

有机硅改性苯丙乳液的合成及其性能研究

王秀霞¹ 姜志钢² 冯圣玉² 张一烽¹

(1. 浙江大学材料与化学工程学院高分子科学研究所, 浙江 杭州 310027;

2. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100)

摘要:采用半连续乳液聚合反应的方法合成有机硅改性苯丙乳液,系统考察了乙烯基硅油、乳化剂、引发剂等因素对乳液聚合反应及乳胶粒尺寸和涂膜性能的影响。以乙烯基质量分数为 0.30% 的羟基硅油与苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乳液共聚,以过硫酸铵(APS)为引发剂,采用 m (十二烷基苯磺酸钠): m (聚乙二醇辛基醚)=1:2 的复合型乳化剂,70℃下共聚 5~6 h。所得的乳液带蓝色荧光,乳胶粒粒径为 70~100 nm,粒径分布窄,乳液具有良好的钙离子稳定性、贮存稳定性和耐温性,涂膜耐水性较好。

关键词:苯丙乳液;乙烯基硅油;改性

中图分类号:TQ630.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)08-0033-03

Synthesis and properties of styrene-acrylic polymer latex modified by organosilicone

WANG Xiu-xia¹, JIANG Zhi-gang², FENG Sheng-yu², ZHANG Yi-feng¹

(1. Institute of Polymer Science, College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Modified styrene-acrylic polymer latexes were synthesized by semi-continuous emulsion polymerization and polyvinyl silicone oil, emulsifier, catalyst, reaction temperature and other factors influencing the particle size and film properties were studied. The optimal conditions of the preparation were as follows: 0.30% of vinyl content in silicone oil; copolymerized with styrene, butyl acrylate, and methacrylic acid; anion emulsifier sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and nonionic emulsifier OP [m (SDBS): m (OP)=1:2] were used as cosurfactant; ammonium persulfate as catalyst; reacting at 70℃ for 5-6 h. The produced latex has a blue fluorescence, and the particle diameter is between 70-100 nm with a narrow particle size distribution. The stability of the emulsion and the water-resistant property of emulsion coatings are good.

Key words: styrene-acrylic emulsion; polyvinyl silicone oil; modification

苯丙乳液是苯乙烯、(甲基)丙烯酸、丙烯酸酯三元共聚乳液的简称,作为主要成膜物所配制的乳胶漆有粘接强度高、耐酸碱性好、施工简便快捷等优点,因此作为涂料、胶粘剂有广泛应用,但它的耐水性、耐擦洗性和耐候性差^[1]。有机硅具有优良的耐候性、耐热性和耐水性,用有机硅改性苯丙乳液,将得到有机硅和苯丙乳液的优良综合性能。目前国内学者大部分工作集中在研究纯丙乳液、硅丙乳液和苯丙乳液方面,也有少数有机硅改性苯丙乳液的研究^[2-4]。笔者系统研究了乙烯基羟基硅油改性苯丙乳液的方法,合成有机硅改性苯丙乳液,考察了乙烯基硅油、乳化剂、催化剂等对乳液聚合反应及乳胶粒粒径和涂膜性能的影响,并通过透射电镜和粒径分析仪,对乳胶粒的形态和粒径进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

八甲基环四硅氧烷(D₄)、乙烯基七甲基环四硅氧烷(D₄^{vi}),纯度 99.9%,星火化工厂;苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸(MAA),均为化学纯,经碱洗、减压蒸馏,干燥贮藏于冰箱中备用;聚乙二醇辛基醚(OP)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS),均为化学纯;过硫酸铵(APS)、偶氮二异丁腈(AIBN),均为分析纯,经重结晶,干燥备用。

1.2 乙烯基硅油改性苯丙乳液的制备

含乙烯基羟基硅油的合成:在装有搅拌机、回流冷凝管和温度计的四口瓶中,加入一定量的 D₄、D₄^{vi}和酸性白土,在 60℃下反应 0.5 h,然后加入一定量水,继续反应 6 h。反应结束后,抽滤,用质量分数 10% 的碳酸氢钠水溶液洗至中性,分去水层,减压蒸

馏脱低沸物,得乙烯基硅油。改变 D_4 和 D_4^i 的摩尔比制备不同乙烯基含量的硅油(用 Si^{vi} 表示)作为大单体与苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸丁酯共聚。用碘量法^[5]测得硅油中乙烯基的质量分数为 0.21% ~ 0.42%。

有机硅改性苯丙乳液的合成:采用半连续乳液聚合反应的方法,即将部分复合型乳化剂和去离子水加入三口瓶中,剧烈搅拌 1 h 后加入乙烯基硅油、苯乙烯、丙烯酸和丙烯酸丁酯,继续搅拌 1 h,制成预乳液。将剩余的复合型乳化剂和去离子水加入到装有搅拌器、回流冷凝器、温度计的四口瓶中,在氮气保护下,加入 1/3 的引发剂(APS),剧烈搅拌 1 h,在 70℃ 下缓慢滴加预乳液,其间补加剩余的引发剂,反应 5 ~ 6 h 后降温,用 10% 的碳酸氢钠水溶液调节至中性。产物破乳所得共聚物经 IR 表征,结果显示在 Si^{vi} 谱图中 863、799 cm^{-1} 处的双键峰已消失,表明含乙烯基硅油大单体已和 α -烯烃共聚。

