

可反应性有机硅乳化剂存在下甲基丙烯酸甲酯/ 丙烯酸丁酯的辐射乳液聚合

张剑秋 封玉凤 贾少晋 俎建华 王捷

(上海大学环境与化学工程学院 上海 201800)

摘要 以 γ 氨丙基甲基二乙氧基硅烷、有机硅封端剂、顺丁烯二酸酐为主要原料, 合成了新型的活性有机硅乳化剂, 应用于 ^{60}Co γ 射线引发的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯(Methyl methacrylate/Butyl acrylate, MMA/BA) 的乳液聚合。用原子力显微镜和红外光谱表征了乳胶粒子形态和结构, 研究了乳胶膜的耐水、耐高低温性能和拉伸强度。结果表明, 所得丙烯酸酯乳液稳定性好, 乳胶粒子呈球形, 增加乳化剂用量可显著提高乳胶膜的耐水性和耐高低温性能。

关键词 有机硅乳化剂, 辐射, 乳液聚合

中图分类号 TQ334.2, TQ327.8

乳液聚合产物中一般残留有游离的乳化剂, 影响聚合物性能, 还产生有机挥发物。为此, 人们发展了无皂乳液聚合^[1], 以反应性乳化剂乳液聚合较为引人注目^[2,3]。乳化剂具有可反应性官能团, 能键合到聚合物胶粒表面, 不会从聚合物粒子上解析或向乳胶膜中迁移, 从而提高了乳液的稳定性, 并改善了乳胶膜性能。 γ 射线可在常温下引发聚合, 聚合热较易排出, 聚合比较平稳, 有利于制备性能更好的材料^[4-8]。本工作将自制的带有可聚合双键的可反应性有机硅乳化剂(Organosilicon emulsifier, OSE)应用于 ^{60}Co γ 射线引发的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯(Methyl methacrylate/Butyl acrylate, MMA/BA) 的无皂辐射乳液聚合中, OSE 既作为乳化剂, 又作为反应单体参与聚合反应。研究了产物的耐水性、拉伸强度、耐温性能和乳胶粒形态等, 结果表明, 乳液稳定且乳胶膜性能良好。

1 实验材料和方法

1.1 主要原料

γ 氨丙基甲基二乙氧基硅烷(SG-SI902)与有机硅封端剂 $\text{MD}_n\text{M}(n=0-4)$, 均为工业级, 南京曙光化工集团有限公司; 四甲基氢氧化铵, 上海第一试剂厂; 顺丁烯二酸酐(Maleic anhydride, MA), 化学纯, 上海豪申化学试剂有限公司; 氢氧化钠, 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公司; MMA, 工业

级, 上海高桥丙烯酸厂; BA, 工业级, 上海新大化工厂; 去离子水。 ^{60}Co 源, 上海核新辐照公司。

1.2 合成原理与操作步骤

1.2.1 可反应性有机硅乳化剂的合成原理 反应性有机硅乳化剂的合成分三步进行。首先为功能性有机硅与封端剂反应合成稳定而透明的氨基硅油, 把不稳定的硅氧碳键变为稳定的硅碳键; 然后, 利用合成的硅油侧链含有的氨基与 MA 发生酰化反应, 使合成产物带有亲水基团羧基和可反应性基团碳碳双键; 最后, 用氢氧化钠中和产物使之呈中性, 反应方程式见下页。

1.2.2 乳液聚合方法 将一定量的乳化剂溶于去离子水中, 搅拌下加入配比为 30:40 的混合单体 MMA/BA, 3000r/min 搅拌乳化 10min, 倒入锥形瓶, 密封, ^{60}Co γ 射线辐照 3.0kGy(剂量率 25Gy/min), 得到乳白色的均匀稳定乳液。

