

纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液的制备与表征*

李玉平** 王亚强 贺卫卫 陈智巧 张润阳 黄 莉

(湖南大学材料科学与工程学院 长沙 410082)

摘 要 根据核壳乳液聚合理论,以经过硅烷偶联剂表面改性的纳米 SiO₂ 为种子,采用适当的乳液聚合工艺,制备了纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液,并表征了其性能.结果表明,纳米 SiO₂ 经过改性后,硅烷偶联剂接枝在其表面;以其为种子制备的复合乳液具有核壳结构,其热稳定性有所提高.

关键词 纳米 SiO₂, 聚丙烯酸酯, 乳液聚合

聚丙烯酸酯乳液具有成膜性好、强度高、粘结性好的特点,已广泛应用于化学建材、纺织、皮革等工业领域^[1].但是,聚丙烯酸酯乳液成膜后硬度低、热稳定性差,涂膜容易被刮伤或返粘,大大减少了其使用寿命,降低了其应用价值.

近年来,利用硬度高、热稳定性好的无机材料纳米 SiO₂ 改善聚丙烯酸酯乳液性能的研究一直受到高度关注. Guyot 等^[2~4]通过对纳米 SiO₂ 改性制备了包覆有纳米 SiO₂ 粒子的聚丙烯酸乙酯乳液,并研究了其成膜后涂膜的力学性能; Tiarks 等^[5]利用微乳液聚合法制备了具有“刺猬”结构的纳米 SiO₂/聚合物复合粒子; Luna-Xavier^[6]等利用正离子引发剂通过乳液聚合制备了纳米 SiO₂/聚甲基丙烯酸甲酯复合乳液;武利民^[7~9]、庞金兴^[10,11]、夏宇正^[12,13]等利用多种方法制备了聚丙烯酸酯/纳米 SiO₂ 复合乳液,并表征了复合乳胶粒的大小、形态等性能.由于纳米 SiO₂ 与聚丙烯酸酯的物理化学性质差别较大,两者之间缺乏足够的亲和性,如何提高两者的界面结合力并控制复合乳胶粒子的形态是当前研究的重点.

本文根据核壳乳液聚合理论,以经过硅烷偶联剂表面改性的纳米 SiO₂ 为种子,采用适当的乳液聚合工艺,制备了纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液,并表征了其性能.

1 实验部分

1.1 原材料

纳米 SiO₂ (比表面积为 $(640 \pm 50) \text{ m}^2/\text{g}$; 平均

粒径为 $(20 \pm 5) \text{ nm}$; 表面羟基 36%)、硅烷偶联剂为甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅烷基丙酯(KH-570)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、聚乙烯醇(PVA)、消泡剂,为工业纯;十二烷基硫酸钠(SDS)、过硫酸铵(APS)、氨水、碳酸氢钠、乙醇、盐酸,为化学纯;蒸馏水,自制.

1.2 工艺流程

1.2.1 纳米 SiO₂ 表面改性 按比例称取一定量的水、乙醇和硅烷偶联剂混合,用盐酸(0.1 mol/L)调节 pH 至 3~4.在机械搅拌的条件下加入纳米 SiO₂, 5000 r/min 高速剪切分散 30 min,超声波分散 10 min.然后 80℃水浴加热 2 h,冷却、洗涤、干燥,备用.

1.2.2 复合乳液的制备 单体预乳化是在装有搅拌器和滴液漏斗的 250 mL 三口烧瓶中,按表 1 配方要求分别加入乳化剂和蒸馏水,在以 300~400 r/min 的速度搅拌下,逐步滴入单体混合溶液,

Table 1 Recipes for nano-SiO₂/acrylic resin composite latex

Ingredients	Emulsification(g)	Polymerization(g)
MMA	17	
BA	13	
OP-10	1.7	0.8
SDS	1.7	0.8
PVA		0.2
NaHCO ₃		0.2
APS		0.15
Nano-SiO ₂		0.5
Distilled water	40	20
Ammonia water		Proper amount
Defoamer		Proper amount

* 2005-07-11 收稿, 2005-09-12 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: liypli@hnu.net.cn

