



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102391412 A

(43) 申请公布日 2012.03.28

(21) 申请号 201110251990.2 *C08F 2/30* (2006.01)  
(22) 申请日 2011.08.30 *C09D 133/08* (2006.01)  
(71) 申请人 中科院广州化学有限公司 *C09D 133/12* (2006.01)  
地址 510650 广东省广州市天河区兴科路 *C09D 143/04* (2006.01)  
368 号  
(72) 发明人 吕满庚 张云飞  
(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有  
限公司 44245  
代理人 裘晖  
(51) Int. Cl.  
*C08F 220/18* (2006.01)  
*C08F 220/14* (2006.01)  
*C08F 230/08* (2006.01)  
*C08F 2/26* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种可室温成膜有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液及制法与应用

(57) 摘要

本发明属于精细化工领域,公开了一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液及其制备方法与应用,制备方法包括以下步骤:(1)将水、缓冲剂、部分核单体、乳化剂混匀,加热到70-80℃,加入引发剂溶液,待反应体系出现淡蓝色时,保温半个小时,得到种子乳液;(2)往种子乳液中滴加核单体,保温1h,得到核乳液;(3)往核乳液中加入引发剂溶液,再滴加壳单体,保温2h,降温至50℃,调节体系pH值为6-8,得到可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液。本发明的核壳乳液可室温成膜、耐水性好;本发明制备方法简单,制备的乳液不含有机溶剂,对环境友好,乳液粒径小、乳液泛蓝光、稳定性好(贮存稳定性大于半年以上)。

1. 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将 43.4-60.5%的水、0.47-0.67%的缓冲剂、1.2-5.2%的核单体、0.9-1.3%的乳化剂混匀,加热到 70-80℃,加入 2.6-3.8%的引发剂溶液,待反应体系出现淡蓝色时,保温半个小时,得到种子乳液;

(2) 往种子乳液中滴加 10.9-20.8%的核单体,1-2h 内滴完,保持体系温度不变,保温 1h,得到核乳液;

(3) 往核乳液中加入 5.2-7.5%的引发剂溶液,再滴加 16.4-19.0%的壳单体,2-3h 内滴完,保持体系温度不变,保温 2h,停止反应,降温至 50℃,调节体系 pH 值为 6-8,得到可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液;

所述的百分比为占可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液原料总质量的百分比;

步骤 (1) 所述的核单体由硬单体和软单体按 3 : 7-11 : 19 的质量比组成;

步骤 (3) 所述的壳单体由软单体、硬单体和乙烯基硅单体组成,其中乙烯基硅单体的质量分数为 0-16.7%,硬单体和软单体的质量比为 19 : 11-7 : 3。

2. 根据权利要求 1 所述的可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,其特征在于:步骤 (1) 所述的缓冲剂为碳酸氢钠、磷酸氢二钠或磷酸二氢钠中的一种以上。

3. 根据权利要求 1 所述的可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,其特征在于:步骤 (1) 所述的乳化剂由阴离子乳化剂和非离子乳化剂按 3 : 1-1 : 3 的质量比组成。

4. 根据权利要求 3 所述的可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,其特征在于:所述的阴离子乳化剂为十二烷基苯硫酸钠或十二烷基硫酸钠。

5. 根据权利要求 3 所述的可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,其特征在于:所述的非离子乳化剂为烷基酚聚氧乙烯醚。

6. 根据权利要求 1 所述的可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,其特征在于:步骤 (1) 所述的引发剂为过硫酸钾、过硫酸钠或过硫酸铵中的一种。

7. 根据权利要求 1 所述的可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,其特征在于:所述的乙烯基硅单体为乙烯基三甲氧基硅氧烷、乙烯基三乙氧基硅烷或甲基丙烯酸酰氧基丙基三甲氧基硅烷中的一种。

8. 根据权利要求 1 所述的可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,其特征在于:

所述的软单体为丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸-2-乙基己酯中的一种;

所述的硬单体为甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸-2-羟乙酯中的一种。

9. 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液,由权利要求 1-8 任一项所述的方法制备得到。

10. 权利要求 9 所述的可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液用作内外墙、木器及塑料涂装用涂料的基料。