1.3 乳液性能的测定

1.3.1 乳胶膜的制备及性能测试 将乳液涂布在玻璃板上, 室温静置 1d 成膜, 膜厚约为 (0.3 ± 0.05) mm, 80°C 真空干燥 3h, 冷却后浸泡于室温(25°C)去离子水中(乳胶膜朝下), 观察膜发白和脱落的天数。

取质量为 m_0 的上述乳胶膜置于室温去离子水中浸泡, 每隔一定时间取出胶膜, 用滤纸快速擦干,

第一作者: 张剑秋, 男, 1957 年 12 月出生, 1982 年毕业于西北工业大学, 高分子材料专业, 副教授, 长期从事聚氨酯、丙烯酸酯及有机硅等材料的合成研究

收稿日期: 初稿 2006-11-15, 修回 2007-01-29

称得质量为 m_1 ，吸水率为

$$W = [(m_1 - m_0) / m_0] \times 100\%$$

1.3.2 乳胶膜的拉伸强度测试 用 DXL-10000 电子拉力试验机测定。

1.3.3 乳胶膜的热性能测试 用 NETZSCH DSC 200PC 和 NETZSCH STA409 PG/PC 型综合热分析仪分别测定乳胶膜的玻璃化温度和热分解温度，升温速率：10℃/min、气氛：N₂。

1.3.4 红外光谱仪 (FTIR) 测定 用 AVATAR370 型 FTIR 谱仪测定。取少量乳化剂涂于玻璃载玻片上，60℃ 真空干燥 3h，冷却后进行测试；将共聚乳液均匀涂于玻璃载玻片上，80℃ 真空干燥 3h，在索氏萃取器中用甲苯抽提 24h，烘干后进行测试。

1.3.5 乳胶粒的形态测定 用 NanoFirst-3000 型轻敲式原子力显微镜 (AFM) 测定。

1.3.6 乳液的粒径分布测定 用 Zetasizer 3000HS 激光粒径仪 (PCS) 测定。

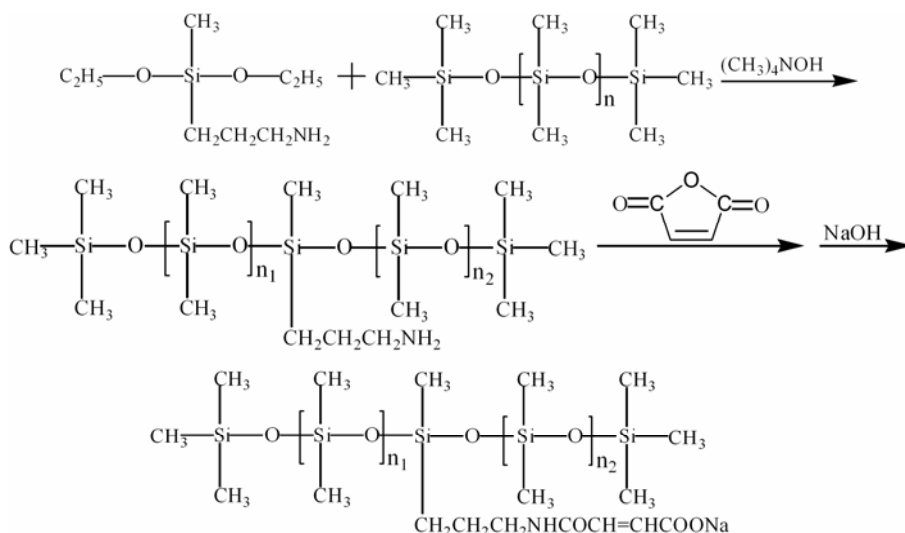


Fig.1 Schematic description of the synthesis (n_1 、 n_2 为 0—4)

