



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106519126 B

(45)授权公告日 2019.07.16

(21)申请号 201610955019.0

C08F 230/08(2006.01)

(22)申请日 2016.10.27

C08F 220/24(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08J 3/12(2006.01)

申请公布号 CN 106519126 A

C08L 51/00(2006.01)

(43)申请公布日 2017.03.22

C08K 3/36(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

(73)专利权人 华南理工大学

(56)对比文件

地址 510640 广东省广州市天河区五山路381号

CN 1903898 A, 2007.01.31, 说明书第2页第14行-第5页第6行.

(72)发明人 张心亚 胡佩

CN 101092468 A, 2007.12.26, 说明书第2页第9行-第5页第4行, 实施例1-3.

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司 44245

裴勇兵. 丙烯酸酯可再分散乳胶粉的制备及再分散稳定机理与应用研究.《中国博士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2011,(第12期), B016-13.

代理人 罗观祥

徐蕊 等. 含氟硅丙烯酸酯核壳乳液及涂膜表面性能.《化工学报》.2009,第60卷(第12期), 第3142-3147页.

(51)Int.Cl.

审查员 苏洋

C08F 265/06(2006.01)

C08F 220/14(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C08F 220/28(2006.01)

C08F 220/22(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

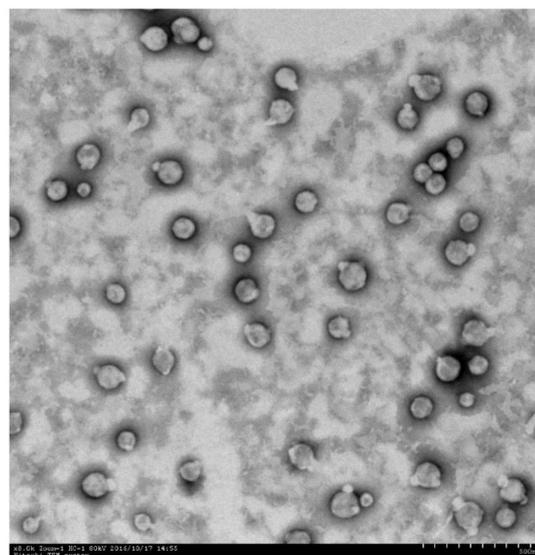
(54)发明名称

一种氟硅改性聚丙烯酸酯乳液及其制备方法与应用

中使用,能赋予其优良的保水性、耐候性及可施工性。

(57)摘要

本发明公开了一种氟硅改性聚丙烯酸酯乳液及其制备方法与应用。该制备方法先将去离子水、NaHCO₃、乳化剂与引发剂溶液混合搅拌,加热,滴加的部分核单体,反应;然后开始缓慢滴加剩余核单体,将核单体滴完,反应制备种子乳液;再将壳单体和剩余的引发剂溶液滴加到种子乳液中,控制反应温度在80±2℃,反应后过滤出料,合成氟硅改性并有软核硬壳结构纳米丙烯酸乳液;在氟硅改性的核壳乳液中加入保护胶体制成喷雾干燥预乳液,得可再分散胶粉。与普通的可再分散乳胶粉相比较,本发明可再分散乳胶粉具有优越的耐水性能,能广泛应用于外墙涂料、干粉砂浆等建筑领域。该产品在建筑涂料和砂浆



1. 一种氟硅改性聚丙烯酸酯乳液在可再分散乳胶粉中的应用,其特征在于:将氟硅改性聚丙烯酸酯乳液作为预乳液,以质量百分计,加入原料用量5~10%的保护胶体与1~5%的抗结块剂,混合均匀,搅拌10~15min,得到终乳液,喷雾干燥,分离,得到具有疏水性能的可再分散聚合物乳胶粉;

以质量百分计,原料的用量为:

氟硅改性聚丙烯酸酯乳液	85~95%
保护胶体	5~10%
抗结块剂	1~5%

所述保护胶体为聚乙烯醇和硅溶胶的一种或两种;

所述抗结块剂为硅酸铝和/或二氧化硅的一种或两种;

所述喷雾干燥设定喷雾干燥塔进风温度为 $120 \pm 5^\circ\text{C}$,雾化转速 $250 \pm 10\text{rpm}$;将最终乳液输入至喷雾干燥塔进行喷雾干燥;所述分离是经旋风分离器分离;

所述氟硅改性聚丙烯酸酯乳液通过以下步骤制备:

1) 种子乳液的制备:按配方称取甲基丙烯酸烷基酯质量的5~20%、丙烯酸烷基酯质量的20~50%、羧酸交联单体质量的5~10%,混合均匀,作为核单体;

称取0.5~3%的引发剂用去离子水溶解,得到引发剂溶液;

将去离子水、0.1~0.5%的 NaHCO_3 、2~3%的乳化剂与上述引发剂溶液质量的5~30%混合搅拌,待水浴加热升温到 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 时,然后缓慢滴加10~20%的核单体,并同时使体系温度维持在 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 反应;然后开始缓慢滴加剩余核单体,将核单体滴完,在 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 保温反应20~30min;

