

反应型乳化剂在硅溶胶/聚丙烯酸酯复合乳液合成中的应用

熊玉钦 吉 静*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 用硅溶胶、丙烯酸酯类单体, KPS 为引发剂, 以反应型乳化剂与十二烷基磺酸钠 (SLS) 为复合型乳化剂, 采用乳液聚合法制成了硅溶胶/聚丙烯酸酯复合乳液。研究了反应型乳化剂的加入方式、与 SLS 配比、乳化剂总用量等因素对乳液性能的影响。结果表明采用在滴加单体前加入反应型乳化剂, 二者(反应型乳化剂与 SLS)质量比为 2:1, 乳化剂总量为 0.5% 时, 可以得到稳定性、耐水性和光泽较好的乳液。动态激光散射仪测试表明, 该乳液复合粒子的平均粒径为 50.1 nm, 分布宽度为 0.075。

关键词: 硅溶胶; 聚丙烯酸酯; 反应型乳化剂; 乳液聚合

中图分类号: TQ316.33

引 言

无机-有机复合乳液作为成膜物质使用时既可以改善无机材料的发硬变脆的弊端, 又可避免或减轻有机材料易老化、不耐污染、耐热性差、原料价格高等问题, 如原位聚合的纳米 SiO_2 /聚丙烯酸酯复合乳液就是其中一种。对纳米 SiO_2 粒子表面改性后制得的复合乳液, 固含量较低, 作为涂料基料使用应用价值不大。溶胶类的无机物制备方法较简单, 来源广泛, 价格便宜, 且与有机物化学复合时可以制备高固含量乳液, 但其稳定性、耐水白性及光泽等尚不理想, 因此乳化剂的选择对于乳液的综合性能的提高很关键^[1-5]。单纯的小分子乳化剂, 可以制备出无机-有机的复合乳液, 但由于它能向聚合物涂膜的表面扩散, 遇水或受潮会吸水溶胀, 造成“起霜”和“泛白”, 降低成膜速度, 且胶膜中易于出现针孔, 物理机械性能和光学性能下降。采用反应型乳化剂, 不仅具有优良的乳化功能, 而且与反应体系内的单体共聚, 既提高乳液的固含量和稳定性又加快了成膜速度, 提高胶膜的耐水性^[6-8]。但反应型乳化剂在硅溶胶/聚丙烯酸酯复合乳液体系中应用的研究

尚未见报道。本文主要以反应型乳化剂与一般小分子乳化剂作复合乳化剂, 研究其对乳液稳定性及其它综合性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料配方与仪器

丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 均为化学纯, 北京益利化学品有限公司; 硅溶胶粒径为 5~20 nm, 二氧化硅质量分数为 25%, 北京兴达信特种材料有限责任公司; 过硫酸钾 (KPS), 分析纯, 天津市东方化学试剂厂; 十二烷基磺酸钠 (SLS), 化学纯, 中国医药公司北京采购供应站; 烯丙氧基羟丙烷基磺酸钠 (SAHS), 进口分装, 未经处理直接使用。-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (KH-570), 化学纯, 南京康普顿曙光有机硅化工有限公司。

BF-200SM 型动态激光散射仪, 美国 Brookhaven 公司生产; 硬度计, 漆膜摆杆式, 天津市第二材料试验机厂。

表 1 复合乳液基本配方

Table 1 Formulation of composite emulsion

原料	质量分数/ %	原料	质量分数/ %
硅溶胶	20 ~ 50	十二烷基磺酸钠	0.2 ~ 0.5
甲基丙烯酸甲酯	5 ~ 20	SAHS	0.3 ~ 0.5
丙烯酸丁酯	10 ~ 30	去离子水	0 ~ 65
KPS	0.05 ~ 0.18	KH-570	0.1 ~ 0.25

收稿日期: 2005-06-29

第一作者: 女, 1981 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: jijing226@sina.com

1.2 聚合工艺

在装有搅拌器、冷凝管、温度计及加料装置的四口烧瓶中按表 1 配方加入硅溶胶、水、乳化剂,充分搅拌 0.5 h 后,加热升温至 75 ℃,加入部分引发剂,开始连续滴加混合单体,维持反应温度在 80 ℃左右,滴加时间为 2~3 h。滴加完毕后升温至 85 ℃,保温反应 0.5~1 h 后,补加剩余引发剂,继续反应 0.5 h,调节 pH 值为 9.3,保温 2~2.5 h,反应结束,降至室温出料。

