

水分散型聚酰胺树脂乳液的合成及性能表征



DING Hai-yang

丁海阳¹, 夏建陵^{1,2*}, 杨小华¹, 连建伟¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏南京 210042;
2. 中国林科院林产化工研究所南京科技开发总公司, 江苏南京 210042)

摘要: 采用环氧丙烯酸单酯(EAAME)对端羧基聚酰胺树脂(CTPA)进行改性,进而与2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)极性单体进行自由基接枝聚合,中和成盐,制备了水分散型聚酰胺树脂乳液(WPAE)。通过考察目标产物黏度、吸水率、粒径、机械稳定性、表面张力研究了多个因素对WPAE性能的影响,并通过IR对各中间体及目标产物进行了表征。结果表明:当固含量为20%,油酸二聚酸(ODA)和乙二胺(EDA)的物质的量比1.2:1,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和CTPA质量比为2:1时,制备的WPAE黏度14.3 mPa·s(25℃),吸水率60.9%,粒径12.291 μm,表面张力43.6 MN/m,机械稳定性好。

关键词: 聚酰胺树脂乳液;油酸二聚酸;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸

中图分类号:TQ351.4

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2011)02-0031-06

Synthesis and Property of Water-dispersed Polyamide Resin Emulsion

DING Hai-yang¹, XIA Jian-ling^{1,2}, YANG Xiao-hua¹, LIAN Jian-wei¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Materials, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Nanjing Science Technology Development Corporation, Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China)

Abstract: Carboxyl-terminated polyamide(CTPA) was modified by the epoxy acrylic acid mono ester(EAAME) and 2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonic acid(AMPS) monomers grafted copolymer. Polyamide resin emulsion was obtained by means of salt-formation from neutralization. The structure of the intermediates and the target product were characterized by FT-IR. Some of factors on the properties of polyamide resin emulsion such as viscosity, water adsorptions, particle size, stability and surface tension were investigated. The results showed that the objective materials were successfully synthesized. When the solid content was 20%, the molar ratio of ODA to EDA 1.2:1, the mass ratio of AMPS to CTPA 2:1, the viscosity, water absorption ratio, particle size and surface tension of the polyamide resin were 14.3 mPa·s(25℃), 60.9%, 12.291 μm, and 43.6 MN/m respectively, showing good optimal properties.

Key words: polyamide resin emulsion; dimeric oleic acid; 2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonic acid

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)是一种多功能的水溶性阴离子性单体,含有强阴离子性、水溶性的磺酸基团,使其具有很强的亲水性;活泼的碳碳双键使其易与各种烯基类单体发生聚合、加成反应。这些性质使得AMPS在油田化学、纺织、废水处理、日化、塑料、印染、涂料、皮革、造纸等方面具有广泛的应用。本研究制备了一种带有末端双键的聚酰胺树脂,并利用这类聚酰胺树脂在过氧化苯甲酰(BPO)作用下经AMPS接枝聚合改性,再用多胺类化合物中和并乳化,即得水分散型聚酰胺树脂乳液。探讨了多个因素对水性聚酰胺树脂乳液(WPAE)的黏度、吸水率、粒径、机械稳定性和表面张力等性能

收稿日期:2010-08-01

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划资助(2007BAD41B06);中国林科院林业新技术所中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAFINT2008C06)

作者简介:丁海阳(1984-),男,山东潍坊人,硕士,从事天然资源化学利用研究

*通讯作者:夏建陵,女,研究员,从事天然资源化学利用研究、环氧固化剂的研究与开发;E-mail:xiajianling@126.com.

