



聚丙烯酸酯乳液的合成与改性研究进展

刘威¹, 张发饶², 朱曜峰^{1,2}

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 宁波能之光新材料科技股份有限公司, 宁波 315830)

摘要: 聚丙烯酸酯作为一种非常重要的黏接材料, 在家具涂装、汽车用漆、胶用黏结剂等产品中被广泛应用。文章介绍了聚丙烯酸酯乳液的合成方法(种子乳液聚合、细乳液聚合、无皂乳液聚合、Pickering 乳液聚合)对聚丙烯酸酯乳液性能的影响; 针对聚丙烯酸酯的固有缺陷, 如耐化学品差、吸水性高、硬度低和热黏冷脆等问题, 综述了采用环氧树脂、聚氨酯、纳米 SiO₂ 和有机氟等物质对聚丙烯酸酯乳液进行改性的研究进展; 此外, 提出研究和制备含有两亲性链段的聚丙烯酸酯将是未来聚丙烯酸酯乳液领域研究的突破点。本综述可为研制环保、稳定、高性能的聚丙烯酸酯乳液提供指导。

关键词: 聚丙烯酸酯; 乳液; 黏接材料; 合成; 改性; 研究进展

中图分类号: O632

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)03-0273-11

Research progress of synthesis and modification of polyacrylate emulsion

LIU Wei¹, ZHANG Farao², ZHU Yaofeng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Ningbo MaterChem Technology Co., Ltd., Ningbo 315830, China)

Abstract: As a very important bonding material, polyacrylate is widely used in the fields of furniture coating, automotive paint, glue adhesive and other products. The effects of different synthetic methods of polyacrylate emulsion (seed emulsion polymerization, miniemulsion polymerization, soap free emulsion polymerization and Pickering emulsion polymerization) on the properties of polyacrylate emulsion were introduced. In view of the inherent defects of polyacrylate, such as poor chemical resistance, high water absorption, low hardness and hot and sticky crisp, the research progress of modification of polyacrylate emulsion by epoxy resin, polyurethane, nano-SiO₂ and organic fluorine was reviewed. In addition, the exploration and preparation of polyacrylate containing amphiphilic chain segments will be the breakthrough point in the future research of polyacrylates emulsions. The review provides guidance for developing environmentally friendly, stable and high-performance polyacrylate emulsion.

Key words: polyacrylate; emulsion; bonding material; synthesis; modification; research progress

0 引言

聚丙烯酸酯乳液成膜性好、耐老化且黏附性能优异, 形成的膜柔韧富有弹性且透明度高。因此, 聚丙烯酸酯乳液被广泛应用于家具涂装^[1]、汽车用

漆^[2]、玻璃纤维增强风力叶片的浸润剂以及胶用黏结剂^[3-4]中。目前, 我国主要使用的聚丙烯酸酯为溶剂型聚丙烯酸酯^[1], 其在使用过程中会释放大量的有机挥发物, 这不仅会造成环境的污染, 还会严重危害人体健康。

收稿日期: 2020-08-15 网络出版日期: 2020-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51503183); 浙江省自然科学基金项目(LY19E030009); 浙江理工大学科研业务费专项项目(2019Q009)

作者简介: 刘威(1996-), 男, 湖南常德人, 硕士研究生, 主要从事复合材料界面改性方面的研究。

通信作者: 朱曜峰, E-mail: yfzhu@zstu.edu.cn

近十年来,水性聚丙烯酸酯乳液成为行业发展趋势,因为其具有施工过程简单、绿色环保等优势;同时,以固体颗粒代替表面活性剂稳定的 Pickering 乳液聚合受到了研究者的广泛关注。由于胶体粒子吸附在油水界面上起到不可逆地屏障的作用,使得 Pickering 乳液聚合制备的聚丙烯酸酯乳液毒性低、成本低、乳液稳定性好,且兼有固体颗粒和聚合物基质的特性。Pickering 乳液聚合制备的聚丙烯酸酯乳液具有传统乳液的基本性质,但其制备方法不同,因此在许多应用中可以用 Pickering 乳液聚合制备的聚丙烯酸酯乳液代替传统方法制备的聚丙烯酸酯乳液。然而聚丙烯酸酯乳液自身固有的缺陷,如耐化学品差、吸水性较高、硬度低和热黏冷脆等,极大影响了其应用场合和范围。因此,研制环保、稳定、高性能的水性聚丙烯酸酯乳液仍存在巨大挑战。

为此,研究者们通过在热环境下使环氧树脂开环与聚丙烯酸酯中的羧基发生酯化反应,或与氨基发生迈克尔加成反应形成共价键,使环氧树脂与聚丙烯酸酯有很好的相容性,一定程度上改善了聚丙烯酸酯的耐水性、耐候性、硬度等性能^[5-12];聚氨酯组成多样、可设计性强,且具有黏附性优异、易成膜、柔韧性好、耐磨等优点。通过聚氨酯改性聚丙烯酸酯,有望使聚丙烯酸酯乳液兼具黏接性能强、剥离度高的性能和环保、无污染、低成本的特点^[13-16];有机氟改性可使聚丙烯酸酯兼有抗污、耐酸碱、疏水疏油、热稳定的特性^[17-18];电荷稳定^[19]、炔基叠氮成环^[20]、接枝纳米 SiO_2 ^[21,22]和氧化石墨烯^[23]使聚丙烯酸酯乳液分别具有抗菌、自清洁、成膜力学性能良好、耐摩擦和抗腐蚀等优点,实现聚丙烯酸酯乳液性能的改善,以满足实际应用的需要。

1 聚丙烯酸酯乳液的合成

聚丙烯酸酯乳液被广泛应用于工业领域,根据实际需要,可以选择种子乳液聚合、细乳液聚合、无皂乳液聚合和 Pickering 乳液聚合获得不同特性的聚丙烯酸酯乳液。

1.1 种子乳液聚合

种子乳液聚合即通过加入乳化剂(单体反应的主要场所)、单体和引发剂进行自由基聚合反应。Gao 等^[24]通过核壳乳液聚合,加入乳化剂聚氧乙烯醚-10 交联剂 XR-100,制备了聚氯乙烯薄膜油墨用多重交联聚丙烯酸酯乳液。其中,交联单体甲基丙烯酸甲酯和 N-甲基丙烯酰胺为核层单体,乙烯基三乙氧基硅烷(A151)和环氧乳液(BC2060)为壳层单

