

乙烯基硅氧烷-丙烯酸酯共聚物乳液及其涂膜性能研究*

陈丽琼, 刘 杰, 李 玮, 张黎明
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用反应性乳化剂烷基乙烯基磺酸钠 (DNS-86), 合成了有机硅改性丙烯酸酯共聚乳液。用 IR 及 DSC 对共聚产物结构进行了表征; 对所得的乳液及其涂膜, 考察了其表面张力、粒子大小及分布、储存稳定性、耐热稳定性、耐水性、耐沾污性等性能。结果表明: 在丙烯酸树脂链上引入有机硅单体制得的硅丙乳液可明显提高涂膜的耐水、耐热稳定及耐沾污性, 可望用作高档外墙涂料使用。

关键词: 聚丙烯酸酯乳液; 乙烯基硅氧烷; 乳液聚合; 可聚合型乳化剂

中图分类号: O603.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 01-0047-04

有机硅改性丙烯酸酯 (简称硅丙) 乳液涂料, 集丙烯酸酯涂料和有机硅涂料之长, 具有优异的耐候性、耐水性、耐温变性、耐沾污性及耐洗刷性, 可作为高档外墙涂料使用^[1-5]。但目前国内在硅丙乳液聚合过程中一般使用较低相对分子质量乳化剂, 不直接参与聚合反应, 聚合结束后仍残留在乳液中, 在一定程度上使涂层的耐候、耐水、保色等性能变差^[6-9]。为此, 我们采用亲水亲油的、含有双键可聚合的新型反应性乳化剂-烷基乙烯基磺酸钠 (DNS-86), 合成了乙烯基三乙氧基硅烷/丙烯酸酯共聚乳液, 用 IR 及 DSC 对共聚产物结构进行了表征, 同时对所得的乳液及其涂膜, 考察了其表面张力、粒径大小及分布、储存稳定性、耐水性、耐热性、耐沾污性等性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA)、丙烯酸 (AA) 和甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA): 化学纯, 天津市化学试剂研究所, 用前均经过减压蒸馏除去阻聚剂; 烷基乙烯基磺酸钠 (DNS-86): 工业品, 广州双键贸易有限公司; 乙烯基三乙氧基硅烷 (VTS): 工业品, 广东硅氟精细化工研究所; 过硫酸钾 (KPS): 分析纯, 广州化学试剂厂, 经重结晶提纯; 对苯二酚、氨水: 分析纯, 广州化学试剂厂。

1.2 乳液聚合及涂料配制

按文献 [10] 制得乙烯基硅氧烷-丙烯酸酯共

聚物乳液及相应的丙烯酸酯乳液 (纯丙乳液), 将一定量的助剂、颜料、填料、硅丙乳液混合配制成硅丙涂料。

1.3 结构表征

1.3.1 红外光谱 (IR) 将合成的硅丙乳液和纯丙乳液用酸破乳后, 用蒸馏水洗去多余的酸, 烘干, 得到固体样品。

用四氢呋喃作溶剂, 在索氏抽提器中回流抽提出硅丙样品中可能存在的有机硅均聚物。用 Bruker 公司 EQUINOX-55 型 FTIR 仪 (KBr 压片) 对上述样品进行 IR 分析。

1.3.2 差示扫描量热法 (DSC) 用 MDSC 2910 型差示扫描仪对纯丙及硅丙样品进行 DSC 测定, 研究其玻璃化转变温度。测试温度范围从 -40 ~ 120 °C, 升温速率为 10 °C/min, 氮气氛。

1.4 性能测试

1.4.1 表面张力测定 用德国 Kruss 公司 K12 型 Surface Tensiometer 对合成乳液的表面张力进行测定。

1.4.2 透射电子显微镜 (TEM) 分析 将少量的乳液用双蒸水稀释到合适的浓度, 然后将乳液滴加到 200 ~ 300 目的铜网中并用磷钨酸染色, 用日本电子株式会社的 JEM-2010 (HR) 透射电子显微镜进行电镜分析; 采用 VIDEO PLAN 图像分析仪对电镜照片进行处理分析。

