

羟基硅油改性丙烯酸树脂的合成及其性能

高富堂^a 张晓镭^{b*} 冯见艳^a 王兆闫^a

(^a 陕西科技大学资源与环境学院 咸阳; ^b 中国皮革和制鞋工业研究院 北京 100016)

摘 要 采用种子乳液聚合工艺, 以过硫酸铵 (APS) 为引发剂, 以十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 与脂肪醇聚氧乙醚 (AEO) 为复合乳化剂, 合成了以羟基硅油改性的丙烯酸酯成膜材料。考察了软硬单体配比、乳化剂用量、聚合温度以及聚硅氧烷对共聚乳液性能的影响。结果表明, 软硬单体最佳配比为 $m(\text{BA}) : n(\text{MA}) = 13 : 12$ 聚合反应温度为 $75 \sim 80^\circ\text{C}$, 总乳化剂质量分数为 2%, 聚硅氧烷质量分数为 10% 时, 获得的聚合乳液稳定性较好, 改性树脂薄膜的玻璃化转变温度 (T_g)、吸水率明显降低, 抗张强度明显提高。

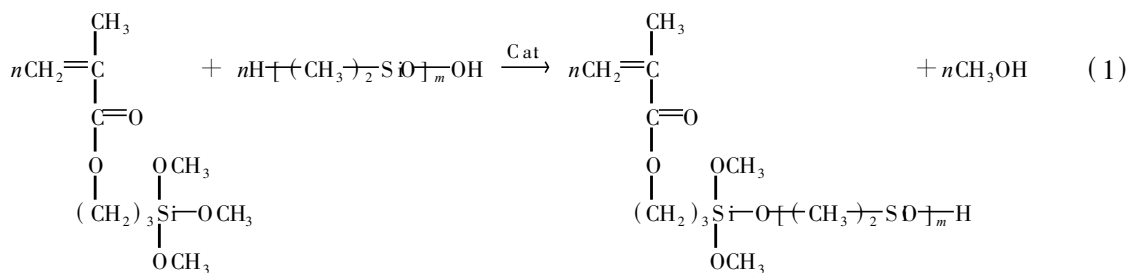
关键词 种子乳液聚合, 羟基硅油, 丙烯酸酯, 玻璃化转变温度

中图分类号: O631; O621

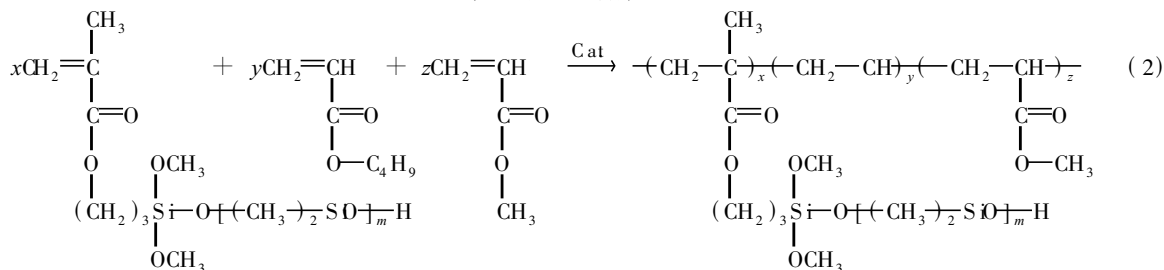
文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)07-0790-04

