

硅酸四乙酯存在下的 丙烯酸酯无皂乳液聚合

夏宇正¹, 朱 巍¹, 石淑先², 陈晓农¹

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 在含烯丙基的特种醇醚硫酸盐和丙烯基乙醚磺酸钠盐反应型乳化剂存在下, 将硅酸四乙酯与丙烯酸酯及偶联剂-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷进行无皂乳液聚合, 有效地防止了原位生成的纳米二氧化硅粒子团聚, 同时将其引入丙烯酸酯聚合物侧链形成潜在交联点, 协同提高丙烯酸酯共聚物的耐水性和硬度。考察了硅酸四乙酯和硅烷偶联剂用量对无皂乳液聚合行为及乳液性能的影响规律。用该法制得的乳液比起常规方法, 具有粒径小、均一度高、无小分子乳化剂杂质, 且涂膜硬度高、膜透明度好、耐水性大幅度提高等优点。

关键词: 无皂乳液聚合; 原位聚合; 丙烯酸酯; 纳米二氧化硅; 性能

中图分类号: O631.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)04-0060-03

Free-soap emulsion polymerization of acrylates and tetraethyl silicate

XIA Yu-zheng¹, ZHU Wei¹, SHI Shu-xian², CHEN Xiao-nong¹

(1. Beijing Key Laboratory on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of

Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers

of the Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The free-soap emulsion polymerization of tetraethyl silicate (TEOS), which can be hydrolyzed into nano silicon dioxide in the aqueous phase, acrylates and silane coupler-methacryloxypropyltrimethoxysilane is investigated in presence of the reactive emulsifier of allyl group alcohol ether sulfate salt and the propenyl group ethyl ether acid sodium salt. This method can prevent agglomeration of nano silicon dioxide prepared in-situ. The nano silicon dioxide can immediately react with silane coupler, with which the copolymer can be crosslinked during polymerization or film forming. This can enhance the water resistance and hardness of the film. The effects of contents of tetraethyl silicate and silane coupler to the behaviors and properties of the emulsion are discussed. Compared to the emulsion without TEOS and blending emulsion, this method has the advantages of smaller particle size, higher homogenization, no mini-molecular emulsifier, and its film has higher hardness, higher transparence and excellent water resistance.

Key words: free-soap emulsion polymerization; in-situ polymerization; acrylates; nano silicon dioxide; performance

以丙烯酸酯共聚物乳液为成膜物质的水性涂料在建筑领域已成为第一大涂料^[1], 但是由于丙烯酸酯共聚物分子链上酯侧基的存在, 使得其耐碱性和耐水性较差; 同时耐热温度低、蠕变大, 在木器涂料领域应用时受限^[2]。无机-有机高分子纳米复合材料综合了有机高分子材料易加工和无机纳米粉体高刚、高强及多种功能特性, 是一类很有发展前景的新型材料^[3-6]。笔者在反应型乳化剂存在下, 将硅酸四乙酯与丙烯酸酯及乙烯基硅烷偶联剂进行无皂乳液聚合, 以达到原位生成纳米二氧化硅的目的^[7],

不仅可有效地防止纳米粒子团聚, 而且将其引入丙烯酸酯聚合物侧链形成潜在交联点来协同提高丙烯酸酯共聚物的耐水性和硬度。此外, 无皂乳液聚合过程中不引入小分子乳化剂, 乳胶膜的耐水性、耐化学稳定性、机械稳定性及流平性均优于常规乳液。

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA), 聚合级; 硅酸四乙酯(TEOS), 纯度

收稿日期: 2010-01-28

作者简介: 夏宇正(1962-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能高分子材料的研究, 010-64444904, xiayz@mail.buct.edu.cn; 石淑先(1971-), 女, 博士, 副研究员, 主要从事生物环境材料的研究, 通讯联系人, 010-64442634, shisx@mail.buct.edu.cn。

98.9%,化学纯;甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(KH570)、含烯丙基的特种醇醚硫酸盐(NRS-100,活性物质量分数50%)、丙烯基乙醚磺酸钠盐(COPS-1,活性物质量分数38%),工业级。

