

文章编号:1671-6833(2004)02-0016-04

有机硅/氟加入量对改性苯丙乳液的影响

李忠铭¹, 陈卫航², 杜金萍²

(1. 江汉大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056; 2. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 用八甲基环四硅氧烷、乙烯基环四硅氧烷、三氟乙酸丙烯酸酯共同对苯丙乳液进行改性, 确定了适宜的改性单体加入量及有机硅/氟配比. 乳液的红外光谱显示, 得到了有机硅/氟改性苯丙乳液. 研究了有机硅、氟的加入量对聚合体系稳定性、乳液涂膜性能、反应速度的影响. 结果表明, 随着改性单体含量的增加, 反应速度有所降低; 当控制体系中改性单体质量分数 $\leq 15\%$ 时, 八甲基环四硅氧烷、乙烯基环四硅氧烷、三氟乙酸丙烯酸酯对比乳液稳定性没有影响.

关键词: 有机硅/氟; 配比; 改性单体加入量; 苯丙乳液

中图分类号: TQ 316.6

文献标识码: A

0 引言

由苯丙乳液制备的建筑乳胶漆是我国外墙涂料的主要品种. 近年来, 为了使其具有更优异的耐候性和耐污性, 使用有机硅、有机氟对其进行改性是人们感兴趣的一个研究方向^[1~9]. 本文以八甲基环四硅氧(D_4)、乙烯基环四硅氧烷(D_4^V)、三氟乙酸丙烯酸酯(F_3)共同作为苯丙乳液的改性单体, 制得了性能稳定的改性苯丙乳液, 同时探讨了有机硅/氟加入量及对比对聚合体系稳定性、乳液涂膜性能、反应速度的影响.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯(S)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、乙烯基环四硅氧烷(D_4^V)、乙烯基三乙氧基硅烷(T)、 $OP-10$ 均为市售分析纯; 八甲基环四硅氧烷(D_4)、过硫酸铵(APS)、十二烷基硫酸钠(SDS)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、十二烷基苯磺酸均为市售工业品; 三氟乙酸丙烯酸酯(F_3), 自制.

1.2 改性乳液合成

1.2.1 单体预乳化

将乳化剂溶解于一定量水中, 按一定工序将一定比例的苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸、乙烯基环四硅氧烷八甲基环四硅氧烷、三氟乙酸丙烯酸酯、

乙烯基三乙氧基硅烷、十二烷基苯磺酸等, 于一定温度下搅拌混合, 得预乳化液A.

1.2.2 乳液聚合

将过硫酸铵用水溶解配成溶液B, 取预乳化液A、溶液B各 $1/3$ 加入到装有 $NaHCO_3$ 溶液、 H_2O 的四口烧瓶中, 搅拌升温至 $78\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$, 约 0.5 h 后开始滴加剩余预乳化液A和溶液B, 3 h 左右滴完(控制预乳化液A先滴完, 之后将剩余的溶液B一次性全部加入), 保温反应 1.5 h . 反应结束后降温至 $30\text{ }^\circ\text{C}\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$, 用氨水调 pH 值为 $7\sim 8$, 过滤出料.

1.3 表征

IR 分析: 用日本岛津公司FTR 8300型红外光谱仪测试.

机械稳定性: 取一定量溶液于烧瓶中以 $4\ 000\text{ r/min}$ 搅拌 0.5 h , 观察效果.

稀释稳定性: 以蒸馏水:乳液 $=4:1$ 配液, 封闭, 静置 48 h .

钙离子稳定性: $CaCl_2$ 溶液(0.5%):乳液 $=4:1$ 配液, 封闭, 静置 48 h .

冻融稳定性: 于 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 冷冻 18 h , 取出, 室温下放置 7 h , 循环3次.

涂膜效果: 用排刷涂于玻璃上, 观察室温下干燥成膜后的粘附、透明情况.

吸水率: 乳液制膜后称重(w_1), 然后浸于去

收稿日期:2004-02-06; 修订日期:2004-03-11

基金项目:武汉市科学计划资助项目(20015007090-2)

作者简介:李忠铭(1959-), 女, 广东省梅县人, 江汉大学副教授, 主要从事化工工艺开发与应用研究.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

离子水中 24h,取出用滤纸吸干表面水分再称重(w_2),吸水率为 $(w_2-w_1)/w_1\times 100\%$ 。

聚合稳定性:乳液聚合结束后,用尼龙网过滤,滤渣用水洗涤后,烘干至恒重,称其重量(w_2),聚合反应的总单体重量为 w_1 ,则 $w_2/w_1\times 100\%$ 为聚合过程中产生凝聚物的百分率,此值越大,表示越不稳定。

