

乙烯基有机硅乳液的合成研究*

邓惠萍, 侯有军, 曾幸荣**

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要:采用乳液聚合法,由八甲基环四硅氧烷(D₄)开环聚合、乙烯基三甲氧基硅烷(硅烷偶联剂A-171)共聚改性制得半透明的乙烯基改性有机硅乳液,以该乳液做种子乳液为下一步的接枝改性聚丙烯酸酯乳液作准备。详细讨论了聚合反应条件对乙烯基改性有机硅乳液的D₄转化率及其稳定性的影响。结果表明:在聚合反应温度为80℃,催化剂十二烷基苯磺酸(DBSA)用量为D₄质量的5%,A-171为3%,混合乳化剂SDS和OP-10总量为3%,SDS和OP-10的质量比为2/1,D₄与水的质量比为1/2,制得的乙烯基改性有机硅乳液的D₄转化率最高,达到80.6%,稳定性最好。

关键词:八甲基环四硅氧烷;有机硅乳液;开环聚合;种子乳液;稳定性

中图分类号:TQ 630.6

文献标识码:A

文章编号:1001-0017(2006)03-0149-04

Preparation and Stability of Vinyl - modified Silicone Emulsion

DENG Hui - ping, HOU You - jun and ZENG Xing - rong**

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Semi - transparent vinyl - modified silicone seeding emulsions were prepared by emulsion polymerization with ring - opening polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) and copolymerization modification with silane coupling agent (A - 171). The seeding emulsions were prepared for the next grafted siloxane - acrylate copolymer latex. Effects of polymerization condition on the conversion of D₄ and stability of silicone emulsion were studied. It was found that the highest conversion of D₄ is 80.6% with the best stability, when the polymerization temperature was 80℃, the amount of catalyst dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA) was 5% of D₄, A - 171 was 3%, mixed emulsifier (SDS and OP - 10) was 3%, the mass ratio of SDS and OP - 10 was 2/1, and the mass ratio of D₄ and water was 1/2.

Key words: octamethylcyclotetrasiloxane; silicone emulsions; ring - opening polymerization; seeding emulsion polymerization; stability

前言

随着涂料和建材工业的发展,人们对内外墙涂料及特种建材提出了更高的要求,而有机硅改性的丙烯酸酯复合乳液由于兼具极性相差很大的有机硅和丙烯酸酯聚合物的优良性能,具有重要的理论和应用价值,近年来受到人们的关注^[1~3]。目前,在多官能团有机硅功能单体对丙烯酸酯进行改性的研究中,主要是利用含乙烯基官能团的有机硅功能单体或预聚体与丙烯酸酯类单体进行乳液共聚^[4]。从国内外研究现状来看,尚存在一些问题:如因乳液聚合中有水的存在,发生烷氧基的水解缩合反应,严重影响聚合物乳液的储存稳定性;因有机硅氧烷和丙烯酸酯在分子结构和极性上存在极大差距,会由于相容性问题而产生相分离,对共聚单体的选择比较困难等^[5]。采用种子乳液聚合法,可以克服有机硅氧烷的水解缩聚和因极性相差大而引起的相分离问

题。乙烯基封端的聚硅氧烷与丙烯酸酯类单体制成共聚乳液,用此乳液配成涂料,涂膜的耐水性、耐热性明显提高,是一种性能优异的外墙涂料^[6]。因此,乙烯基封端聚硅氧烷的研究备受关注。由于八甲基环四硅氧烷的开环聚合为一平衡反应,容易漂油或者聚沉,在生产实践中较难控制^[7],因而稳定的有机硅乳液显得尤为重要。本文就影响乙烯基改性有机硅乳液的制备条件进行了探讨,优选出最佳聚合条件。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

八甲基环四硅氧烷(D₄):工业品,江西星火化工厂;乙烯基三甲氧基硅烷(偶联剂A-171):工业品,美国道康宁公司;十二烷基苯磺酸(DBSA):工业品,市售;十二烷基硫酸钠(SDS):化学纯,上海润捷化学试剂有限公司;辛烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10):

