

D_4^{Vi} -丙烯酸酯共聚乳液的制备与表征

袁学芹 陈 松 李效玉*

(北京化工大学 碳纤维和功能高分子教育部重点实验, 北京 100029)

摘 要: 以四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)和丙烯酸(AA)为原料, 采用一次性投料法制得了有机硅-丙烯酸酯共聚乳液。探讨了反应温度、催化剂种类及用量对 D_4^{Vi} 转化率的影响。采用傅里叶红外光谱仪、透射电子显微镜、原子力显微镜对乳液结构及状态进行了表征。结果表明, 以 D_4^{Vi} 、MMA、AA、BA 为主要原料, 聚合反应温度为 80 ℃, 盐酸为催化剂且最佳用量为 D_4^{Vi} 质量的 1.8%, 可以制得涂膜表面光滑, 没有明显相分离的有机硅-丙烯酸酯乳液。

关键词: 四甲基四乙烯基环四硅氧烷; 丙烯酸; 有机硅-丙烯酸酯乳液

中图分类号: TQ323. 5; TQ316. 343

引 言

水性涂料被称为绿色环保涂料, 近年来发展迅速, 种类也越来越多, 其中丙烯酸酯水性涂料具有生产工艺简单、成本低、成膜性好等优点, 成为水性涂料中应用最广泛的品种。但是丙烯酸酯水性涂料存在耐水性差、机械强度低等缺点, 使其在性能上与传统溶剂型涂料还存在着一定的差距^[1-2]。

聚硅氧烷主链为硅氧硅键, 因而主链具有高度的柔韧性, 耐高低温性能好, 表面能低及耐水性优良^[3], 因此, 人们近年来广泛研究了聚硅氧烷-丙烯酸酯共聚乳液的合成^[4-7]。但是有机硅氧烷与其它聚合物的相容性差, 为了解决这一问题, 国内外对硅丙乳液的合成进行了大量的研究, 例如, Raquel 等^[8]研究了高固含量有机硅改性丙烯酸酯细乳液聚合中单体转化受限制现象; Luo 等^[9]研究了有机硅/苯乙烯和有机硅/丙烯酸酯细乳液聚合中单体类型对乳液稳定性的影响; 孟勇等^[10]研究了聚硅氧烷-丙烯酸酯核-壳复合胶乳的粒径分布与成核机理, 从乳胶粒子结构上对聚合反应提供了理论基础, 将丙烯酸树脂和有机硅氧烷这两类极性相差很大的单体进行共聚, 制备了兼具两者优异性能的乳液。

本文通过引入带有双键的有机硅氧烷(D_4^{Vi})来

改变丙烯酸酯共聚物的结构, 用简单的方法制备有机硅改性的丙烯酸酯乳液, 通过对乳液结构及涂膜表面的分析表明此方法可以制得涂膜表面光滑, 没有明显相分离的有机硅-丙烯酸酯乳液。

1 实验部分

1.1 原材料

丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA), 分析纯, 北京东方化工厂; 四甲基四乙烯基环硅氧烷(D_4^{Vi}), 工业级, 浙江明祥有机助剂公司; 过硫酸铵(APS)、亚硫酸氢钠(SBS)(氧化-还原引发剂), 分析纯, 北京市天大化工实验厂; 十二烷基苯磺酸(DBSA), 分析纯, 罗地亚公司; 对甲苯磺酸(TPSA)、盐酸(HCl)、醋酸(HAC)、十二烷基苯磺酸钠(DSB)、十二烷基硫酸钠(SDS), 分析纯, 西安化学试剂厂; ER-10, 分析纯, 反应型乳化剂, 天津化学试剂三厂; 氨水(质量分数 25%), 市售; 去离子水, 自制。

1.2 D_4^{Vi} -丙烯酸酯共聚乳液的制备

将去离子水、复合乳化剂 DSB/ER、 D_4^{Vi} 以及丙烯酸类单体的混合液加入到 500 mL 四口瓶中, 然后加上冷凝回流装置、温度计, 通 N_2 , 开始加热升温至 80 ℃, 加入催化剂和引发剂, 恒温反应 5 h 左右。反应结束后, 降温至 40 ℃ 以下, 用氨水调节 pH 值至 7~8, 即得 D_4^{Vi} -丙烯酸酯共聚乳液(简称共聚乳液)。

