

有机硅改性丙烯酸酯乳液的合成

刘敬芹 张 力* 朱志博 刘 意

(华南师范大学化学系 广州 510631)

摘 要 采用过氧化物和氧化还原混合引发体系,有机硅单体与丙烯酸酯类单体在种子乳液中进行自由基聚合反应.结果表明,当甲基丙烯酸甲酯(MMA)与丙烯酸丁酯(BA)的质量比为 55:43,有机硅用量占总单体质量分数 8%~16%,甲基丙烯酸(MAA)占 2%左右,乳化剂占 3%左右,引发剂占约为 0.5%时,这样的配方可制得综合性能良好的涂料乳液. FTIR和 DSC谱图分析表明,在反应过程中没有发生有机硅单体的自聚、水解和缩聚等现象.

关键词 丙烯酸酯,有机硅,乳液聚合,涂料

中图分类号: O631; O621

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)06-0569-05

溶剂型有机硅改性树脂用于建筑物的外部装修,有较好的效果.但由于环保问题,大面积使用受到限制.因此,高性能低污染的硅丙乳胶漆成为人们关注的一个新热点.由于乳液中有水存在,硅氧烷易水解,影响了有机硅的活性;特别是当有机硅含量较大时,会在乳液聚合过程中产生大量凝聚物,使反应无法继续进行^[1,2]. 本实验采用不易水解的含乙烯基官能团有机硅功能单体与丙烯酸酯类单体进行乳液聚合,改性的丙烯酸酯乳液,明显提高了涂膜的性能.

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酸丁酯(BA),甲基丙烯酸甲酯(MMA),甲基丙烯酸(MAA)(此三者在使用前进行减压蒸馏以除去阻聚剂),有机硅单体(Si-1),辛烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10),十二烷基苯磺酸钠(DBS),乙烯基磺酸钠(SVS),过硫酸钾($K_2S_2O_8$),叔丁基过氧化氢,甲醛合次硫酸氢钠(雕白粉),硫酸亚铁($FeSO_4$).

1.2 合成方法

采用以下 3 种引发体系进行乳液制备.

1. 过氧化物引发体系:种子乳液聚合法.在装有冷凝器,搅拌器的三口烧瓶中加入乳化剂和约 2/3 去离子水混合,升温搅拌使乳化剂充分溶解,降温至 65℃左右.在另一烧瓶中将单体预混合,取出 1/10 单体混合物加入乳化液中,预乳化 0.5 h,升温到 82~83℃,加入 1/4 的引发剂水溶液(用 10 倍水溶解),待种子乳液形成后,开始滴加剩余的单体混合物,滴加时间控制在 2.5~3.0 h(分数次补加引发剂).最后加入剩余的全部引发剂,在 82~84℃保温继续反应 1 h.停止加热,待冷却到 30℃左右,加入 $NaHCO_3$ 溶液调 pH 值至 7.5 左右.然后过滤该乳液以滤去固体残渣.

2. 氧化还原引发体系:先将水和乳化剂加入反应器,加热至 62~63℃,充分搅拌溶解.在另一烧瓶中将单体预混合,取出 1/10 单体混合物,加入反应器预乳化 0.5 h 左右,加入过硫酸钾和硫酸亚铁水溶液,搅拌 5 min,加入 1/10 的雕白粉水溶液,待种子乳液形成后,开始滴加剩余的单体混合液,在 2.5~3.0 h 内滴加完,在此过程中补加亚硫酸氢钠溶液.最后加入有机过氧化氢和雕白粉水溶液,保温继续反应 1 h.冷却中和,过滤.

3. 过氧化物和氧化还原混合引发体系:先在过氧化物引发体系中聚合反应 3 h,降温至 60℃左右,

2001-09-10 收稿, 2002-03-06 修回

广东省科委重点攻关(2KM03010S)和广州市科委高新技术(2000-Z-086-01)资助项目

通讯联系人: 张力,女,1967 年生,博士,教授; E-mail: Lizhang@scnu.edu.cn; 主要从事高分子材料方面的研究

再依次加入氧化剂和还原剂(各约为单体质量的 0.1%),反应 0.5 h 左右,中和,过滤。

1.3 性能测试

1.3.1 乳液性能测试 (1)将硅丙乳液均匀涂于载玻片上,于 60℃ 真空干燥箱中 10 h,取薄膜,采用美国 NICOLET5-MX 简易型傅立叶变换红外光谱仪进行测试。(2)样品制备方法同上。采用美国 Perkin-Elmer DSC-2C 差示扫描量热仪进行分析。(3)将乳液稀释后滴至 0.074~0.049 mm 的铜网上,并用醋酸双氧铀染色,干燥后用日本 JEM-100CX/TEM JEO L 透射电镜观察其粒子形态。

