

有机硅改性丙烯酸酯乳液性能的研究*

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: 通过含乙烯基官能团的有机硅单体与丙烯酸酯单体进行乳液聚合制得了硅丙乳液。研究了软硬单体配比对涂膜性能的影响以及功能单体 HEMA 用量对涂膜交联度的影响。实验表明, 软硬单体的最佳配比为 $m(\text{MMA}) : m(\text{BA}) = 51:48$; 用 IR 及 DSC 对产物的结构进行了表征; 并对产物的粒径大小及分布情况、耐水性、耐热老化性能进行了测试, 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性, 耐热老化性能, 是一种具有优异性能的外墙涂料。

关键词: 有机硅; 乳液聚合; 丙烯酸酯; 外墙涂料

中图分类号: O636.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 02-0038-04

外墙建筑涂料发展的方向是开发高性能的外墙建筑涂料, 即高耐候性、高抗沾污性、高保色性和低毒性。丙烯酸酯聚合物具有优良的耐氧化、耐气候老化和突出的耐油性, 但耐水性和耐寒性能较差^[1]; 而聚有机硅氧烷具有优异的耐低温性能和突出的耐水性^[2]。因此, 在丙烯酸树脂主链中引入有机硅官能团, 可较大幅度提高丙烯酸树脂的耐候性和耐水性。这已成为材料科学研究的热点之一^[3-5]。

本文通过含乙烯基官能团的有机硅单体与丙烯酸酯类单体进行乳液聚合, 制得粒径小且分布均匀的硅丙乳液, 在耐水性、耐候性等方面比纯丙乳液有了很大的提高, 达到国外同类产品的水平。

1 实验部分

1.1 实验原料

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) 均为化学纯, 均经过减压蒸馏除去阻聚剂; 乙氧基醇磺基琥珀酸二钠 (A-102)、乙烯基三乙氧基硅烷 (VTES): 工业品; 过硫酸钾 (AR), 经重结晶提纯; 氨水、盐酸和四氢呋喃 (AR)。

1.2 乳液聚合

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计及带刻度筒式分液漏斗的四颈瓶中, 加入一定量的蒸馏水和乳化剂, 搅拌分散均匀后, 加入混合单体, 搅拌乳化 30 min, 将水浴加热至预定温度后, 均匀滴加一

定浓度的过硫酸钾引发剂, 2 h 内滴完, 待引发剂滴完后, 保温反应 1 h, 然后升高温度熟化 1 h, 反应结束后, 降温到 60 ℃后, 用氨水调节 pH 值至 8~9, 即得硅丙乳液。

1.3 吸水率的测定

将乳液均匀涂布在洁净的载玻片上成膜, 放置 72 h 后, 将涂膜过的载玻片浸入蒸馏水中, 每隔 1 d, 准确称量 1 次, 按以下公式计算吸水率:

$$\text{吸水率} = \frac{m(\text{涂膜} + \text{载玻片})_a - m(\text{涂膜} + \text{载玻片})_b}{m(\text{涂膜} + \text{载玻片})_b - m(\text{载玻片})} \times 100\%$$

下标 a 和 b 分别表示吸水后和吸水前。

1.4 乳液交联度的测定

将需要测定的乳液涂在干净的聚四氟乙烯板上, 分别于室温下及 120 ℃的烘箱中成膜。将制得的样品置于索氏抽提器中, 用四氢呋喃作溶剂, 回流 24 h 后, 于 80 ℃的烘箱中烘干。用下列公式测定交联度:

$$\text{交联度} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\%$$

其中, m_0 、 m_1 和 m_2 分别为滤纸的质量、抽提前样品 + 滤纸的质量和抽提后样品 + 滤纸的质量。

1.5 红外光谱 (IR)

将合成的硅丙乳液、纯丙乳液以及有机硅均聚物乳液用酸破乳后, 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 TITR 仪 (KBr 压

* 收稿日期: 2002-09-04

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

片)对上述样品进行 IR 分析。

1.6 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老化性能。

1.7 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, N₂ 氛。

1.8 电子显微镜分析

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,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。并用图像分析仪对电镜照片进行处理分析。