体。该乳液具有硬核/软壳结构,有利于薄膜在室温下快速干燥,并具有良好的成膜能力。将环氧树脂接枝到聚丙烯酸酯链上,使其具有优良的黏接性能。在不同的乳液粒子层中引入不同的交联单体,不仅提高了油墨膜的交联密度,而且提高了乳液的稳定性。该油墨膜经室温多次交联后,具有优异的耐酒精擦洗性能。华学铭等^[25]采用种子乳液法,以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯为主要油性单体,非离子乳化剂 E1309 和十二烷基硫酸钠按 2:1 复配使用,合成了一种环保型聚丙烯酸酯硬挺整理剂。黄宗敏等^[26]以丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯和聚六亚甲基盐酸胍为单体,十六烷基三甲基氯化铵为阳离子乳化剂,合成了一种键合型聚丙烯酸酯抗菌剂。然而,种子乳液聚合在聚丙烯酸酯乳液破乳使用时,乳化剂的残余一定程度上减弱了聚丙烯酸酯乳液的成膜特性和黏附性能。

1.2 细乳液聚合

细乳液聚合是指在加入乳化剂下,通过强烈的机械搅拌,形成 50~500 nm 的单体液滴,以液滴成核的方式进行的聚合反应,其避免了液滴单体间的传递和因水引起的聚合体系失稳的问题^[12,18]。细乳液聚合具有单体液滴比表面积较大,捕获水相中自由基的能力较强的特点。Yao 等^[12]采用细乳液聚合法制备了高环氧树脂含量的环氧树脂/聚丙烯酸酯复合乳液作为防腐涂料的基体。邱守季等^[27]通过在 SiO_2 形成的硅溶胶中引入八甲基环四硅氧烷和偶联剂 KH550,并将硅溶胶溶解在甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯中,实现了细乳液聚合。尽管细乳液聚合得到的乳液尺寸较小,但乳化剂的残余仍将影响聚丙烯酸酯乳液性能。

1.3 无皂乳液聚合

无皂乳液聚合便是聚合过程中不加入乳化剂或加入少量乳化剂,通过带电荷的引发剂或带电荷的反应单体的电荷排斥作用稳定乳液粒子。Samanta 等^[19]通过可逆加成断裂链转移(RAFT)试剂(2-(十二烷基硫羰基硫代)-2-甲基丙酸)合成聚 2-(甲基丙烯酰氧基)乙基氯化铵,并用聚 2-(甲基丙烯酰氧基)乙基氯化铵大分子 RAFT 试剂为链转移剂与单体丙烯酸丁酯和丙烯酸异冰片酯反应,合成了粒径分布较窄的电荷排斥作用稳定的聚丙烯酸酯乳液。姚红涛^[28]首先用 RAFT 试剂 3-(巯基丙基)-三甲氧基硅烷合成大分子 RAFT 试剂聚丙烯酸,将其聚丙烯酸接枝到纳米纤维素表面,并以此作为链转移剂获得二嵌段含氟聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯-g-

纳米纤维素,最后将此物质作为稳定剂和链转移剂与单体丙烯酸丁酯、丙烯酸六氟丁酯和甲基丙烯酸甲酯进行无皂乳液聚合。

1.4 Pickering 乳液聚合

Pickering 乳液聚合是一种使用固体颗粒稳定油水界面的乳液聚合法,并且已被证明具有更高的耐液滴聚结性。Pickering 乳液聚合体系中,从界面上除去一个小颗粒所需的能量比热能大几个数量级,并且粒子被认为是不可逆地吸附在界面上,可有效提高了乳液的稳定性。相关研究表明,稳定乳液的粒子不一定具有两亲性,但必须在两个不互溶的液相中同时具有部分润湿性^[29-30]。

在 Pickering 稳定剂中,确定乳液类型(O/W 或 W/O)的相关参数是水相中测量的三相接触角 θ ,并根据 Bancroft 规则,通过接触角确定乳液类型。对于相对亲水性粒子(如未改性的纳米纤维素),在水相中测得的 $\theta < 90^\circ$,并且与水相比,油相的颗粒含量更大。对于疏水性粒子,通常 $\theta > 90^\circ$,并且粒子优先处在油相中。基于粒子在不同液相体系中浸润性的差异形成不同的接触角,当 $\theta < 90^\circ$ 时形成 O/W 乳液,当 $\theta > 90^\circ$ 时形成 W/O 乳液。Pickering 稳定剂的另一个重要特性是其形状。文献中报道的大多数 Pickering 稳定剂主要为球形,如二氧化硅纳米粒子^[31]、金属氧化物纳米粒子^[32]、聚苯乙烯乳液(PS)^[33]、铁纳米粒子^[34]和聚合物微凝胶^[35]等。近来,各向异性纳米颗粒如黏土、氧化石墨烯、几丁质纳米晶、聚合物/无机 Janus 粒子、纤维素纳米晶和纤维素纳米纤维等作为 Pickering 稳定剂引起了人们的兴趣。这种非球形颗粒可提供在界面或连续相中形成网络而不是紧密堆积的单层膜,非球形颗粒通常吸附在界面处,且主轴平行于界面,因此只需要较低浓度的稳定剂^[36]。

Pickering 乳液作为一种新型的稳定聚合空间,被开发成具有磁性^[37]、导电性^[38]、pH 响应性^[39]等多种功能的纳米复合材料,其结构包括杂化微球^[40]、空心微球^[41]、多孔形貌^[42]等。由于以上优点,Pickering 乳液在食品、生物医学、化妆品、涂料等领域具有广阔的应用前景^[43]。近年来,研究人员开始关注以蛋白质^[44]、淀粉^[45]和纤维素^[46]为基础的可再生、环保、天然颗粒物的开发,在使用 Pickering 稳定剂方面取得了重大进展。

