

硅丙乳液成膜过程的研究

王毅¹, 陈中华^{1,2*}, 余飞²

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640;
2. 广州集泰化工股份有限公司, 广东 广州 510641)

摘要:制备了广泛应用于水性涂料中的丙烯酸丁酯(BA)-苯乙烯(St)-有机硅氧烷水性硅丙乳液。FT-IR表明,硅丙乳液的聚合物分子中出现了硅氧烷结构单元,在不同成膜温度时,乳液膜的硅氧烷发生水解和交联反应,乳液膜的 T_g 随着成膜温度的升高而增加,含硅量较大的乳液膜的 T_g 升高趋势更大。有机硅氧烷的添加会使乳液膜的起始分解温度下降和最大失重速率温度升高。硅丙乳液成膜过程中的水分挥发速率与乳液聚合物的 T_g 相关。SEM结果显示,随着乳液成膜温度的升高,乳液膜的粒状结构会逐渐消失,聚合物分子的扩散随成膜温度的升高而明显增加。对不同成膜时间乳液膜的电化学阻抗测试可知,乳液膜的耐蚀性增加,屏蔽效应随成膜时间的延长而增加,聚合物的交联反应会使乳液膜的结构变得更为致密。

关键词:硅丙乳液;成膜过程;交联反应;性能

中图分类号:O631.1+1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0107-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.11.025

Film formation of acrylic siloxane emulsion

WANG Yi¹, CHEN Zhong-hua², YU Fei²

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. Guangzhou Jointas Chemical Ltd., Co., Guangzhou 510641, China)

Abstract: The butyl acrylate (BA)-styrene (St)-organosiloxane water-borne silicone-acrylic emulsions are prepared. FT-IR result shows that the siloxane structure units are bonded to the acrylic emulsion polymer. The hydrolysis reaction and the crosslinking reaction can take place during the emulsion film formation at different temperature. The T_g of the resultant emulsion film is increased with the increase of film formation temperature. Moreover, the emulsion film with large fraction of silicon tends to have enhanced T_g . The TGA results show that the initial decomposition temperature of the emulsion films is increased and the maximum rate of weight loss temperature is decreased for acrylic emulsion film through addition of siloxane. The water evaporation rate of the emulsion film formation process is related to the T_g of the emulsion polymer. The SEM results show that the particle boundaries disappear with the high film formation temperature, and the polymer molecules diffuse at a high temperature. The corrosion electrochemical behavior of the film with different film formation time is investigated. The results show that the anti-corrosion performance and shielding effect are improved by longer film formation time. The crosslinking reactions occur during the film formation to get a more uniform emulsion film.

Key words: siloxane-acrylic emulsion; film formation; crosslinking reaction; properties

丙烯酸酯乳液成膜过程通常由水分挥发、粒子变形和分子扩散3个阶段组成^[1-2],当乳液聚合物结构中含有可发生交联反应的基团时,乳液成膜过程中还有交联反应阶段^[3-6]。乳液在使用过程中通常需要乳液聚合物能够有低的玻璃化转变温度(T_g),使得成膜过程中的乳液聚合物的扩散速率较快而形成均匀的膜,但聚合物 T_g 较低的乳液膜会有发黏现象,使用过程中的硬度和强度等性能较差^[7-8]。 T_g 较高聚合物乳液的成膜性能较差^[9],通

常需要高温成膜或加入成膜助剂使其在常温条件下进行成膜。较高的成膜温度往往通过加热的方式进行^[10-11],不仅造成大量的能量损耗,同时施工条件受到限制;而成膜助剂的加入会使丙烯酸酯乳液涂料成膜过程中产生大量的VOC^[12],使得其使用范围受到限制。在乳液聚合物结构中引入可发生交联反应的单体,可制备出具有低 T_g 的乳液,而在成膜过程中发生交联反应可使乳液膜 T_g 升高,将在一定程度上解决上述问题^[13-15]。

收稿日期:2016-05-07

基金项目:国家自然科学基金(21406073和0973033)

作者简介:王毅(1987-),男,博士研究生,研究方向为水性涂料成膜过程,wyicslg@163.com;陈中华(1962-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为水性防腐涂料,通讯联系人,cezhchen@scut.edu.cn。

