

室温自交联丙烯酸酯乳液的制备与表征^{*}

朱晓丽 王海艳 孔祥正^{**} 张志国

济南大学化学化工学院 济南 250022)

摘 要 使用3种含不饱和双键硅氧烷,乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷(A172)、乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)和 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(A174)为功能单体,采用半连续乳液聚合制备了室温自交联丙烯酸酯乳液,探讨了硅氧烷功能单体在不同pH条件下水解情况以及其种类和用量对乳液及乳胶膜性能的影响.结果表明,pH在7~9之间时硅氧烷功能单体水解最慢;A172在pH为8.4时5 h内就水解完全;增加VTES和A174的用量均能提高乳胶膜的交联度、力学性能和耐水性.控制聚合过程的pH值以抑制硅氧烷功能单体的水解并调节乳液成膜时的pH值以加速硅氧烷功能单体的水解从而增强胶膜的交联程度,发现酸性或碱性条件下得到乳胶膜比中性条件下胶膜的力学和耐水性能均有不同程度的提高,并且在酸性条件下胶膜的性能提高最多.对比使用A174和VTES制备的胶膜,发现这种方法对含有A174胶膜的效果不明显,而含VTES胶膜的性能提高最为显著.

关键词 硅氧烷功能单体, 水解控制, 室温自交联乳液, 结构与性能

聚合物乳液经过交联以后,得到乳胶膜的致密性大大提高,性能有很大改善^[1-3].根据交联固化温度,可分为高温交联和室温交联.前者在成膜过程中,温度要升到130℃左右,使线型分子上的活性基团之间发生交联,形成体型结构,从而达到不溶不熔的目的^[1].由于该方法所需温度较高,在无烘烤条件或不能烘烤的场合无法使用而受到很大限制.与上述方法相比,室温交联是指使乳液在室温成膜过程中交联,其优点是显而易见的.室温交联乳液又分为双组分和单组分(即室温自交联乳液)体系.常见的双组分室温交联乳液,包括含活泼氢聚合物乳液/多异氰酸酯交联体系^[1]、含氨基^[2]或羧基^[3]的乳液与含环氧化合物乳液的交联体系等.双组分乳液中的两组分必须在施工前加入,使用期十分短暂^[1].室温自交联型乳液就成为人们关注的热点之一^[4-11].对于丙烯酸酯乳液,常见的有金属离子交联体系^[2]、酮肟交联体系^[3]、含氯甲基和叔胺基的交联体系^[4]、环氧基团与氨基或羧基交联体系^[5]和含硅氧烷功能单体的交联体系^[6-19].其中应用较多的是含硅氧烷功能单体的丙烯酸酯乳液.硅氧烷功能单体多为带有1个乙烯基和3个烷氧基的硅烷,如乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷(A172)、乙烯基三乙氧基硅烷

(VTES)、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(A174)和乙烯基三异丙氧基硅烷等.对于这类自交联乳液,由于硅氧烷在聚合过程中容易水解及缩合,造成制备过程中体系稳定性不高,而且成膜过程中硅氧烷的交联作用降低.针对这一问题,国内外学者在硅氧烷单体的加料方式^[10]、体系的pH值^[11]、硅氧烷的种类和用量^[12]等方面进行了研究,但对于硅氧烷功能单体本身的水解情况及控制其在聚合和成膜过程中的水解等方面鲜见系统的研究.

本文首先用气相色谱测试了不同pH条件下A172、VTES和A174这3种硅氧烷功能单体的水解情况,然后选择在其相应的水解最慢的pH条件下,制备了室温自交联型丙烯酸酯乳液.将乳液调至不同pH值下成膜,讨论了成膜时的pH值、硅氧烷功能单体的种类和用量对乳液及乳胶膜性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯酸正丁酯(BA)、苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和四氢呋喃(THF),均为分析纯,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA),化学纯,天津市大

^{*} 2008-11-03 收稿,2008-11-23 修稿.国家自然科学基金 基金号 20874040)和山东省博士基金 基金号 2006BS04032)资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: xzkong@ujn.edu.cn

