

空间稳定的硅氧烷改性丙烯酸酯 聚合物乳液的制备研究

林劲冬¹, 黄洪², 陈焕钦²

(1. 广州异构化工有限公司研究所, 广东 广州 510630;

2. 华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640)

摘要:以分子链一端为巯基的聚乙烯醇(PVA-SH)为保护胶体,合成了空间稳定的硅氧烷改性丙烯酸酯聚合物乳液。在微碱性乳液聚合条件下成功制备出异丙氧基硅烷质量分数高达11.2%的硅丙聚合物。在水解性能十分稳定的异丙氧基硅烷改性丙烯酸酯聚合物乳液的成膜过程中,可以通过调节pH值到微酸性,催化硅氧烷基团的水解反应,提高聚合物膜的交联速率和密度。PVA-SH稳定的异丙氧基硅烷改性P(MMA-BA)共聚物乳液能够经受24 000 r/min(约62 m/s)的高速剪切作用而保持粒径的稳定。

关键词:硅氧烷基丙烯酸酯聚合物;空间稳定;乳液聚合

中图分类号:TQ331.47

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)08-0040-04

Study on preparation of steric stabilized siloxane hybrid acrylic polymer dispersion

LIN Jin-dong¹, HUANG Hong², CHEN Huan-qin²

(1. R&D Center, Guangzhou Isomer Chemicals Corp., Ltd., Guangzhou 510630, China;

2. Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Steric stabilized siloxane hybrid acrylic polymer (SSPA) dispersion is prepared by surfactant-free emulsion polymerization with thiol end group polyvinyl alcohol (PVA-SH) as protective colloid. 11.2wt% of vinyl triisopropoxysilane (C-1706) as hybrid into the MMA-BA backbone can be prepared under the alkalescence condition. The self-condensed reaction of high stable isopropoxysilane hybrid polymer can be catalyzed by acid. SSPA dispersion stabilized via PVA-SH has a very high shear stability, it can preserve particle size distribution even after spraying through atomizer of 24 000 rpm (about 62 m/s).

Key words: siloxane hybrid acrylic polymer; steric stabilization; emulsion polymerization

通过有机硅氧烷的脱醇或水解后脱水进行催化缩聚是有限的涂料常温交联成膜技术之一,研究者已经采用乳液聚合技术制备了含有不同硅氧烷基团的水性分散体(乳液)^[1-8]。在乳液的某些加工过程例如乳液喷雾干燥制备可再分散乳胶粉中,其耐剪切稳定性是至关重要的性能,聚合型乳化剂、高分子乳化剂或保护胶体能够改变高剪切环境下因乳化剂迁移而造成乳液失稳的现象^[9],保护胶体在乳液聚合过程中通过与单体发生接枝反应形成两亲聚合物的途径起乳化或稳定的作用^[10-12]。部分水解的聚乙烯醇已经被广泛用作醋酸乙酯乳液聚合体系的乳化剂^[10-12]。而常规聚乙烯醇难以与丙烯酸酯类单体进行接枝反应,迄今为止未见有关于以普通聚乙烯醇为单独乳化剂通过常规乳液聚合法成功制备丙烯酸酯聚合物乳液的报道。端巯基的聚乙烯醇(PVA-SH)能够在较温和的反应条件下与丙烯酸酯单体进行接枝反应,形成具有表面活性的线形两亲

聚合物,可以在水中稳定乳化或分散丙烯酸酯聚合物^[12]。有机硅氧烷改性丙烯酸酯聚合物乳液^[2-8]和巯基聚乙烯醇作为低固含量丙烯酸酯单体乳液聚合过程的稳定剂则均有报道^[12],而以聚乙烯醇或改性聚乙烯醇为保护胶体的有机硅氧烷改性丙烯酸酯聚合物乳液以及巯基聚乙烯醇稳定的高固含量有机硅氧烷改性丙烯酸酯聚合物乳液合成技术目前尚未见报道。笔者将采用巯基聚乙烯醇为保护胶体的空间稳定机制,在以丙烯酸正丁酯(*n*-BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)单元为主体的乳液聚合物中引入异丙氧基硅烷单体,制备空间稳定的有机硅改性丙烯酸酯聚合物乳液,研究相关乳液聚合过程。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

丙烯酸单体为丙烯酸正丁酯(*n*-BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA);硅氧烷单体为乙烯基三异丙氧硅

