

文章编号 1000-5013(2002)01-032-04

亲水涂料用丙烯酸/丙烯酰胺树脂的制备

蒋婵杰¹ 黄可龙^④ 潘春跃^④(¹ 华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011; ^④ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要 丙烯酸(AA)/丙烯酰胺(AM)树脂是一种较常见的亲水涂料成膜剂。采用水溶液共聚法, 研究反应时间、反应温度对 AA-AM 共聚反应转化率的影响, 以及单体酸比、中和度对产物亲水性的影响。同时, 研究因第三单体的引入而影响产物的亲水性和耐水性。

关键词 丙烯酸/丙烯酰胺树脂, 亲水涂料, 亲水性, 耐水性, 转化率

中图分类号 TQ 326.06 TQ 325.706 TQ 630.4⁺9

文献标识码 A

亲水涂料主要用于空调热交换器铝翅片的表面涂覆, 以提高翅片表面的亲水性、耐蚀性等。与油漆、建筑涂料等涂层相比, 亲水涂膜要求膜层厚度小、透明且热阻低。铝箔亲水涂膜的亲水性能, 主要决定于亲水树脂的亲水性能。亲水树脂的亲水性, 主要来自于其分子中的亲水基团。常见的亲水基团有羧基、羟基、酰胺基、胺基和醚基等^[1,2]。丙烯酸(AA)与丙烯酰胺(AM)的均聚物与共聚物是一类用途非常广泛的多功能高分子化合物, 是水溶性高分子化合物中应用最为广泛的品种之一。本文介绍一种高亲水树脂的制备及性能测试, 以期作为亲水涂料的主成膜物质。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

丙烯酰胺(AM), AR 级; 丙烯酸(AA), CP 级; 甲基丙烯酸甲酯(MMA), AR 级; K₂S₂O₈, AR 级; KOH, AR 级。超级恒温水浴槽 CS501, 乌氏粘度计, 润湿角测量仪 JJC-2, 真空干燥箱 DZF-1B, FTIR-740 红外光谱仪。

1.2 AA-AM 共聚物及涂膜的制备

1.2.1 AA-AM 共聚物制备 将配有冷凝器、搅拌器、氮气导入管和加料漏的四颈瓶置于超级恒温水浴槽中, 升温至反应温度。在氮气保护及搅拌下, 将定量的反应单体 AA, AM 等和定量的去离子水加入反应器中, 搅拌 30 min。滴加引发剂 K₂S₂O₈ 和还原剂 NaHSO₃ 并开始计时。在氮气保护下进行反应, 一定时间反应结束。以无水乙醇为沉降剂, 将产物沉降并用丙酮洗涤两次, 于真空干燥箱中 40 ℃ 下干燥 48 h。

收稿日期 2001-10-11 作者简介 蒋婵杰(1974-), 女, 助教

基金项目-2中国有色金属总公司科研基金资助项目 onic Publishing House. All rights reserved. <http://www>

1.2.2 转化率的测定 将干燥至恒重的产物称重, 按转化率 $\eta = \text{产物重量} / \text{单体总重量} \times 100\%$ 的式子计算转化率。

1.2.3 底材预处理 将底材铝箔(5 cm × 5 cm)依次经过脱脂液脱脂, 脱脂液温度为 55 ~ 65 , 磷酸盐钝化液钝化处理, 钝化温度为 50 , 水洗后待用。

1.2.4 涂膜的制备 称取一定的 AA-AM 共聚物, 配成体积分数为 0.05 的水溶液, 加入 10% 共聚物的水性氨基树脂于圆底烧瓶中。搅拌 30 min 后, 以浸涂方式将该溶液涂覆于处理了的底材上, 在 200 下置于电热干燥箱中烘烤 3 min, 自然冷却至室温。