乳化 30 min 后,慢速搅拌消除气泡,备用。

乳液聚合是在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的 250 mL 四口烧瓶中,按表 1 配方要求依次加入乳化剂、pH 缓冲剂、保护胶、改性后的纳米 SiO_2 、蒸馏水和部分单体预乳化液,搅拌 30 min,升温至 80°C ,加入 1/3 引发剂水溶液,开始滴单体预乳化液,3 h 滴完,并且每隔 1 h 补加一次引发剂。单体预乳化液滴完后,于 85°C 保温 30 min,降温到 40°C ,加入氨水将 pH 值调节到 7~8,出料,即得产品。

1.3 性能表征

红外光谱(FT-IR)分析使用 WOF-41 型伏立叶变换红外光谱仪测量。KBr 压片,分辨率为 4。取一定质量的纳米 SiO_2 样品直接用于压片;复合乳液样品按一定厚度先涂在玻璃片上,干燥后将薄膜剥离,再用于压片。

透射电子显微镜(TEM)分析使用 H-800 透射电子显微镜观测纳米 SiO_2 样品的形貌。

热重(TG)分析使用 STA449C 综合热分析仪,以复合乳液涂膜为样品,在高纯氮气氛围下,以 10 K/min 的等速升温中进行测量。

复合乳液表面电性分析使用 Zetasizer 3000Hs 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测量 pH 值为 6~9 时复合乳液的 Zeta 电位。

复合乳液粒径及其分布使用 Zetasizer 3000Hs 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪按照动态光散射法(DLS)在室温下测量复合乳液的粒径及其分布。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO_2 的改性

纳米 SiO_2 与聚丙烯酸酯的物理化学性质差别较大,两者界面之间缺乏足够的亲和性,未经表面改性难以形成稳定的复合乳液。硅烷偶联剂(KH-570)分子中同时具有两种性质不同的基团^[14],一端具有可水解基团(烷氧基),能够通过脱水缩合接枝在无机材料表面;另一端具有可聚

合的有机基团(乙烯基),能够参加烯类单体的聚合反应,从而在无机材料与聚合物之间建立一条“桥梁”,使两者紧密地结合在一起。

纳米 SiO_2 改性后,表面往往吸附有溶剂、未接枝的硅烷偶联剂等杂质。为避免这些杂质的影响,将纳米 SiO_2 经水洗、 200°C 烘干除去表面吸附的杂质后,再做红外分析。图 1 为表面改性前后纳米 SiO_2 的 FT-IR 图谱,其中 3049 cm^{-1} 处的宽峰($-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰)、 1088 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰)和 476 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}$ 弯曲振动吸收峰)处的强峰以及 1636 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{OH}$ 吸收峰)、 954 cm^{-1} ($-\text{OH}$ 弯曲振动吸收峰)、 801 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{OH}$ 吸收峰)处的弱峰为纳米 SiO_2 的特征峰^[15]。经过硅烷偶联剂改性后, 3549 cm^{-1} 、 1636 cm^{-1} 、 954 cm^{-1} 和 801 cm^{-1} 处的吸收峰略微减少,表明改性后纳米 SiO_2 表面羟基减少;同时,改性后在 2949 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ 吸收峰)、 2879 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$ 吸收峰)、 1741 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ 吸收峰)和 1460 cm^{-1} ($\text{C}-\text{C}$ 吸收峰)产生了新的吸收峰,表明硅烷偶联剂不是通过静电作用吸附在纳米 SiO_2 表面,而是通过图 2 所示的方式接枝在其表面。从图 1 中还可以看出,改性后纳米 SiO_2 的特征峰(1088 cm^{-1} 和 476 cm^{-1})基本没有变化,说明硅烷偶联剂的改性并未改变纳米 SiO_2 的整体物质组成和晶体结构。

