

改性聚丙烯酸酯乳液织物防水剂的研制*

范大和¹, 刘方², 曹淑红²

(1. 盐城工学院 教务处, 江苏 盐城 224003; 2. 盐城工学院 化学工程系, 江苏 盐城 224003)

摘要:报道了改性聚丙烯酸酯乳液织物防水剂的配方设计, 合成工艺。通过性能对比实验, 表明在乳液共聚时加 1% N-羟甲基丙烯酰胺, 可提高树脂的防水性能及与织物的粘结力; 加入改性剂, 则可明显提高树脂的防水性能。

关键词:改性聚丙烯酸酯乳液; 防水剂; 改性剂; N-羟甲基丙烯酰胺

分类号: TQ320.6

文献标识码: A

文章编号: 1008 - 5092(2000)03 - 0017 - 03

常用的蜡质热固性织物防水剂由于本身热力学强度差, 用其处理的织物经水洗后, 很易失去防水作用。丙烯酸酯乳液由于其分子结构中的酯基易与织物中的羟基或酰基形成氢键, 使得乳液分子与织物之间具有较强的粘结力, 而且乳液在织物表面形成的薄膜具有优良的耐磨性及多次曲挠性, 使其具有抗低温曲挠性, 从而可望成为永久性的防水整理剂。同时, 丙烯酸酯聚合物的分子链中不含双键, 使得它具有优良的耐热及化学稳定性, 且在通常的纤维加工酸度范围内不易水解, 极有开发前景。本文探索了改性丙烯酸酯防水剂的研制方法, 研制合成了一种新型性能优良的丙烯酸酯类织物防水剂。

1 实验部分

1.1 配方设计

聚丙烯酸酯的共聚单体种类很多, 选用不同单体进行共聚所得的聚合物性能是不同的。但要求防水剂分子与织物表面形成的膜具有优良的耐磨、耐水、手感柔软等性能。因丙烯酸丁酯的均聚物对织物具有很好的粘附能力, 其 $t_g = -55\text{ }^\circ\text{C}$, 成膜物柔软, 实验中作为配方的单体主组分。但它的抗张强度仅为 $0.21\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 力学性能较差, 且在室温下具粘性, 因此需加入其它单体进行共聚, 以克服其缺点。易与丙烯酸丁酯共聚的单体也很多, 根据各自均聚物的性能, 可考虑采用表 1

中所列单体:

表 1 可考虑采用的单体

Table 1 Monomers can be adopted

共聚单体	$t_g/^\circ\text{C}$	在共聚物中所起的作用
甲基丙烯酸甲酯	105	赋予成膜物较强的力学强度, 优良的耐水解性能、提高对织物的粘结力。
丙烯酸	105	提高对织物的粘结性能, 调节乳液的酸度
丙烯腈	97	赋予成膜物较强的力学强度和曲挠性
苯乙烯	80	赋予成膜物一定的力学强度和耐磨性能

为使共聚物在适当温度下自行交联成适度的网状结构, 以进一步提高共聚物的力学强度和对织物的粘结力, 尚需加入自交联单体, 本文选用 N-羟甲基丙烯酰胺, 同时为减小共聚物膜的表面张力, 配方中采用了能与烯酸酯共聚物相溶的表面活性物质 S。

1.2 原料配比

甲基丙烯酸甲酯	6 ~ 10 g
丙烯酸丁酯	50 ~ 78 g
丙烯腈	10 ~ 20 g
苯乙烯	6 ~ 10 g
丙烯酸	2 ~ 4 g
N-羟甲基丙烯酰胺 (N-MAM)	1 ~ 3 g
表面活性剂 S	2 g
混合乳化剂	2 g
过硫酸钾 (2%)	20 g
去离子水	100 g

* 收稿日期: 2000 - 05 - 22

作者简介: 范大和 (1957-), 男, 江苏盐城市人, 讲师。

1.3 聚丙烯酸酯乳液的制备

将上述原料置于装有搅拌和冷凝装置的 500 mL 两口烧瓶中,室温下搅拌乳化 1 h,形成稳定的乳液,取该乳液 40 g、2% K₂S₂O₈ 溶液 5 mL 于装有搅拌、冷凝、温度计的四口烧瓶中,升高温度,使 t = 80 ~ 85 °C,保温搅拌约 10 min,待乳液由乳白色变为微蓝色后,在保持上述温度下,滴加剩余的乳液和引发剂溶液,在 1.5 h 内加完料液,升温并保温在 (85 ± 2) °C 下继续反应 2 h,冷却、过滤,得到固含量为 40% ~ 45% 的丙烯酸共聚乳液。

1.4 聚丙烯酸酯乳液防水剂的配制

称取 3 g 表面活性剂 S, 10 mL 去离子水于 250 mL 两口烧瓶中,加入适量混合乳化剂,加热搅拌,待形成乳液后,加入 67 g 上述合成的丙烯酸共聚物,搅拌均匀即成混合乳液防水剂。

