

# A-187 改性核壳型聚丙烯酸酯乳液的 制备及性能表征

刘 祥<sup>1,2</sup>, 范晓东<sup>1</sup>, 唐敏峰<sup>1</sup>

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072;

2. 西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065)

**摘要:**以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、 $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(A-187)等为原料,过硫酸铵为引发剂,通过种子乳液聚合法制备了具有核-壳结构的 A-187 改性聚丙烯酸酯(SACR)系列微复合高分子乳液。表征了乳胶粒子的结构形态及粒度分布,测定了聚合物的玻璃化转变温度、拉伸强度和聚合物薄膜的吸水率。所得 SACR 系列微复合聚合物乳液的乳胶粒子具有核壳结构,粒径分布较窄,聚合物的玻璃化转变温度随 A-187 加量的增加有所升高,聚合物的力学性能和聚合物的耐水性能有所改善。

**关键词:**乳液聚合;  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷;核壳结构;丙烯酸酯

中图分类号: TQ314.246

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)07-0034-03

## Preparation and characterization of core-shell polyacrylate emulsion modified with $\gamma$ -glycidoxy propyl trimethoxy silane

LIU Xiang<sup>1,2</sup>, FAN Xiao-dong<sup>1</sup>, TANG Min-feng<sup>1</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Petroleum University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Polyacrylate latexes (SACR) modified with  $\gamma$ -glycidoxy propyl trimethoxy silane (A-187) was prepared with methyl methacrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, A-187 as monomers and ammonium persulfate as initiator by the seeded emulsion polymerization. Its size distribution and morphology were characterized, and the glass transition temperature, the tensile strength and the absorption rate were measured. The SACR latex particles prepared have a core-shell morphology with a narrow size distribution. Besides, the glass transition temperature, the mechanical property, and the water resistant property are improved with the concentration of A-187 increased.

**Key words:** emulsion polymerization;  $\gamma$ -glycidoxy propyl trimethoxy silane; core-shell structure; acrylate

微相复合技术是材料科学的重要方法之一,将乙烯基三乙氧基硅烷(A-151)、乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)及  $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(A-174)与丙烯酸酯类乳液共聚,在丙烯酸酯树脂分子侧链中引入 Si-O 键改善聚丙烯酸酯的耐高低温性、耐紫外光及耐水性,用以制备性能优异的新型材料,近年来备受关注<sup>[1-5]</sup>,但用  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(A-187)改性聚丙烯酸酯的研究国内还未见报道。笔者以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸-2-乙基己酯(EHA)、A-187 等为原料,通过种子乳液聚合法合成了具有核-壳结构的 A-187 改性聚丙烯酸酯(SACR)系列微复合乳液,探讨了 A-187 对 SACR 系列微复

合乳液及其聚合物性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、A-187,均为分析纯;丙烯酸-2-乙基己酯为工业品。

### 1.2 SACR 系列微复合聚合物乳液制备

按表 1 SACR 系列聚合物乳液配方设计量,先将核组分或壳组分加入到装有搅拌器的三颈瓶中,通 N<sub>2</sub> 除氧,室温下进行预乳化(转速为 1 000 r/min,时间 0.5 h),得实验用预乳液。先将 20 g 水加入装有冷凝管、搅拌器和温度计的四口烧瓶中置于 80℃ 水浴恒温,控制搅拌速度 200 r/min 左右, N<sub>2</sub> 保护,待

收稿日期: 2005-04-22

基金项目: 陕西省教育厅基金项目(04JK141)

作者简介: 刘祥(1963-),男,博士生,副教授,主要从事材料物理与化学方面的研究;范晓东(1955-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事材料物理与化学研究,通讯联系人,xfand@126.com。

温度平衡后,加入 5 g 核组分预乳液,约 5 min 后出现回流,乳液呈蓝色。待回流停止,再继续滴加剩余的核组分预乳液,大约 45 min 滴加完,维持温度 80℃,恒温 1 h,得核组分种子乳液。保持反应体系温度不变,再向反应瓶中缓慢滴加壳组分预乳液,加完后恒温 1.5 h,以稀氨水调 pH 值至中性,即得核壳型 SACR 系列微复合高分子乳液。