2 结果和讨论

2.1 乳胶膜的耐水性能

保持其他原料比例和反应条件不变，改变乳化剂的量 (占丙烯酸酯单体总质量的百分含量，下同)，制得一系列共聚物乳液，它们在常温下都具有很好的成膜性能。表 1 为乳胶膜的耐水性能测试结果，可见含有不同量有机硅的乳胶膜浸泡于常温去离子水中 7d 后的吸水率随有机硅含量的增加而降低。由于有机硅具有优良的耐水性能，因此随着参加反应的有机硅含量的增加，乳胶膜的吸水率下降，耐水性提高。同时由于 OSE 主要分布在乳胶颗粒的表面，降低乳胶膜与玻璃板的附着力，所以膜的脱落时间随有机硅含量的增加而缩短。

图 2 为制得的乳胶膜在不同时间内的吸水率变化情况，其中有机硅含量为 15%。由图 2 可见，随着浸泡时间的增加，乳胶膜的吸水率增加，但连续浸泡 7d 其吸水率为 8.0%，说明乳胶膜具有很好的耐水性能。由于 OSE 的双键参与共聚，避免了乳

剂在聚合物膜中的游离溶出。

Table 1 Water-resistant properties of the latex films

Content of OSE/%	Water absorption ratio/%	Peeling time/d
5	8.7	> 30
10	8.3	27
15	8.0	23
20	8.2	18
25	7.8	16

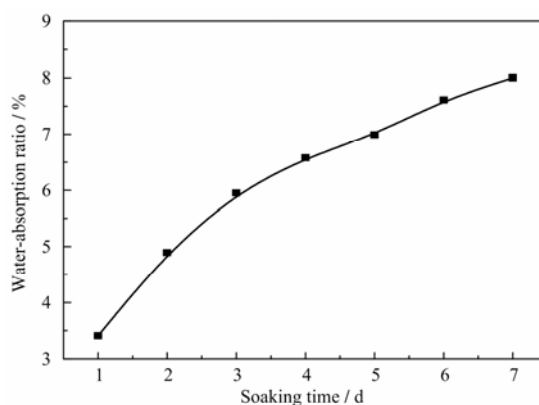


Fig.2 Water-absorption ratio vs soaking time of latex films

2.2 乳胶膜的拉伸强度

图3为乳胶膜的拉伸强度测试结果,随有机硅含量的增加,乳胶膜的拉伸强度逐渐减小,断裂伸长率逐渐增大。这是由于有机硅分子链中硅氧键键角很大,以致于Si-O易发生旋转而使链非常柔软,乳胶膜的柔韧性增加,故其断裂伸长率随有机硅含量的增大而增大。

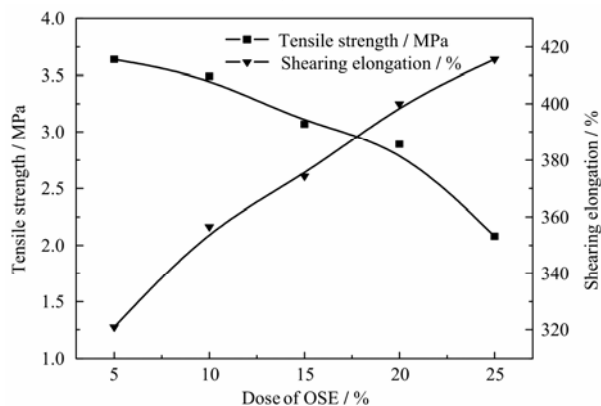


Fig.3 Shearing intensity of latex films

2.3 乳胶膜的热性能

2.3.1 乳胶膜的玻璃化温度 图4(a)为含5% OSE的乳胶膜的DSC图,仅有一个玻璃化转变温度,说明乳胶膜是MMA、BA和OSE的无规共聚物;图4(b)为不同OSE含量所对应的乳胶膜的玻璃化转变中点温度,由于OSE分子主要由Si-O-Si链组成,它的键长和键角大,链非常柔软,其粘流活化能很低,故随着OSE的增加,共聚物乳胶膜的玻璃化转变温度有所降低。