茂化学试剂厂产品,经减压蒸馏除阻聚剂后使用;乙烯基三乙氧基硅烷(VTES),工业品,曲阜市第三化工厂产品;乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷(A172)和γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(A174),均为工业品,曲阜晨光化工厂产品;过硫酸钾(KPS),用蒸馏水重结晶后使用;乳化剂DNS-268,主要成分是磺基琥珀酸异癸酯双钠,35%水溶液,清新县汉科化工贸易有限公司;去离子水,自制。

1.2 自交联乳液的制备

将 90 g 蒸馏水、3.64 g DNS-268、0.43 g NaHCO_3 、0.32 g EGDMA 和 14.76 wt% 单体混合物(St/MMA/BA/硅氧烷功能单体)加到四口圆底烧瓶中。在氮气保护及室温下以 220 r/min 搅拌 30 min。将烧瓶放到 75℃ 恒温水槽中,5 min 后,加入 0.84 g 引发剂 KPS 与 22.5 g 水组成的溶液。10 min 后开始连续滴加剩余单体混合物,2 h 内加完。补加 0.12 g KPS 与 7.5 g 水组成的溶液,保温 2 h 后降至 40℃ 出料。

1.3 硅氧烷功能单体水解情况

为了解硅氧烷功能单体在乳液聚合中的水解速率,将一定量乳化剂溶于水中,搅拌溶解并调节至设定 pH 值,持续搅拌下加入与乳液聚合时相当量的单体混合物。加入单体后 pH 一般不发生明显变化,仅在高 pH 下观察到 pH 略有下降,此时会加入少量 NaOH 溶液调整到设定 pH 值。对上述体系每隔一定时间取样,用日本岛津公司 GC-14C 型气相色谱表征硅氧烷功能单体在不同 pH 下的水解速率。色谱条件为,毛细管柱 60 QC3/AC1,30 m × 0.32 mm × 0.25 μm;高纯氮气为载气,流速为 25 mL/min;尾吹气为氮气,流速 40 mL/min;氢气,30 mL/min;空气,300 mL/min;分流进样。

由于 A174 水解产物之一为甲醇,测定 A174 的水解速率时,检测体系中甲醇浓度的变化。气相色谱分析条件为,进样口温度 260℃;检测器温度 230℃;色谱柱初温为 100℃,保持 2 min,而后以 4 K/min 的速率升至 180℃,保持 2 min。以 1,4-二氧六环为内标物。甲醇含量根据其和 1,4-二氧六环峰面积比和质量比的标准曲线及实测的甲醇和 1,4-二氧六环峰面积之比计算而得。

VTES 水解产物之一为乙醇,测定其水解速率时,检测体系中乙醇浓度的变化。气相色谱分析条件为,进样口温度 180℃;检测器温度 160℃;色谱

柱初温为 140℃,以 4 K/min 的速率升至 160℃。以 1,4-二氧六环为内标物。乙醇含量根据其和 1,4-二氧六环峰面积比和质量比的标准曲线及实测的乙醇和 1,4-二氧六环峰面积之比计算而得。

在用上述方法测试 A172 的水解速率时,其在 5 min 内完全水解。由于 A172 在水中可以溶解,改用外标法直接测试在不同 pH 条件下与乳液聚合时相当浓度的 A172 水溶液中 A172 的水解情况。气相色谱分析条件为,进样口温度 300℃;检测器温度 290℃;色谱柱初温 180℃,以 10 K/min 的速率升到 220℃。

1.4 胶膜性能的表征

乳液先在室温成膜,再在 60℃ 烘箱中干燥 3 天。将一定质量乳胶膜在索氏提取器中用四氢呋喃连续抽提 48 h 后,计算其交联度^[3]。胶膜的力学性能是将胶膜裁成 15 mm × 5.5 mm × 0.6 mm 大小的胶片,在美国 Instron 5569 型万能拉力机上以 50 mm/min 的速率进行测试。同一胶膜一般制备 3 个试样,对其中 2 个试样测试结果差别如不小于 3%,取其平均值;如 2 个试样测试结果差别大于 3%,则测试第 3 样。在 3 个试样之间取差别小于 3% 的两样取平均值。乳胶膜吸水率的测定是将一定质量的乳胶膜(W_0)投入蒸馏水中浸泡 72 h,然后称重(W_1),胶膜吸水率为 $(W_1 - W_0)/W_0 \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 pH 对硅氧烷功能单体水解情况的影响