的影响,确定了最佳合成条件^[1]。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

油酸二聚酸(ODA,二聚体质量分数95%,酸值190~200 mg/g,黏度8 000 mPa·s(25℃);乙二醇二缩水甘油醚(环氧-669);2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS);过氧化苯甲酰(BPO)、乙二胺(EDA)、丙烯酸(AA)、乙醇胺、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯。

Magna-IR550型FT-IR傅里叶变换红外光谱仪,美国Nicolet公司;Waters1515型凝胶渗透色谱(GPC),美国Waters公司;NDJ-1型粘度计;Mastersizer 2000纳米粒度分析粒径仪,英国Malvern公司;TDZ4-WS低速台式离心机;BZY-1型表面张力仪。

1.2 水性聚酰胺的合成

1.2.1 端羧基聚酰胺树脂(CTPA)的制备 在装有搅拌器、冷凝管和温度计的500 mL四口烧瓶中,依次加入71.2 g ODA、6 g EDA,缓慢搅拌加热到120℃,保温1 h后再缓慢升温到220℃,严格控制反应温度,2.5 h后,降温即得CTPA。

1.2.2 环氧丙烯酸单酯(EAAME)的制备 在装有搅拌器、冷凝管和温度计的500 mL四口烧瓶中,加入31.2 g 环氧-669、7.2 g AA、对苯二酚和适量催化剂,搅拌加热至110℃,保温反应3 h后,即得EAAME。

1.2.3 末端双键聚酰胺树脂(TDBPA)的制备 在装有搅拌器、冷凝管和温度计的500 mL四口烧瓶中,加入10.0 g CTPA、1.2 g EAAME、对苯二酚和适量催化剂,搅拌加热至110℃,保温反应3 h后,即得TDBPA。

1.2.4 水性聚酰胺树脂乳液(WPAE)的制备 将1.2.3节反应体系降温到100℃,加入适量BPO,然后滴加20.0 g AMPS的DMF溶液,约1 h滴加完毕并保温1.5 h,再加入剩余BPO,继续反应1.5 h。降温到80℃,加入乙醇胺和蒸馏水的混合物在高速搅拌下中和成盐,使其固含量约20%,在80℃下保温1 h,即得WPAE。

1.3 分析与测试

1.3.1 酸值的测定 参见GB 6365-1986。

1.3.2 红外分析(IR) 采用KBr片涂膜法,在Magna-IR550型FT-IR光谱仪上分析。

1.3.3 凝胶渗透色谱(GPC) 样品用四氢呋喃(THF)溶解后过滤,流动相用色谱级THF,流量1 mL/min,色谱柱温度35℃,相对分子质量500~5 000。

1.3.4 黏度测定 将水分散型聚酰胺树脂(WPA)乳液配成统一固含量,在室温下用NDJ-1型粘度计测定其黏度。

1.3.5 粒径及分布 将合成的乳液稀释到一定浓度,在室温下用Mastersizer 2000纳米粒度分析仪上测定。

1.3.6 机械稳定性测定 将水分散型聚酰胺树脂乳液(WPAE)倒入离心管内,于3 000 r/min转速下在离心机内高速旋转,记下出现沉淀的时间。若大于15 min,则证明稳定性好,反之则稳定性不好。