1.3 测试与表征

1.3.1 D_4^{Vi} 转化率^[11]

在取样测定 D_4^{Vi} 转化率时, 视体系中的丙烯酸

收稿日期: 2010-04-01

第一作者: 女, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: lixy@mail.buct.edu.cn

类单体已经完全反应,因此在计算 D_4^{Vi} 转化率时,已参加反应的 D_4^{Vi} 质量,可由干物质量减除烘干后不挥发的丙烯酸类共聚物和乳化剂计算所得。

称取 1 g 左右的 pH 值为 7~8 的共聚乳液,在 120 °C 左右烘干至恒重,由下式计算 D_4^{Vi} 转化率 η :

$$\eta = m_1 / m_0$$

m_1 为参加反应的 D_4^{Vi} 质量, m_0 为 D_4^{Vi} 的投料质量。

1.3.2 共聚乳液的红外光谱表征

将合成的共聚乳液,在 120 °C 烘箱中干燥 12 h。用 TENSOR37 傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司)表征红外光谱。

1.3.3 共聚乳液乳胶粒形态的 TEM 和表征

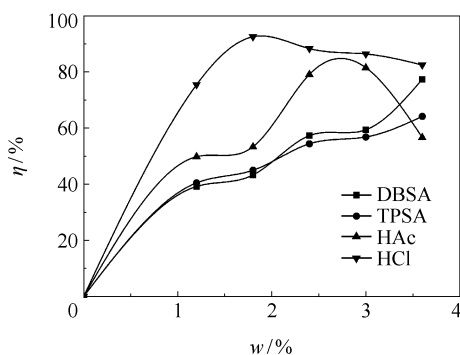
分别采用美国科学仪器公司透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)对合成的共聚乳液进行粒子形态和成膜表面形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对 D_4^{Vi} 转化率的影响

2.1.1 催化剂种类

D_4^{Vi} 在催化剂及乳化剂的作用下开环聚合,由环状硅氧烷聚合成线型聚硅氧烷。 D_4^{Vi} 开环聚合所用的催化剂有酸性和碱性两大类,但用碱性催化剂如 NaOH 合成的共聚乳液稳定性差,所以本实验选用酸性催化剂 TPSA, DBSA, HCl 和 HAC 进行对比研究。图 1 是在 4 种催化剂分别作用下, D_4^{Vi} 转化率随催化剂质量分数(占 D_4^{Vi} 的质量)的变化曲线。



反应温度 80 °C; 反应时间 5 h; $m_{MMA} : m_{BA} : m_{AA} : m_{D_4^{Vi}} = 3 : 3 : 3 : 1$

图 1 不同种类催化剂用量对 D_4^{Vi} 转化率的影响

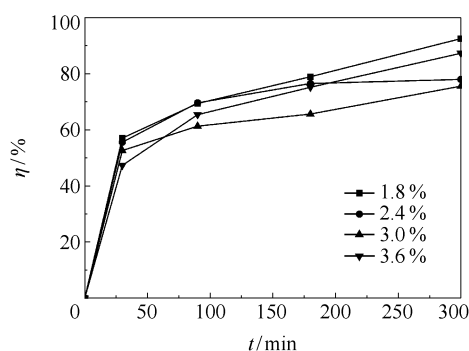
Fig. 1 Effect of the amount of different type of catalysts on the conversion of D_4^{Vi}

由图 1 可以看出,当用盐酸作催化剂时, D_4^{Vi} 的最终转化率最高,且曲线呈先增大后减小的变化趋势,说明并不是催化剂用量越大,转化率越高,其原

因是:聚合反应温度为 80 °C,催化剂用量较高时,反应进行 5 h,便有大量的凝聚物析出,可能是有机硅氧烷在酸性条件缩聚而产生的聚合物。从而使 D_4^{Vi} 的最终转化率的测定值偏低,所以本实验需确定一个合适的催化剂用量。