转化率:在聚合反应过程中,定时取适量乳液置于铝箔中并称重(w_1),加入少量阻聚剂溶液,于 110℃下烘干 2h,取出冷却再称重(w_2),计算单体转化率:

$$X_A=(w_2-w_1)/w_1\times 100\%.$$

2 结果与讨论

2.1 改性乳液的红外光谱

图 1 为苯丙胶膜红外谱图,图 2 为有机硅/氟改性苯丙胶膜红外谱图。

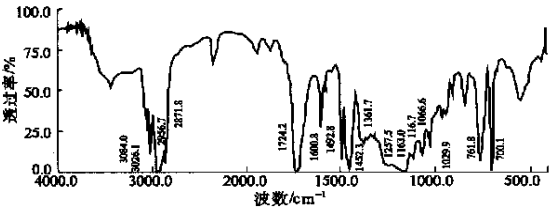


图 1 苯丙胶膜红外谱图

Fig. 1 IR of styrene acrylic emulsion

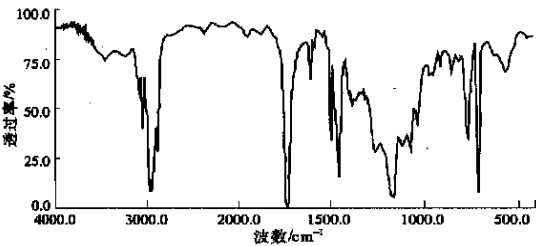


图 2 改性苯丙胶膜红外谱图

Fig. 2 IR of modified styrene acrylic emulsion

图 1 中,3 084.0 cm^{-1} 为苯丙胶膜的基本特征吸收峰,3 026.1 cm^{-1} 为苯环上 C-H 伸缩振动;2 956.7 cm^{-1} 甲基的伸缩振动;1 724.2 cm^{-1} 为酯羰基的伸缩振动;1 600.8 cm^{-1} ,1 492.8 cm^{-1} ,1 452.3 cm^{-1} 为苯环骨架振动;1 361.7 cm^{-1} 为甲基的变形振动;1 257.5 cm^{-1} ,1 163.0 cm^{-1} 为酯 C-O-C 伸缩振动;1 116.7 cm^{-1} ,1 066.6 cm^{-1} ,1 029.9 cm^{-1} ,761.8 cm^{-1} ,700.1 cm^{-1} 为单取代苯的特征吸收峰和苯环 C-H 变形振动;2 871.8 cm^{-1} 为亚甲基的伸缩振动。

图 2 中,有机硅氟改性苯丙胶膜红外谱图中存在与图 1 相同的基本特征吸收峰,但有机硅/氟改性苯丙胶膜与苯丙胶膜两者的红外图谱外观轮廓有很大差别.由于有机硅 S-O 的特征吸收带在 1 100~1 000 cm^{-1} 之间,有机氟 C-F 的特征吸收带在 1 400~1 000 cm^{-1} 之间,使得改性胶膜在 2 956.7 cm^{-1} ,1 163.0 cm^{-1} ,700.1 cm^{-1} 处,峰相对强度减弱,峰形变窄;1 257.5 cm^{-1} ,1 116.7 cm^{-1} 处,峰强度减弱成为肩峰,这些明显变化表明改性苯丙胶膜中 S-O 结构、C-F 结构的存在。

2.2 (D₄+D₄^V+F₃) 配比对聚合体系稳定性及乳液性能影响

2.2.1 (D₄+D₄^V+F₃) 加入量对乳液稳定性影响

表 1 为(D₄+D₄^V+F₃) 加入量对体系稳定性的影响情况.(D₄+D₄^V+F₃) 在体系中的含量分别取 $\varphi_1=8\%$, $\varphi_2=10\%$, $\varphi_3=15\%$, $\varphi_4=18\%$ 。

表 1 (D₄+D₄^V+F₃) 加入量对体系稳定性的影响

Tab.1 Effects of the amount of D₄,D₄^V and F₃ on the

reaction rate

检测项目	$\varphi/\%$			
	8	10	15	18
钙离子稳定性	通过	通过	通过	通过
稀释稳定性	通过	通过	通过	通过
冻融稳定性	通过	通过	通过	出现分层
机械稳定性	通过	通过	通过	通过
聚合体积凝胶量/ $\%$	0.4	0.8	2.8	7.8

实验结果表明,当控制改性单体质量分数为 10%~15%时,在各种(D₄+D₄^V+F₃) 配比情况下,所得改性乳液的机械稳定性、稀释稳定性、钙离子稳定性和冻融稳定性均合格,说明(D₄+D₄^V+F₃) 配比对乳液稳定性没有影响.当硅单体含量 $\leq 15\%$ 时,可以顺利进行聚合反应,得到较细粒径的浅蓝白色乳液,且放置稳定性好.当硅单体含量 $\geq 18\%$ 时,聚合过程中出现较多凝聚物.这可能是由于硅单体含量的增加,使环体开环的环体缩合几率增加,交联度增大,降低了苯丙聚合物之间的相容性,使硅烷从乳液中析出[7]。

