

核壳型有机硅-丙烯酸酯微乳液的合成和性能

赵 维^{1,2} 齐暑华¹ 黄莉莉²

(1 西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

(2 咸阳师范学院化学系,咸阳 712000)

文 摘 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷(KH570)等为主要原料,采用半连续乳液聚合法,合成了具有核壳结构的有机硅-丙烯酸酯微乳液。通过傅里叶红外光谱法(FTIR)对乳液结构进行表征。结果表明:有机硅单体参与了有效聚合;电镜照片显示,粒子呈明显的核壳结构,平均粒径在100 nm左右;差示量热扫描(DSC)结果表明,聚合物存在两个玻璃化温度,其耐水性比常规乳液聚合物有明显的提高,综合性能良好。

关键词 微乳液,有机硅,丙烯酸酯,核壳结构

Synthesis and Properties of Organosilicon-Acrylate Core-Shell Micro Emulsion

Zhao Wei^{1,2} Qi Shuhua¹ Huang Lili²

(1 Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 Department of Chemistry, Xianyang Normal University, Xianyang 712000)

Abstract The organosilicon/acrylate copolymer emulsion with core-shell structure was synthesized by semi-continuous emulsion polymerization, in which methylmethacrylate (MMA), butyl acrylate (BA) and KH570 acted as main monomers. The emulsion and their films were characterized by FTIR, DSC and TEM. The results show that organosilicon is effectively involved in the copolymerization; the distinct core/shell structure is observed by using TEM; the particle size dispersion of latex is narrow and the mean diameter is about 100 nm; the synthesized polymer emulsion has two glass transition temperatures; water resistance is improved greatly and the polymer films have good properties.

Key words Micro emulsion, Organosilicon, Acrylate, Core-shell structure

0 引言

核壳结构聚合物乳液的合成是近些年在种子乳液聚合基础之上发展起来的新技术^[1]。核壳乳液聚合提出了“粒子设计”的新概念,即在不改变乳液单体组成的前提下改变乳液粒子结构,从而提高乳液性能。有机硅-丙烯酸酯微乳液具有良好的透光性稳定性,还具有优异的耐热、耐候、耐化学腐蚀性^[2~3]。但目前水性乳液普遍存在一些不足,如稳定性和耐水性差、光泽度低、最低成膜温度(MFT)偏高。核壳结构有机硅-丙烯酸酯微乳液乳胶粒的核、壳之间可能存在接枝、互穿或者离子键合,它不同于一般的共聚物或聚合物共混物,在相同原料组成的水性能,并可以降低最低成膜温度,同时微乳液具有良

好的光泽度^[4]。硅丙微乳液的研究对于提升硅丙乳液的性能具有实际的理论指导意义和应用价值,但目前国内外相关报道较少。本文采用一种半连续乳液聚合法,配合有效的乳化体系,合成具有核壳结构的有机硅改性丙烯酸酯微乳液。

1 实验

1.1 实验试剂和仪器

甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷(KH570,工业品,山东万达化工有限公司);氢氧化钠(NaOH,分析纯,西安化学试剂厂);丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,天津化学试剂厂;辛烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10,工业品,陕西燕山化工公司);十二烷基苯磺酸钠(DBS)、过硫酸钾(K₂S₂O₈)

收稿日期:2008-08-15;修回日期:2008-09-29

基金项目:陕西省教育厅科研基金资助项目(08JK483)

作者简介:赵维,1972年出生,副教授,博士研究生,主要从事高分子材料的研究。E-mail:xyzyzw@126.com

O₈),分析纯,西安化学试剂厂;BRUKER 红外光谱仪、JEM-1200EX 型透射电镜,日本 SHIMADZU 公司;DSC200PC 示差扫描量热仪(德国 NETZSCH 公司)。

1.2 核壳型聚合物乳液合成

1.2.1 核壳型聚合物乳液配方

核壳型聚合物乳液配方见表 1。

表 1 核壳型乳液共聚物的组成

Tab.1 Constituent of organosilicon-acrylate core-shell micro emulsion

核组成	配方/g	壳组成	配方/g
OP-10	0.80	OP-10	0.20
DBS	0.40	DBS	0.20
MMA	23.0	MMA	2.0
BA	23.0	BA	18.0
K ₂ S ₂ O ₈	0.15	KH570	0.40
-	-	K ₂ S ₂ O ₈	0.10

1.2.2 乳液种子的制备

先将 20 g H₂O 加入到装有搅拌器和冷凝管的三口瓶中,置于 80℃ 的水浴中恒温,搅拌速度约为 200 r/min,待温度平衡后,加入 20 g 核组分预乳化液,出现明显蓝光后,再滴加剩余的核组分预乳化液,约 45 min 滴加完,维持温度 80℃,反应 1 h,得种子乳液。

