

N-羟甲基丙烯酰胺自交联乳液的合成 及其交联反应的研究

王海侨 廉芒芬 李效玉*

(水性聚合物合成与应用北京市工程研究中心,北京化工大学,北京 100029)

摘 要 *N*-羟甲基丙烯酰胺(NMA)自交联丙烯酸乳液的交联固化条件目前有不同的报道。以 NMA 为交联单体,设计合成了一种自交联的苯丙乳液,研究了 NMA 用量、链转移剂十二硫醇,以及热处理条件等因素对乳液及其乳胶膜性能的影响。结果表明:部分 NMA 在乳液聚合过程中就可以通过链转移反应而生成交联结构;一定用量的十二硫醇可以有效阻止聚合过程中 NMA 之间的交联反应;NMA 乳液为高温自交联体系,在室温下基本不发生交联反应,110℃ 以上才能有效交联。对乳胶膜性能的研究表明,随着热处理温度的升高,乳胶膜的交联度、接触角和拉伸强度均相应增大,而断裂伸长率降低。

关键词 *N*-羟甲基丙烯酰胺,自交联,苯丙乳液,交联反应,性能

Synthesis and reaction of NMA self crosslinking emulsion

Wang Haiqiao Lian Mangfen Li Xiaoyu

(Beijing Engineering Research Center for the Synthesis and Applications of Waterborne Polymers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract At present, there are different reports on the crosslinking curing conditions of *N*-methylol acrylamide (NMA) self-crosslinking acrylate emulsions. A self-crosslinking styrene-acrylic emulsion was prepared with NMA as crosslinking agent. The effects of NMA dosage, dodecanethiol and heat treatment conditions on the properties of emulsion and latex film were studied. It was found that partial NMA could form crosslinked structures during the polymerization process. A certain amount of dodecanethiol can effectively prevent the occurrence of internal crosslinking reaction between NMA during polymerization. For this emulsion there was no crosslinking reaction at room temperature but crosslinking reaction can occur effectively above 110℃. Study on performance of the latex films indicated that, the crosslinking degree, the contact angle and tensile strength increased, while tensile elongation decreased with increase of the heat treatment temperature.

Key words *N*-methylol acrylamide, self-crosslinking, styrene-acrylic emulsion, crosslinking reaction, performance

丙烯酸酯乳液的原料来源广泛且价格低廉,同时耐化学性好、合成工艺简单,被广泛应用于涂料、粘合剂等领域。为了提高乳液的综合性能,人们通常会在丙烯酸乳液中引入一些交联体系,如酮肟交联^[1]、*N*-羟烷基丙烯酰胺及其衍生物交联^[2]、硅氧烷交联^[3]、环氧基团与胺基或羧基的交联^[4]、碳亚胺与羧酸或醇酸的交联^[5]、氮丙环类与羧基或羟基的交联^[6]和异氰酸酯类交联等^[7]。

目前有关 *N*-羟烷基丙烯酰胺交联体系的研究

报道相对较多,尤其是 *N*-羟甲基丙烯酰胺(NMA)交联体系。如 Volfova 等^[8]合成了核壳型 NMA 自交联苯丙乳液,发现在聚合反应过程中 NMA 就已经部分发生了交联反应;但吕晶等^[9]发现,NMA 在乳液聚合过程中发生的是均聚反应,经高温处理后才能进一步发生反应交联。

虽然很多文献报道 NMA 在高温下才发生交联,但也有文献谈到直接将 NMA 作为室温交联体系使用,并报道相关乳液在室温下形成的乳胶膜比

未使用 NMA 的体系具有更好的性能^[10]。因此, NMA 到底在乳液聚合过程中发生了什么反应, NMA 乳液在什么条件下才能发生交联反应, 为什么室温成膜条件下也能观察到乳胶膜性能提高等问题都亟待厘清。为此, 本研究设计合成了一系列含有 NMA 交联单体的苯丙乳液, 系统考察了 NMA 乳液的交联反应条件及其交联反应对乳胶膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)、丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(St)、四氢呋喃(THF)、过硫酸铵(APS)、十二烷基硫酸钠(SDS)、聚氧乙烯辛基苯酚醚-10(OP-10), 均为分析纯; 十二硫醇, 化学纯。

激光粒径仪(Nano-ZS 型), 英国 Malvern 公司; 电子万能试验机(SANS-CMT4304 型), 美特斯工业系统(中国)有限公司; 接触角测量仪(Contact Angle System OCA 型), 德国 Dataphysics 仪器股份有限公司。