收稿日期:2005-11-24 *基金项目:华南理工大学高水平大学建设资助项目(编号:B09-338)广东省自然科学基金博士启动项目(编号:04300071)。

作者简介:邓惠萍(1980-),女,广东开平人,华南理工大学硕士研究生,主要从事乳液聚合的研究。

**通讯联系人

化学纯,天津市福晨化学试剂厂;氨水(28%):分析纯,广州市东红化工厂;蒸馏水为自制。

1.2 有机硅种子乳液的制备方法

将D₄单体、催化剂、复合乳化剂、蒸馏水加入装有搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口烧瓶中,在20~30℃下预乳化半小时,加热反应至所需温度后恒温聚合6h,冷却至室温后出料,用氨水调至pH值为7~8,典型配方为固含量30%左右。

1.3 D₄转化率的测定

用质量法测定D₄转化率,准确称取2~3g有机硅乳液(精确至0.001g),在干燥箱中于140℃下干燥2h,取出后称重。用下式计算D₄单体的转化率(C%):

$$C\% = \frac{G_1 - G_0 \times W}{G_0 \times M} \times 100\%$$

式中 G₀ - 乳液样品质量, g;

G₁ - 干燥至恒重后的样品质量, g;

W - 聚合反应配方中不挥发组分的百分含量;

M - 聚合反应配方中单体的百分含量。

1.4 有机硅乳液的离心稳定性测定

在30ml离心试管内加入5ml的有机硅乳液,放进离心机;以3000r/min的速度旋转30min后,观察乳液的外观,样品不分层、不漂油,说明该乳液的离心稳定性好。稳定用“+”表示,不稳定或分层用“-”表示。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应温度对乙烯基有机硅乳液的D₄转化率的影响

在相同的配方下,分别在不同的温度下进行反应,得到D₄转化率随温度变化关系,见图1。从图1中可以看出,提高反应温度,D₄转化率得到较大的

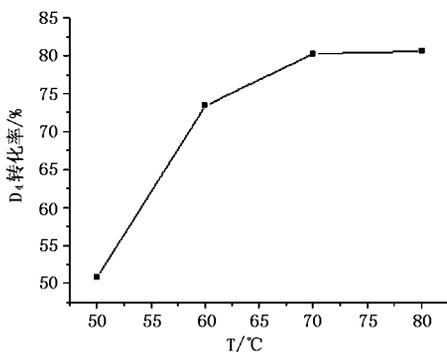


图1 反应温度对D₄转化率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on conversion of D₄

聚合反应条件:D₄/DBSA/A-171/SDS/OP-10=100/5/3/2/1(质量比)

提高,当温度升到70℃的时候,转化率已经达到了80.1%,再升高到80℃,转化率上升缓慢。说明80℃左右反应体系达到了平衡,转化率不再增加。

表1 反应温度对乳液稳定性的影响

Table 1 Effect of temperature on stability of silicone emulsion

反应温度/℃	50	60	70	80
乳液稳定性	-	-	+	+

聚合反应条件:D₄/DBSA/A-171/SDS/OP-10=100/5/3/2/1(质量比)

而且,我们从表1可以看出,在较低温度下反应得到的乳液稳定性较差,久置漂油,而80℃下反应得到的乳液不仅稳定性好并且呈半透明发蓝光。主要原因是温度较低时开环反应速度慢,转化率低,相当一部分未反应的单体存在于有机硅乳液中,影响了体系稳定性。因此,聚合反应控制在80℃左右比较合适。

2.2 催化剂DBSA用量对有机硅乳液单体转化率的影响

图2给出了DBSA用量对D₄转化率的影响。

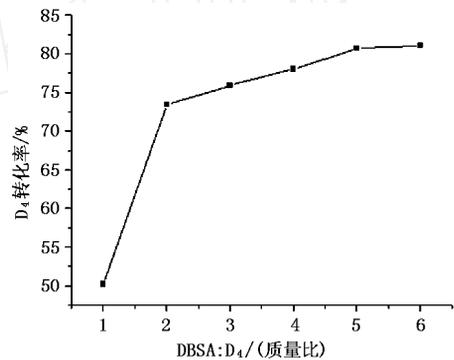


图2 DBSA用量对D₄转化率的影响

Fig. 2 Effect of amount of DBSA on conversion of D₄

反应条件:D₄/A-171/SDS/OP-10=100/3/2/1(质量比);反应温度=80

从图2中可以看出,随着DBSA用量的增加,体系中的H⁺浓度增加,体系的反应活性中心增多,转化率也不断上升,当DBSA用量为D₄的5%时,转化率达到80.6%。继续增加催化剂的用量,转化率增长缓慢,反应接近平衡态。

