

# 聚二甲基硅氧烷-聚醋酸乙烯酯乳液的 制备与性能研究

廖俊, 刘兴海

(武汉大学有机硅化合物及材料教育部工程研究中心, 湖北 武汉 430072)

**摘要:**通过种子乳液法将聚二甲基硅氧烷和乙烯基三乙氧基硅烷引入到聚醋酸乙烯酯乳液中, 制备得到聚二甲基硅氧烷-聚醋酸乙烯酯乳液。聚二甲基硅氧烷的含量在 10% ~ 30%, 乳液体系具有较好的机械、储藏、稀释和冻融稳定性, 具有较高的单体转化率。聚二甲基硅氧烷的引入可提高产品的耐水性, 吸水率由 30% 以上降低到 4% 以下。FT-IR 证明聚二甲基硅氧烷和聚醋酸乙烯酯发生了接枝。

**关键词:**聚二甲基硅氧烷; 聚醋酸乙烯酯; 种子乳液法; 吸水率

中图分类号: TQ433.433

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)02-0039-03

## Preparation and properties of PDMS-PVAc latices

LIAO Jun, LIU Xing-hai

(Engineering Research Center of Organosilicon Compound and Material of Ministry of Education of China,  
Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** PDMS-PVAc latices are prepared by using vinyltriethoxysilane modified PDMS emulsion as seeded emulsion. The monomer's conversion can be high, and the polymerization stability, storing stability, dilution stability, and freezing thawing stability can be good when PDMS content is in the range of 10% - 30%. The water resistance of the product is increased greatly by adding silicone content into it. The water-absorbing ratio can be decreased from above 30% to below 4%. FT-IR confirms the occurrence of copolymerization and grafting.

**Key words:** PDMS; PVAc; seeded emulsion polymerization; water absorbing ratio

聚醋酸乙烯酯(PVAc)乳液耐寒性差、耐水性差、储存期较短、乳胶膜质脆、耐冲击性差、韧性差, 很大程度上限制了其应用。而有机硅聚合物具有优异的耐候性、耐热性、耐高低温、耐水性等特性<sup>[1]</sup>, 因此采用有机硅化合物对醋酸乙烯酯乳液进行改性, 在醋酸乙烯酯聚合物中引入 Si-O-Si 键, 可大大提高 PVAc 乳液和胶膜的性能, 进一步拓宽 PVAc 的应用领域。目前在有机硅单体直接改性醋酸乙烯酯乳液中, 有机硅化合物质量分数一般低于 3%<sup>[2-4]</sup>。笔者采用乙烯基三乙氧基硅烷(WD-20)和甲基环硅氧烷(DMC)制备种子乳液, 然后与醋酸乙烯单体进行乳液聚合, 得到高硅含量的聚醋酸乙烯酯乳液, 其胶膜的耐水性明显提高。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

DMC, 工业级, 浙江新安股份有限公司; 乙烯基

三乙氧基硅烷(WD-20), 工业级, 湖北武大有机硅新材料股份有限公司; 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基苯磺酸(SDBA)、辛基苯酚聚氧乙烯醚(OP-10)、十二烷基硫酸钠(SDS)、过硫酸铵(APS)、碳酸氢钠, 均为分析纯; 聚乙烯醇(PVA), 工业级, 平均聚合度 1700, 成都市联合化工试剂研究所。

### 1.2 种子乳液的制备

依次向四口瓶中加入计量的 DMC、SDBS、WD-21、催化剂和水, 在转速为 500 r/min 时, 搅拌 30 min, 然后升温至 80℃, 开始计时, 并将转速调为 250 r/min, 反应 1.5 ~ 6.0 h 后, 自然降温至 50℃。用质量分数 10% 氢氧化钠溶液调节溶液 pH = 7 ~ 8。再调节转速为 150 r/min, 而后自然降温至常温, 出料作为种子乳液(下记为 PDMS)。