笔者将含有双键结构的有机硅氧烷单体通过乳液聚合的方式制备出硅丙乳液,对其成膜过程中的水分挥发速率、粒子融合过程和水解缩合反应进行初步研究,研究了硅丙乳液成膜过程中乳液膜性能的变化趋势,对硅丙乳液成膜过程中的交联反应阶段进行了初步探讨。

1 实验部分

乙烯基三乙氧基硅烷(A-151)、乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(UP-571)购自南京优普化工有限公司,直接使用;苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(MA),分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产,碱洗、减压蒸馏后使用;十二烷基硫酸钠(SDS)、氨水、碳酸氢钠、无水乙醇、三氯甲烷,分析纯,天津富宇化学试剂厂生产;过硫酸铵(APS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;去离子水,采用二级石英纯化系统制备。

按照表 1 所列的配方将十二烷基硫酸钠和碳酸氢钠溶于水中,加入所有单体,预乳化 1 h;将 20% 的预乳液加入 500 mL 四口烧瓶,通氮气回流并升温至 70℃,加入 50% 的引发剂水溶液保温至物料呈蓝光,出现放热高峰,待温度下降后升至 80℃ 并恒温;分别滴加剩余预乳液和引发剂水溶液,2 h 滴完,滴完后升温至 90℃,保温 30 min,冷至室温,氨水调节 pH 至 8~9,出料,称重测转化率。

表 1 硅丙乳液合成配方表

	原料	质量/g
预乳液	丙烯酸丁酯	35
	苯乙烯	63
	丙烯酸	2
	硅氧烷	10/20 ^①
	碳酸氢钠	0.5
	十二烷基硫酸钠	1
	去离子水	115/130
引发剂水溶液	过硫酸铵	0.5
	碳酸氢钠	0.5
	去离子水	50

注:①不同硅氧烷有 2 种添加量。

水分挥发速率测定:待测部分乳液补加去离子水调至相同固含量,在相同面积的玻璃片上涂布相同质量的乳液,每隔一段时间称重,记录乳液质量损

失,根据质量损失和时间的变化情况作图,得到干燥速率曲线。制备相同厚度的乳液膜,在不同温度下干燥成膜 4 h, -10℃ 保存并将所有干燥后的乳液膜蒸镀一层金膜,利用 Zess 430 场发射扫描电子显微镜(SEM)分析观察涂膜表面的微观结构和进行元素分析。乳液聚合物溶解于三氯甲烷中,无水乙醇沉淀,沉淀物干燥后溴化钾压片并在 Bruker Tensor II 上进行 FT-IR 测试。利用德国 Netzsch 生产的 TGA209 型热重分析仪对乳液膜进行热重分析(TGA),温度范围 30~600℃,升温速率 20℃/min,氮气氛围。取 SEM 不同成膜温度时的乳液膜进行 T_g 测试,温度范围 -30~80℃,升温速率 10℃/min,氮气氛围。电化学阻抗曲线在 CS310 电化学工作站上进行测试,硅丙乳液采用涂刷的方式涂布于钢板上,厚度为 50 μm 左右,在 50℃ 干燥,分别在相应成膜时间进行测试,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液。

2 结果与讨论

2.1 硅丙乳液的基本性能

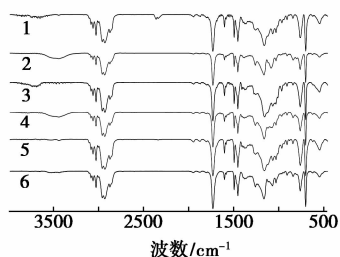
由表 2 可知,有机硅单体的添加量为 10 g 和 20 g 时,乳液的转化率都在 80% 以上,但添加量为 20 g 时的转化率较 10 g 的低。UP-571 单体的双键结构在硅氧烷基团的侧链的酯基结构中,其在乳液聚合过程中的空间位阻较 A-151 和 A-171 的小,使得 UP-571 单体参与自由基反应比另外 2 种有机硅单体容易,转化率高。乳液膜中硅质量分数与乳液聚合过程中的转化率和有机硅添加量有关,实验中有有机硅单体的添加以质量比添加至乳液体系中,而 A-151 和 A-171 的分子质量较 UP-571 的分子质量要小,相同添加量的有机硅单体的摩尔量要增加,乳液中的有机硅质量分数也要升高。