1.3.7 表面张力的测定 采用全自动表面张力仪(BZY-1)进行测试。

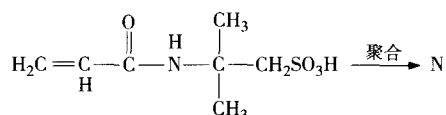
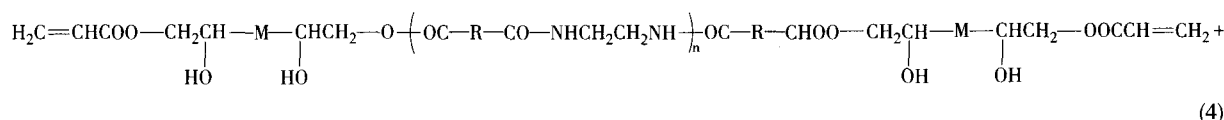
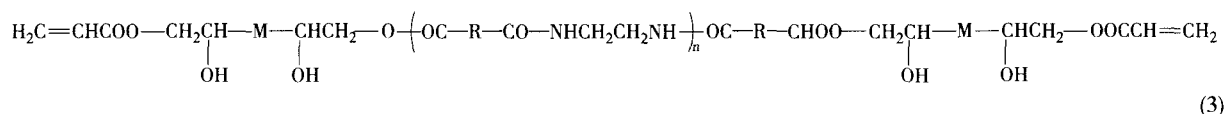
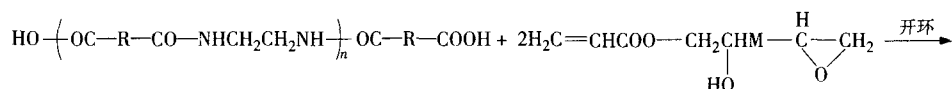
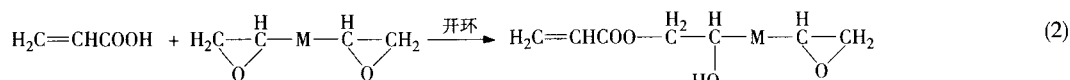
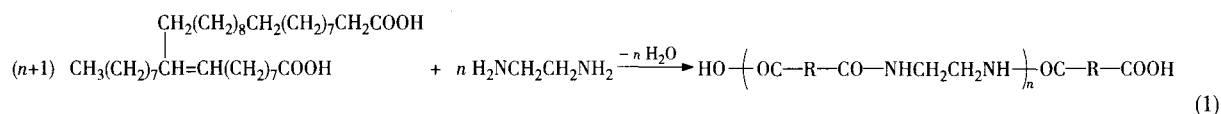
1.3.8 吸水率的测定 将固含量20%的树脂乳液均匀涂布在马口铁板上,在室温放置7 d,称质量(m_0),然后常温下浸入纯净水中,24 h后取出,用滤纸吸干表面水分,称质量(m_1)。计算膜的吸水率(w): $w = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\%$ 。

2 结果与分析

2.1 WPAE的合成原理

WPAE的合成反应历程包括CTPA的合成(缩聚,见式(1))、EAAME的合成(开环加成,见式

(2)、TDBPA 的合成(开环加成,见式(3))、WPAE 的合成(聚合,见式(4))。



式中:R—二元酸主体;M—乙二醇二缩水甘油醚(环氧-669)主体;N—聚合物。

2.2 WPAE 的红外光谱表征

WPAE 合成过程中,各中间体与目标产物的红外光谱图见图 1。

图 1(a) 中 3461 cm^{-1} 是环氧开环产生的羟基吸收峰, 1634 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰, 1727 cm^{-1} 出现了酯羰基的特征吸收峰,说明环氧基被打开了发生了加成反应。图 1(b) 中 1250 和 830 cm^{-1} 处环氧基的特征吸收峰消失,而 3289 cm^{-1} 附近的羟基吸收峰明显,同时在 1637 和 1458 cm^{-1} 附近出现了 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰, 1726 cm^{-1} 附近出现了酯羰基的特征吸收峰,这些证明了 CTPA 与环氧丙烯酸单酯之间的确发生了反应。图 1(c) 中 1307 和 1197 cm^{-1} 处对应了磺酸基团中 $\text{S}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收,而 1637 和 1458 cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰消失,证明了 TDBPA 与 AMPS 发生了聚合反应。

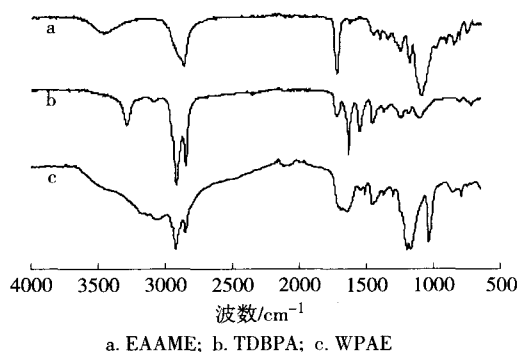


图 1 各中间体与目标产物的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of intermediates and the target product