### 1.3 聚硅氧烷/醋酸乙烯酯乳液的制备

聚硅氧烷/醋酸乙烯酯(PDMS-PVAc)乳液聚合基本工艺如下: ①将一定量的 PVA 和去离子水加入

收稿日期: 2008-11-20

基金项目: 湖北省自然科学基金(2005ABA034); 湖北省催化材料重点实验室基金(CHCL06003)资助

作者简介: 廖俊(1971-), 男, 博士生, 高级工程师, 主要从事有机硅材料研究, liaojun001@sina.com。

四口瓶中,升温溶解;②将上述溶液降温至 50℃,加入定量的 OP-10 和 SDS 复合乳化剂、水和单体 (VAc),调节转速为 500 r/min,搅拌 0.5 h,移入滴液漏斗中,待用;③在四口瓶中加入一定量的去离子水和种子乳液,调节转速为 200 r/min 后加入一定量的引发剂溶液。然后升温至 75℃,用滴液漏斗向其中滴加②中的混合液,并定时补加引发剂和 pH 调节剂溶液,3~5 h 滴加完毕;④升温至 85℃,继而保温 45 min 后降温、出料。

#### 1.4 乳液的表征

固含量、单体转化率、冻融稳定性、聚合稳定性、储存稳定性、乳液漂油量、机械稳定性和电解质稳定性等参照相关国标进行。粒径采用 MasterSizer 2000 激光衍射粒度分析仪测定,英国 Malven 公司;红外光谱采用 AVATAR 360FT-IR 红外光谱仪测定,美国 Nicolet 公司。

## 2 结果与讨论

### 2.1 种子乳液的制备与性能

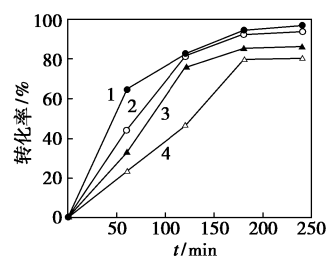
在酸性条件下,环硅氧烷开环聚合由 3 步组成:①环硅氧烷在酸催化下开环,生成含端羟基的低聚硅氧烷;②该端羟基低聚硅氧烷继续与环硅氧烷进行加成反应,而后缩合成端羟基聚二甲基硅氧烷;③或者该端羟基低聚硅氧烷之间进行缩合反应。WD-20 在酸性条件下易水解,产生硅醇,然后和端羟基聚二甲基硅氧烷缩合,生成含有可反应性基团的有机硅种子乳液。结果如表 1 所示。

表 1 种子乳液性能检测结果

乳液	电解质稳定性	乳液外观	粒径/ $\mu\text{m}$	固含量/%	单体转化率/%	漂油量/%
POS01	通过	乳白细腻	0.117	6.03	63.20	0
POS02	通过	乳白细腻	0.122	7.47	65.80	0
POS03	通过	乳白细腻	0.118	6.92	70.40	0

反应温度对种子乳液的制备有较大影响。在其

他条件固定的情况下,分别在不同的温度下进行反应,得到了图 1 所示的转化率随温度变化关系图。可见聚合反应的前 3 h,在相同的时间内,随着温度升高,温度升高后 DMC 转化率增大。但是在温度高于 85℃后体系中有较明显的分层现象出现,综合考虑选用 80℃比较合适。



温度/℃:1—85;2—80;3—75;4—70

图 1 不同的温度下 DMC 转化率随时间变化的关系

### 2.2 PDMS-PVAc 乳液的制备与表征

#### 2.2.1 PDMS-PVAc 乳液稳定性

聚合物乳液的稳定性是乳胶涂料和乳液型胶黏剂等乳液产品的合成和性能具有重要影响。PDMS-PVAc 乳液的相关稳定性结果如表 2 所示。表 2 中乳液的各类稳定性都很好,只是随着聚硅氧烷含量的增加,单体转化率有所降低。

表 2 PDMS-PVAc 乳液的有关性能

PDMS 质量分数/%	乳液外观	VAc 单体转化率/%	储藏稳定性	机械稳定性	冻融稳定性
5	乳白细腻	97.4	通过	通过	没有变化
10	乳白细腻	95.4	通过	通过	没有变化
15	乳白细腻	95.3	通过	通过	没有变化
20	乳白细腻	93.4	通过	通过	没有变化
25	乳白细腻	91.6	通过	通过	没有变化
30	乳白细腻	90.6	通过	通过	没有变化