聚硅氧烷的结构, 决定了它具有低表面张力、特殊的柔顺性及化学惰性等特点^[1~4]。因此, 在丙烯酸酯树脂主链上引入有机硅官能团, 可较大幅度地提高丙烯酸树脂的耐候性和耐水性。这已成为材料科学研究的热点之一^[5~7]。目前, 有机硅改性丙烯酸树脂的研究报道较多。根据所采用的有机硅材料不同, 可分为以下 3 种方法^[8]: (1) 含双键的硅氧烷, 特别是含双键的硅氧烷低聚物与丙烯酸单体共聚生成侧链含有硅氧烷的梳形共聚物或主链含有硅氧烷的共聚物; (2) 带羟基的硅氧烷与含羟基的丙烯酸树脂通过缩合反应生成接枝共聚物; (3) 含氢聚硅氧烷与丙烯酸酯类在铂催化剂的作用下进行聚合。本文通过羟基硅油与 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 缩合 (反应式 1) 形成含甲基丙烯酰基的羟基硅油, 再将其与丙烯酸类单体进行乳液聚合 (反应式 2), 制得了一种兼具二者优异性能的新型皮革涂饰材料。



(m, n 为正整数)



(m, x, y, z 为正整数)

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丙烯酸丁酯 (BA)、丙烯酸甲酯 (MA) 均为化学纯试剂, 使用前经减压蒸馏除去阻聚剂; 羟基硅油、

2005-08-21 收稿, 2006-01-08 修回

陕西省自然科学基金 (2003B08) 资助项目

通讯联系人: 张晓镭, 男, 1957 年生, 教授; E-mail: zhangxl777@yahoo.com.cn 研究方向: 皮革化学品合成与应用

γ - (甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷 (KH-570)均为工业级; 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO)、过硫酸铵 (APS)、二甲基亚砷 (DMSO)、KOH 均为分析纯试剂。

Brookfield RVDV-II +黏度仪 (美国); Malvern autosizer 2 型亚微粒子分析仪 (英国); Netzsch DSC200PC 型示差扫描量热仪 (德国); PT-1170 型力学试验机 (中国台湾)。

1.2 合成工艺

聚硅氧烷预聚体的合成: 将羟基硅油、KH-570、KOH 及 DMSO 以 m (羟基硅油) : m (KH-570) : m (KOH) : m (DMSO) = 90 : 8 : 1 : 1 加入带有搅拌器和甲醇冷凝接受器的三口瓶中, 在 N_2 气保护下, 搅拌、加热至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温聚合 3 h 得到含乙烯基官能团聚硅氧烷预聚体。

聚硅氧烷改性丙烯酸酯乳液的制备: 将装有搅拌器、滴液漏斗、温度计及回流冷凝器的 250 mL 四口瓶置于温控水浴上, 加入丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、复合乳化剂和去离子水 (其中 m (BA) : m (MA) : m (SAA) : m (H_2O) = 13 : 12 : 0.5 : 45), 高速搅拌 0.5 ~ 1 h 使之充分预乳化后, 留下以上混合物质量的 10%, 加入一定剂量的引发剂, 控制温度 $75\sim80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 制取低浓度种子乳液, 待四口瓶中有蓝光出现或温度产生突跃时, 立即滴加剩余预乳液和质量分数为单体 10% 的聚硅氧烷预聚体的混合液 (高速乳化 30 min), 同时缓慢滴加一定浓度的过硫酸铵引发剂, 2 h 滴完, 然后在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温反应 2 h 用氨水调节 pH 至 7 出料, 得到改性的丙烯酸酯乳液。

1.3 性能测试

称取 1 g 乳液在烘箱内干燥至恒重, 采用重量法测定单体的转化率。反应结束后将乳液滤渣及反应器壁、搅拌棒上的凝聚物, 在烘箱内干燥至恒重, 计算出凝聚物占混合单体的质量分数即为凝胶率。采用黏度计, 选 1 号转子, 转速 30 r/min 温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 测定黏度。将制好的涂膜浸水 16 h 取出后以滤纸吸干表面水分, 称重。吸水率 (%) = [(浸泡后膜质量 - 浸泡前膜质量) / 浸泡前膜质量] $\times 100\%$ 。取微量乳液用去离子水稀释后, 用亚微粒子分析仪测定乳液的平均粒径 (d)。以示差扫描量热仪, 在 N_2 气保护下, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度对纯丙烯酸树脂及有机硅改性丙烯酸树脂样品进行 DSC 测定, 研究其玻璃化转变温度。测试范围从 $-80\sim100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。将有机硅改性丙烯酸酯乳液倒入模板中, 在室温下成膜, 升温至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h 再于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干 10 min 取出胶膜, 测试其力学性能。