烷(C-1706, GE-Silicone)。醋酸乙烯酯(VA)用于合成端巯基聚乙烯醇。其他如硫代乙酸、过硫酸铵(APS)、三乙醇胺(TEA)、碳酸氢钠(SB)、对苯二酚、偶氮二异丁腈(AIBN)、四氢呋喃(THF)、甲醇、甲乙酮(MEK)、NaHSO₄, 均为分析纯试剂。BA、MMA和C-1706真空蒸馏一次后放在冷柜中储存备用。VA在使用前真空蒸馏使用。APS在水中重结晶一次后使用; AIBN在丙酮中重结晶一次后使用。

乳液聚合装置由四口烧瓶、恒温水浴、冷凝回流管、进料恒流泵、热电偶温度记录系统、保护气系统、电动搅拌器等组成。

1.2 合成步骤及产物表征

将160 mL醋酸乙烯酯、150 mg引发剂AIBN、510 mg链转移剂硫代乙酸配成溶液加入到反应装置中聚合。在冰水浴的条件下连续通入氮气1 h以彻底置换其中的氧气。然后在氮气保护和慢速搅拌下将水浴加热到60℃开始聚合反应。60 min后将水浴更换为冰水终止反应, 制得硫代乙酸基聚醋酸乙烯酯。在氮气保护下, 将50.0 g硫代乙酸基聚醋酸乙烯酯加入到含有25.5 g NaOH的甲醇溶液(500 mL)中, 持续搅拌并加热到60℃反应48 h, 制得端巯基聚乙烯醇(PVA-SH)。

采用Waters 1515型凝胶渗透色谱(GPC)测定聚合物的分子质量(PMMA为标准样品, THF流速1.0 mL/min); Varian-Mercury Plus BB 300 MHz测定核磁共振氢谱(¹H-NMR), 捕获时间2.0 s, 128次扫描, 45°脉冲, 二甲亚砜(DMSO)为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标物。采用碘氧化滴定硫醇的方法, 测定PVA-SH分子中巯基含量。

采用典型的半连续合成工艺, 在设置了冷凝回流管、恒流泵进料系统、温度测量与记录系统、保护氮气系统、搅拌桨的四口烧瓶中进行以PVA-SH为保护胶体的MMA/BA乳液聚合或硅氧烷改性MMA/BA乳液聚合。在乳液聚合过程中, 反应装置持续通入氮气, 直到反应结束, 并且乳液的温度降低到40℃以下。搅拌速度保持在60 r/min。乳液聚合工艺如下:

(1)首先将4.4 g PVA-SH溶解到136.0 g 90℃的热水中, 然后将温度降低到反应温度80℃, 在快速搅拌的条件下加入MMA单体8.0 g和碳酸氢钠1.5 g, 分散5 min后加入0.1%质量分数的APS水溶液20 g引发反应。

(2)1 h后, 保持反应温度, 开始通过恒流泵加入MMA(70 g)/BA(80 g)的混合单体。同时通过另一加料通道, 滴加引发剂水溶液50 g。为了提高乳液

聚合的稳定性, 控制聚合物的组成和形态。此阶段采取“饥饿态”滴加单体的策略, 以足够低的滴加速度来控制聚合反应的速率。第2阶段的滴加时长为5 h。

(3)为降低硅氧烷单体的水解几率, 将20 g硅氧烷单体C-1706在第3阶段“饥饿”加入。单体滴加完毕后, 保持反应温度, 继续滴加余下的引发剂溶液10 g, 保温1 h后降温出料。

在乳液聚合阶段1、阶段2和阶段3结束时, 分别从乳液聚合体系中取样, 终止反应后破乳, 所得聚合物沉淀洗净后于真空干燥箱中烘至恒重, 用丙酮溶解过滤, 将不溶物烘干, 用KBr压片在Perkin-Elmer Spectrum 2000型红外光谱仪上进行傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试, 对乳液聚合过程中PVA-SH与丙烯酸酯单体的接枝状态进行研究; 将丙酮溶解部分真空干燥, 用Varian-Mercury Plus BB 300 MHz测定¹H-NMR, DMSO为溶剂, 内标物四甲基硅烷。

最终乳液用OsO₄溶液染色后, 在Philips EM400型透射电镜(TEM)上观察乳胶粒子形态。

用蠕动泵将乳液压入转速为24 000 r/min、剪切半径25 mm的离心雾化盘进行耐剪切性能测试, 用大口径烧杯收集气雾, 然后用Malvern Mastersizer 3000激光粒度仪比较雾化前后的粒径分布。