1.2 硅酸四乙酯/丙烯酸酯复合乳液的制备

设计乳液固含量50%、共聚物玻璃化转变温度(T_g)为15℃。硅质量分数为1% [$m(\text{KH570}):m(\text{TEOS})=1:4$]时的典型配方及实验过程:在剧烈搅拌的三口烧瓶中分别加入100 g去离子水、3.85 g NRS-100、2.30 g COPS-1、149.0 g BA、194.6 g MMA、2.1 g AA、0.7 g KH570及2.8 g TEOS,预乳化1 h。向三口烧瓶中加入计量去离子水、垫底乳化剂0.70 g NRS-100、0.46 g COPS-1、30 g预乳化液,升温到82~84℃后加入垫底引发剂过硫酸铵水溶液进行初引发,待温度稳定5 min后将温度控制在82~84℃,同时滴加剩余预乳化液和引发剂,控制滴加速度,5~6 h滴完后再保温1~2 h。降温至40℃以下,用氨水中和至pH 7.5~8.5,过滤备用。

1.3 乳液及乳胶膜性能表征

用干物法测定乳液固含量;由乳液固含量的变化计算单体转化率;乳液聚合稳定性用凝聚率表示;乳液黏度用NDJ-8S型旋转黏度计测定(1#转子,60 r/min);乳胶粒尺寸及分布用BIC 90Plus激光散射粒度仪测定;乳液的最低成膜温度用QMB最低成膜温度测定仪按GB/T 9267—2008测定;涂膜硬度用QHJ型涂膜铅笔硬度计按GB/T 6739—2006测定;将乳胶膜以丙酮为溶剂索氏提取24 h后的不溶物含量表征交联程度;以增重法测定乳胶膜在20℃蒸馏水中浸泡48 h的吸水率。乳液破乳洗涤后压片,用D/max-RA型X射线衍射仪进行XRD测试,以判断聚合物中二氧化硅的晶型结构。

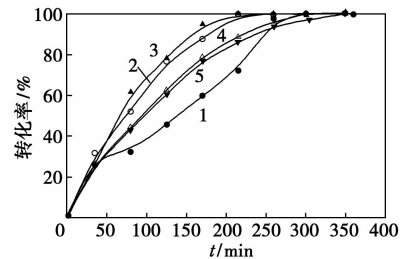
2 结果与讨论

2.1 纳米二氧化硅原位生成原理

以BA、MMA和AA为单体,含双键的NRS-100和COPS-1为反应型乳化剂,KH570为偶联剂,在TEOS存在下进行无皂乳液聚合。聚合时反应体系中主要存在2种类型的反应,一类为烯类单体间的自由基聚合反应,一类为硅氧烷间的水解缩合反应。偶联剂KH570的反应包含上述2种反应,分子中的双键参与共聚,分子中的三甲氧基硅烷基团发生水解生成硅羟基,同时与硅酸四乙酯原位水解生成的硅羟基发生缩合反应,从而形成—Si—O—Si—的网

络,即原位生成 SiO_2 ,使得 SiO_2 能以分子形态稳定分散在丙烯酸酯的共聚物乳液中,形成聚丙烯酸酯/纳米二氧化硅复合乳液。

2.2 硅质量分数对无皂乳液聚合行为及乳胶膜性能的影响



硅质量分数:1—1%;2—2%;3—3%;4—4%;5—5%

图1 不同硅质量分数下无皂乳液聚合的时间-转化率曲线

图1是不同硅质量分数下丙烯酸酯无皂乳液聚合的时间转化率曲线,表1是硅质量分数对无皂乳液聚合及其乳胶膜性能的影响。图1的时间-转化率曲线及表1数据表明,单体的最终转化率均接近100%;且当硅质量分数在1%~3%时,聚合速率随着硅质量分数的增加而加快,硅质量分数越高,相同反应时间下的单体转化率越高;硅质量分数继续增加至4%和5%,相同反应时间下的单体转化率比硅质量分数1%的高,比硅质量分数2%和3%