表 2 硅丙乳液基本性能

	单体	添加量/ g	转化率/ %	T_g / ℃	粒径/ nm	硅质量 分数/%
Si-1	UP-571	10	92.0	26.7	129.8	2.06
Si-2	UP-571	20	96.5	33.1	152.3	3.20
Si-3	A-171	10	86.8	32.7	132.6	1.80
Si-4	A-171	20	80.3	31.1	181.9	4.48
Si-5	A-151	10	85.5	31.2	127.2	3.09
Si-6	A-151	20	89.8	26.8	148.8	6.73

2.2 硅丙乳液聚合物结构表征

硅丙乳液在 -11°C 下经冷冻干燥除去水分,沉淀后乳液未参与反应的单体会随之除去。硅丙乳液膜的 FT-IR 谱图如图 1 所示。由图 1 可知,乳液膜出现聚丙烯酸丁酯-苯乙烯聚合物的特征吸收峰,同时分别在 820 cm^{-1} 和 1086 cm^{-1} 处出现 Si—O—C 的不对称和对称伸缩振动吸收峰,乳液聚合过程中有机硅氧烷通过自由基聚合反应链接至乳液聚合物的分子结构中。

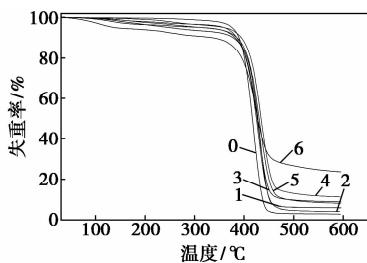


1—Si-1; 2—Si-2; 3—Si-3; 4—Si-4; 5—Si-5; 6—Si-6

图 1 硅丙乳液膜的 FT-IR 谱图

2.3 硅丙乳液膜的热稳定性

硅丙乳液膜的 TGA 曲线如图 2 所示。



1—Si-0; 2—Si-1; 3—Si-2; 4—Si-3;
5—Si-4; 6—Si-5; 7—Si-6

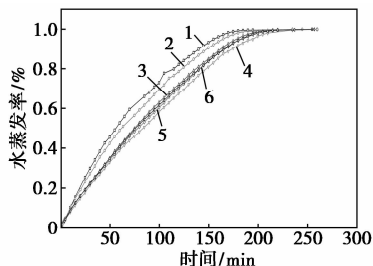
图 2 硅丙乳液膜的 TGA 曲线

由图 2 可知, Si—O 为未添加有机硅单体的相同单体组成的丙苯乳液膜,有机硅氧烷的添加对乳液膜的热稳定性有着明显的影响。首先,添加有机硅氧烷时,乳液膜的起始分解温度下降,在较低温度时,乳液膜中的有机硅氧烷结构会发生分解反应, Si-6 乳液聚合物中的有机硅氧烷单体质量分数较高,其在 300°C 以下时的分解尤为明显。其次,硅丙乳液膜在较高温度分解时的最大分解速率时的温度随着有机硅氧烷的添加有所升高,说明硅丙乳液膜的热稳定性较高。最后,硅丙乳液膜的残余质量随着有机硅氧烷的添加量和转化率的增加而呈现上升趋势,说明乳液聚合物的有机

硅的质量分数升高。

2.4 硅丙乳液成膜过程水分挥发速率

硅丙乳液成膜过程中水分挥发速率在 20°C 和 70% 湿度时测定,实验结果如图 3 所示。曲线中切线的斜率为水分挥发速率,所测试的乳液经水分挥发后乳液膜的厚度为 $(80 \pm 5)\text{ }\mu\text{m}$,待水分挥发完全后进行 T_g 测定。



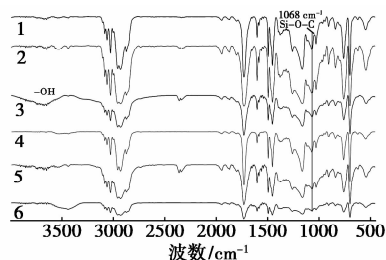
1—Si-1; 2—Si-2; 3—Si-3; 4—Si-4; 5—Si-5; 6—Si-6