2.3 ODA 和 EDA 物质的量之比 (ODA/EDA) 对 WPAE 性能的影响

2.3.1 对 WPAE 相对分子质量 (M_r)、吸水率和稳定性的影响 在 CTPA 和 AMPS 质量比 (CTPA/AMPS) 为 1:3 和第 (2)~(4) 步反应条件不变的情况下,改变第 (1) 步反应中 ODA/EDA, 探讨其对 WPAE M_r 、吸水率和稳定性的影响,结果见表 1。

从表 1 可以看出:随着 ODA/EDA 的增大,CTPA 数均相对分子质量 (M_n) 逐渐减小,吸水率增大,机械稳定性增强。这是因为疏水链段 CTPA 逐渐减小,且磺酸基有很强的亲水性和极性,容易与水形成氢键而发生溶胀,导致耐水性变差;聚酰胺树脂分子亲水性增强,溶剂化作用和立体稳定作用增强;乳液粒径减小,在离心场中受力较小,机械稳定性增强^[2-4]。

表1 ODA/EDA对WPAE性能的影响
Table 1 Influence of ODA/EDA molar ratio on performance of WPAE

$n(\text{ODA}) : n(\text{EDA})$	CTPA 相对分子质量 M_n	吸水率/% water absorption	稳定性 stability
1.1:1	7453	60.9	<15 min
1.2:1	6321	82.6	>15 min
1.3:1	5573	101.4	>15 min
1.4:1	4320	108.9	>15 min

2.3.2 对WPAE黏度的影响 在CTPA/AMPS质量比为1:3和第(2)~(4)步反应条件不变的情况下,改变第(1)步反应中ODA/EDA,探讨其对WPAE黏度的影响,结果见图2(a)。

从图2(a)可以看出:随着ODA/EDA增大,黏度先减小后增大。这是因为ODA/EDA对黏度的影响主要体现在两个方面:一方面,CTPA本身黏度随 M_n 的减小而减小。另一方面,随着ODA/EDA的增大,分子亲水性增强,乳液粒径减小,粒子数目增多,粒子总比表面积增大,吸附在粒子表面的水化层体积也随之增大,体系自由体积减小,颗粒之间距离减小;双电层的电凝滞效应增强,粒子流体动力学体积增加,则表现为黏度增大;总的效果是使乳液的黏度先减小后增大^[4]。

2.3.3 对WPAE表面张力的影响 在CTPA/AMPS为1:3和第(2)~(4)步反应条件不变的情况下,分别对ODA/EDA为1.1:1、1.2:1、1.3:1、1.4:1的WPAE进行表面张力测试,结果如图2(b)。

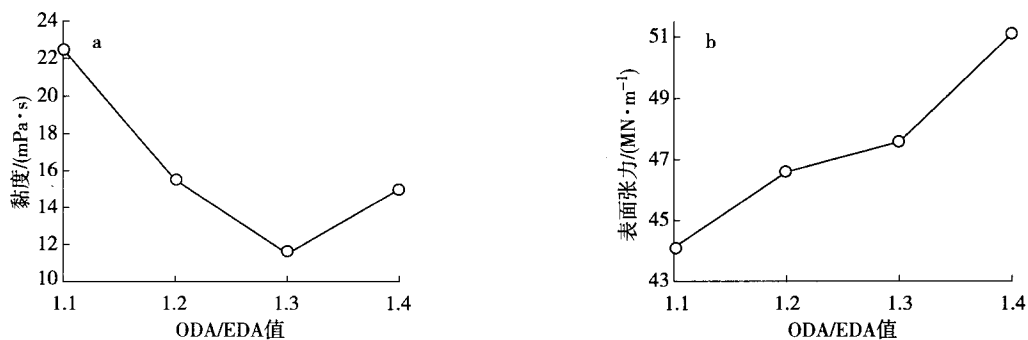


图2 ODA/EDA物质的量之比对乳液(WPAE)黏度(a)和表面张力(b)的影响

Fig.2 Influences of ODA/EDA molar ratio on viscosity(a) and surface tension(b) of WPAE

