

有机硅改性丙烯酸酯粘合剂的研制

杨 群¹, 赵振河¹, 崔 进²

(1. 西安工程科技学院, 陕西西安 710048; 2. 陕西科信染化有限公司, 陕西西安 710048)

摘 要: 以八甲基环四硅氧烷(D₄)与含有乙烯基的有机硅烷偶联剂聚合,制得有机硅氧烷乳液,该乳液再与丙烯酸酯单体发生共聚反应,得到有机硅改性丙烯酸酯粘合剂.讨论了各种因素对乳液聚合的影响,应用结果表明:改性丙烯酸酯粘合剂稳定性良好,处理后织物手感柔软、滑爽、无游离甲醛释放,是一种集柔软剂和粘合剂为一体的多功能印染助剂.

关键词: 乳液聚合; 改性; 粘合剂; 丙烯酸酯

中图分类号: TQ433.4*36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004- 0439(2006)05- 0023- 03

Development of silicone-modified acrylic binder

YANG Qun¹, ZHAO Zhen-he¹, Cui Jin²

(1. Xi'an Inst. Eng. Sci. Technol., Xi'an 710048, China; 2. Shaanxi Ke Xin Dye Chemistry CO., LTD., Xi'an 710048, China)

Abstract: Octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) was polymd. with vinyl- contg. silicone coupling agent to give a siloxane emulsion, which was copolymd. with acrylic monomers to give silicone- modified acrylic binder. The effects of the factors affecting the emulsion polymn. were discussed. The application results showed that this binder was a multi- functional text. auxiliary which combined softener and binder performances, had good stability, gave fabrics with soft and smooth hand- feel, and released no free formaldehyde.

Key words: emulsion polymerization; modification; binder; acrylic esters

丙烯酸酯乳液能很好的粘结着色材料(颜料),与织物粘接力强,具有良好的成膜性能,形成的膜柔韧而富有弹性,涂层耐光、耐老化^[1],来源广泛、成本低廉,因而被广泛应用.但丙烯酸酯聚合物一般为链状线形结构,对温度极为敏感,随温度上升会逐渐变软、变粘;温度降到一定限度,又会逐渐变脆,耐候性差.用于染色印花,深色印染耐磨性不好;粘合剂用量多时,手感硬,同时颜料着色不透明,失掉了织物自身的风格.^[2]为了克服这些缺点,人们开始使用改性物质对其进行改性.有机硅聚合物是较早在工业上获得应用的元素高分子,具有良好的介电性、耐高温性、耐候性、耐污染性、憎水性等^[3],用它来改性能够弥补丙烯酸酯聚合物的不足之处.^[4]本研究得到的有机硅改性丙烯酸酯粘合剂是一种集柔软剂和粘合剂为一体的多功能印染助剂.

1 实验

1.1 材料与仪器

织物:98 cm 14.5/14.5 267/248 纯棉平布;药品:八甲基环四硅氧烷(美国道康宁公司),十二烷基苯磺酸钠(中国医药集团上海化学试剂公司),硅烷偶联剂(美国康普敦公司),十二烷基苯磺酸、氨水(25%~28%)、丙烯酸、过硫酸钾、正己烷、丙酮、乙醇(西安化学试剂厂),丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯(北京市旭东化工厂),丙烯酸乙酯(天津市巨能化学有限公司),丙烯酸丁酯(北京益利精细化学品有限公司),涂料翠蓝 FG、无甲醛交联剂 A、去离子水、OP- 10 均为工业级.

仪器:D60- 2F 型电动搅拌器;HHS- 2S 型电热恒温水浴锅;DHG- 9076A 型电热控温鼓风干燥箱;

收稿日期: 2005- 09- 06

作者简介: 杨 群(1981-),女,湖北荆门人,在读硕士,主要从事印染和印染助剂的开发研究.

BP221S型电子天平;TCL-16B型台式离心机;LA-205型织物热定型机;NM-450型实验用小轧车;耐水洗牢度机;Y571B型摩擦牢度测试仪。

1.2 有机硅改性丙烯酸酯粘合剂的合成

1.2.1 聚硅氧烷乳液的制备

将乳化剂十二烷基苯磺酸钠和 OP-10、硅烷偶联剂、去离子水、催化剂十二烷基苯磺酸及 D₄ 按一定配比放入带回流、温度计、搅拌器、滴液漏斗的四口烧瓶中乳化 15 min,然后升温至一定温度,反应一定时间,降温,用 NH₃·H₂O 调节 pH 值至中性,得到带乙烯基的聚硅氧烷乳液。