2 结果与讨论

2.1 聚合方法对反应过程稳定性的影响

对一次投料法、预乳化滴加法、种子乳液法进行了优化实验, 结果表明, 一次投料法反应不均匀, 蓝光不明显, 有凝胶产生, 产品呈乳白色; 预乳化滴加法反应过程蓝光明显, 有少量凝胶产生, 产品稳定, 呈乳白色; 种子乳液法反应过程蓝光明显, 几乎无凝胶产生, 产品稳定, 呈乳白色。可见, 采用种子乳液法较为适宜。

2.2 软硬单体比对乳液成膜性能的影响

根据陈丽琼等^[6]对有机硅改性丙烯酸酯乳液性能的研究, 选用丙烯酸甲酯作为硬单体丙烯酸丁酯作为软单体, 在固定温度、乳化剂和聚硅氧烷用量等条件下, 考察了软硬单体比对成膜性能的影响。结果见表 1。由表 1 可知, 随着硬单体 MA 含量的增加, T_g 值增大, 涂膜的断裂伸长率增大; 相反, 随着软单体 BA 含量在组份中所占比例增大, 涂膜软化发黏, 难作为涂饰剂使用。结果表明, 软硬单体的最佳配比为 m (BA) : m (MA) = 52 : 48。

2.3 乳化剂体系对乳液性能的影响

乳化剂是乳液聚合体系中的重要组分之一。乳液聚合时, 应根据单体的组成对乳化剂进行合理选择。本文将阴离子型乳化剂 SDBS 和非离子型乳化剂 AEO 配伍使用, 其用量对乳液性能的影响见图 1。

表 1 软硬单体比对乳液成膜性能的影响

Table 1 The effect of the ratio of soft to hard monomers on the film property of emulsion

m (BA) : m (MA)	$T_g/\text{ }^{\circ}\text{C}$	Elongation at break /%	Film character
56 : 44	-46.5	370.3	softer and sticky
52 : 48	-44.1	247.6	soft and unsticky
48 : 52	-41.8	201.1	hard and unsticky
44 : 56	-35.7	143.2	harder and unsticky

从图 1 可知,随着乳化剂质量分数增加,凝胶率变小,即聚合过程中乳液稳定性提高,乳液平均粒径变小,黏度增大,有利于提高乳液贮存稳定性;但随着乳化剂质量分数的增加,胶膜的吸水率也随之增大,使胶膜的抗水性下降。因此,乳液聚合过程中乳化剂用量应控制在一定范围内。研究表明,乳化剂用量为单体总质量分数的 2% 左右较为合适。

2 4 聚合温度对乳液性能的影响

由图 2 可见,随着聚合温度的上升,凝胶率增加,聚合稳定性下降,乳胶粒径先减小后增大,转化率增加。这是由于适当升高聚合温度,自由基生成速率增加,乳胶粒数目增多,粒径减小。温度继续增加时,乳化剂从乳胶粒表面脱附的速率增加,硅氧烷的水解缩合反应加剧,乳胶粒间凝聚速率增大。但反应温度过低时,单体转化率不高。结果表明,适宜的聚合温度为 75 ~ 80 ℃。