1.3.2 涂膜性能测试 乳液使用前加入质量分数为 1% 的催化剂乳液,混匀。按 GB1727-92 制备涂膜,表干后,置于 120℃ 烘箱中 20 min。然后在室温下潮气固化 1 周。

(1)光泽: GB1743-79 方法,天津市科器高新技术公司 KJZ-1A 光泽度仪 (GS60℃) 测定。

(2)附着力: GB1720-79 方法,天津材料试验机厂 QCJ 型涂膜附着力试验仪测定。

(3)冲击强度 (50 kg/cm): GB1732-93 方法,天津材料试验机厂 QCJ 型涂膜冲击试验器测定。

(4)硬度: GB6739-96 方法,Scv ztch Hawdness Tester Model 29E ERICHSEM 测定。

(5)柔韧性 (1 mm 轴): GB1731-79 方法,天津材料试验机厂 OTX-1 型涂膜弹性测定器测定。

(6)耐水性: GB1733-93 方法测定。

2 结果与讨论

2.1 合成工艺的影响

3 种引发体系的聚合方式比较表明,过氧化物引发体系中引发剂种类单一,实验操作简单,反应速率稳定,转化率较高,但在高温下反应时间过长,会导致硅氧烷的水解,出现凝胶;氧化还原体系的反应温度低,耗能较少,但反应过程中氧化还原剂的用量比例难以控制,导致反应速率不稳定,原料转化率低,反应时间延长,且反应过程中易出现凝胶现象,使反应难以继续进行。但对于易于水解的普通硅丙体系,由于反应温度的降低,可有效减轻硅烷的水解凝聚问题;过氧化物引发和氧化还原引发混合体系,在反应前中期主要以过氧化物引发体系为主,反应速率稳定,操作简单。后期则是氧化还原引发体系,加入微量氧化还原引发剂,可以在低温下有效地提高残余单体的转化率,使残余单体量降至 0.1% 以下。

由上述 3 种工艺比较可知,过氧化物引发和氧化还原引发混合体系为最佳,得到的乳液固体含量高,性能稳定。此外,从几种硅氧烷的水解 (pH=3.5) 情况看: 3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷可立即水解,有白色沉淀析出;乙烯基三乙氧基硅烷在约 30 min 时出现少量白色沉淀;Si-1 在室温下放置 1 周无变化,加热至 80℃,2 h,未见水解产物。由上述结果可以看出,有机硅单体中硅烷的空间位阻越大,水解和缩聚越难。本实验中采用的硅烷单体通过增加硅烷基团分子的大小来抑制水解,有效地克服了普通硅丙乳液的水解问题。因此,采用过氧化物引发和氧化还原引发混合体系进行聚合反应是一种较好的途径,制得的乳液,乳胶粒分散均匀,球体规则(见图 1)。

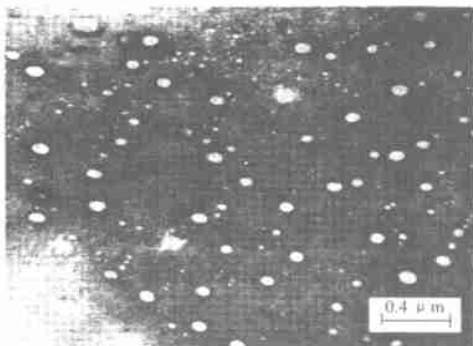


图 1 硅丙乳液的 TEM 图

Fig. 1 TEM photograph of silicone-acrylate emulsion

2.2 硬、软单体比例的影响

在本体系中,硬单体是 MMA,软单体是 BA。所得涂膜的硬度、附着力和玻璃化转变温度与硬软单体的比例有关系。硬单体赋予涂层较高的使用温度和一定的光泽,并使涂层耐刮擦。软单体赋予涂层一定的柔韧性,使聚合物在低温下有良好的使用性。

聚合物的玻璃化温度可以从 Gibbs-Dimanzio 公式估算:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{m_1}{T_{g1}} + \frac{m_2}{T_{g2}} + \frac{m_3}{T_{g3}}$$

式中, T_g 为共聚物的玻璃化温度 (K); m_1 、 m_2 、 m_3 分别为单体的质量分数; T_{g1} 、 T_{g2} 、 T_{g3} 分别为单体各均聚物的玻璃化温度 (K).