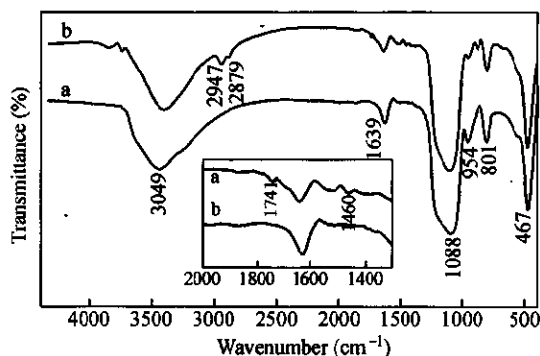
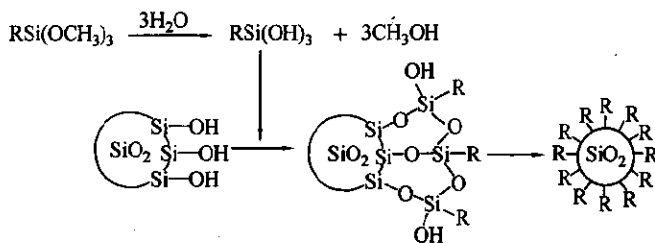


Fig. 1 FT-IR spectra of nano-silica before functionalized (a) and after functionalized (b)



R: amino-, mercapto-, vinyl-group, etc

Fig. 2 Scheme of function of nano-silica

从改性前后纳米 SiO₂ 的 TEM 照片(图 3)中也可以看出,未经过表面改性的纳米 SiO₂ 团聚明显,并且团聚体结构较为紧密.而经过表面处理的纳米 SiO₂ 基本上能够均匀分散,虽然有少量的团聚体,但结构较为松散,很容易通过机械方法将其分散.这是因为经过表面改性后,接枝的硅烷偶联剂分子在纳米 SiO₂ 形成一层有机物膜^[16],降低了粒子的表面张力,增大了空间位阻作用,从而使其能够均匀的分散在反应体系中.

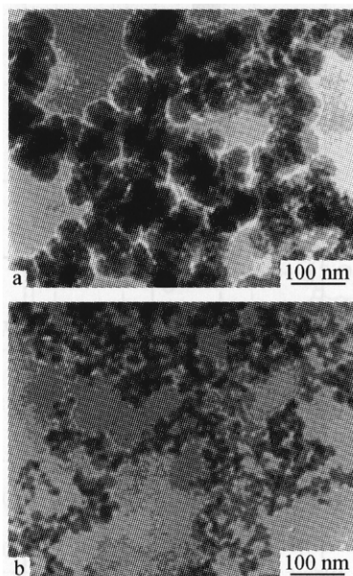


Fig. 3 TEM pictures of nano-silica before functionalized (a) and after functionalized (b)

2.2 复合乳液的结构表征

2.2.1 FT-IR 分析 图 4 为纳米 SiO₂、聚丙烯酸酯乳液及纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液的红外光谱图.如前所述,3439 cm⁻¹ 处的宽峰(—OH

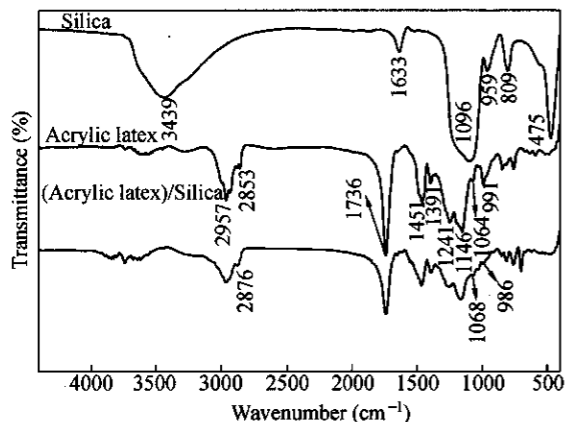


Fig. 4 FT-IR spectra of silica, acrylic latex and (acrylic latex)/silica composite

伸缩振动吸收峰)、1096 cm⁻¹ (Si—O 伸缩振动吸收峰)和 475 cm⁻¹ (Si—O 弯曲振动吸收峰)处的强峰以及 1633 cm⁻¹ (Si—OH 吸收峰)、959 cm⁻¹ (—OH 弯曲振动吸收峰)、809 cm⁻¹ (Si—OH 吸收峰)处的弱峰为纳米 SiO₂ 的特征峰.2957cm⁻¹ 和 2853cm⁻¹ 分别是甲基不对称和对称伸缩振动峰,1451 cm⁻¹ 和 1391 cm⁻¹ 分别是甲基不对称和对称变形振动峰,1241 cm⁻¹、1146 cm⁻¹、1064 cm⁻¹ 是羧酸中 C—O 的吸收峰,这些峰为聚丙烯酸酯的特征吸收峰.对比图 4 中的 3 条曲线,可以看出纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液既具有纳米 SiO₂ 的特征吸收峰,又具有聚丙烯酸酯乳液的特征吸收峰,表明其兼有两者的共同特性.

