

# 高 SiO<sub>2</sub> 含量硅溶胶/聚丙烯酸酯复合乳液的制备

陈 师 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,以过硫酸钾为引发剂,配以适当的乳化剂,采用乳液聚合法制成了高 SiO<sub>2</sub> 含量硅溶胶-聚丙烯酸酯复合乳液。系统的研究了温度、乳化剂种类及用量、单体-SiO<sub>2</sub> 质量比等因素对乳液稳定性的影响。结果表明:75 为最佳反应温度;十二烷基硫酸钠(SDS)为最佳乳化剂;当 SDS 质量分数为 0.45%~0.7%、单体-SiO<sub>2</sub> 质量比为 3 时,可制得 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 10%的复合乳液,且乳液的稳定性达到使用要求,此法制得的复合乳液的涂膜水白性较共混改性乳液(硅溶胶和纯丙乳液)和纯丙乳液的涂膜有显著的提高;TEM 图片显示,复合乳液中,硅溶胶粒子是以纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子存在的,且在复合乳液中比在共混改性乳液(硅溶胶和纯丙乳液)中分散的更均匀。

**关键词:** 硅溶胶;聚丙烯酸酯;乳液聚合;复合乳液

**中图分类号:** TQ316.33

## 引言

无机-有机纳米复合材料综合了聚合物易加工的优点和无机物高刚性、高强度等特点,具有优良的性能,备受关注。将无机纳米粒子引入聚合物乳液,制备无机-聚合物纳米复合乳液是聚合物乳液改性的重要途径之一。但是,由于无机纳米粒子的比表面积大,表面能高,凝聚力强,易团聚及纳米复合乳液体系的复杂性,虽然有人通过对纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的表面进行处理制得纳米复合乳液,其复合乳液中 SiO<sub>2</sub> 的质量分数都低于 4%<sup>[1-4]</sup>,如 Franca Tiarks 等研究了以 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子为表面活性剂和填料的微乳液聚合,但其乳液的固含量低于 10%<sup>[1]</sup>,乳液的实用价值不大。J. L. Luna Xavier 等用乳液聚合合成聚丙烯酸甲酯-纳米 SiO<sub>2</sub> 乳液, SiO<sub>2</sub> 质量分数为 1%左右,且主要讨论了不同引发剂对单体的转化率和纳米 SiO<sub>2</sub> 的包覆率的影响,没有对乳液的稳定性进行研究<sup>[2]</sup>。至今未见关于成功制备稳定而实用的高无机组分的无机-聚合物纳米复合乳液的报导。本文以含纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的硅溶胶为原料,原位聚合法成功地制备出 SiO<sub>2</sub> 的质量分数高达

10%,固体质量分数为 40%的纳米复合乳液,该乳液的稳定性达到使用要求,乳液涂膜的水白性较共混改性乳液(硅溶胶和纯丙乳液)和纯丙乳液的涂膜有显著的提高,并对乳液的稳定性进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

硅溶胶,粒径 25~30 nm, SiO<sub>2</sub> 质量分数为 25%, pH 值为 9~10,北京航空材料研究院劳动服务管理中心;甲基丙烯酸酯(MMA),工业纯,北京化工厂;丙烯酸丁酯(BA),工业纯,北京化工厂;过硫酸钾(KPS),分析纯,北京化学试剂厂;壬基酚聚氧化乙烯基醚(OP10),分析纯,北京化学试剂厂;十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,北京化学试剂厂。

### 1.2 主要仪器

分光光度计,721-A 型,四川仪表九厂;透射电镜, H-800,日本日立株式会社。

### 1.3 乳液聚合过程

将硅溶胶和去离子水,加入到装有搅拌器和温度计的 250 mL 四口烧瓶中,通入氮气,放入电热恒温水浴锅中,开始搅拌,升温至 50 左右时,加入乳化剂,继续升温,当温度升到 75 左右时,加入 2/3 的引发剂(KPS)后,开始滴加丙烯酸酯单体,反应过程中一直通入氮气。在 3~4 h 内将单体滴完,加入剩余的 1/3 引发剂,继续反应,达到规定的反应时间后,停止搅拌和氮气的通入,然后将烧瓶中的乳液倒