表 1 SACR 系列微复合聚合物乳液合成配方

核组分/g	壳组分/g					
		SACR-I	SACR-II	SACR-III	SACR-IV	
PAM-100	0.60	PAM-100	0.20	0.20	0.20	0.20
CO-897	0.50	CO-897	0.20	0.20	0.20	0.20
DSB	0.40	DSB	0.10	0.10	0.10	0.10
COPS-I	0.1	EHA	15.0	15.0	15.0	15.0
MMA	20.0	MMA	5.0	5.0	5.0	5.0
BA	20.0	A-187	0.5	1.0	1.5	2.0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0.15	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10

注:PAM-100为特种磷酸酯功能性单体,Rhodia公司;CO-897为丁基酚聚氧乙烯醚( $n=40$ );DSB为十二烷基对苯二磺酸钠;COPS-I为1-内烯氧基-2-羟基内烷磺酸钠。

### 1.3 分析测试

乳液性能的测试按 GB/T 11175—2002 合成树脂乳液试验方法测试。

在铜网上滴一滴乳液,沉积 5 min,再以磷钨酸染色 3 min,自然干燥,用 H-600 型透射电镜(TEM)观察乳胶粒子形态。

乳胶粒子粒度分布测试是将乳液以水稀释至适当浓度后,用 Mastersizer 2000 激光粒度散射仪测试。

在美国 MDSC2910 热分析仪上测定聚合物玻璃化转变温度,升温速率 10℃/min,充 N<sub>2</sub> 保护,温程 -50~100℃。

拉伸强度按 GB528—82 在 DL-1000B 万能试验

机上测试,25℃、拉伸速率 60 mm/min。

将一定量乳液倒入平底模具中,35℃干燥,2天后取出聚合物薄膜,裁成 20 mm×20 mm×1 mm 的小片,放进真空干燥箱,60℃干燥一周,取出冷却,称重后再投入蒸馏水中浸泡,隔一定时间取出,用滤纸吸干表面水分后,称重,计算聚合物膜的吸水率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SACR 系列聚合物乳液的制备

运用乳液聚合技术,对聚合胶乳粒子进行设计,由性质不同的 2 种或多种单体分子在一定条件下分阶段聚合,使乳液颗粒的内侧和外侧分别富集不同种成分,并通过核和壳的不同组合,得到一系列不同形态的非均相乳胶粒子,从而可赋予核壳不相同的功能,得到不同性能的复合乳液聚合物,该技术已成为乳液聚合发展的重要研究方向。笔者采取两阶段聚合、半连续加料方式合成了 A-187 改性核壳型聚丙烯酸酯 SACR 系列微复合乳液,结果 4 种 SACR 聚合物乳液的钙离子稳定性、机械稳定性、高温稳定性、冷冻稳定性、稀释稳定性、化学稳定性均达到或超过标准要求指标,固含量分别为 44.4%、44.5%、44.6%、44.6%,20℃时成膜透明,成膜性能好。

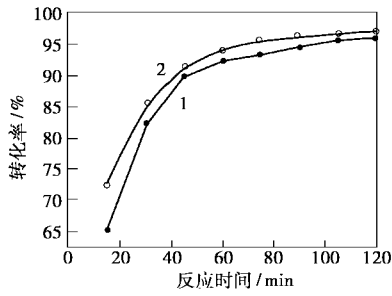
#### 2.1.1 乳液聚合时间的确定

通过跟踪测定乳液聚合过程中单体的转化率,以确定 SACR 系列聚合物乳液制备的最佳反应时间范围,结果见图 1(SACR-III)。可看出在种子乳液聚合阶段,加料后 1 h 单体的转化率可达 92%;壳组分聚合阶段在加料后 1.5 h,单体转化率达 96%,且均随着时间的延长转化率增加不大。而在壳组分聚合阶段,当转化率达到 96%后,进一步延长聚合反应时间会有凝胶出现,并随 A-187 加量的增加而增多。故确定核组分和壳组分的聚合时间分别为 1 h 和 1.5 h。