## 一种可室温成膜有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液及制法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于精细化工领域,具体涉及一种丙烯酸酯乳液,特别涉及一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 丙烯酸系水性涂料具有固含量高、干燥速度快、成本低、耐候性好、无环境污染、制备和使用方便等优点,是一种绿色环保涂料,被广泛的应用于金属、木器、塑料的涂饰。

[0003] 室温成膜型乳液在较低的温度环境中成膜,可以有效地节约能源。聚合物乳液要在低温成膜也就意味着聚合物的玻璃化转变温度  $T_g$  较低。然而  $T_g$  如果过低,会影响聚合物胶膜的机械性能和耐沾污性能。为了使聚合物乳液具有较好的机械性能和耐沾污性能,同时兼顾室温成膜性能,可以采用核壳乳液聚合的方法,设计软核硬壳结构的乳胶粒。在室温的条件下,由于温度高于核相的聚合物的玻璃化温度,这种核壳型的乳胶粒核相聚合物连段可以运动,在水分挥发的过程中形成连续相,使得乳液具有室温成膜特性;硬的壳相赋予乳胶膜较好的机械性能和耐污性能。核壳乳液聚合用于室温成膜型乳液的制备方面的专利有一些报道,专利 CN 1763111A 报道了一种外墙用耐沾污性全丙烯酸酯核壳乳液的制备方法;专利 CN 1876731A 报道了一种三层核壳结构胶乳粒子乳液的水性涂料及制备方法。

[0004] 常规的聚丙烯酸酯乳液用到的丙烯酸酯类单体的侧基为极性基团,亲水性较强,因而聚丙烯酸酯乳液涂膜的耐水性较差。对于热塑性丙烯酸酯乳胶膜,其缺点是耐溶剂性差、易高温返粘、低温时缺乏弹性,涂膜发脆。为了改善丙烯酸酯乳液涂膜的耐水性等性能,通常采用有机硅对丙烯酸酯乳液进行改性,将有机硅氧烷引入丙烯酸酯类乳液当中,可以显著地提高丙烯酸酯类乳胶膜的耐热、耐水性等性能。专利 CN 1130437C 报道了一种稳定性良好的有机硅改性丙烯酸酯乳液的制备方法。专利 CN 1244602C 介绍了一种具有优异的耐水性、耐沾污性等优异性能的硅丙乳液的制备方法。

[0005] 当前有机硅改性丙烯酸酯乳液的制备难点是在合成时出现凝胶现象和贮存稳定性欠佳等问题,应用难点之一是有有机硅单体的价格贵,另一方面是对成膜温度低的要求和乳胶膜高的力学性能和抗污性能的要求。

### 发明内容

[0006] 为了克服现有技术的缺点与不足,本发明的首要目的在于提供一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法。

[0007] 本发明的另一目的在于提供由上述方法制备得到的可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液,该核壳乳液可以室温成膜,耐水性好。

[0008] 本发明的再一目的在于提供上述可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的用途。

[0009] 本发明的目的通过下述技术方案实现:

[0010] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,包括制备种子乳液、核乳液和核壳乳液,具体步骤如下:

[0011] (1) 种子乳液的制备:将 43.4-60.5%的水、0.47-0.67%的缓冲剂、1.2-5.2%的核单体、0.9-1.3%的乳化剂混合,搅拌均匀,加热到 70-80℃,加入 2.6-3.8%的引发剂溶液,待反应体系出现淡蓝色时,保温半个小时,得到种子乳液;

[0012] (2) 核乳液的制备:往种子乳液中滴加 10.9-20.8%的核单体,1-2h 内滴完,保持体系温度不变,保温 1h,得到深蓝色的低玻璃化温度核乳液;

[0013] (3) 核壳乳液的制备:往核乳液中加入 5.2-7.5%的引发剂溶液,再滴加 16.4-19.0%的壳单体,2-3h 内滴完,保持体系温度不变,保温 2h,停止反应,降温至 50℃,调节体系 pH 值为 6-8,过 400 目的滤布,得到乳白色泛蓝光的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液;

[0014] 所述的百分比为占可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液原料总质量的百分比;