1.2.3 核壳聚合反应

保持反应体系温度不变,再向所得种子乳液中缓慢分别滴加含有引发剂的乳化剂溶液和壳组分混合单体溶液,加料时间控制在 1.5 h,加完后 80℃ 恒温反应 1.5 h,冷却,以氨水调节 pH 至 7,过滤,即得核壳型微相复合乳液。

2 分析测试

2.1 乳液结构测定

透射电镜分析:原液稀释约 5~6 倍,经锇酸染色后,用透射电镜进行观察。

2.2 乳液成膜性能检测^[4]

(1)成膜吸水性测试:将成膜裁成 3 cm×3 cm×0.1 cm 的试样,放在水中,分别于室温浸泡 10、20、30、40、50、60、70 h 后取出,测定其质量增加百分比。

(2)耐溶剂性(耐盐水性、耐酸性、耐碱性)的测定:将成膜裁成 3 cm×3 cm 的试样,放在甲苯(5% NaCl、5% HCl、5% NaOH)中,于室温浸泡 3 d 后取出,观察并记录其状态的变化。

(3)耐高温性的测定:将 50 g 试样装入烧杯中,在 60℃ 下保持 5 d,观察并记录其状态的变化。

(4)耐电解质稳定性测定:配制 10% CaCl₂ 溶液,宇航材料工艺 2009 年 第 3 期

按照乳液:CaCl₂溶液=1:1(体积比)的比例将 CaCl₂ 溶液加到乳液中,密封静置 2 d,观察并记录其状态的变化。

(5)DSC 测试:裁取一小块成膜试样,在示差扫描量热仪上作量热分析,测定成膜的 T_g。测试条件:液氮冷却;温度范围 -60~100℃;升温速率 10℃/min。

(6)傅里叶红外光谱测试:裁取一小块成膜试样,用四氢呋喃溶剂溶解,将溶液涂于 KBr 压片上,待溶剂挥发后,在红外光谱仪上制作 FT-IR 谱图。

3 结果与讨论

3.1 聚合工艺

按乳液配方(表 1),通过“粒子设计”合成出具有富含 MMA/BA“硬核”和富含 MA 及有机硅“软壳”结构的微相复合乳液。核壳型复合乳液聚合的工艺对乳胶粒的形态有较大的影响,其中较重要的就是单体的加料方式,对于壳层的二阶段种子乳液聚合其单体的添加方式有 3 种:间歇法、半连续法和预溶胀法。

本文采用半连续法进行壳组分聚合。实验发现,采取直接向核乳液中滴加壳组分单体或滴加壳组分单体预乳化液两种不同的加料方法,在适当控制加料速度的情况下均能得到核壳型结构的乳胶粒子,但直接向核组分乳液中滴加壳组分单体需要的加料时间相对较长。这是因为直接滴加壳组分单体到核组分乳液中,形成的单体液滴大,故单体不易迅速扩散,易造成单体发生均聚,使乳胶粒间出现聚凝。而采用滴加单体预乳液进行壳组分聚合时,由于单体加入到反应体系前已被乳化分散成很小的胶束或单体液滴,能有效避免单体聚集,提高加料速度,缩短加料时间。但加料速度也不能过快,否则,同样会出现乳胶粒聚凝现象。实验证实:在壳组分聚合中,直接滴加壳组分单体,加料时间控制在 2.0 h,或滴加单体预乳液,加料时间控制在 1.5 h,加完壳组分单体 90 min,是壳层聚合的较为适宜的反应条件。

3.2 微乳液胶膜的红外光谱分析

图 1 中 1 734.58 cm⁻¹ 是聚酯中的 C=O 吸收峰;2 961.44 cm⁻¹ 为亚甲基和甲基的 C-H 伸缩振动吸收峰;1 024.22 和 1 147.98 cm⁻¹ 两峰为聚硅氧烷中 Si-O-Si 键的伸展振动吸收峰;在 800 cm⁻¹ 附近的峰为聚硅氧烷中 -Si(R)₂O- 链节的特征吸收峰;3 022~3 700 cm⁻¹ 无吸收峰说明聚合物没有 Si-OH 键;而 3 000~3 100 cm⁻¹ 双键上的 C-H 伸缩振动吸收峰基本消失,说明聚合物中无 C=C 存在。以上分析表明,有机硅单体与丙烯酸酯单体键合形成聚合物。

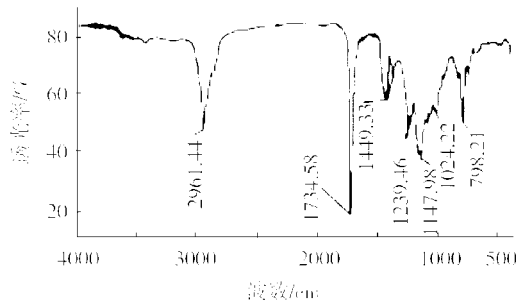


图1 有机硅改性丙烯酸酯乳胶膜的红外光谱图
Fig. 1 FTIR pattern of organosilicon-acrylate micro emulsion film

