

# 室温制备高硅含量 VTES/St/MMA 共聚乳液研究

尹常杰, 张秋禹, 尹德忠

(西北工业大学理学院, 陕西 西安 710129)

**摘要:**以十二烷基苯磺酸钠/聚乙二醇辛基苯基醚为复合乳化剂,在室温下采用乳液聚合法制备了乙烯基三乙氧基硅烷/苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯高硅含量共聚乳液,考察了聚合温度对乳液粒径、粒径分布以及硅含量的影响。结果表明:在室温下可得到硅质量分数为14.3%、粒径为79.32 nm、粒径分布为19 nm的共聚乳液。共聚乳液钙离子和酸值稳定性分析表明,乳液稳定性较好。

**关键词:**乙烯基三乙氧基硅烷;共聚乳液;高硅含量

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)01-0051-03

## Preparation of VTES/St/MMA copolymerization emulsion with higher silicon content at room temperature

YIN Chang-jie, ZHANG Qiu-yu, YIN De-zhong

(School of Natural Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

**Abstract:** Vinyltriethoxysilane/styrene (St)/methyl methacrylate (MMA) copolymerization emulsion is prepared at room temperature, with the compounds of sodium dodecyl benzene sulfonate (LAS)/ polyoxyethylene octylphenyl ether as mixed emulsifier. The effects of temperature on the particle size, particle size distribution and silicon content of copolymerization emulsion are investigated. The results show that: when the silicon content of copolymers is 14.3%, the particle size of emulsion is 79.32 nm at room temperature. The results of  $\text{Ca}^{2+}$  stability and acid stability tests of this copolymerization emulsion show that the emulsion has better stability.

**Key words:** vinyltriethoxysilane; copolymerization emulsion; higher silicon content

苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚乳液具有优异的耐候性和保色性,能应用于涂料、胶粘剂和织物处理剂等,但同时也存在耐水性、耐热性、耐玷污性差和热脆冷黏的缺陷,因此影响了其广泛应用<sup>[1-2]</sup>。在纯苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚乳液中引入有机硅,采用加入有机硅氧烷单体进行共聚合是近几年来研究的热点之一<sup>[3-5]</sup>。但制备温度多在50℃以上<sup>[6-9]</sup>,在室温下制备高硅含量的硅丙乳液报道较少。笔者在室温下用乳液聚合法制备了稳定性较好的高有机硅含量的VTES/St/MMA三元共聚乳液,并考察了不同聚合温度、有机硅加入方式以及乳液放置条件下乳液粒径的变化,为制备高硅含量共聚乳液提供了实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

油相: 苯乙烯(St, 化学纯)、甲基丙烯酸甲酯

(MMA, 分析纯)在反应前重新蒸馏除去阻聚剂、乙烯基三乙氧基硅烷(VTES, 工业级);水相: 聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10, 分析纯)、十二烷基苯磺酸钠(LAS, 分析纯)、蒸馏水(自制);氧化剂相: 过氧化羧基异丙苯(CHPO, 工业级);还原剂相: 硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4$ , 工业级)/偏重亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 分析纯)/乙二胺四乙酸(EDTA, 分析纯)/蒸馏水(自制);氧化剂相: 过硫酸钾(KPS, 分析纯);还原剂相: 亚硫酸氢钠(SBS, 分析纯)。

### 1.2 制备工艺

在装有电动搅拌器、冷凝管及温度计的500 mL四口烧瓶中,加入5.60 g St、5.60 g MMA和3.00 g VTES。在 $\text{N}_2$ 保护、搅拌的条件下将已经配好的水相(组成: 水、OP-10和SDS)慢慢滴加到油相中,1 h滴加完毕。然后继续搅拌乳化50 min左右。加入氧化剂CHPO,搅拌5 min后,将还原剂相(组成为

收稿日期: 2009-10-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50773063)

作者简介: 尹常杰(1985-),男,博士生;张秋禹(1965-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事纳米高分子复合材料的研究,通讯联系人,

qy Zhang@nwpu.edu.cn。

6.00 g 水、0.08 g  $\text{FeSO}_4$ 、0.19 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、0.14 g EDTA) 采用滴加的方式加入到乳化体系中, 30 min 滴加完毕。最后在室温下保温 6 h 出料。