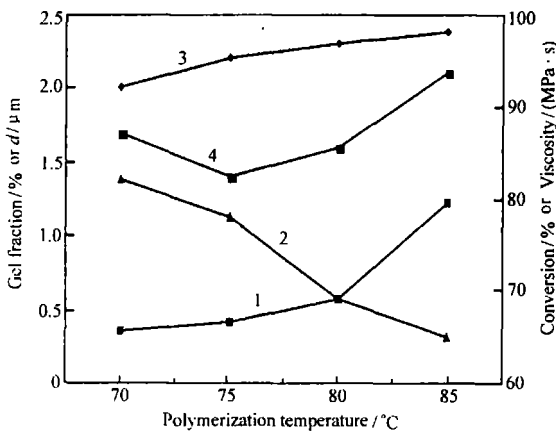


图 2 聚合温度对乳液性能的影响

Fig 2 The effect of polymerization temperature on the property of emulsion

1. Gel fraction %; 2 Viscosity (MPa·s);
3. Conversion %; 4 $\bar{d}$ μm

2 5 聚硅氧烷预聚体用量对乳液性能的影响

聚硅氧烷预聚体质量分数对乳液性能影响的实验结果见图 3。图 3 结果表明,随着聚硅氧烷质量分数的增加,转化率降低,凝胶率上升,聚合体系稳定性下降。随着其用量的增大,体系中出现大量凝胶,反应无法正常进行。在聚合结束清理搅拌桨叶和反应釜壁上的凝聚物时发现,含聚硅氧烷预聚体体系中产生的凝胶比纯丙烯酸酯体系更难清除,这是由于硅氧烷水解产生的硅醇和玻璃釜壁上的羟基发生了缩聚反应。综合考虑,聚硅氧烷预聚体的最佳用量为单体总质量分数的 10% 左右。

2 6 DSC 测试结果

经 DSC 测试聚合物膜(表 2)发现,未改性纯丙烯酸树脂薄膜(对比样品 AR)的玻璃化温度转变点为 -14.6 ℃,改性丙烯酸树脂薄膜(SiAR)的玻璃化温度转变点 -44.1 ℃,表明有机硅对丙烯酸树脂的改性显著改善了丙烯酸树脂“热粘冷脆”的缺陷。

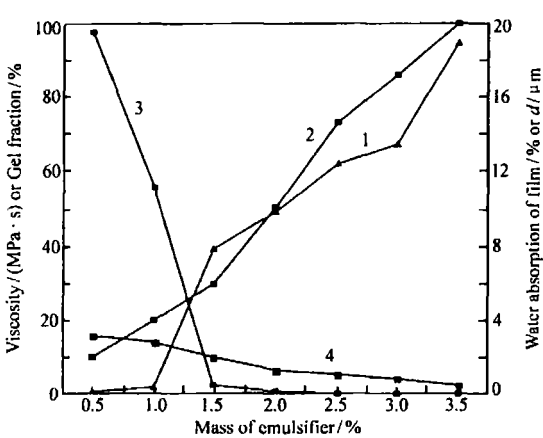


图 1 乳化剂用量对乳液性能的影响

Fig 1 The effect of the amount of emulsifier on the property of emulsion

1. water absorption of film %; 2 Viscosity (MPa·s);
3 Gel fraction %; 4 $\bar{d}$ μm

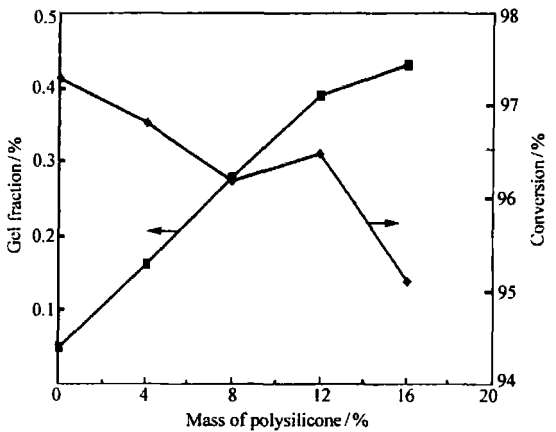


图 3 聚硅氧烷用量对乳液性能的影响

Fig 3 The effect of the amount of polysiloxane on the property of emulsion

表 2 共聚物薄膜的 DSC 对比

Table 2 DSC comparison between copolymer films

Samples	Glass transition / °C		
	Onset	Inflection	End
AR	-21.8	-14.6	-10.0
SiAR	-50.4	-44.1	-29.9