2) 半连续法工艺制备壳乳液:将有机硅单体、含氟单体、羟烷基酯以及剩余的甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷基酯和羧酸交联单体混合均匀,作为壳单体;将壳单体和剩余的引发剂溶液滴加到步骤1)的种子乳液中,控制乳液体系反应温度在 $80 \pm 2^\circ\text{C}$,控制在1~2h内滴加完毕,保温1~2h后停止加热,用氨水调节pH至7~8,降温至室温后,过滤出料,得氟硅改性聚丙烯酸酯乳液;

所述乳化剂为壬基酚聚氧乙烯醚NP系列、辛基酚聚氧乙烯醚OP系列和烷基苯磺酸盐中的一种或多种;所述引发剂为过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾中的至少一种;

以质量百分比计,氟硅改性聚丙烯酸酯乳液原料的用量为:

甲基丙烯酸烷基酯	30~50%
丙烯酸烷基酯	25~50%
羟烷基酯	2~10%
羧酸交联单体	2~10%
含氟单体	3~20%
有机硅单体	2~10%
乳化剂	2~3%
引发剂	0.5~3%
NaHCO_3	0.1~0.5%

剩余为去离子水,原料用量之和为100%。

2. 根据权利要求1所述的氟硅改性聚丙烯酸酯乳液在可再分散乳胶粉中的应用,其特

征在于,所述甲基丙烯酸烷基酯为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸正辛酯和甲基丙烯酸异辛酯中的一种或多种。

3.根据权利要求1所述的氟硅改性聚丙烯酸酯乳液在可再分散乳胶粉中的应用,其特征在于,所述丙烯酸烷基酯为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯和丙烯酸异辛酯中的一种或多种。

4.根据权利要求1所述的氟硅改性聚丙烯酸酯乳液在可再分散乳胶粉中的应用,其特征在于,所述羟烷基酯为甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸-2-羟基乙酯和丙烯酸-3-羟基丙酯中的一种或多种。

5.根据权利要求1所述的氟硅改性聚丙烯酸酯乳液在可再分散乳胶粉中的应用,其特征在于,所述羧酸交联单体为丙烯酸、甲基丙烯酸中的一种或多种。

6.根据权利要求1所述的氟硅改性聚丙烯酸酯乳液在可再分散乳胶粉中的应用,其特征在于,所述含氟单体为丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯或全氟丙烯酸甲酯;所述有机硅单体为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三异丙氧基硅烷中任意一种。

7.根据权利要求1所述的氟硅改性聚丙烯酸酯乳液在可再分散乳胶粉中的应用,其特征在于,所述氟硅改性聚丙烯酸酯乳液具有软核硬壳结构,其粒径为70~110nm,涂膜接触角为 100° ~ 120° 。

一种氟硅改性聚丙烯酸酯乳液及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及改性聚丙烯酸酯乳液,特别是涉及一种氟硅改性聚丙烯酸酯核壳乳液及其制备方法与应用;该应用是利用氟硅改性聚丙烯酸酯乳液制备可再分散聚合物乳胶粉

背景技术

[0002] 随着我国社会经济的发展,人们生活水平逐渐提高,人们对居住环境和生活质量的要求也越来越高,符合环保、节能、舒适及高质量的住宅建筑已成为今后发展的趋势。

[0003] 可再分散乳胶粉是干粉砂浆中一个必备的聚合物添加剂,而干粉砂浆是建筑领域广泛使用的建筑涂料,可应用于各种建筑砂浆的领域。在干粉砂浆添加一定量的可再分散乳胶粉,可以提高砂浆与各种基材的粘结强度,同时提高砂浆的柔韧性和可变性、抗弯强度、耐磨性以及保水能力和施工性。与传统的聚合物乳液改性水泥材料相比,以可再分散乳胶粉为核心添加剂配制的建筑干粉具有许多优点:(1)避免了使用时由于液料与粉料的配合比不易准确掌握造成的性能差异;(2)施工简便,使用时只需按一定的配合比加水搅拌均匀即可;(3)包装、运输方便,且易于贮存。伴随各种功能型乳胶粉的开发和使用,可再分散乳胶粉的应用前景将日益广阔。

[0004] 50年代后期,原西德的Hoechst AG公司和Wacker-Chemie GmbH公司开始可再分散乳胶粉的工业化生产。当时,可再分散乳胶粉也主要为醋酸乙烯-乙烯类、醋酸乙烯-叔碳酸乙烯酯类型,主要用于木胶、墙面底漆和水泥系壁材等。但是由于可再分散乳胶粉的可再分散性、最低成膜温度、耐水性和耐碱性等性能的局限,其使用受到了较大限制。

[0005] 公开号为CN105086308A的中国发明专利申请,采用了醋酸乙烯酯-乙烯-丙烯酸酯共聚物改性乳液,加入保护胶体与功能性外加剂获得耐水性可再分散乳胶粉的。但该方法的缺点是,但醋酸乙烯聚合物由于其带有极性的酯基和羧基,耐水性较低、成膜后吸水率相对较高。另外,保护胶体聚乙烯醇中含有大量的羟基,更降低了其耐水性,因而在潮湿的环境下,其耐水粘结性能将会大大受影响。