影响硅氧烷功能单体水解及缩聚反应的因素有很多,然而体系的 pH 值是其中最主要的因素之一。为了防止或抑制硅氧烷功能单体在聚合过程中发生水解,从而失去其室温交联的功能,我们首先对 A174、VTES 和 A172 在不同 pH 条件下的水解情况进行了表征,结果如图 1 至图 3 所示。

由图 1、图 2 可知,A174 和 VTES 的水解趋势类似,在中性条件下水解很慢或基本不水解。提高或降低 pH 值水解速率明显加快。在 pH < 4 时水解最快,5 h 内基本水解完全。而 A172 的水解情况十分不同(图 3),除了在 pH = 8.4 时水解速率略有下降之外,在其它 3 个不同 pH 下所测得的水解速率都很快。这应归于其上的 β-甲氧基乙氧基取代基,含有醚键的硅氧烷的水解机理不同于取代基不含醚键的硅氧烷。如果硅氧烷在与丙烯酸酯单体进行自由基聚合的同时发生水解,形成的硅

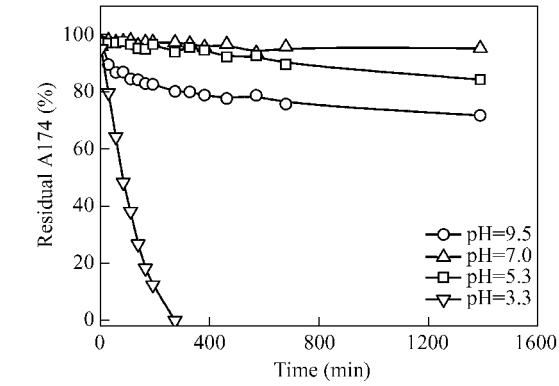


Fig. 1 Effect of pH on hydrolysis of A174

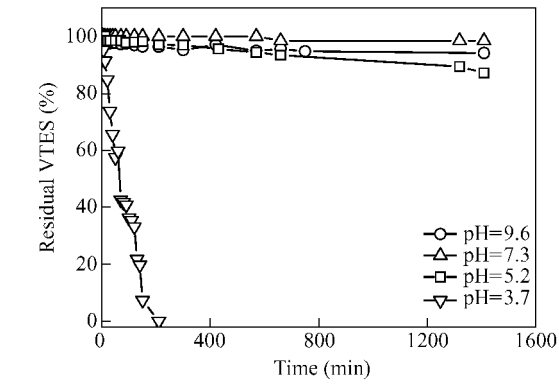


Fig. 2 Effect of pH on hydrolysis of VTES

羟基极易发生水解缩合形成聚硅氧烷,即在聚合物链间发生交联,此时的交联必然限于单个乳胶粒内部,待乳液脱水制备胶膜时,则没有或极少可利用的硅氧烷进行水解及交联作用,因此起不到室温固化交联的目的,难以提高胶膜的性能.由图3结果可见,对于A172很难通过调节反应过程及成膜过程中pH来实现设计目标,而对于A174和

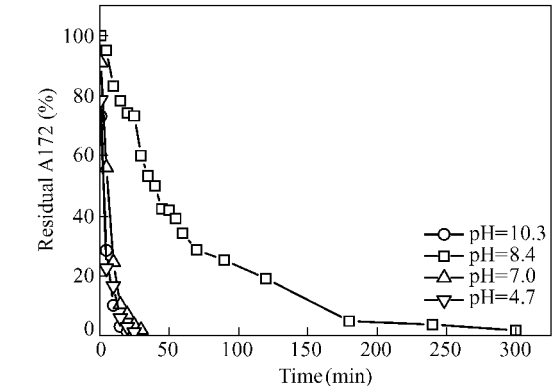


Fig. 3 Effect of pH on hydrolysis of A172

VTES 则可以通过调节 pH 控制硅氧烷功能单体在聚合和成膜过程中的水解,达到制备室温自交联乳液的目的.在聚合过程中将体系的 pH 值调至中性,抑制硅氧烷功能单体的水解.而在成膜过程中将 pH 值调至碱性或酸性,以促进乳液的交联成膜.所以在下文中只考察含有 A174 和 VTES 乳胶膜的性能.

