

文章编号: 1674-2869(2018)01-0046-06

蒙脱土改性核壳乳液的制备及其成膜防水性能

陶宇, 李文强, 王善, 代梦琴, 王成, 张春, 朱诗瑶, 余智, 张旗*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要: 以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸为聚合单体, 有机蒙脱土(OMMT)为改性剂, 采用原位插层聚合制备了一系列软核硬壳型核壳乳液, 并研究了OMMT的添加方式及添加量对乳液粒径、凝聚率、固含量、稳定性以及乳液膜的防水性能的影响。结果表明, OMMT的添加量和添加方式对乳液粒径、凝聚率、固含量、稳定性等基本性能影响不大; 当有机蒙脱土被添加在核壳乳液的核层时, 乳液膜的防水性能最佳, 原因是核层的玻璃化温度较低, 层状OMMT在其中分散更好, 增大了水分子扩散的路径; 随着OMMT含量的增加, 乳胶膜防水性能呈现先增长后下降的趋势, 这说明少量OMMT可以分散于膜中提高防水性, 而过量的OMMT易团聚反而降低了乳胶膜的防水性能。

关键词: 有机蒙脱土; 软核硬壳; 原位插层聚合; 防水性

中图分类号: TQ317.4 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.01.008

Preparation of Montmorillonite Modified Core/Shell Emulsions and Its Film Waterproof

TAO Yu, LI Wenqiang, WANG Shan, DAI Mengqin, WANG Cheng, ZHANG Chun,
ZHU Shiyao, YU Zhi, ZHANG Qi*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: A series of soft-core/hard-shell emulsions were synthesized by in-situ intercalative polymerization, using methyl methacrylate, butylcyanoacrylate, and methyl acrylic as monomers and the organic montmorillonite (OMMT) as a modifier. The effects of the adding mode and mass fraction of OMMT on the particle size of emulsion, agglomerate rate, solid content, stability and waterproof of emulsion films were studied. The results show that the adding mode and mass fraction of OMMT have little impact on the particle size of emulsion, agglomerate rate, solid content and stability. The waterproof of emulsion film is best when the OMMT is added in the core layer, because the glass transition temperature of core layer is lower, and the OMMT have good dispersion in soft core and increase the average diffusion distance of water in film. As the mass fraction of organic montmorillonite increasing, the waterproof of emulsion film increases at first and then decreases. This result shows that the small mass fraction of OMMT can be well-dispersed in emulsion and improves the waterproof property of film; however, the large mass fraction of OMMT is inclined to agglomerate in emulsion and reduces the waterproof property.

Keywords: organic montmorillonite; soft-core/hard-shell; in-situ intercalation polymerization; waterproof

收稿日期: 2016-01-14

基金项目: 湖北省教育厅科学研究计划项目(Q20161511); 武汉市科协科技创新智库建设调研课题(WHKX201704); 中国石油科技创新基金研究项目(2015D-5006-0211)

作者简介: 陶宇, 本科生。E-mail: 1623175377@qq.com

*通讯作者: 张旗, 博士, 副教授。E-mail: whzq_2014@163.com

引文格式: 陶宇, 李文强, 王善, 等. 蒙脱土改性核壳乳液的制备及其成膜防水性能[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(1): 46-51.

近年来受到了广泛关注的丙烯酸酯乳液以其诸多的优点广泛地被应用于汽车、建筑、装修等领域^[1]。但当在用作建筑防水材料、聚合物水泥防水涂料、织物防水整理剂和防水黏合剂等领域时,则表现出耐水性差、附着力差、易受潮发霉等缺点^[2]。有机-无机纳米复合材料作为一种新材料^[2-3],因其兼具有机和无机材料的特点,同时还具有两种材料之间耦合产生出的许多优异性能,已经引起了人们的广泛关注,有着广阔的应用前景^[4-6]。蒙脱土是具有纳米片状结构的硅酸盐,具有很大的扩展面积、良好的阻隔性、热稳定性^[7-8]。文献^[9-12]表明利用有机阳离子改性后的蒙脱土与有机物质进行加成聚合所得到的蒙脱土纳米复合材料具有优异的综合性能。但是,目前蒙脱土改性软核硬壳丙烯酸酯乳液的制备与性能还未得到充分研究,本实验尝试把改性的有机蒙脱土(organic montmorillonite, OMMT)添加到核壳型的丙烯酸酯乳液中来改善乳液的上述不良特性。

