

核/壳型聚硅氧烷丙烯酸酯 复合乳液的制备

刘德峰

(平原大学化学工程系, 新乡 453003)

摘要:采用种子乳液聚合的方法制备了具有核/壳结构的聚硅氧烷丙烯酸酯复合乳液,研究了乳化剂、单体的投料方式及配比对乳液性质的影响。结果表明:通过种子乳液聚合,得到了含氢聚硅氧烷/丙烯酸丁酯/苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸(PHMS/BA/St/MMA/MAA)共聚物复合乳液,乳液性能稳定,该乳液所制得的胶膜具有优良的性能。

关键词:丙烯酸酯;聚硅氧烷;种子乳液聚合;核/壳结构;复合乳液

中图分类号:TQ331.47

文献标识码:A

Preparation of polysiloxane-acrylic composite latex with core-shell structure

LIU De-Zheng

(Department of Chemical Engineering, Pingyuan University, Xinxiang 453003, China)

Abstract: Polysiloxane-acrylic composite latex with core-shell structure was prepared by seed emulsion polymerization. Effects from the adding method and the emulsifier and monomer ratio on latex properties are studied. Results show that PHMS/BA/St/MMA/MAA copolymer obtained by seed emulsion polymerization has good stability and the film made from such composite emulsion has excellent properties.

Key words: acrylic ester; polysiloxane; seed emulsion polymerization; core-shell structure; composite latex

聚丙烯酸酯乳液具有成膜性好、强度高、粘接性强的特点,是无毒无污染的绿色化工产品,广泛应用于涂料、木材粘合剂、纸张涂层剂、织物印花粘合剂、织物涂层剂、皮革涂饰等领域^[1,2]。但是聚丙烯酸酯的抗水性、抗寒性和抗热性较差,限制了其应用,而聚有机硅氧烷具有优异的抗水性和突出的抗高低温性能^[3,4],将这两类化学结构不同、极性相差较大、反应性和相容性不同的物质,通过乳液聚合制备出兼具二者优异性能的新材料已成为材料科学研究的热点之一,也是近几年国内外乳液聚合研究领域的一个重要分支^[5~8]。笔者在水溶性自由基引发剂过硫酸铵作用下,以含氢聚硅氧烷、丙烯酸酯和苯乙烯为原料,通过种子乳液聚合的方法制得了性能稳定的复合聚合物乳液,考察了不同加料方式、不同原料配比、不同乳化剂对比对乳液及胶膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

含氢聚硅氧烷(PHMS),丙烯酸丁酯(BA),苯乙烯(St),甲基丙烯酸甲酯(MMA),甲基丙烯酸(MAA),十二烷基苯磺酸钠(SDBS),聚氧乙烯辛基苯基醚(OP),均为工业品;过硫酸铵(APS),化学纯。

1.2 复合乳液的制备

复合乳液的制备采用预乳化种子乳液分段聚合法,反应在装有搅拌器、加料器、冷凝器和温度计的1 L反应器内进行。

种子制备:向反应器内加入适量的引发剂 APS 水溶液,搅拌升温至 80℃,缓慢滴加预乳化的 St、MMA、BA 和 PHMS 混合单体,滴加完毕,保温反应 1 h,即得乳液种子。

壳的聚合:当乳液种子保温 1 h 后,补加 APS 溶

液,然后同步缓慢滴加已乳化的 BA、PHMS 和 MAA 混合单体和微量的交联剂 NMA,控制混合单体的加料速度小于聚合反应速率。滴加完后恒温反应 2h,再升温至 85℃反应 1 h 后,冷却出料。

1.3 性能测试方法

乳液的机械稳定性、冻融稳定性和稀释稳定性,按文献[1]测定;钙离子稳定性按文献[9]测定;乳液的抗冻性、抗水性、粘接强度、抗蠕变性按文献[10]测定;乳液粒径采用 Coulter LS230 粒径分析仪测定;乳液胶膜力学性能按 GB1040—79 试验方法,在 XL-250A 型拉力试验机上测试;划格法附着力按 GB1720—79 测定;胶膜硬度按 GB1730—82 测定;胶膜吸水率按文献[11]测定。

2 结果与讨论

2.1 投料方式的影响

采用单体配比 $m(\text{BA}) : m(\text{St}) : m(\text{PHMS}) : m(\text{MMA}) : m(\text{MAA}) = 43 : 41 : 10 : 4 : 2$,交联剂 NMA 用量为单体总质量的 1.5%,乳化剂为 6%,引发剂为 0.20%,反应温度 80℃,分别采用预乳化种子乳液分段投料和半连续投料方式进行乳液聚合,乳液主要性能指标测试结果见表 1。