[0006] 公开号为CN105254794A的中国发明专利申请,采用了乙烯-醋酸乙烯共聚核壳乳液作为基础乳液,再采用市售成品硅油产品直接加入核壳乳液中进行共混乳化,得到的硅油共混改性的核壳乳液作为预乳液制备的可再分散乳胶粉能赋予砂浆优良的憎水性及耐水性。但是该方法的缺点是,硅油易于迁移,使共混乳液性能不稳定,导致可再分散乳胶粉的粘接力降低。

[0007] 公开号为CN1903898A的中国发明专利申请,采用了硅氧烷改性的丙烯酸乳液在特定的喷雾干燥条件下制得的可再分散乳胶粉,加水分散后能生成稳定地分散液,并具有原来合成聚合物乳液性能。但是该方法的缺点是,所制备的可再分散乳胶粉的耐碱性能较差,与干混砂浆混合后粘结性能降低。

[0008] 经过近半个多世纪的发展,可再分散乳胶粉的制备工艺已经得到了较好的完善,但是其根本的矛盾-可再分散性与耐水性和粘合性之间的矛盾还是没有很好地解决。而且,人们在应用可再分散乳胶粉时,自始至终面临着价格和性能的两难选择。尤其是在国内,可

再分散乳胶粉的研究尚处于起步阶段。

发明内容

[0009] 针对上述技术的不足,本发明的目的在于提供一种空间稳定,粒径均一的氟硅改性聚丙烯酸酯乳液;应用该氟硅改性核壳结构的丙烯酸乳液制得的涂膜与水的静态接触角大于 100° 。

[0010] 本发明另一目的还在于提供一种氟硅改性聚丙烯酸酯乳液的制备方法。

[0011] 本发明还有一目的在于提供所述氟硅改性聚丙烯酸酯乳液在可再分散乳胶粉中的应用;可再分散乳胶粉具有优良疏水性能,其添加于干粉砂浆中能明显提高其耐水性与耐碱性。

[0012] 本发明根据粒子设计原理,采用半连续进料法合成氟硅改性并有软核硬壳结构纳米丙烯酸乳液,在氟硅改性的核壳乳液中加入保护胶体和抗结块剂制成喷雾干燥预乳液,再利用喷雾干燥工艺制成具有优良疏水性能的可再分散胶粉。

[0013] 为解决上述问题本发明人采用如下技术实现:

[0014] 一种氟硅改性聚丙烯酸酯乳液的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 1) 种子乳液的制备:按配方称取甲基丙烯酸烷基酯质量的5~20%、丙烯酸烷基酯质量的20~50%、羧酸交联单体质量的5~10%,混合均匀,作为核单体;

[0016] 称取0.5~3%的引发剂用去离子水溶解,得到引发剂溶液;

[0017] 将去离子水、0.1~0.5%的 NaHCO_3 、2~3%的乳化剂与上述引发剂溶液质量的5~30%混合搅拌,待水浴加热升温到 $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 时,然后缓慢滴加10~20%的核单体,并同时使体系温度维持在 $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 反应;然后开始缓慢滴加剩余核单体,将核单体滴完,在 $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 保温反应20~30min;

[0018] 2) 半连续法工艺制备壳乳液:将有机硅单体、含氟单体、羟烷基酯以及剩余的甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷基酯和羧酸交联单体混合均匀,作为壳单体;将壳单体和剩余的引发剂溶液滴加到步骤1)的种子乳液中,控制乳液体系反应温度在 $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$,控制在1~2h内滴加完毕,保温1~2h后停止加热,用氨水调节pH至7~8,降温至室温后,过滤出料,得氟硅改性聚丙烯酸酯乳液;

[0019] 所述乳化剂为壬基酚聚氧乙烯醚NP系列、辛基酚聚氧乙烯醚OP系列和烷基苯磺酸盐中的一种或多种;所述引发剂为过硫酸氨、过硫酸钠和过硫酸钾中的至少一种。

[0020] 为进一步实现本发明目的,优选地,以质量百分比计,其原料的用量为:

	甲基丙烯酸烷基酯	30~50%
	丙烯酸烷基酯	25~50%
	羟烷基酯	2~10%
	羧酸交联单体	2~10%
[0021]	含氟单体	3~20%
	有机硅单体	2~10%
	乳化剂	2~3%
	引发剂	0.5~3%
	NaHCO ₃	0.1~0.5%

[0022] 剩余为去离子水,原料用量之和为100%。

[0023] 优选地,所述甲基丙烯酸烷基酯为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸正辛酯和甲基丙烯酸异辛酯中的一种或多种。

[0024] 优选地,所述丙烯酸烷基酯为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯和丙烯酸异辛酯中的一种或多种。

[0025] 优选地,所述羟烷基酯为甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸-2-羟基乙酯和丙烯酸-3-羟基丙酯中的一种或多种。

[0026] 优选地,所述羧酸交联单体为丙烯酸、甲基丙烯酸中的一种或多种。

[0027] 优选地,所述含氟单体为丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯或全氟丙烯酸甲酯;所述有机硅单体为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三异丙氧基硅烷中任意一种。

[0028] 优选地,所述乳化剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、烷基二苯基氧化物磺酸钠、乙氧基化烷基酚硫酸铵中的任意一种或多种;所述引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢-氯化亚铁、过硫酸铵-亚硫酸氢钠中的一种或多种。