收稿日期: 2004-10-14

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: jijing226@sina.com

入器皿中。

#### 1.4 性能测试

**1.4.1 单体转化率的计算** 在不同的反应时间取样,称样品的质量,然后破乳,洗涤后,真空干燥,称取干燥后固体物的质量。根据干燥后固体物质量  $m_1$ 、取样样品中理论聚合物质量  $m_2$  (转化率按 100 % 计算) 和  $\text{SiO}_2$  质量  $m_g$ , 可计算出单体转化率  $C$

$$C = \frac{m_1 - m_g}{m_2} \times 100 \%$$

**1.4.2 膏状絮凝物率的计算** 反应完成后,将所得乳液过滤,称滤渣质量,以滤渣质量除以反应加入物的总质量,即得膏状絮凝物率

$$A = \frac{m_1}{m_d + m_s + m_y + m_r + m_g} \times 100 \%$$

式中,  $A$  为膏状絮凝物率;  $m_1$  为滤渣质量, g;  $m_d$  为反应时加入的单体的质量, g;  $m_s$  为反应时加入的水的质量, g;  $m_y$  为反应时加入的引发剂的质量, g;  $m_r$  为乳化剂的质量, g。

**1.4.3 乳液的冻融稳定性、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。

**1.4.4 乳液涂膜水白性的测定** 在玻璃板上涂上待测的乳液,室温下完全干燥成膜后,放入水中浸泡 12 h 后取出,干燥后再放入水中浸泡 12 h,反复 5 次测试,观察涂膜是否起泡、泛白。以起泡最少、泛白最轻者为最好。

**1.4.5 乳液  $\text{Ca}^{2+}$  离子稳定性的测定** 首先配制质量分数为 0.5 % 的  $\text{CaCl}_2$  溶液,然后取 10 mL 乳液倒入试管中,同时滴入 4 mL 的上述  $\text{CaCl}_2$  溶液,用目视法观察有无絮状沉淀产生,如果出现沉淀,表明乳液的  $\text{Ca}^{2+}$  稳定性较差,反之,则好。

**1.4.6 乳胶粒的形态的测试** 将乳液稀释至规定浓度后,直接用滴管滴在铜网上,干燥成膜后,用 H-800 透射电镜观察乳胶粒的形态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合反应温度对反应的影响

温度是影响聚合反应的一个重要因素,由图 1 (文中未经特别说明所有乳液配方均为, MMA 质量分数为 10 %, BA 质量分数为 20 %,  $\text{SiO}_2$  质量分数为 10 %, SDS 质量分数为 0.58 %, KPS 质量分数为 0.14 %) 可知,当反应温度低于 80 时,聚合速率

和转化率随着温度的升高而提高。虽然在 80 时达到最大,但在该温度下制备的乳液外观为白色乳液,且贮存稳定性差(见表 1),其原因为: 反应体系采用热分解引发剂过硫酸钾,反应温度的高低决定引发剂的分解速率的快慢,反应温度越高,引发剂分解速率就越快,同时自由基和单体扩散速率增加<sup>[5]</sup>,反应速率和转化率也随之升高。反应温度升高,乳液易发生凝聚作用,使粒径变大<sup>[5]</sup>,反应后期引发剂的浓度降低,导致后期聚合反应速率下降,虽然采用补加引发剂的方法可以保持反应速率不变,但反应温度高时,分子的布朗运动剧烈,乳液中的粒子容易团聚,乳液体系仍然不稳定。反之,反应温度越低,聚合速率越慢,反应完成所需的时间长。因此根据实验要求,反应温度为 75 最佳。

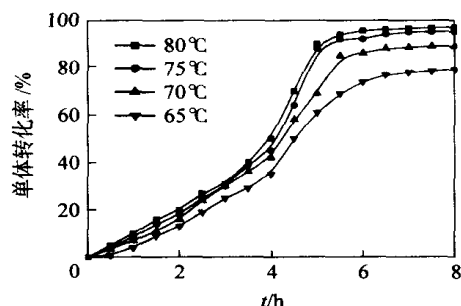


图 1 不同聚合反应温度时的单体转化率曲线

Fig. 1 Conversion curve of monomer at different temperatures

表 1 聚合反应温度对乳液体系的影响

Table 1 Effect of temperature on emulsion system

反应温度/	乳液聚合 产物的外观	乳液常温贮存 稳定性/d
80	白色乳液	70
75	泛蓝半透明乳液	160
70	白色泛蓝半透明乳液	150
60	白色乳液	100