本文采用丙烯酸酯类的软硬复配单体作为基体进行共聚,在基体中加入OMMT这种层状的硅酸盐对其进行插层复合改性,在壳层聚合时掺入一定量的交联单体甲基丙烯酸,合成出了具有软核硬壳结构的改性乳液,分别讨论了OMMT的添加方式和添加量对核壳乳液基本性能的影响。确定出了OMMT的最佳添加方式和最佳添加量,从而制备得到高防水性的OMMT改性的丙烯酸酯核壳乳液。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

试剂:甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA),化学纯,天津市福晨化学试剂厂;丙烯酸正丁酯(butyl acrylate, BA),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲基丙烯酸(methacrylic acid, MAA),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;钠基蒙脱土(montmorillonite-sodium, MMT-Na),CEC为0.9 mmol/g,浙江丰虹粘土化工有限公司;聚乙二醇辛基苯基醚(octylphenoxypoly ethoxy, OP-10),化学纯,天津市福晨化学试剂厂;十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;过硫酸钾(potassium persulfate, KPS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;碳酸氢钠(sodium bicarbonate, NaHCO_3),化学纯,天津市福晨化学试剂厂;十六烷基三甲基溴化铵(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB),化学纯,

国药集团化学试剂有限公司;氨水(ammonium hydroxide, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),化学纯,天津市福晨化学试剂厂;氩气(argon, Ar)。

仪器:四口烧瓶,滴液漏斗,球形冷凝管,烧杯,电子天平, JEM-1010型透射电镜,集热式恒温加热磁力搅拌器,循环水式多用真空泵,强力电动搅拌器, JC2000A型接触角测量仪,电热鼓风干燥箱,离心机等。

1.2 OMMT的制备

取一定量的蒙脱土和去离子水加入四口烧瓶中,充分搅拌,水浴升温至80℃,保温约30 min,向其缓慢滴加一定量的表面活性剂CTAB,继续搅拌反应8 h,冷却,将产物用去离子水洗涤和抽滤,并用 AgNO_3 溶液检测直到无 Br^- ,然后干燥研磨,得到OMMT^[13]。

1.3 核壳乳液的合成

1.3.1 预乳化液的制备 将设计用量的乳化剂溶解到去离子水中,配制成乳化剂水溶液。将乳化剂水溶液按设计量分成3份,在100 mL烧瓶中加入1份乳化液,再加入适量的OMMT,在高速搅拌下慢慢滴加核层单体,室温下充分搅拌混合,预乳化30 min,制得核层单体预乳化液。按照同样步骤,制得壳层单体预乳化液和引发剂水溶液。

1.3.2 种子乳液的制备 在装有搅拌桨(接中间)、冷凝管、滴液漏斗的四口烧瓶中,通Ar气排除空气,加入缓冲剂水溶液边搅拌边依次滴加1/2体积的核预乳化液和1/3体积的引发剂水溶液。滴加完毕升温至75℃,当乳液出现大量蓝光时,保温30 min,得种子乳液。

1.3.3 核层聚合 反应温度保持在75℃不变,同时向种子乳液中滴加剩余的核预乳化液和1/3体积的引发剂水溶液,保持引发剂的滴加速度约为核预乳化液的滴加速度的一半左右。调整搅拌桨转速为中速,控制好让单体和引发剂溶液能在1 h~1.5 h内同时滴完,滴完后升温至80℃,保温30 min,得到核层乳液。

1.3.4 壳层聚合 向核层乳液中加入剩余的引发剂水溶液和壳单体预乳化液,滴加速度同上,在1.5 h内滴完;滴完后升温至85℃,保温30 min,然后自然冷却至40℃,调节体系pH值至7~9,过筛,得到OMMT改性丙烯酸酯核壳乳液。

