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2011: 13-21.
[5] 黄 伟,黄 英,余云照. 双乙烯基封端聚二甲基硅氧烷的合成及其与苯乙烯的共聚物[J]. 高技术通讯, 2000(12): 74-77.
[6] 范青华,黄 英,刘春奎. 有机硅改性胶乳膜的性能研究[J]. 有机硅材料及应用, 1995(2): 24-25.
[7] 范青华,黄 英,刘春奎. 聚硅氧烷改性苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚乳液膜性能的研究[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(5): 276-278.

Effect of the Molecular Weight of Polysiloxane on the Properties of Modified Polyacrylate

LI Qiang^a, WU Ming-hua^{a, b}, SUN Xiao-fang^a, GAO Xiao-fei^a

(Zhejiang Sci-Tech University, a. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A silicone-modified polyacrylate latex was prepared by double terminated acryloyl-polyether silicone oil and acrylate monomers. The influences of molecular weight of polysiloxane on the following were determined: water absorption, water contact angle, and mechanical properties of a modified latex film, as well as properties of pigment printing. The surface of the latex film was analyzed by scanning electron microscopy and an atomic spectrometer. The molecular weights of polysiloxane were 1 600 and 2 300. The modified latex film had low water absorption, high water contact angle, and signs of rupture. The handle of the pigment-printed fabric was soft. The dry and wet rubbing fastness of the pigment-printed fabric reached four grades. The molecular weight of polysiloxane was too large. The phase separation and agglomeration of silicone during the baking process became critical. Water absorption of the modified latex film increased. The signs of rupture of the modified latex film decreased, and the properties of the pigment printing of the modified polyacrlate latex degraded.

Key words: double terminated acryloyl-polyether silicone oil; polyacrylate; pigment printing; polysiloxane

(责任编辑: 张祖尧)