2.2.2 Zeta 电位分析 Zeta 电位是表征胶体粒子间相互作用的重要指标,也是研究胶体体系稳定性的重要途径^[17].通过测定体系在不同条件下的 Zeta 电位,就能够定性判断体系的稳定程度和粒子的表面电性状况.

从 pH = 8 时聚丙烯酸酯乳液及纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液的 Zeta 电位图谱(图 5)中可以看出,聚丙烯酸酯乳液的 Zeta 电位(-41.7 mV)和复合乳液的 Zeta 电位(-42.4 mV)均为负值,且绝对值相差不大,表明纳米 SiO₂ 的加入并没有对体系的稳定性造成显著的影响,复合乳胶粒仍按照阴离子稳定机理保持其在体系中的分散稳定性,两种乳胶粒的表面电性基本一致.这可能是因为复合乳液聚合完成后,引入的纳米 SiO₂ 不是以单个粒子孤立存在于体系中,而是被包覆在聚丙烯酸酯的内部,形成以纳米 SiO₂ 为核、聚丙烯酸酯为壳的复合乳胶粒子.

2.2.3 粒径及其分布 乳胶粒的平均粒径及分布是聚合物乳液的重要指标,其与聚合物乳液的性能密切相关.图 6 是聚丙烯酸酯乳液及纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液的粒径分布图.从图中可以看出,纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液的平均粒径(78 nm),要明显大于聚丙烯酸酯乳液的平均粒径(61.9 nm),而两者粒径分布却相差不大.这可能是因为纳米 SiO₂ 的加入减少了体系中初始胶核的数目,从而造成复合乳胶粒平均粒径增大.但是纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液与聚丙烯酸酯乳液粒径分布基本一致,可以推测在乳液聚合过程中,乳胶粒子是以纳米 SiO₂ 为中心,向外生长,最后将纳米 SiO₂ 包覆在聚丙烯酸酯乳胶粒内

部,形成复合乳胶粒子.

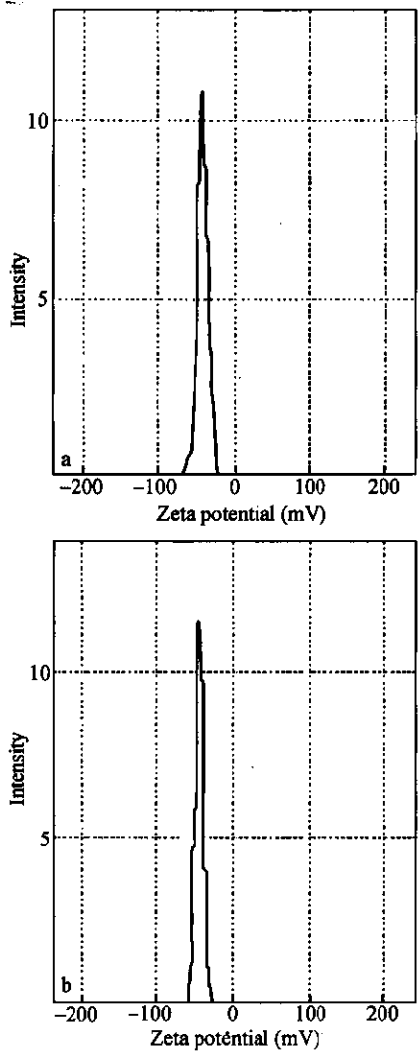


Fig. 5 Zeta potential diagrams of acrylic latex (a) and (acrylic latex)/silica composite (b) (pH=8)

2.2.4 复合乳液反应机理 根据以上 FT-IR、Zeta 电位、粒径及其分布的分析,可以推测纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液的反应机理如图 7 所示.