涂膜的其余各项指标均按国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 软硬单体配比的影响

高分子合成树脂的玻璃化转变温度(T_g)值大小,决定了室温下合成树脂的硬度,并直接影响所配制的外墙涂料的耐沾污性等。根据外墙涂料的使用要求设计的合成树脂,有较理想的 T_g 值,可依据以下公式计算合成树脂的 T_g 值,确定配方中软硬单体的最佳配比:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \frac{w_3}{T_{g3}} + \cdots + \frac{w_i}{T_{gi}}$$

式中, T_g 为共聚物的玻璃化转变温度, K; w_i 为单体 i 的质量分数; T_{gi} 为单体 i 的均聚物的玻璃化转变温度, K。

为此,固定其它条件,考察了软硬单体配比对乳胶漆成膜性能的影响,并分别对不同软硬单体配比对合成的硅丙共聚物的 T_g 值进行了计算,结果见表 1 所示。由表 1 可知,随着硬单体 MMA 含量的增加, T_g 值增大,涂膜的硬度增大;但当硬单体的含量过大时,共聚物的 T_g 高于室温,成膜温度偏高,在室温下难以成膜;随着 BA 的含量在组分中所占比例增大,涂膜软化发黏,极易划伤和污染,难作为涂料使用。本体系中,软硬单体的最佳质量配比为 51:48。

有机硅的质量为丙烯酸/酯单体总质量的 10% 时, MMA, BA, AA 和有机硅的 T_g 值分别为 399, 221, 379(文献[6]), 402.75 K(本文)。

2.2 HEMA 用量对涂膜交联度的影响

在有机硅-丙烯酸酯共聚乳液中,丙烯酸功能

表 1 软硬单体比对涂膜性能的影响

Tab.1 Effect of MMA/BA ratio on the film properties

$\frac{m(\text{MMA})}{m(\text{BA})}$	T_g K	光泽度	附着力	硬度	柔韧性 mm	耐沾污性
60:39	310.46	不能成膜	2 级			
57:42	305.24	125.3	1 级	2H	1	不沾手
53:46	298.55	128.2	1 级	H	1	不沾手
51:48	295.32	154.2	1 级	HB	1	不沾手
46:53	287.53	156.8	1 级	4B	1	发黏
44:55	284.52	154.7	硬度	5B	1	发黏

单体在自固化体系中对交联度及乳液性能影响较大^[7]。从表 2 可知,随着 HEMA 用量的增加,涂膜的交联度增大,特别是当成膜温度为室温时,这种影响尤为明显,当成膜温度为 120 °C 时,HEMA 的用量对涂膜交联度的影响较小。这可能是因为硅丙乳液中,由于有机硅单体的存在,体系会发生自交联,当成膜温度提高时,交联更加完全。

表 2 HEMA 功能单体对硅丙涂膜交联度的影响

Tab.2 Effect of HEMA monomer amount on the latex linking degree

$w(\text{HEMA})/\%$	0	1	2	4	6
室温下成膜交联度/%	81.2	89.9	92.8	94.3	96.6
120 °C 下成膜交联度/%	95.3	96.7	97.2	97.5	98.1

2.3 涂膜吸水率的测定

从图 1 可知,加入有机硅后,硅丙涂膜的吸水率比纯丙涂膜的吸水率大大降低,而且,随着有机硅用量的增加,吸水率不断降低,这种趋势在较低含量的有机硅时尤为明显,但当有机硅的质量分数达到 10% 以上,涂膜吸水率下降的幅度很小。这些都说明了,将一定量的有机硅引入到丙烯酸树脂中可以大大提高丙烯酸树脂涂料的耐水性,利用此特性可以生产出高档的外墙涂料。由图 2 可知,在有机硅的质量分数为 10% 的情况下,随着乳化剂用量的增加,吸水率增加,涂膜的耐水性变差,但总的变化幅度不大,这可能是硅丙涂膜中,对涂膜的吸水率起决定作用的是有机硅单体。

2.4 TGA 测定耐热老化性能

由图 3 的 TGA 曲线可知:纯丙在 290 °C 左右开始失重,而硅丙共聚物则在 345 °C 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 50 °C 以上,可见有机硅的引入,能大大提高丙烯酸树脂涂料的耐热老化性能;从图 3 还可以看出:随着有机硅含量的增加,硅丙树脂的耐热老化性能均有提高,但提高的幅度不大。