核层聚合时软硬单体比为5:1,壳层软硬单体比为1:3,核壳层的软硬单体总量比为3:2时,制得核壳乳液性能最佳^[14],通过改变OMMT的添加方式和添加量制得了一系列核壳乳液,其制备示意图如图1所示,其基本成分如表1所示。

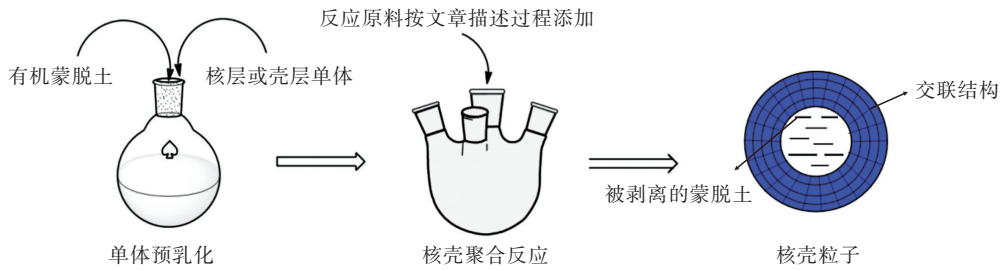


图 1 蒙脱土改性丙烯酸酯核壳乳液制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparing the organic montmorillonite modified core/shell polyacrylate emulsions

表 1 丙烯酸酯核壳乳液配方表

Tab. 1 Formulation of core-shell polyacrylate emulsions

(g)

样品	核层			壳层			
	$m(\text{BA})$	$m(\text{MMA})$	$m(\text{OMMT})$	$m(\text{BA})$	$m(\text{MMA})$	$m(\text{MAA})$	$m(\text{OMMT})$
1	50	10	0	10	30	2.4	0
2	50	10	1	10	30	2.4	0
3	50	10	0.5	10	30	2.4	0.5
4	50	10	0	10	30	2.4	1
5	50	10	0.5	10	30	2.4	0
6	50	10	1.5	10	30	2.4	0
7	50	10	2	10	30	2.4	0
8	50	10	3	10	30	2.4	0

1.4 凝聚率的测定

将所得乳液过孔径为 0.074 mm 的筛网, 收集所有凝聚物, 用二次水洗净后干燥至恒重, 称量其质量, 记为 m ; 所用单体质量之和为 m_0 , 然后按式(1)计算凝聚率。

$$V = \frac{m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.5 乳液固含量的测定

称量表面皿质量, 记为 m_0' ; 取适量的乳液于表面皿中, 称量, 其质量记为 m_1' ; 将其在 80 °C 恒温干燥箱中干燥至恒重, 称量, 其质量记为 m_2' , 然后按式(2)计算固含量。

$$S = \frac{m_2' - m_0'}{m_1' - m_0'} \times 100\% \quad (2)$$

1.6 钙离子稳定性

取 10 g 乳液于试管中, 加入 5 g 质量分数为 5% 的 CaCl_2 水溶液, 摇匀, 静止 24 h, 观察乳液是否分层, 出现絮凝物。如不分层, 无絮凝则表示 Ca^{2+} 稳定性好; 若有絮凝物产生, 将絮凝物过孔径为 0.074 mm 的筛网、干燥, 测量其质量, 质量越大, 表示 Ca^{2+} 稳定性越差。

1.7 机械稳定性的测定

取约 2 mL 乳液于 7 mL 离心管中, 加入 3 mL

二次水稀释, 在离心机中以 4 000 r/min 离心 30 min, 观察乳液是否分层、漂油、沉淀。若无分层、漂油、沉淀出现, 则机械稳定性合格; 若有沉淀出现, 将沉淀过孔径为 0.074 mm 的筛网, 干燥, 测量沉淀质量。质量越大, 表示其机械稳定性越差。

1.8 核壳结构的透射电镜实验

将丙烯酸酯聚合物乳液稀释后滴至覆膜铜网上, 进行染色, 自然干燥后用 JEM-1010 型透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 观察粒子形态并拍照。