[0029] 一种氟硅改性聚丙烯酸酯乳液,由上述的制备方法制得,具有软核硬壳结构,其粒径为70~110nm,涂膜接触角为100°~120°。

[0030] 所述氟硅改性聚丙烯酸酯乳液在可再分散乳胶粉中的应用:将氟硅改性聚丙烯酸酯乳液作为预乳液,加入预乳液量10-20%的保护胶体与1~5%的抗结块剂,混合均匀,搅拌10-15min,得到终乳液,喷雾干燥,分离,得到具有优良疏水性能的可再分散聚合物乳胶粉;

[0031] 以质量百分计,原料的用量为:

[0032] 氟硅改性聚丙烯酸酯乳液 85~95%

[0033] 保护胶体 5~10%

[0034] 抗结块剂 1~5%

[0035] 所述保护胶体为聚乙烯醇和硅溶胶的一种或两种;

[0036] 所述抗结块剂为硅酸铝和/或二氧化硅的一种或两种;

[0037] 所述喷雾干燥设定喷雾干燥塔进风温度为120±5℃,雾化转速250±10rpm;将最

终乳液输入至喷雾干燥塔进行喷雾干燥;所述分离是经旋风分离器分离。

[0038] 本发明采用种子乳液聚合法,根据粒子设计的原理,合成氟硅改性并有软核硬壳结构纳米丙烯酸乳液,利用氟、硅单体的低表面能的特性,硅氧烷链段与含氟链段在膜的表面向外延展,并向排列,使得合成的乳液成膜具有疏水性能。在氟硅改性的核壳乳液中加入保护胶体与抗结块剂制成喷雾干燥预乳液,得到具有优良疏水性能的可再分散胶粉。

[0039] 本发明在现有的基础上对可再分散乳胶粉的分子设计、耐水化改性、干燥工艺、作用机理和与其他廉价材料复配使用等方面进行了进一步的研究,得到改性的可再分散乳胶粉在耐碱性,耐水性能以及粘结强度方面有较大的改善。

[0040] 本发明相比现有技术具有如下优点:

[0041] 1) 本发明采用疏水性强的有机硅单体和有机氟单体对丙烯酸乳液进行改性,通过“粒子设计”原理将乳胶粒设计为核壳结构,使有机硅、有机氟组分集中在壳层,从而使用少量的有机硅、有机氟单体达到疏水的效果。应用该氟硅改性核壳结构的丙烯酸乳液制得的涂膜与水的静态接触角大于 100° 。

[0042] 2) 本发明制备的可再分散乳胶粉,储存稳定性好,运输方便,可使用纸质包装,既降低包装成本,也减少了工业废料,可在水中迅速溶解,均匀分散,重新形成具有原母体聚合物乳液同样性能的乳胶,再分散液制得的涂膜与水的静态接触角大于 100° ,可广泛应用于零VOC干粉涂料、自流平地砂浆、隔热保温板粘结料、以及粉末涂料等赋予其优良的憎水性和耐水性。

附图说明

[0043] 图1为实施例1中氟硅改性核壳乳液粒子分别在8千倍数下的TEM图。

[0044] 图2为实施例1中氟硅改性核壳乳液粒子分别在3万倍数下的TEM图。

具体实施方式

[0045] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例对本发明作进一步的描述,但本发明的实施方式不限如此。

[0046] 实施例1

[0047] 1) 氟硅改性核壳乳液的合成

[0048] 第一步,种子乳液的制备:称取15g甲基丙烯酸甲酯、51g丙烯酸丁酯、0.5g甲基丙烯酸,混合均匀,作为核单体;

[0049] 称取0.3g过硫酸钾引发剂用30g去离子水溶解,得引发剂溶液;

[0050] 将100g去离子水、0.3gNaHCO₃、1.7g十二烷基苯磺酸钠与上述引发剂溶液质量的30%投入到装有搅拌器、温度计、冷凝管、滴液漏斗的1000ml四口烧瓶中,搅拌,待水浴加热升温到80℃时,然后缓慢滴加10%的核单体,并同时使体系温度维持在80℃反应,滴加完后保温15min。然后开始缓慢滴加剩余核单体,将剩余核单体滴完,在80℃保温反应30min。

[0051] 第二步,半连续法工艺制备壳乳液:首先称取2g乙烯基三乙氧基硅烷、6g甲基丙烯酸十二氟庚酯、24g甲基丙烯酸甲酯、3g丙烯酸丁酯、4.5g甲基丙烯酸、1.5g甲基丙烯酸羟乙酯,混合均匀,作为壳单体;

[0052] 种子乳液制备过程中,核单体滴加结束,80℃保温反应30min后,开始分别滴加壳

单体以及剩余引发剂溶液,控制乳液体系反应温度在80℃,控制在2h内滴加完毕,保温1h后停止加热,降温至室温后,用氨水调节pH至7~8,过滤出料,得氟硅改性核壳乳液,即氟硅改性聚丙烯酸酯乳液。

[0053] 从图1可以看出,通过半连续种子乳液聚合法成功合成了一种氟硅改性的核壳乳液。所得到的乳胶粒大小均一,分布均匀,呈现出粒径在100nm左右的圆形核壳结构。