2.1.2 盐酸的用量

图 2 是选用盐酸作催化剂时 D_4^{Vi} 聚合转化速率随时间的变化曲线。当盐酸用量为 D_4^{Vi} 质量的 1.8% 时最终转化率最高。



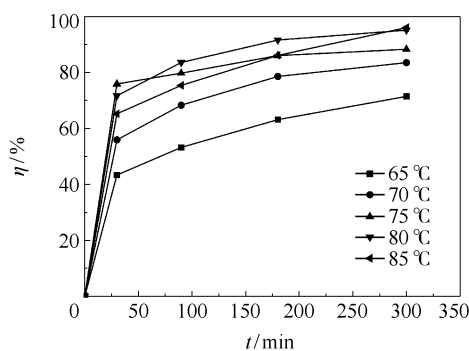
反应温度:80 °C; 反应时间:5 h; $m_{MMA} / m_{BA} / m_{AA} / m_{D_4^{Vi}} = 3 / 3 / 3 / 1$

图 2 HCl 的用量对 D_4^{Vi} 转化率的影响

Fig. 2 Effect of the amount of HCl on the conversion of D_4^{Vi}

2.1.3 反应温度

根据动力学基本原理,反应温度对 D_4^{Vi} 转化率有着一定的影响。图 3 为不同反应时间下,反应温度对 D_4^{Vi} 转化率影响曲线。



反应时间:5 h; $m_{MMA} : m_{BA} : m_{AA} : m_{D_4^{Vi}} = 3 : 3 : 3 : 1$; $m_{HCl} : m_{D_4^{Vi}} = 1.8\%$; $m_{APS} : m_{SBS} = 0.6\%$

图 3 温度对 D_4^{Vi} 转化率的影响

Fig. 3 Effect of the temperature on the conversion of D_4^{Vi}

由图 3 中可以看出,随着聚合温度的升高, D_4^{Vi} 聚合反应转化率升高,当聚合反应温度低于 70 °C 时, D_4^{Vi} 聚合反应活性低,因此 D_4^{Vi} 转化率较低,容易产生漂油;而当聚合反应温度达到 85 °C 时,聚合反

应及硅氧烷缩合反应加剧,而导致聚合稳定性变差。所以在本实验中选用 80 ℃ 作为合适的反应温度。

2.2 D_4^{Vi} 单体和共聚乳液的红外谱图

分别用丙酮和石油醚抽提,用红外光谱法对抽提产物进行分析,并以 D_4^{Vi} 单体的红外谱图作为对比。图 4 是 D_4^{Vi} 单体与共聚乳液的红外谱图。

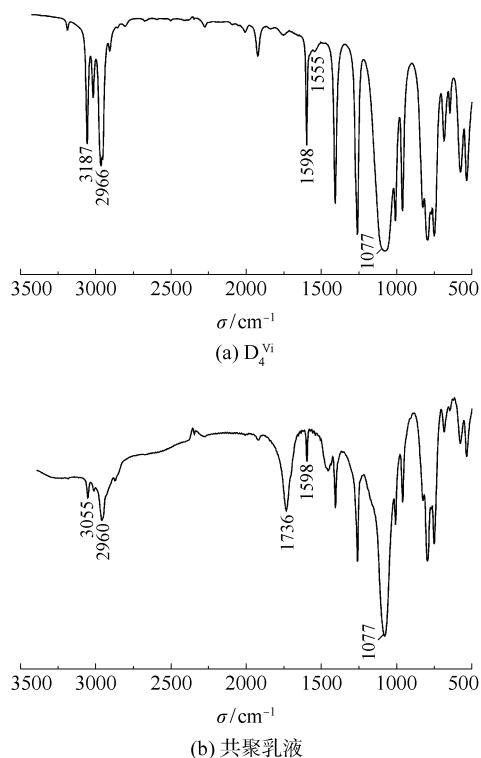


图 4 D_4^{Vi} 单体和共聚乳液的红外谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of D_4^{Vi} monomer and copolymeric latex