[0015] 步骤(1)所述的缓冲剂为碳酸氢钠、磷酸氢二钠或磷酸二氢钠中的一种以上;

[0016] 步骤(1)所述的乳化剂由阴离子乳化剂和非离子乳化剂按 3:1-1:3 的质量比组成;

[0017] 所述的阴离子乳化剂为十二烷基苯硫酸钠或十二烷基硫酸钠;

[0018] 所述的非离子乳化剂为烷基酚聚氧乙烯醚;

[0019] 所述的非离子乳化剂优选壬基酚聚氧乙烯醚或辛基酚聚氧乙烯醚;

[0020] 步骤(1)所述的引发剂为过硫酸钾、过硫酸钠或过硫酸铵中的一种;

[0021] 步骤(1)所述的核单体由硬单体和软单体按 3:7-11:19 的质量比组成;

[0022] 步骤(3)所述的壳单体由软单体、硬单体和乙烯基硅单体组成,其中乙烯基硅单体的质量分数为 0-16.7%,硬单体和软单体的质量比为 19:11-7:3;

[0023] 所述的乙烯基硅单体为乙烯基三甲氧基硅氧烷、乙烯基三乙氧基硅烷或甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中的一种;

[0024] 所述的软单体为丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸-2-乙基己酯中的一种;

[0025] 所述的硬单体为甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸-2-羟乙酯中的一种。

[0026] 由上述方法制备得到的可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液,其乳胶粒的粒径小于 200nm,固含量 30~45%,室温(27±2℃)条件下可以成膜。

[0027] 由上述方法制备得到的可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液可以用作内外墙、木器及塑料涂装用涂料的基料。

[0028] 本发明采用核壳乳液聚合的方法,在不影响乳液涂膜耐水性能的前提下,一方面只在壳单体中掺有机硅,使得硅富集于乳胶膜的表面,提高有机硅氧烷的利用率;另一方面,有机硅氧烷单体的使用量降低,提高了乳液的稳定性。

[0029] 本发明相对于现有技术具有如下的优点及效果:

[0030] 1) 本发明在核壳乳液的配方设计中,无论是核相组分,还是壳相组分,都是两种或几种单体的混合物,提高了核相聚合物与壳相聚合物的相容性。

[0031] 2) 本发明制备的可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液可以根据需要选择

合适的软硬单体及功能单体并设计合适的核相与壳相的 Tg。

[0032] 3) 本发明制备方法简单,制备的乳液不含有机溶剂,对环境友好,乳液粒径小、乳液泛蓝光、稳定性好(贮存稳定性大于半年以上)。

[0033] 4) 本发明制备的乳胶膜在有机硅含量占壳层丙烯酸酯单体的 15% 条件下,接触角大于 90°。

### 具体实施方式

[0034] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0035] 实施例 1

[0036] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液配方如下:

[0037] 核单体:3g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)+7g 丙烯酸丁酯(BA)

[0038] 壳单体:7g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)+3g 丙烯酸丁酯(BA)

[0039] 乳化剂:0.4g 阴离子乳化剂(SDS)+0.2g 非离子乳化剂(OP-10)

[0040] 缓冲剂:0.14g 磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )+0.17g 磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )

[0041] 引发剂:过硫酸钾(KPS)溶液(0.2g KPS 溶于 5g 去离子水)

[0042] 去离子水:35g

[0043] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,包括以下步骤:

[0044] (1) 在装有回流冷凝器、机械搅拌器、氮气导管、恒压滴液漏斗的四口反应瓶中,加入去离子水、缓冲剂、1.5g 核单体、乳化剂,搅拌均匀,加热至 75°C 时,加入 1/3 的引发剂溶液,待体系出现淡蓝色时,保温半小时,得到种子乳液;

[0045] (2) 往种子乳液中滴加剩余的核单体,1.5h 滴完,保持体系温度不变,保温 1h,得到深蓝色的低玻璃化温度核乳液;

[0046] (3) 往核乳液中加入剩余的引发剂溶液,再滴加壳单体,2.5h 滴完,保温 2h,停止反应,降温至 50°C,用氨水调节体系 pH 值为 7,过 400 目的滤布,得到乳白色的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液。