纳米纤维素是从天然纤维素中提取的一种天然生物高聚物,可分为纤维素纳米晶、纤维素纳米纤维和细菌纤维素^[47]。其中针状纤维素纳米晶不仅具

有良好的可持续性,生物降解性、无毒性、机械强度高、刚度大、长径比大、密度低,可作为 Pickering 乳液体系的固体稳定剂和聚合物基体中的增强填料^[48-49]。Errezma 等^[46]首次报道用醛官能化的纤维素纳米晶作为甲基丙烯酸丁酯无表面活性剂乳液聚合的 Pickering 稳定剂,其表面醛基的存在促进了 NaHSO_3 作为氧化还原引发剂与聚合物粒子的结合。将醛官能化纤维素纳米晶作为丙烯酸酯单体乳液聚合的 Pickering 稳定剂,为纤维素纳米晶作为有效稳定剂生产纳米复合分散体开辟了一条新的潜在应用途径。该纳米复合分散体不含任何表面活性剂,可作为水性涂料黏合剂或改善黏合剂性能。Limousin 等^[50]选用 2,2'-偶氮二异丁基脒二盐酸盐阳离子引发剂,纤维素纳米晶为 Pickering 稳定剂用于甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的乳液聚合。结果显示,阳离子引发剂促进纤维素纳米晶在单体/水界面上的吸附,并在聚合物/水界面上形成纤维素纳米晶层,从而提高了聚合物薄膜的杨氏模量。Saelices 等^[51]将未改性的纤维素纳米晶作为 Pickering 稳定剂,用于稳定苯乙烯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片、甲基丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸甲酯的液滴,并且证明了乳液的微颗粒和纳米颗粒之间的平衡是由单体在水相中的扩散能力决定的,这与单体在水中的极限溶解浓度有关。李艳南^[52]用 RAFT 合成聚甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯-b-聚甲基丙烯酸缩水甘油酯-b-聚丙烯酸六氟丁酯,并利用分子链中的缩水甘油醚与纳米纤维素表面的羟基反应,得到两亲嵌段共聚物接枝的纳米纤维素,并以此作为聚丙烯酸酯 Pickering 乳液聚合的稳定剂。肖艳红^[53]用六甲基二硅胺烷对 SiO_2 纳米粒子进行疏水改性并用改性后的两亲性 SiO_2 作为合成聚丙烯酸酯乳液的稳定剂或乳化剂。Ahsan 等^[54]用微晶纤维素和壳聚糖作为 Pickering 聚合的稳定剂。Lv 等^[55]合成了新颖的分离乳清蛋白改性的壳聚糖纳米粒子 Pickering 乳液聚合稳定剂,其可使聚丙烯酸酯单体进行 Pickering 乳液聚合。该聚合方法有效避免了乳化剂的使用,同时,纳米粒子的引入还可以一定程度的改善聚丙烯酸酯膜的耐摩擦性能及耐候性。

2 聚丙烯酸酯的改性方法

通过不同方法对聚丙烯酸酯进行改性,可以有效改善聚丙烯酸酯自身固有的缺陷。

2.1 环氧树脂改性

环氧树脂自身热稳定性、化学稳定性好、力学性

能优异且拥有较好的电绝缘性能。环氧基团在热环境下可以开环与聚丙烯酸酯中的羧基发生酯化反应,或与氨基发生迈克尔加成反应形成共价键链接,从而使得环氧树脂与聚丙烯酸酯有很好的相容性。因此,环氧树脂的引入能一定程度的改善聚丙烯酸酯的耐水性、耐候性、硬度等综合性能。

目前已采用多种方法制备环氧树脂(EP)/聚丙烯酸酯(PA)复合材料。虽然水性环氧树脂分散体与丙烯酸乳液直接共混是一种流行的方法,但由于EP树脂与PA之间的相容性有限,通常不能取得理想的效果^[5-7]。在以往文献中已经描述了不同的制备EP/PA复合材料的方法。例如,在叔胺存在下,EP树脂可以与丙烯酸聚合物的羧基发生酯化反应。然后用碱处理加成物得到EP/丙烯酸水性树脂^[8-9]。然而,根据凝胶理论,这种策略通常意味着酯化产物的酯键会随着时间的推移而水解。Chen等^[10]研究了核壳型EP/丙烯酸酯杂化乳液的结构和乳液聚合过程。首先采用连续无溶剂机械分散法制备了高分子量固体环氧预聚物水分散体,从而形成高内相比乳液,并根据不同需要对该环氧树脂分散体进行稀释,以此作为甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乳液聚合的种子液。然而,在传统的乳液聚合

中,这些单体通过水相从单体液滴到聚合物粒子的数量转移受扩散控制。因此,由于其疏水性,高EP含量不容易并入聚合物中^[11,56]。为了解决这些问题,近年来人们采用微乳液聚合的方法将树脂与丙烯酸酯乳液结合或接枝,以获得更稳定的复合乳液^[57-58]。Yao等^[12]采用环氧树脂改性聚丙烯酸酯制备得到复合乳液,发现所得乳液在成膜过程中,环氧基团与聚丙烯酸酯上的伯胺发生交联反应,显著提高了EP/PA复合涂层的阻隔性能。很明显,高EP含量有助于EP/PA复合材料获得致密的交联点,从而达到理想的耐腐蚀性能。Callies等^[59]为了提高膜的黏结性能,将丙烯酸丁酯(因其较低的 T_g ,被广泛用于低温黏结)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(易与亲核试剂反应)通过原子转移自由基聚合合成低聚物,并模拟环氧树脂开环与其他支链基团形成共价键(如图1)。黄宇成^[1]通过在聚丙烯酸酯中引入环氧树脂,解决了水性聚丙烯酸酯耐水性能、耐候性差的问题。陈群等^[60]在单体组分中加入了有机硅和环氧树脂,使得有机硅、聚丙烯酸酯和环氧树脂三者之间通过形成共价键链接起来。从而改善了乳液的热稳定性、耐化学溶剂性及成膜的耐摩擦性。

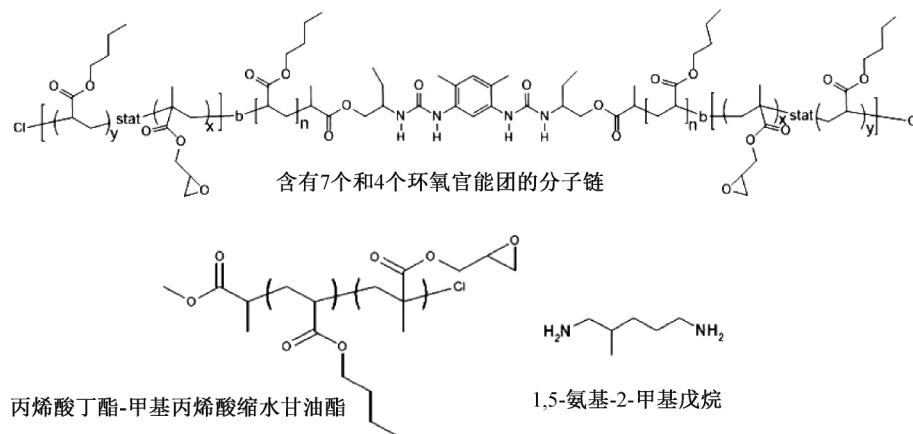


图1 含环氧低聚物和二胺交联剂的化学结构^[59]