图 3 硅丙乳液成膜过程中水分挥发

由图 3 可知,硅丙乳液的水分挥发速率与乳液聚合物的 T_g 有关,当乳液其他性质相似时,水分挥发速率随 T_g 的升高而降低。

2.5 硅丙乳液不同成膜温度膜的结构变化

以 Si-1 在不同成膜温度时乳液膜的结构变化为基础,探讨了不同成膜温度时乳液膜结构的变化。其 FT-IR 谱图如图 4 所示。



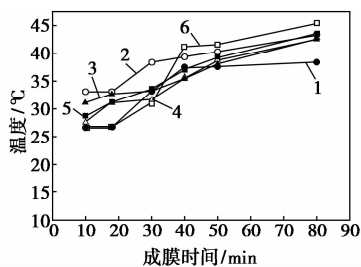
1— -11°C ; 2— 20°C ; 3— 30°C ; 4— 40°C ; 5— 50°C ; 6— 80°C

图 4 乳液 Si-1 不同成膜温度时乳液膜的 FT-IR 谱图

在乳液成膜过程中,有机硅氧烷结构中的 Si—O—C 结构会发生水解反应,水解产生的羟基发生的交联反应使得乳液膜的交联度增加,形成更为致密的乳液膜。由图 4 可知,乳液聚合物分子结构中的 Si—O—C 基团的吸收峰面积的减少说明乳液膜的水解反应的发生,随着成膜温度升高而水解反应增加,成膜温度的升高会使乳液的羟基发生交联反应,羟基开始由缔合状态向自由羟基发生转变,硅丙乳液的成膜过程的羟基交联反应随着温度的升高也随之升高。

2.6 硅丙乳液不同成膜温度膜的 T_g

不同成膜温度乳液膜的 T_g 如图 5 所示。



1—Si-0; 2—Si-1; 3—Si-2; 4—Si-3;
5—Si-4; 6—Si-5; 7—Si-6

图 5 不同成膜温度乳液膜的 T_g

由图 5 可知,乳液膜聚合物的 T_g 随着成膜温度的升高而增加,且乳液膜中有机硅质量分数较高的乳液膜在较高温度成膜时的 T_g 的升高幅度更大,而乳液中未添加有机硅氧烷时的 T_g 不随成膜温度的变化而变化,结合乳液 Si-1 在不同成膜温度时乳液膜结构分析可知,乳液膜在不同的成膜温度下聚合物的交联程度增加,乳液聚合物的 T_g 升高说明乳液成膜过程中交联反应的程度也随之增加。

2.7 硅丙乳液不同成膜温度膜微观结构

以 Si-1 在不同成膜温度时乳液膜的微观结构的观察为例,探讨不同成膜温度时乳液膜微观结构的变化情况,结果如图 6 所示。

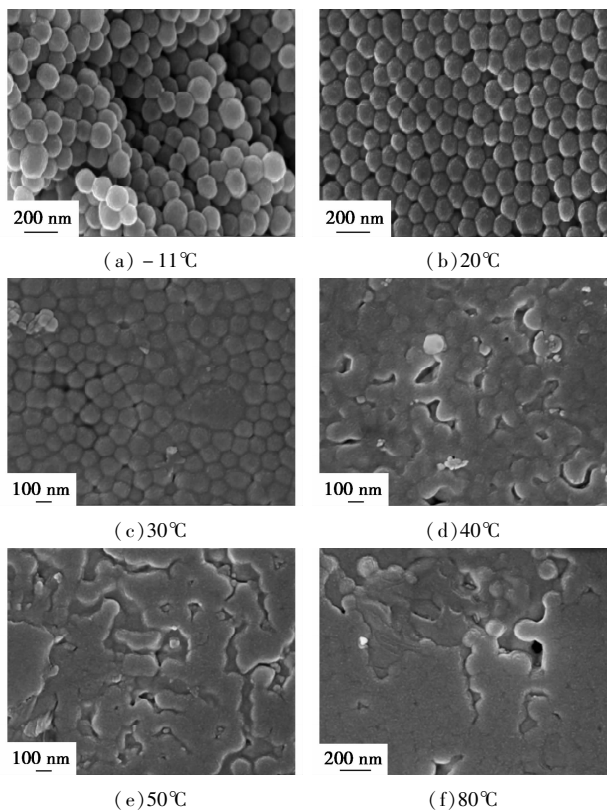
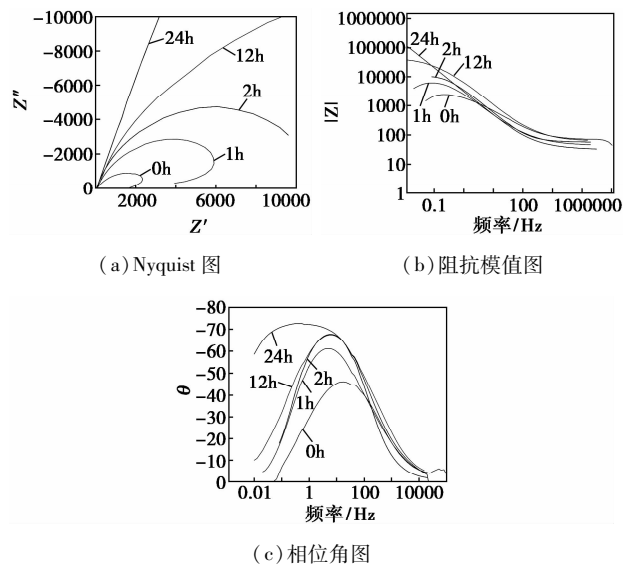