1.2.2 有机硅改性丙烯酸酯乳液的制备

将 1.2.1 的聚硅氧烷乳液置于带回流、温度计、搅拌器、滴液漏斗的四口烧瓶中,并升温至 70 ℃,加入引发剂过硫酸钾;继续升温至 75 ℃,开始滴加丙烯酸酯单体,滴加完后,追加少量引发剂,升温至 80 ℃,保温 1 h,冷却,过滤,即得改性的丙烯酸酯乳液。

1.3 印花

印花[涂料翠蓝 FG 1%~6%(对色浆质量,下同),粘合剂 30%,增稠剂 4%,无甲醛交联剂 A 3%,水 x%]烘干(100 ℃,3 min) 焙烘(140~150 ℃,3 min) 后处理。

1.4 测试

1.4.1 理化性能^[5]

离心稳定性:取一定量的乳液放入离心机内,转速 3 000 r/min,离心分离 5、10、15、30、60 min,观察记录管内乳液的分层、结膜及试管壁上的各种现象;耐酸稳定性:在 150 mL 烧杯中称取 3 g 乳液,加入 pH 值为 2~3 的硫酸溶液 97 mL,放置 4 h,观察杯内乳液的稳定情况;耐碱稳定性:在 150 mL 烧杯中称取 3 g 乳液,加入 pH 值为 12~13 烧碱溶液 97 mL,放置 4 h,观察杯内乳液的稳定情况;耐电解质稳定性:在 150 mL 烧杯中称取 3 g 乳液,加入 97 mL 2% 的 CaCl₂ 溶液,放置 2 h 和 4 h 后观察杯内乳液的稳定情况;耐热稳定性:在 150 mL 烧杯中取 50 mL 乳液,在温度(40±2) ℃ 的恒温烘箱中恒温 1 周,观察乳液状况,如果在各项测试时不分层、无结块、无漂油现象,则表明乳液相应的理化性能好,乳液稳定。

1.4.2 单体转化率

准确称取样品约 1 g,在 120 ℃ 恒温烘箱中烘至质量恒定后称质量。用下式计算单体的转化率。

$$\text{转化率} = \frac{Q_1 - A}{Q_0} \times 100\%$$

其中, Q₀ 为每克乳液中单体的质量,由投料量计算; Q₁ 为

每克乳液烘干的固体(液体)质量; A 为每克乳液中因乳化剂、催化剂存在而形成的不挥发物的质量。

1.4.3 应用性能

干、湿摩擦牢度:按 GB/T 3920-1997 进行测试;皂洗牢度:按 GB/T 3921.1-1997 进行测试;柔软性:以 5~10 人一组,对整理后的织物进行闭目触摸。

2 结果与讨论

2.1 聚硅氧烷乳液

2.1.1 乳化剂比对乳液聚合及乳液稳定性的影响

以阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠和非离子表面活性剂 OP-10 按不同比例复配后作为乳化剂,对乳液稳定性的影响见表 1。

表 1 乳化剂比对乳液稳定性的影响

乳化剂质量比 m(阴)/m(非)	凝聚物	乳液稳定性
2:1	少量	差
1:1	无	好
1:2	无	好
1:3	少量	差
1:4	稍多	差

由表 1 可知,阴离子所占比例大,乳液稳定性差。因为阴离子型乳化剂是一种电解质,过量会产生“盐析”,使乳液稳定性下降;非离子型乳化剂占比例过高也会导致乳液稳定性下降,因为非离子型乳化剂过量提高了乳液的粘度,体系流动困难,散热不均,降低了整个反应体系乳液的稳定性。因此,选择 m(阴)/m(非) 为 1:1~1:2。

2.1.2 反应温度和时间对 D₄ 开环聚合反应的影响

温度和时间是乳液聚合反应的 2 个重要因素。为了避免 D₄ 开环反应过程中析出乳化剂或是出现凝胶,聚合反应的温度和时间要控制好。温度要在阴离子乳化剂的三相平衡点和非离子乳化剂的浊点之间。反应温度和时间对 D₄ 开环聚合反应的影响,见表 2。

表 2 反应温度和时间对单体转化率的影响

反应时间/h	单体转化率/(%)			
	55	65	75	85
1	13.2	21.4	26.4	51.1
2	28.1	55.7	64.3	68.5
3	50.7	67.6	70.2	72.6
4	62.2	71.3	74.3	74.8
5	69.7	73.1	73.8	75.2

从表2知,反应时间相同时,温度越高,反应越快,单体转化率越高;但反应越快,生成聚合物的分子质量也就越大,不利于后步的丙烯酸酯聚合反应的稳定性,而且聚合物链上含S太多会影响2种物质的相容性,甚至会发生相分离.反应时间延长,单体转化率增加,但3h后再延长时间对单体转化率的贡献并不大.因此,D₄开环温度为65~75,开环时间为2.5~3h的条件下进行聚合反应较好,获得的乳液外观浅蓝透明,稳定性好.