2.2 聚氨酯改性

水性聚氨酯乳液和聚丙烯酸酯乳液已广泛应用于黏合剂和涂料,如内外装饰涂料、底漆或防护涂料和交通标志漆。然而,单组分聚氨酯或聚丙烯酸酯树脂在某些性能方面存在一些缺点,如机械性能差、pH稳定性低、成本高、耐化学性差等。结合聚丙烯酸酯和聚氨酯的优点,通过多种方法将聚氨酯类单体引入聚丙烯酸酯中(一种有效的方法是通过羟基聚丙烯酸酯与多异氰酸酯预聚物的交联反应制备聚丙烯酸酯聚氨酯),使其具有良好的附着力、高的拉

伸强度和良好的韧性^[13-16]。

卫晓利等^[61]以聚四氢呋喃二醇和异氰酸二异氰酸酯为单体,二羟甲基丙酸作为亲水扩链剂,甲基丙烯酸- β -羟乙酯作为偶联剂与甲基丙烯酸甲酯反应,采用核壳乳液共聚法,制备了聚丙烯酸酯-聚氨酯复合乳液。该研究结果显示,当二羟甲基丙酸用量为6份,NCO封端的聚氨酯预聚体 R 值为2.5,聚氨酯链段与聚丙烯酸酯链段质量比为70:30时,制备的聚丙烯酸酯-聚氨酯复合乳液表现性能较佳。Lu等^[62]用端基为丙烯酸酯的阴离子聚氨酯尿

素作为乳化剂(如图2),加入丙烯酸单体和乙烯基三乙氧基硅烷形成混合乳液,以此制备的聚氨酯聚丙烯酸酯膜其耐水性和拉伸强度均得到明显的提高。凌晖^[63]用甲醚化氨基树脂对经过二氧化硅预处理的聚丙烯酸酯进行改性,制备了具有良好耐水性、耐溶剂性、及附着力的薄膜。伊廷法^[64]将聚氧化丙烯二醇、异氰酸二异氰酸酯、1,4-丁二醇、2,2-二羟甲基丙烯酸合成聚氨酯预聚物,并利用含羟基的乙烯基化合物封端稳定预聚物,最后采用烯丙基聚氧乙烯醚作为偶联剂连接聚氨酯和聚丙烯酸

酯,极大改善了复合膜的韧性和表面疏水性。张磊等^[65]用N-甲基吡咯烷酮和甲基丙烯酸 β -羟乙酯合成聚氨酯乳液,作为聚丙烯酸酯合成的乳化剂,并探讨了支链型聚氨酯和直链型聚氨酯对乳液凝胶率、平均粒径、膜的断裂伸长率、吸水率、拉伸强度等的影响。朱再盛^[66]开发了一种用甲苯二异氰酸酯、顺丁烯二酸酐、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯和一缩二乙二醇单体合成的反应性聚氨酯,作为聚丙烯酸酯聚合的乳化剂,从而制得稳定的乳液,使聚丙烯酸酯乳液的耐水性、附着力和黏接强度得到明显改善。

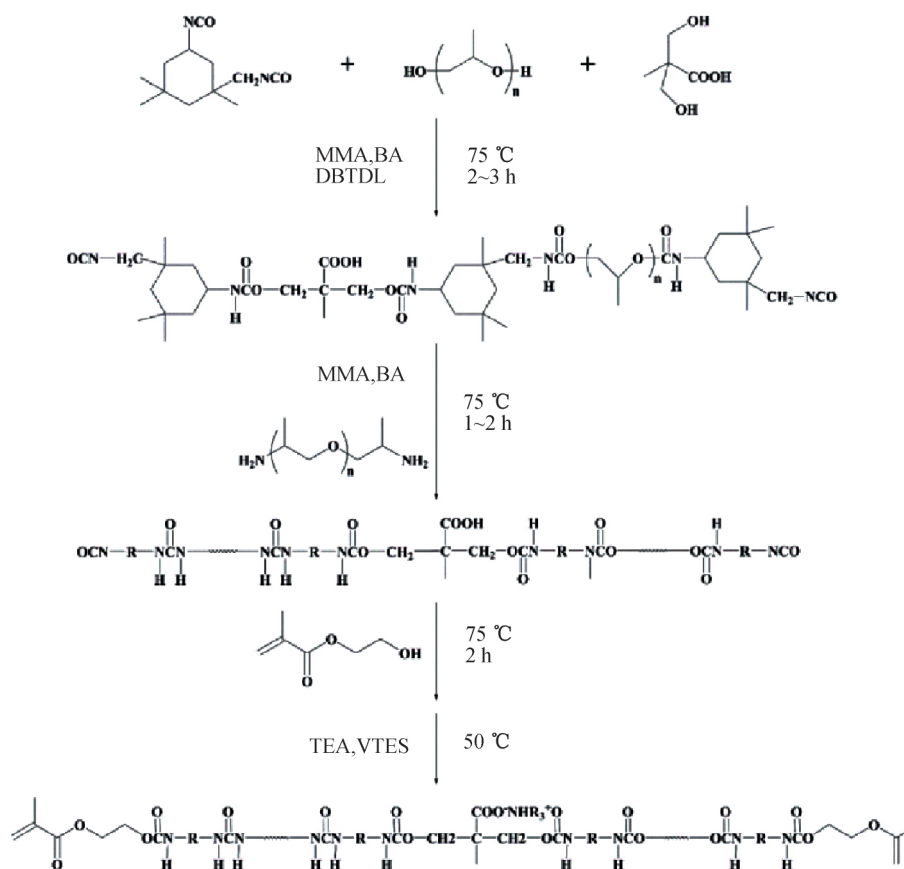


图2 端基为丙烯酸酯的阴离子聚氨酯脲预聚体乳化剂的合成路线^[62]

2.3 纳米 SiO₂ 改性

纳米 SiO₂ 颗粒比表面积大、表面能高,拥有很强的表面活性易与乳液或树脂反应。同时,纳米 SiO₂ 还具有较强的红外反射和紫外吸收性能,故加在涂料中可以提高其耐候性及抗老化性能。