从图2(b)可以看出:随着ODA/EDA增大,WPAE的表面张力逐渐增大。这是因为一方面,ODA/EDA增大,聚酰胺树脂(PA) M_n 减小,疏水链段缩短,产生正吸附的能力下降,从而降低水表面张力的能力下降;另一方面,亲水磺酸基和疏水脂肪链的物质的量之比增大,使聚酰胺分子的两亲性更加明显,从而使整个聚酰胺水乳液的表面张力逐渐增大^[5]。

2.3.4 对WPAE粒径的影响 通常乳液体系中,悬浮粒子的粒径越小,乳液稳定性越高。所以研究乳液粒径是很必要的工作。在CTPA/AMPS质量比为1:3和第(2)~(4)步反应条件不变的情况下,ODA/EDA物质的量比对乳液粒径(以下所指粒径均为乳液的平均粒径)的影响如表2所示。

从表2可以看出,随着ODA/EDA增大,乳液粒径先减小后增大。这是因为ODA/EDA增大,CTPA数均相对分子质量逐渐减小,疏水链段缩短,分子亲水性增强,粒径减小;后来粒径又逐渐增大,可能是AMPS自身聚合为均聚物造成的^[6-8]。

综合考虑ODA/EDA物质的量比对WPAE黏度、吸水率、机械稳定性、表面张力和粒径的影响,本实验选取ODA/EDA物质的量比为1.2:1。

表2 ODA/EDA对WPAE粒径的影响
Table 2 Influence of ODA/EDA molar ratio on particle size of WPAE

$n(\text{ODA}) : n(\text{EDA})$	粒径/ μm particle size
1.1:1	28.010
1.2:1	0.215
1.3:1	0.223
1.4:1	22.350

2.4 AMPS/CTPA对WPAE性能的影响

2.4.1 对耐水性、稳定性的影响 AMPS是带有强极性磺酸基的水溶性物质,具有较强的亲水性,作为反应单体,其用量必然对WPAE的性能有较大的影响。在ODA/EDA为1.2:1和第(1)、(3)、(4)步反应条件不变的情况下,探讨AMPS/CTPA对乳液吸水率、机械稳定性等性能的影响,结果见表3。

由表3可知:随着AMPS/CTPA增大,吸水率逐渐增大,机械稳定性增强。这是因为离子性基团磺酸基增多,亲水性增大,表现出的极性越强,水易被聚酰胺分子链上的磺酸基吸附和传递导致耐水性下降。亲水性基团磺酸基增多,溶剂化作用和立体稳定作用增强;乳液粒径减小,在离心场中受力较小,机械稳定性增强^[9]。

2.4.2 对黏度的影响 在ODA/EDA为1.2:1和第(1)、(3)、(4)步反应条件不变的情况下,探讨AMPS/CTPA对乳液黏度的影响,结果见图3(a)。

从图3(a)可以看出:随着AMPS/CTPA增大,WPAE的黏度逐渐增大。这是因为亲水性基团磺酸基增多,乳液粒径减小,离子数增多,粒子间平均距离减小导致粒子位移困难,黏度增大;另外,水溶性增加产生水溶胀性使粒子的有效体积增大,导致粒子移动阻力增大,黏度增加^[2,10]。

2.4.3 对表面张力的影响 ODA/EDA为1.2:1和第(1)、(3)、(4)步反应条件不变的情况下,分别对AMPS/CTPA质量比为1:2、1:1、1.5:1、2:1和3:1的WPAE进行表面张力测试,结果如图3(b)。

从图3(b)可以看出:随着AMPS/CTPA增大,WPAE的表面张力逐渐增大。这是因为亲水性基团磺酸基含量增加,聚酰胺树脂分子链上亲水磺酸基和疏水链的物质的量之比增大,整个分子的亲水亲油平衡值(HLB)增大,聚酰胺树脂与水的相容性增大,自然降低水表面张力的能力下降,导致表面张力逐渐增大^[5]。