1.3 聚合物乳液性能测试与表征

1.3.1 乳液的外观、贮存稳定性、稀释稳定性的测定 根据国标 GB/T 11175—2002《合成树脂乳液试验方法》进行测定;乳液涂膜硬度参照国标 GB 1730—79《涂膜硬度测定法》进行测定。

1.3.2 乳液 Ca²⁺ 离子稳定性的测定 首先配制质量分数为 0.5% 的 CaCl₂ 溶液,然后取 10 mL 乳液倒入试管中,同时滴入 4 mL 的上述 CaCl₂ 溶液,用目视法观察有无絮状沉淀产生,如果出现沉淀,表明乳液 Ca²⁺ 稳定性较差,反之,则好。

1.3.3 涂膜水白性测试 在玻璃板上涂刷上待测的乳液,待完全干燥后,放入水中浸泡 24 h,反复测试,观察涂层的表面是否起泡、泛白。以起泡最少、泛白最轻者为最好。

1.3.4 耐水性分析 胶膜试样规格为 30 mm ×40 mm,称得质量 m_1 ,在去离子水中浸泡 24 h 后称得质量 m_2 ,按公式计算吸水率 m 。 $m = ((m_2 - m_1) /$

$m_1) \times 100\%$,以吸水率和浸泡前后胶膜的变化来评定试样耐水性。

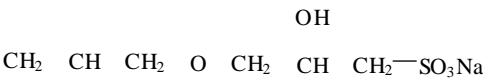
1.3.5 凝聚率测定 将制得乳液过 300 目筛(48 μm),滤网上的凝聚物质量与过滤乳液总质量之比即凝聚率。

1.3.6 聚合物乳胶粒径及其分布的测试 将聚合物乳液样品稀释成浓度为 0.10%;然后在 BF-200SM 型动态激光散射粒度分析仪上测定粒度分布,测试条件为:温度 20 ℃,入射光波长 $\lambda = 532.0$ nm,入射角为 90°。

2 结果与讨论

2.1 SAHS 加入方式对乳液性能的影响

SAHS 是一种水溶性单体,有参与聚合的能力,只有当它聚合到分子链中,依靠磺酸基及羟基的亲水作用分布在乳胶粒的表面才能发挥乳化作用。SAHS 结构式如下。



在 SAHS 与传统的阴离子型乳化剂配合使用的情况下,SAHS 加入方式对乳液聚合及乳液的性能影响较大。采用以下加入方式:(1)在滴加单体之前加入;(2)滴加单体完毕,补加引发剂 0.5 h 后加入;(3)边滴加单体边滴加反应型乳化剂。其对乳液性能的影响结果如表 2 所示。

表 2 不同 SAHS 加入方式对乳液性能的影响

Table 2 Influence of SAHS adding ways on properties of compound emulsion

加入方式	乳液外观	凝聚率/ %	水白性	贮存稳定性	涂膜外观
(1)	泛蓝半透明乳液	0	无泛白	90 d 以上	透明,光泽高
(2)	白色乳液	70	泛白起泡剥落	2 d	透明,无光泽
(3)	白色乳液	50	泛白起泡剥落	3 d	透明,无光泽

比较三种加入方式,在反应初期加入反应型乳化剂,复合乳液的外观及稳定性最好。可能的原因是:只有第一种加料方式反应型乳化剂才能最大限度的发挥乳化单体和参与共聚的双重作用。采用后两种加入方式得不到贮存稳定的乳液,也表明不参与共聚及小分子的反应型乳化剂起不到乳化作用。

2.2 SAHS 与 SLS 的质量比对于乳液稳定性的影响

实验中发现除了 SAHS 的加入顺序对乳液的性能有影响外,当乳化剂总量不变时,SAHS 与 SLS 的

质量比也是重要的影响因素之一。两种乳化剂的对比对乳液性能的影响,见表 3。

从表 3 中可以看出,单独使用 SAHS 和 SLS 时都不能得到综合性能较好的乳液,当二者质量比为 2:1 时乳液的外观及综合性能最好。可能的原因是:阴离子型乳化剂 SLS 对 SiO₂ 的表面修饰或者改性作用,形成胶束,但这种仅靠物理吸附作用形成的胶束容易解吸。只用 SAHS 时,在反应初期 SAHS 参与单体共聚合,形成厚而紧密的亲水层,随着反应