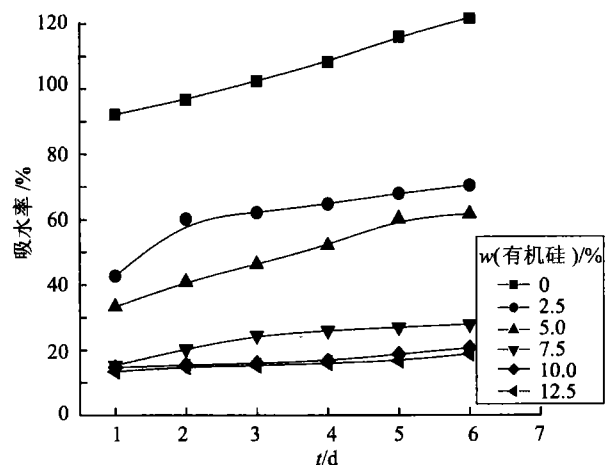


图 1 有机硅用量对涂膜的吸水率的影响

Fig.1. Effect of silicone amount on water
absorptivity of the latex
乳化剂的质量为单体质量的 5%

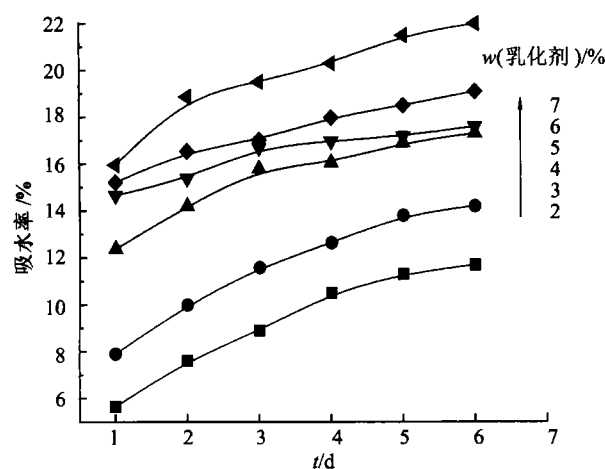


图 2 乳化剂用量对涂膜吸水率影响

Fig.2 Effect of the emulsifier amount on
water absorptivity of the latex
有机硅的质量为单体质量的 10%

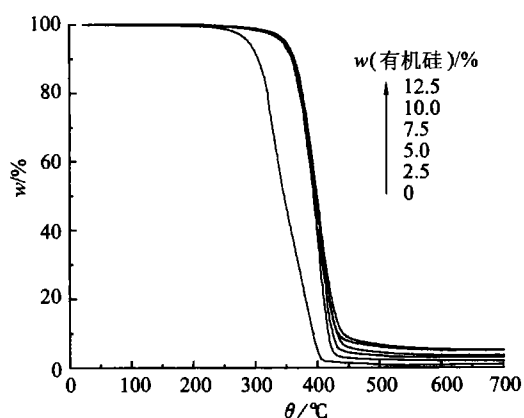


图 3 不同有机硅质量分数下的 TGA 曲线

Fig.3 TGA curves as the function mass fraction of silicone

2.5 电镜分析

从图 4 的电镜照片可以看出, 硅丙乳胶粒均呈球形且粒径分布均匀。对电镜照片进行图像分析, 结果为当乳化剂的质量分数为 3% 时, 乳胶粒的平均粒径为 93.47 nm; 当乳化剂的质量分数为 7% 时, 乳胶粒的平均粒径为 87.00 nm。由此可见, 所合成的硅丙乳液粒径均较小, 增大乳化剂的用量, 可以增加乳胶粒的数目, 从而降低乳液颗粒的直径。

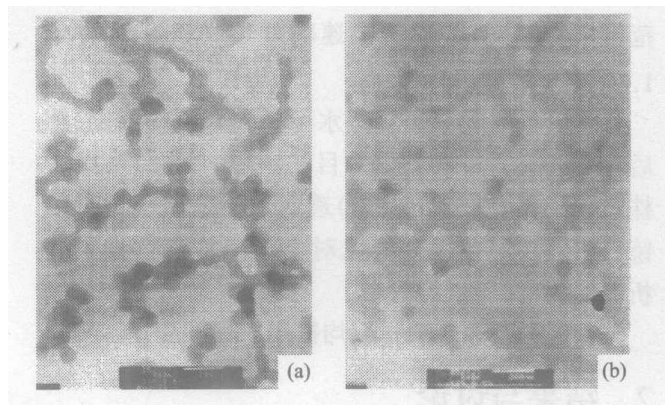


图 4 乳液电镜照片

Fig.4 The TEM micrographs of latexes
(a): $w = 3\%$ 乳化剂; (b): $w = 7\%$ 乳化剂

2.6 IR 及 DSC 分析

从图 5 的 IR 谱图中可知, 硅丙共聚物的红外光谱图中, 存在纯丙谱图中 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, 同时, 有机硅均聚物中的 $1100 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ $\text{Si}-\text{O}-$