1.2 NMA 自交联乳液的制备

采用预乳化半连续乳液聚合合法合成 NMA 自交联型乳液, 控制乳液固含量约为 40%。

1.3 乳胶膜的制备

将一定量乳液样品浇铸在聚四氟乙烯(PTFE)模具上, 置于恒温恒湿箱(温度 25℃, 湿度 50%)中成膜, 待其完全干燥后取出, 得到厚度约为 0.6mm 的乳胶膜样品。

1.4 性能测试

乳胶粒子的粒径及其分布采用激光粒径仪进行测试; 黏度采用涂-4 杯黏度计进行测试; 交联度采用索氏提取器(溶剂为 THF)进行测试; 力学性能采用电子万能试验机进行表征; 乳胶膜对水的接触角采用接触角测量仪测量。

2 结果与讨论

2.1 NMA 用量对乳液性能的影响

本实验合成了一系列不同 NMA 用量(占单体投料质量比 0~5%)的乳液。结果发现, 乳液的凝胶率、粒径、粒径分布及黏度均随 NMA 用量的增加而增大。这是因为 NMA 的羟甲基基团是一种亲水性单体, 因此随着 NMA 用量的增多, 乳胶粒子外围

的水合层逐渐变大。另外, NMA 用量的增加使得在乳液聚合过程中的交联结构增多, 大分子缠结增加, 因而导致乳化变得困难, 乳液的凝胶率增大, 黏度增加, 粒径增大, 同时粒径的分布变得更宽。

2.2 NMA 用量对乳胶膜交联度的影响

本实验测试了使用不同用量的 NMA 制备的乳液分别经不同条件处理后得到的样品的交联度。具体实验步骤为: (1) 取两份等量的乳液同时在室温下干燥 5d 成膜, 然后测试其交联度; (2) 取出一块常温下形成的乳胶膜置于 140℃ 的真空烘箱中热处理 1h, 然后自然冷却, 测试其交联度; (3) 将乳液放在培养皿中, 用滤纸封口, 在 -20℃ 下真空冷冻干燥 24h 后, 取出测其交联度。上述测试结果见图 1。

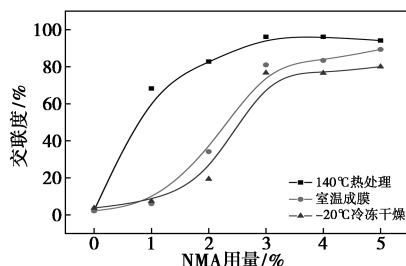


图 1 制样条件和 NMA 用量对乳胶膜交联度的影响

由图可见, 当 NMA 用量为零时, 3 种不同处理条件下所得样品的交联度都非常低, 但并不等于零, 说明聚合过程中有少量单体发生了链转移等副反应, 导致聚合物之间形成了交联结构。但是使用 NMA 后, 3 种不同处理条件下所得样品的交联度均随 NMA 用量的增加而提高, 这说明 NMA 在乳液聚合过程中就已经发生了部分交联反应, 而且 NMA 用量越大, 交联反应程度越高。当 NMA 用量为 3% 时, 其低温制备样品的交联度已经达到 75%~80%; 其用量继续增至 5% 时, 所得样品的交联度更是超过 80%, 接近 90%。对比 -20℃ 冷冻干燥和室温条件下所制样品的交联度, 可以看到, 两者基本相当, 这说明 NMA 制备的乳液在室温成膜过程中基本不能发生交联反应。而继续经高温热处理之后, 乳胶膜的交联度才有大幅提高, 说明大部分 NMA 上的羟甲基基团在乳液聚合过程中还没有发生交联反应, 经高温处理后, 这些基团之间继续发生交联, 从而大幅度提高了乳胶膜的交联度。以上事实说明, NMA 乳液是一个高温自交联反应体系。至于有文献发现 NMA 乳液室温下形成的乳胶膜相比未使用 NMA 的乳胶膜具有更高的交联度和力学

性能的原因,我们认为应该是聚合过程中部分 NMA 形成的交联结构的贡献,而不能说明 NMA 乳液在室温下能够发生交联反应。另外这个实验现象也说明,NMA 在乳液聚合过程中发生的不是均聚反应,否则即使 5% 用量的 NMA 在乳液聚合过程中全部发生了均聚反应,其低温条件下所制样品的交联度也不可能接近 90%。

2.3 十二硫醇对 NMA 自交联乳液性能的影响

为了排除掉乳液聚合过程中因单体链转移生成的交联结构对 NMA 交联反应的干扰,考虑到使用链转移剂是控制乳液聚合中生成交联结构的有效方法^[11],本实验中以原配方为基础,在聚合过程中加入一定量的十二硫醇,研究了这种链转移剂对乳液聚合反应及其相应乳胶膜性能的影响。