### 2.2 乳化剂种类对乳液稳定性的影响

在乳液制备中,乳化剂是重要的影响因素,有降低界面张力、形成带电保护层、阻止凝聚、增溶胶束的作用<sup>[5]</sup>,除此以外,在本乳液体系中,适当的乳化剂还可以对  $\text{SiO}_2$  粒子进行表面处理,在其表面形成一层有机吸附层,形成以  $\text{SiO}_2$  粒子为核的胶束,当单体和带有自由基的基团扩散进入这种胶束中时,单体发生聚合,获得有机-无机复合胶囊化乳胶粒<sup>[2]</sup>。本文在反应温度为 75 时,分别用十二烷基硫酸钠(SDS)、OP10 和 SDS/OP10 复合体系为乳化

剂,对乳液的稳定性进行了研究,其结果如表 2(表中乳化剂的质量分数为 0.58%)。

表 2 不同乳化剂体系对乳液稳定性的影响  
Table 2 Effect of different emulsifiers on stability of emulsion

乳化剂体系	外观	Ca <sup>2+</sup> 稳定性	冻融 稳定性	贮存 稳定性	稀释 稳定性
SDS	泛蓝半透明乳液	好	0	有少量块状物	无分层
OP10	白色乳液	差	0	有大量块状物	无分层
SDS/OP10 复合乳化剂(SDS 与 OP10 的质量比 1:1)	白色泛红乳液	较好	0	有少量块状物	无分层

从表 2 可以看出:用 SDS 作乳化剂所得的乳液的稳定性在以上三种体系中是最好的,出现上述现象可能是由于在 SiO<sub>2</sub> 粒子表面存在羟基,相邻羟基彼此以氢键结合,孤立羟基的氢原子正电性强,易与负电性原子吸附,对其改性都基于此原理<sup>[3]</sup>。SDS 电离后,可以对纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子进行表面吸附处理,使纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子均匀地分散在反应体系中,增大其与乳胶粒在乳液中的相溶性。而 OP10 非离子引发剂,不发生电离,不能对 SiO<sub>2</sub> 粒子进行改性。所以以 SDS 为乳化剂的乳液体系比以 OP10 和 SDS/OP10 为乳化剂的体系稳定。

2.3 SDS 质量分数对复合乳液稳定性的影响

由以上讨论可知以 SDS 为乳化剂制得的乳液的稳定性最好,进一步研究了反应温度为 75℃ 时,SDS 乳化剂质量分数( $w_{\text{SDS}}$ )对乳液稳定性的影响,结果见表 3。

由表 3 可以看出:以 SDS 为乳化剂,SDS 质量分数在 0.45%~0.7% 时,乳液的稳定性最好,SDS 质量分数小于 0.45%,乳液稳定性随着 SDS 质量分数的降低而下降,乳液由泛蓝半透明乳液逐渐变成白色泛红乳液,当 SDS 的质量分数低于 0.19%,得不到稳定的乳液。SDS 质量分数大于 0.7%,乳液稳定性随着 SDS 质量分数的升高而下降,乳液由泛蓝半透明乳液逐渐成白色泛红乳液。当 SDS 质量分数为 1.25%,制备的乳液在室温下静置 24 h 后结块。这是由于高 SiO<sub>2</sub> 含量硅溶胶/ACR 复合乳液体系中使用 SDS 乳化剂,SDS 为阴离子型乳化剂,阴离子型乳化剂乳液体系的稳定主要依靠乳液粒子

间的静电力来维持,静电力的大小由体系的电荷密度决定<sup>[5]</sup>,SDS 质量分数在 0.45%~0.7% 时,体系的电荷密度适中,粒子间的静电力为最佳,此时最稳定,高于 0.7% 体系的电荷密度过大,粒子间的静电力过大,体系不稳定,低于 0.45% 体系的电荷密度过小,粒子间的静电力过小,体系也不稳定。因此 SDS 的质量分数为 0.45%~0.7% 时,所得的复合乳液的稳定性最好。

表 3 SDS 质量分数对复合乳液稳定性的影响  
Table 3 Effect of SDS content on stability of compound emulsion

$w_{\text{SDS}}/\%$	外观	Ca <sup>2+</sup> 稳定性	贮存 稳定性	稀释 稳定性
1.25	白色泛红乳液	差	发生凝聚	无分层
1.05	白色乳液	较差	发生凝聚	无分层
0.75	泛蓝半透明乳液	较好	有少量块状物	无分层
0.56	泛蓝半透明乳液	好	有少量块状物	无分层
0.49	泛蓝半透明乳液	好	有少量块状物	无分层
0.34	白色乳液	较好	有少量块状物	无分层
0.30	白色泛红乳液	较差	有少量块状物	无分层
0.23	白色泛红乳液	差	有少量块状物	无分层
0.18	白色膏状絮凝物	差	有大量块状物	无分层
0.15	白色膏状絮凝物	差	有大量块状物	无分层