图 6 Si-1 在不同成膜温度时的 SEM 图

由图 6 可知,随着成膜温度的升高,乳液粒子的完整的粒子结构消失,形成均匀的乳液膜。只有当乳液的成膜温度较乳液聚合物的 T_g 高时,聚合物分子才会发生扩散,形成均匀的乳液膜;当乳液的成膜温度与乳液聚合物的 T_g 接近时,乳液粒子基本保持球形结构,只有少部分乳液聚合物能够发生扩散。

2.8 硅丙乳液不同成膜时间膜的耐电化学腐蚀性能

乳液 Si-1 在 50°C 不同成膜时间的电化学阻抗图如图 7 所示,其中 0 h 为 50°C 时乳液水分挥发完全时的乳液膜测试结果,图 7(b)和图 7(c)合称为 Bode 谱线。



(a) Nyquist 图 (b) 阻抗模值图
(c) 相位角图

图 7 硅丙乳液 Si-1 在不同成膜时间的电化学阻抗图

由图 7 可知,乳液在不同成膜时间时的容抗弧半径随成膜时间的增加而增大,乳液膜的耐蚀性增加;乳液膜在成膜时间较短时,高频时出现了回旋弧,此时乳液膜在腐蚀介质的作用下发生了破坏;随着成膜时间的增加,破坏乳液膜的高频频率会增加,乳液膜的性能会随成膜时间的增加而变好。由乳液膜的 Bode 谱线可知,乳液膜随成膜时间增加在低频阻抗增大,相位角的峰值向低频方向移动,成膜时间的增加乳液膜的屏蔽效应变好。硅丙乳液 Si-1 在 50°C 时不同成膜时间时乳液膜的微观结构图如图 8 所示。当乳液水分挥发完全后乳液膜的粒子形貌已基本消失,乳液膜已形成均匀的结构,成膜过程中的交联反应会使乳液膜的结构变得更为致密,耐蚀性增加和屏蔽效应变好。