(上接第 33 页)

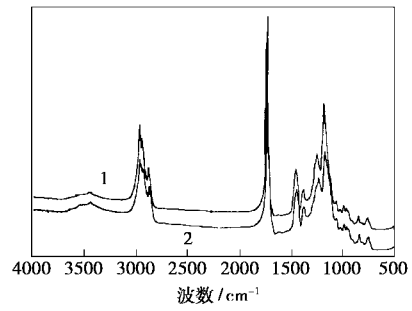
[5] Castiglioni G L, Ferrari M, Guercio A, et al. [J]. Catal Today, 1996, 27(2): 181-186.  
 [6] Zhu Ying, Wu Zetang, Yang Shangtian. [J]. Process Biochem, 2002, 38(5): 657-666.  
 [7] Zigorá J, Šturdik E, Vandák D. [J]. Process Biochem, 1999, 34(8): 835-843.  
 [8] 姜国伟,周亚松. [J]. 燃料化学学报, 2001, 29(增刊): 167-169.  
 [9] Gonzalez R D, Lopez T, Gomez R. [J]. Catal Today, 1997, 35(3): 293-317.  
 [10] Ward D A, Edmond I. [J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(2): 421-

433.  
 [11] Jung S M, Godard F, Jung S Y, et al. [J]. Catal Today, 2003, 87(3): 171-177.  
 [12] Usami Y, Kagawa K, Kawazoe M, et al. [J]. Appl Catal A: General, 1998, 171(1): 123-130.  
 [13] Li Yuanzhi, Yang Mingfeng, Chen Yi, et al. [J]. Chem Phys Letts, 2003, 372(2): 160.  
 [14] Coloma F, Sepúlveda-Escribano A, Fierro J L G, et al. [J]. Appl Catal A: General, 1996, 136(2): 231-248.  
 [15] Tauster S J, Fung S C, Garten R L. [J]. J Am Chem Soc, 1978, 100: 170.  
 [16] Dandekar A, Vannice M A. [J]. J Catal, 1999, 183(2): 344-354. ■



1—核组分聚合;2—壳组分聚合

图 1 单体转化率-时间的关系曲线



1—SACR-II;2—SACR-I

图 5 SACR 聚合物的红外光谱

### 2.1.2 乳胶粒子形态和粒径分布

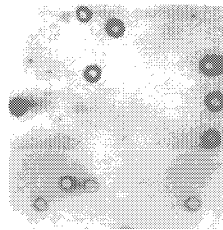


图 2 乳胶粒子的电镜照片(SACR-II)

图 2、图 3 和图 4 分别是乳胶粒子的 TEM 照片和粒径分布图,可以看出 SACR 系列聚合物乳液中的乳胶粒子具有预期的核壳结构,粒径较小,且分布较窄。图 4 除在 60~120 nm 内的粒径分布峰外,在 130~150 nm 内还有一较小粒径分布峰出现,这可能是乳胶粒子之间聚凝所致,这与聚合过程中观察到随 A-187 加入量增加凝胶量增多的实验事实一致。