2.2 乳液成膜时 pH 对其性能的影响

需要指出的是准确调节 pH 至 7.0 在实验操作上比较困难,图 1 和图 2 表明 A174 和 VTES 在 7.0 附近水解很慢,所以我们在乳液聚合中分别加入占单体 2 wt% 的 A174 和 VTES 调节 pH 在 7.0 至 7.3 之间进行聚合制备乳液.此外,反应前后体系的 pH 略有变化,若在反应前 pH 调至 7.0,聚合完成后 pH 值有时可升至 7.4.将最终乳液不经 pH 调制 (pH 在 7.0 至 7.4 之间) 直接制膜,另取两乳液分别调至酸性和碱性制备胶膜,测试了其交联度及性能,结果列于表 1 中.

Table 1 Effect of pH during the process of film forming on properties of latex films

Properties	A174			VTES		
	pH 7.3	pH 3.2	pH 10.9	pH 7.3	pH 3.2	pH 10.9
Crosslinking degree (%)	94.0	98.0	95.2	67.8	89.7	68.0
Tensile strength (MPa)	3.3	3.7	3.6	3.6	4.6	4.2
Enlongation (%)	388.9	388.8	400.0	720.9	494.5	753.7
Water adsorption (%)	29.7	24.2	29.0	35.5	31.2	30.8

表 1 中结果表明,将 pH 为 7.3 的合成乳液调至酸性或碱性条件下成膜,与中性条件下所成胶膜相比,其交联度均有不同程度提高.含 A174 的合成乳液在 pH 为 7.3 时所成胶膜的交联度已达 94%.调节乳液的 pH 至 10.9 或 3.2 使其交联度分别提高到 95% 和 98%,这表明酸性比碱性条件

下成膜更能提高聚合物的交联度.由于未经 pH 调节的乳胶膜的交联度已经很高,调节 pH 并未使胶膜交联度明显提高.碱性成膜提高了 1%,酸性成膜提高了 4%,但其拉伸强度却相应提高了 11% (pH = 3.2),而其耐水性能提高了近 19% (pH = 3.2).当使用 VTES 做室温交联剂时,观察

到类似现象,一是调节成膜过程 pH 可以提高胶膜的交联度,因而提高材料的力学性能及耐水性;二是酸性条件下成膜对胶膜交联度的提高明显高于碱性条件下所得胶膜.含 VTES 的乳液酸性条件下胶膜比中性条件下胶膜交联度提高 32%,其拉伸强度的提高接近 30%.同时由于其拉伸强度的大幅提高,胶膜的断裂伸长率相应降低了 31%.碱性条件下,尽管交联度提高不多,但胶膜的力学及耐水性能都提高很多.这与图 1 和图 2 中给出的结果完全相符.在酸性条件下成膜时硅氧烷功能单体的水解及缩聚速率快,乳胶粒之间

形成的交联点多,从而提高胶膜的性能(见图 4).

2.3 硅氧烷功能单体用量对丙烯酸酯乳胶膜性能的影响

固定体系中其它组分用量不变,将硅氧烷功能单体用量调至占单体质量的 0.5%、1.0% 和 1.5% 合成了一系列乳液.将 A174 和 VTES 含量不同的乳液分别调至不同 pH 值制备胶膜,测试胶膜的交联度,结果见表 2.同时我们取一定量的乳液直接冷冻破乳,真空干燥后测试聚合物的交联度,这应该在某种程度上代表乳液中聚合物未成膜前的交联度,结果亦列于表 2 中.