[0047] 实施例 2

[0048] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液配方如下:

[0049] 核单体:4.40g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)+7.6g 丙烯酸丁酯(BA)

[0050] 壳单体:5.60g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)+2.4g 丙烯酸丁酯(BA)

[0051] 乳化剂:0.45g 阴离子乳化剂(SDS)+0.15g 非离子乳化剂(OP-10)

[0052] 缓冲剂:0.14g 磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )+0.17g 磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )

[0053] 引发剂:过硫酸钠溶液(0.2g KPS 溶于 5g 去离子水)

[0054] 去离子水:20g

[0055] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,包括以下步骤:

[0056] (1) 在装有回流冷凝器、机械搅拌器、氮气导管、恒压滴液漏斗的四口反应瓶中,加入 20g 去离子水,缓冲剂、2.4g 核单体、乳化剂,搅拌均匀,加热至 80°C 时,加入 1/3 的引发剂溶液,待体系出现淡蓝色时,保温半小时,得到种子乳液;

[0057] (2) 往种子乳液中滴加剩余的核单体,1h 滴完,保持体系温度不变,保温 1h,得到深蓝色的低玻璃化温度核乳液;

[0058] (3) 往核乳液中加入剩余的引发剂溶液,再滴加壳单体,2h 滴完,保温 2h,停止反应,降温至 50℃,用氨水调节体系 pH 值为 7,过 400 目的滤布,得到乳白色的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液。

[0059] 实施例 3

[0060] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液配方如下:

[0061] 核单体:2.4g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)+5.6g 丙烯酸丁酯 (BA)

[0062] 壳单体:7.6g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)+4.4g 丙烯酸丁酯 (BA)

[0063] 乳化剂:0.15g 阴离子乳化剂 (SDS)+0.45g 非离子乳化剂 (OP-10)

[0064] 缓冲剂:0.14g 磷酸二氢钠 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )+0.17g 磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )

[0065] 引发剂:过硫酸钾 (KPS) 溶液 (0.2g KPS 溶于 5g 去离子水)

[0066] 去离子水:40g

[0067] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,包括以下步骤:

[0068] (1) 在装有回流冷凝器、机械搅拌器、氮气导管、恒压滴液漏斗的四口反应瓶中,加入 40g 去离子水、缓冲剂、0.8g 核单体、乳化剂,搅拌均匀,加热至 70℃时,加入 1/3 的引发剂溶液,待体系出现淡蓝色时,保温半小时,得到种子乳液;

[0069] (2) 往种子乳液中滴加剩余的核单体,2h 滴完,保持体系温度不变,保温 1h,得到深蓝色的低玻璃化温度核乳液;

[0070] (3) 往核乳液中加入剩余的引发剂溶液,再滴加壳单体,3h 滴完,保温 2h,停止反应,降温至 50℃,用氨水调节体系 pH 值为 8,过 400 目的滤布,得到乳白色的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液。

[0071] 实施例 4

[0072] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液配方如下:

[0073] 核单体:3g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)+7g 丙烯酸丁酯 (BA)

[0074] 壳单体:7g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)+3g 丙烯酸丁酯 (BA)+0.5g 乙烯

[0075] 基三乙氧基硅烷 (A-151)

[0076] 乳化剂:0.45g 阴离子乳化剂 (SDS)+0.15g 非离子乳化剂 (OP-10)

[0077] 缓冲剂:0.14g 碳酸氢钠 ( $\text{NaHCO}_3$ )+0.17g 磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )

[0078] 引发剂:过硫酸钾 (KPS) 溶液 (0.2g KPS 溶于 5g 去离子水)

[0079] 去离子水:35g

[0080] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,包括以下步骤:

[0081] (1) 在装有回流冷凝器、机械搅拌器、氮气导管、恒压滴液漏斗的四口反应瓶中,加入 35g 去离子水、缓冲剂、2g 核单体、乳化剂,搅拌均匀,加热至 75℃时,加入 1/3 的引发剂溶液,待体系出现淡蓝色时,保温半小时,得到种子乳液;