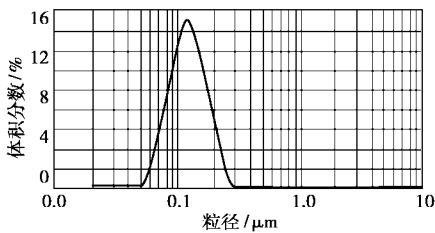


图 3 SACR-II 乳液中乳胶粒子的粒度分布

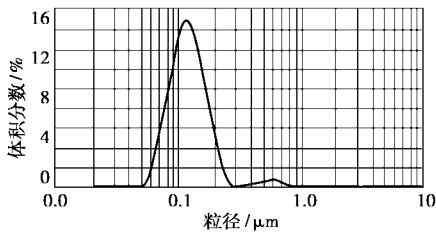


图 4 SACR-IV 乳液中乳胶粒子的粒度分布

### 2.2 SACR 系列微复合聚合物性能表征

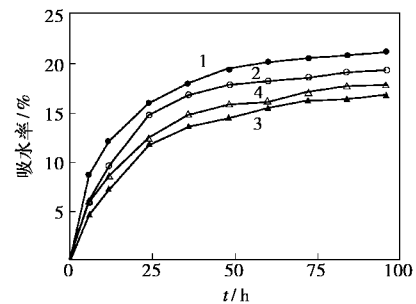
向 SACR 乳液中加入氯化钠和乙醇,使之破乳沉出聚合物,经洗涤、干燥后测其红外吸收光谱(见图 5)。

在 SACR 聚合物红外光谱中,均出现了 1 023、1 089  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰,1 168、1 242  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—O—C 伸缩振动吸收峰及 1 728  $\text{cm}^{-1}$  处的 C=O 伸缩振动吸收峰;未出现环氧基在 949、841  $\text{cm}^{-1}$  的特征吸收和 1 643  $\text{cm}^{-1}$  处 C—O—C 环振动的合频吸收峰。说明第二阶段壳组分所含 A-187 分子中的环氧基通过自由基引发开环与丙烯酸酯发生了共聚反应,并通过分子侧链中—Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水解产生的—Si(OH)<sub>3</sub> 在分子之间发生了交联作用。

表 2 SACR 系列微复合聚合物的玻璃化转变温度  $^{\circ}\text{C}$

SACR-I	SACR-II	SACR-III	SACR-IV
18.20	18.75	19.21	19.11
-25.56	-23.68	-21.12	-21.95

表 2 是 SACR 系列聚合物玻璃化转变温度的实验数据,可以看出核壳型 SACR 系列微复合聚合物呈现出 2 个玻璃化转变温度,且均随 A-187 的加入量增加而增高。2 个玻璃化转变温度的提高,也说明在核壳型 SACR 系列微复合乳液聚合反应中,第二阶段加入到壳组分中的 A-187 分子不仅与壳组分发生共聚合和交联反应,也与核组分发生了部分共聚合与交联。



1—SACR-I;2—SACR-II;3—SACR-III;4—SACR-IV

图 6 乳液聚合物薄膜的吸水率与时间的关系

(下转第 38 页)

(EDAX) 鉴定其化学组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂对氧化锰纳米棒微观结构的影响

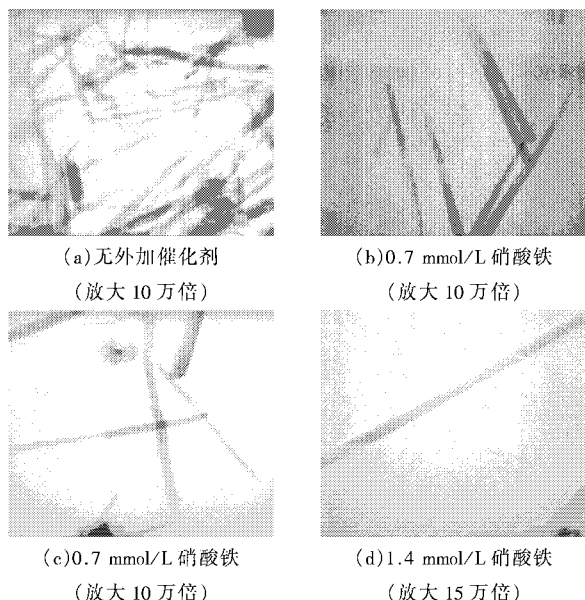


图 1 氧化锰纳米棒的 TEM 图

如图 1(a) 所示, 仅添加  $\text{KMnO}_4$  和苯, 不加入铁作催化剂, 氧化锰纳米棒的直径约为 20 nm, 长度约为 300 nm, 但大量纳米棒团聚在一起, 且纳米棒两端的尺寸大小稍有差别。图 1(b) 和 (c) 是添加 0.7 mmol/L 的硝酸铁为催化剂时得到的纳米棒的 TEM 电镜照片, 纳米棒的分散性大为改观, 除观察到有单根纳米棒存在外, 大部分纳米棒是 2~5 根交叉在一起, 且纳米棒是一端粗一端细, 呈麦叶状。添加 1.4

mmol/L 硝酸铁得到的氧化锰纳米棒的 TEM 电镜照片见图 1(d), 纳米棒的直径约为 15 nm, 分散性进一步提高, 全部以单根的状态存在。所有纳米棒都以单根存在的状态在纳米材料制备中是比较少见的, 其原因可能与氧化环境和铁的共同作用有关。