[0054] 从图2可以看出,乳胶粒大小在100nm左右,核壳结构清晰可见,第一步形成种子乳液,第二步在壳层引进氟单体和硅单体,这种方法合成步骤简单,反应体系稳定性好,重复率高。

[0055] 2) 可再分散聚合物乳胶粉的制备

[0056] 喷雾干燥乳液准备:称取上述制备方法获得的氟硅改性核壳乳液100g,加入10g硅溶胶与5g硅酸铝,搅拌10min,得到喷雾干燥前的最终乳液。

[0057] 可再分散乳胶粉的制备:设置喷雾干燥器的喷雾干燥进口温度为110℃,出口温度为70℃,供料速度20ml/min,雾化机转速为250rpm,然后启动供热系统,待进出口温度升至进口温度140℃和出口温度70℃的设定值时,启动供料系统,雾化系统进行乳液喷雾干燥,经旋风分离收集制备的可再分散乳胶粉,得到最终产品可再分散聚合物乳胶粉。

[0058] 实施例2

[0059] 1) 氟硅改性核壳乳液的合成

[0060] 第一步,种子乳液的制备。称取上述14g甲基丙烯酸乙酯、49g丙烯酸乙酯、0.5g丙烯酸为核单体,并混合均匀;

[0061] 称取0.5g过硫酸钾引发剂用30g去离子水溶解,得引发剂溶液;

[0062] 将80g去离子水、0.5gNaHCO₃、1.5g十二烷基硫酸钠与上述引发剂乳液质量的10%投入到装有搅拌器、温度计、冷凝管、滴液漏斗的1000ml四口烧瓶中,搅拌,待水浴加热升温到80℃时,然后缓慢滴加15%的核单体,并同时使体系温度维持在80℃反应一段时间。滴加完后保温15min。然后开始缓慢滴加剩余核单体,将核单体滴完,在80℃保温反应30min。

[0063] 第二步,半连续法工艺制备壳乳液。首先称取2g乙烯基三甲氧基硅烷、6g全氟丙烯酸甲酯、30g甲基丙烯酸乙酯、3g丙烯酸乙酯、13.5g丙烯酸和1.5g甲基丙烯酸羟丙酯为壳单体并混合均匀,作为壳单体;

[0064] 在种子乳液制备过程中,核单滴加结束,78℃保温反应20min后,开始分别滴加壳单体、剩余引发剂溶液,控制乳液体系反应温度在78℃,控制在2h内滴加完毕,保温1.5h后停止加热,降温至室温后,用氨水调节pH至7~8,过滤出料,得氟硅改性核壳乳液,即氟硅改性聚丙烯酸酯乳液。

[0065] 2) 可再分散聚合物乳胶粉的制备

[0066] 喷雾干燥乳液准备:称取上述制备方法获得的氟硅改性核壳乳液100g,加入5g聚乙烯醇与5g超细硅酸铝,搅拌5min,得到喷雾干燥前的最终乳液。

[0067] 可再分散乳胶粉的制备:设置喷雾干燥器的喷雾干燥进口温度为123℃,出口温度为75℃,供料速度20ml/min,雾化机转速为260rpm,然后启动供热系统,待进出口温度升至设定值时,启动供料系统,雾化系统进行乳液喷雾干燥,经旋风分离收集制备的可再分散乳胶粉,得到最终产品可再分散聚合物乳胶粉。

[0068] 实施例3

[0069] 1) 氟硅改性核壳乳液的合成

[0070] 第一步,种子乳液的制备。称取上述16g甲基丙烯酸丙酯、45g丙烯酸异辛酯、0.5g丙烯酸为核单体,并混合均匀;

[0071] 称取0.3g过硫酸钾引发剂用30g去离子水溶解,得引发剂溶液;

[0072] 将100g去离子水、0.3gNaHCO₃、1.7g烷基二苯基氧化物磺酸钠与上述引发剂溶液质量的20%投入到装有搅拌器、温度计、冷凝管、滴液漏斗的1000ml四口烧瓶中,搅拌,待水浴加热升温到80℃时,然后缓慢滴加20%的核单体,并同时使体系温度维持在80℃反应,滴加完后保温15min。然后开始缓慢滴加剩余核单体,将核单体滴完,在80℃保温反应25min。

[0073] 第二步,选用半连续法工艺制备壳乳液。首先称取5g乙烯基三异丙氧基硅烷及10g甲基丙烯酸三氟乙酯及30g甲基丙烯酸丙酯,6g丙烯酸异辛酯,15g丙烯酸,2g丙烯酸-2-羟基乙酯为壳单体并混合均匀,作为壳单体;

[0074] 在种子乳液制备过程中,核单体滴加结束,80℃保温反应25min后,开始分别滴加壳单体、剩余引发剂溶液,控制乳液体系反应温度在80℃,控制在1.5h内滴加完毕,保温2h后停止加热,降温至室温后,用氨水调节pH至7~8,过滤出料。