1.5 测试样品的制备

取长 25 cm,宽 10 cm 预先清洗干净、烘干的尼纶布,将其放置于配制好的防水剂中浸渍数分钟,取出经滚筒轧压,然后在 100 °C 下加热约 10 min,再于 150 °C 下烘 5 min 后冷却,待测试用。

1.6 样品测试

1.6.1 吸水率的测定

将准确称量为 m₀ 的试样固定在一斜度为 ∠25 的玻璃板上,均匀喷洒 150 mL 水,抖去附于试样上的水滴,取下称重 m,则试样吸水率为:

$$\text{吸水率} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

1.6.2 耐水性试验

将试样浸于浓度为 0.2% ~ 0.3% 的洗衣粉水溶液中,于不同温度下在规定时间内取出,用清

水漂洗,烘干后称重,计算涂膜失重百分率:

$$\text{失重百分率} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中: m₀——洗涤前试样重,单位: g

m——用洗衣粉水溶液洗涤后试样重,单位: g

1.6.3 粘结能力试验

选用干净的尼纶布为试样,将一定量的乳液均匀涂于试样上,于 50 °C 烘干,再将其置于烘箱中,于一定温度下和时间内进行固化,取出试样,再制成 2.5 cm × 2.5 cm 试样,测定 180° 剥离强度,每隔 3 mm 读一数据,取其平均值(拉伸速度为 100 mm·min⁻¹)。

1.6.4 粘度的测定

采用 NDJ-79 型旋转粘度计,于 25 °C 下测定共聚物乳液的粘度。

1.6.5 润湿角的测定

采用 JY-82 接触角仪,液滴大小为 6 号针头滴出的液滴,于室温下测定水在共聚物膜上的润湿角。

2 结果与讨论

2.1 N-MAM 用量对乳液性能的影响

2.1.1 N-MAM 用量对乳液粘度及稳定性的影响

实验发现乳液的粘度随 N-MAM 的用量增大而增大,而乳液的稳定性却随其用量增大而下降,当 N-MAM 用量在 1.5% 时,乳液于室温下放置一个月即出现分层现象,用量在 2.0% 时即结块,见表 2。

表 2 N-MAM 用量对乳液粘度和稳定性的影响

Table 2 Effect of amount of N-MAM on viscosity and stability

N-NMA 含量/%	0	1.0	1.5	2.0	2.5
乳液粘度 * /CP	16	24	29	59	96
乳液稳定性	6 个月分层	6 个月分层	1 个月少量分层	1 个月少量结块	1 个月结块

* 乳液固量为 45%

2.1.2 N-MAM 用量对树脂与织物粘结力的影响

试验发现树脂对织物的粘接力与树脂的固化温度,固化时间及树脂中 N-MAM 的含量有关。试验结果见图 1,图 2。

由图 1、图 2 可知,当 N-MAM 的加入量为 10% 时,在不同的固化温度下及不同的固化时间内,树脂对织物具有最大的粘接强度。

2.1.3 水浸时间对粘接力的影响

试验发现,树脂耐水浸润性能与树脂中 N-MAM 含量及水浸时间有关。当不含 N-MAM 及含 10% N-MAM 时,树脂耐水浸润性能见图 3。

由图 3 可知,当树脂中不含 N-MAM 时,树脂对织物的粘接力低且受水浸影响大。当树脂中含 1.0% N-MAM 时,粘接能力下降十分缓慢。这可

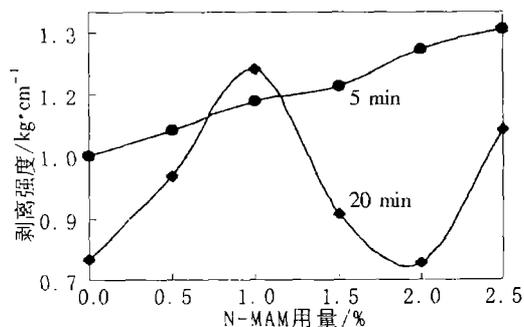


图1 固化温度为 120 °C 时不同固化时间内 N-MAM 用量对剥离强度的影响

Fig.1 Peel adhesive intensive degree vs amounts of N-NAM at 120 °C in different solidification time

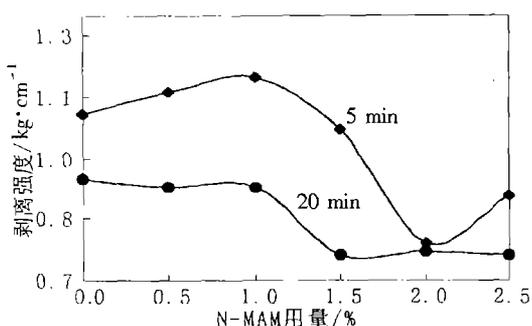


图2 固化温度为 160 °C 时不同固化时间内 N-MAM 用量对剥离强度的影响

Fig.2 Peel adhesive intensive degree vs amounts of N-NAM at 160 °C in different solidification time