2.2.2 (D₄+D₄^V+F₃) 配比对聚合体系稳定性及乳液涂膜性能影响

表 2 为(D₄+D₄^V+F₃) 配比位级表,选取 L₉ (3⁴) 正交表安排实验.表 3 为(D₄+D₄^V+F₃) 配比对改性乳液聚合体系的影响,表中改性单体的质量分数为 10%~15%。

表 2 (D₄+D₄^Y+F₃) 配比位级表

Tab. 2 The level of the ratio of D₄, D₄^Y and F₃

位级	D ₄	D ₄ ^Y	F ₃
I	9	0	0
II	10	1	1
III	11	2	2

实验表明,采取 (D₄+D₄^Y+F₃) 质量分数为 10%~15%, $w(D_4):w(D_4^Y):w(F_3)=1:(0.1\sim 0.2):(0\sim 0.2)$ 均可得到稳定的聚合体系.其中 D₄^Y 是否加入

表 3 (D₄+D₄^Y+F₃) 配比对改性乳液的影响

Tab. 3 Effects of the ratio of D₄, D₄^Y and F₃ on properties of modified emulsion

序号	D ₄	D ₄ ^Y	F ₃	聚合体系凝胶量 质量分数/%	涂膜效果	吸水率/%
1	I	I	I	0.8	微浊 (2)	0.74
2	I	II	II	0	透明 (1)	0.68
3	I	III	III	0	透明 (1)	0.65
4	II	I	II	1.3	微浊 (2)	0.91
5	II	II	III	0	透明 (1)	0.72
6	II	III	I	0	透明 (1)	0.71
7	III	I	III	2.1	微浊 (2)	0.91
8	III	II	I	0	透明 (1)	1.01
9	III	III	II	0	透明 (1)	1.11
级差 分析	∑ I =0.8	∑ I =4.2	∑ I =0.8			
	∑ II =1.3	∑ II =0	∑ II =1.3			
	∑ III =2.1	∑ III =0	∑ III =2.1			
级差 (M)	∑ I =4	∑ I =6	∑ I =4			
	∑ II =4	∑ II =3	∑ II =4			
	∑ III =4	∑ III =3	∑ III =4			
级差 (X)	∑ I =2.07	∑ I =2.56	∑ I =2.46			
	∑ II =2.34	∑ II =2.41	∑ II =2.67			
	∑ III =3.03	∑ III =2.47	∑ III =2.28			

2.3 改性单体 (D₄+D₄^Y+F₃) 加入量对反应速度的影响

图 3 为 (D₄+D₄^Y+F₃) 加入量对反应速度的影响.其中, D₄、D₄^Y、F₃ 的配比为 $w(D_4):w(D_4^Y):w(F_3)=1:0.2:0.1$, (D₄+D₄^Y+F₃) 在体系中的含量分别取 8%(φ₁), 10%(φ₂), 15%(φ₃).

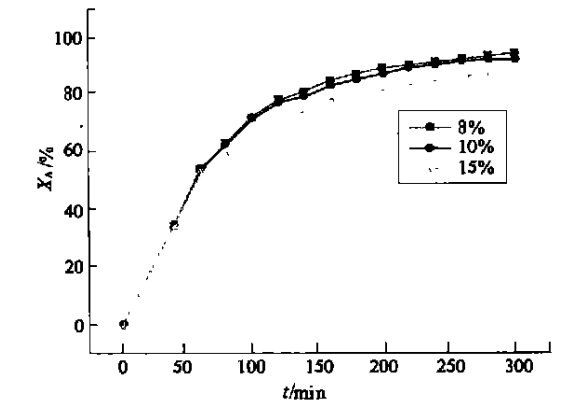


图 3 (D₄+D₄^Y+F₃) 加入量对反应速度的影响
Fig. 3 Effects of the amount of D₄, D₄^Y and F₃ on the reaction rate

对体系的影响较大.这是由于八甲基环四硅氧烷 (D₄) 与丙烯酸丁酯相容性较差,在开环共聚的同时也进行自聚;由于乙烯基环硅氧烷 (D₄^Y) 部分甲基被吸电子基的乙烯基取代,使 D₄^Y 更易开环聚合, D₄ 与 D₄^Y 环体开环共聚可得到侧基含乙烯基的硅氧烷,因此很容易实现与苯乙烯、丙烯酸酯等的共聚,所以 D₄^Y 的加入可增加聚合体系的稳定性,减少体系中的凝胶量^[3]. D₄、D₄^Y 与苯乙烯、丙烯酸酯等的有效共聚,使乳液涂膜的吸水率降低.