因为PVA-SH具有硫醇的结构, 为了解PVA-SH对乳液聚合物分子质量以及聚合多分散指数的影响, 采用上述工艺, 在80℃、 $m(\text{PVA-SH}) : m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{SB}) : m(\text{MMA}) : m(\text{BA}) : m(\text{TEA}) : m(\text{APS}) : m(\text{C-1706})$ 分别为4.4:216:1.5:78:80:0:0.8:20和2.0:216:1.5:78:80:0:0.8:20的配比下分别制备聚合物乳液, 用甲醇对样品进行破乳处理, 所得聚合物沉淀用去离子水洗净后置于真空干燥箱中烘至恒重, 以重量法计算转化率。将1 g干燥的聚合物用四氢呋喃溶解, 配成质量分数约为1%的溶液, 静置72 h, 取上层清液注入Waters-1515型凝胶渗透色谱(GPC)测定相对数均分子质量(M_n)及分子质量分布指数(PDI)。再在系统中引入2%质量分数的TEA, 测试其对产物 M_n 及PDI的影响。

为了了解pH对异丙氧基硅烷改性丙烯酸酯聚合物的水解交联性能的影响, 采用NaHSO₄作为pH调节剂, 研究了5%质量分数C-1706改性丙烯酸酯聚合物乳液在不同pH下所制备的聚合物膜(老化24 h)的耐溶剂(MEK)擦洗性能。

2 结果与讨论

2.1 PVA-SH的结构验证

用GPC测得所合成的PVA-SH相对重均分子

质量约为 26 000, 多分散指数(PDI)为 1.33。碘滴定测得 PVA-SH 平均每个聚乙烯醇分子上分别有 0.88 个巯基, 即大约 88% 的聚乙烯醇链上含有巯基。NMR 谱图显示, PVA-SH 具有常规聚乙烯醇类似的主链, 巯基处在 PVA-SH 分子链的一端(如图 1 所示 $^1\text{H-NMR}$ 特征峰: $\delta_d = 2.35$, $\delta_e = 1.33$)。谱图中还可以看到在水解过程中残留的乙酸酯基(CH_3 , 1.88)。

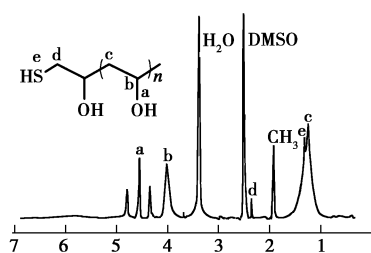
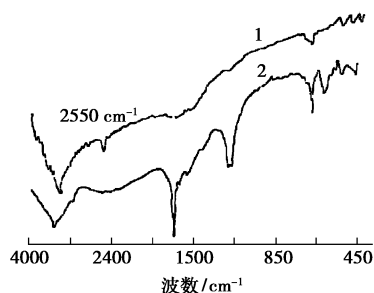


图 1 端巯基聚乙烯醇的 $^1\text{H-NMR}$ 图

2.2 PVA-SH 和 MMA 的接枝聚合

PVA-SH 以及它和 MMA 等单体的聚合物在丙酮中是不溶解的, 利用这样的性质可以分离混合物中的接枝聚合物和其他不含 PVA-SH 部分的聚合物。如图 2 红外光谱图所示, 第 1 阶段结束后, 聚合物中丙酮不溶物(接枝聚合物)的谱线已经存在明显的甲基丙烯酸甲酯的特征, 而—SH 对应的特征吸收峰(S—H 伸缩振动峰 $2\ 550\ \text{cm}^{-1}$)几乎完全消失, 这证明 PVA-SH 大部分已经通过巯基与 MMA 发生了接枝聚合, 形成具有 PVA-S-PMMA 结构的接枝聚合物。比较 PVA-SH 以及各阶段的丙酮不溶物的红外光谱可以发现, PVA-SH 和 MMA 的接枝聚合主要发生在聚合的第 1 阶段。此后没有发现丙酮不溶物的红外光谱发生有明显的变化。