表 1 投料方式对 PHMS/BA/St/MMA/MAA 复合乳液性能的影响

乳液性能	种子分段	半连续
聚合稳定性	几乎无凝聚物	几乎无凝聚物
残余单体质量分数/%	0.8	1.2
平均粒径/nm	158	123
黏度/mPa·s	196	286
稀释稳定性	合格	合格
钙离子稳定性/ml	725	725
机械稳定性	0.7958	0.9605
抗冻性	不冻结	不冻结
冻融稳定性	不破乳	不破乳
抗蠕变性	良好	良好
成膜性	良好	良好
最低成膜温度(MFT)/℃	4	15
胶膜表面硬度	0.23	0.15
胶膜吸水率/%	12.11	13.45
胶膜拉伸强度/MPa	3.86	2.42
胶膜断裂伸长率/%	375	254

注:①抗冻性测试条件为 $-5 \sim 8^\circ\text{C}$, 48 h;②冻融稳定性测试条件为 $(-20 \pm 1)^\circ\text{C}$, 18 h, 20°C , 6 h, 反复 5 次;③抗蠕变性测试温度为 $25 \sim 120^\circ\text{C}$ 。

由表 1 可以看出,不改变原料配比,仅改变投料方式,就足以使 PHMS/BA/St/MMA/MAA 共聚乳液的性能产生差异,因为不同的投料方式可以产生不同的乳液粒子结构^[12]。表 1 数据表明,采用种子乳液聚合工艺制备的共聚复合乳液,其综合性能明显优于半连续乳液聚合工艺产物。研究结果表明,这种差别不是由于分子结构的变化引起的,而是由于颗粒结构的不同引起的;种子乳液聚合的产物是核壳结构颗粒,而半连续乳液聚合的产物是两种聚合物颗粒的混合物。笔者采用疏水性强的苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯作种子的硬单体,分步加入复合乳化剂,使起始胶束数量较少,形成的种子颗粒数量较少,种子形成以后,间歇投入有机硅和亲水性较强的丙烯酸酯软单体,控制壳层加料速度小于聚合速度,使混合单体在种子上进一步聚合,最终形成硬核壳的结构。壳层的软单体形成的聚合物其玻璃化温度较低,使乳液能在较低温度下成膜,一旦成膜后,硬质的核微粒均匀地分布在膜中,使胶膜的表面硬度有所提高。而半连续乳液聚合得到的乳液实际上是软硬两种粒子的混合物,成膜时必须使所有粒子发生变形,需要较高的温度才能满足硬粒子的变形成膜,故 MFT 相对较高。由于核壳结构乳胶粒的核、壳层之间可能存在接枝或者互穿,它不同于一般的共聚物或聚合物共混物^[1],在相同的原料组成的情况下,核壳结构的乳胶粒可以显著地提高聚合物的抗水、抗磨、抗张强度和粘接强度,改善胶膜的透明性;若用作涂料时,其乳液的成膜温度最低、胶膜的抗冲强度和弹性最好^[13]。

2.2 乳化剂的影响

在种子乳液聚合过程中,乳化剂是影响乳液稳定性和控制新乳胶粒子生成的最重要的因素,也是种子乳液聚合是否成功的关键。笔者选用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和聚氧乙烯辛基苯基醚(OP)配合使用,使其产生协同效应;在单体配比和合成条件不变的条件下,乳化剂的配比和用量对乳液和胶膜产生影响,其试验配方和结果见表 2 和表 3,表中所有乳液稀释稳定性和钙离子稳定性均合格。

从表 2 中可看出,乳化剂的配比和用量对乳液粒径和转化率有一定影响;壳层聚合过程中复合粒径明显增大,说明新加入的混合单体主要是在种子上聚合的;增加种子聚合阶段乳化剂的用量,则形成的种子粒径减小,固定种子聚合时乳化剂的用量,改变壳层聚合阶段乳化剂的用量,发现复合粒径并未发生改变,说明壳层的反应是在种子上进行的,进一

步证实了乳液聚合是种子聚合反应,形成了核壳型复合乳液;种子聚合阶段的乳化剂用量保持不变,增大壳层聚合过程的乳化剂用量,会引起单体的转化率降低。

表 2 乳化剂用量及对比对乳液性能的影响

乳化剂用量/g		种子粒 径/nm	复合粒 径/nm	转化率/ %
种子聚合 $m(\text{SDBS})/m(\text{OP})$	壳层聚合 $m(\text{SDBS})/m(\text{OP})$			
0.10/0.62	0.02/0.32	135	165	89.6
0.10/0.62	0.015/0.32	135	165	95.6
0.12/0.62	0.02/0.32	115	144	91.8
0.12/0.62	0.015/0.32	115	144	96.9
0.14/0.62	0.02/0.32	98	126	78.2
0.14/0.64	0.015/0.34	98	126	93.0