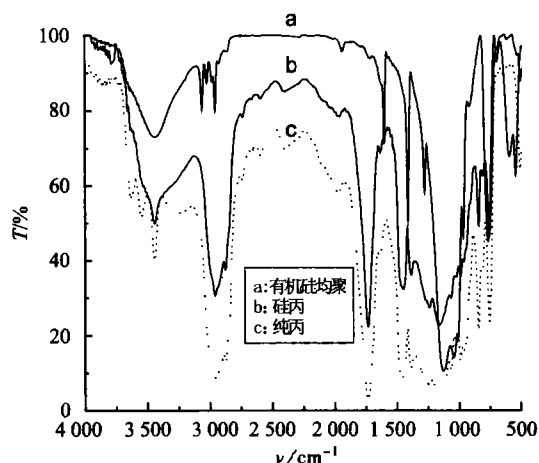


图 5 有机硅均聚物 (a), 硅丙共聚物 (b),
纯丙 (c) 的 IR 谱图

Fig.5 IR spectra of homopolysilicone (a),
silicone-acrylate copolymer (b), and polyacrylate (c)

Si反对称伸缩振动峰、 $1\ 100 \sim 900\text{ cm}^{-1}$ Si—O—C反对称伸缩振动峰在硅丙共聚物中也有体现,与纯丙发生重叠,加强了纯丙原有峰的强度。

从图6的DSC图可知:有机硅和纯丙共混物因其物理共混结构而在DSC图上呈现2个玻璃化

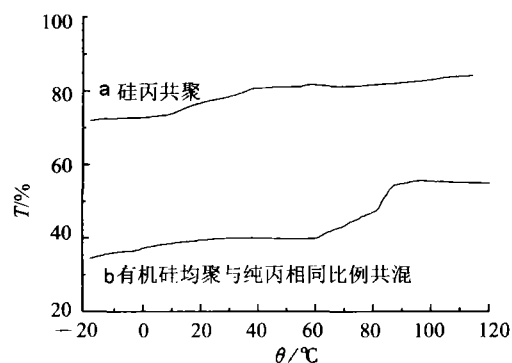


图6 硅丙共聚物(a), 有机硅均聚物和纯丙共混物(b)的DSC图

Fig.6 DSC curves of silicone-acrylate copolymer (a), the mix of homopolysilicone and polyacrylate (b)

转变峰,说明共混物具有两相结构;而硅丙共聚物则只有一个玻璃化转变峰,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。

参考文献:

- [1] 大森英三. 功能性聚丙烯酸树脂[M]. 张玉川译. 北京:化学工业出版社,1993.
- [2] 杜作栋. 有机硅化学[M]. 北京:高等教育出版社,1990.
- [3] 孔祥正, 阚成友, 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.
- [4] 孙中新, 李继航, 李毅, 等. 有机硅改性丙烯酸建筑涂料的制备及性能研究[J]. 化学建材, 2000(5):32.
- [5] 乔玉林, 原津萍, 宋殿荣. 高性能有机硅丙烯酸外墙涂料的研制[J]. 化学建材, 2001(2):31.
- [6] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 北京:高等教育出版社,1990, 248-252.
- [7] 游波, 陈希, 李丹, 等. 有机硅改性丙烯酸酯乳液的研究[J]. 粘接, 2000(1):21.

The Latex of Polycrylate Modified by Organosilicon

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

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

Abstract: The latex of polyacrylate modified by organosilicon was synthesized. The amount of HEMA and the ratio of MMA/BA on film properties were studied. The results of IR and DSC showed that the product had the expectant structure. Measurement results by TGA, transmission electron microscope and the absorptivity of water indicated that the silicone-acrylate latex was feasible as exterior wall coating.

Key words: organic silicone; acrylate; emulsion polymerization; exterior wall coating