### 2.2 铁在控制氧化锰纳米棒形状和分散性中的作用

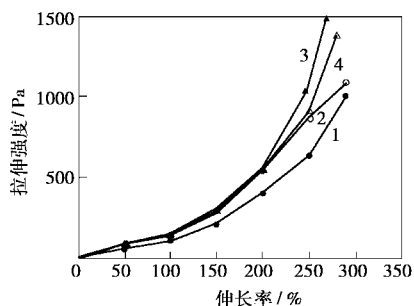
由图 1(c) 和 (d) 可以看出, 随着硝酸铁添加量的提高, 氧化锰纳米棒由麦叶状逐渐转变为圆柱状, 且纳米棒的长度随着硝酸铁含量的提高而增大。说明铁的存在有助于氧化锰纳米颗粒的聚集和氧化锰纳米棒的生长。在没有添加铁和铁的添加量相对较少时, 生成的氧化锰纳米棒呈两端大小不等的麦叶状, 说明氧化锰纳米棒的生长为端基生长模式。铁可能与锰形成某种过渡的结构, 更加有助于氧化锰纳米棒的生长。

另外, 三价铁离子的静电排斥力很强, 具有很好的分散作用, 在氧化锰纳米棒的生长过程中吸附在纳米棒的表面, 使不同的氧化锰纳米棒彼此保持一定的距离而不团聚。反应溶液中没有铁存在时, 形成团聚的氧化锰纳米棒。当铁的含量不足时, 三价铁离子的静电斥力不足, 因此获得了数根交叉在一起的氧化锰纳米棒。而当三价铁的含量足够高时, 其静电斥力使所有的氧化锰纳米棒都呈单独的生长状态。

### 2.3 碳质还原剂对氧化锰纳米棒微观结构的影响

笔者研究了苯、碳纳米管和十二烷基磺酸钠 3 种碳质还原剂对生成氧化锰纳米棒结构的影响。以苯和十二烷基磺酸钠作为碳还原剂, 都可以得到氧

(上接第 36 页)



1—SACR-I; 2—SACR-II; 3—SACR-III; 4—SACR-IV

图 7 聚合物膜的拉伸曲线

图 6、图 7 分别是 SACR 系列微复合聚合物薄膜的吸水率-时间关系曲线和拉伸曲线, 呈现出随着 A-187 量的增加, 聚合物膜吸水率降低, 拉伸强度增大。这是 A-187 分子中  $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  水解产生的

$-\text{Si}(\text{OH})_3$  在共聚物分子之间发生交联反应, 随 A-187 用量的增加, 通过交联形成的网络结点增加所致。应该注意当 A-187 的加量达到 2.0 g 时, SACR 系列微复合聚合物的玻璃化转变温度有所降低, 吸水率有所增高, 拉伸强度有所下降, 这是由于 A-187 加量较大时反应过程中出现凝胶的缘故。

## 参考文献

- [1] 龚兴宇, 范晓东. [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1): 61-64.
- [2] 龚兴宇, 范晓东. [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(2): 140-143.
- [3] 范青华, 黄英, 刘香鸾, 等. [J]. 应用化学, 1995, 12(3): 52-56.
- [4] 周新华, 涂伟萍, 夏正斌. [J]. 精细化工, 2003, 20(7): 434-436.
- [5] 高世萍, 戴洪义, 陈丽凤, 等. [J]. 大连轻工业学院学报, 2003, 22(3): 184-187. ■