[0082] (2) 往种子乳液中滴加剩余的核单体,1h 滴完,保持体系温度不变,保温 1h,得到深蓝色的低玻璃化温度核乳液;

[0083] (3) 往核乳液中加入剩余的引发剂溶液,再滴加壳单体,2.5h 滴完,保温 2h,停止反应,降温至 50℃,用氨水调节体系 pH 值为 7,过 400 目的滤布,得到乳白色的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液。

[0084] 实施例 5

[0085] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液配方如下：

[0086] 核单体：3g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)+7g 丙烯酸丁酯 (BA)

[0087] 壳单体：7g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)+3g 丙烯酸丁酯 (BA)+1g 乙烯

[0088] 基三乙氧基硅烷 (A-151)

[0089] 乳化剂：0.4g 阴离子乳化剂 (SDS)+0.2g 非离子乳化剂 (OP-10)

[0090] 缓冲剂：0.14g 磷酸二氢钠 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )+0.17g 磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )

[0091] 引发剂：过硫酸钾 (KPS) 溶液 (0.2g KPS 溶于 5g 去离子水)

[0092] 去离子水：35g

[0093] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法，包括以下步骤：

[0094] (1) 在装有回流冷凝器、机械搅拌器、氮气导管、恒压滴液漏斗的四口反应瓶中，加入 35g 去离子水、缓冲剂、1g 核单体、乳化剂，搅拌均匀，加热至 75℃ 时，加入 1/3 的引发剂溶液，待体系出现淡蓝色时，保温半小时，得到种子乳液；

[0095] (2) 往种子乳液中滴加剩余的核单体，1.5h 滴完，保持体系温度不变，保温 1h，得到深蓝色的低玻璃化温度核乳液；

[0096] (3) 往核乳液中加入剩余的引发剂溶液，再滴加壳单体，2.5h 滴完，保温 2h，停止反应，降温至 50℃，用氨水调节体系 pH 值为 6，过 400 目的滤布，得到乳白色的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液。

[0097] 实施例 6

[0098] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液配方如下：

[0099] 核单体：3g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)+7g 丙烯酸丁酯 (BA)

[0100] 壳单体：7g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)+3g 丙烯酸丁酯 (BA)+1.5g 乙烯

[0101] 基三乙氧基硅烷 (A-151)

[0102] 乳化剂：0.15g 阴离子乳化剂 (SDS)+0.45g 非离子乳化剂 (OP-10)

[0103] 缓冲剂：0.14g 磷酸二氢钠 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )+0.17g 磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )

[0104] 引发剂：过硫酸铵溶液 (0.2g KPS 溶于 5g 去离子水)

[0105] 去离子水：35g

[0106] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法，包括以下步骤：

[0107] (1) 在装有回流冷凝器、机械搅拌器、氮气导管、恒压滴液漏斗的四口反应瓶中，加入 35g 去离子水、缓冲剂、1.5g 核单体、乳化剂，搅拌均匀，加热至 80℃ 时，加入 1/3 的引发剂溶液，待体系出现淡蓝色时，保温半小时，得到种子乳液；

[0108] (2) 往种子乳液中滴加剩余的核单体，1h 滴完，保持体系温度不变，保温 1h，得到深蓝色的低玻璃化温度核乳液；

[0109] (3) 往核乳液中加入剩余的引发剂溶液，再滴加壳单体，2h 滴完，保温 2h，停止反应，降温至 50℃，用氨水调节体系 pH 值为 7，过 400 目的滤布，得到乳白色的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液。

[0110] 实施例 7

[0111] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液配方如下：

[0112] 核单体：3g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)+7g 丙烯酸丁酯 (BA)

[0113] 壳单体：7g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)+3g 丙烯酸丁酯 (BA)+2g 乙烯

[0114] 基三乙氧基硅烷 (A-151)

[0115] 乳化剂 :0.4g 阴离子乳化剂 (SDS)+0.2g 非离子乳化剂 (OP-10)

[0116] 缓冲剂 :0.14g 磷酸二氢钠 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )+0.17g 磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )

[0117] 引发剂 :过硫酸钾 (KPS) 溶液 (0.2g KPS 溶于 5g 去离子水)