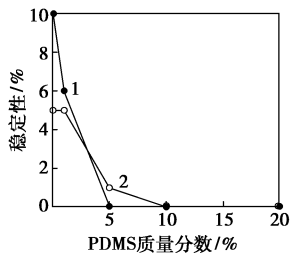
对 PDMS-PVAc 乳液的稀释稳定性进行研究,PDMS 用量对乳液稀释稳定性的影响如图 2 所示,发现聚硅氧烷质量分数高于 10% 时,稀释稳定性很好。

(上接第 38 页)

- [7] Liu D Q. Study on synthesis of nanometer SiC precursors with sol-gel of SiO<sub>2</sub>-lignin in the pulp black liquor[J]. China's Refractories, 2002, 11(1): 17-20.
- [8] Adb-Alla M A, Mothamed E S, Samir M K. Infra-red spectroscopic study of

lignins[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 16(60): 247-251.

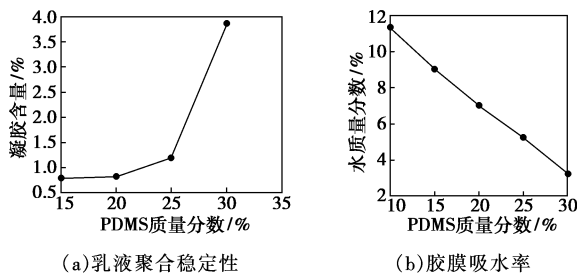
- [9] Scholze B, Meier D. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin): Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 60: 41-54. ■



1—沉降物容积比;2—澄清液容积比

图2 PDMS用量对PDMS-PVAc乳液稀释稳定性的影响

聚硅氧烷用量对乳液的聚合稳定性的影响如图3(a)所示。随PDMS用量的增加,乳液聚合所产生的凝胶率增加,聚合稳定性下降,这可能是由于PDMS中引入的三官能度的WD-20在水性介质中水解缩合而产生少量凝胶<sup>[5]</sup>的缘故。



(a)乳液聚合稳定性

(b)胶膜吸水率

图3 PDMS用量对乳液聚合稳定性和胶膜吸水率的影响

### 2.2.2 乳液胶膜耐水性

聚硅氧烷用量对乳液胶膜吸水率的影响如图3(b)所示。随着PDMS用量的增加,吸水率不断降低,胶膜的耐水性增强。这可能是由于有机硅分子侧链上的非极性烷基朝外定向排列,阻止水分子进入聚合物分子内部,起到抗水作用,因而吸水率大大降低。故将PDMS引入到聚醋酸乙烯酯分子中可以大大提高其耐水性。

### 2.2.3 乳胶粒的粒径

PDMS含量对乳液粒径分布的影响见表3。随着PDMS用量的增加,乳液的平均粒径变化不大。这可能是由于采用种子乳液聚合法的原因,即在反应体系中的种子乳液的微粒数基本保持不变,滴加的醋酸乙烯酯单体在种子乳胶粒上聚合。而乳液粒径较小时,粒度分布的范围较窄,且分布均匀。这种现象说明,采取种子乳液聚合法合成核壳乳液,在聚合过程小粒子聚集在一起形成大粒子的现象较难发生,乳胶粒的生长比较均匀。较窄的粒径分布,有利于提高乳液的储存稳定性和综合性能<sup>[6]</sup>。

表3 有机硅用量对乳液粒径分布的影响

有机硅质量分数/%	10	20	30
平均粒径/ $\mu\text{m}$	0.212	0.225	0.239
粒径分布/ $\mu\text{m}$	0.056 ~ 0.502	0.066 ~ 1.125	0.079 ~ 1.432

### 2.2.4 红外分析

对PDMS-PVAc乳液聚合物进行了红外(IR)光谱表征。将乳液破乳、洗涤后,在室温下抽真空干燥,将所得聚合物与溴化钾研磨压片,在红外光谱仪上测试。又将前面真空干燥后的聚合物用正己烷为溶剂,进行连续抽提,以除掉其中未参与交联的聚二甲基硅氧烷,再进行红外光谱测试。图4为质量分数为15%有机硅改性醋酸乙烯酯乳液的红外谱图。