针对有机硅氧烷在乳液中水解缩聚及与丙烯酸类单体反应慢的特点, 考察了 2 种有机硅氧烷加入方法对乳液性能的影响: 普通加入法, 即 VTES、St 和 MMA 一起加入; 后期滴加法, 即采用 St 和 MMA 反应 2 h 后, VTES 采用滴加的方式加入。同时针对有机硅氧烷在高温下容易水解缩聚, 考察了在不同引发温度下对聚合反应的影响, 计算总转化率。

### 1.3 分析与测试

红外光谱仪测定采用德国 Bruker 公司的 Tenson 27 傅里叶红外光谱仪。乳胶粒的粒径(PS)及粒径分布(PSD)采用动态激光散射技术(DLS), 用美国 Beckman Coulter 公司 LS 激光粒度分析仪测定乳液的粒径和粒径分布。硅含量以二氧化硅计。测试乳液的酸值和  $\text{Ca}^{2+}$  稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 VTES/St/MMA 共聚物结构表征

用红外光谱对 VTES/St/MMA 的结构进行了表征, 针对有机硅氧烷的水解缩聚可能会影响到它与 St 和 MMA 的共聚, 故将纯 St/MMA 共聚物真空干燥后也采用 KBr 压片进行了测定。比较图 1(a) 中 2 条曲线可看出, VTES 参与共聚后在  $1\ 130.33\ \text{cm}^{-1}$  出现 Si—O—C 键的伸缩振动峰,  $965.86\ \text{cm}^{-1}$  是硅的特征峰; 而  $2\ 944\ \text{cm}^{-1}$  为甲基的 C—H 键伸缩振动,  $1\ 729\ \text{cm}^{-1}$  是酯羰基的伸缩振动, 在 2 条曲线中均能看到。这证明了 VTES/St/MMA 三元共聚产物的生成。为进一步确定 VTES/St/MMA 三元共聚产物的生成, 对该三元共聚物在马弗炉灼烧后的灰分进行了红外表征, 结果见图 1(b), 可以看到  $1\ 094\ \text{cm}^{-1}$  的 Si—O—Si 典型特征峰。

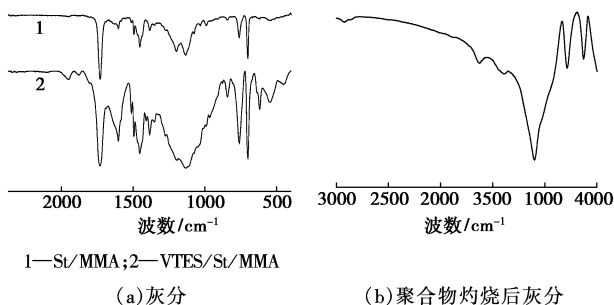


图 1 聚合物及其灰分的红外光谱图

### 2.2 室温和高温条件下制备乳液的粒径分析

图 2(a) 是不同温度下三元共聚乳液的粒径分

布图, 可知当采用在  $50^\circ\text{C}$  下引发聚合时, 乳胶粒的平均粒径和粒径分布都较大, 而采用  $\text{CHPO}/\text{FeSO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{EDTA}$ 、在  $25^\circ\text{C}$  时, 乳胶粒平均粒径较小并且粒径分布均匀, 其原因在于: 一是乳胶粒随聚合温度的升高而变软, 有利于含硅的低表面能链段向乳胶粒表面的迁移, 由此能引起乳胶粒的扩散控制聚结, 同时有机硅氧烷水解成硅醇的速率随温度升高而加大。这两者都会增加乳胶粒表面硅醇的浓度, 使乳胶粒间硅醇的缩合反应速率增加, 乳胶粒凝聚加剧; 二是温度较高时, 乳胶粒表面电荷脱吸, 导致水化层变薄, 乳胶粒间的势能屏障就会减少, 乳胶粒子易于凝聚。