[0118] 去离子水 :35g

[0119] 一种可室温成膜的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液的制备方法,包括以下步骤:

[0120] (1) 在装有回流冷凝器、机械搅拌器、氮气导管、恒压滴液漏斗的四口反应瓶中,加入 35g 去离子水、缓冲剂、2g 核单体、乳化剂,搅拌均匀,加热至 70℃时,加入 1/3 的引发剂溶液,待体系出现淡蓝色时,保温半小时,得到种子乳液;

[0121] (2) 往种子乳液中滴加剩余的核单体,2h 滴完,保持体系温度不变,保温 1h,得到深蓝色的低玻璃化温度核乳液;

[0122] (3) 往核乳液中加入剩余的引发剂溶液,再滴加壳单体,3h 滴完,保温 2h,停止反应,降温至 50℃,用氨水调节体系 pH 值为 7,过 400 目的滤布,得到乳白色的有机硅改性丙烯酸酯核壳乳液。

[0123] 对实施例 1-7 所得到的核壳乳液的性能测试:

[0124] 1) 固含量的测定:称取质量为  $w_1$  的实施例 1-7 所得到的核壳乳液,在 25℃下干燥成膜,然后将该乳胶膜在 65℃真空条件下烘 12h,称取膜的质量为  $w_2$ ,乳液的固含量用公式 (固含量 (%)) =  $w_2/w_1 \times 100\%$  计算;

[0125] 2) 乳胶粒粒径的测定:取 1mL 的实施例 1-7 所得到的核壳乳液,用蒸馏水稀释 20 倍,用透射电镜 JEM 100CX II 观察乳液乳胶粒子的大小,计算 50 个乳胶粒子的大小的平均值作为该乳液乳胶粒的大小;

[0126] 3) 接触角的测定:将实施例 1-7 所得到的核壳乳液在 25℃下干燥得到乳胶膜,将该乳胶膜在常温真空的条件下放置 24h,然后采用液滴法,使用 JC2000D1 接触角测量仪测定涂膜的表面接触角,每组测六次,取平均值;

[0127] 4) 吸水率的测定:称取长宽为 2cm×2cm、质量为  $m_1$  的实施例 1-7 所得到的核壳乳液的乳胶膜,浸入去离子水中,24h 后取出用滤纸吸干表面水分,称量记为  $m_2$ ,吸水率可用下式计算:

[0128] 吸水率 (%) =  $[(m_2 - m_1) / m_1] \times 100\%$

[0129] 5) 机械稳定性:往离心管内加入适量的实施例 1-7 的核壳乳液,然后以 6000r/min 离心半个小时,观察是否有聚结、分层的现象;

[0130] 6) 贮存稳定性:将实施例 1-7 的核壳乳液在 25℃下存放,每隔一段时间观察是否有沉淀析出,析出沉淀所用的时间越长,贮存稳定性越好。

[0131] 实验结果如表 1 所示:

[0132] 表 1

[0133]



实施例	乳液 外观	固含量	粒径 (nm)	成膜性能 (27±2℃)	接触角	吸水率	机械 稳定性	贮存 稳定性
实施例 1	乳白 泛蓝光	33.7%	56	连续	46.5°	58.6%	通过	六个月 以上
实施例 2	乳白 泛蓝光	44.5%	53	连续	44.5°	55.5%	通过	六个月 以上
实施例 3	乳白 泛蓝光	30.7%	64	连续	49°	61.8%	通过	六个月 以上
实施例 4	乳白 泛蓝光	34.0%	67	连续	73°	35.5%	通过	六个月 以上
实施例 5	乳白 泛蓝光	34.9%	83	连续	85°	29.1%	通过	六个月 以上
实施例 6	乳白 泛蓝光	35.4%	109	连续	91°	28.0%	通过	六个月 以上
实施例 7	乳白 泛蓝光	35.8%	114	连续	93.5°	27.4%	通过	六个月 以上

[0134] 由表 1 得知,本发明的半连续核壳乳液聚合制备的核壳乳液乳胶粒粒径小、成膜温度较低、机械稳定性和贮存稳定性都比较好,而且含硅单体的加入显著提高了涂膜的耐水性能。

[0135] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。