[0075] 2) 可再分散聚合物乳胶粉的制备

[0076] 喷雾干燥乳液准备:称取上述制备方法获得的氟硅改性核壳乳液100g,加入8g硅溶胶与3.5g二氧化硅,搅拌10min,得到喷雾干燥前的最终乳液。

[0077] 可再分散乳胶粉的制备:设置喷雾干燥器的喷雾干燥进口温度为125℃,出口温度为70℃,供料速度80ml/min,雾化机转速为200rpm,然后启动供热系统,待进出口温度升至设定值时,启动供料系统,雾化系统进行乳液喷雾干燥,经旋风分离收集制备的可再分散乳胶粉得到最终产品。

[0078] 实施例4

[0079] 1) 氟硅改性核壳乳液的合成

[0080] 第一步,种子乳液的制备。称取上述12g甲基丙烯酸丁酯、50g丙烯酸己酯、0.5g甲基丙烯酸为核单体,并混合均匀;

[0081] 称取0.3g过硫酸铵引发剂用30g去离子水溶解,得引发剂溶液

[0082] 将100g去离子水、0.3gNaHCO₃、1.7g十二烷基硫酸钠与上述引发剂溶液质量的10%投入到装有搅拌器、温度计、冷凝管、滴液漏斗的1000ml四口烧瓶中,搅拌,待水浴加热升温到80℃时,然后缓慢滴加10%的核单体,并同时使体系温度维持在80℃反应,滴加完后保温15min。然后开始缓慢滴加剩余核单体,将核单体滴完,在80℃保温反应30min。

[0083] 第二步,选用半连续法工艺制备壳乳液。首先称取5g乙烯基二乙氧基硅烷及15g丙烯酸六氟丁酯及36g甲基丙烯酸丁酯,5g丙烯酸己酯,6.5g甲基丙烯酸,2.5g丙烯酸-3-羟基丙酯为壳单体并混合均匀,作为壳单体;

[0084] 在种子乳液制备过程中,核单体滴加结束,80℃保温反应25min后,开始分别滴加壳单体、剩余引发剂溶液,控制乳液体系反应温度在80℃,控制在2h内滴加完毕,保温1h后停止加热,降温至室温后,用氨水调节pH至7~8,过滤出料。

[0085] 2) 可再分散聚合物乳胶粉的制备

[0086] 喷雾干燥乳液准备:称取上述制备方法获得的氟硅改性核壳乳液100g,加入10g硅溶胶与2g二氧化硅,搅拌5min,得到喷雾干燥前的最终乳液。

[0087] 可再分散乳胶粉的制备:设置喷雾干燥器的喷雾干燥进口温度为122℃,出口温度为70℃,供料速度40ml/min,雾化机转速为240rpm,然后启动供热系统,待进出口温度升至设定值时,启动供料系统,雾化系统进行乳液喷雾干燥,经旋风分离收集制备的可再分散乳胶粉,得到最终产品。

[0088] 实施例5

[0089] 1) 氟硅改性核壳乳液的合成

[0090] 第一步,种子乳液的制备。称取上述10g甲基丙烯酸异辛酯、55g丙烯酸丁酯、0.5g甲基丙烯酸为核单体,并混合均匀

[0091] 称取0.5g过硫酸铵引发剂用50g去离子水溶解,得引发剂溶液;

[0092] 将100g去离子水、0.3gNaHCO₃、1.7g十二烷基苯磺酸钠与上述引发剂溶液质量的25%投入到装有搅拌器、温度计、冷凝管、滴液漏斗的1000ml四口烧瓶中,搅拌,待水浴加热升温到80℃时,然后缓慢滴加10%的核单体,并同时使体系温度维持在82℃反应,滴加完后保温15min。然后开始缓慢滴加剩余核单体,将核单体溶液滴完,在82℃保温反应30min。

[0093] 第二步,本实验选用半连续法工艺制备壳乳液。首先称取5g乙烯基二乙氧基硅烷及15g丙烯酸十二氟庚酯及36g甲基丙烯酸异辛酯,5g丙烯酸丁酯,4g甲基丙烯酸,5g丙烯酸-3-羟基丙酯为壳单体并混合均匀,作为壳单体;

[0094] 在种子乳液制备过程中,核单体滴加结束,82℃保温反应30min后,开始分别滴加壳单体、剩余引发剂溶液,控制乳液体系反应温度在82℃,控制在2h内滴加完毕,保温1h后停止加热,降温至室温后,用氨水调节pH至7~8,过滤出料。

[0095] 2) 可再分散聚合物乳胶粉的制备

[0096] 喷雾干燥乳液准备:称取上述制备方法获得的氟硅改性核壳乳液100g,加入8g硅溶胶与2.5g的硅酸铝,搅拌5min,得到喷雾干燥前的最终乳液。

[0097] 可再分散乳胶粉的制备:设置喷雾干燥器的喷雾干燥进口温度为118℃,出口温度为70℃,供料速度40ml/min,雾化机转速为245rpm,然后启动供热系统,待进出口温度升至设定值时,启动供料系统,雾化系统进行乳液喷雾干燥,经旋风分离收集制备的可再分散乳胶粉,得到最终产品。

[0098] 对比例1

[0099] 1) 核壳乳液的合成

[0100] 第一步,种子乳液的制备。称取上述15g甲基丙烯酸甲酯、51g丙烯酸丁酯、0.5g甲基丙烯酸为核单体,并混合均匀;