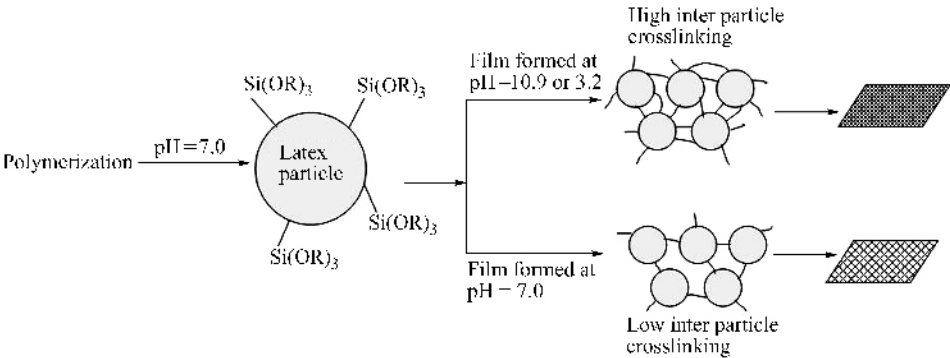


Fig. 4 Scheme of crosslinking structure of film forming process

Table 2 Crosslinking degree of polymers from flocculated latex and latex films formed at different pH

Alkoxysilanes and their content (wt%)		Crosslinking degree (wt%) in polymer			
		Flocculated	pH 7.3	pH 3.2	pH 10.9
A174	0.5	71.2	82.0	88.6	85.2
	1.0	80.8	89.1	93.4	90.4
	1.5	83.8	93.7	96.5	97.1
	2.0	84.6	94.0	98.0	95.1
VTES	0.5	40.0	53.6	66.6	67.9
	1.0	39.4	53.7	79.7	65.8
	1.5	52.7	58.6	83.1	68.6
	2.0	60.3	67.9	89.7	67.9

从表 2 中可以看出,直接破乳得到的 A174 和 VTES 含量均为 0.5 wt% 的聚合物的交联度分别为 71.2% 和 40.0%,而不含硅氧烷功能单体的胶膜交联度为 25.7%.这说明在聚合过程中发生了硅氧烷功能单体的交联反应.这可能是因为 在乳液聚合过程中,硅氧烷功能单体中的烷氧基已有部分发生水解缩合,从而使聚合物交联度提高.相同含量下破乳后含 A174 聚合物的交联度都大于含 VTES 聚合物的交联度,说明在聚合过程中水解的 A174 要比 VTES 多,原因可能是 VTES 上的硅原子带有 3 个乙氧基基团,使得其空间位阻大于硅原子上有 3 个甲氧基基团的 A174,故 VTES

水解要比 A174 慢些,这与图 1 和图 2 的结果一致.另外,破乳后得到的聚合物的交联度均小于不同 pH 条件下乳胶膜的交联度.说明乳液在成膜过程中确实发生了进一步的交联作用,从而使胶膜的交联度提高,最多的可提高 100% (含 VTES 1.0% 的乳胶膜的交联度从原始乳液聚合物中的 39.4% 提高至 pH 3.2 时的 79.7%).从表 2 中还可以看出,相同 pH 条件下成膜,胶膜的交联度随硅氧烷功能单体用量增多而增大,这是因为乳胶膜中能起到交联作用的基团随硅氧烷功能单体用量增多而增加.硅氧烷单体用量相同时,随乳液的 pH 由 7.3 分别调至 3.2 和 10.9 时,乳胶膜交联度

均有不同程度提高,酸性条件下乳胶膜交联度提高的程度更大一些.这可能是因为 pH 为 7.3 下成膜时,VTES 和 A174 的水解速率都较慢,随着水分的蒸发乳液的黏度增大,其中的烷氧基团运动受限,能够发生反应的烷氧基团有限,交联反应不充分; pH 值调至 3.2 和 10.9 后,酸性和碱性条件都会加速硅氧烷功能单体发生水解缩聚反应(如图1至图3所示),成膜过程中发生反应的烷氧基团增多,交联度增大,而且酸性条件比碱性条件更有利于硅氧烷功能单体的水解.

此后,我们又分别测定了硅氧烷功能单体用量不同的乳液在不同 pH 值下所得乳胶膜的力学性能,结果见图5和图6.

