

# 聚硅氧烷大单体与丙烯酸酯乳液共聚合

刘 静 彭 慧 程时远\*

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

**摘 要** 将具有交联作用的端乙烯基聚硅氧烷大单体(Si-1800),与丙烯酸酯单体进行乳液共聚合,制备了最高的质量分数为 20%的 Si-1800 一系列硅丙乳液。通过对聚合产物交联程度和交联物的红外光谱分析表征、聚合反应转化率、乳胶粒的粒径大小和分布,以及乳胶膜的耐水性能和力学性能的测试,结合部分乳胶粒形态分析,探讨了聚合条件对共聚的影响。结果表明,所得聚合物交联程度批量法为 11.6%,半连续法最高可达到 62.6%,加料方式与加料时间对乳胶膜的吸水率和力学性能影响显著;聚合物交联程度随引发剂量增加而增大;随着 Si-1800 用量的加大,聚合物乳胶膜的抗拉强度下降至 0.9 MPa,而断裂伸长率增加到 626%,同时乳胶膜的耐水性增强。

**关键词** 聚硅氧烷大单体,丙烯酸酯,乳液共聚合,交联程度

中图分类号: O632.52

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)08-0778-05

聚硅氧烷是一类应用很广泛的元素有机高分子,用它改性丙烯酸酯,将赋予改性树脂优异的耐候性、耐污染性、耐水性以及耐低温性能,可以应用于涂料、粘胶剂、高分子材料改性添加剂等众多领域。目前的改性方法主要有共混、共聚和互穿网络法。国内外已有不少专利<sup>[1~3]</sup>和文章发表<sup>[4~6]</sup>,但在大单体形式的有机硅与丙烯酸酯的乳液共聚中,对乳液性质和乳胶膜性能的影响因素和变化规律,仍缺乏较深入的研究。本文报道有交联作用的有机硅大单体与丙烯酸酯类单体的乳液共聚合。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

端乙烯基聚硅氧烷( $M_n=1\ 800$ ,以 Si-1800 表示);丙烯酸丁酯(BA),甲基丙烯酸甲酯(MMA),经 5% NaOH 水溶液洗后备用;过硫酸铵(APS),NaHCO<sub>3</sub>,用作 pH 值缓冲剂;正己烷(*n*-hexane),四氢呋喃(THF),以上试剂均为市售分析纯。十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、壬基酚聚氧乙烯基醚(OP-10),均为市售化学纯;去离子水。

端乙烯基聚硅氧烷的结构式为:  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_n-\text{CH}=\text{CH}_2$

Spectrum one 型红外光谱仪(美国 PE 公司);Auto Size Loc-Fc 963 动态激光粒度仪(英国 Malven 公司),Size(nm)为粒径大小,PDI 为多分散指数;乳胶粒经乙酸铀染色后,用 TEM-100SX 型透射电子显微镜(日本)观察粒子形态;AG-10KNA 万能材料实验机,拉伸速度为 200 mm/min,每个样品取 3 次测量平均值。

### 1.2 实验方法

**批量法:**将 4 g Si-1800、18 g BA、18 g MMA、0.8 g SDBS 与 1.6 g OP-10 复合乳化剂、pH 值缓冲剂和约 50 g 去离子水加入到四颈瓶中,充分搅拌,通 N<sub>2</sub> 气 30 min 除氧,将水浴升温至 70 °C 后,加入 0.2 g 引发剂配制的水溶液,保温 6 h。

**半连续预乳液滴加法:**将 4 g Si-1800、18 g BA、18 g MMA、0.8 g SDBS 与 1.6 g OP-10 复合乳化剂、约 1/2 的引发剂、pH 缓冲剂和去离子水加入到四颈瓶中,充分搅拌预乳化 0.5 h 后,取出约 3/4 预乳液于恒压滴液漏斗中,在 N<sub>2</sub> 气下升温至 70 °C 加入剩余的 1/2 引发剂水溶液,有明显引发现象后开始滴加剩余的 1/4 预乳液,在一定速度下滴加完毕后,保温,总反应时间为 6 h。