1.9 粒径分布测试

将丙烯酸酯核壳乳液稀释到一定的浓度, 使用 Malvern Zetasizer Nano Series Nano-ZS 进行粒径分布的测试。

1.10 涂膜接触角的测定

将 1 mL 左右的乳液滴在玻璃板上, 室温 25 °C 左右自然流平成膜, 采用 JC2000A 型静滴接触角/接口张力测量仪测定乳液涂膜接触角。

1.11 吸水率的测定

将乳液均匀涂布在玻璃板上, 室温自然成膜, 在烘箱内 30 °C 烘 0.5 h 后将膜小心取下, 准确称膜的干重 m_1 , 浸水 24 h 后, 用滤纸快速吸掉表面的水分, 称量得 m_2 , 然后按式(3)计算吸水率。

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 胶体粒子形态的表征

图2是核层含质量分数1%的OMMT的乳胶粒子TEM图,从图2中可以看出,乳液粒径大小在120 nm左右,且粒径较均匀,粒子内层光亮部位为核层,外层较暗的为壳层,表明实验合成的乳胶粒子具有核壳结构。

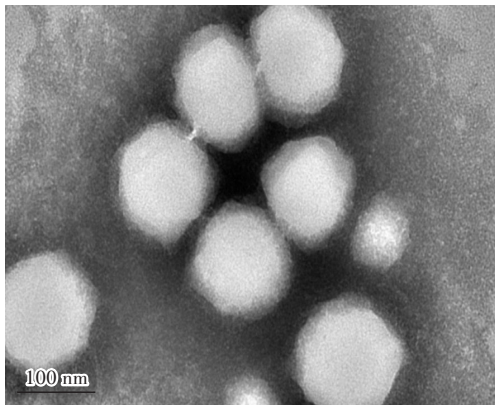


图2 含质量分数1% OMMT丙烯酸酯乳液的TEM图
Fig. 2 TEM image of the latex particles containing mass fraction 1% of OMMT

2.2 粒径分布

核壳乳液的平均粒径及多分散指数如表2所示。由表2可知,不同的OMMT的添加方式对乳液粒径影响不大。随着核层OMMT含量的增加,乳液的粒径逐渐增加,但在OMMT的含量(质量分数)小于3%的条件下,乳液的平均粒径均小于200 nm。乳液的多分散指数在0.046~0.072之间,数值小,说明乳液的粒径分布很窄。

表2 核壳乳液的平均粒径及多分散指数

Tab. 2 Z-average diameter and polydispersity index values of core-shell emulsions

OMMT的加入方式	加入OMMT的质量分数/%	平均粒径/nm	多分散性系数
核层	0	114.8	0.066
核层	1	128.3	0.067
核层	1.5	143.0	0.051
核层	2	176.7	0.052
核层	3	188.3	0.058
壳层	1	142.3	0.046
核层和壳层各一半	1	133.8	0.072

2.3 OMMT的添加方式对乳液性能的影响

2.3.1 OMMT的添加方式对乳液基本性能的影响
制备OMMT/核壳丙烯酸酯纳米复合材料时,OMMT的添加方式有多种,为了研究OMMT的添加方式对乳液基本性能的影响,确定最佳的添加方式,做了一系列实验,其结果如表3所示。

表3 OMMT添加方式对乳液基本性能的影响
Tab. 3 Influence of adding mode of OMMT on the basic performances of emulsion

OMMT添加方式	凝聚率/ %	固含量/ %	钙离子 稳定性	机械稳定性/ g
核层添加1% OMMT	3.8	40.5	stable	0.033
核层、壳层各添加0.5% 的OMMT	2.8	41.7	stable	0.060
壳层添加1% OMMT	1.6	37.4	stable	0.038

由表3可知,以不同的添加方式添加OMMT时,乳液的凝聚率在1.6%~3.8%之间,对乳液的成功合成影响不大;在固含量方面,3种添加方式固含量都稳定在40%左右;乳液测量Ca²⁺稳定性后,不同添加方式的乳液均不分层,无絮凝。在测量乳液机械稳定性的实验中,核壳同时添加OMMT时,沉淀质量最大,乳液最不稳,原因可能是在核壳层同时添加OMMT时破坏了乳液粒子的核壳结构。仅在核层或壳层添加时沉淀重量相差不大,表明这两种添加方式的乳液的机械稳定性较好。