1—PVA-SH; 2—第 1 阶段接枝聚合物

图 2 PVA-SH 和第 1 阶段接枝聚合物的傅里叶变换红外光谱

2.3 PVA-SH 及 TEA 对聚合物分子质量的影响

GPC 测试结果显示, 在没有加入分子质量调节

剂的情况下, PVA-SH 对分子质量已经有一定的调节作用, 以 PVA-SH 为保护胶体的乳液具有较窄的分子质量分布。以 0.5% 质量分数 PVA-SH 为保护胶体的乳液聚合物最终所得 P(MMA-BA) 聚合物的 M_n 为 1.03×10^5 , 多分散指数(PDI)为 2.6。以 1.1% 质量分数 PVA-SH 为保护胶体的乳液聚合物最终所得 P(MMA-BA) 聚合物的 M_n 为 7.09×10^4 , PDI 为 1.9。这可能由于 PVA-SH 是高分子化合物, 自身的迁移速度小, 所以其浓度对分子质量调控的影响较为显著。

在相同聚合条件下, 引入 TEA(2% 质量分数)能够获得分子质量分布更窄、平均分子质量更小的聚合物。所得到的最终聚合物的数均分子质量降低至 6.81×10^4 , PDI 降低至 1.6 左右。TEA 并不是典型的分子质量调节剂, 但在以 PVA-SH 为保护胶体的体系中, 可能是因为 TEA 的亲水性能够提高聚合体系中大分子自由基通过水相介质在乳胶粒和单体颗粒之间迁移的速率, 所以改善了聚合过程的均匀性, 并进一步降低聚合物的平均分子质量。

2.4 PVA-SH 稳定的乳胶粒子形态的影响

如图 3 的 TEM 图像所示, 乳胶粒子具有明显的“核-壳”结构。外层亲水的(或两亲的)PVA-SH 或 PVA-S-PMMA 等聚合物将疏水的硅氧烷改性丙烯酸酯聚合物紧紧地包裹在内层。乳胶粒子依赖“壳”层聚合物的水化空间效应获得稳定的分散和乳化作用。

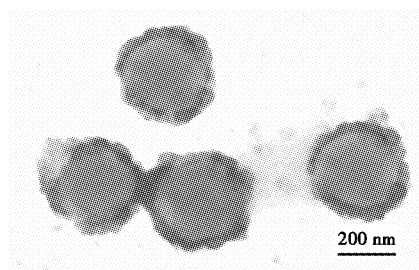


图 3 乳胶粒形貌 TEM 照片

2.5 有机硅改性丙烯酸酯乳液聚合物的化学结构

对乳液聚合过程第 1 阶段和第 3 阶段结束后所得聚合物进行 $^1\text{H-NMR}$ 测试。聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 图(图 4)显示, 在乙烯基三异丙氧基硅烷单体加入以前, 所得聚合物为 PMMA-BA; 在乙烯基三异丙氧基硅烷加入以后, 乙烯基硅烷对应的 δ (6.11, 5.63 ~ 5.88)已经消失, 出现了一Si—O—CH—的典型 ^1H 化学位移(3.55), 这说明乙烯基硅烷已经进入了 PMMA-BA 的聚合物链段中。

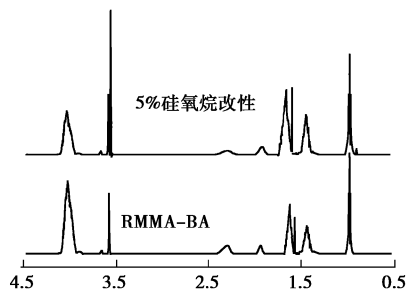


图4 P(MMA-BA)以及5%硅氧烷改性丙烯酸酯聚合物的¹H-NMR谱图

2.6 有机硅氧烷改性聚合物乳液常温成膜性能

乙烯基三异丙氧基硅烷的分子中含有异丙氧基团,对于硅氧烷的水解而言是一个很大的阻碍。这种性质一方面保证了所制备的硅氧烷改性丙烯酸酯乳液的稳定性,另一方面也影响了所制备的聚合物膜的水解交联速度。

文献[8]报道有机锡化合物和酸都可以催化硅氧烷的水解反应。为了解 pH 对异丙氧基硅烷水解交联性能的影响,笔者采用 NaHSO₄ 作为 pH 调节剂,研究了 5% 质量分数的 C-1706 改性丙烯酸酯聚合物乳液在不同 pH 下所制备的聚合物膜(老化 24 h)的耐溶剂(MEK)擦洗性能。