文献[10]报道采用氧化-还原引发剂在反应温度为  $50^\circ\text{C}$  下反应得到了平均粒径为 119 nm 的硅丙复合乳液; 笔者在室温下得到了平均粒径为 79.32 nm、粒径分布为 19 nm 的硅丙复合乳液。

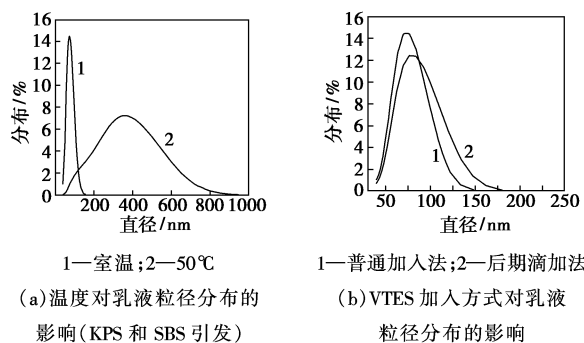


图 2 温度与 VTES 加入方式对乳液粒径分布的影响

### 2.3 室温和高温条件下 VTES 加入方式对乳液粒径的影响

由于引发剂  $\text{CHPO}/\text{FeSO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ( $25^\circ\text{C}$ ) 引发聚合得到的乳液粒径小且分布均匀, 因此在  $25^\circ\text{C}$  引发聚合下考察了 VTES 加入方式对乳液粒径及粒径分布的影响。从图 2(b) 可知, 在  $25^\circ\text{C}$ 、 $\text{CHPO}/\text{FeSO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{EDTA}$  引发下, VTES 普通加入法和后期滴加法得到的共聚乳液粒径及粒径分布差别较小, 说明在较低温度下 VTES 加入方式对乳液粒径影响较小。

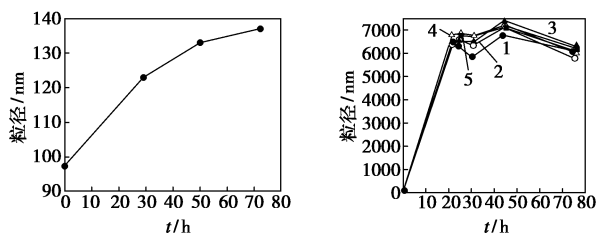
### 2.4 室温和高温条件对乳液硅含量的影响

直接利用反应性 VTES 改性丙烯酸乳液, 有机硅加入质量分数通常在 2% ~ 10%, 对乳液的改性效果有限。笔者加入了占单体质量分数 21.3% 的有机硅氧烷, 考察了不同有机硅氧烷对共聚物中硅含量的影响, 结果显示在  $25^\circ\text{C}$  和  $50^\circ\text{C}$  下得到的产物, 硅质量分数分别为 14.3% 和 6.1%。在低温下可制得较高硅含量的共聚乳液, 这是因为高温时

乳胶粒布朗运动加剧,使乳胶粒发生聚结的速率增大,导致乳液中硅含量较低。更重要的是温度对有机硅烷的水解速率影响较大,温度越高有机硅烷稳定性越差、越容易水解。

### 2.5 共聚乳液稳定性研究

参考文献[11],对室温制备的乳液开展了  $\text{Ca}^{2+}$  和酸值稳定性研究,实验结果见图3。从图3(a)看出,加入  $\text{Ca}^{2+}$  后,乳液粒径随着时间的增加而增加,在72 h基本稳定,约增加40.5%。图3(b)中可以看出,硫酸的加入对乳液粒径影响更为显著,在24 h内乳液平均粒径从96 nm增加到6513 nm,但随后粒径基本不变。



(a)  $\text{Ca}^{2+}$  稳定性

(b) 酸值稳定性

图3 VTES/St/MMA 共聚乳液稳定性测定

### 3 结语

三元共聚物 FT-IR 分析表明成功实现了苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/有机硅氧烷三元共聚。确定了粒径较小且粒径分布窄的 VTES/St/MMA 共聚乳液