1.4.3 乳液储存稳定性测定 将乳液密封, 室温储存, 用涂-4 杯测定不同放置时间下乳液黏度的大小, 根据外观和黏度的变化, 确定其稳定性。

* 收稿日期: 2003-09-15

基金项目: 广州市科委科技基金资助项目 (057B104)

作者简介: 陈丽琼 (1977 年生), 女, 硕士研究生; 通讯联系人: 李玮; E-mail: ceslwei@zsu.edu.cn

1.4.4 吸水率测定 将乳液均匀涂布在洁净的载玻片上, 放置 72 h 后, 将其浸入蒸馏水中, 浸泡一定时间后取出, 用滤纸吸干, 称量, 按以下公式计算吸水率 (w_A):

$$w_A = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100$$

其中, w_1 和 w_2 分别为吸水前涂膜的质量和吸水后涂膜的质量。

1.4.5 热重分析 (TGA) 用 Shimadzu TGA-50H 热重分析仪对纯丙及不同有机硅含量的硅丙共聚物进行 TGA 测试, 研究硅丙共聚物的耐热稳定性能。

1.4.6 涂膜耐沾污性测定 用上海现代环境工程技术有限公司 C84-II 反射率测定仪测定涂层试板的反射率, 按以下公式计算涂层沾污下降率:

$$\text{沾污下降率} = \frac{\text{测量前反射率} - \text{测量后反射率}}{\text{测量前反射率}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 IR 与 DSC 测定

对比图 1 中的硅丙共聚物和纯丙的 IR 谱图: 硅丙共聚物除了具有与纯丙一样的 2958.6 cm^{-1} 甲基伸缩振动峰、 2857.0 cm^{-1} 的亚甲基伸缩振动峰、 1166.3 cm^{-1} 醚基 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称伸缩振动峰、 1025.0 cm^{-1} 醚基 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的反对称伸缩振动峰、 1733.7 cm^{-1} 的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰外, 在 $1130 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动峰、 $1100 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 反对称伸缩振动峰的强度比纯丙的强度强。从图 2 的 DSC 图可知: 有机硅和纯丙的共混物因其物理共混结构而在 DSC 图上呈现 2 个玻璃化转变峰, 说明共混物具有两相结构; 而硅丙共聚物则只有 1 个玻璃化转变峰, 在结构上是均相的。由此得出, 在硅丙乳液中有机硅与丙烯酸酯单体发生了共聚反应, 而非简单的物理共混。

2.2 乳液的表面张力

对合成的乳液进行表面张力测试, 结果如图 3 所示。纯水的表面张力为 $71.96 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-2}$, 纯丙的表面张力为 $39.25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-2}$, 加入有机硅单体后其表面张力下降, 而且随有机硅单体量的增加而减小。当 $w(\text{VTS}) = 10\%$ 时, 表面张力为 $29.98 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-2}$ 。较低的表面张力不仅有利于乳液粒子对颜料、填料的表面润湿、附着, 还有利于乳胶涂料对底材表面的润湿、流平, 同时也有利于提高乳胶涂料对基材的附着力和渗透力。

2.3 TEM 分析

从图 4 的电子显微镜照片可以看出, 硅丙乳胶

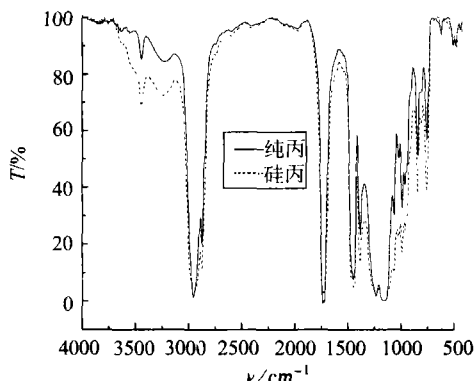


图 1 硅丙共聚物和纯丙的红外光谱图

Fig.1 IR spectra of polyacrylate and silicone-acrylate copolymer

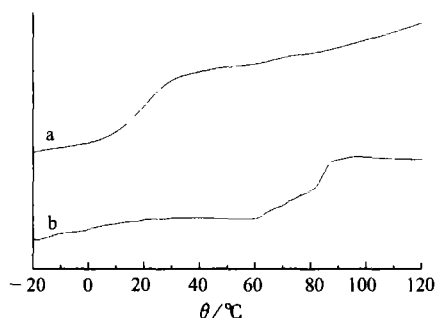


图 2 硅丙共聚物和纯丙的 DSC 图

Fig.2 DSC curves of silicone-acrylate copolymer (a) and the blend of homopolysilicone and polyacrylate (b)