2.3.2 OMMT的添加方式对涂膜耐水性的影响
图3(a)、图3(b)为OMMT的添加方式对乳液膜吸水率和接触角的影响。由图3(a)可知,当在核层添加质量分数1%的OMMT,乳液膜的吸水率最小,为6.99%,未添加OMMT的乳液膜的吸水率最大。可能的原因是核层的玻璃化温度较低,链段容易运动,层状OMMT在其中的分散更好,增大了水分子扩散的路径;而当OMMT添加在壳层或是核壳层均添加时,在一定程度上破坏了软核硬壳结构和外层的交联结构,从而导致防水性能不如添加在核层的方式。这个结果反应的规律与涂膜接触角实验一致,如图3(b)所示。由图3(b)可知,核层添加OMMT的方式使得乳胶膜的接触角最大,壳层添加的方式次之,核壳同时添加时接触角最小。

综合所有乳液性能的测试结果可以得出,在保证乳液稳定性的前提下,在核层添加OMMT的方式涂膜防水性能最佳。

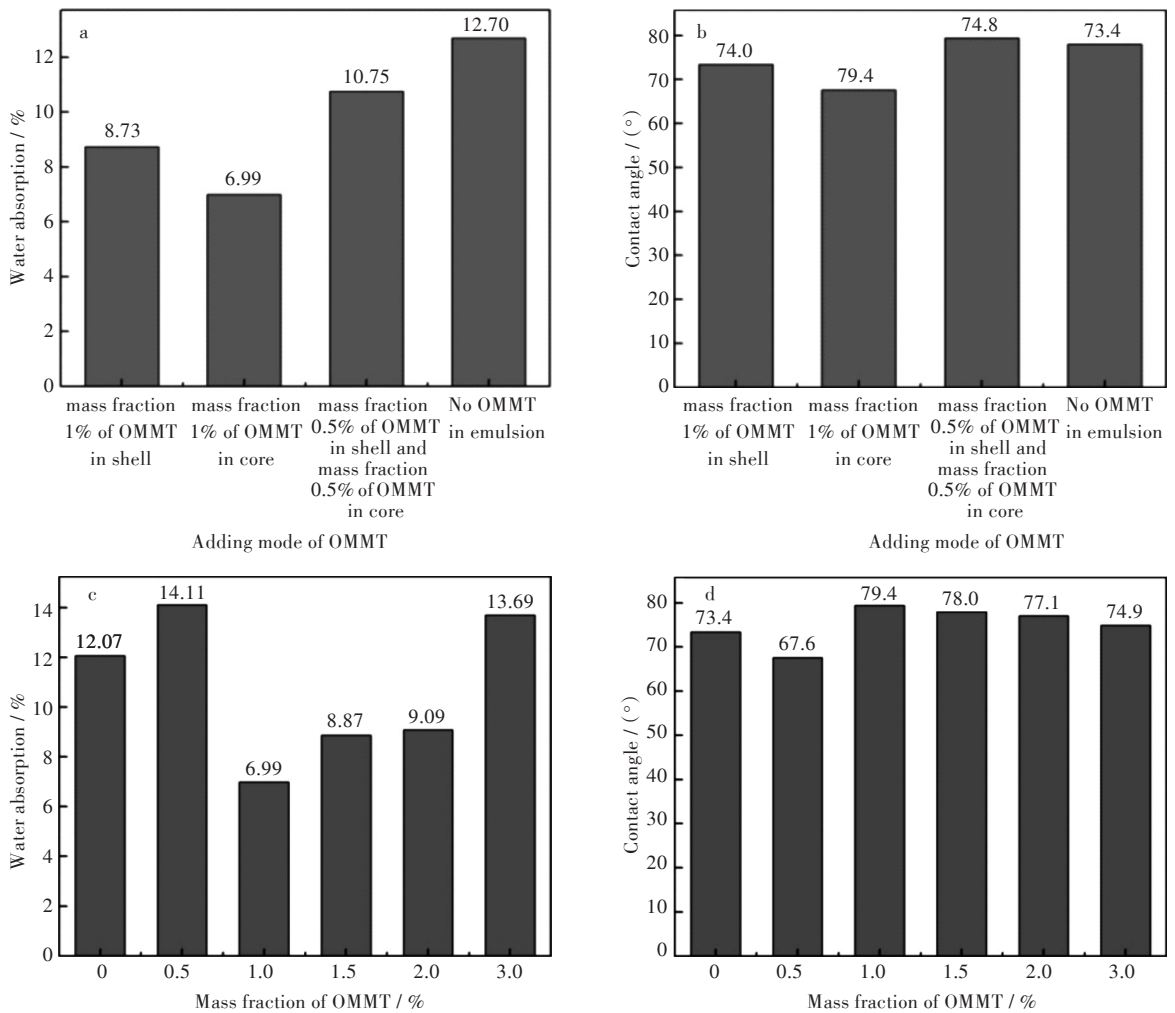


图3 OMMT的添加方式和含量对乳液膜的(a),(c)吸水率和(b),(d)接触角的影响

Fig. 3 Influences of the adding mode and content of OMMT on (a),(c)water absorption and (b),(d)contact angle

2.4 OMMT的添加量对乳液性能的影响

2.4.1 OMMT的添加量对乳液基本性能的影响

本实验在确定OMMT的添加方式为核层的条件下,改变OMMT的添加量得到了一系列数据,如表4所示。从表4可以看到,乳液的凝聚率波动范围在2%~4%之间,固含量基本保持在40%~43%之间。凝聚率和固含量都在可控范围之内,说明OMMT的不同添加量对乳液的合成过程影响不大。 Ca^{2+} 稳定性实验中,当核层OMMT的含量变化时,乳液均无絮凝物出现且不分层的现象,这说明合成的乳液具有好的 Ca^{2+} 稳定性,OMMT的含量对乳液 Ca^{2+} 稳定性的影响较小。机械稳定性实验结果如表4所示。随着核层OMMT含量的增加,经离心后乳液中沉淀的质量不断增大,说明随着核层OMMT含量的增加,乳液的机械稳定性逐渐变差。尤其是在当核层OMMT含量超过2%后,沉淀质量的增加趋势明显变大,机械稳定性下降明显。原因可能是当OMMT的含量增多时,OMMT