从图 4(a) 可以看出, 1597 cm^{-1} 处是双键的伸缩振动峰 ($-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 3187 和 2966 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_3$ 的对称和不对称伸缩振动峰; 1077 cm^{-1} 是 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 的很强的伸缩振动峰; 1555 cm^{-1} 处是环硅氧烷的环体骨架振动峰。

将图 4(b) 与 (a) 作比较可以看出, 1555 cm^{-1} 处的峰消失, 证明 D_4^{Vi} 已经开环; 1736 和 1598 cm^{-1} 处分别是 $-\text{C}=\text{O}$ 和 ($-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 的伸缩振动峰, 说明在聚合物的分子中同时存在着丙烯酸与有机硅两类分子结构。因此可以提高 D_4^{Vi} -丙烯酸酯共聚乳液乳胶粒子内部的相容性。

2.3 共聚乳液乳胶粒形貌的 TEM 照片

图 5(a) 是以带有双键的 D_4^{Vi} 为共聚单体制备的共聚乳液透射电镜照片, 图 5(b) 是以八甲基环四硅氧烷 (D_4) 为共聚单体制备的共聚乳液电镜照片。

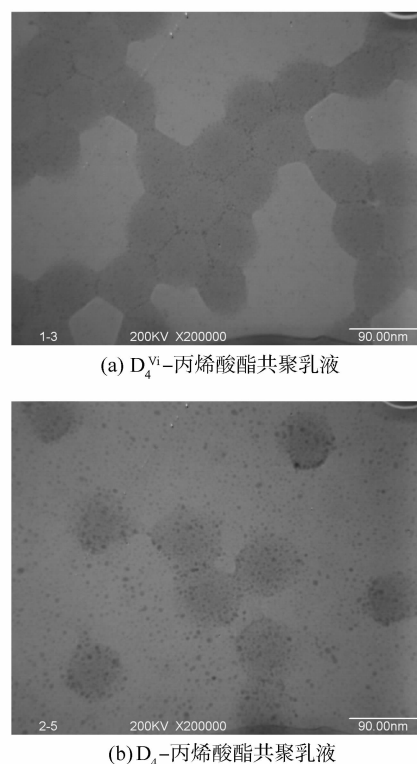


图 5 D_4^{Vi} -丙烯酸酯和 D_4 -丙烯酸酯共聚乳液透射电镜照片

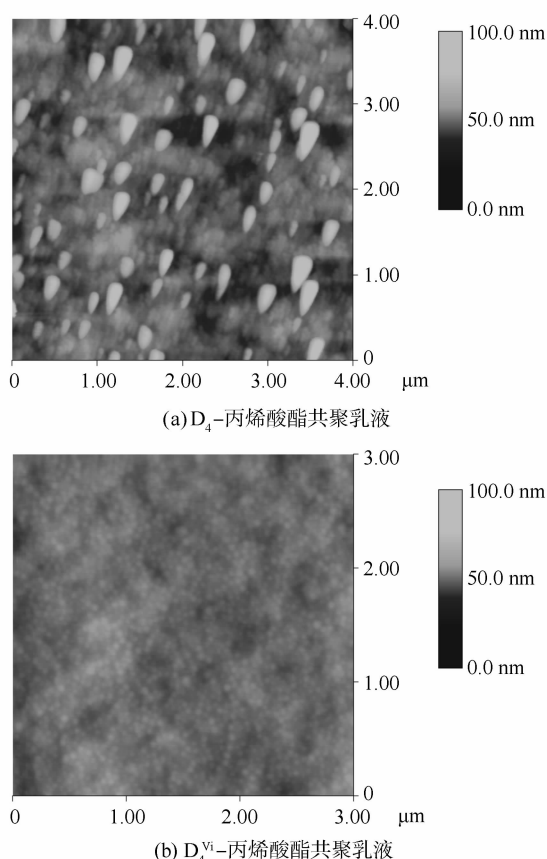
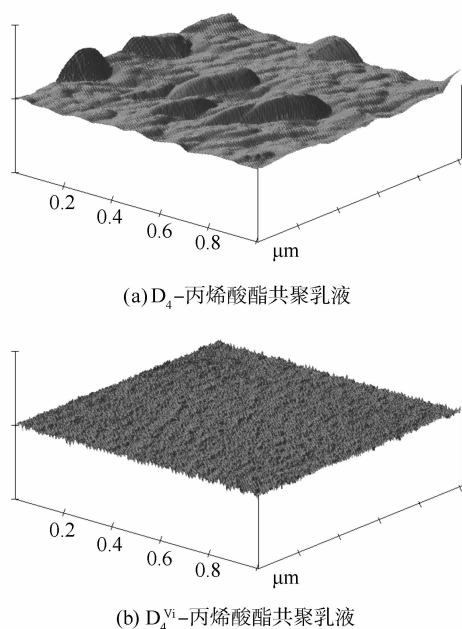
Fig. 5 TEM images of D_4^{Vi} -acrylate and D_4 -acrylate copolymeric latex samples