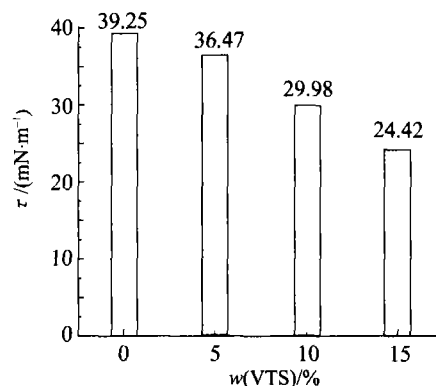


图 3 有机硅单体用量对乳液表面张力的影响

Fig.3 Effect of silicone monomer (VTS) amount on emulsion surface tension

粒均呈球形且粒径分布均匀。对电镜照片进行图像分析, 当 $w(\text{DNS-86}) = 2\%$ 时, 乳胶粒的平均粒径为 98.65 nm ; 当 $w(\text{DNS-86}) = 2.5\%$ 时, 乳胶粒的平均粒径为 95.40 nm ; 当 $w(\text{DNS-86}) = 3\%$ 时, 乳胶粒的平均粒径为 88.12 nm 。由此可见: 所合成的硅丙乳液粒径均较小, 而且随着乳化剂 DNS-86 用量的增大, 平均粒径总的来说变小, 但粒径分布却先变

窄, 后变宽。这可能与 DNS-86 的自身结构有关, DNS-86 结构-中由于含有磺酸钠基团, 因而具有很强的亲水性, 使它在反应过程中的作用具有两面性: 一方面, DNS-86 与其他单体发生共聚时, 磺酸基团因其亲水性而排列在乳液颗粒表面。随着 DNS-86 浓度的增大, 乳液颗粒表面的磺酸基团增多, 乳液颗粒表面的双电层电位增大, 静电排斥作用增大, 乳液平均粒径减小, 粒径分布均匀; 另一方面, DNS-86 除了参与共聚反应之外, 本身还可发生均聚反应, 生成聚电解质。当其浓度低时, 生成的聚电解质的量较少, 作用不显著, 而当浓度较高时, 所生成的大量聚电解质抑制了乳液颗粒表面的双电层, 又使粒径趋于变大。两方面的因素使得乳液粒径分布先变小后变宽。

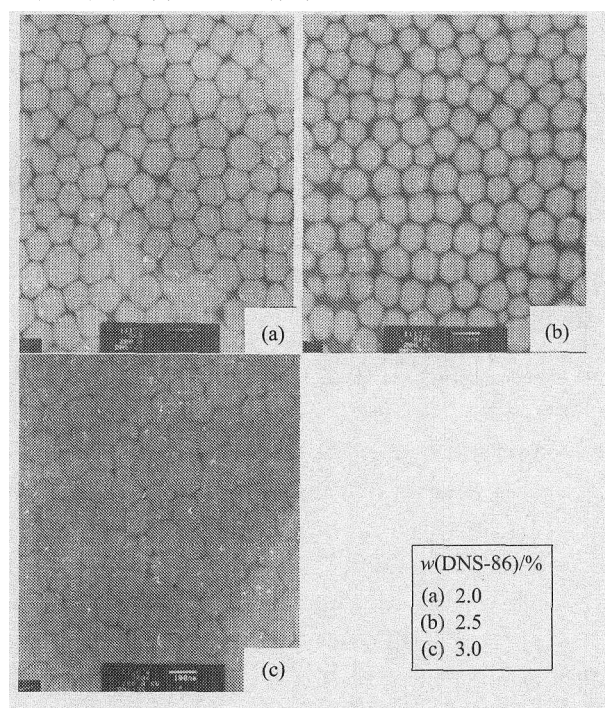


图 4 不同 DNS-86 用量下硅丙乳液的 TEM 图

Fig.4 TEM photo of silicone-acrylate latexes

2.4 乳液的储存稳定性

聚合物水分散体在长期放置过程中由于布朗运动会发生聚合物微粒之间的碰撞而导致凝聚。同时, 由于重力作用也会导致聚合物微粒的沉降或上浮, 而形成凝聚层。因此, 聚合物水分散体的本质是热力学不稳定体系, 在长期的放置过程中终将不可避免地形成不可逆凝聚体。为此, 用涂-4 杯对合成乳液的表观黏度进行了测试, 以研究它们的储存稳定性。乳液黏度变化不大, 储存稳定性好, 反之, 储存稳定性差。