与纳米复合材料中高分子链的缠绕程度增大,导致胶体粒子体系黏性增大^[2],所以乳液机械稳定性随着OMMT的添加量有所下降。

表4 OMMT添加量对基本乳液性能的影响

Tab. 4 Influence of mass fraction of OMMT on the basic performances of emulsion

OMMT的 质量分数 / %	凝聚率 / %	固含量 / %	钙离子稳定性	机械稳定性 / g
0	2.1	42.4	stable	0.006
0.5	3.6	42.5	stable	0.018
1	3.8	40.5	stable	0.033
1.5	2.7	42.1	stable	0.056
2	2.2	42.8	stable	0.076
3	2.3	41.1	stable	0.200

2.4.2 OMMT的添加量对涂膜耐水性的影响 图3(c)和图3(d)为OMMT含量对乳液涂膜吸水率和接触角的影响测试结果。如图3(c)所示,在改变

OMMT的添加量时,乳液膜吸水率随着OMMT含量的增加大致呈现先减小后增大的趋势;当OMMT的含量为1%(质量分数)时其吸水率最小,为6.99%。原因可能是当适量的OMMT被加入到核壳乳液中时,平行排列的层状蒙脱土在乳胶粒子中分散很好形成屏障效应,增大了水分子扩散的路径,从而增强了其防水性能^[15-16]。其原理示意图如图4所示。而当OMMT含量较多时,过量的OMMT易团聚反而破坏了层状蒙脱土在乳胶粒子中的均匀分散,降低了乳胶膜的防水性能。通过测量不同OMMT添加量时乳液涂膜的接触角大小,如图3(d)所示,发现乳液膜接触角随着OMMT含量的增加大致呈现先增大后减小的趋势;当OMMT的含量为1%时其接触角最大,其原因可能是当适量(含量为1%时)的OMMT被加入到核壳乳液中时,平行排列的层状OMMT在乳胶粒子中分散很好形成屏障效应,增大了水分子扩散的路径,从而增强了其薄膜的疏水性。而过量的OMMT又会产生聚集而破坏这种均匀分散产生的屏蔽作用,使疏水性降低。