首先,引发剂在一定条件下产生自由基,其与丙烯酸单体结合形成单体自由基.单体自由基可以进一步与其它单体连锁加成而增长,形成增长聚合物链自由基.其次,一方面增长聚合物链自由基可以与丙烯酸单体继续反应,最终以某种方式终止形成低聚物吸附在纳米 SiO₂ 表面;另一方面,纳米 SiO₂ 经硅烷偶联剂改性后,表面具有了可参与聚合反应的 C=C 键,当增长聚合物链自由基碰撞到纳米 SiO₂ 时,就可以与其表面的 C=C 键反应形成稳定的自由基而接枝在其表面.最后,

接枝了聚合物的纳米 SiO₂ 表面张力减小,亲油性增强,单体更容易聚集在其表面参与聚合反应,从而形成核壳型复合乳液.

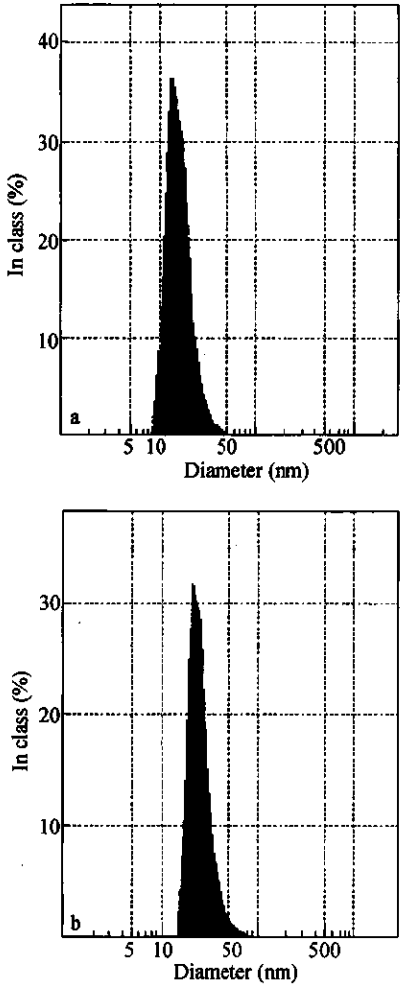


Fig. 6 Diameter distribution diagrams of acrylic latex (a) and (acrylic latex)/silica composite (b)

2.3 复合乳液的热稳定性

高分子材料导热能力很低,是热的绝缘体.一般情况下,聚合物的软化温度低,分解温度低,容易燃烧、老化,从而使聚合物的应用受到了极大的限制.随着高分子材料的应用领域不断拓宽,提高聚合物的热稳定性是开发高性能高分子材料的一个重要指标.

从聚丙烯酸酯乳液及纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液的 TG 图(图 8)中可以看出,在 250℃ 以前仅出现由于少量吸附水挥发造成的轻微失重;250℃ 左右聚丙烯酸酯开始热分解,失重加快;450℃ 左右热分解完毕,失重结束.与聚丙烯酸酯乳液相比,纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液的热降解温度提高,这是因为一方面纳米 SiO₂ 在涂膜中

起了物理交联点的作用,使热分解温度升高;另一方面硅烷偶联剂在基体与纳米 SiO₂ 之间起了“桥梁”的作用,这种化学交联束缚了大分子的热运动,使热分解温度明显上升,热稳定性提高.