表 3 乳化剂用量及对比对胶膜性能的影响

附着力/%	硬度	抗冲击性/cm	抗湿擦性/次
95	0.12	51	> 4000
99	0.13	51	> 4000
97	0.15	51	1560
97	0.13	49	> 4000
88	0.17	46	1200
96	0.18	41	> 4000

从表 3 中可看出,乳化剂的配比和用量对乳液胶膜的附着力、硬度和抗湿擦性有一定影响;种子聚合阶段的乳化剂用量保持不变,增大壳层聚合阶段的乳化用量,胶膜的附着力和抗湿擦性下降,适当增加非离子乳化剂的量,可改善乳液及胶膜的性能。

2.3 单体的影响

依据分子设计,选用含氢聚硅氧烷(PHMS)、丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸(MAA)5种单体进行预乳化种子乳液聚合,苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯为硬单体,赋予胶膜适当的硬度和强度,甲基丙烯酸甲酯均聚物具有优异的热稳定性、硬度和刚性,可是原料成本较高,而苯乙烯价廉,但其均聚物质脆而抗冲击性差;丙烯酸丁酯为软单体,提供胶膜一定的柔韧性、延展性和附着力;含氢聚硅氧烷和甲基丙烯酸为功能性单体,有机硅改善胶膜的抗水性、抗寒性和抗热性,甲基丙烯酸能提高乳液的聚合稳定性和机械稳定性,赋予乳液一定的内聚力和成膜性。保持其他条件不变,改变种子聚合阶段硬单体苯乙烯和软单体

丙烯酸丁酯的质量配比时,乳液和胶膜性能也随之发生变化,其结果如表 4 所示。

表 4 核硬软单体质量对比对乳液及胶膜性能的影响

$m(\text{St}):m(\text{BA})/\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	转化率/%	胶膜硬度	抗湿擦性/次
0.42:0.58	90.2	0.12	4200
0.58:0.42	86.5	0.16	4000
0.75:0.25	80.6	0.20	1740
1.0:0	76.8	0.24	680

从表 4 可看出,随着苯乙烯用量的增加,胶膜的硬度也随之增加,而转化率降低,胶膜的抗湿擦性下降;说明核单体配比的改变,在增加种子乳胶粒硬度和强度的同时,也增强了整个核壳型复合乳液胶膜的硬度和强度。这是由于苯乙烯与丙烯酸丁酯的配比影响乳液的粘接性能和强度,丙烯酸丁酯含量高,乳液的粘接性能好,但粘接强度低;而苯乙烯的含量高,乳液的粘接强度高,但胶膜易发脆。

保持其他条件不变,考察功能性单体含氢聚硅氧烷用量对复合乳液的影响,结果见表 5。

表 5 PHMS 用量对复合乳液性能的影响

测试项目	PHMS 质量分数/%				
	0	2	6	10	15
胶膜吸水率/%	25.21	23.11	16.91	12.11	9.21
干态粘接强度/MPa	13.78	13.76	13.72	13.68	13.50
湿态粘接强度/MPa	13.12	11.39	11.45	11.52	13.71

从表 5 中可看出,随着配料中有机硅 PHMS 质量分率的增加。复合乳液形成胶膜后其吸水率降低,即抗水性提高,这种趋势在低 PHMS 用量时尤为明显,其质量分数达到 10% 以后,吸水率变化亦很缓慢了;还可以看出,加入 PHMS 之后,复合乳液干态粘接强度比未加时略有下降,可是湿态粘接强度却随着 PHMS 质量分数的增加而呈上升趋势。这是由于在聚硅氧烷/丙烯酸酯组成的聚合物复合乳液中分子之间形成了化学键,其反应的本质是 PHMS 中的活泼氢对不饱和双键的自由基加成反应,即 Si—H 与 C=C 之间发生了硅氢加成反应形成了 Si—C 键^[7],将有硅的主链 Si—O—Si 带入聚合物中,聚硅氧烷因其独特的主链结构,同时甲基朝外排列并可自由地绕 Si—O 键旋转,致使分子卷曲,彼此作用力减弱,故其具有易成膜性、良好的抗水性和突出的抗高、低温性^[14];赋予有机硅/丙烯酸酯复合乳

(下转第 41 页)

维对人体皮肤的刺激。

参考文献

- [1] Mannan K H M, Mmunir M D S. Characterization of jute fibers treated with soap-glycerol micelles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77: 852 ~ 856
- [2] 廖兵, 黄玉惠, 陈鸣才. 改性木纤维对 LDPE 和木纤维复合材料力学性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15(3): 123 ~ 125
- [3] Joseph K, Thomas S. Effect of aging on the physical and mechanical properties of sisal-fiber reinforced polyethylene composites[J]. *Composites Science and Technology*, 1995, 53: 99 ~ 110
- [4] 李思良, 刘易凡. 植物纤维/热塑性树脂界面粘接作用研究[J]. *现代塑料加工应用*, 1999, 10(6): 18 ~ 19
- [5] Maldas D, Kokta B V. Influence of organic peroxide on the performance of maleic anhydride coated cellulose fiber-filled thermoplastic composite[J]. *Polymer Journal*, 1991, 23(10): 1163 ~ 1171
- [6] Wu J, Yu D, et al. Effect of fiber pretreatment condition on the interfacial strength and mechanical properties of wood fiber/PP composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76: 1000 ~ 1010
- [7] Freddi G, Tsukada M, Shiozaki H. Chemical modification of wool fibers with acid anhydrides[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71: 1573 ~ 1579