2.4.4 对粒径的影响 在ODA/EDA物质的量比为1.2:1和第(1)、(3)、(4)步反应条件不变的情况下,分别对AMPS/CTPA质量比为1:2、1:1、1.5:1、2:1和3:1的WPAE进行粒径测试,结果如图3(c)。

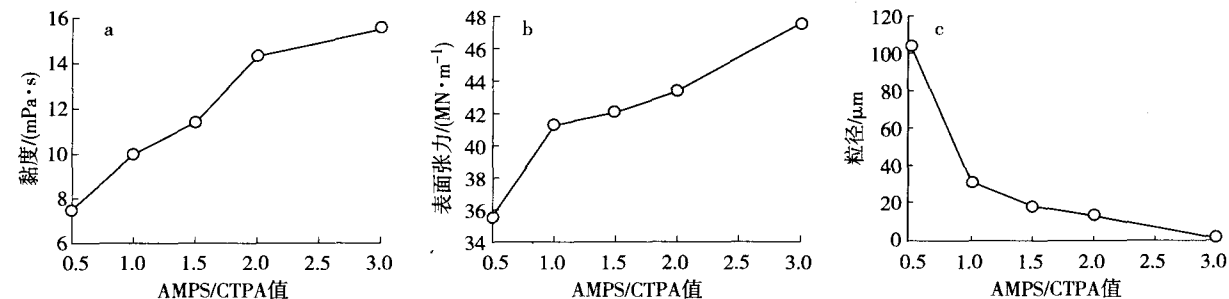


图3 AMPS/CTPA对WPAE黏度(a)、表面张力(b)和粒径(c)的影响

Fig.3 Influences of AMPS/CTPA mass ratio on viscosity(a)、surface tension(b) and particle size(c) of WPAE

从图3(c)可以看出:随着AMPS/CTPA增大,WPAE的粒径逐渐减小。这是因为AMPS用量的增加对乳液粒径的影响有两个方面:一是增加了亲水性基团磺酸基,使粒径减小;二是总双电层厚度增加和粒子流体动力学体积增加,会导致粒径增大。另外亲水性的增加而产生的颗粒水膨胀性也能使粒径明显增大,这种水膨胀性随亲水性的增大而愈渐明显。因此亲水性基团磺酸基含量和粒径的关系是综合因素影响的结果,总的结果是,乳液粒径随磺酸基含量增大而减小,故亲水单体(AMPS)质量分数对WPAE粒径的影响是随AMPS含量的增加粒径呈渐进式减小,粒径由104.295 μm(1:2)减小到0.215 μm(3:1)^[6-8]。

综合考虑AMPS/CTPA对聚酰胺树脂乳液黏度、吸水率、机械稳定性、表面张力和粒径的影响,本实

验选取 AMPS/CTPA 2:1 为宜。

2.5 WPAE 粒子大小及其分布

用 Mastersizer 2000 纳米粒度分析仪粒径仪测定乳液的粒子大小及其分布如图 4。

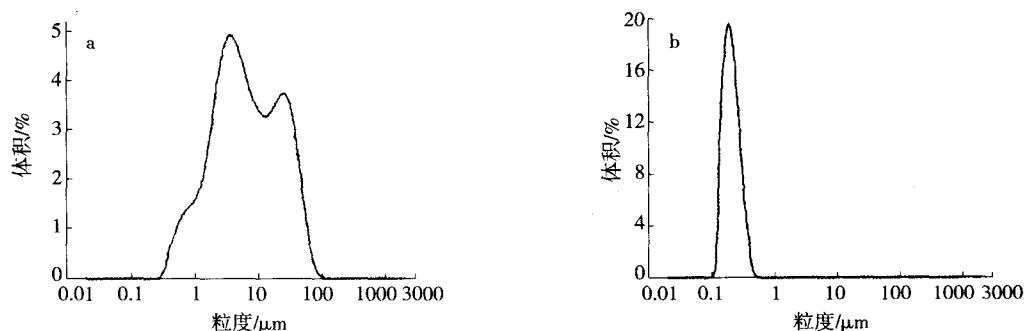


图4 AMPS/CTPA 为 2:1(a) 和 3:1(b) 的粒度分布曲线

Fig. 4 Particle size distribution of AMPS/CTPA mass ratio 2:1 (a) and 3:1 (b)