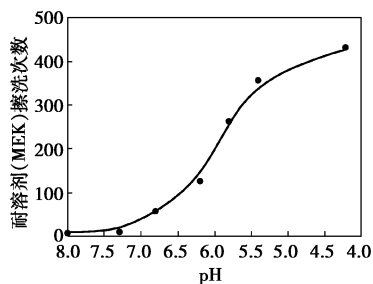


图5 pH对聚合物膜耐化学溶剂性能的影响

图5结果表明,pH对短期交联密度有明显的影响。在碱性条件下,由硅氧烷改性丙烯酸酯聚合物乳液制备的膜与纯丙乳液所制备的聚合物膜一样,室温下干燥 24 h 后几乎没有明显的耐溶剂性能。而在微酸性条件下,室温下干燥 24 h 后已经产生明显的耐溶剂特性。随着 pH 的降低,聚合物膜的耐溶剂性能呈迅速上升的趋势直到接近交联密度的上限又趋于平缓。但是在 pH 低于 3 的较强酸性条件下,乳液出现了凝胶现象。

上述结果显示,所得硅丙乳液在微碱性条件下干燥 24 h 前仍未产生交联。采用酸催化机理可以提高聚合物膜的交联速度,在微酸性条件下,室温下

干燥 24 h 后已经产生明显的交联,从而大大提高了耐溶剂性能。但是在 pH 低于 3 的条件下,乳液聚合物会由于交联过快而出现凝胶现象。该结果对于有机硅氧烷改性丙烯酸酯聚合物的应用有一定指导意义。

2.7 PVA-SH 稳定的聚合物乳液的剪切稳定性

使用 PVA-SH 为保护胶体最终合成出具有高度机械稳定性的硅氧烷改性 P(MMA-BA) 共聚物乳液。乳液能够经受 24 000 r/min(约 62 m/s) 的高速剪切作用而保持粒径的稳定。

3 结语

低分子质量、88% 醇解度的 PVA-SH 适合用作丙烯酸酯聚合物乳液聚合过程的保护胶体。在聚合过程的第 1 阶段,PVA-SH 与 MMA 单体反应,形成了具有 PVA-S-PMMA 结构的线形两亲接枝聚合物。PVA-SH 在乳液聚合过程中有一定的调节分子质量分布的能力,1.1% 质量分数的 PVA-SH 单独作用或与 2% 质量分数的三乙醇胺协同作用,能够分别制备出相对平均分子质量为 7.09×10^4 和 6.81×10^4 的乳液聚合物。使用含有大空间位阻效应的异丙氧基硅氧烷单体对丙烯酸酯聚合物进行改性,能够降低硅氧烷单体在乳液聚合过程中的水解活性,提高聚合反应的稳定性和聚合物乳液的储存稳定性。采用“饥饿”滴加聚合工艺,可以顺利制备硅氧烷(异丙氧基)质量分数高达 11.2% 的乳液聚合物。在干燥成膜固化时,适当降低乳液的 pH 能够促进硅氧烷结构中异丙氧基的水解缩聚反应,迅速获得性能优良的涂膜。

参考文献

- [1] Wicks Z W, Jones F N, Pappas S P. 有机涂料科学和技术[M]. 2 版. 经梓良, 姜英涛, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2002: 170.
- [2] Guo Tianying, Xi Chen, Hao Guangjie, et al. Preparation and properties of room temperature self-crosslinking poly(MMA-co-BA-co-St-co-VTES) latex film[J]. Advances in Polymer Technology, 2005, 24(4): 288 - 295.
- [3] Huang Shiqiang, Fan Deqin, Lei Yanqiu, et al. Alkoxysilane-functionalized acrylic copolymer latexes: I. Particle size, morphology, and film-forming properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(3): 954 - 960.
- [4] Kong Xiangzheng, Ruckenstein E. Core-shell latex particles consisting of polysiloxane-poly(styrene-methyl methacrylate-acrylic acid): Preparation and pore generation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73(11): 2235 - 2245.

(下转第 45 页)

LsX分子筛,在搅拌状态下,27℃离子交换24 h,过滤,去离子水洗涤以除去吸附于分子筛表面的金属离子,40℃下真空干燥24 h。

1.2 催化剂的表征

X射线衍射分析(XRD)在D8 Advance型固定阳极X射线衍射仪(德国Bruker公司)上进行,Cu靶 K_{α} 射线,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描步长为 0.02° ,每步扫描0.5 s。

样品的红外光谱(IR)在Nicolet 550 FT-IR型红外光谱仪上测定。将催化剂和KBr以质量比1:300混合,研磨并压片,测试范围为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 苯乙烯的环氧化反应