Yu 等^[17]为了获得性能优良,特别是憎水性和抗老化性能优异的聚丙烯酸酯涂料,将纳米二氧化硅、氟组分和聚丙烯酸酯聚氨酯通过共聚、交联的方法结合起来。 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷改性的纳米 SiO₂ 与甲基丙烯酸三氟辛酯和羟基丙烯酸酯单体分散共聚,得到纳米 SiO₂/氟化羟基聚丙烯酸酯复合树脂。然后用异氰酸酯预聚物

在室温下进一步固化,形成交联纳米 SiO₂/含氟聚丙烯酸酯聚氨酯复合涂料。张强等^[67]采用环氧不饱和烃改性的 SiO₂ 在乳液中进行原位聚合。该方法不需要进行繁琐、冗长的化学改性和机械搅拌,操作简单易控制且聚合过程稳定,且 SiO₂ 在乳液中分散性较好。添加环氧不饱和烃改性的纳米 SiO₂ 可以有效改善聚丙烯酸酯胶膜的光泽度、降低成膜时间和提高机械强度(附着力、硬度、抗冲击性能)。郭靖等^[21]合成了一种在温和条件下就能实现水性涂层的热-紫外光固化交联的 SiO₂/聚丙烯酸酯双固化乳液,所得涂层性能优良且成膜物的热稳定性有所提高。费贵强等^[68]用聚硅氧烷

对聚丙烯酸酯进行改性(如图3),由于 Si-O 键能较高,有效提高了聚合物的热稳定性、耐寒性、绝缘性、化学惰性和抗潮湿性。Jiang 等^[22]将含双键的硅烷偶联剂水解并与 SiO₂ 纳米粒子表面的羟基

反应,再与丙烯酸酯聚合作为水性聚丙烯酸酯涂料。纳米 SiO₂ 的引入提高了聚丙烯酸酯乳液的热分解温度和机械强度,赋予复合乳液膜更好的防水性能。

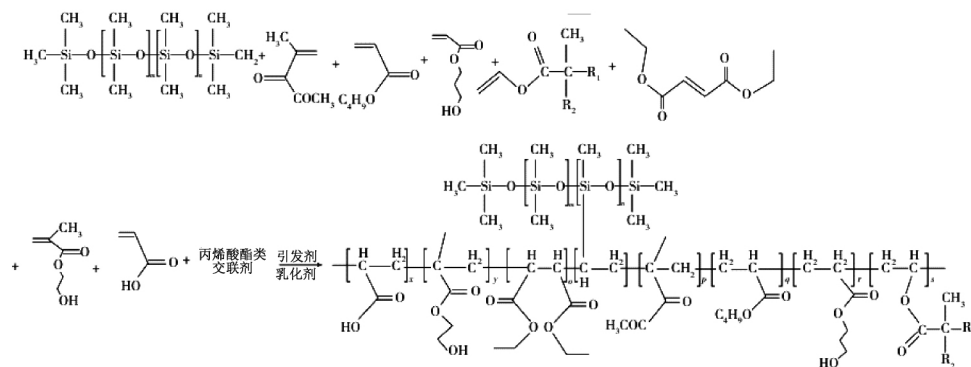


图3 聚硅氧丙烯酸酯的合成流程和机理^[68]

2.4 有机氟改性

氟原子电负性大、半径小、电离能高,使含氟聚合物具有较低的表面能。因此,在聚丙烯酸酯中引入含氟聚合物,可以使最终的聚合物兼有抗污、耐酸碱、疏水疏油、热稳定的特性^[17-18]。

周建华等^[69]通过可逆加成断裂链转移(RAFT)反应,利用亲水性大分子 RAFT 试剂作为稳定剂和链转移剂,制备了含氟聚丙烯酸酯无皂乳

液(合成机理如图4),赋予含氟聚丙烯酸酯乳液优良的疏水性。姚红涛^[28]用聚丙烯酸接枝的丙烯酸六氟丁酯纳米纤维素作为 RAFT 试剂,以聚合甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸六氟丁酯单体,使聚丙烯酸酯膜的抗水性和抗油性大大提高。李艳南^[52]用 Pickering 乳液聚合制备了含氟聚丙烯酸酯乳液,获得的乳液可以稳定存储3个月,且具有一定的温度响应性。