由图 4 可以看出:随着 AMPS/CTPA 增大,乳液粒径逐渐减小,粒径分布也同时变窄。这是因为 AMPS/CTPA 增大,磺酸基含量增多,亲水性增强,越容易乳化,乳化形成乳胶粒子的过程越快,每个乳胶粒子形成的时间间隔就越小,乳胶粒子也就越均匀,因此粒径较小且分布较窄。

3 结论

3.1 IR 分析结果表明:丙烯酸(AA)与乙二醇二缩水甘油醚(E-669)发生了开环加成,生成了环氧丙烯酸单酯(EAAME);EAAME 与端羧基聚酰胺树脂(CTPA)发生了开环加成,得末端双键聚酰胺树脂(TDBPA);最后 TDBPA 与 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)进行自由基聚合反应,制备了水性聚酰胺树脂乳液(WPAE)。合成反应按设计思路进行。

3.2 在 AMPS 和 CTPA 质量比(AMPS/CTPA)为 3:1 和反应条件不变的条件下,通过改变 ODA 和 EDA 物质的量之比(ODA/EDA),使得 WPAE 在黏度、吸水率、稳定性、表面张力和粒径等性能有显著变化,当 ODA/EDA 比为 1.2:1 时,黏度 15.5 mPa·s(25℃),吸水率 82.6%,表面张力 46.6 MN/m,粒径 0.215 μm,机械稳定性好。

3.3 在 ODA/EDA 比为 1.2:1 和反应条件不变的条件下,通过改变 AMPS/CTPA,使得 WPAE 在黏度、吸水率、稳定性、表面张力和粒径等性能有显著变化,当 AMPS/CTPA 为 2:1 时,黏度 14.3 mPa·s(25℃),吸水率 60.9%,表面张力 43.6 MN/m,粒径 12.291 μm,机械稳定性好。

3.4 纳米粒度分析仪结果均表明:AMPS/CTPA 为 3:1 比为 2:1 的粒子小,且分布较窄。

参考文献:

- [1] 崔小明,赵力. 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的应用[J]. 化学工程师,2000(3):28-29.
- [2] 柯志烽,夏正斌,王国有,等. 复合改性水性聚氨酯乳液的合成及表征[J]. 热固性树脂,2009,24(4):1-5.
- [3] 蒋洪权,宋湛谦,商士斌,等. 聚醚型水性聚氨酯乳液改性及性能研究[J]. 林产化学与工业,2009,29(增刊):40-42.
- [4] 梁永红,李树材,龙丽娟,等. 紫外光固化水性聚氨酯-丙烯酸酯乳液性能的研究[J]. 天津科技大学学报,2009,24(3):23-25.
- [5] 詹媛媛,李莉,李俊梅,等. 脂肪链改性水性聚氨酯表面能的研究[J]. 涂料技术与文摘,2009,30(12):17-19.
- [6] 廖兵,从广民,黄玉慧. 影响聚苯乙烯离聚体水基微乳液颗粒大小和稳定性的因素[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(5):163-165.
- [7] 马云,陈琨,辛秀兰. 苯丙乳液胶粒粒径和涂膜吸水率的影响因素[J]. 涂料工业,2009,39(7):34-37.
- [8] 张晓京,刘文杰,马小明,等. 聚丙烯酸酯微乳液平均粒径影响因素的研究[J]. 日用化学工业,2009,39(2):93-96.
- [9] 余樟情,李伯耿. 聚合物乳液的稳定性[J]. 涂料工业,1998,28(11):41-44.
- [10] 吴银萍,沈慧芳,张凯,等. 影响苯丙乳液黏度与粒径的因素分析[J]. 粘结,2009(5):59-62.