[0101] 称取0.3g过硫酸钾引发剂用30g去离子水溶解,得引发剂溶液。

[0102] 将100g去离子水、0.3gNaHCO₃、1.7g十二烷基苯磺酸钠与上述引发剂溶液质量的30%投入到装有搅拌器、温度计、冷凝管、滴液漏斗的1000ml四口烧瓶中,搅拌,待水浴加热升温到80℃时,然后缓慢滴加10%的核单体,并同时使体系温度维持在80℃反应,滴加完后保温15min。然后开始缓慢滴加60%引发剂溶液与剩余核单体,将核单体与50%引发剂溶液滴完,在80℃保温反应30min。

[0103] 第二步,半连续法工艺制备壳乳液。首先称取24g甲基丙烯酸甲酯,3g丙烯酸丁酯,4.5g甲基丙烯酸,1.5g甲基丙烯酸羟乙酯为壳单体并混合均匀,作为壳单体;

[0104] 在种子乳液制备过程中,核单体滴加结束,80℃保温反应30min后,开始分别滴加

壳单体、剩余引发剂溶液,控制乳液体系反应温度在80℃,控制在2h内滴加完毕,保温1h后停止加热,降温至室温后,用氨水调节pH至7~8,过滤出料。

[0105] 2)可再分散聚合物乳胶粉的制备

[0106] 喷雾干燥乳液准备:称取上述制备方法获得的氟硅改性核壳乳液100g,加入10g硅溶胶与5g的硅酸铝,搅拌10min,得到喷雾干燥前的最终乳液。

[0107] 可再分散乳胶粉的制备:设置喷雾干燥器的喷雾干燥进口温度为110℃,出口温度为70℃,供料速度20ml/min,雾化机转速为250rpm,然后启动供热系统,待进出口温度升至设定值时,启动供料系统,雾化系统进行乳液喷雾干燥,经旋风分离收集制备的可再分散乳胶粉,得到最终产品。

[0108] 对比例2

[0109] 1)核壳乳液的合成

[0110] 第一步,种子乳液的制备。称取上述15g甲基丙烯酸甲酯、51g丙烯酸丁酯、0.5g甲基丙烯酸为核单体,并混合均匀;

[0111] 称取0.3g过硫酸钾引发剂用30g去离子水溶解,得引发剂溶液。

[0112] 将100g去离子水、0.3gNaHCO₃、1.7g十二烷基苯磺酸钠与上述引发剂溶液质量的30%投入到装有搅拌器、温度计、冷凝管、滴液漏斗的1000ml四口烧瓶中,搅拌,待水浴加热升温到80℃时,然后缓慢滴加10%的核单体,并同时使体系温度维持在80℃反应,滴加完后保温15min。然后开始缓慢滴加剩余核单体,将核单体滴完,在80℃保温反应30min。

[0113] 第二步,半连续法工艺制备壳乳液:首先称取2g乙氧基三乙氧基硅烷,24g甲基丙烯酸甲酯,3g丙烯酸丁酯,4.5g甲基丙烯酸,1.5g甲基丙烯酸羟乙酯为壳单体并混合均匀,作为壳单体;

[0114] 在种子乳液制备过程中,核单体滴加结束,80℃保温反应30min后,开始分别滴加壳单体、以及剩余引发剂溶液,控制乳液体系反应温度在80℃,控制在2h内滴加完毕,保温1h后停止加热,降温至室温后,用氨水调节pH至7~8,过滤出料。

[0115] 2)可再分散聚合物乳胶粉的制备

[0116] 喷雾干燥乳液准备:称取上述制备方法获得的氟硅改性核壳乳液100g,加入10g硅溶胶与5g的硅酸铝,搅拌10min,得到喷雾干燥前的最终乳液。

[0117] 可再分散乳胶粉的制备:设置喷雾干燥器的喷雾干燥进口温度为110℃,出口温度为70℃,供料速度20ml/min,雾化机转速为250rpm,然后启动供热系统,待进出口温度升至设定值时,启动供料系统,雾化系统进行乳液喷雾干燥,经旋风分离收集制备的可再分散乳胶粉,得到最终产品。

[0118] 对比例3:按CN1903898A的方法制备的含硅氧烷水溶性聚合物乳液

[0119] 对比例1采用的是未改性的聚丙烯酸酯乳液通过种子乳液聚合得到的,对比例2、3采用的是硅氧烷改性的聚丙烯酸乳液通过种子乳液聚合得到的,而实施例1、2、3、4、5添加了有机氟单体和有机硅单体于壳层进行改性。从表1的结果可以看出,实施例1采用氟硅改性后的乳液接触角和乳胶粉再分散液成膜的接触角要明显高于未改性的对比例1和硅氧烷改性的对比例2、3;这是因为含氟单体与含硅单体具有良好的疏水性能,硅氧烷链段与含氟链段在膜的表面向外延展,并向排列,使涂膜的疏水性得到提高。另外,氟硅改性可再分散聚合物乳胶粉再分散液成膜后涂膜接触角对比乳液涂膜接触角,基本保持不变,

[0120] 说明改性后的可再分散聚合物乳胶粉保持原乳液相同的疏水性能。

[0121] 表1对比例及实施例样品性能测试结果

[0122]