据报道^[3],引入带有极性基团的甲基丙烯酸,可以增加涂层与基材之间的附着力. 此外,对于聚合工艺的改善也有良好的作用,因为它是一种亲水性单体,既可溶于水相又可溶于油相,可明显地抑制凝胶的产生,同时使合成的乳液有良好的机械稳定性和储存稳定性. 但由于其亲水性,加入过多会使聚合物的耐水性下降. 本文选用 MMA 的质量分数为 1%~ 2% . ,并且固定引发剂 去离子水等其它组分的用量. 不同的硬、软单体的比例及其对性能的影响见表 1.

表 1 MMA/BA质量比对膜性能的影响
Table 1 Effect of MMA/BA mass ratio on the film property

$m(\text{MMA}) : m(\text{BA})$	Surface	Adhesive capacity /degree	Pencil hardness	Water resistance/d
39: 59	very adhesive	1	2B	> 14
43: 55	adhesive	1	B	> 14
49: 49	adhesive	1	H	> 14
55: 43	unadhesive	1	2H	> 14
59: 39	brittle	2	2H	> 14

* $k(\text{Si-I})= 8\%$. MMA Methyl methacrylate; BA Butyl acrylate.

从表 1结果可知,软单体含量较大时,乳液所形成的涂层较软,表面发粘,难以作涂料使用. 随着硬单体的含量增加,涂层表面性能提高,但加入过多的硬单体,将使聚合物自身的内聚力下降,涂层附着力也随之下降,硬度上升,耐水性变差. 实验结果表明,涂层性能较好的硬软单体比例为 $m(\text{MMA}) : m(\text{BA})= 55: 43$.

2.3 乳化剂用量的影响

乳化剂对乳液的稳定性和生成的乳胶粒子的大小有很大的影响. 丙烯酸酯类聚合物的乳胶颗粒较小,因而需较多的乳化剂,但乳化剂过多,将会对聚合物的耐水性造成不良的影响. 用于合成聚合物乳液的乳化剂通常为含非离子和阴离子表面活性剂的复配物,若单独采用阴离子型乳化剂,乳液的粒径小、粘度大、聚合稳定性好,但在电解质中的化学稳定性差;使用非离子型乳化剂,虽然乳液对电解质等的化学稳定性良好,但使聚合速度减慢,而且因其乳化能力弱,聚合中易生成凝块. 当阴离子型和非离子型乳化剂并用时,可以产生协同效果,并且用量可以减少^[5]. 本文采用 OP-10与 DBS并用,比例固定为 $m(\text{DBS}) : m(\text{OP-10})= 2: 1$. 本体系中还引入反应性乳化剂 SVS,它既是一种共聚单体,又具有表面活性. 加入反应性乳化剂共聚合,可大幅度降低其它乳化剂的用量^[4,5],使乳液的聚合稳定性不受 pH值变化影响,还可抑制凝聚物的产生,所制得的乳液具有非常好的机械稳定性和对金属盐的稳定性. 又由于乳化剂是聚合物主链的组成部分,有效地防止乳化剂的表面迁移,可提高涂膜的耐水性和附着力等. 不同乳化剂用量对性能的影响见表 2.

表 2 乳化剂用量对膜性能的影响
Table 2 Effect of emulsifier concentration on film property

$m(\text{DBS}) : m(\text{OP-10})$	Emulsion property	Film property (time imersed in water)
3.2: 1.6	uniform dispersion	whitened, water absorbtion > 10% (0.5 h)
2.4: 1.2	with slight agglomerate	changed lightly, water absorbtion $\approx$ 10% (1 h)
1.6: 1.2	with more agglomerate	no changes, water absorbtion < 10% (1 h)

* $k(\text{SVS})= 0.3\%$. SVS sodium vinylsulfonate.

根据表 2结果确定此实验乳化剂用量为 $m(\text{DBS}) : m(\text{OP-10})= 2.4: 1.2$,即乳化剂用量为单体质量的 3%左右.

2.4 有机硅单体用量对乳液性能的影响

为了改进丙烯酸酯乳液的性能,加入带乙烯基的有机硅单体 Si-1进行改性. 有机硅单体的用量对乳液的性能影响见表 3.