2.2 有机硅改性丙烯酸酯乳液

2.2.1 丙烯酸酯单体滴加速率对乳液聚合及乳液稳定性的影响

乳液聚合中丙烯酸酯单体的滴加速率会影响乳液聚合反应效果和聚合物的稳定性.取相同用量的丙烯酸酯单体,用滴加时间的长短来控制滴加速度,实验结果如表3所示.

表3 单体滴加时间对乳液聚合及乳液稳定性的影响

滴加时间/min	单体转化率/(%)	凝聚物
30	80.2	大量
45	85.0	较多
60	87.7	较少
90	89.5	无
120	95.3	无

注:单体总量及配比一定.

由表3可以看出,单体滴加速率降低,转化率升高,乳液稳定性也随之提高.因为丙烯酸酯的共聚反应是一个放热反应,滴加速率太快,在反应过程中会出现一个放热高峰,放出的热量很难及时散发,致使反应体系内温度急剧升高,导致“暴聚”,出现大量的凝聚物,转化率降低.因此,控制好单体的滴加速率,才能使反应顺利进行.本实验最终确定单体滴加时间约120min,滴加速率约2~3滴/s.

2.2.2 引发剂用量对改性丙烯酸酯乳液聚合的影响

引发剂用量是影响体系中自由基数目的直接因素,影响聚合反应时间和单体转化率.单体、乳化剂用量和反应条件同2.2.1,改变引发剂用量进行实验,结果如表4所示.

由表4可知,引发剂用量增加,单体转化率增加;当引发剂用量超过一定值后,转化率反而降低.因为引发剂用量加大,体系中自由基增多,聚合反应速率增大,诱导期缩短,反应达到恒速阶段的时间提前,若引发剂用量过大,反应过于剧烈而难以控制,体系中

容易形成凝聚物,使得单体的转化率降低.本实验选择引发剂用量1.2%(对丙烯酸酯单体质量).

表4 引发剂用量对乳液性能的影响

引发剂用量 /(%,对丙烯酸酯单体质量)	单体转化率 /(%)	凝聚物	刺激性气味
0.8	75.3	无	重
1.0	85.1	无	较轻
1.2	94.6	无	轻
1.5	91.2	少量	轻
1.8	87.5	较多	轻

2.3 应用性能

2.3.1 色牢度

由表5可知,改性后比改性前的丙烯酸酯粘合剂对织物的整理效果要好.

表5 未改性粘合剂与改性粘合剂对织物色牢度性能的对比

粘合剂种类	摩擦牢度/级		皂洗牢度/级	
	干摩	湿摩	褪色	沾色
丙烯酸酯乳液	3	3~4	3~4	4~5
改性丙烯酸酯乳液	3~4	4	4	4~5

2.3.2 柔软性

分别用有机硅改性前后的丙烯酸酯粘合剂处理织物,5~10人触摸.经比较,改性丙烯酸酯粘合剂处理后的织物手感柔软滑爽,未改性处理的织物手感粗糙,且织物有厚重感.

3 结论

3.1 采用乳液聚合两步法合成的有机硅改性丙烯酸酯粘合剂,耐酸、耐碱、耐热、离心稳定性好,可与水以任意比互溶,是一种集柔软剂和粘合剂为一体的多功能印染助剂.

3.2 整理织物无甲醛释放,手感柔软、滑爽,各项色牢度达到要求.

参考文献:

- [1] 大森英三(日).丙烯酸酯聚合物[M].北京:化学工业出版社,1989. 125-128.
- [2] 董永春.纺织用粘合剂的研究进展[J].中国胶粘剂,1995,4(5):38-43.
- [3] 晨光化工研究院.有机硅单体及其聚合物[M].北京:化学工业出版社,1986.32-47.
- [4] 阚成友,孔祥正.有机硅改性丙烯酸酯聚合物研究进展[J].高分子材料科学与工程,2000,16(4):1-4.
- [5] 陈丽琼,刘杰,李玮,等.反应性乳化剂对有机硅-丙烯酸酯乳液共聚合的影响[J].应用化学,2003(3):284-286.