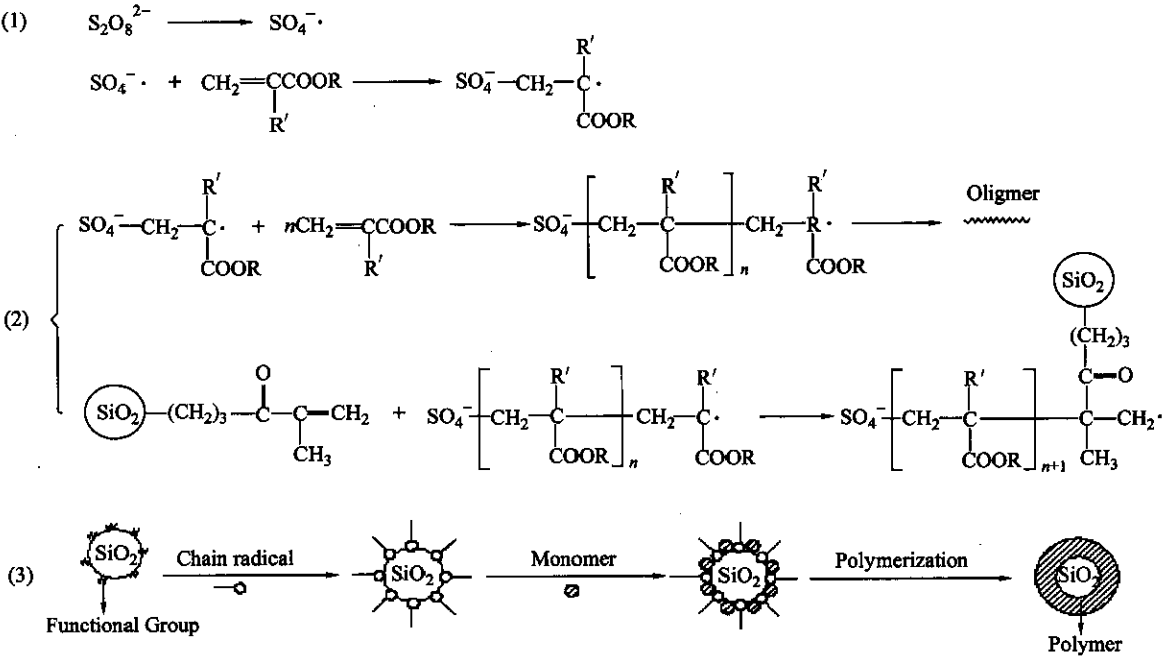


Fig. 7 Reaction mechanism of composite latex

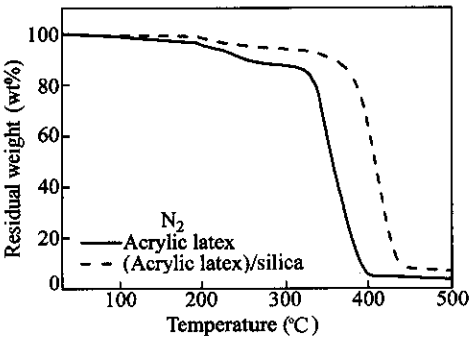


Fig. 8 TG diagrams of acrylic latex and (acrylic latex)/silica composite

综上所述,采用适当的工艺流程,硅烷偶联剂可以接枝在纳米 SiO₂ 表面,一方面在其表面形成一层有机物膜,降低了粒子的表面张力,增大了空间位阻作用,从而使其能够均匀分散在反应体

系中;另一方面接枝的硅烷偶联剂分子中带有可参与聚合反应的基团,能够在纳米 SiO₂ 与聚丙烯酸酯之间建立一条“桥梁”,增加两者的界面张力.

根据核壳乳液聚合理论,以经过硅烷偶联剂表面改性的纳米 SiO₂ 为种子,制备了纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合乳液. FT-IR 分析表明,复合乳液在保持纳米 SiO₂ 和聚丙烯酸酯乳液原有特征的基础上,两者之间产生了接枝;Zeta 电位及粒径分析表明,复合乳胶粒表面电性及粒径分布与聚丙烯酸酯乳胶粒基本一致,平均粒径有所增加,可以推测乳胶粒子是以纳米 SiO₂ 为中心,向外生长,最终形成以纳米 SiO₂ 为核、聚丙烯酸酯为壳的复合乳胶粒子;TG 分析表明,复合乳液的热稳定性有所提高.