能是由于在分子链中引入 N-MAM 后引起了聚合物本身的交联反应和对尼纶织物中酰胺基的化学反应,从而减少了水的渗透作用,致使试样在一定的浸水时间内粘结性能变化不大。

2.1.4 防水性能

通常用吸水率和润湿角表征防水剂在不同温度下的防水效果,吸水率越低,接触角越大,表明其防水性能越好,反之越差。

分别对聚丙烯酸酯乳液改性前后的防水性能进行了对比试验,结果见图 4。可见,用未改性的

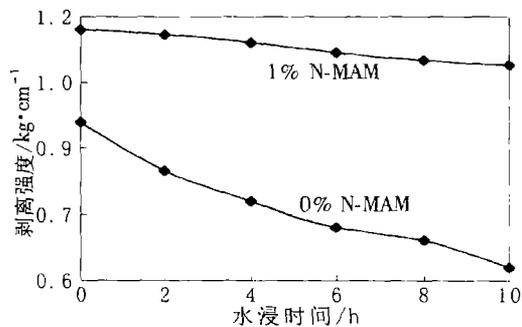


图3 水浸时间对树脂粘结性能的影响

Fig.3 Resin's adhesive property vs time of soaking in water

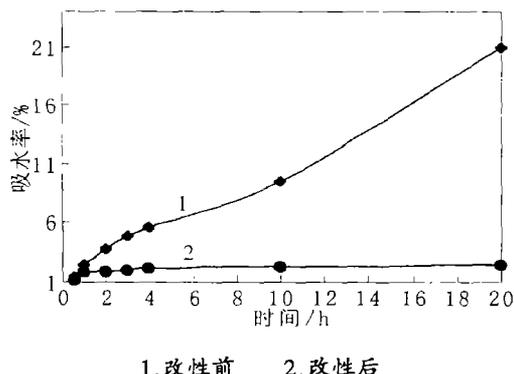


图4 常温下改性前后两种树脂的防水性能对比

Fig.4 Comparison of water proofness of two kinds of resins treereabouts property-changing at surrounding

聚丙烯酸酯乳液,和蜡质热固性防水剂配制的乳液整理尼纶织物,吸水率随时间的延长增加很快,迅速丧失防水性能,而用本文方法合成的改性聚丙烯酸酯乳液涂布后的试样经长时间水洗,吸水率变化很小,表明其具有很好的防水能力。

3 结论

(1) 在丙烯酸酯共聚时,加入 1.0% 的 N-MAM,可提高树脂对尼纶织物的粘接力和耐水解性能。

(2) 在聚丙烯酸酯共聚乳液中,加入反应性改性剂,可明显提高树脂的防水性能。

参考文献:

[1] 华东纺织工学院编写. 染整工艺整理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.

Research of Fabric's Water Proofness Agent of Property-Changing Acrylic Ester Emulsion

FAN Da-he¹, LIU Fang², CAO Shu-hong²

(1. Department of Education Administration of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC; 2. Department of Chemical Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC)

Abstract: The synthetic process and design of fabric's water-proofness agent of ACR emulsion are advanced. The emulsion's water-proofness and textile cohesive are improved by adding 1 percent of N-MAM when the emulsion polymerization. The emulsion's water-proofness is improved apparently by adding modifying agent.

Keywords: ACS emulsion; Water-proofness agent; modifying agent N-MAM

(上接第 10 页)

[14] Blackford B L. High Stability Scanning Tunnelin Microscope[J]. Rev Sci Instru, 1987, 50(8): 17 ~ 19.

[15] 颜国正, 赵国光, 余承业. 微小型任意行程电磁冲击或纳米级步距驱动装置及其控制技术的研究[J]. 仪器仪表学报, 1996, 17(4): 391 ~ 395.

[16] 胡小唐, 郭育, 刘安伟, 等. 微探针电化学加工机理及针尖尺寸控制技术[J]. 化工学报, 1995, 46(5): 557 ~ 561.

A Survey of Nanometer Displacement-measuring Technology

YANG Xiao-hong¹, YANG Sheng²

(1. Department of Mechanical Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC; 2. 506 Division of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Jiangsu Nanjing 210016, PRC)

Abstract: This paper makes a survey of the current research situation and the recent achievements of nanometer displacement-measuring technology domestically and abroad, focuses on the introduction of operational principles and properties. The authors also discuss the key technology, forecast its edvelopment tendency and the future application in ultra-precision and micro manufacturing fields.

Keywords: precision measurement; ultra-precision measurement; nanometer measurement; displacement measurement