反应于带有回流装置的100 mL玻璃三口瓶中进行,催化剂、苯乙烯和溶剂一次性加入三口瓶中,于磁力搅拌下升温至指定温度,氧气经鼓泡通入反应液,反应于氧气通入时开始计时。反应结束后,混合液经离心分离取0.2 μL 样品用SP-6890型气相色谱仪(山东鲁南瑞虹)定量分析,分析条件:石英毛细管色谱柱(0.25 mm \times 30 m),柱温110℃,氮气为载气,氢火焰检测器。用校正面积归一化计算产物组成。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

图1给出了LsX分子筛及Co-LsX的XRD谱,可以看出分子筛经离子交换后仍保持着各自的特征衍射峰,表明在交换过程中并没有破坏分子筛骨架结构。但比较各衍射峰可以发现,离子交换后各面衍射峰的峰强度均不同程度降低,说明离子交换后分子筛暴露的晶面数量有所降低,分子筛的稳定性有一定的下降,这与文献报道结果一致:文献[9-11]将其归因于分子筛经离子交换后,阳离子进入分

子筛孔道,分子筛的骨架结构不再如原先那样致密。

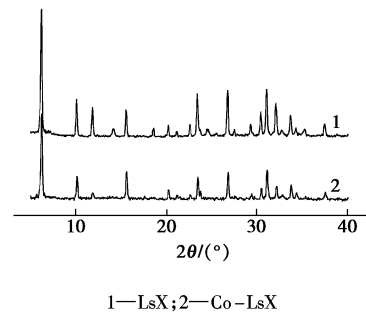


图1 LsX分子筛及其 Co^{2+} 离子交换物的XRD谱

图2为LsX分子筛及Co-LsX的IR谱,可知LsX分子筛及Co-LsX在 460 cm^{-1} 有一较强吸收峰,其对应于分子筛骨架对称不敏感的四面体弯曲振动, 565 cm^{-1} 处吸收峰则为双环的外部连接,在 685 cm^{-1} 为分子筛内部四面体对称伸缩振动, 775 cm^{-1} 对应于分子筛外部连接对称振动,而 900 cm^{-1} 附近则为内部反对称伸缩振动。在 $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 附近有一极强的宽吸收峰,对应于分子筛中羟基谱带。从图2中还可发现,与LsX分子筛相比,Co-LsX在 $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 有一较弱的吸收峰,这可能是取代的金属阳离子进入骨架,由于主客体相互作用引起分子筛上的电子结构发生变化所致。由此可见,分子筛经离子交换后其基本骨架结构没有变化。

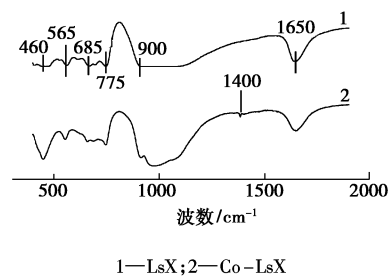


图2 LsX分子筛及其 Co^{2+} 离子交换物的IR谱

(上接第43页)

- [5] Kan Chengyou, Zhu Xiaoli, Yuan Qing, *et al.* Graft emulsion copolymerization of acrylates and siloxane[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1997, 8(11): 631-633.
- [6] Kong Xiangzheng. Core-shell latex particles consisting of polysiloxane-poly(styrene-methyl methacrylate-acrylic acid): Preparation and pore generation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 73(11): 2235-2245.
- [7] Landfester K, Pawelzik U, Antonietti M. Polydimethylsiloxane latexes and copolymers by polymerization and polyaddition in miniemulsion[J]. *Polymer*, 2005, 46(23): 9892-9898.
- [8] Furukawa H, Kato Y, Ando N, *et al.* Cure mechanism and properties of acrylosilane coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1994, 24(1/2/

3/4): 81-99.

- [9] 徐祖顺,封麟先,陈永春,等.两亲聚合物溶液性质及其乳液聚合的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14(4): 1-4.
- [10] Yuki K, Nakamae M, Sato T, *et al.* Physical properties of copolymer emulsions using poly(vinyl alcohol) as a protective colloid in comparison with those using surfactants[J]. *Polymer International*, 2000, 49(12): 1629-1635.
- [11] Sato T, Okaya T. Regulation in free-radical polymerization of vinyl acetate and synthesis of endgroup-modified poly(vinyl alcohols)[J]. *Macromol Chem*, 1993, 194: 163-175.
- [12] Yuki K, Sato T, Maruyama H, *et al.* The role of polyvinyl alcohol in emulsion polymerization[J]. *Polymer International*, 1993, 30(4): 513-517. ■