由表 1 可知: 乳液的黏度变化不大, 且没有异味, 储存稳定性好, 符合涂料的使用要求。

表 1 乳液储存稳定性

Tab.1 The emulsion storage stability

$w(\text{VTS})$ %	不同放置时间/月下的黏度/s					
	1	2	3	4	6	8
5	12.55	13.24	13.55	13.78	13.85	13.92
10	13.35	13.60	13.75	13.85	13.90	13.99
15	13.40	13.72	13.95	14.12	14.34	14.41

2.5 涂膜吸水率

从图 5 可知: 加入有机硅后, 硅丙涂膜的吸水率比纯丙 ($w(\text{VTS}) = 0\%$) 涂膜的吸水率大大降低, 且随着有机硅单体用量增加, 吸水率不断降低, 这种趋势在低有机硅含量时尤为明显, 但当 $w(\text{VTS})$ 达到 10% 以上, 涂膜吸水率下降的幅度很小。这些均说明了, 在丙烯酸树脂中引入一定量的有机硅, 可大大提高耐水性, 利用此特性可以生产出高档的外墙涂料。

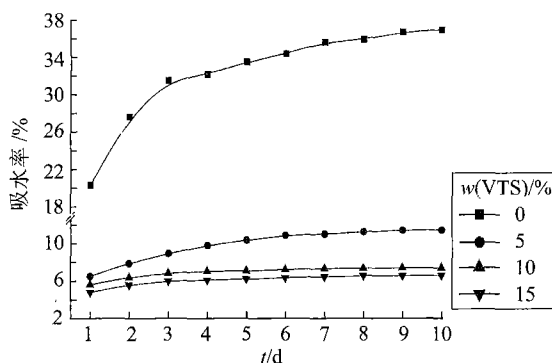


图 5 不同有机硅单体用量下涂膜吸水率随时间变化图

Fig.5 Plots of time vs. water absorption
as $w(\text{DNS-86}) = 2.0\%$

由图 6 可知, 在 $w(\text{VTS}) = 10\%$ 的条件下, 随着乳化剂 DNS-86 用量的增加, 涂膜吸水率基本不变, 这是因为乳化剂 DNS-86 为可聚合型乳化剂, 与单体发生共聚反应而成为共聚物的一部分, 而不残留在乳液中, 因而对涂膜的耐水性几乎没影响。

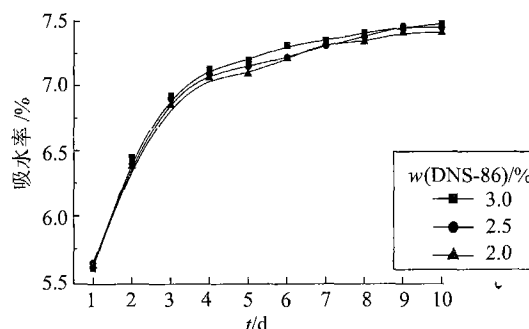


图 6 不同 DNS-86 用量下涂膜吸水率随时间变化图

Fig.6 Plots of time vs. water absorption
as $w(\text{VTS}) = 10\%$

2.6 涂膜的热稳定性

由图7可知:纯丙($w(\text{VTS}) = 0\%$)在290℃左右开始失重,而硅丙共聚物则在320℃左右开始失重,在相同的热失重百分比下,硅丙共聚物对应的温度均比纯丙的高30℃以上,可见有机硅单体的引入,能大大提高丙烯酸树脂涂料的耐热稳定性;从图7还可以看出:随着有机硅用量的增加,涂膜的耐热稳定性均有一定程度的提高。