此反应体系中,DBSA既起到催化剂的作用,又起乳化作用,对乳液的稳定性有着重要的影响。从表2可以看出,适量增加DBSA用量可以提高乳液的稳定性。但是DBSA用量过大,反应速度过大,放热过快,导致局部温度过高,反应容易失控,反而导致体系稳定性下降,也不利于提高转化率^[8]。因此综合考虑,DBSA用量为5%时得到的乳液综合性能较好。

表2 DBSA用量对乳液稳定性的影响

Table 2 Effect of amount of DBSA on stability of silicone emulsion

用量/ %	1	2	3	4	5	6
乳液稳定性	-	-	-	+	+	-

聚合反应条件: $D_4/ A - 171/ SDS/ OP - 10 = 100/ 3/ 2/ 1$ (质量比); 反应温度 = 80

2.3 偶联剂 A - 171 的影响

本研究体系中采用偶联剂 A - 171 (乙烯基三甲氧基硅烷) 作为乙烯基封端剂 (即接枝剂)。封端剂的作用不可忽略, 对转化率和乳液稳定性有直接的影响。

图3给出了偶联剂 A - 171 用量的变化对 D_4 转化率的影响。可以看出, 随着 A - 171 用量的增加, 单体转化率出现一个最大值。当 A - 171 用量为 D_4 的 2% 时所达到的转化率最高, 随后反而下降。这是因为链增长活性中心与乙烯基封端剂发生链转移而终止, 生成的甲醇小分子没有引发活性, 使得动力学终止, 从而降低了单体转化率^[7]。

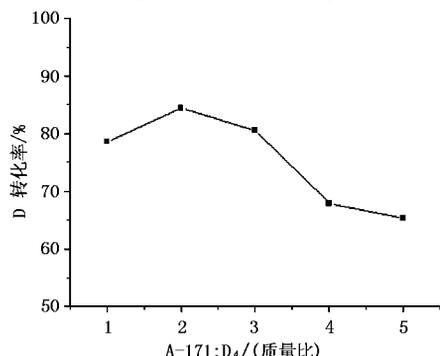


图3 偶联剂 A - 171 用量对 D_4 转化率的影响

Fig. 3 Effect of content of coupling agent A - 171 on conversion of D_4

反应条件: $D_4/ DBSA/ A - 171 = 100/ 5/ 2/ 1$ (质量比); 反应温度 = 80

我们从表3可以看出, 在一定范围内, A - 171 用量增加有利于乳液稳定性的提高; 但当 A - 171 用量过大时, 乳液比较浑浊, 表明乳液的粒径较大, 再加上 A - 171 自身易于产生水解交联反应, 因此导致乳液稳定性有所下降。当 A - 171 用量为 D_4 的 3% 时乳液稳定性最好并且呈蓝色半透明状态。又从图3可知, A - 171 为 3% 时单体转化率跟 2% 时相差很小。所以综合考虑, A - 171 的最佳用量为单体的 3%。