1.3 测试与表征

交联产物分析: 将乳液用 NaCl 溶液破乳, 洗涤干燥后置于索氏提取器中, 用正己烷抽提 48 h, 将抽提剩余物取出干燥, 再用 THF 抽提 24 h, 对提取液和抽提剩余物进行 IR 分析, 提取液在 KBr 压片上涂膜干燥, 抽提剩余物与 KBr 粉末一起压片。

交联度  $D_c(\%) = m_2 / m_1 \times 100\%$ 。式中,  $m_1$ : 经 NaCl 溶液破乳洗涤干燥样品质量(g);  $m_2$ : 最终抽提剩余物干燥后样品质量(g)。

转化率  $\alpha$  由质量法测定:  $\alpha(\%) = [(m_2 - m_0) - (m_1 - m_0)\omega_1] / [(m_1 - m_0)\omega_2]$ 。式中,  $m_1$ : 样品 + 阻聚剂 + 称量瓶质量(g);  $m_0$ : 阻聚剂 + 称量瓶质量(g);  $m_2$ : 干燥后样品 + 阻聚剂 + 称量瓶质量(g);  $\omega_1$ : 聚合配方中不挥发组分的质量分数(%);  $\omega_2$ : 聚合配方中单体质量分数(%)。

乳胶膜吸水率测定: 准确称取一定量的胶膜, 置于去离子水中, 在室温下浸泡 72 h 后取出, 迅速用滤纸吸干表面的水, 称其质量, 吸水率  $D_w(\%) = (m'_1 - m'_0) / m'_0 \times 100\%$ 。式中,  $m'_0$ : 浸泡前胶膜质量(g);  $m'_1$ : 浸泡后胶膜质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 聚合产物的组成分析

图 1a 是有机硅大单体 Si-1800 的红外光谱图, 1 000 ~ 1 100  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—O—Si 的特征吸收峰, 801  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—CH<sub>3</sub> 的伸缩振动峰, 1 410  $\text{cm}^{-1}$  处出现硅上乙烯基的特征峰, 证明了 Si-1800 为带有乙烯基官能团的聚硅氧烷。3 700  $\text{cm}^{-1}$  附近为 Si—OH 峰, 少量 Si—OH 的存在说明有接枝共聚物存在的可能性。

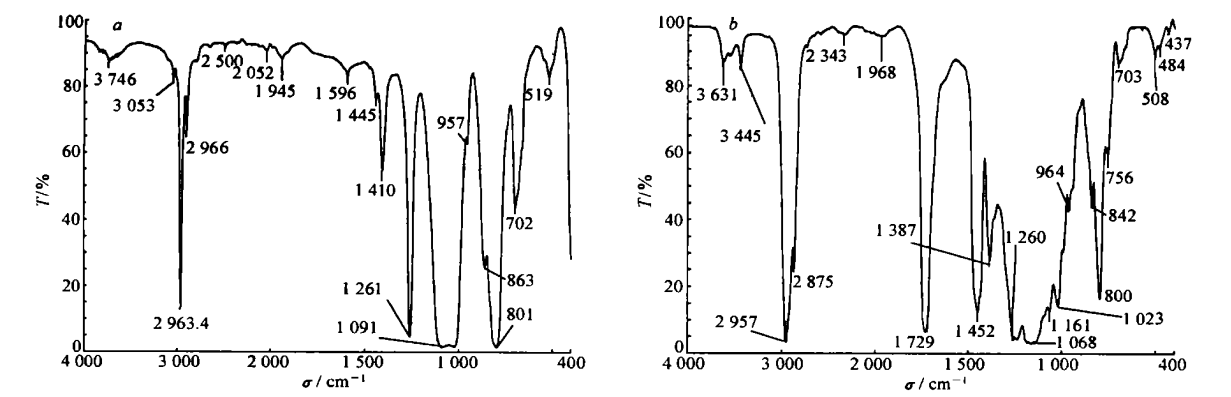


图 1 单体 Si-1800(a)和硅丙乳液聚合物( $\omega(\text{Si-1800}) = 10\%$ )抽提剩余物(b) 的红外光谱图  
Fig. 1 IR of (a)Si-1800 and (b)the remainder of extraction of copolymer( $\omega(\text{Si-1800}) = 10\%$ )