1.3 聚合物粘均分子量的测定

根据国家标准(GB 12005.1-89, GB/T 12005.10-92), 对聚合物作粘均分子量的测定。其值可通过测量聚合物在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中的特性粘度, 计算得出。

1.4 性能测试

1.4.1 初期亲水角的测试 将涂膜铝箔于 80 下烘烤 5 min, 并在干燥器中冷却至室温。铝箔置于润湿角测量仪上, 在其上空垂直距离 10 cm 处以 $5 \mu\text{L}$ 进样器滴下 $5 \mu\text{L}$ 蒸馏水。实验在 1 min 内完成测试工作。

1.4.2 耐水性测试 将涂膜铝箔试样准确称重, 然后将试样在自来水中浸泡 24 h, 取出干燥恒重后准确称重。根据失重率 $W = (\text{涂膜铝箔重} - \text{浸泡后涂膜铝箔重}) / \text{涂膜铝箔重} \times 100\%$ 的公式计算失重率。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对共聚反应的影响

当 AA, AM 单体摩尔配比为 1 : 1, 引发剂和单体的质量分数分别为 0.05, 0.10, 反应温度为 40 时, 聚合时间(t)对单体转化率(η)的影响, 如图 1 所示。从图可看出, 单体转化率随反应时间的增大而增大。这符合自由基聚合的一般原理。当反应时间大于 4 h 时, 单体转化率提高不了多少。由此可见, 水溶液共聚法制备 AA-AM 共聚物的反应时间以 4 h 为宜。

2.2 反应温度对共聚反应的影响

图 2 所示为单体配比、引发剂用量和单体浓度保持不变, 聚合时间为 4 h, 改变聚合温度

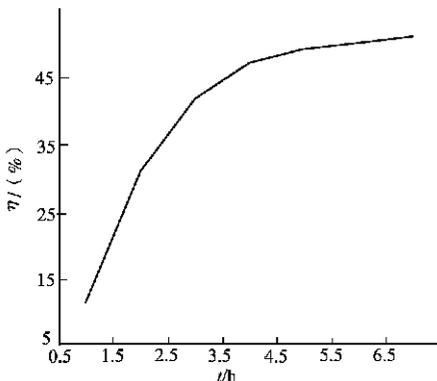


图 1 反应时间与转化率的关系

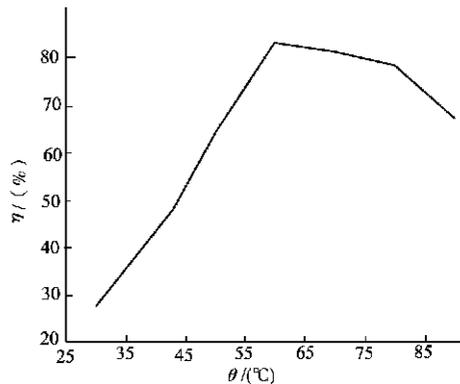


图 2 反应温度对转化率的影响

(θ) 时, 温度对产物转化率(η)的影响结果。从图中可以看出, 反应温度 θ 小于 60 时, 单体的

转化率随温度的增加遭遇增加. 这是因为反应温度增加, 聚合速率加大. 当 θ 大于 60° 时, 产物中出现凝胶, 同时链增长反应的逆反应—解聚反应增加较快, 导致产率下降. 另外, 其共聚物的成膜性下降. 这是因为反应温度升高时, 产物的分子量会降低.

2.3 单体比对产物亲水性的影响

由于两种共聚单体亲水基团的亲水性能有所不同, 因而不同的单体配比 $K(AA/(AA+AM))$ 对共聚产物的亲水性(φ)也有一定的影响(图3). 从图中可以看出, 当 K 小于 0.4 时, 产物亲水性随 AA 的增加而增大. 这是因为 $-CONH_2$ 基团的亲水性小于 $-COOH$ 基团的亲水性^[6]. 因此, 产物的亲水性随 AA 用量的增加而增大. 当 K 等于 0.4 时, 达到其最大值, 此时产物的亲水角为 20° . 随 AA 的增加, 其亲水性开始下降. 这是因为产物长链上的 $-COOH$ 基团影响了分子链的伸展程度, 使得产物成膜后裸露在外的亲水基团降低, 因而产物亲水性降低.