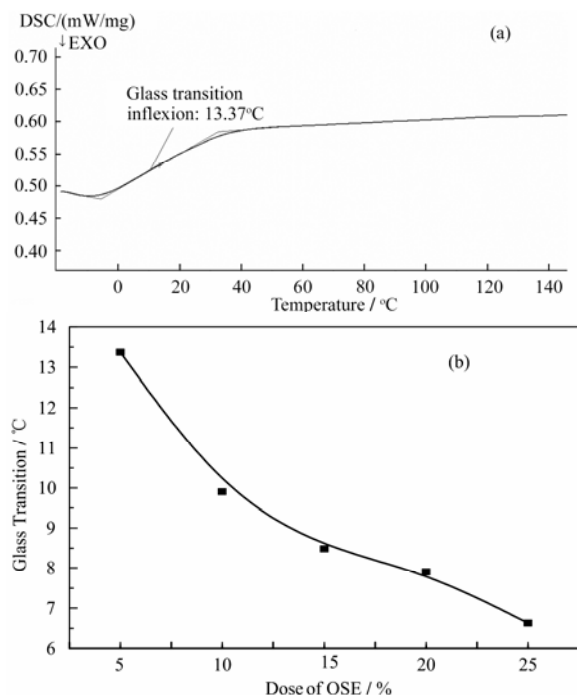


Fig.4 DSC curves of co-polymers
(a) 5% OSE; (b) glass transition midpoint temperature curves of co-polymers with different dose of OSE

2.3.2 乳胶膜的热分解温度 图5为含有不同量有机硅乳化剂OSE的乳胶膜热分解温度变化图,其中图5(a)为OSE含量为25%的共聚物的热分解曲线,图5(b)为不同OSE含量的乳胶膜的热分解中点温度,由图可见,随有机硅含量的增加分解温度提高,即乳胶膜的热稳定性提高。这是由于有机硅-丙烯酸酯高分子主链上的Si-O、Si-C键能较大,增加了乳胶膜的耐热稳定性,且在本实验范围内,OSE的量越多,热稳定性越好。

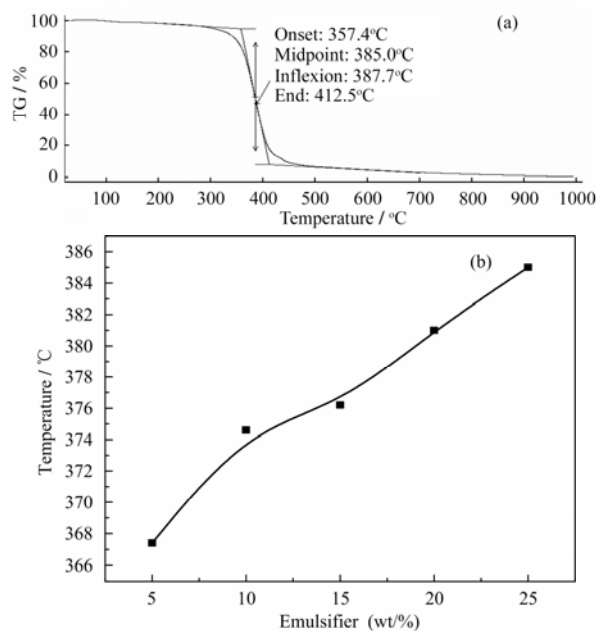


Fig.5 TG curves of co-polymers
(a) 25% OSE; (b) TG curves of co-polymers with different dose of OSE

2.4 FTIR

图6为产物的FTIR谱,图6(a)为有机硅乳化剂,图6(b)为15%的OSE参与丙烯酸酯共聚得到的乳胶膜。图6(a)的 2962.06cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 上的C-H不对称伸缩振动吸收峰, 1258.12cm^{-1} 为Si-CH₃对称变形内变形振动吸收峰, 1074.23cm^{-1} 、 1022.76cm^{-1} 为Si-O的伸缩振动吸收峰, 798.79cm^{-1} 为 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 上