从图 5(a) 可以看出, 乳胶粒子呈球形且粒径分布均匀, 而从图 5(b) 可以看出, 乳胶粒子中有很多小的颗粒, 且粒径大小分布很不均匀。由此说明由于 D_4^{Vi} 带有双键, 与丙烯酸类单体发生了一定的共聚反应, 明显提高了两者的相容性。

2.4 共聚乳液乳胶粒子成膜性能的 AFM 照片

本文采用原子力显微镜 (AFM) 观察共聚乳液涂膜的表面形貌, 同样将以 D_4 合成的共聚乳液作为对比样品, 各样品的 AFM 照片如图 6 和图 7 所示。

从图 6(a) 可以看出, 涂膜表面粒子分布很不均匀, 堆砌不规则, 颗粒外形不清晰且漆膜表面不平整; 而从图 6(b) 涂膜表面可以看出, 表面粒子均匀分布、孔隙率较低、颗粒外形清晰、粒径较小、为球体形状、漆膜光泽很好。从图 7(a) 可以看出, 由于聚丙烯酸和硅氧烷之间相容性很差, 所以有着明显的聚丙烯酸和聚硅氧烷相区, 而聚硅氧烷保持原先的粒子形态, 处在聚丙烯酸酯相区的表面, 形成无规则的峰, 所以其涂膜表面非常的粗糙。而从图 7(b) 可以看出, 由于 D_4^{Vi} 中带有双键和丙烯酸酯在粒子中达到比较好的交联, 所以成膜后表面较平滑, 没有形成明显的相分离。

图6 D_4 -丙烯酸酯和 D_4^{Vi} -丙烯酸酯共聚乳液 AFM 高度图Fig. 6 The AFM height images of D_4 -acrylate and D_4^{Vi} -acrylate copolymeric latex samples图7 D_4 -丙烯酸酯和 D_4^{Vi} -丙烯酸酯共聚乳液 AFM 三维图Fig. 7 AFM three-dimensional images of D_4 -acrylate and D_4^{Vi} -acrylate copolymeric latex samples

3 结论

(1) 采用乳液聚合方法制备了 D_4^{Vi} -丙烯酸酯共聚乳液, 其聚合体系为: 复合乳化剂 DSB/ER-10, 引发剂 APS/SBS, 催化剂 HCl 且最佳用量为 D_4^{Vi} 质量的 1.8%; 本聚合反应适宜温度为 80 °C。

(2) 原子力显微镜照片表明 D_4^{Vi} 作为共聚单体参与反应时, 涂膜表面光滑, 没有明显的相分离。

参考文献:

- [1] 刘彦军, 常英. 有机硅丙烯酸酯共聚弹性乳液的研究[J]. 化学建材, 2005, 21(1): 9-11, 14.
Liu Y J, Chang Y. Preparation of siloxane acrylate copolymeric elastic emulsion [J]. Chemical Materials for Construction, 2005, 21(1): 9-11, 14. (in Chinese)
- [2] 廖海星, 喻克雄, 刘敏. 烷氧基硅烷改性丙烯酸酯水性涂料的制备及性能研究[J]. 荆门职业技术学院学报, 2005, 20(3): 1-6.
Liao H X, Yu K X, Liu M. Preparation and properties study of polycyclic water coating modified by alkoxysilane [J]. Journal of Jingmen Vocational Technical College, 2005, 20(3): 1-6. (in Chinese)
- [3] 李秀姝. D_4 -丙烯酸酯聚合物乳液的制备及性能研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2007.
Li X S. Synthesis and properties of D_4 -acrylate polymer latex [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2007. (in Chinese)
- [4] 汪维, 朱永骅. 高性能外墙建筑涂料用树脂的开发[J]. 涂料工业, 1998(10): 7-8.
Wang W, Zhu Y H. Development of resins for high performance exterior architectural coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 1998(10): 7-8. (in Chinese)
- [5] 王燕, 张保利. 建筑涂料用高固体分乳液的研究[J]. 涂料工业, 1998(9): 30-31, 41.
Wang Y, Zhang B L. Study on high solid emulsion for architectural coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 1998(9): 30-31, 41. (in Chinese)
- [6] 孙中新, 李继航, 李毅, 等. 有机硅氧烷的分子结构对硅丙乳液性能的影响[J]. 涂料工业, 2001(4): 9-11.
Sun Z X, Li J H, Li Y, et al. Organic siloxane molecular structure of acrylic emulsion [J]. Paint & Coatings Industry, 2001(4): 9-11. (in Chinese)
- [7] 谭海生, 何映平, 肖开恩, 等. 氧化还原引发剂引发丙烯酸酯乳液共聚合的研究[J]. 海南大学学报: 自然科学版, 2000, 18(1): 40-44.
Tan H S, He Y P, Xiao K E, et al. Study on emulsion

- copolymerization of acrylate initiated by KPS/SHS redox system[J]. Journal of Hainan University: Natural Science, 2000, 18(1): 40-44. (in Chinese)
- [8] Rodríguez R, Barandiaran M J, Asua J M. Polymerization strategies to overcome limiting monomer conversion in silicone-acrylic miniemulsion polymerization [J]. Polymer, 2008, 49(3): 691-696.
- [9] Luo Y W, Xu H J, Zhu B, et al. The influence of monomer type on the colloidal stability in the mini emulsion copolymerization involving alkoxysilane monomer [J]. Polymer, 2006, 47(14): 4959-4966.
- [10] 孟勇, 翁志学, 单国荣, 等. 聚硅氧烷/丙烯酸酯核/壳复合胶乳的粒径分布与成核机理[J]. 高分子学报, 2004 (3): 367-371.
- Meng Y, Weng Z X, Shan G R, et al. Polysiloxane/acrylate core/shell latex particle size distribution and the nucleation mechanism[J]. Acta Polymerica Sinica, 2004 (3): 367-371. (in Chinese)
- [11] 付丽红, 邱化玉, 靳立强, 等. 八甲基环四硅氧烷聚合反应条件的研究[J]. 皮革化工, 2004, 17(5): 40-42.
- Fu L H, Qiu H Y, Jin L Q, et al. Study on conditions of ring-opening polymerization of D_4^{Vi} [J]. Leather Chemicals, 2004, 17(5): 40-42. (in Chinese)

Synthesis and characterization of a 2,4,6,8-tetravinyl-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane (D_4^{Vi})-acrylate copolymeric latex

YUAN XueQin CHEN Song LI XiaoYu

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A 2,4,6,8-tetravinyl-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane (D_4^{Vi})-acrylate polymer latex has been prepared by the method of one-stage addition using 2,4,6,8-tetravinyl-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane (D_4^{Vi}), methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA) and acrylic acid (AA) as precursors. The effects of different types of catalyst, catalyst amount and reaction temperature on the extent of conversion of D_4^{Vi} were investigated. The structure and morphology of the latex products were characterized by FT-IR spectroscopy, TEM and AFM. The results indicated that a D_4^{Vi} -acrylate latex with a smooth surface coating and no obvious phase separation can be prepared using D_4^{Vi} , MMA, AA and BA with a polymerization temperature of 80 °C using HCl as a catalyst, with a catalyst loading of 1.8% of the mass of D_4^{Vi} .

Key words: D_4^{Vi} ; acrylic acid; silicone-acrylate latex