综上所述,OMMT的添加量为1%时涂膜的基本性能与涂膜防水性最佳。

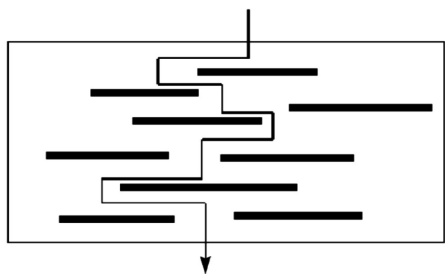


图4 层状OMMT对水分子阻隔的示意图

Fig. 4 Schematic diagram of barrier effect of layered OMMT

3 结语

采用单体预乳化和种子乳液聚合的工艺,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸正丁(BA)为复配单体,以甲基丙烯酸(MAA)为交联单体,在制备过程中加入自制OMMT,通过插层聚合制得一系列有机-无机丙烯酸酯软核硬壳杂化乳液。透射电镜的图像证明核壳结构的有机-无机杂化丙烯酸酯乳液被成功制备。在丙烯酸酯核壳乳液聚合过程中,通过加入改性的OMMT,在不影响其他性能的前提下,有效地提高了乳胶膜的耐水性能,同时确定OMMT的最佳添加方式为核层聚合时添加,加入量为1%的质量分数时所得乳液的成膜物防水

性最佳。

参考文献:

- [1] 何佳杰,向贤伟.蒙脱土改性丙烯酸乳液的制备及性能表征[J].涂料工业,2012,42(8):14-17.
- [2] 刘攀,王攀,高志农,等.新型苯丙/有机蒙脱土复合乳液的制备及其在防火涂料中的应用[J].武汉大学学报(理学版),2016,62(1):25-30.
- [3] 王凌,李斌,杜新胜,等.改性丙烯酸酯乳液的研究进展[J].化工中间体,2010,6(11):1-5.
- [4] 杨志,刘文岩,张宝青,等.有机/无机纳米复合材料的研究进展[J].机械制造,2015,53(11):58-61.
- [5] 曾平.有机蒙脱土改性水性环氧树脂乳液的制备及性能研究[D].镇江:江苏科技大学,2013.
- [6] 甄卫军,马小惠,袁龙飞,等.PLA/OMMT纳米插层复合材料的合成、表征及降解性研究[J].中国塑料,2008,22(9):29-33.
- [7] 张佳佳,张晓朦,李姜,等.聚丙烯/蒙脱土和聚丙烯/石墨烯交替多层材料的结构与气体阻隔性能[J].高分子材料科学与工程,2017,33(9):35-38.
- [8] 官同华,瞿雄伟,李秀错,等.乳液法聚甲基丙烯酸甲酯/蒙脱土纳米复合材料的合成与表征[J].中国塑料,2001,15(11):15-19.
- [9] 史铁钧,吴德峰,王华林,等.两步法制备剥离型聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料(I)制备、表征及力学性能[J].化工学报,2004,55(2):259-263.
- [10] 谢友利,张猛,周永红.蒙脱土的有机改性研究进展[J].化工进展,2012,31(4):844-851.
- [11] 吴伟.蒙脱土的改性及其应用研究[D].贵阳:贵州师范大学,2016.
- [12] ALVESA J L, ROSA P D T V E, MORALES A R. Evaluation of organic modification of montmorillonite with ionic and nonionic surfactants [J]. Applied Clay Science, 2017, 150: 23-33.
- [13] 白延兵,岳林林,郭莉,等.有机改性蒙脱土的制备及其吸附性能的研究[J].延安大学学报(自然科学版),2013,32(4):50-54.
- [14] 黄新丽.丙烯酸酯核壳乳液合成与壳层改性及其涂膜性能的研究[D].重庆:重庆大学,2007.
- [15] WANG J B, WANG G J. Influences of montmorillonite on fire protection, water and corrosion resistance of waterborne intumescent fire retardant coating for steel structure [J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 239: 177-184.
- [16] ZHANG Y J, SHAO Y W, ZHANG T, et al. High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys [J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(5): 804-811.