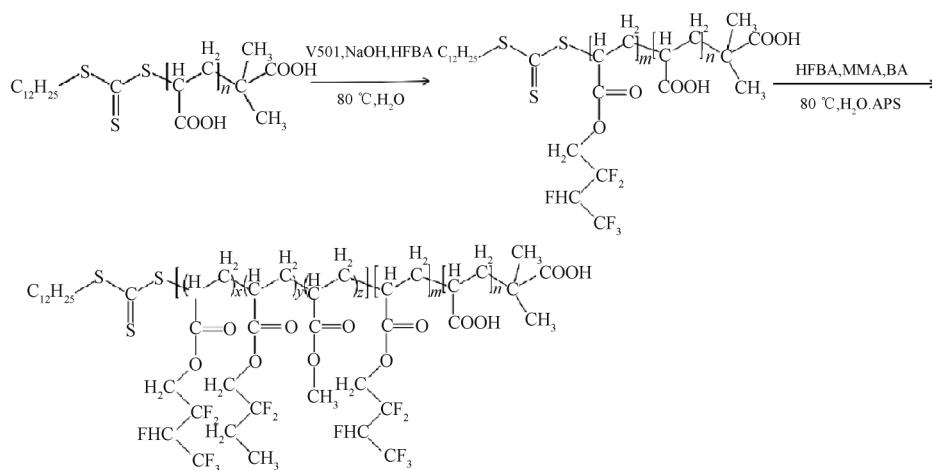
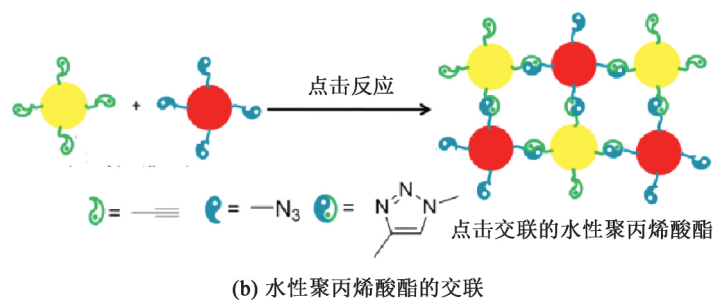
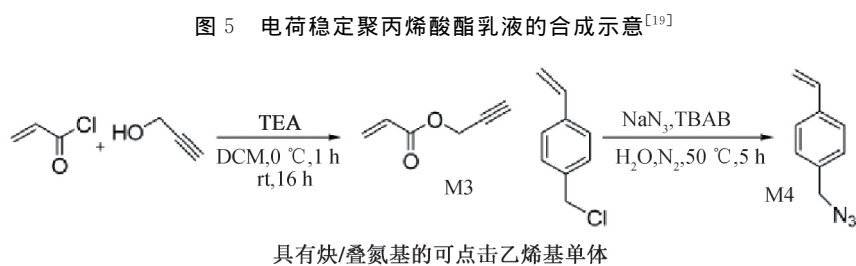
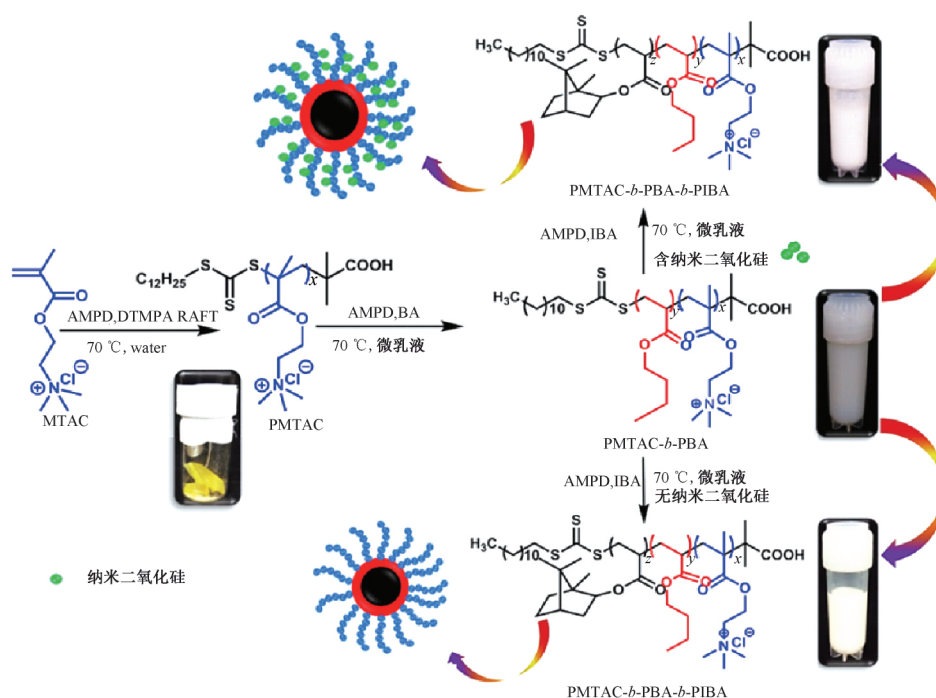


图4 含氟聚丙烯酸酯的无皂乳液合成机理^[69]

2.5 其他改性

Samanta 等^[19]利用聚 2-(甲基丙烯酰氧基)乙基氯化铵的正电荷吸附带负电的纳米二氧化硅使聚丙烯酸酯乳液具有较好的抗菌性(如图5)。Lee 等^[70]以贻贝分泌的蛋白为灵感,合成了多巴胺甲基丙烯酰胺,用多巴胺甲基丙烯酰胺和丙烯酸丁酯作为单体合成了一种仿壁虎的强黏结性能涂层。Hu 等^[20]将点击化学作为一种交联策略引入到水性聚合物体系中

首先,在烯类单体中引入炔基和叠氮,与丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸聚合(如图6(a)),最后通过点击化学使炔基与叠氮反应成环(如图6(b))。水性聚合物的交联可以提高机械强度,成膜的附着力、耐久性和耐久性。Xie 等^[23]首先将含双键的 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷接枝到氧化石墨烯上,后通过与甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯发生自由基聚合,以提高聚丙烯酸酯的抗腐蚀性。

图 6 水性聚丙烯酸酯的合成示意^[20]

3 结 语

研究者通过传统乳液聚合、细乳液聚合、无皂乳液聚合、Pickering 乳液聚合等不同合成方法制备各类聚丙烯酸酯乳液,其中无皂乳液聚合和 Pickering 乳液聚合不需要添加乳化剂,被认为是聚丙烯酸酯乳液制备的发展方向。此外,研究者们还探索了是否使用乳化剂以及用合成小分子替代传统乳化剂制备出不同实际需要的聚丙烯酸酯乳液;采用环氧树脂、聚氨酯、有机氟、电荷稳定、炔基叠氮成环、接枝纳米 SiO_2 和氧化石墨烯等方法来改善聚丙烯酸酯的耐水性、耐化学稳定性、耐候性等特性。据目前报道,尽管 Pickering 乳液聚合制备的聚丙烯酸酯乳液已取得重大进展,但是为了获得环保、稳定、高性能的聚丙烯酸酯乳液仍面临着巨大挑战。此外,聚丙烯酸酯乳液聚合只能合成单一相的或有少量第二相参与的乳液。因此,进一步探索可同时发挥水溶性单体和油性单体优点的聚丙烯酸酯乳液制备方法(例如,聚集诱导自组装可以将具有明显性质差异的单体自组装成微球、蠕虫或囊泡结构^[71-74])将是未来领域研究的突破点,进而拓宽聚丙烯酸酯乳液的应用领域,打破聚丙烯酸酯乳液的应用限制。

参考文献:

- [1] 黄宇成. 一种金属家具用水性复合涂料的制备方法: 201910325999.X[P]. 2019-08-30.
- [2] 周涛, 戴安琪, 蒋伟滨. 一种汽车清漆用硅改性双组份水性聚氨酯复合涂料的制备方法: 201910094774. 8[P]. 2020-02-14.
- [3] 葛秋红. 一种丙烯酸类压敏胶黏剂的合成方法: 201711208555. 5[P]. 2019-06-04.
- [4] 吴琳玲. 聚丙烯酸酯乳液压敏胶、其制备方法以及其应用: 201910098133.X[P]. 2019-07-09.
- [5] Zucchi I A, Galante M J, Williams R J J. Comparison of morphologies and mechanical properties of crosslinked epoxies modified by polystyrene and poly (methyl methacrylate) or by the corresponding block copolymer polystyrene-b-poly(methyl methacrylate)[J]. *Polymer*, 2005, 46(8): 2603-2609.
- [6] Fan W C, Zheng S X. Reaction-induced microphase separation in thermosetting blends of epoxy resin with poly (methyl methacrylate)-block-polystyrene block copolymers: Effect of topologies of block copolymers on morphological structures[J]. *Polymer*, 2008, 49 (13/14): 3157-3167.
- [7] Udagama R, Degrandi-Contraires E, Creton C, et al. Synthesis of acrylic-polyurethane hybrid latexes by miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications [J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (8): 2632-2642.
- [8] Tang E J, Bian F, Klein A, et al. Fabrication of an epoxy graft poly (St-acrylate) composite latex and its functional properties as a steel coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(11): 1854-1860.
- [9] Liu M, Mao X H, Zhu H, et al. Water and corrosion resistance of epoxy-acrylic-amine waterborne coatings: Effects of resin molecular weight, polar group and hydrophobic segment[J]. *Corrosion Science*, 2013, 75: 106-113.
- [10] Chen L, Hong L, Lin J C, et al. Epoxy-acrylic core-shell particles by seeded emulsion polymerization[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 473: 182-189.
- [11] Thickett S C, Gilbert R G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms [J]. *Polymer*, 2007, 48(24): 6965-6991.
- [12] Yao M M, Tang E J, Guo C C, et al. Synthesis of waterborne epoxy/polyacrylate composites via miniemulsion polymerization and corrosion resistance of coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 113: 143-150.
- [13] Uribe-Padilla J, Graells-Sobré M, Salgado-Valle J. A novel contribution to the modeling of the matting efficiency of aqueous polyurethane dispersions [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 109: 179-185.
- [14] Jiang B, Tsavalas J G, Sundberg D C. Morphology control in surfactant free polyurethane/acrylic hybrid latices-The special role of hydrogen bonding [J]. *Polymer*, 2018, 139: 107-122.
- [15] Mehravar S, Ballard N, Tomovska R, et al. Polyurethane/acrylic hybrid waterborne dispersions: synthesis, properties and applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58 (46): 20902-20922.
- [16] Liu Q, Liao B, Pang H, et al. Preparation and characterization of a self-matting coating based on waterborne polyurethane-polyacrylate hybrid dispersions [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 143: 105551.
- [17] Yu F Y, Gao J, Liu C P, et al. Preparation and UV aging of nano- SiO_2 /fluorinated polyacrylate polyurethane hydrophobic composite coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 141: 105556.
- [18] Zhao F C, Guan J, Bai W N, et al. Transparent, thermal stable and hydrophobic coatings from fumed silica/fluorinated polyacrylate composite latex via in

- situ miniemulsion polymerization [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 131: 357-363.
- [19] Samanta S, Banerjee S L, Ghosh S K, et al. Smart polyacrylate emulsion based on a new ABC-type triblock copolymer via RAFT-mediated surfactant-free miniemulsion polymerization; Its multifunctional properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(47): 44722-44734.
- [20] Hu J Q, Peng K M, Guo J S, et al. Click cross-linking-improved waterborne polymers for environment-friendly coatings and adhesives [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(27): 17499-17510.
- [21] 郭婧, 梁亮, 刘楠, 等. 纳米二氧化硅/聚丙烯酸酯复合双重固化乳液的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(10): 81-84.
- [22] Jiang W B, Dai A Q, Zhou T, et al. Hybrid polysiloxane/polyacrylate/nano-SiO₂ emulsion for waterborne polyurethane coatings [J]. Polymer Testing, 2019, 80: 106110.
- [23] Xie Y K, Liu C H, Liu W Q, et al. A novel approach to fabricate polyacrylate modified graphene oxide for improving the corrosion resistance of epoxy coatings [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 593: 124627.
- [24] Gao G, Luo G Z, Xu M Y, et al. Synthesis and characterization of multiple-crosslinkable polyacrylate emulsion for PVC film ink [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 138: 105190.
- [25] 华学铭, 陈何卿, 唐聪, 等. 聚丙烯酸酯硬挺整理剂的合成[J]. 印染, 2019, 45(3): 33-37.
- [26] 黄宗敏, 蔡平雄, 潘远凤. 抗菌型聚丙烯酸酯乳液的合成及性能研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2018, 43(2): 794-799.
- [27] 邱守季, 杨磊, 张娅, 等. 微滴乳液聚合制备纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合材料[J]. 复合材料学报, 2013, 30(5): 29-33.
- [28] 姚红涛. 纳米纤维素改性含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备及性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2018: 13-65.
- [29] Binks B P. Particles as surfactants: Similarities and differences[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002, 7(1/2): 21-41.
- [30] Binks B P, Horozov T S. Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(24): 3722-3725.
- [31] Binks B P, Whitby C P. Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: Improving emulsion stability [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 253(1/2/3): 105-115.
- [32] González E, Bonnefond A, Barrado M, et al. Photoactive self-cleaning polymer coatings by TiO₂ nanoparticle Pickering miniemulsion polymerization[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281: 209-217.
- [33] Binks B, Lumsdon S. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: Effects of particle size [J]. Langmuir, 2001, 17(15): 4540-4547.
- [34] Melle S, Lask M, Fuller G G. Pickering emulsions with controllable stability[J]. Langmuir, 2005, 21(6): 2158-2162.
- [35] Suzuki D, Tsuji S, Kawaguchi H. Janus microgels prepared by surfactant-free Pickering emulsion-based modification and their self-assembly[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(26): 8088-8089.
- [36] Kedzior S A, Gabriel V A, Dubé M A, et al. Nanocellulose in emulsions and heterogeneous water-based polymer systems: A review [J]. Advanced Materials, 2020: 2002404.
- [37] Chae H S, Piao S H, Han W J, et al. Core/shell polystyrene/magnetite hybrid nanoparticles fabricated by pickering emulsion polymerization and their magnetorheological response [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2018, 219(5): 1700408.
- [38] Qian Y, Wang T, Qiu X Q, et al. Conductivity enhancement of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)/lignosulfonate acid complexes via Pickering emulsion polymerization [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(12): 7193-7199.
- [39] Mao Y L, Cui J Y, Zhao J, et al. Selective separation of bifenthrin by pH-sensitive/magnetic molecularly imprinted polymers prepared by Pickering emulsion polymerization [J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(10): 1531-1539.
- [40] Zhu H, Lei L, Li B G, et al. Development of novel materials from polymerization of Pickering emulsion templates [J]. Polymer Reaction Engineering of Dispersed Systems, 2018, 280(1): 101-119.
- [41] Noguchi S, Sato K, Yamamoto K, et al. Preparation of composite and hollow particles from self-assembled chitin nanofibers by Pickering emulsion polymerization [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 126: 187-192.
- [42] Wu Y L, Ma Y, Pan J M, et al. Porous and magnetic molecularly imprinted polymers via Pickering high internal phase emulsions polymerization for selective adsorption of λ -cyhalothrin[J]. Frontiers in Chemistry,