在聚硅氧烷大单体与丙烯酸酯的乳液聚合中, 可能发生的反应有丙烯酸酯单体的均聚, 聚硅氧烷大单体的自聚和聚硅氧烷大单体与丙烯酸酯的共聚。后 2 种聚合反应可以形成交联结构。另外, 从正己烷抽提液的 IR 图谱中, 未发现任何单体和聚合物的存在迹象, 说明线性聚硅氧烷大单体全部参与聚合反应; 四氢呋喃抽提液的 IR 图谱与抽提最终剩余物的 IR 图谱相似。

抽提最终剩余物的 IR 图谱(图 1b), 在 1 023  $\text{cm}^{-1}$  及其附近有 1 双峰, 为 Si—O—Si 的骨架振动峰, 同时在 800  $\text{cm}^{-1}$  也有 Si—C 的特征峰, 说明样品中有聚硅氧烷成分。另外, 1 729  $\text{cm}^{-1}$  处的酯基振动峰, 也证明了聚丙烯酸酯成分的存在。3 631  $\text{cm}^{-1}$  特征峰为 Si—OH 峰, 3 445  $\text{cm}^{-1}$  为 —C''—O 的倍频峰。在前面的抽提操作中已排除了线性聚硅氧烷和聚丙烯酸酯, 所以交联产物中应存在聚硅氧烷大单体与丙烯酸酯单体的共聚物, 并可能存在聚硅氧烷大单体的自聚产物。而四氢呋喃抽提出的物质中除有线性的丙烯酸酯单体的均聚物外, 还有一些接枝或轻度交联的共聚物。

2.2 加料方式与加料时间对反应的影响

2.2.1 对交联程度的影响 由表 1 中数据可以看出, 批量法得到的聚合物交联程度较小, 当预乳化液

滴加时间从 1 h 延长至 4 h, 聚合物的交联程度先增大, 在 2 h 时达到最大值, 然后减小。聚合物的交联程度在一定意义上反映了聚硅氧烷大单体与丙烯酸酯单体的共聚产物在总的聚合产物中所占的比例。因此在从批量法到滴加时间由 1 h 到 2 h 的变化中, 可以认为聚硅氧烷大单体与丙烯酸酯的共聚比例是逐渐增多的。

表 1 加料方式与加料时间的影响  
Table 1 Effects of feeding process and time \*

| Feeding time/h | Conversion /% | $D_c$ /% | Size/nm | PDI   | $D_w$ /% |
|----------------|---------------|----------|---------|-------|----------|
| Batch          | 88.2          | 11.6     | 86.6    | 0.204 | 27.3     |
| 1              | 90.5          | 20.7     | 109.6   | 0.102 | 25.3     |
| 2              | 91.1          | 62.6     | 136.3   | 0.084 | 32.5     |
| 3              | 91.9          | 41.3     | 117.0   | 0.143 | 38.2     |
| 4              | 92.2          | 16.1     | 123.1   | 0.144 | 40.9     |

$D_c$ : cross-linking degree of polymer; Size: average size of latex; PDI: distribution of latex size;  $D_w$ : water absorption degree of latex film.

\*  $\omega(\text{Si-1800})=10\%$ ,  $\omega(\text{APS})=0.5\%$ .

从图 2 的电镜照片中可清晰看到, 批量法制备的乳液中(图 2a), 由于大单体中硅上的乙烯基与丙烯酸酯中乙烯基的活性存在差异<sup>[9]</sup>, 在聚合早期的低转化率阶段聚硅氧烷大单体自聚, 在随后的聚合中, 由于两类聚合物的相容性较差, 同时大单体中活性基团的浓度较低, 丙烯酸酯并没有在聚硅氧烷表面聚合, 而是在其附近形成单独的聚丙烯酸酯乳胶粒, 并被较软的聚硅氧烷粘连, 从图 2a 明显可见(黑色部分为聚硅氧烷相, 白色部分为聚丙烯酸酯相), 随着滴加时间增长, 这种由聚硅氧烷大单体自聚造成的乳胶粒粘连减少, 说明半连续法较好地控制了聚硅氧烷大单体在聚合物中的均匀性。