表1 硅质量分数对无皂乳液聚合及其乳胶膜性能的影响

硅质量分数/%	0	1	2	3	4	5
单体转化率/%	99.9	99.8	99.5	99.4	99.6	99.9
聚合稳定性/%	0.29	0.38	0.54	1.57	5.94	3.75
乳胶粒粒径/nm	155.1 ± 3.6	155.9 ± 2.6	157.6 ± 5.4	173.2 ± 1.8	194.1 ± 4.0	202.2 ± 14.0
乳胶粒粒度分布	0.005	0.009	0.005	0.057	0.098	0.217
乳液黏度/mPa·s						
0 d	33.7	31.3	26.8	25.6	29.4	36.8
15 d	33.9	31.6	27.0	25.9	31.0	38.5
30 d	34.8	32.1	27.3	26.3	33.5	40.6
45 d	36.6	32.6	27.6	26.6	37.6	42.1
70 d	37.5	33.4	27.9	27.2	39.8	45.6
乳液最低成膜温度/℃	20	14~18	14~18	14~18	14~18	14~18
乳胶膜交联度/%	16.8	65.7	82.0	86.5	91.7	95.1
乳胶膜吸水率/%	22.4	19.2	17.8	17.2	15.1	11.2
涂膜硬度/H	1	2	3	3	4	4

的低。这是因为随着聚合反应的进行, KH570 在发生自由基共聚的同时发生硅氧烷基团的水解生成硅羟基, 同时 TEOS 也发生水解生成硅羟基, 硅羟基与硅羟基之间发生缩合反应。虽然形成的硅羟基具有自乳化作用, 但是随着硅质量分数的增加, 水解反应的速率就越高, 水解物在水相形成的水溶性均聚物增多, 阻止了水相初级自由基和单体液滴向胶束和乳胶粒中扩散, 故聚合速率降低; 同时因水相成核几率增加, 凝聚物增加, 聚合稳定性变差。硅质量分数在 2% 和 3% 时, 聚合速率和聚合稳定性较大。

从表 1 可知:

(1) 通过本无皂乳液聚合所得的乳液乳胶粒粒径为 150 ~ 200 nm, 乳胶粒粒度分布均匀, 且随着硅质量分数增加, 乳胶粒粒径增大。这是因为随着 TEOS 和 KH570 的逐步水解, 生成并链接在共聚物上的水解产物含有大量的硅羟基, 导致乳胶粒子表面的亲水性增加, 乳胶粒子周围水合层变大, 经激光散射法测得的粒径变大。另一方面, 由于 Si—OH 在 SiO₂ 表面与乳胶粒之间形成部分化学交联, 导致少量乳胶粒发生团聚, 也将导致乳胶粒粒径增大。

(2) 硅质量分数对新鲜乳液的黏度影响较小; 但经过一段时间的放置, 乳液黏度增加, 且硅质量分数越高, 乳液黏度增加越快。相比于硅质量分数为 4% 和 5% 的乳液, 硅质量分数在 1% ~ 3% 的乳液黏度随时间变化较小。一方面是由于乳液放置过程中存在因热运动导致的胶粒碰撞以及凝聚, 分散相体积分数增加, 导致体系黏度上升; 另一方面, 硅质量分数高时水解得到的 Si—OH 含量较多, 导致主体聚合物的亲水性基团增加, 聚合物的亲水性增加, 体系的表观黏度增大。

(3) 实验所得不含硅的无皂聚合乳液的最低成膜温度在 20℃ 左右, 而含硅的乳液最低成膜温度在 14 ~ 18℃。这是由于硅羟基和硅氧烷发生缩合反应的同时, 还生成乙醇、甲醇等小分子物质。这些化合物有适当的亲水性, 与乳液的混溶性好, 能降低乳液的黏度, 提高乳胶粒的流动性, 从而降低乳液的最低成膜温度。

(4) 随着硅质量分数的增加, 乳胶膜交联度明显增大, 吸水率下降, 涂膜硬度增大。这是由于不仅在聚合过程中乳胶粒内存在内交联, 而且乳胶膜在干燥过程中还存在外交联。硅质量分数越高, 生成的硅羟基越多, 硅羟基之间缩合程度越大, 乳胶粒的内交联程度越大; 而且乳胶膜干燥过程中乳胶粒残留的硅羟基之间不仅可进一步发生缩合, 而且还可

