

聚硅氧烷/甲基丙烯酸甲酯核壳结构复合粒子的制备

孟 勇 翁志学* 单国荣 黄志明 潘祖仁

(浙江大学化工系高分子工程研究所 杭州 310027)

摘 要 由种子乳液聚合法合成了具有高硅含量($m(\text{有机硅})/m(\text{丙烯酸酯})=76$)的核/壳结构聚硅氧烷/甲基丙烯酸甲酯的复合粒子。研究了乳化剂类型与浓度、反应温度、引发剂浓度和聚合方法等工艺条件对聚合动力学、复合粒子的粒径分布及形貌的影响。结果表明,采用 $m(\text{SDS})/m(\text{OP-10})=1\text{f}$ 的复合乳化剂可以获得粒径小(100 nm)、分布窄的稳定复合乳液;随着乳化剂浓度的增加,乳液粒子粒径变小、单体转化率增加;提高催化剂、引发剂浓度将会提高单体转化率;相对一次投料法,由甲基丙烯酸甲酯单体滴加的种子乳液聚合法合成的复合粒子粒径均一、形态规整、具有明显的核/壳结构。

关键词 甲基丙烯酸甲酯, 聚硅氧烷, 种子乳液聚合, 核壳结构

中图分类号: O631; O621

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)02-0169-05

乳液聚合可以综合几种聚合物的优良性能,是获得性能互补的复合材料的有效途径之一^[1,2]。普通丙烯酸酯共聚物的主链为饱和结构,侧链为极性酯基,具有优良的耐热油性、耐臭氧性、抗紫外线等特性,但耐水、耐寒、耐沾污性较差。而聚硅氧烷则有优异的耐高温、耐寒和耐沾污性能,但耐油性以及与其它聚合物的相容性差。通过乳液聚合将丙烯酸酯和硅氧烷这 2 种极性相差很大的单体共聚成综合性能优异的复合材料,具有重要的理论意义和应用价值,有关这一领域的研究日趋活跃^[3~8]。本文以八甲基环四硅氧烷(D_4)和四甲基四乙烯基环四硅氧烷(ViMeSiO)₄为有机硅共聚单体,三官能团甲基三乙氧基硅烷(MTES)为交联剂,通过开环聚合和自由基聚合,合成聚硅氧烷/甲基丙烯酸甲酯的核/壳结构复合粒子,在涂料、树脂改性剂以及塑料、橡胶添加剂等领域具有广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

八甲基环四硅氧烷(D_4)、四乙烯基环四硅氧烷(ViMeSiO)₄、甲基三乙氧基硅烷(MTES)均为工业品,减压蒸馏;甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,减压精馏;乳化剂为十二烷基硫酸钠(SDS)和聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10),均为化学纯;对甲苯磺酸(P-TSA, 催化剂)、过硫酸钾-KPS(引发剂)、1,4-对苯二酚均为分析纯。Coulter LS-230 型激光粒径分析仪(美国 COULTER 公司),将合成乳液用水稀释 10~20 倍,超声分散 5 min;JEM-1200EX 型透射电镜(日本电子株式会社),将乳液用蒸馏水稀释 50 倍,超声分散 5 min,滴在铜网上,用 OsO_4 溶液染色;Protege 460 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),将所得复合粒子在索式提取器中分别用甲醇和甲苯抽提 6 h, 85 °C 真空干燥 24 h 后和 KBr 混研、压片。

1.2 聚合方法

1 次性投料法(以其中 1 组配方为例):将 250 g 水、15 g D_4 、15 g (ViMeSiO)₄、5 g MTES、30 mL MMA、2 g 乳化剂($m(\text{SDS})/m(\text{OP-10})=11\text{f}$)超声乳化形成稳定预乳液。然后转移到反应瓶中,通 N_2 气,加入 1 g 对甲苯磺酸、1 g KPS, 80 °C 聚合 5~8 h,降温,加入 0.1 g 阻聚剂 1,4-对苯二酚,调节 pH=7。

种子乳液聚合法(以其中 1 组配方为例):将 2 g 乳化剂($m(\text{SDS})/m(\text{OP-10})=11\text{f}$)溶于 250 g 水中,加入 15 g D_4 、15 g (ViMeSiO)₄、5 g MTES 超声乳化,形成稳定的预乳液,加入反应釜中,通 N_2 气,加入 1 g 对甲苯磺酸, 80 °C 恒温聚合 2 h,得微交联的聚硅氧烷种子乳液。加入 1 g 引发剂 KPS,反应 1~2 h 后,滴加