1.3 表征

聚合反应转化率用重量法测定^[6];乳液的离心稳定性用高速台式离心机测定,即在室温下以 1 400

r/min 的转速离心,观察 1 h 后乳液的分层和沉淀情况;乳液的钙离子稳定性用 10% 氯化钙溶液按照文献[7]测定;乳胶粒的粒径及粒径分布用粒度分析仪(Zetasizer)测定;乳胶粒经磷钨酸染色后,用透射电镜(JEM-100CX II 型)观察其形貌;涂膜的耐水性测定是将乳液均匀涂刷在玻璃片上,50℃ 下成膜,浸入 80℃ 水中测定膜的起泡或脱落时间;乳液的耐温性测定是将乳液在 80℃、-10℃ 下放置 1 h,恢复常温后若仍为稳定乳液,则具有较好的耐热性和耐寒性。

2 结果与讨论

2.1 影响乳液性能的因素讨论

2.1.1 有机硅对乳液及其涂膜性能的影响

保持四组分共单体投料比为 $m(BA):m(St):m(MAA):m(Si^{vi}) = 42:40:3:15$,考察含乙烯基羟基硅油对乳液共聚合反应的影响,结果列于表 1。乙烯基羟基硅油除作为共单体外,可能还具有乳化作用。从表 1 中还可看到本试验中的硅油质量分数以 12% ~ 15% 为宜。

表 1 有机硅对乳液及其涂膜性能的影响

| 乙烯基质量分数/% | 转化率/% | 粒径/nm | 耐水性/h | 离心稳定性 | 硅油质量分数/% | 转化率/% | 粒径/nm | 耐水性/h | 离心稳定性 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|
| 0.42 | 83 | 110.6 | > 24 | 分层 | 5 | 84 | 153.0 | 0.5 | 分层 |
| 0.30 | 97 | 117.4 | 11 | 通过 | 9 | 95 | 115.0 | 2.0 | 通过 |
| 0.21 | 99 | 126.0 | 2 | 通过 | 12 | 95 | 99.0 | 7.0 | 通过 |
| 0.00 | 96 | 115.3 | 2 | 通过 | 15 | 96 | 81.7 | 24.0 | 通过 |

注:乳化剂浓度 0.03 mol/L, $m(OP):m(SDBS) = 1:1$,过硫酸铵浓度 0.03 mol/L, 70℃, 反应 6 h。

2.1.2 乳化剂的影响

大量试验表明,采用单组分 SDBS 或 OP 乳化剂均得不到稳定乳液,而采用 SDBS/OP 复合型乳化剂则可制得稳定乳液。进一步考察 SDBS 与 OP 的质量比及乳化剂浓度对乳液聚合的影响,结果见表 2。 $m(SDBS):m(OP) = 1:2$ 时,共单体的聚合反应转化率可达 93%,乳胶粒径为 79.2 nm,乳液稳定性好,随着乳化剂 OP 用量的增加,乳液的电解质稳定性

提高,但聚合反应转化率降低,粒径增大,这是由于阴离子型乳化剂与非离子型乳化剂有协同效应所致^[8]。乳化剂浓度在 $(2.5 \sim 7.5) \times 10^{-2}$ mol/L 范围内,随着乳化剂浓度的增加,聚合反应过程中乳液的稳定性增加,粒径减小,但胶膜的吸水率也随着增加,使胶膜的抗水性降低。因此乳化剂浓度以 5.0×10^{-2} mol/L 为宜。

表 2 乳化剂的影响

| $m(SDBS):m(OP)$ | 转化率/% | 粒径/nm | $c(Ca^{2+})/mol \cdot L^{-1}$ | 离心稳定性 | 乳化剂浓度/ $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ | 转化率/% | 粒径/nm | 吸水率/% | 离心稳定性 |
|-----------------|-------|-------|-------------------------------|-------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 2/1 | 73 | 116.3 | 0.98 | 通过 | 2.5 | 79 | 232.1 | 12.49 | 分层 |
| 1/2 | 93 | 79.2 | 1.07 | 通过 | 4.0 | 89 | 124.8 | 15.31 | 通过 |
| 1/3 | 84 | 263.1 | 1.06 | 通过 | 5.0 | 94 | 79.2 | 19.87 | 通过 |
| | | | | | 7.5 | 97 | 71.6 | 25.46 | 通过 |

注:过硫酸铵浓度 0.03 mol/L, 70℃, 6 h。研究 $m(SDBS):m(OP)$ 影响时,固定乳化剂浓度 0.05 mol/L;研究乳化剂浓度影响时,固定 $m(SDBS):m(OP) = 1:2$ 。

2.1.3 引发剂对乳液性能的影响

分别以过硫酸铵和偶氮二异丁腈为引发剂,考察它们对乳液共聚合反应的影响,结果列于表3。两种引发体系所得乳液的高速离心稳定性、钙离子稳定性都比较好。但从乳液的固含量、贮存稳定性、成膜性等方面考虑,APS体系优于AIBN体系,而且