2.3.1 十二硫醇用量对 NMA 自交联乳液粒径及凝胶率的影响

首先固定 NMA 用量为 3%,在原乳液配方中加入不同用量的十二硫醇,分别合成十二硫醇用量为 0、0.1%、0.3%、0.5% 的一系列乳液,考察十二硫醇用量对 NMA 自交联乳液凝胶率、粒径及粒径分布的影响。结果表明,NMA 自交联乳液的凝胶率随十二硫醇用量的增加而逐渐减小。这是因为在聚合过程中的交联反应会形成体型聚合物,形成结构凝胶,而十二硫醇作为分子量调节剂,可以通过本身发生链转移反应来降低体系生成交联聚合物结构的几率(后文详述),因此导致聚合过程中的凝胶率减少。而乳液的粒径和粒径分布几乎没有什么变化,这说明十二硫醇用量对于乳液粒径及粒径分布并无明显影响。

2.3.2 十二硫醇用量对乳胶膜交联度的影响

将 NMA 用量为 3%,十二硫醇用量分别为 0、0.1%、0.3%、0.5% 制备的一系列乳液分别在室温(25℃)下成膜,然后再将这些乳胶膜置于 140℃ 真空烘箱中热处理 1h,分别测定室温下形成的乳胶膜和经 140℃ 热处理 1h 后乳胶膜的交联度,结果见图 2。尽管本实验初衷是希望通过链转移剂十二硫醇的使用,消除 St、BA 单体在聚合过程中因链转移生成的交联结构,以便于更好地研究聚合过程中 NMA 的交联反应,但是令人惊诧的是,从图中可以看到,加入十二硫醇之后,乳液室温条件下形成的乳胶膜的交联度几乎为 0,说明十二硫醇的链转移作用在有效减少 St、BA 单体在聚合过程中发生链转

移反应的同时,还抑制了聚合过程中 NMA 的交联反应,且在十二硫醇用量为 0.1% 时就几乎抑制住了 NMA 之间交联反应的发生。Volfova 等^[8]认为,NMA 的交联反应机理一般是通过羟甲基之间脱水,进一步在高温下脱甲醛,或者是 NMA 与其他单体上的羧基之间发生脱水反应而交联。但是如果认为 NMA 在乳液聚合过程中按照上述机理发生了交联反应,那么将无法解释十二硫醇对这种交联反应的抑制作用。考虑到羟基化合物在自由基聚合时一般容易发生链转移反应的特点,我们猜测,NMA 单体在聚合过程中是因为发生了链转移反应而生成了交联结构,十二硫醇正是通过自身的链转移抑制了交联结构的生成。

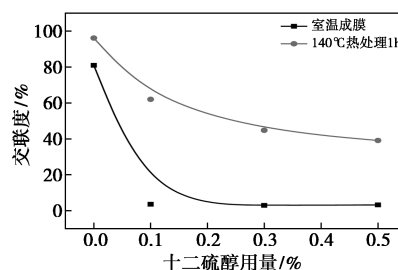


图 2 十二硫醇用量对乳胶膜交联度的影响

另外还可以观察到,随着十二硫醇用量的增加,同样热处理条件得到的乳胶膜的交联度逐渐减小,这可能是因为十二硫醇用量过多时,一方面使聚合过程中形成的交联结构减少;另一方面有可能是十二硫醇通过链转移反应消耗了部分 NMA 中的羟甲基。这也进一步证实了上述本课题组关于十二硫醇的链转移作用抑制了聚合过程中 NMA 单体间的链转移反应理论猜测的正确性。

2.4 热处理温度和时间对乳液性能的影响

2.4.1 热处理温度及时间对乳胶膜交联度的影响

为了掌握 NMA 乳液的交联反应条件,本实验又详细测试了热处理温度和热处理时间对乳胶膜交联度的影响,结果见图 3,选择 NMA 用量为 3%,十二硫醇用量为 0.1% 的乳液在 25℃ 室温下成膜,然后将胶膜分成 12 份,分 3 组在 50℃、80℃、110℃、140℃ 下各进行 5h、10h、20h 的热处理,测试交联度。由图可见,乳胶膜经热处理后交联度明显增大,经 50℃、80℃ 处理后交联度达到 25%~50%,经 110℃、140℃ 热处理后交联度达到 60%~80%,说明在热处理温度达到 110℃ 以上时,体系中的 NMA 才能发生更有效的交联反应,且适度延长热处理时