2003-05-22 收稿, 2003-09-03 修回

高等学校国家重点实验室(硅材料国家重点实验室)访问学者基金资助

通讯联系人: 翁志学,男,1947 年生,教授,博士生导师; E-mail: wengzx@zju.edu.cn; 研究方向: 高分子材料,聚合反应工程

MMA 单体 30 mL, 聚合 3~5 h, 降温, 加入 0.1 g 阻聚剂 1,4-对苯二酚, 调节 pH=7 (注: 如未特别说明, 以下讨论均采用种子乳液聚合)。

用氯化钾水溶液破乳, 抽滤、干燥、粉碎, 即得到聚硅氧烷/丙烯酸酯复合粒子。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂对复合乳液粒径分布和稳定性的影响

阴离子表面活性剂 SDS、非离子表面活性剂 OP-10 及其等量混合物对复合乳胶粒径分布、由重量法测得的单体转化率以及乳液稳定性的影响分别见图 1、图 2。

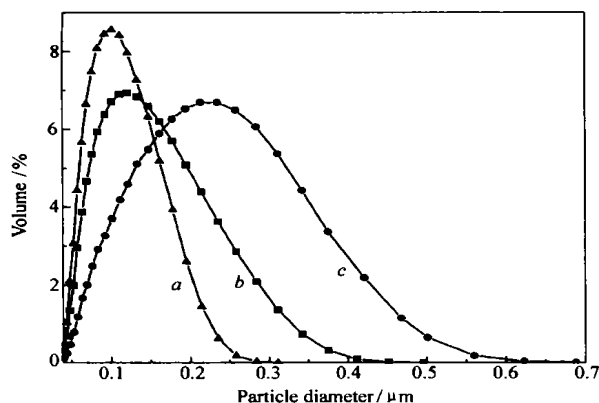


图 1 不同乳化剂对乳液粒子粒径及其分布的影响

Fig. 1 Effects of emulsifiers on the particle diameter distribution in seeding emulsion polymerization

$\omega(\text{E})=1.81\%$, $\omega(\text{I})=0.48\%$

a. SDS; b. $m(\text{SDS})/m(\text{OP-10})=11$; c. OP-10

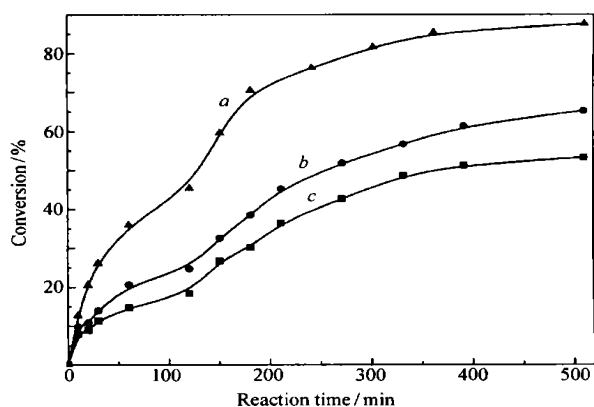


图 2 乳化剂对单体转化率的影响

Fig. 2 Effect of emulsifiers on the monomer conversion in seeding emulsion polymerization

$\omega(\text{E})=1.81\%$, $\omega(\text{I})=0.48\%$

a, b, c as in Fig. 1

由图 1、图 2 可知, SDS 作乳化剂, 胶乳平均粒径小 (122 nm), 分布窄, 单体转化率高; OP-10 作乳化剂, 胶乳平均粒径大 (257 nm), 分布宽, 单体转化率低, 这是由于非离子乳化剂 OP-10 使乳胶粒表面催化性离子浓度较低所导致^[9]; 采用 SDS/OP-10 复合乳化剂时, 胶乳粒径分布和转化率介于这二者之间。