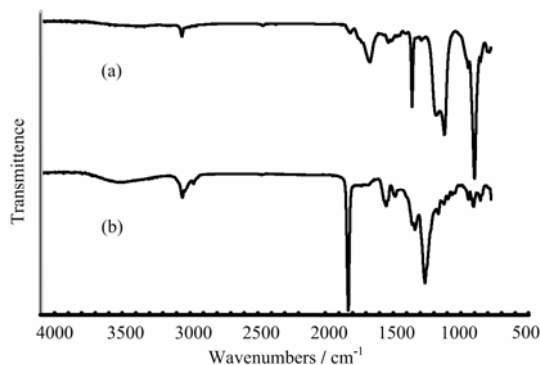


Fig.6 FTIR spectra
(a) OSE; (b) Co-polymers with 15% OSE

的 Si-C 吸收峰, 明显可见 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$ 的特征吸收峰, 而 1715.78cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰, 1572.76cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰, 说明产物中有 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 官能团的存在。图 6(b) 中, 1728.04cm^{-1} 、 1450.17cm^{-1} 分别为 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{CH}_3$ 上的 C-H 吸收峰, 强度大于图 6(a) 中的吸收峰, 1262.20cm^{-1} 为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 吸收峰, 800.45cm^{-1} 为 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 上的 Si-C 吸收峰, $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰消失, 说明有机硅乳化剂与丙烯酸酯单体发生了共聚反应, 乳液中不存在未反应的乳化剂。

2.5 乳胶粒的形态

图 7(a) 和 (b) 分别是有机硅含量为 5% 和 20% 的

共聚乳液的 AFM 图。前者的乳胶粒子粒径较大, 后者较小。

2.6 乳胶粒的粒径及分布

图 8(a) 和 (b) 分别是有机硅含量为 5% 和 20% 的共聚乳液的粒径分布图。前者的乳液粒径分布较窄, 后者的分布变宽, 乳胶粒子尺寸变小。这是因为, 乳化剂浓度高, 生成的胶束数量就多, 乳胶粒径就小, 粒子粒度分布变宽。这与 AFM 结果一致。