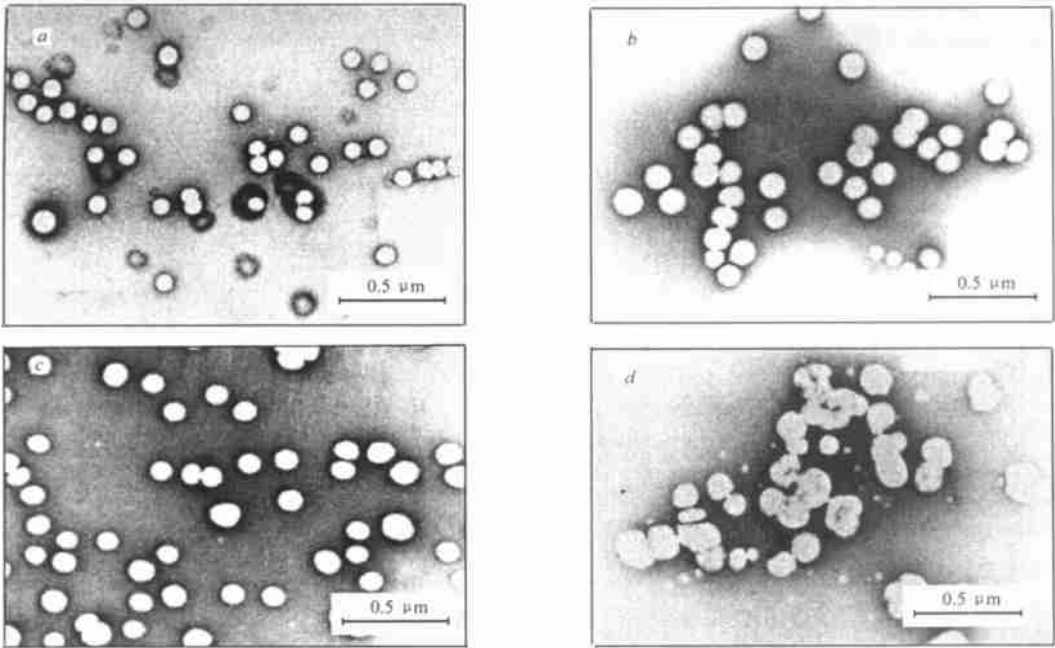


图 2 乳胶粒的透射电镜照片

Fig. 2 TEM pictures of latexes

a. Batch; b. Feeding time: 2 h; c. Feeding time: 4 h (a ~ c;  $\omega(\text{APS})=0.5\%$ ); d. Feeding time: 2 h,  $\omega(\text{APS})=0.7\%$

在滴加时间从 2 h 延长至 4 h 时, 聚合物的交联程度呈现下降趋势, 这可能是在较长的预乳液滴加过程中, 一方面早期聚硅氧烷在聚合物中的分布更加均匀, 轻度交联的比例增加, 另一方面预乳液的滴加过程可以看作处在静置中, 由于聚硅氧烷大单体与丙烯酸酯单体相容性差和聚硅氧烷较强的疏水性, 易发生微观上的乳液相分离, 破坏了预乳液中聚硅氧烷大单体分布的均匀性, 使得聚合中后期共聚比例

下降, 从而交联程度降低。

2.2.2 对乳胶粒粒径和粒径分布的影响 从表 1 中还可以看到, 乳胶粒平均粒径呈现与交联程度相似的变化规律。半连续法所得乳胶粒的粒径要比批量法所得粒径为大, 这与通常的乳液聚合情况刚好相反。这可能是受乳胶粒中交联程度的影响。批量法的粒径分布比半连续法的要宽, 这与聚硅氧烷大单体的自聚和乳胶粒之间的粘连有关。

2.2.3 对乳胶膜性能的影响 乳胶膜耐水性随着滴加时间的延长而下降, 这是由于聚硅氧烷在乳胶粒中的分布随着滴加时间的不同而发生变化, 在批量法聚合时, 聚硅氧烷主要集中在乳胶粒的外表面, 在成膜过程中易于迁移至膜表面, 发挥了聚硅氧烷的憎水特性; 而延长滴加时间, 虽然增加了聚硅氧烷大单体与丙烯酸酯的共聚比例和交联程度, 但也使聚硅氧烷在乳胶粒内部分布, 同时, 交联剂是一种低极性的聚合物, 所形成的聚硅氧烷交联链对聚丙烯酸酯分子链原有的紧密性会带来负面影响, 表现出的耐水性应为这种负面影响与聚硅氧烷的憎水特性的综合结果, 所以加料时间的延长, 在使交联程度增加的同时, 也使乳胶膜的吸水率增加。