3.3 微乳液胶膜的 DSC 分析

从图2中可以看出共聚物出现了 T_{g1} 和 T_{g2} , T_{g1} 是壳层的无规共聚物的玻璃化转变温度, T_{g2} 对应于核的无规共聚物的玻璃化转变温度。由此表明, 所得的乳液粒子是以两个相态存在的, 即具有核壳结构。

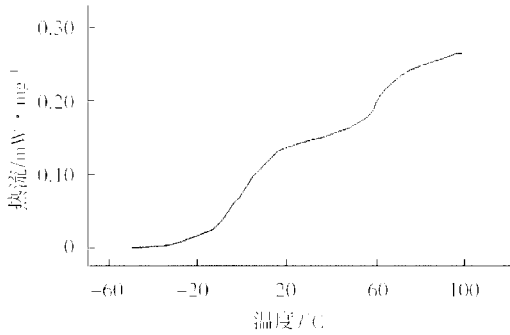


图2 有机硅改性丙烯酸酯乳胶膜的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC pattern of organosilicon-acrylate micro emulsion film

3.4 微乳液胶膜的耐水性分析

从图3可以看到, 核壳型微相复合聚合物A的吸水率较聚合物B、聚合物C的吸水率低。A是由富含MMA/BA的硬核B和富含MMA及少量的KH570的软壳C构成, 富含MMA/BA的硬核和由壳层少量KH570水解产生的活性—Si(OH)基团缩合交联, 赋予其具有较高的耐水性。

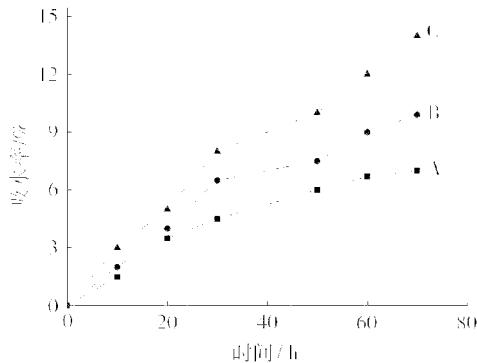


图3 聚合物膜的吸水性随时间的变化
Fig. 3 Time influence on hydroscopic property of polymer film

3.5 乳胶粒子形态结构分析

图4显示合成乳液的乳胶粒子确实具有核壳结构, 而且乳胶粒的大小也比较均匀。平均粒径在100 nm左右。

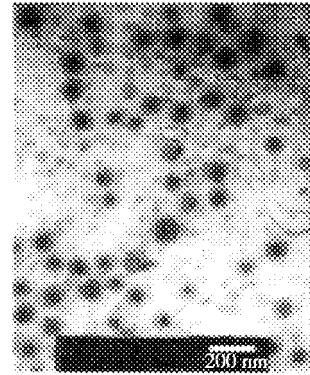


图4 微乳液的TEM照片
Fig. 4 TEM pattern of micro emulsion

3.6 微乳液及乳胶膜性能

按照本文合成方法制得的有机硅-丙烯酸酯微乳液及乳胶膜性能见表2。该微乳液具有优良的稳定性, 室温成膜, 乳胶膜外观透明。

表2 有机硅-丙烯酸酯微乳液的性能

Tab.2 Properties of organosilicon-acrylate micro emulsion

光泽度	pH 值稳定性	贮存稳定性/1M	沉降稳定性
半透明	7~8	均匀, 稳定	无沉淀
耐电解质稳定性	稀释稳定性	耐高温性	耐溶剂性
无疑胶分层絮凝	良好	无返黏	气泡, 无剥皮, 无变色
耐酸性	耐碱性	耐盐水性	耐水性
无剥皮, 无变色	无剥皮, 无变色	无剥皮, 无变色	无剥皮, 无变色

4 结论

以MMA、BA、KH-570等为主要原料, 采用半连续乳液聚合法, 在适当控制加料速度的情况下合成了具有核壳结构的有机硅-丙烯酸酯微乳液。粒子呈明显的核壳结构, 乳液粒径分布较窄, 平均粒径在100 nm左右; 其耐水性比常规乳液聚合物有明显的提高, 综合性能良好。

参考文献

- 孟勇, 翁志学, 单国荣, 等. 聚硅氧烷/甲基丙烯酸甲酯核壳结构复合粒子的制备. 应用化学, 2004; 21(2): 169~173
- 张心亚, 蓝仁华, 陈焕钦. 有机硅氧烷改性丙烯酸酯乳液的合成与表征. 精细化工, 2004; 21(5): 383~387
- 夏正斌, 张燕红. 乳液聚合法制备水分散有机硅聚合物. 高分子通报, 2003; 20(4): 73~75
- 刘敬芹, 张力, 刘意等. 有机硅改性丙烯酸酯乳液的合成. 应用化学, 2002; 19(6): 569~573

(编辑 李洪泉)