与分子链上的羧基发生反应产生交联键; 分子链间交联程度越大, 乳胶膜分子链网络越致密, 水分子进入共聚物网络越困难, 胶膜耐水性越好, 涂膜硬度越高。实验还发现, 不含硅的乳胶膜浸水 38 h 泛白, 而硅质量分数在 2% ~ 5% 的乳胶膜浸水泛白时间延长至 72 h, 且硅质量分数越高, 乳胶膜浸水泛白的速度越慢。

2.3 二氧化硅晶形表征

根据上述分析, 本体系可原位生成 SiO₂, 图 2 是硅质量分数为 4% 时的乳液样品的 XRD 表征, 以判断生成的 SiO₂ 晶形。图 2 中 2θ 为 18.26° 处为聚合物的结晶峰^[8], 在 2θ 为 38.14°、44.32°、64.64°、77.82° 处为硅的无机物峰^[9], 可判断体系生成的硅的结晶形态不是单一结晶态。

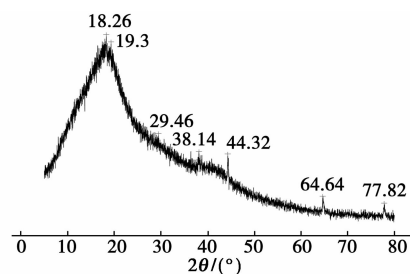


图 2 硅质量分数 4% 时复合乳液的 XRD 图

3 结语

在含双键的反应型乳化剂 NRS-100 和 COPS-1 存在下, 不仅可成功进行丙烯酸酯的无皂乳液聚合, 而且通过偶联剂 KH570 与 TEOS 作用可原位生成 SiO₂。硅质量分数越高, 聚丙烯酸酯/纳米二氧化硅复合乳胶膜的交联度越大, 吸水率越低, 硬度越大。

参考文献

- [1] 王华金, 马建中, 胡静. 丙烯酸酯类水性木器涂料的研究进展[J]. 上海涂料, 2009, 47(6): 44-47.
- [2] 陈立军, 史鸿鑫, 武宏科, 等. SiO₂ 改性丙烯酸酯树脂涂料的方法和进展[J]. 合成树脂及塑料, 2009, 26(1): 77-80.
- [3] 夏宇正, 石淑先, 李敬玮, 等. 聚丙烯酸酯聚硅氧烷乳胶粒核壳结构反转及控制[J]. 胶体与聚合物, 2004, 22(1): 1-4.
- [4] 夏宇正, 李敬玮, 石淑先, 等. 聚丙烯酸酯/纳米二氧化硅复合乳液的制备[J]. 涂料工业, 2003, 33(3): 19-21.
- [5] Chen Chingchung, Lin Darjong, Don Trongmin, et al. Preparation of organic-inorganic nano-composites for antireflection coatings[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354: 3828-3835.

(下转第 64 页)

1.2 梳状物的合成及结构表征与性能测试

3.5 g β -蒎烯/马来酸酐共聚物投入 250 mL 单口烧瓶中,依次加入 50 mL 四氢呋喃、0.1 g 4-二甲氨基吡啶,之后搅拌下加入聚乙二醇单甲醚,使共聚物所含酸酐与聚乙二醇单甲醚所含羟基的摩尔比为 1:1,室温搅拌 20h。停止反应,旋转蒸发除去溶剂,得到黄色黏稠状产物,反应方程式如图 1。

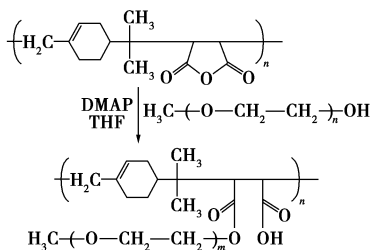


图 1 表面活性剂合成路线

1.3 相反转法制备松香酯乳液及其性能评价

将 50 g 松香酯 KF364 和 0.9 g KOH 混合后加热至 75℃ 熔融,在搅拌下缓慢滴加 50% 梳状接枝物水溶液 5 g,使之形成稳定的油包水体系,之后在激烈搅拌下加入温度为 90℃ 的热水,至乳液转相后加入剩余热水,冷却,制得松香酯乳液。测定乳液分散相粒子的粒度与粒度分布。用离心机和冻融实验评定松香酯乳液的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 产物表征