表 3 (D₄+D₄^Y+F₃) 配比对改性乳液的影响

序号	D ₄	D ₄ ^Y	F ₃	聚合体系凝胶量 质量分数/%	涂膜效果	吸水率/%
1	I	I	I	0.8	微浊 (2)	0.74
2	I	II	II	0	透明 (1)	0.68
3	I	III	III	0	透明 (1)	0.65
4	II	I	II	1.3	微浊 (2)	0.91
5	II	II	III	0	透明 (1)	0.72
6	II	III	I	0	透明 (1)	0.71
7	III	I	III	2.1	微浊 (2)	0.91
8	III	II	I	0	透明 (1)	1.01
9	III	III	II	0	透明 (1)	1.11
级差 分析	∑ I =0.8	∑ I =4.2	∑ I =0.8			
	∑ II =1.3	∑ II =0	∑ II =1.3			
	∑ III =2.1	∑ III =0	∑ III =2.1			
级差 (M)	∑ I =4	∑ I =6	∑ I =4			
	∑ II =4	∑ II =3	∑ II =4			
	∑ III =4	∑ III =3	∑ III =4			
级差 (X)	∑ I =2.07	∑ I =2.56	∑ I =2.46			
	∑ II =2.34	∑ II =2.41	∑ II =2.67			
	∑ III =3.03	∑ III =2.47	∑ III =2.28			

在苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸单体及比例确定的条件下,改变硅/氟单体与丙烯酸酯单体的比例,随着改性单体含量的增加,反应速度有所降低.

3 结论

(1) 乳液的红外光谱显示,得到了有机硅/氟改性苯丙乳液.

(2) 当控制改性单体含量为 10%~15%时, (D₄+D₄^Y+F₃) 配比对乳液稳定性没有影响.采取 (D₄+D₄^Y+F₃) 含量为 10%~15%, $w(D_4):w(D_4^Y):w(F_3)=1:(0.1\sim 0.2):(0\sim 0.2)$ 均可得到稳定的聚合体系.其中 D₄^Y 是否加入对体系的影响较大.

(3) 随着改性单体含量的增加,反应速度有所降低,但变化不大.

参考文献:

[1] SHI MOKAWA W, FUKAZAWA Y. Fluorine containing

acrylic polymer aqueous[P] .JP :051753826,1993—01—20.

[2] YAMAUCHI M.HIRONO J .KODAMA S .Thevaluation of new fluoropolymer emulsion for exterior paint use [J] .Surf Coat Int ,1996,79(7) :312~318.

[3] BAUER B J .LIU D .Epoxy /SiO₂ interpenetrating polymer networks[J] .Polym .Adv .Technol ,1996,(7) :333.

[4] HERMANN B . Manufacture and application of fluorine - containing polymer dispersions with different diameter [P] .DE :1972680210,1998—03—15.

[5] 陈安仁,谭志明,田小妹 . 丙硅共聚乳液合成几涂料性能[J] . 化学建材,2000(6) :42~43.

[6] 徐祖顺,陈中华,涂伟萍,等 . 含氟聚合物乳液的研制及应用[J] . 功能高分子学报,2000(2) :229~231.

[7] 辜松民,王一路 . 有机硅合成工艺及产品应用 [M] . 北京:化学工业出版社 2000.

Effects of the Amount of Monomers Containing Fluorine and Silicon on Styrene acrylate Emulsion

LI Zhong -ming¹, CHEN Wei -hang², DU jin -ping²

(1. College of Chemical and Environmental Engineering Jiangnan University ,Wuhan 430056,China ; 2. College of Chemical Engineer - ing ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002,China))

Abstract : Octamethylcyclotetrasiloxane ,tetravinylcyclotetrasiloxane and allyltri fluoroacetate were employed to modify styrene acrylate emulsion .Appropriate amount of monomers and the ratio of fluorine and silicon in monomers were determined .The IR spectrum of emulsion showed that the modified emulsion had been obtained .Effects of the amount of fluorine and silicon on stability of system ,properties of coating fil m and reaction rate were then investigated .The result showed that the reaction rate decreased with the amount of modified monomers increasing ;when the content of modified monomer in system was limited within 15wt % ,the ratio of octamethylcyclotetrasiloxane ,te - travinylcyclotetrasiloxane and allyltri fluoroacetate had no effect on the stability of emulsion .

Key words organic compounds containing fluorine /silicon ratio the amount of modified monomers styrene acrylate emulsions