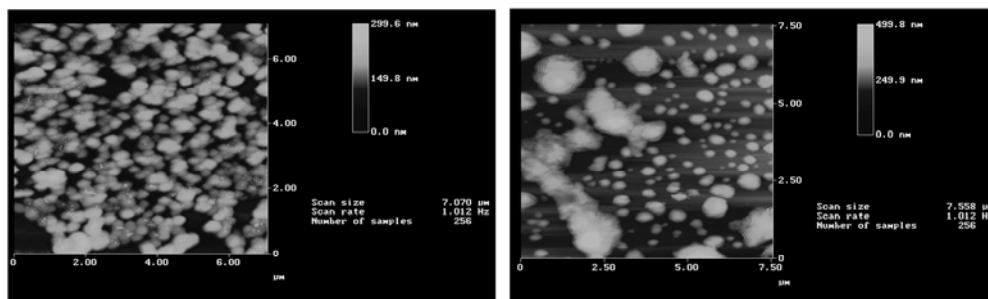


Fig.7 AFM images of latex with different dose of OSE: (a) 5% (b) 20%

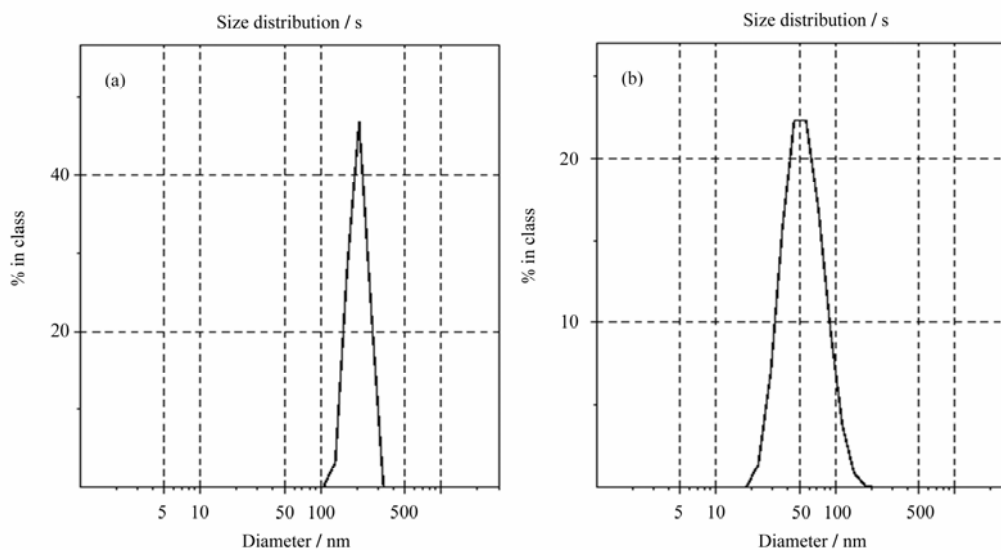


Fig.8 Size distribution of latex particles with different dose of OSE: (a) 5% (b) 20%

3 结论

自制的可反应性有机硅乳化剂具有很好的乳化作用, 将其应用到丙烯酸酯的辐射乳液聚合中, 通过对共聚乳液进行 FTIR、AFM 和粒径分析, 发现制得的乳液粒径分布窄, 乳液稳定性好, OSE 不仅起到了乳化剂的作用, 而且作为反应单体参与了

共聚合。

将辐射聚合得到的有机硅-丙烯酸酯乳胶膜进行耐水性、耐热性和拉力性能测试, 有机硅乳化剂的加入量在 0%—25% 的范围内, 随 OSE 的加入量的增加, 乳胶膜的耐水性提高、热稳定性提高、拉伸强度有所降低、伸长率增加。这些都是有机硅氧烷骨架本身所具有的特性。

参考文献

- 1 纪庆绪, 程时远, 李建宗. 高分子材料科学与工程, 1994, (2): 9-15
- 2 ASUA J M. Polymer News, 1995, **20**(18): 342-347
- 3 Asua J M, Schoonbrood H A S. Acta Polym, 1998, **49**(2): 671-686
- 4 HE Xiaodong, GE Xuewu, WANG Mozhen, *et al.* Polymer, 2005, **46**(18): 7598-7604
- 5 ZHANG Guixi, ZHANG Zhicheng, HU Zhongqing, *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005, **264**(1-3): 37-42
- 6 WANG Shijie, QIANG Ye, ZHANG Zhicheng, *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2006, **281**(1-3): 156-162
- 7 戴秋, 张志成, 葛学武, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, **20**(1): 72-74
- 8 苏杰龙, 吴国忠, 曾虹燕. 辐射研究与辐射工艺学报, 2006, **24**(2): 77-82

Emulsion copolymerization of MMA/BA in the presence of reactive organosilicon emulsifier

ZHANG Jianqiu FENG Yufeng JIA Shaojin ZU Jianhua WANG Jie

(College of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)

ABSTRACT A novel kind of polymerizable organosilicone emulsifier (OSE) was prepared with MD_nM, maleic anhydride (MA) and γ -aminopropylmerthyldiethoxysilane (SG-Si902). It was applied in the emulsion copolymerization of methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA), initiated by ⁶⁰Co γ -rays. Morphology and composition of the copolymerization latex were investigated by atomic force microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. Properties of the latex films were examined. The results show that the latex emulsified by OSE were stable, and the composite latex has spherical structure. Water-resistant and heat-resistant properties of the latex film were improved remarkably with increased OSE contents.

KEYWORDS Organosilicon emulsifier, Radiation, Emulsion polymerization

CLC TQ334.2, TQ327.8