- 2017, 5, 6801.
- [43] Bai L J, Jiang X Y, Liu B F, et al. RAFT-mediated Pickering emulsion polymerization with cellulose nanocrystals grafted with random copolymer as stabilizer[J]. RSC Advances, 2018, 8(50): 28660-28667.
- [44] Zhou T C, Zhang K, Kamra T, et al. Preparation of protein imprinted polymer beads by Pickering emulsion polymerization[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2015, 3(7): 1254-1260.
- [45] Nikfarjam N, Taheri Qazvini N, Deng Y L. Cross-linked starch nanoparticles stabilized Pickering emulsion polymerization of styrene in w/o/w system [J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(3): 599-612.
- [46] Errezma M, Mabrouk A B, Magnin A, et al. Surfactant-free emulsion Pickering polymerization stabilized by aldehyde-functionalized cellulose nanocrystals [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 202: 621-630.
- [47] Lin N, Dufresne A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect [J]. European Polymer Journal, 2014, 59: 302-325.
- [48] Sousa A F, Ferreira S, Lopez A, et al. Thermosetting AESO-bacterial cellulose nanocomposite foams with tailored mechanical properties obtained by Pickering emulsion templating [J]. Polymer, 2017, 118: 127-134.
- [49] Geng S Y, Wei J Y, Aitomäki Y, et al. Well-dispersed cellulose nanocrystals in hydrophobic polymers by in situ polymerization for synthesizing highly reinforced bio-nanocomposites [J]. Nanoscale, 2018, 10(25): 11797-11807.
- [50] Limousin E, Ballard N, Asua J M, et al. Synthesis of cellulose nanocrystal armored latex particles for mechanically strong nanocomposite films[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10(14): 1823-1831.
- [51] Saelices C J, Save M, Capron I. Synthesis of latex stabilized by unmodified cellulose nanocrystals: The effect of monomers on particle size [J]. Polymer Chemistry, 2019, 10(6): 723-737.
- [52] 李艳南. 基于 Pickering 乳液聚合的纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的合成和性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017: 10-23.
- [53] 肖艳红. Pickering 乳液聚合法制备聚丙烯酸酯/纳米二氧化硅复合乳液及其涂料应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2018: 18-49.
- [54] Ahsan H M, Pei Y, Luo X G, et al. Novel stable Pickering emulsion based solid foams efficiently stabilized by microcrystalline cellulose/chitosan complex particles[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 108: 106044.
- [55] Lv P, Wang D, Chen Y L, et al. Pickering emulsion gels stabilized by novel complex particles of high-pressure-induced WPI gel and chitosan: Fabrication, characterization and encapsulation [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 108: 105992.
- [56] Liu B J, Sun S L, Zhang M Y, et al. Facile synthesis of large scale and narrow particle size distribution polymer particles via control particle coagulation during one-step emulsion polymerization [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 484: 81-88.
- [57] Assanvo E F, Baruah S D. Synthesis and properties of Ricinodendron heudelotii oil based hybrid alkyd-acrylate latexes via miniemulsion polymerization[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 86: 25-32.
- [58] Asua J M. Challenges for industrialization of miniemulsion polymerization[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(10): 1797-1826.
- [59] Callies X, Herscher O, Fonteneau C, et al. Combined effect of chain extension and supramolecular interactions on rheological and adhesive properties of acrylic pressure-sensitive adhesives[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(48): 33307-33315.
- [60] 陈群, 姚超, 左士祥, 等. 一种面向塑料基材的聚丙烯酸酯乳液及其制备方法: 201910336421. 4[P]. 2019-07-12.
- [61] 卫晓利, 张发兴. 核壳乳液聚合法制备聚丙烯酸酯-聚氨酯复合乳液[J]. 聚氨酯工业, 2012, 27(4): 43-46.
- [62] Lu Z Y, Guan W X, Tang L M. High performances polyurethane-urea polyacrylate hybrid emulsion coatings with multiple crosslinking structures [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 132: 328-335.
- [63] 凌晖. 高性能聚丙烯酸酯/SiO₂ 杂化乳液的制备研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019: 1-43.
- [64] 伊廷法. 水性聚氨酯丙烯酸酯复合乳液的合成、表征与性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017: 1-51.
- [65] 张磊, 李彬, 孙学武, 等. 聚氨酯型反应性乳化剂改性丙烯酸酯的合成及应用[J]. 安徽化工, 2011, 37(5): 40-42.
- [66] 朱再盛. 聚氨酯型反应性乳化剂的合成及其在丙烯酸酯乳液聚合中的应用研究[D]. 广州: 华南师范大学, 2003: 1-39.
- [67] 张强, 徐国永, 叶高勇, 等. 纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(2): 93-94.

- [68] 费贵强, 王佼, 杨剑, 等. 软硬单体对聚硅氧烷/丙烯酸酯复合乳液的影响[J]. 中国胶黏剂, 2019, 28(1): 1-7.
- [69] 周建华, 姚红涛, 贺仁妍, 等. RAFT 聚合诱导自组合法合成含氟聚丙烯酸酯无皂乳液[J]. 中国皮革, 2018, 47(1): 1-7.
- [70] Lee H, Lee B P, Messersmith P B. A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos [J]. Nature, 2007, 448(7151): 338-341.
- [71] Sugihara S, Blanz A, Armes S P, et al. Aqueous dispersion polymerization: A new paradigm for in situ block copolymer self-assembly in concentrated solution [J]. Journal of the american chemical society, 2011, 133 (39): 15707-15713.
- [72] Charleux B, Delaitre G, Rieger J, et al. Polymerization-induced self-assembly: From soluble macromolecules to block copolymer nano-objects in one step[J]. Macromolecules, 2012, 45(17): 6753-6765.
- [73] Warren N J, Armes S P. Polymerization-induced self-assembly of block copolymer nano-objects via RAFT aqueous dispersion polymerization[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136 (29): 10174-10185.
- [74] Lu Y, Lin J, Wang L, et al. Self-Assembly of copolymer micelles: Higher-level assembly for constructing Hhierarchical structure [J]. Chemical Reviews, 2020, 120 (9): 4111-4140.

(责任编辑:唐志荣)