表3 偶联剂 A - 171 用量对乳液稳定性的影响

Table 3 Effect of coupling agent A - 171 on stability of silicone emulsion

用量/ %	1	2	3	4	5
乳液稳定性	-	-	+	+	-

反应条件: $D_4/ DBSA/ A - 171 = 100/ 5/ 2/ 1$ (质量比); 反应温度 = 80

2.4 乳化剂的影响

2.4.1 复合乳化剂总量的影响

本反应体系所用复合乳化剂体系为阴/ 非离子乳化剂, 即 SDS/ OP - 10 乳化剂体系。

当阴/ 非离子乳化剂的配比为 2/ 1, 其他条件不变, 改变复合乳化剂总量 (占 D_4 的质量百分率), 所得到的关系图如图4所示。

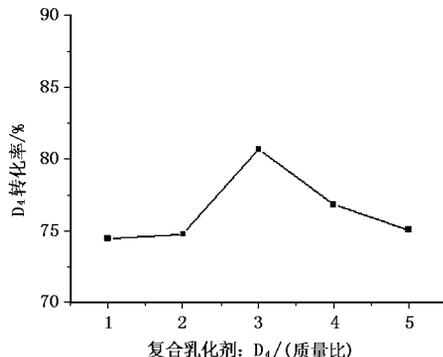


图4 复合乳化剂 SDS 和 OP - 10 的总量对 D_4 转化率的影响

Fig. 4 effect of total content of emulsifier SDS and OP - 10 on conversion of D_4

反应条件: $D_4/ DBSA/ A - 171 = 100/ 5/ 3$ (质量比); SDS/ OP - 10 = 2/ 1 (质量比); 反应温度 = 80

从图4中可以看出, 乳化剂用量对单体转化率的影响不大, 这是因为体系中加入乳化剂是为了形成稳定均匀的乳液。当乳化剂总用量为 D_4 的 3% 时得到的 D_4 转化率最高。但是当乳化剂继续增加时, 体系中由 SDS 阴离子乳化剂所生成的 Na^+ 浓度相对于 H^+ 浓度而言比例增加, 使得乳胶粒子表面吸附的 Na^+ 浓度较大, 反而阻碍了与活性中心 H^+ 的接触机会, 导致反应速度下降, 单体转化率降低。

我们从表4可以看出, 乳化剂的用量对乳液稳定性的影响较大。

表4 复合乳化剂 SDS 和 OP - 10 的总量对乳液稳定性的影响

Table 4 Effect of total content of SDS and OP - 10 on stability of silicone emulsion

用量/ %	1	2	3	4	5
乳液稳定性	-	-	+	+	-

聚合反应条件: $D_4/ DBSA/ A - 171 = 100/ 5/ 3$ (质量比); SDS/ OP - 10 = 2/ 1 (质量比); 反应温度 = 80

随着混合乳化剂用量的增大, 有机硅乳液稳定性提高。这是由于一定范围内乳化剂的用量越大, 胶乳粒表面覆盖的乳化剂越多, 胶乳粒所具有的静电或立体稳定作用越强, 所以胶乳的稳定性越高。但乳化剂用量过多时, 由于催化剂 H^+ 离子浓度相对减少而影响了单体的聚合速度, 降低了转化率, 从而容易出现漂油等现象。同时, 乳化剂的用量过多也会导致有机硅聚合物中存在过多的亲水性小分子杂质, 最终影响有机硅改性丙烯酸酯聚合物的耐水