进一步考察乳化剂对乳液稳定性的影响时发现, SDS 为乳化剂时乳液蓝光反射明显, 贮存稳定性较差 (30 d 结块); OP-10 为乳化剂时乳液呈微黄乳白色, 聚合过程稳定性较差, 反应釜底出现部分沉淀, 贮存稳定 (90 d 后稳定); SDS/OP-10 为复合乳化剂时乳液为乳白色乳液, 有蓝光反射, 贮存也很稳定 (90 d 后稳定)。由于阴离子表面活性剂对胶乳的稳定作用属双电层机理, 而非离子表面活性剂则属于吸附保护层作用机理。因此, 在乳胶粒的表面吸附了复合乳化剂, 即在阴离子型乳化剂分子间嵌入了非离子型乳化剂分子, 降低了在同一乳胶粒子中相邻阴离子乳化剂间的静电斥力, 增强了阴离子乳化剂在乳胶粒上的吸附强度, 提高了乳胶粒的稳定性。结合 2 种乳化剂对单体转化率的影响, 最后确定使用 $m(\text{SDS})/m(\text{OP-10})=11$ 的复合乳化剂为佳。

2.2 聚合工艺条件对单体转化率的影响

2.2.1 温度、催化剂、引发剂浓度对单体转化率的影响 由图 3 中曲线 a~曲线 c 可知, 提高聚合反应温度, 聚合速率显著加快。由于自由基聚合的总速率常数 K 与温度 T 的关系遵循 Arrhenius 经验公式: $K=A\exp(-E_a/RT)$ 。因此, 聚合温度 T 升高, 速率常数 K 增大; 自由基生成速率加快, 活性粒子数增加, 单体反应速率加快, 相同反应时间内, 单体的转化率也随之增加。

由图 3 中曲线 d~曲线 f 催化剂、引发剂浓度对单体转化率和聚合反应速率的影响可知, 随催化剂和引发剂用量的增加, 单体的聚合速率及转化率也都随之增加。这是因为催化剂的加入降低了总反应活化能, 且随催化剂用量的增加, 聚硅氧烷开环聚合以及水解、缩聚的活性中心不断增多, 从而加快了聚合速率; 引发剂浓度增加, 增大了活性自由基的生成速率, 导致成核胶束数目增加, 聚合速率相应增加。

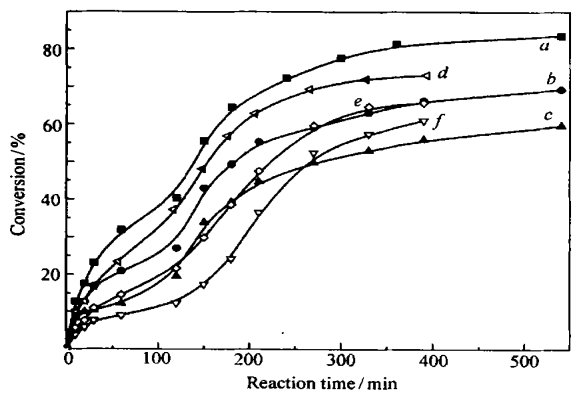


图 3 温度($a \sim c$)和引发剂浓度($d \sim f$)对单体转化率影响

Fig. 3 Dependences of reaction time on monomer conversion as ($a \sim c$) function of temperature and ($d \sim f$) initiator concentration

curve $a \sim c$: $\omega(E)=1.81\%$, $\omega(I)=0.48\%$;
 $t/^{\circ}\text{C}$: $a. 80$ $b. 60$; $c. 50$
curve $d \sim f$: $\omega(E)=0.62\%$, $\omega(KPS/TSA)/\%$;
 $d. 0.72$; $d. 0.48$ $f. 0.12$

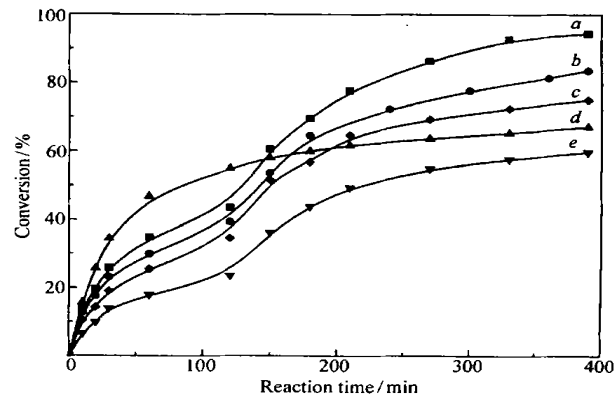


图 4 乳化剂浓度(a, b, d)和聚合方法(c, e)

对单体转化率的影响

Fig. 4 Dependence of reaction time on the monomer conversion as (a, b, d) function of emulsifier concentration and (c, e) polymerization method