2.4 中和度对共聚产物亲水性影响

共聚反应所用的 $K_2S_2O_8-NaHSO_3$ 引发体系, 属于酸性引发体系. 因此, 本文采用先聚合后中和的方法, 对 AA 进行中和(图4). 中和试剂为 KOH , 单体配比 K 等于 0.4 保持不变. 从图中可以看出, 共聚物随 AA 中和度(D)的增加而增大. 这主要是由于 $-COOK$ 的亲水性远大于 $-COOH$ 的亲水性. 但由于该产物用于铝箔上, 铝为两性金属, 其发生腐蚀的 pH 界限较低, 仅为 9, 因而产物的中和度在 $30\% \sim 40\%$ 为宜.

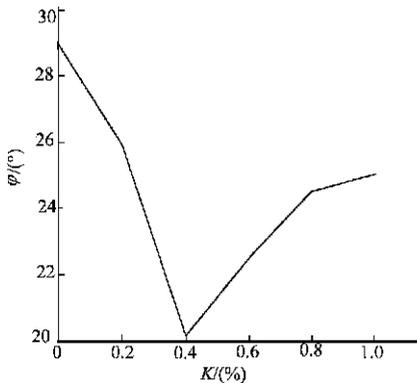


图3 单体比对亲水性的影响

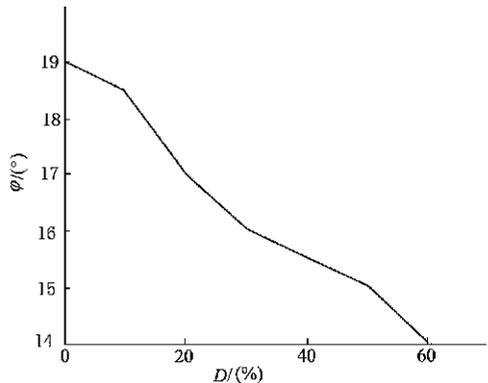


图4 AA 中和度对亲水性的影响

2.5 第三单体对共聚物性能影响

$AA-AM$ 二元共聚物的亲水性和柔韧性好, 抗弯曲性强, 适于做预涂层卷材涂层. 但是, 该共聚物的耐水性较差, 这将影响铝箔涂膜的持续亲水性. 为了改善二元共聚物的耐水性, 保持 K 为 0.4, 引入含酯基的亲水单体. 从图 5, 6 中可以看到, 第三单体 X 的引入大大提高了产物的耐水性(w). 从图 5 中可知, 第三单体的质量分数(m_x) 小于 0.05 时, 共聚物的亲水性基本保持不变; m_x 在 0.03 ~ 0.05 之间时, 共聚物的亲水性略有提高, φ 为 17° . 这是因为三元共聚物长链中引入了亲水性相对较差的酯基, 降低了链上亲水性较强的羧基和酰胺基的密度. 当 m_x 在 0.03 ~ 0.05 时, 酯基穿插在 $AA-AM$ 链中, 由于基团间的协同作用, 其亲水性略有提高. 铝箔亲水膜的耐水性, 主要决定于交联剂的种类和用量. 当 m_x 为 0.05 时, 三元共聚物的耐水性已有较大程度的提高. 因此, 制备亲水涂料用三元共聚物时, 控制 m_x 在 0.03 ~ 0.05 之间.