REFERENCES

1 Zhang Peng(张鹏), Wang Zhaohua(王兆华). Acrylate Anti-Corrosion Coatings and its Application(丙烯酸树脂防腐蚀涂料及应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003. 9 ~ 10

2 Bourgeat-Lami E, Espiard Ph, Guyot A. Polymer, 1995, 36(23): 4386 ~ 4389

3 Espiard Ph, Guyot A. Polymer, 1995, 36(23): 4391 ~ 4395

4 Espiard Ph, Guyot A. Polymer, 1995, 36(23): 4397 ~ 4403

5 Tiarks F, Landfester K, Antonietti M. Langmuir, 2001, 17: 5775 ~ 5780

6 Luna-Xavier J L, Guyot A, Bourgeat-Lami E. J Colloid Interface Sci, 2002, 250: 82 ~ 92

- 7 Xiong Mingna(熊明娜), Wu Limin(武利民), Zhou Shuxue(周树学), You Bo(游波). *Paint & Coatings Industry*(涂料工业), 2002, 32(11): 1~3
- 8 Xiong M, Wu L, Zhou S, You B. *Polymer International*, 2002, 51(8): 693~698
- 9 Li H, You B, Gu G, Wu L, Chen G. *Polymer International*, 2005, 54(5): 609~617
- 10 Pang Jinxing(庞金兴), Xiong Yan(熊焰), Zhang Chaocan(张超灿), Wu Lili(吴力立). *Journal of Wuhan University of Technology*(武汉理工大学学报), 2001, 23(12): 16~19
- 11 Pang Jinxing(庞金兴), Xiong Yan(熊焰), Wu Lili(吴力立), Zhang Chaocan(张超灿). *J Huazhong Univ of Sci. & Tech (Nature Science Edition)*, 2002, 30(7): 108~110
- 12 Xia Yuzheng(夏宇正), Li Jingwei(李敬玮), Shi Shuxian(石淑先), Jiao Shuke(焦书科). *Paint & Coatings Industry*(涂料工业), 2003, 33(3): 19~21
- 13 Li Jingwei(李敬玮), Xia Yuzheng(夏宇正), Shi Shuxian(石淑先), Jiao Shuke(焦书科). *Chinese Journal of Colloid & Polymer*(胶体与聚合物), 2002, 20(4): 24~27
- 14 Du Shiguo(杜仕国). *Hebei Chemical Engineering and Industry*(河北化工), 1994, 4: 35~39
- 15 Yang Nanru(杨南如), Yue Wenhai(岳文海). *The Handbook of Inorganic Metalloid Materials Atlas*(无机非金属材料图谱手册). Wuhan(武汉): Wuhan University of Technology Press(武汉工业大学出版社), 2000. 280~281
- 16 Daniels M W, Sefcik J, Francis L F, McCormick A V. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 219: 351~356
- 17 Sun Z, Xu S, Dai G, Li Y, Lou L, Liu Q, Zhu R. *J Chem Phys*, 2003, 119(4): 2399~2405

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANO-SiO₂/ACRYLIC RESIN COMPOSITE LATEX

LI Yuping, WANG Yaqiang, HE Weiwei, CHEN Zhiqiao, ZHANG Runyang, HUANG Li

(Materials Science and Engineering College of Hunan University, Changsha 410082)

Abstract The nano-SiO₂/acrylate resin composite latex was synthesized by *in situ* emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA) in the presence of nano-SiO₂ particles, which were modified by silane coupling agent 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate. The surface properties and dispersibility of nano-SiO₂ after modification, chemical structure, Zeta potential and diameter distribution of the composite latex prepared and thermal stability of the hybrid film formed by the composite latex were investigated by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), Zeta meter, Zeta Plus apparatus (dynamic light scattering method) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. After modification with silane coupling agent, silane was grafted onto the surface of nano-SiO₂ to form the organic layers, which were able to efficiently prevent the silica nanoparticles from aggregation in the *in situ* emulsion polymerization system and improve the compatibility of silica nanoparticles with the acrylate monomers. The nano-SiO₂/acrylate resin composite latex prepared had the properties of silica nanoparticles and pure acrylate latex but was not simply a combination. Strong chemical bonding tethered the silica and acrylate chains to form the core/shell structural composite latex. Consequently, the hybrid film formed by the composite latex exhibited a better thermal properties than the pure acrylate latex film.

Key words Nano-SiO₂, Acrylic resin, Emulsion polymerization