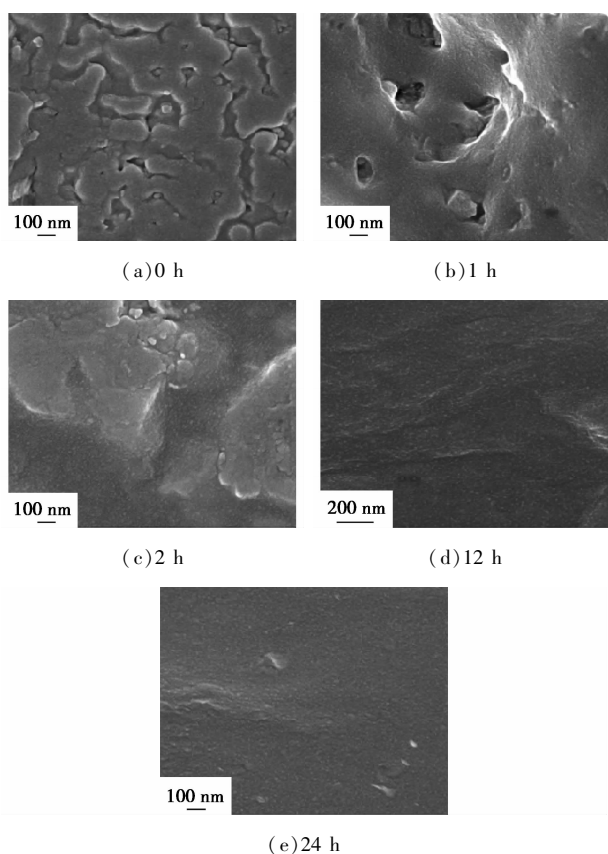


图8 不同成膜时间乳液膜的微观结构 SEM 图

3 结论

制备了不同的硅丙乳液, FT-IR 表征说明硅丙乳液的聚合物分子结构中出现了硅氧烷的结构单元, 通过 SEM 的元素分析可知, 不同添加量的有机硅氧烷单体在乳液聚合物中的质量分数不同。对不同成膜温度时乳液膜的结构分析可知, 随着成膜温度的升高, 乳液膜的 T_g 随着成膜温度的升高而增加, 硅氧烷的水解和交联反应增加。硅丙乳液膜的热稳定性受到有机硅氧烷的影响, 硅丙乳液膜的起始分解温度下降和最大失重速率温度增加。硅丙乳液成膜过程中的水分挥发速率与乳液聚合物的 T_g 相关。随成膜温度的升高, 乳液膜中乳液粒子的粒状结构会发生改变, 聚合物的扩散运动会随成膜温度的升高而明显增加。乳液膜的成膜时间的增加, 乳液膜的耐蚀性增加, 其屏蔽效应增加, 说明乳液成膜后聚合物的交联反应会使乳液膜的结构变得更为致密。

参考文献

[1] Routh A F. Drying of thin colloidal films[J]. Reports on Progress in

Physics Physical Society, 2013, 76(4):46603-46609.

- [2] Islam O, Dragnevski K I, Siviour C R. On some aspects of latex drying-ESEM observations[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75(4):444-448.
- [3] Katia P, Jorg A, Diethelm M J. Correlation between particle deformation kinetics and polymer interdiffusion kinetics in drying latex films[J]. Langmuir, 2013, 29(36):11317-11321.
- [4] Machotova J, Podzimek S, Zgoni H, et al. Investigation of the effect of molar mass on coating properties of self-crosslinking latexes based on acrylic microgels [J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2016:1095-1108.
- [5] Tao W, Carolina D, Monika G, et al. Cross-linked network development in compatibilized alkyd/acrylic hybrid latex films for the creation of hard coatings [J]. Langmuir, 2010, 26(17):14323-14333.
- [6] Huang X, Li L, Xu M, et al. Self film-forming and opaque hollow latexes fabricated via seeded emulsion polymerization followed by alkali post-treatment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(37):42541-42547.
- [7] Klein G, Houerou V L, Gauthier C, et al. Friction properties of acrylic-carboxylated latex films. 2: Effect of post added surfactant [J]. Tribology International, 2012, 53(9):142-149.
- [8] Saccon F, DE Oliveira F, Ribas M, et al. Kinetics of varnish long-term drying process monitored by a heterogeneous optical sensor system[J]. Measurement Science & Technology, 2013, 24(9):94013-94019.
- [9] Roberts C, Francis L F. Drying and cracking of soft latex coatings [J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2013, 10(4):441-451.
- [10] Eltonl N, Legrix A. Reflectometry of drying latex paint[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2014, 11(2):185-197.
- [11] Edume G, Maria P, Maria Jesus B, et al. Use of a Routh-Russel deformation map to achieve film formation of a latex with a high glass transition temperature[J]. Langmuir, 2013, 29(6):2044-53.
- [12] Tazzeela R, Brouwer A M, Koen B, et al. Detection of coalescing agents in water-borne latex emulsions using an environment sensitive fluorescent probe [J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2010, 9(7):975-984.
- [13] Ramos-Fernandez J M, Belena I, Romero-sanchez M D, et al. Study of the film formation and mechanical properties of the latexes obtained by miniemulsion co-polymerization of butyl acrylate, methyl acrylate and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75(1/2):86-91.
- [14] Machotova J, Štepan P, Zgoni H, et al. Determination of molar mass of structured acrylic microgels: Effect of molar mass on coating properties of self-crosslinking latexes [J]. Journal of Polymer Research, 2016, 23(2):1-10.
- [15] Machotova J, Podzimek S, Kvasnicka P, et al. Effect of molar mass on film-forming properties of self-crosslinking latexes based on structured acrylic microgels [J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 92:23-28. ■