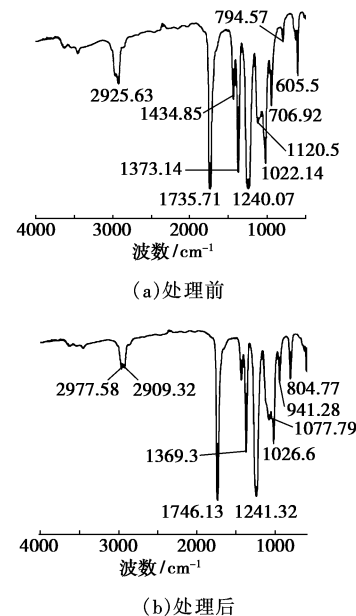


图4 15%有机硅改性聚醋酸乙烯酯红外谱图

从图4可以看出,1 220 ~ 1 260  $\text{cm}^{-1}$ 处是Si—C键的特征峰,804  $\text{cm}^{-1}$ 左右处的强峰是二甲基硅氧链节( $\text{Me}_2\text{SiO}$ )的吸收峰,1 000 ~ 1 100  $\text{cm}^{-1}$ 强吸收峰是Si—O—Si键的特征峰<sup>[7]</sup>,这些特征峰的存在说明聚合物中含有有机硅化合物基团。观察不到C=C键的特征峰,说明C=C键都参加了聚合反应。

在红外谱图中,对样品处理前后均有1 220 ~ 1 260  $\text{cm}^{-1}$ 处是Si—C键的特征峰,以及1 000 ~ 1 100  $\text{cm}^{-1}$ 强吸收峰是Si—O—Si键的特征峰,说明聚二甲基硅氧烷参与了醋酸乙烯酯单体的反应,生成了以化学键相连的接枝共聚物。因为如果聚二甲基硅氧烷若没有发生上述接枝反应,或者有机硅氧烷间发生均聚反应,则经过正己烷抽提时,线形聚

(下转第43页)

管理委员会普通微生物保藏中心”,保藏号为 CGM-CC NO. 1855。该菌株已申请发明专利(申请号 200710003499.1)。

原油来源于天津大港油田;200~350℃催化裂化(FCC)柴油、>350℃ FCC 柴油、>350℃焦化馏分油、>350℃FCC 柴油加氢生成油、渣油加氢生成油、加氢精制柴油和常减压汽油来源于北京燕山石化公司炼油厂;93#汽油、0#柴油为市售。

烟曲霉间歇发酵脱硫实验使用韩国 Biotron LiFlusGX 5 L 发酵系统。烟曲霉对 0# 柴油的循环发酵脱硫实验使用自行设计(见图 1),天津大学加工气升式反应器。BT、DBT、4,6-DMDBT 和苯硫醚(PS)含量的确定使用北京彩陆科学仪器有限公司的 CL3010 高效毛细管电泳液相色谱一体机;油品中总硫含量的确定使用微库仑滴定仪<sup>[5]</sup>。

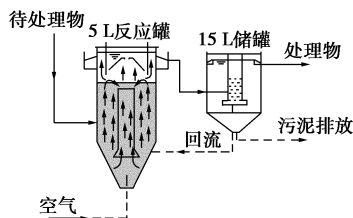


图 1 气升式反应器示意图

BT、DBT、4,6-DMDBT、PS、青霉素、链霉素, ACROS 公司;溶剂正十六烷,德国 HALTERMANN 公司。主要培养液<sup>[6]</sup>有:①基本无机盐培养液(g/L):葡萄糖 2.0 g、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.5、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.5、MgCl<sub>2</sub> 0.2、CaCl<sub>2</sub> 0.1、NaCl 0.2、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1.0、FeCl<sub>2</sub> 痕量;②种子培养液:葡萄糖 20.0 g、MgCl<sub>2</sub> 1.5 g、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 3.0 g、青