2.6 分子量对树脂亲水性及亲水性的影响

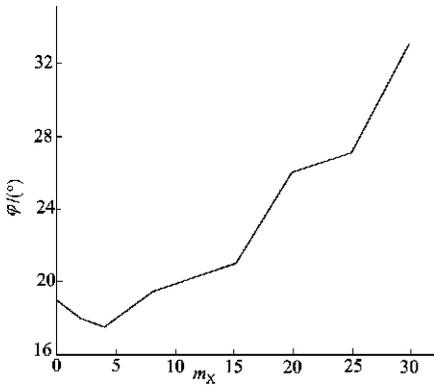


图 5 第三单体用量与亲水性关系

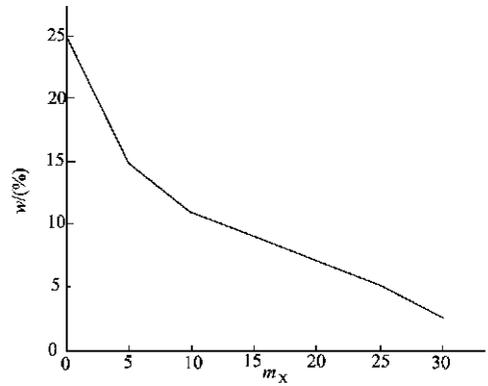


图 6 第三单体用量与耐水性关系

树脂分子量 (M_w) 的大小直接影响到涂膜的成膜性. 分子量过小, 得到的膜会出现缩孔、针眼等现象; 而分子量过大时, 容易出现流挂现象, 这都使膜的成膜性下降. 此外, 树脂分子量的大小反映了聚合物链的长短及可能的结构, 因此树脂分子量对树脂的亲水性 (φ) 和耐水性 (w) 有一定的影响. 图 7 为考察不同反映温度、时间下, 得到不同树脂分子量其聚合物的亲水性.

从图可知, 树脂分子量 (M_w) 在 7 ~ 30 万之间, 该树脂膜的亲水性随分子量的增大而增加. 这主要是由于树脂随着分子量的增加, 膜的成膜性增加. 分子量继续增大时, 分子链过长, 支链增加, 树脂之间容易缠绕. 树脂本身蜷曲, 使裸露在外的有效亲水基团密度降低, 使得树脂亲水性下降. 在同样成膜条件下, 考察了树脂分子量对涂膜的耐水性 (w) 的影响 (图 8). 从图可知, 树脂的分子量在 7 万到 30 万之间时, 涂膜的耐水性随分子量的增大而增大. 这主要是因为分

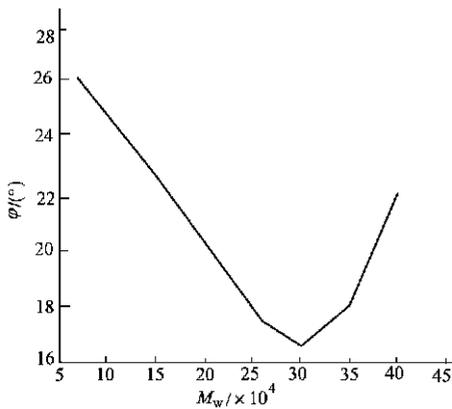


图 7 聚合物分子量对涂膜亲水性的影响

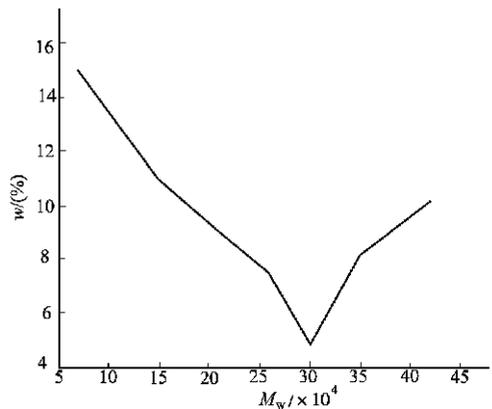


图 8 聚合物分子量对涂膜耐水性的影响

子量增大, 树脂分子链增长, 支链增多, 涂膜的物理交联增加, 因而耐水性增大. 但随着分子量的继续增大, 涂膜的成膜性降低, 表现为涂膜表面出现橘皮、流挂等现象. 另外, 膜的硬度增大, 柔韧性降低, 造成膜与底层之间的附着力降低, 从而造成涂膜耐水性降低. 从图可以看出, 亲水涂料用树脂应控制分子量在 30 万左右为宜.