- [8] 揣成智, 李树, 等. 聚丙烯/接枝木纤维复合材料相容性及性能的研究[J]. *中国塑料*, 2000, 14(5): 23 ~ 28
- [9] 吴国强, 赵便安, 等. 木粉的酯化改性[J]. *应用化学*, 1994, 11(5): 75 ~ 78
- [10] Felix J M, Gatenholm P. Formation of entanglements at brushlike interfaces in cellulose-polymer composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 50: 699 ~ 708
- [11] Singh B, Verma A, Gupta M. Studies on adsorptive interaction between natural fiber and coupling agents[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 70: 1847 ~ 1858
- [12] Feies-Kozma Z S, Karger-Kocsis J. Fracture mechanical characterization of a glass fiber mat-reinforced polypropylene by instrumented impact bending[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1994, 13: 822
- [13] Ericson M, Berglund L. Deformation and fracture of glass-mat-reinforced polypropylene[J]. *Composites Science and Technology*, 1992, 43: 269
- [14] Subramanian R V, Crasto A S. Electrodeposition of a polymer interphase in carbon-fiber composites[J]. *Polymer Composites*, 1986, 7(4): 201
- [15] 刘英俊, 刘伯元. 塑料填充改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 106
- [16] Park B, Balatinez J J. Comparison of compounding processes for wood-fiber/thermoplastic composites[J]. *Polymer Composites*, 1997, 18(1): 79 ~ 89

(上接第 36 页)

液良好的成膜性, 抗水性、抗高低温性和较高的湿态粘接强度。

3 结论

依据分子设计原理, 根据乳液性能基本要求, 选用 PHMS/BA/St/MMA/MAA 五元共聚合, 其质量比为 10/43/41/4/2, 采用热分解引发剂 APS 和复配乳化剂, 用量分别为 0.2%、6%, 阴离子和非离子型乳化剂质量比为 1.3:7.5, 交联剂 NMA 用量为 1.5%; 采用预乳化种子乳液聚合工艺和间歇投料方式, 聚合温度为 80℃, 可以得到成膜性、抗水性、抗高低温性和胶膜力学性能优良的核壳结构有机硅/丙烯酸酯复合乳液。根据对乳液性能的具体需求, 选择不同的主硬单体, 在种子聚合阶段适宜调整硬/软单体的配比, 可以满足涂料、粘合剂、织物涂层和皮革涂饰等行业不同用途的需求。

参考文献

- [1] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北

京: 化学工业出版社, 1999. 515 ~ 592, 420

- [2] 大森英三[口], 张育川. 功能性丙烯酸树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993. 308 ~ 595
- [3] 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999
- [4] 杜作栋. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996
- [5] Noguchi T, Katoh T, Zhang W, et al. [C]. International conference on synthesis and polymer Emulsion, Kobe Japan, 1993, 9 ~ 22
- [6] Kinara Isato. [P] JP, 0892318. 1996
- [7] 黄世强, 彭慧, 李盛彪, 等. 含氢聚甲基硅氧烷/丙烯酸丁酯/羟甲基丙烯酸酯复合乳液的研究[J]. *高分子学报*, 1998 (6): 692 ~ 696
- [8] 阚成友, 孔祥正, 袁青, 等. 有机硅改性丙烯酸酯聚合物研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(40): 1 ~ 3
- [9] 万超瑛, 卢秀萍. VAC/BA/AA 三元共聚物乳液的合成研究[J]. *涂料工业*, 2000 (12): 5 ~ 7
- [10] 刘德峰. 改性聚乙酸乙烯酯乳液的研究[J]. *中国胶粘剂*, 2001, 10(4): 21 ~ 23
- [11] 刘德峰, 黄艳芹, 张引沁. 聚丙烯酸酯织物涂层剂的合成与性能[J]. *印染助剂*, 2001, 18(3): 25 ~ 27
- [12] 管蓉, 艾照全, 李建宗. BA-MMA 系共聚乳液胶粘剂[J]. *粘接*, 1997, 18(4): 16 ~ 18
- [13] 赵德仁, 张焜盛. 高聚物合成工艺学[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1999. 80
- [14] 幸松民. 化工百科全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 948