$\omega(I)=0.48\%$; Emulsifier: $m(\text{SDS})/m(\text{OP-10})=1/1$
 a, b, d : $\omega(E)/\%$: $a. 5.80$; $b. 1.81$; $c. 0.91$; $d. 0.31$
 c, e : $\omega(E)=0.91\%$, c . seedling polymerization; e . single polymerization

2.2.2 乳化剂浓度和聚合方法对单体转化率的影响 以 SDS/OP-10 为复合乳化剂时, 乳化剂浓度越高, 单体转化率越高, 速率也越快(见图 4 中曲线 a, b, d)。这是因为随乳化剂用量的增加, 体系中胶束数增多, 引发剂通过水相进入胶束内的成核胶束也相应增多, 导致聚合速率明显增加。

由图 4 中曲线 c, e 可知, 一次投料法的聚合速率较快; 因为一次投料法的引发剂、催化剂浓度较大, 成核胶束较多, 单体浓度也较大, 导致反应迅速进行, 较快达到乳液聚合恒速阶段。而采用种子乳液法时由于单体缓慢滴加, 乳胶粒内的单体浓度低, 处饥饿状态, 聚合速率较低, 但随单体不断补充, 供应乳胶粒持续聚合, 虽然聚合速率较低, 但最终单体转化率却较高。

2.3 聚合工艺条件对聚合物粒径的影响

2.3.1 乳化剂浓度对乳胶粒径的影响 图 5 为乳化剂用量对乳胶粒平均粒径及其分布的影响。图中可见, 随乳化剂用量的增加, 所得乳胶粒的平均粒径减小而分布变宽。因为随着乳化剂浓度的增加, 体系中胶束数和成核数均不断增多, 在单体和引发剂量相同的情况下, 进入胶束内的单体量 and 引发剂量相对减少, 导致最终生成的乳胶粒径较小, 但乳液稳定性却增加(见表 1)。

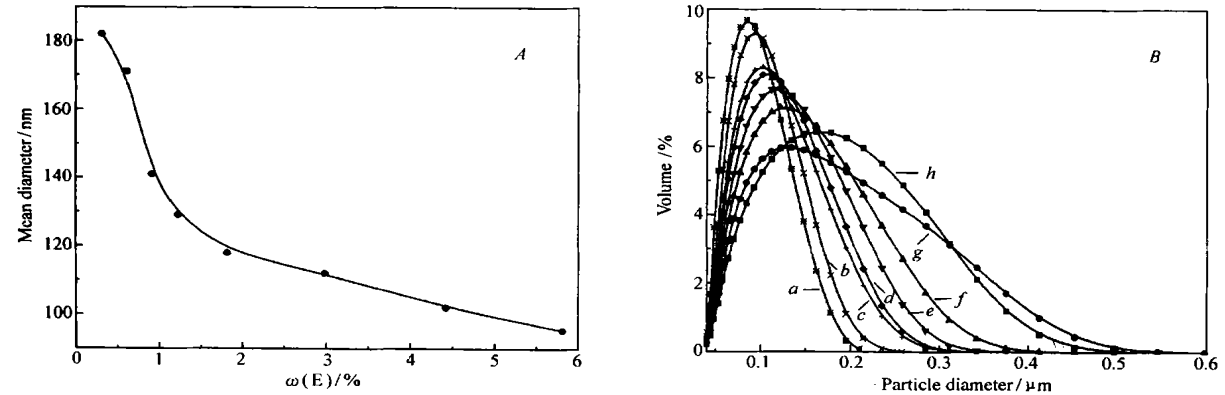


图 5 乳化剂用量对乳液粒径(A)和分布(B)的影响

Fig. 5 Effect of emulsifier concentration on (A) the particles size and (B) distribution

$\omega(I)=0.48\%$; Emulsifier: $m(\text{SDS})/m(\text{OP-10})=1/1$
 $\omega(E)/\%$: $a. 5.80$ $b. 4.42$ $c. 2.98$; $d. 1.81$; $e. 1.22$; $f. 0.91$; $g. 0.62$ $h. 0.31$

表 1 乳化剂组成对乳液外观和贮存稳定性的影响

Table 1 Effect of emulsifier composition on the stability of composite latex

$\omega(\text{SDS}/\text{OP-10})/\%$	Appearance	Stability
0.31	white latex	de-emulsification after 1 h
0.91	milk white, blue light reflect	de-emulsification after 30 days
1.81	milk white, blue light reflect	stable after 90 days
2.98	milk white, blue light reflect	stable after 90 days
4.42	translucency latex	stable after 90 days
5.80	translucency latex	stable after 90 days