2.7 三元共聚物的红外光谱解析

三元共聚产物成膜后, 将膜置于 FTIR-740 红外光谱仪上进行扫描, 得到的红外光谱图, 如图 9 所示. 从图可看到, 图中无单体双键的特征峰. 它在波数 (ν) 为 $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了丙

烯酸羧基上 C=O 的特征吸收峰, 在 $3\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了羧基上 -OH 的特征吸收峰, 在 $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 处出现丙烯胺的 -CONH₂ 的特征吸收峰, $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了单体 X 甲基的 C-H 的反对称吸收峰. 该谱图表明, 共聚物为 AA, AM 和 X 的三元共聚物.

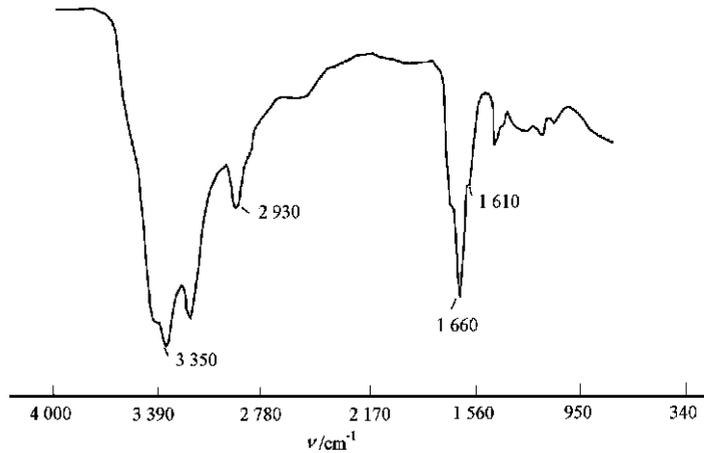


图9 三元共聚物红外光谱图

3 结束结

本文主要研究亲水涂料用丙烯酸系树脂的制备. 其制备条件中, 反应时间为 4 h, 反应温度为 $60\ ^\circ\text{C}$, 单体配比为 0.4, 第三单体用量为 0.03 ~ 0.05. 此时, 树脂的分子量为 30 万左右, 树脂的亲水角为 17° ; 耐水性能较好. 我国对铝箔亲水涂膜的研究相对较落后, 而且国内亲水涂料及空调箔生产线主要依靠进口, 因此有必要加强对亲水涂料的研究.

参 考 文 献

- 1 严瑞宣. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 1 ~ 2
- 2 李国清, 林建明, 林松柏等. 聚丙烯酸系高吸水材料羧基的性能测定[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2000, 21(4): 371 ~ 372
- 3 陈立新. 亲水涂料研究[J]. 涂料工业, 1999, (9): 10 ~ 13

Preparing Hydrophilic Coating by Using Acrylic Acid/ Propenamid Resin

Jinang Chanjie¹ Huang Kelong^④ Pan Chunyue^④

¹ College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou;

^④ College of Chem. & Chem. Eng., Central South China Univ., 410083, Changsha)

Abstract Acrylic acid/propenamid resin is a common hydrophilic coating for film forming. By adopting the method of copolymerization in aqueous solution, a study is devoted to the effect of reaction time and reaction temperature on the conversion rate of copolymerization; and to the effect of monomer proportioning and neutralization value on the hydrophilicity of products; and also to the effect of drawing in the third monomer on the hydrophilicity and water tolerance of products

Keywords AA/AM resin, hydrophilic coating, hydrophilicity, water tolerance, conversion rate