2.4 单体-SiO<sub>2</sub> 质量比对乳液稳定性的影响

实验发现单体-SiO<sub>2</sub> 质量比( $n$ )对乳液稳定性有很大的影响,表 4 为反应温度 75℃,总固体质量分数为 40%,不同单体-SiO<sub>2</sub> 质量比时,乳液聚合产物的外观和膏状絮凝物率。

表 4 单体-SiO<sub>2</sub> 质量比对乳液稳定性的影响  
Table 4 Effect of ratio of monomer to SiO<sub>2</sub> on stability of emulsion

$n$	乳液聚合产物的外观	膏状絮凝物率/%
2	白色泛红乳液,有大量膏状絮凝物	49
2.12	白色泛红乳液,有少量膏状絮凝物	10
2.15	白色泛红乳液	0
2.20	白色乳液	0
2.26	白色乳液	0
2.50	泛蓝半透明乳液	0
3	泛蓝半透明乳液	0
4	泛蓝半透明乳液	0
5	白色乳液	0
6	白色泛红乳液,有少量膏状絮凝物	9

由表 4 可以看出:  $n = 5$  时,随着  $n$  的增大,乳液的稳定性下降,膏状絮凝物率随之增高; $5 > n > 2.5$  时,乳液的稳定性高,且不随  $n$  的变化而变化,膏状絮凝物率始终为 0; $n = 2.5$  时,乳液的稳定性随着  $n$  的降低而下降,膏状絮凝物率也随之增高。从以上结果可以看出,当单体或  $\text{SiO}_2$  的相对含量过高时,都会引起体系的不稳定。

## 2.5 复合乳液涂膜的水白性

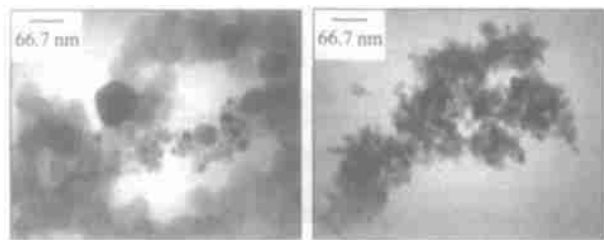
以本法制得的乳液性能较普通纯丙乳液和共混改性乳液(硅溶胶和纯丙乳液)有较大提高。其中以乳液涂膜的水白性最为突出。表 5 为复合乳液涂膜、普通纯丙乳液和共混改性乳液涂膜的水白性的对比。

表 5 复合乳液涂膜、普通乳液和共混改性乳液涂膜的水白性

Table 5 Waterproof of films of the compound emulsion, pure polyacrylate emulsion and the blend of polyacrylate emulsion and silica sol

乳液种类	涂膜的水白性
复合乳液	不泛白
普通纯丙乳液	泛白,起少量泡
共混改性乳液	泛白,起大量泡,与玻璃片脱离

从表 5 可以看出:复合乳液的水白性与共混改性乳液、普通纯丙乳液相比,有显著地提高。这是由于在本实验中,硅溶胶以纳米  $\text{SiO}_2$  粒子被均匀地分散在乳液中,使硅溶胶粒子和聚合物达到了纳米尺度的复合(见图 2)。



(a) 共混改性的乳液的 TEM 照片 (b) 复合乳液的 TEM 照片

图 2 共混改性的乳液和复合乳液的 TEM 照片

Fig. 2 Transmission electron micrographs of blend emulsion (polyacrylate emulsion and silica sol) and compound emulsion

## 2.6 乳液粒子的 TEM 分析

为证明  $\text{SiO}_2$  粒子和聚合物达到纳米尺度的复合,对复合乳液进行了透射电镜分析,结果如图 2。

比较图 2 中的 (a) (b) 两图可以看出,在复合乳液中,硅溶胶粒子是以纳米  $\text{SiO}_2$  粒子(图中深黑色的粒子为  $\text{SiO}_2$  粒子,浅色粒子为聚丙烯酸酯)形式存在的,且在复合乳液中比在共混改性乳液中分散的更均匀。