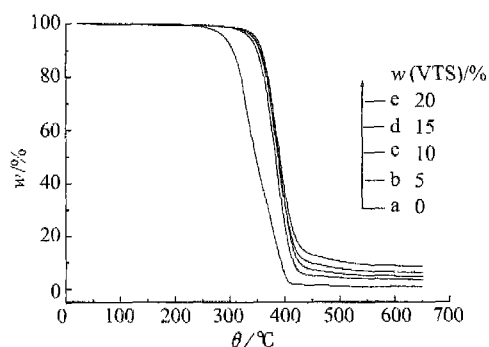


图7 TGA 曲线

Fig.7 TGA curves as function of VTS amount

2.7 涂料耐沾污性能

由表2可知,相同条件下纯丙的沾污下降率为10.0%,下降最大。随着有机硅含量的增加,沾污下降率降低,耐沾污性提高。这是因为VTS中以

表2 涂膜耐沾污性数据

Tab.2 The data of stain resistance of latexes

样品 ($w(\text{VTS})/\%$)	测量前反射率	测量后反射率	沾污下降率/%
纯丙(0)	90.6,90.3,89.4	80.7,81.3,81.2	10.0
硅丙(5)	91.1,91.6,90.7	84.0,84.2,84.5	7.6
硅丙(10)	89.2,87.5,87.6	84.6,84.4,84.1	4.2
国民淀粉硅丙	87.8,90.4,89.8	83.8,85.8,85.9	4.6

乙基为主要侧链可赋予涂料优异的疏水性和耐沾污性;当有机硅含量达10%时,沾污下降率(5次循环)仅为4.2%,与市面上国民淀粉公司生产的硅丙涂料耐沾污性能(4.6%)相当。

参考文献:

- [1] PARK H S, YANG I M, WU J P, et al. Synthesis of silicone-acrylic resins and their applications to superweatherable coatings[J]. J Appl Poly Sci, 2001, 81:1614-1623.
- [2] KAN C Y, LIU D S, KONG X Z. Study on the preparations and properties of styrene-butyl acrylate-silicone copolymer lattices[J]. J Appl Poly Sci, 2001, 82:3194-3200.
- [3] HUANG S Q, XU Z S, PENG H, et al. Properties of PHMS-g-P[butylacrylate(BA)-N-hydroxyl-methyl acryamide(NMA)] graft copolymer emulsions[J]. J Appl Poly Sci, 1999, 71:2209-2217.
- [4] 孔祥正, 阙成友, 罗东. 有机硅改性丙烯酸酯共聚乳液合成方法及胶膜性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(11):1810-1813.
- [5] 王建国, 王凤芳. 有机硅聚合物改性丙烯酸酯防水涂料的研究[J]. 建筑材料学报, 1998, 1(3):261-265.
- [6] XU L Z, SHI L P. Development of epoxy modified acrylic coatings[J]. Paint and Coat Ind, 1998, (6):16-22.
- [7] CPCJON D. Emulsion polymerization of styrene using conventional polymerizable and polymeric surfactants study[J]. Macromolecules, 1997, 30:2278-2287.
- [8] TAKESHI Y. The recent progress of acrylic emulsion for coating industries[J]. Progress in Organic Coating, 1983, 11(3):205-217.
- [9] CHERN C S, CHEN Y C. Semibatch emulsion polymerization of butyl acrylate stabilized by a polymerizable surfactant[J]. Polymer J, 1993:627-632.
- [10] 陈丽琼, 刘杰, 李玮, 张黎明. 反应性乳化剂对有机硅-丙烯酸酯乳液共聚合的影响[J]. 应用化学, 2003, 20(3):284-287.

Study on Silicone-Acrylate Latex and Its Performance

CHEN Li-qiong, LIU Jie, LI Wei, ZHANG Li-ming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Vinyl triethoxysilane-acrylate (VTS) using a polymerizable emulsifier DNS-86 was synthesized. The result of IR and DSC showed that the product had the expected structure. The measurements of surface tension, particle size and distribution, storage stability, water absorption, heat resistance, stain resistance and contrast ratio indicated that silicone-acrylate latex and its coating had good performance and were feasible as exterior wall coating.

Key words: polyacrylate latex; vinyl silicone; emulsion polymerization; polymerizable emulsifier