制备工艺为:过氧化氢二异丙苯/硫酸亚铁/偏重亚硫酸氢钠/乙二胺四乙酸二钠氧化-还原引发体系,在室温条件下进行聚合,以 SDS/OP-10 为复合乳化剂、乳化剂质量分数为 2.04%,采用 VTES 普通加工工艺能极大提高硅丙乳液聚合稳定性以及硅含量。

### 参考文献

- [1] Ming J C, Fred D O, Eric R P. Silanes in high-solids coatings and waterborne coatings[J]. Journal of Coatings Technology, 1997, 69(870): 43-51.
- [2] 张洪涛,李建宗.可聚合表面活性剂及其乳液聚合[J].中国胶粘剂,1994(3):44.
- [3] 张心亚,蓝仁华.含功能性单体的苯/丙乳液的聚合稳定性[J].华南理工大学学报,2004(1):15-19.
- [4] Stolk J, Manthiram A. Emulsion copolymerization of styrene with acrylic or methacrylic acid-distribution of the carboxylic group[J]. Materials Science and Engineering, 1999, B60:112-117.
- [5] Slamazova T R. Progress in organic emulsion coating[J]. Polymer Science, 1995, 25:109-116.
- [6] 周新华,涂伟萍,夏正斌.乙烯基三乙氧基硅烷改性丙烯酸酯乳液的合成及其性能[J].材料保护,2004,37(8):21-23.
- [7] 陈孝飞,王久芬,李小兰.乙烯基硅烷改性苯丙乳液的制备及性能[J].中北大学学报,2005,26(5):362-365.
- [8] 张庆轩.高固含量有机硅改性丙烯酸酯微胶乳的合成及性能[J].合成橡胶工业,2006,29(6):414-418.
- [9] 严微,刘静,彭慧,等. VTES/BA/MMA 氧化-还原引发体系的研究[J].湖北大学学报:自然科学版,2005,27(3):254-256.
- [10] 蒋柏泉,李岂凡,邱宝玉,等.乙烯基三乙氧基硅烷改性丙烯酸酯乳液的合成工艺[J].南昌大学学报:工科版,2007,29(2):118-122.
- [11] 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,1997:474-484. ■

### PPG 加入美国能源部“节能领导计划”

2009年12月16日,美国匹兹堡-PPG工业公司(纽约证交所代码:PPG)于近期加入了美国能源部的“节能领导计划”,旨在增强公司为切实降低其工业能源强度做出的自发承诺。

12月2日,在华盛顿举行的签约仪式上,PPG玻璃和玻璃纤维业务部高级副总裁、PPG能源安全和气候变化委员会主席 Victoria M. Holt 女士承诺,PPG在未来10年内将减少25%的能源强度。参与该计划的公司均表示同意在未来12个月内建立能源利用和能源强度基准线,并制定出能源管理计划。

2007年12月,作为其对可持续发展的持续承诺的一部分,PPG确立了从2006年到2016年间总能源强度减少25%的目标。能源强度是指每生产1t产品所需的能耗,以百万英制热单位计数。PPG公司正在向着这一目标而努力,事实上,2008年其绝对全球能耗已减少了5%。

“作为我们可持续发展承诺的一部分,PPG公司正在与

美国能源部合作,进一步明确我们节约能源的目标,追求更高的能源利用效率和降低更多的成本”,Holt女士说。“我们希望继续增强在可持续发展方面的领导地位,为同行做出示范。这样,我们就能够在继续减少对环境的影响的同时,也帮助加速整个行业的环保进程”。

PPG公司减少能源消耗的努力还体现在公司斥资2.42亿美元在路易斯安那州查尔斯湖畔的PPG大型化工厂建造的425 MW热电设施,这使得该厂的能效与同规模使用电力动力的工厂相比提高了一倍。此外,PPG公司是北美和欧洲首批在浮法玻璃和玻璃纤维生产线使用全氧燃烧技术的公司之一。如今,PPG在全世界的玻璃制造商中推广该技术,从而降低了15%的燃料消耗。

PPG公司也是美国环境保护署的“气候领导计划”成员,与其他成员共同制订全面的应对气候变化策略。除此之外,“气候披露项目”也认可了PPG在披露和减少排放方面的领导地位。(张昭)