性和力学性能。因此,复合乳化剂的合适用量为单体的 3%。

2.4.2 复合乳化剂配比的影响

图 5 给出了阴/非离子乳化剂的配比对 D₄ 转化率的影响。

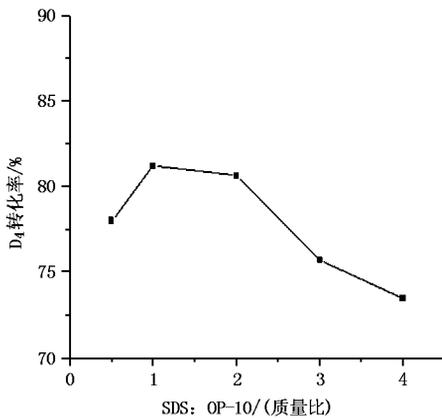


图 5 复合乳化剂 SDS 和 OP-10 的质量比对 D₄ 转化率的影响

Fig. 5 Effect of mass ratio of emulsifier SDS and OP-10 on conversion of D₄

聚合反应条件: D₄/DBSA/A-171 = 100/5/3 (质量比); SDS + OP-10 = 3% (占 D₄ 的质量百分比); 反应温度 = 80

从图 5 可以看出,随着阴/非离子乳化剂配比的增加,单体转化率先是增加,随后下降。

采用乳液法合成聚合物乳液的关键是正确选择乳化剂的种类以及用量。有机硅乳液的稳定性与阴/非离子型乳化剂的配比有很大关系。通过调节两种乳化剂的质量比,使复合乳液的亲水亲油平衡值 (HLB 值) 接近有机硅聚合物的 HLB 值,才能得到稳定的乳液。表 5 为阴/非离子型乳化剂的配比对有机硅乳液稳定性的影响。

表 5 复合乳化剂 SDS 和 OP-10 质量比对乳液稳定性的影响

Table 5 Effect of mass ratio of SDS and OP-10 on stability of silicone emulsion

SDS OP-10 (质量比)	0.5	1	2	3	4
乳液稳定性	-	-	+	+	-

反应条件: D₄/DBSA/A-171 = 100/5/3 (质量比); SDS + OP-10 = 3% (占 D₄ 的质量百分比), 反应温度 = 80

从表 5 中可以看出,阴离子型乳液聚合中加入具有较长聚氧乙烷链的非离子型乳化剂 (即 OP-10) 的时候,可以提高有机硅乳液的相对稳定性。这是因为在乳液聚合过程中,阴离子型乳化剂和非离

子型乳化剂交替吸附在乳胶粒子的表面,其中阴离子型乳化剂能够在乳胶粒表面形成双电层,通过双电层间的静电斥力达到稳定乳胶粒的目的;而吸附于胶乳粒表面的非离子型乳化剂能赋予乳胶粒子较高的立体稳定作用。两种类型的乳化剂混合使用,可以产生协同效应,使乳液的稳定性进一步提高。然而,在混合乳化剂总量不变的前提下,随着非离子型乳化剂的增多,有机硅乳胶粒径增大,黏度减小,不利于乳液的稳定性。

因此综合考虑,当阴/非离子型乳化剂的质量比为 2/1 的时候,可以得到高转化率和稳定性较好的乳液。

3 结 论

综上所述,当催化剂 DBSA 用量为 D₄ 质量的 5%,硅烷偶联剂 A-171 用量为 3%,复合乳化剂 SDS 和 OP-10 的总量为 3%,复合乳化剂中 SDS 和 P-10 的质量比为 2/1, D₄ 单体在 80 °C 开环反应 6 h 时,制得的乙烯基改性有机硅乳液的单体转化率最高,达到 80.6%,此时乳液的稳定性也最好。

参考文献:

- [1] MOHAMMED S, DANIELS E S, KLEIN A, et al. Seedemulsion polymerization of dimethyl meta-isopropenyl benzyl isocyanate (IMI) with acrylic monomers[J]. J. of Applied Polymer Science, 1998, 67(4): 685 ~ 694.
- [2] ZOU M S, HUANG F Z, NIE J, et al. Preparation and characterization of polysiloxane-polyacrylates composite latices and their film properties[J]. Polymer International, 2004, 53(8): 1033 ~ 1039.
- [3] 刘国杰. 有机硅改性涂料的开发现状[J]. 有机硅材料, 2003, 17(2): 25 ~ 28.
- [4] 游波, 武利民, 李丹, 等. 一种有机硅改性核壳结构丙烯酸酯乳液及其制备方法: CN 99119980.4[P]. 2000-05-03.
- [5] 张心亚, 涂伟萍, 陈焕新, 等. 有机硅-丙烯酸酯纳米乳液: CN 02115172.5[P]. 2002-12-18.
- [6] 陈丽琼, 刘杰, 李玮, 等. 有机硅改性丙烯酸酯乳液性能的研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2003, 42(2): 38 ~ 41.
- [7] 杜作栋, 陈剑华. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [8] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生, 等. 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.
- [9] 孙燕, 谭海生. 偶联剂对有机硅改性天然胶乳性能的影响[J]. 弹性体, 2004, 14(1): 17 ~ 19.

《化学与黏合》期刊欢迎投稿