乳液聚合物的交联程度对乳胶膜的拉伸强度的影响, 如图 3 所示。当交联程度增大时, 拉伸强度也稍大, 这与小分子交联剂的情况类似。乳胶膜的断裂伸长率, 与乳液中聚硅氧烷大单体和丙烯酸酯的共聚的程度密切相关, 滴加时间的延长, 会提高乳胶膜的断裂伸长率。

2.3 引发剂用量的影响

当滴加时间控制在 2 h,  $\omega(\text{Si-1800})$  为 10 % 时, 随着引发剂量的增大, 交联程度明显增高, 这说明引发活性中心浓度的增加, 将提高大单体交联剂与丙烯酸酯单体的共聚几率。同时聚合转化率也随之增大, 但达到一定值后下降, 在实验中也会出现聚合过程中凝胶增多的现象。由于引发剂本身是电解质, 所以引发剂量的加大, 一方面增大了乳胶膜的吸水率, 另一方面也促使乳胶粒之间的聚集, 使得聚合物乳胶粒的平均粒径增大, 乳液稳定性下降。

表 2 引发剂用量的影响

Table 2 Effect of initiator amount \*

| $\omega(\text{APS})/\%$ | Conversion/ $\%$ | $D_c/\%$ | Size/nm | PDI   | $D_w/\%$ |
|-------------------------|------------------|----------|---------|-------|----------|
| 0.3                     | 90.2             | 37.9     | 115.2   | 0.262 | 28.4     |
| 0.4                     | 90.7             | 58.7     | 131.9   | 0.101 | 31.1     |
| 0.5                     | 91.1             | 62.6     | 136.3   | 0.084 | 32.5     |
| 0.6                     | 91.3             | 67.3     | 145.4   | 0.047 | 36.2     |
| 0.7                     | 90.0             | 70.1     | 161.2   | 0.097 | 40.7     |

\* $\omega(\text{Si-1800})=10\%$ , semi-continuous feeding process; feeding time; 2 h.

2.4 大单体用量的影响

从表 3 中数据可以看出, 大单体用量的增加, 使聚合反应的转化率明显下降, 这与聚硅氧烷的增多, 增大了体系的粘度有关<sup>[7]</sup>。交联程度随着聚硅氧烷大单体交联剂量的增大而增大。但当  $\omega(\text{Si-1800})$  为 10 % 时, 2 h 的滴加时间即能达到最大交联程度, 是这一规律的例外。