霉素 4 × 10<sup>5</sup> U,20%马铃薯浸汁 1 000 mL;③菌悬液溶剂:葡萄糖 20.0 g、MgCl<sub>2</sub> 1.5 g、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 3.0 g、青霉素 4 × 10<sup>5</sup> U,去离子水 1 000 mL。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 烟曲霉的再驯化

将斜面保存烟曲霉接种于 80 mL 基本无机盐培养基中,并与 20 mL 含 BT 500 μg/mL、DBT 500 μg/mL、4,6-DMDBT 500 μg/mL 和 PS 500 μg/mL 的 >350℃ FCC 柴油混合,将混合液置于恒温振荡器中,在 120 r/min、25℃ 条件下,振荡培养 48 h 后;取振荡培养后水相液体 10 mL,重新接种于 70 mL 基本无机盐培养基和 20 mL >350℃ FCC 柴油混合液中,在 120 r/min、25℃ 条件下,振荡培养 48 h;如此重复 10 个周期的再次驯化。再次驯化结束,以无菌操作在含 400 U/mL 青霉素、2 mg/mL 链霉素的琼脂平板上划线分离后,4℃ 冰箱斜面保存。

### 1.2.2 烟曲霉种子液的制备

种子液制备:将斜面保存经再驯化的烟曲霉,32℃、130 r/min 富集培养一级种子,烟曲霉进入对数生长期后,40% 接种量进行 32℃、130 r/min 二级种子培养 24 h 后,15℃、6 000 r/min 离心 5 min 分离收集菌体。菌体经菌悬液溶剂 3 次洗涤后,制备 0.5 g/mL 的菌悬液,即为种子液。

### 1.2.3 烟曲霉对多种复杂硫化化合物的脱除实验

发酵罐容积 5 L,装液系数 0.75,发酵罐内装液 3.6 L,油水体积比为 1:5,生物接种量(种子液)占水相的 20%,即油相含 BT、DBT、4,6-DMDBT 和 PS 均为 500 μg/mL 的正十六烷溶液 600 mL,水相为基本

(上接第 41 页)

有机硅氧烷的均聚物将溶解于正己烷中,即从图 4(b)可以观察到聚硅氧烷的特征峰,说明聚二甲基硅氧烷与 PVAc 发生接枝反应。

## 3 结语

采用种子乳液法制备了聚二甲基硅氧烷改性的聚醋酸乙烯酯乳液。乳液中乳胶粒子的粒径分布均匀;乳液的机械稳定性、冻融稳定性和稀释稳定性改性后均被提高;随着 PDMS 含量的提高,乳液的聚合稳定性和储存稳定性受到较小的影响。乳液的耐水性有较为明显的改善,吸水率可以低于 4%。FT-IR 确定聚二甲基硅氧烷和聚醋酸乙烯酯发生接枝反应。

## 参考文献

- [1] Zhang D M, Jiang X Q, Yang C Z. Preparation of polydimethylsiloxane nanolatexes by emulsion polymerization in a water-aminoethanol system [J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98(1): 347 - 352.
- [2] 蔡劲军,林黎星,范滢达.单罐装聚醋酸乙烯酯乳液及制备方法:中国,1500818A[P].2004-06-02.
- [3] 孔垂华,苏蒙,胡飞.含有机硅氧烷基团的醋酸乙烯/乙烯共聚物乳液的制备:中国,1321716A[P].2001-11-14.
- [4] Kong X Z. Core-shell latex particles consisting of polysiloxane-poly(styrene-methyl methacrylate-acrylic acid): Preparation and pore generation [J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73(11): 2235 - 2245.
- [5] 张心亚,孙志娟,黄洪,等.有机硅氧烷改性丙烯酸酯乳液的聚合稳定性分析[J].*涂料工业*, 2005, 35(5): 16 - 21.
- [6] 余樟清,李伯耿,陈焕钦,等.聚合物乳液的稳定性[J].*涂料工业*, 1998, 11: 41 - 44.
- [7] J A 迪安.分析化学手册[M].常文保,译.北京:科学出版社, 2003. ■