$m(\text{SDS})/m(\text{OP-10})=1\text{E}$

2.3.2 聚合方法对乳胶粒径的影响 由图 6 可知,一次投料法胶乳平均粒径大,分布宽,乳液的稳定性不佳(30 d 后产生分层现象);而种子聚合法胶乳平均粒径小,分布窄,乳液储存稳定性好(90 d 后无分层现象)。一次投料法中由于有机硅单体开环聚合反应速率与双键自由基聚合反应速率不同而生成乳液为 2 种相容性差的均聚物相互析出,但种子乳液法所生成的乳液为核壳结构的稳定复合乳液。

2.4 红外分析

将种子乳液聚合法所获得聚合物乳液经过洗涤、抽提、干燥等处理后,用 KBr 混研压片对复合粒子进行红外分析(图略)。从红外谱图可发现,它既有聚硅氧烷的特征强吸收峰 $1\ 100\sim1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (Si—O—Si 伸缩振动)以及 Si—CH₃中 Si—C 键的伸缩及平面摇摆振动所产生的特征尖锐吸收峰($870\sim670\ \text{cm}^{-1}$)、对称变形振动峰($1\ 261\ \text{cm}^{-1}$)、硅氧烷中含有的甲基 C—H 伸缩振动峰($2\ 960\sim2\ 850\ \text{cm}^{-1}$)、变形振动峰($1\ 450\sim1\ 430\ \text{cm}^{-1}$),还具有 MMA 的酯基 C=O 的典型伸缩振动吸收峰($1\ 732\ \text{cm}^{-1}$),但却没有发现乙烯基的特征吸收峰($1\ 800\sim1\ 860\ \text{cm}^{-1}$)。由于样品进行了洗涤和抽提等处理,因此,可证明硅氧烷和甲基丙烯酸甲酯已经发生了共聚反应,产物为有机硅丙烯酸酯复合粒子。

2.5 电镜(TEM)观察

种子乳液法生成的复合粒子呈规整球形,具有明显核/壳结构,且粒径分布均匀,如图 7b 所示。由

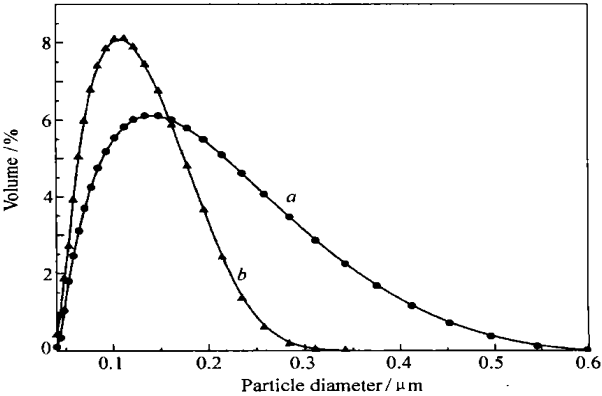


图 6 聚合方法对乳胶粒径分布的影响

Fig. 6 Effect of polymerization method on the particle size distribution
 $\omega(\text{E})=1.81\%$, $\omega(\text{I})=0.48\%$
polymerization method; a. single polymerization;
b. seeding emulsion polymerization