## 3 结论

(1) 原位聚合法可制备出高  $\text{SiO}_2$  含量纳米复合乳液,75 为最佳反应温度,以 SDS 为乳化剂的乳液最稳定,其质量分数 0.45 % ~ 0.7 % 时,所得的复合乳液的性能最好; $5 >$  单体- $\text{SiO}_2$  质量比  $> 2.5$  时,乳液的稳定性高,且不随单体- $\text{SiO}_2$  质量比的变化而变化,膏状絮凝物率始终为 0。

(2) 在上述工艺条件下,可制备出  $\text{SiO}_2$  质量分数为 10 %、固体质量分数为 40 % 的高  $\text{SiO}_2$  含量纳米复合乳液。复合乳液中,硅溶胶粒子均匀地以纳米级粒子分散在乳液中,复合乳液涂膜的水白性较共混改性乳液(硅溶胶和纯丙乳液)和普通纯丙乳液都有显著提高。

## 参 考 文 献

- [1] France Tiarks, Katharina Landfester, Markus Antonietti. Silica nanoparticles as surfactants and fillers for latexes made by miniemulsion polymerization [J]. Langmuir, 2001, 17: 5775 - 5780
- [2] 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
- [3] 郭润德,童筱莉,王锐兰. 超微细  $\text{SiO}_2$ /ACR 原位乳液聚合复合和应用 [J]. 中国塑料, 2002, 16(6): 55 - 57
- [4] Bourgeat Lami E, Espiard P H, Guyot A. Poly (ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 1. Functionalization and dispersion of silica [J]. Polymer, 1995, 36(23): 4385 - 4389
- [5] 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:化学化工出版社,1997,13 - 481

(下转第 65 页)

- [9] Egbert Jakobs, Koros W J. Ceramic membrane characterization via the bubble point technique [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 124(2): 149 - 159
- [10] 余桂郁, 杨南如. 溶胶-凝胶法简介: 第三讲溶胶-凝胶法工艺过程[J]. 硅酸盐通报, 1993, 12(6): 60 - 66
- [11] Chu L, Anderson M A. Microporous silica membranes deposited on porous supports by filtration [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 110(2): 141 - 149

## Preparation of mesoporous $\text{SiO}_2$ membrane by sol-gel method

XIONG Rong-chun CAO Peng WANG Lian-sheng WEI Gang

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

**Abstract:** TEOS was used as the source of silicon, ammonia as the catalyst, and mesoporous  $\text{SiO}_2$  membrane by sol-gel was prepared and the optimized technology of the preparation of  $\text{SiO}_2$  sol was obtained. It is found that the concentration of the catalyst  $\text{NH}_3$  is the critical factor; and among various factors which influence the preparation of  $\text{SiO}_2$  membrane, the pH value and the concentration of sol and template agents are the critical factors. Under suitable conditions, such as proper pH, the sol-gel-dry process is self-adaptive and can adjust the speeds of gel and drying automatically. For this reason, shrinkage during the drying of gel was weakened to great extent, even avoided. A liquid-liquid displacement method was used for the characterization of  $\text{SiO}_2$  membrane obtained under the optimizing conditions. Result shows that the pore size distribution of  $\text{SiO}_2$  membrane is from 8.8 nm to 14.4 nm.

**Key words:** sol-gel method; mesoporous  $\text{SiO}_2$  membrane; preparation technology

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 60 页)

## Preparation of compound emulsion of high $\text{SiO}_2$ sol/ polyacrylate

CHEN Shi JI Jing

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

**Abstract:** The compound emulsion of  $\text{SiO}_2$  sol/ polyacrylate was synthesized by in-site emulsion polymerization using  $\text{SiO}_2$  sol and acrylate monomer. Some factors affecting the stability of the compound emulsion were discussed. It shows that the better reaction temperature is 75 °C and the anionic sodium dodecyl sulfate (SDS) was the more effective emulsifier. When  $w_{\text{SDS}}$  was between 0.45 % ~ 0.7 % and the weight ratio of the monomer to  $\text{SiO}_2$  is 3, the compound emulsion of high  $\text{SiO}_2$  sol/ acrylic resin with 10 % of  $\text{SiO}_2$  was synthesized and its stability is good for use. The transmission electron micrographs (TEM) of the compound emulsion shows that the silica particles in the compound emulsion are dispersed more homogeneously than that in the blend emulsion of polyacrylate emulsion and silica-sol. The films of the compound emulsion show an excellent waterproof compared with those of the pure polyacrylate emulsion and the blend of polyacrylate emulsion and silica-sol.

**Key words:**  $\text{SiO}_2$  sol; polyacrylate; emulsion polymerization; compound emulsion

(责任编辑 朱晓群)