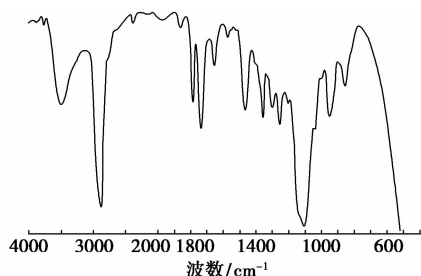


图 2 反应产物的红外光谱图

图 2 是反应产物的 IR 光谱,1 106 cm^{-1} 处的强峰为酯基 C—O 的伸缩振动,1 727 cm^{-1} 为酯基

C=O 的伸缩振动,酯羰基及醚键的特征吸收峰说明有梳状接枝产物产生。GPC 数据显示,反应初始物 β -蒎烯/马来酸酐共聚物的平均相对分子质量是 6 348,产物的平均相对分子质量是 19 944,表明了接枝反应已经顺利进行。接枝物的理论酸价为 75.81,而实际样品的酸价为 73.34,与理论值接近。

2.2 反应条件对表面张力的影响

图 3(a) 是不同相对分子质量的 β -蒎烯/马来酸酐共聚物与聚乙二醇单甲醚 (MPEG) -500 按酸酐/羟基的摩尔比为 1:1 合成的梳状接枝物的水溶液表面张力。3 种接枝产物降低水溶液表面张力的能力都比聚乙二醇单甲醚-500 好;相对分子质量为 1 100 的共聚物所合成的梳状接枝物降低水溶液表面张力的能力不及另 2 种;相对分子质量为 2 300 的和 6 300 的共聚物得到梳状接枝物的水溶液的表面张力相近,而根据文献及实验,共聚物的相对分子

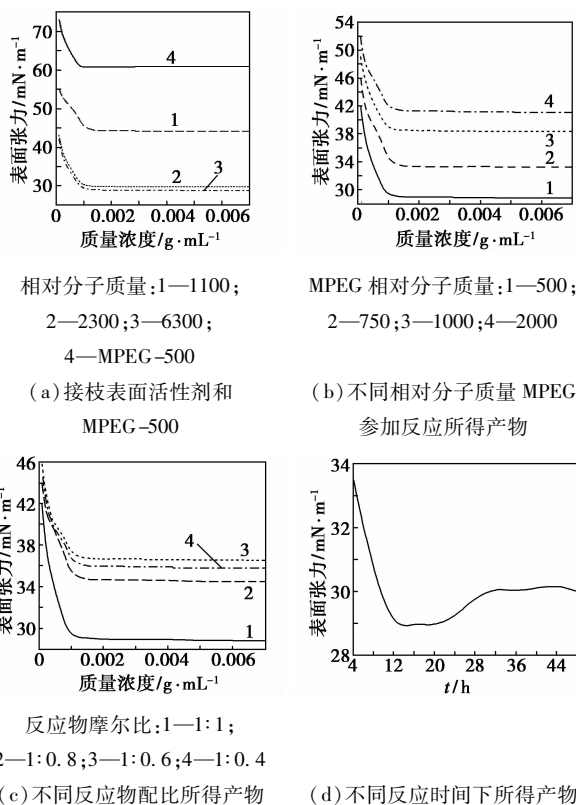


图 3 产物的水溶液表面张力曲线

(上接第 64 页)

[6] Zhang Huanzhi, Wang Xiaodong, Wu Dezhen. Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process; A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 343: 246 - 255.
[7] 李敬玮, 夏宇正, 石淑先, 等. 原位水解法聚丙烯酸酯纳米二氧化硅复合乳液的性能研究 [J]. 胶体与聚合物, 2002, 20(4): 24 - 27.

[8] Androsch R, Stolp M, Radusch H J. Simultaneous X-ray diffraction and differential thermal analysis of polymers [J]. Thermochemica Acta, 1996, 271: 1 - 8.
[9] Bogdanchikova N, Pestryakov A, Farias M H, et al. Formation of TEM- and XRD-undetectable gold clusters accompanying big gold particles on TiO₂-SiO₂ supports [J]. Solid State Sciences, 2008, 10: 908 - 914. ■