表 3 有机硅用量对膜性能的影响

Table 3 Effect of organosilicon content on the film property

k(Si) %	Lustre % GB/T1743-79	Pencil hardness GB/T6379-1996	Water resistance/d GB/T1733-93	Flexibility /mm GB/T731-93	Adhesive capacity / degree GB/T1720-79	Impact strength / (kg·cm ⁻¹) GB/T1732-93
0	76.7	HB	< 10	1	2	50
8	88.5	H	> 10	1	1	50
12	98.5	2H	> 10	1	1	50
16	100	2H	> 10	1	2	50
18	112.1	2H	> 10	1	2	50

$m(\text{MMA}):m(\text{BA})=55:33$.

如表 3所示,随着有机硅单体用量的增加,乳液涂膜的透明度、光泽、耐水性得到显著提高. 但当用量大于 16%,所得乳液的附着力下降,且在乳液聚合过程中常会出现大量凝聚物,需调节 pH值才能维持乳液的聚合稳定性. 综合以上因素,有机硅单体质量分数为 8%~16%时,乳液涂膜的综合性能最好.

2.5 乳液共聚物分析

为了便于比较,合成不含有机硅,其它组分和聚合方法与丙烯酸酯有机硅乳液相同的纯丙乳液. 然后对纯丙乳液、硅丙乳液和有机硅单体进行红外光谱分析,其结果见图 2.

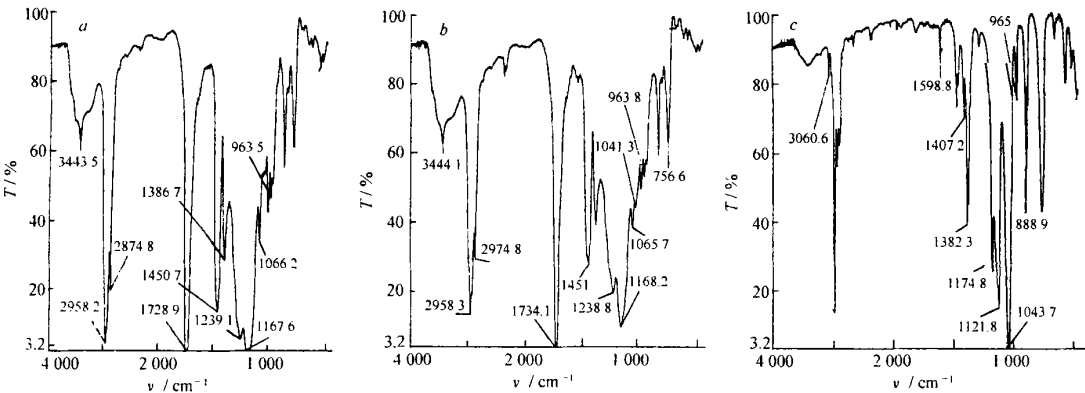


图 2 纯丙乳液 (a)、硅丙乳液 (b)和 Si-1(c)的 FTIR图

Fig. 2 FTIR spectra of (a) pure acrylate emulsion, (b) silicone-acrylate emulsion($k(\text{Si})=14\%$) and (c) organosilicon Si-1

有机硅的特征强吸收带在 $1\,000\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 之间. 有机硅氧烷 Si-1的红外谱图(图 2c)在 $1\,043.7\text{ cm}^{-1}$ 处有 1 尖锐的强吸收峰,证明有机硅烷中 Si—O—C 的存在. 烯类化合物在区域 $667\sim 1\,000\ 1\,650\sim 1\,580$ 和 $3\,000\sim 3\,100\text{ cm}^{-1}$ 都产生特征的吸收带,根据有机硅氧烷含有碳碳双键的结构,可在图中观察到波长为 $888.9\ 965\ 1\,598.8$ 和 $3\,060.6\text{ cm}^{-1}$ 处的烯类化合物特征峰. 有机硅氧烷中还含有亚甲基和甲基,因此它们在 $2\,980\sim 2\,890\text{ cm}^{-1}$ (亚甲基和甲基的 CH 伸缩振动), $1\,470\sim 1\,430\text{ cm}^{-1}$ (亚甲基和甲基的变形振动),以及 $1\,390\sim 1\,365\text{ cm}^{-1}$ (甲基的变形振动)都有吸收,在谱图上均能找到这些吸收峰.