的进行,引发剂大量消耗,单体又难以进入胶束反应,乳液中会存在大的乳胶粒子和没反应的单体,降低了乳液的稳定性。所以二者处于最佳配比时,SAHS 与 SLS 产生协同作用,即由 SLS 形成最初的

聚合场所,SAHS 不仅参与单体共聚,它的羟基可以与部分裸 SiO_2 表面的硅醇基团缩合形成 $\text{Si}-\text{O}$ 键,间接起到有机-无机偶联杂化作用,提高乳液的稳定性。

表 3 SAHS 与 SLS 质量比 ($m_{\text{SAHS}}/m_{\text{SLS}}$) 对乳液稳定性的影响

Table 3 Effect of weight ratio of SAHS to SLS on emulsion stability

$m_{\text{SAHS}}/m_{\text{SLS}}$	乳液外观	贮存稳定性	稀释稳定性	钙离子稳定性	吸水率	摆式硬度
0	泛蓝光半透明乳液	45 d	无分层	破乳	0.335	0.136
0.33	泛蓝光半透明乳液	60 d	无分层	破乳	0.281	0.195
1	白色乳液	15 d	无分层	通过	0.318	0.451
2	泛蓝光半透明乳液	90 d 以上	无分层	通过	0.159	0.132
3	泛蓝光半透明乳液	60 d	无分层	破乳	0.285	0.171
	白色凝胶物	—	—	—	—	—

注: — 表示只有 SAHS 作乳化剂使用时。

2.3 乳化剂用量的影响

在确定了两种乳化剂的最佳配比之后,复合乳化剂用量也是影响稳定性的一个重要因素。

从表 4 可以看出,当乳化剂质量分数为 0.5 % 时,乳液的外观、稳定性、耐水性最佳。本实验的乳

化剂用量低于一般纯丙或苯丙乳液聚合 (1.3 %),这可能是由于 SAHS 参与共聚,成为有乳化作用的大分子乳化剂,不存在常规乳化剂的迁移问题。因此,使用可聚合乳化剂的乳液较常规乳化剂合成的乳液贮存稳定性高,乳化剂的总用量减少。

表 4 乳化剂用量对乳液性能的影响

Table 4 Influence of emulsifier amount on compound emulsion properties

乳化剂质量分数/ %	乳液外观	贮存稳定性	稀释稳定性	钙离子稳定性	吸水率	摆式硬度
0.3	泛蓝半透明乳液	30 d	通过	少量破乳	0.213	0.691
0.5	泛蓝半透明乳液	90 d 以上	通过	无破乳	0.159	0.132
0.67	泛蓝半透明乳液	45 d	通过	少量破乳	0.256	0.251
0.83	泛蓝半透明乳液	45 d	通过	少量破乳	0.318	0.056
1	泛蓝半透明乳液	30 d	通过	大量破乳	0.338	0.164

2.4 SAHS 对乳液粒径及分布的影响

上述乳液性能的变化是跟乳液的粒径大小及分布密切相关的。图 1、2 是当乳液体系的固体质量分

数为 40 %, SiO_2 质量分数为 10 % 时的胶乳粒径及其分布图。其中频数表示以某一粒径出现最多的粒子数为基数 100,其它粒径粒子数占基数的分数。

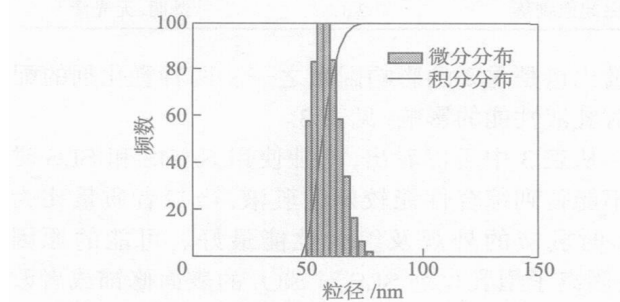


图 1 SLS 为乳化剂时乳胶粒粒径及分布

Fig. 1 Diameter and distribution of emulsion particles when SLS is used as emulsifier