2 7 薄膜力学性能测试结果

丙烯酸树脂薄膜与改性丙烯酸树脂薄膜的力学和物理性能对比测试结果表明(见表 3), 改性丙烯酸树脂薄膜较柔软滑爽, 具有相对较高的抗张强度, 其吸水率明显降低。

以上结果表明, 采用种子乳液法有利

于聚硅氧烷预聚体改性丙烯酸酯聚合过程的稳定性。最佳合成条件为以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为引发体系, 采用 SDBS 与 AEO 为复合乳化剂, 其质量分数为 2% 左右; 软硬单体的最佳配比为 $m(\text{BA}) : n(\text{MA}) = 52 : 48$; 聚硅氧烷预聚体质量分数为 10% 左右; 聚合温度为 $75 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 。经聚硅氧烷预聚体改性的丙烯酸酯乳液稳定, 成膜性好, 胶膜的力学性能优良, 改性后的丙烯酸树脂薄膜的玻璃化温度降低到 $-44.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

参 考 文 献

1 ZHOU Ning Lin(周宁琳), Aub(著). Introduction to Organosilicone Polymer(有机硅聚合物导论)[M], Chapt 3(第 3 章). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2000: 42

2 ZHANG Chen(张臣), ZHANG Li(张力), LI Guo Ming(李国明), Chinese J Appl Chem(应用化学)[J], 2004 21(2): 182

3 SUN Fang(孙芳), HUANG Yu Li(黄毓礼), NIU Ai Ji(朱爱杰). Polym Mater Sci Eng(高分子材料科学与工程)[J], 2002 18: 59

4 LI Yong Qing(李永清), ZHENG Shu Zhen(郑淑贞). New Chem Mater(化工新型材料)[J], 2003 31(7): 1

5 KONG Xiang Zheng(孔祥正), QUE Cheng You(阙成友), LUO Dong(罗东). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)[J], 1995 16(11): 1 810

6 CHEN Li Qiong(陈丽琼), LU Ji(刘杰), LI Wei(李玮), et al J Sun Yat sen Univ(Nat Sci Edn)(中山大学学报(自然科学版))[J], 2003 23(2): 38

7 ZHOU Xin Hua(周新华), TU Wei Ping(涂伟平), XIA Zheng Bin(夏正斌). Fine Chem(精细化工)[J], 2003 20(7): 434

8 LI Zheng Jun(李正军). Fine Special Chem(精细与专用化学品)[J], 2000 (5): 10

Synthesis and Properties of Acrylic Resin Modified
by Hydroxyl Silicon Oil

GAO Fu Tang^a, ZHANG Xiao-Lei^{b*}, FENG Jian-Yan^a, WANG Zhao-Yan^a
(^aShaanxi University of Science and Technology, Xi'anYang;
^bChina Leather & Footwear Industry Research Institute Beijing 100016)

Abstract With ammonium persulfate as initiator mixture of sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS) and non ionic emulsifier alkyl ethylsue oxide as compound emulsifier an acrylic film material modified by hydroxyl silicon oil was synthesized by seeding emulsion polymerization technique Effects of soft to hard monomers ratio temperature amounts of emulsifier and polysilicone on the properties of polymerization emulsion were studied Experimental results show that the stability of polymerization emulsion was higher than others when the optimal mass ratio of soft to hard monomers was set as 13 :12 and 3% emulsifiers and 12% polysilicone reacted at $75 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$. Glass transition temperature(T_g) and water absorption of the film of modified resin are decreased dramatically and the tensile strength is increased

Keywords seeding emulsion polymerization hydroxyl silicon oil acrylic resin glass transition temperature