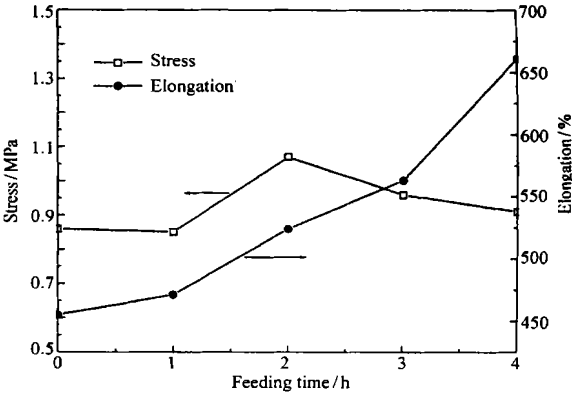


图 3 滴加时间对膜力学性能的影响

Fig. 3 Effects of feeding time on stress and elongation of latex film

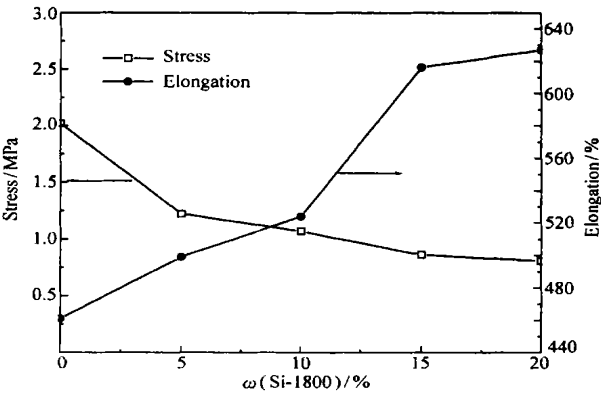


图 4 大单体的量对膜力学性能的影响

Fig. 4 Effects of  $\omega(\text{Si-1800})$  on stress and elongation of latex film

表 3 大单体用量的影响

Table 3 Effect of macromonomer amount \*

| $\omega(\text{Si-1800})/\%$ | Conversion /% | $D_e/\%$ | Size /nm | PDI   | $D_w/\%$ |
|-----------------------------|---------------|----------|----------|-------|----------|
| 0                           | 96.3          | —        | 114.5    | 0.019 | 39.1     |
| 5                           | 94.5          | 16.6     | 112.9    | 0.121 | 35.2     |
| 10                          | 91.1          | 62.6     | 136.3    | 0.084 | 32.5     |
| 15                          | 87.6          | 37.1     | 131.8    | 0.165 | 29.0     |
| 20                          | 85.1          | 49.4     | 146.4    | 0.309 | 27.3     |

\*  $\omega(\text{APS})=0.5\%$ , semi-continuous feeding process; feeding time; 2 h.

聚硅氧烷大单体的量增多, 乳胶粒的平均粒径增大, 乳胶膜的吸水率下降。同时, 乳胶膜的拉伸强度下降而断裂伸长率提高, 这是由聚硅氧烷链的柔性<sup>[8]</sup>所决定。

参 考 文 献

1 Liles D T, Murray D L. US 5 449 716 H, 1995  
2 Christian L. DE 3 801 537 P, 1989  
3 Kakutani M, Ikeuchi H, Ando N. JP 297 109 P, 2000  
4 FAN Qing-Hua(范青华), HUANG Ying(黄英), LIU Xiang-Luan(刘香鸾). *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 1995, **12** (3): 52  
5 KONG Xiang-Zheng(孔祥正), KAN Cheng-You(阚成友), LUO Dong(罗东), *et al.* *Chem J Chin Univ*(高等学校化学报)[J], 1995, **16**: 1 810  
6 HE Wei-Dong(何为东), CAO Chun-Tao(曹春涛), PAN Cai-Yuan(潘才元), *et al.* *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 1996, **13**(6): 15  
7 HUANG Shi-Qiang(黄世强), PENG Hui(彭慧), LI Sheng-Biao(李胜彪), *et al.* *Acta Polym Sin*(高分子学报)[J], 1998, (6): 692  
8 LI Guang-Liang(李光亮). *Chemistry of Organosilic Polymer*(有机硅高分子化学)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1999: 1

Emulsion Copolymerization of Polysiloxane  
Macromonomer and Acrylates

LIU Jing, PENG Hui, CHENG Shi-Yuan \*

(Institute of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062)

**Abstract** A series of emulsion with largest  $\omega(\text{Si-1800})$  up to 20% were prepared by emulsion copolymerization of vinyl terminal polysiloxane, acted as macromonomer cross-linker, butyl acrylate and methyl methacrylate. The products were characterized by cross-linking degree, IR analysis of the cross-linked parts, conversion of the monomers, size and size distribution of the latex particles, water resistance and mechanical property of the latex film. The influence of reaction condition on the copolymerization has been discussed based on the morphological analysis of some latexes. The results showed that semi-continuous feeding process improves the cross-linking degree of products to 62.6%, whereas batch process to 11.6%. Feeding process of reagents and feeding time also show effects on the water absorption and mechanical property of latex film. Higher cross-linking degree was obtained when more initiator was used. With the increase of  $\omega(\text{Si-1800})$ , the break stress of the latex film dropped to 0.9 MPa while break elongation ascended to 626%, and water-resistance property of latex film was improved.

**Keywords** polysiloxane macromonomer, acrylates, emulsion polymerization, cross-linking degree