前者所得的乳液呈蓝色荧光。进一步考察2种体系所得乳胶粒的粒径和粒径分布,以APS为引发剂所得乳胶粒的平均粒径处于79 nm,粒径分布窄;而AIBN体系所得乳胶粒的平均粒径大(1 312 nm),粒径分布宽。因此本实验中选择过硫酸铵为引发剂比较好。

表3 引发剂的影响

| 引发剂 | 固含量/% | 离心稳定性 | $c(\text{Ca}^{2+})/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 贮存稳定性/月 | 耐热性 | 耐寒性 | 成膜性 | 耐水性/天 |
|------|-------|-------|--|---------|-----|-----|-----|-------|
| APS | 32 | 通过 | 1.07 | >12 | 通过 | 通过 | 好 | >1 |
| AIBN | 22 | 通过 | 1.05 | 10 | 通过 | 通过 | 差 | >1 |

注: $m(\text{BA}):m(\text{St}):m(\text{MAA}):m(\text{Si}^{\text{III}}) = 45:30:3:12$, 乳化剂 0.05 mol/L, $m(\text{SDBS}):m(\text{OP}) = 1:2$, 引发剂 0.03 mol/L, 70℃, 6 h。

2.2 乳胶粒的形态

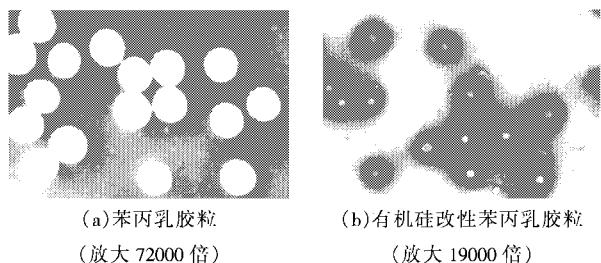


图1 乳液的透射电镜图

用透射电镜分别观察苯丙乳液和有机硅改性苯丙乳液的乳胶粒形貌,见图1。图1(a)为苯丙乳胶粒的形貌;图1(b)为有机硅改性苯丙乳胶粒的形貌,它是以丙烯酸酯-苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物为核,以聚硅氧烷为壳的核壳结构。在有机硅改性苯丙乳液中,除了苯丙乳胶粒外,还大量存在着核壳结构的有机硅改性苯丙乳胶粒粒子。而改性粒子的这种核壳结构恰恰说明了有机硅改性苯丙乳液同时具有有机硅和苯丙乳液的优良综合性能的原因。

3 结论

以含乙烯基质量分数为0.30%的羟基硅油与

St、BA、MAA乳液共聚,以过硫酸铵为引发剂,采用十二烷基苯磺酸钠与聚乙二醇辛苯基醚以质量比1/2组成的复合型乳化剂,70℃下共聚5~6 h,所得的乳液带蓝色荧光,乳胶粒粒径为70~100 nm,粒径分布窄,乳液具有良好的钙离子稳定性、贮存稳定性和耐温性,涂膜耐水性较好,具有较好应用前景。

参考文献

- [1] 查亿春,王仲辉.[J].涂料工业,2001,(7):1-3.
- [2] 日信化学工业株式会社.エトキシシリル基含有アクリル系エマルジョン[P].特开平9-25385,1997-01-08.
- [3] 大日本インキ化学工业株式会社.水树脂、その製造法ならびに其れをすする含有水性硬化性树脂组合物[P].特开平11-92536,1999-04-06.
- [4] 日本合成化学工业株式会社.树脂组合物及びその用途[P].特开2001-172340,2001-06-26.
- [5] 周宁琳.有机硅聚合物导论[M].北京:科学出版社,2000.216-217.
- [6] 程时远,陈艳军,王康丽.[J].高分子学报,2002,(1):23-29.
- [7] 肖雪平.[J].化学建材,1991,(5):12-14.
- [8] 刘德峰.[J].有机硅材料,2002,16(3):5-8. ■

《国家科技成果项目精选》(2003版)光盘征订启事

《国家科技成果项目精选》(2003版)光盘是独家从科技部建设的“国家科技成果库”中精选出的近2年来研制完成的1万项实用技术项目制作而成。“国家科技成果库”中所有项目均通过了全国省、直辖市和国务院部门科技成果管理机构组织的专家验收、鉴定,并进行正式登记,具有一定的权威性,项目研制单位囊括了全国主要的科研院所、大专院校和强势科研企业。

该光盘的技术项目分为三大类型:①近2年国家科技成果重点推广计划项目精选1600项;②近2年国家科技成果公报项目精选3600多项;③“国家科技成果库”中最新成果精选5800项。光盘收录的项目均具有详细的联系方式,并具有完备的查询系统,能满足灵活的模糊查询、组合查询,同时具有打印模块,能将查询结果打印。

该光盘定价280元(含邮资费),订购者可来函来电索要订单,电话:010-64444090/4095转839,837~842,电子信箱:hsum@cheminfo.gov.cn,传真:010-64437104,联系人:胡世明。