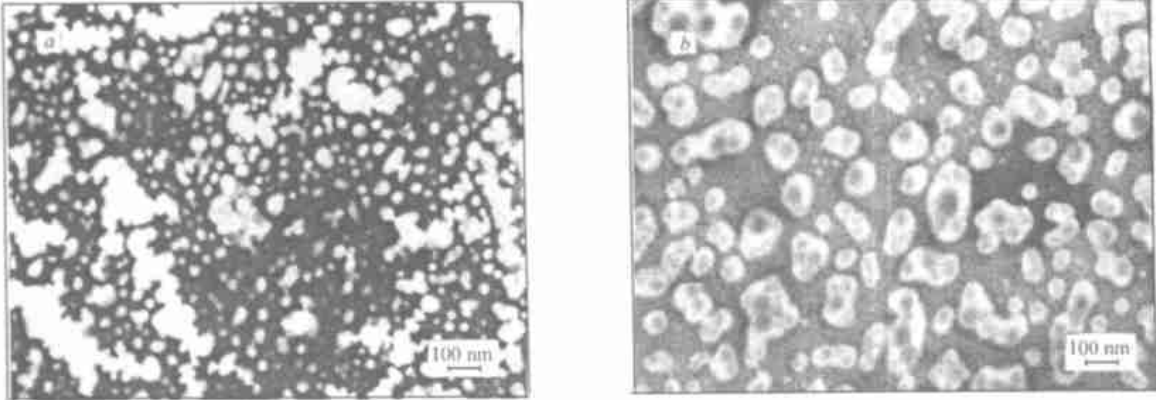


图 7 不同聚合方法获得聚合物粒子的电子透射电镜照片

Fig. 7 TEM photos of composite latex obtained by different polymerization method
 $\omega(\text{E})=1.81\%$, $\omega(\text{I})=0.48\%$; a. single polymerization; b. seeding emulsion polymerization

于一次投料法处在酸性体系中,单体和引发剂浓度较高,体系内开环聚合和自由基聚合同时进行,但聚合速率相差较大,使硅氧烷与甲基丙烯酸甲酯不能充分共聚,导致相容性差的2种产物析出,使粒子粒径分布较宽,形状也不规则,如图7a所示。而在种子乳液法中(图7b),单体滴加速度慢,单体加入后体系以自由基聚合为主,且缓慢的搅拌不可能使MMA形成稳定的乳化粒子,大部分以液滴的形式存在,滴加单体将被大量的种子乳胶粒所吸附,且在乳胶粒表面与聚硅氧烷种子中未反应的乙烯基发生共聚,反应被限制在乳胶粒表面“过渡层”上。由于PMMA与聚硅氧烷相容性差,后续滴加的MMA单体将会在“过渡层”表层富集,形成壳层聚甲基丙烯酸甲酯,产生复合粒子的微相分离,最终形成核壳结构球形复合粒子。

参 考 文 献

- 1 Luzinov, Xi K. *Polymer*[J], 1999 (40): 2 511
- 2 Ishizu K. *Progr Polym Sci*[J], 1998 (23): 1 383
- 3 He W D, Cao C T. *Polym International*[J], 1996, (39): 31
- 4 WU Fu-Di(吴福田), ZHOU Zhi-Feng(周智峰). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[J], 1999, 15(3): 61
- 5 Donald L T. US 5 449 716 P], 1995
- 6 Charnornu J K. *Progr Organic Coatings*[J], 1996, (27): 87
- 7 Poteman E P. Silane and Titanic Acid Ester Crosslinking(硅烷和钛酸酯偶联剂)[M]. Shanghai(上海): Shanghai Science and Technology Press(上海科学技术出版社), 1987: 45
- 8 Zhang M G, Weng Z X. *European Polym J*[J], 1998, 34(9): 1 234
- 9 LI Guang-Liang(李光亮). *Organosilicone Polymer Chemistry*(有机硅高分子化学)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998: 73

Preparation of Polysiloxane/ Acrylate Core-Shell Composite Particles by Seeding Emulsion Polymerization

MENG Yong, WENG Zhi-Xue^{*}, SHAN Guo-Rong, HUANG Zhi-Ming, PAN Zu-Ren

(*Institute of Polymer Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract The high organosilicone content ($m(\text{polysiloxane})/m(\text{MMA})=76$) polysiloxane/ acrylates copolymer latex with core-shell structure was prepared by seeding emulsion polymerization from methyl methacrylate(MMA) with polysiloxane latex as a seed. The effects of feeding mode of MMA and preparation conditions(temperature, concentrations of initiator, reaction time) on the kinetics of polymerization, the average particle size and its distribution, and the morphology of the obtained particles were studied. The composite emulsifier of sodium lauryl sulphate and OP-10 appeared to be a preferable emulsifier system in the preparation of polysiloxane/MMA copolymer latex with the excellent storage. The increase of polymerization temperature, concentrations of initiator and emulsifier increases the polymerization rate. Higher concentration of emulsifier gave smaller size. In comparison with single polymerization, the seeding polymerization process with MMA was more preferable for preparing a stable copolymer latex with smaller particle size and narrower distribution. The TEM photos show that the composite particles have clear core/shell structure, but the particles obtained by single polymerization have irregular shape.

Keywords methyl methacrylate, polysiloxane, seeding emulsion polymerization, core-shell latex