硅丙乳液的红外谱图(图 2b)中,在 $1\,041.3$ 和 $1\,065.7\text{ cm}^{-1}$ 处有 2 个峰. 对照纯丙乳液红外谱图(图 2a),在 $1\,066.2\text{ cm}^{-1}$ 处同样有一吸收峰. 因此,硅丙乳液特有的 $1\,041.3\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是 Si—O—C 键的伸缩振动. 此峰随聚合物中有机硅氧烷含量的增加而越来越明显^[1],证明聚合物中存在有机硅. 图 2a 图 2b 中 $3\,443\sim 3\,444\text{ cm}^{-1}$ 附近为 —C=O 的倍频峰,此外在 $3\,022\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 处再无吸收峰,这

可证明有机硅聚合物没有 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 键, 即聚合物没有水解. 在 $3\,060.6\text{ cm}^{-1}$ 处是与 $\text{C}=\text{C}$ 键相连的 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动, 图 2b 中已无吸收峰, 证明聚合物中无双键存在, 即有机硅氧烷单体与丙烯酸酯类单体都参与了自由基聚合反应, 无有机硅氧烷的缩合物存在. 以上结果表明, 聚合物中有机硅以聚硅烷的形式存在.

在聚合物中, 有机硅与丙烯酸酯类单体共聚, 还是自聚, 还可以用 DSC 分析. 如果是均聚物, 共聚物共存的体系, 其 DSC 图上会出现 2 个以上的转变温度^[1]. 在图 3 DSC 图中只有 1 个转变温度点, 即玻璃化温度 ($T_g = 25.7^\circ\text{C}$), 说明聚合物中只存在一种共聚物. 最低成膜温度略低于玻璃化温度, 乳液在室温下就可成膜.

从 IR 和 DSC 分析结果可知, 在乳液聚合体系中, 有机硅氧烷与丙烯酸酯类单体发生的是自由基聚合反应, 在反应过程中无丙烯酸酯均聚、有机硅单体自聚以及硅烷的水解、缩聚.

参 考 文 献

- 1 WANG Yan(王燕), ZHANG De-Li(张得力), ZHU Ke(朱柯), *et al.* *Paint Coat Ind*(涂料工业) [J], 2000, (10): 1
- 2 Nobuo H, Tetsuro A. *J Coat Technol* [J], 1998, 70(880): 73
- 3 JIAO Jian(焦剑), ZHANG Ai-Bo(张爱波), XU Shu-Yuan(徐书元). *Paint Coat Ind*(涂料工业) [J], 1999, (8): 10
- 4 CAO Tong-Yu(曹同玉), LIU Qing-Pu(刘庆普), HU Jin-Sheng(胡金生) Edrs(编). *Application, Properties and Synthetic Mechanism of Polymer Emulsion*(聚合物乳液合成原理、性能及应用) [M]. Beijing(北京): Chemistry Industry Press(化学工业出版社), 1997: 477
- 5 Eslinger D. *Modern Paint Coat* [J], 2000, (4): 21

Synthesis of Organosilicone-Modified Acrylates Latexes

LIU Jing-Qin, ZHANG Li^{*}, ZHU Zhi-Bo, LIU Yi

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631)

Abstract The acrylate copolymer latexes modified with organosilicone were prepared by seeding emulsion copolymerization in the presence of peroxide and complex redox initial system. When $m(\text{MMA}) : m(\text{BA}) = 55 : 43$, $k(\text{Si}) = 8\% \sim 16\%$, $k(\text{emulsifier}) = 4\%$ and $k(\text{initiator}) = 0.5\%$ an emulsion of good property for coatings could be obtained. The structures of copolymers characterized by FTIR and DSC showed that it is a copolymerization between organosilicone and acrylates, neither hydrolyzation nor condensation occurred in latexes.

Keywords acrylate, organosilicone, emulsion copolymerization, coating

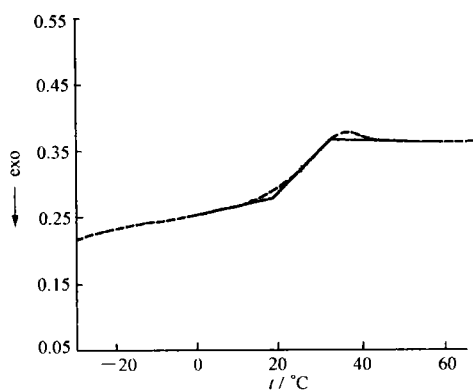


图 3 硅丙乳液 DSC 图

Fig. 3 DSC trace of organo-silicone-acrylate emulsion ($k(\text{Si}) = 14\%$)