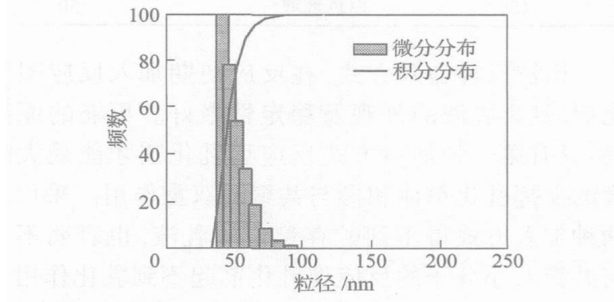


图 2 当 $m_{\text{SAHS}}/m_{\text{SLS}} = 2/1$ 时乳胶粒粒径及分布

Fig. 2 Diameter and distribution of emulsion particles when the weight proportion of SAHS and SLS is 2:1

从图 1, 2 可以看出, 仅使用 SLS 时, 乳胶粒的平均粒径为 58.3 nm, 分布宽度为 0.105; 当 $m_{\text{SAHS}}/m_{\text{SLS}} = 2/1$ 时, 乳胶粒的平均粒径为 50.1 nm, 分布宽度为 0.075。可见含有 SAHS 的复合型乳化剂不仅使乳胶粒的粒径变小, 分布也变窄了, 从而有利于提高乳液稳定性、涂膜的光泽和耐水性。这可能是因为 SAHS 与单体共聚合, 亲水层与乳胶粒子有化学键结合, 乳化剂不易解吸再与其它乳化剂形成胶束, 也就是减少了乳胶粒子碰撞并合再重组的机会。因此可以认为反应型乳化剂可有效而方便地控制乳胶粒子的大小和数量, 改善了成品胶乳的乳胶粒的尺寸分布。

3 结论

(1) 反应型乳化剂采取在单体滴加前加入的方式, 可以得到泛蓝半透明稳定的乳液。

(2) 当 SAHS 与 SLS 质量比为 2/1, 且乳化剂总用量为 0.5% 的复合乳化剂体系可以得到稳定性好的无机-有机复合乳液, 用以制得的胶膜的耐水性也较好。

(3) 在优化配方下, 可以制得平均粒径为 50.1 nm, 分布宽度为 0.075 的硅溶胶/聚丙烯酸酯复合乳液。

参 考 文 献

- [1] 陈师, 吉静. 高 SiO_2 含量硅溶胶/聚丙烯酸酯复合乳液的制备[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(3): 57 - 60.
- [2] 钱翼清, 范牛奔. 烷基化纳米 SiO_2/MMA 核壳无皂乳液聚合产物表征及其应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 69 - 74.
- [3] France Tiarks, Katharina Landfester, Markus Antonietti. Silica nanoparticles as surfactants and fillers for latexes made by miniemulsion polymerization[J]. Langmuir, 2001, 17: 5775 - 5780.
- [4] Luna Xavier J L, Bourgeat-Lami E, Guyot A. The role of initiation in the synthesis of silica/poly (methyl methacrylate) nanocomposite latex particles through emulsion polymerization[J]. Colloid Poly Sci, 2001, 279: 947 - 958.
- [5] 郭润德, 童筱莉, 王锐兰. 聚丙烯酸酯原位乳液聚合包覆纳米硅溶胶的研究[J]. 有机硅材料, 2002, 16(5): 5 - 8.
- [6] Guyot A. Advances in reactive surfactants[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 108 - 109: 3 - 22.
- [7] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997, 13 - 481.
- [8] 王秀魁, 刘春强, 刘青海. 高耐水高光泽苯丙乳液研究[J]. 中国胶粘剂, 2004, 13(1): 14 - 16.

Application of reactive surfactant in the SiO_2 sol/ polyacrylate emulsion polymerization

XIONG Yu-qin J I Jing

(College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: SiO_2 sol/ polyacrylate complex emulsion was synthesized by an emulsion polymerization, with reactive surfactant and sodium lauryl sulfonate (SLS) as emulsifiers. The influence factors on the performance of the complex emulsion, such as the adding way of the reactive surfactant, weight ratio of two kinds of emulsifiers, and the total amount of emulsifiers were researched in this experimental system. The result shows that adding reactive surfactant before monomer is the best way. When the weight ratio of the reactive surfactants to SLS is 2/1 and the total amount of emulsifiers is 0.5%, the stability of the emulsion and both the waterproof and the glossy of the films are better than others. The average diameter of the compound emulsion particles is 50.1 nm and the distribution of the particle size is 0.075, which were tested by a dynamic laser light scattering instrument.

Key words: SiO_2 sol; polyacrylate; reactive surfactant; emulsion polymerization