间有利于进一步提高交联度。但是即使是当热处理温度为 140℃ 时,要使乳胶膜交联充分,其热处理时间至少也要达到 10h。实验还发现,相比未使用十二硫醇的乳液,在同样固化条件下此乳液的交联度偏低。

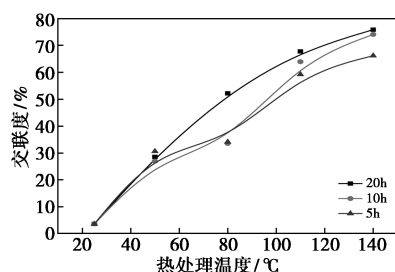


图 3 热处理温度及时间对乳胶膜交联度的影响

2.4.2 热处理温度对乳胶膜力学性能的影响

热处理时间和温度决定了乳胶膜的交联度,而交联度又直接影响了乳胶膜的力学性能,因此本实验考察了热处理条件对乳胶膜力学性能的影响规律。以 NMA 用量为 3%,十二硫醇用量为 0.1% 制备的乳液为研究样本,在室温(25℃)下成膜,再分别经 50℃、80℃、110℃、140℃ 下进行 10h 热处理后再进行力学性能测试。实验结果发现,乳胶膜的拉伸强度随热处理温度升高而增大,断裂伸长率随热处理温度升高呈现降低趋势;同时测试这些膜对水的接触角,实验发现,热处理温度越高,接触角越大。很明显,随着热处理温度的升高,乳胶膜的交联度增大,因此拉伸强度增加,而断裂伸长率相应减小;热处理温度越高交联反应程度越大,羟甲基越少,膜的亲水性越低,因此接触角越大。

3 结论

以 BA、St 为主单体,NMA 为交联单体,合成了 NMA 用量从 0 到 5% 梯次变化的一系列乳液,研究了 NMA 乳液的交联反应条件和性能。结果表明,在乳液聚合过程中,由于 NMA 单体间容易发生链转移而生成交联结构,导致其室温形成的乳胶膜就具有相对较高的力学性能;当 NMA 用量为 3% 时,这种交联反应使乳胶膜的交联度接近 80%;链转移剂十二硫醇可有效地阻止聚合过程中交联反应的发生,但同时导致相应乳液膜的交联度降低;随热处理温度的升高,或热处理时间的延长,乳胶膜的交联度相应增大,羟甲基基团相应减少,因此乳胶膜接触角

增大,亲水性降低,同时断裂伸长率减小,拉伸强度增大;NMA 是一种高温自交联体系,要想使其乳液在成膜过程中发生有效交联,其热处理温度至少要在 110℃ 以上。

参考文献

- [1] Guo T Y, Liu J C, Song M D, et al. Effects of carboxyl group on the ambient self-crosslinkable polyacrylate latices[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(6): 3948-3953.
- [2] Tillet G, Boutevin B, Ameduri B. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(2): 191-217.
- [3] Wei S Q, Bai Y P, Shao L. A novel approach to graft acrylates onto commercial silicones for release film fabrications by two-step emulsion synthesis[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(8): 2728-2736.
- [4] Duan Y, Huo Y, Duan L. Preparation of acrylic resins modified with epoxy resins and their behaviors as binders of waterborne printing ink on plastic film[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2017: 225-231.
- [5] Hesselmanns L C J, Derksen A J, Goorbergh J A M V D. Polycarbodiimide crosslinkers[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(2): 142-148.
- [6] Zhao J, Zhou T, Zhang J, et al. Synthesis of a waterborne polyurethane-fluorinated emulsion and its hydrophobic properties of coating films[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(49): 19257-19264.
- [7] Mohammed S, Daniels E S, Klein A, et al. Emulsion terpolymerization of dimethyl meta-isopropenyl benzyl isocyanate (TMI) with acrylic monomers: process development and kinetics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 61(6): 911-921.
- [8] Volfova P, Chrastova V, Cernakova L, et al. Properties of polystyrene/poly(butyl acrylate) core/shell polymers modified with N-methylol acrylamide[J]. Macromolecular Symposia, 2001, 170(170): 283-290.
- [9] 吕晶,肖敏,陈水林. N-羟甲基丙烯酸胺在胶乳中作用方式的探析[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2004, 30(2): 51-55.
- [10] Chen Y, Zhang C, Wang Y, et al. Study of self-crosslinking acrylate latex containing fluorine[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(13): 3609-3616.
- [11] 夏宇正, 吴礼鹏, 石淑先, 等. 苯丙乳液聚合中的结构凝胶生成与控制[J]. 涂料工业, 2013, 43(10): 1-6.

收稿日期: 2018-08-02