	乳液粒径 (nm)	滤渣率	涂膜接触角	再分散液接触角
对比例1	77.31	20%	77.1°	75.8°
对比例2	86.19	16%	84.8°	85.5°
对比例3	90.36	15%	88.63°	80°
实施例1	86.85	5%	108°	112°
实施例2	87.32	6%	112°	120°
实施例3	85.63	10%	109.6°	110.8°
实施例4	89.21	8%	119°	115.8°
实施例5	89.44	9%	103°	113°

[0123] 应用及效果说明

[0124] 分别将未改性的乳胶粉和上述实施例1所制备的乳胶粉以重量比6%用于下列的聚合物水泥防水浆料中：

[0125] 聚合物水泥防水浆料：

350.0 份 普通硅酸盐水泥（粤牌 42.5R）

600.0 份 石英砂（0.1-0.4mm）

[0126]

3.0 份 纤维素

60.0 份 乳胶粉

[0127] 水200g/1000g干混合物

[0128] 按JCT-23445-2009的方法检测粘结强度,吸水率,耐碱性以及耐热性。

[0129] 上述试样养护7天(标准养护:温度 23 ± 2 °C,相对湿度60%)

[0130] 表2

[0131]

测试项目	未加乳胶粉	添加阿克苏诺贝尔 ELTEX60W	添加未改性可再分散乳胶粉	添加本发明可再分散乳胶粉
7天标准养护粘结强度 (MPa)	0.19	0.31	0.27	0.49
吸水率%	28.3	23	25.1	22.3
耐碱性	开裂	及格无开裂	及格无开裂	及格无开裂
耐热性	开裂	及格无开裂	及格无开裂	及格无开裂

[0132] 由上表2可以看出,经本发明改性的乳胶粉在聚合物水泥防水浆料中添加量为1.5%时,与添加未改性乳胶粉和添加阿克苏诺贝尔ELTEX60W相比,其粘结强度和吸水率有明显的优势;这是因为混合料与水拌和后乳胶粉遇水后变为乳液,在砂浆凝结硬化过程中乳液再一次脱水,聚合物颗粒在砂浆中形成聚合物体结构从而与聚合物乳液的作用过程相似,对砂浆起改性作用,而改性后的乳胶粉,其硅氧烷链段与含氟链段表面能低,在膜的表面向外延展,并向排列,从而改善了砂浆的憎水性能,使砂浆具有更佳的粘结性。

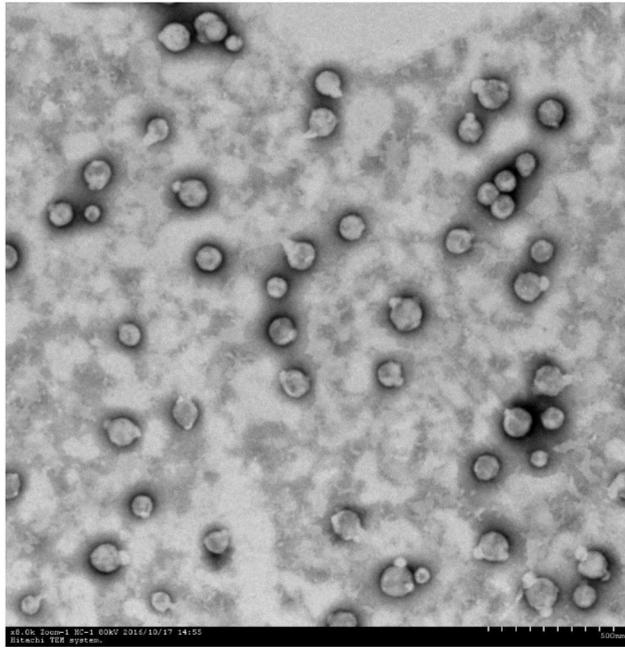


图1

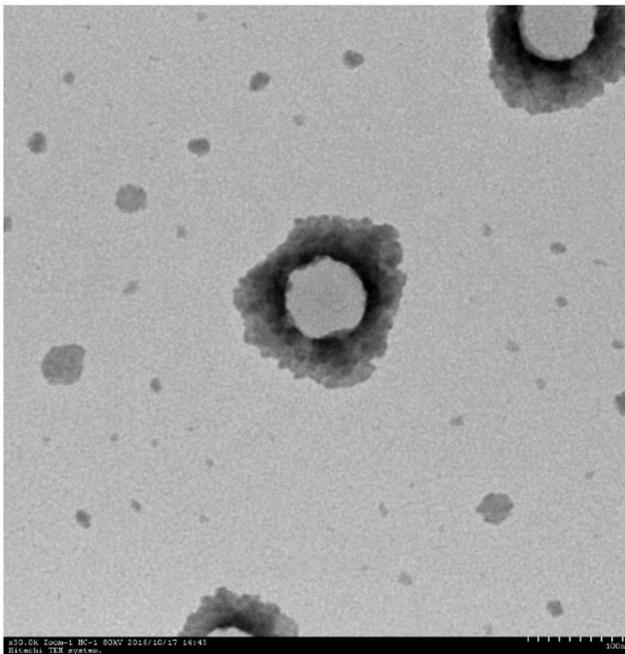


图2