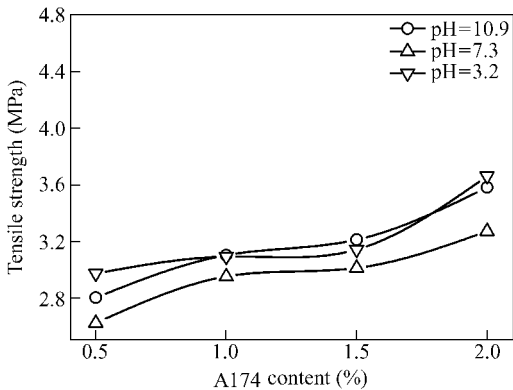


Fig. 5 Effect of pH on tensile strength of latex films prepared with A174 content

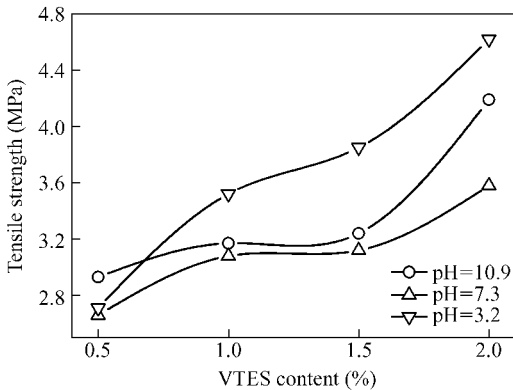


Fig. 6 Effect of pH on tensile strength of latex films prepared with VTES content

从图5和图6中可以看出,硅氧烷功能单体用量相同时,酸性或碱性条件下得到的乳胶膜的拉伸强度均比中性条件下所成乳胶膜有不同程度的提高,且含VTES的乳胶膜酸性条件下的拉伸强度比碱性条件下有显著提高.还可以看出,相同

pH 条件下成膜,随硅氧烷功能单体用量增加,所得乳胶膜的拉伸强度随之增大.这一结果同表2中交联度的变化一致.

同时还测定了硅氧烷单体用量不同的乳液在不同 pH 条件下所成乳胶膜的吸水率,结果见图7和图8.

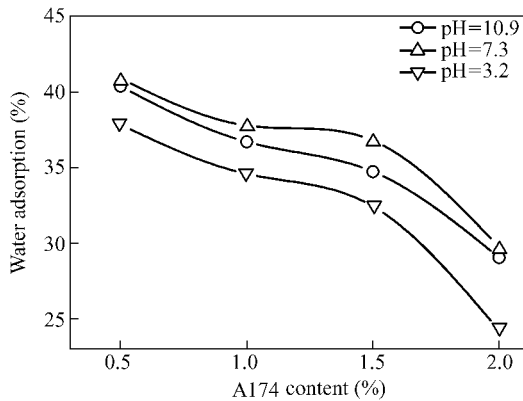


Fig. 7 Effect of pH on water adsorption of latex films prepared with A174 content

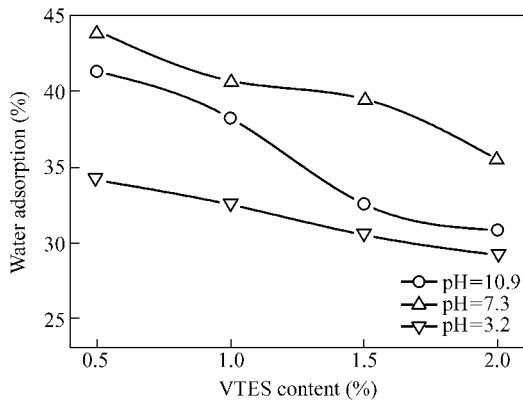


Fig. 8 Effect of pH on water adsorption of latex films prepared with VTES content

从图7和图8中可以看出,硅氧烷功能单体用量相同时,酸性或碱性条件下得到的乳胶膜的吸水率均比中性条件下所成乳胶膜有不同程度的下降,且含VTES的乳胶膜酸性条件下的吸水率比碱性条件下有显著下降.这与表2中在酸性条件下所成胶膜的交联度较高一致.相同 pH 条件下成膜,乳胶膜的吸水率随硅氧烷功能单体用量增加而下降.这一结果同表2中乳胶膜的交联度随硅氧烷功能单体用量增加而上升一致.以上结果表明,通过调节聚合及成膜过程中的 pH 值可以达到控制室温自交联硅氧烷功能单体的水解及交联,从而更有效地提高材料的性能.

3 结 论

使用气相色谱表征了 3 种含不饱和双键硅氧烷,乙烯基三 (β-甲氧基乙氧基)硅烷 (A172)、乙烯基三乙氧基硅烷 (VTES) 和 γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (A174) 在不同 pH 条件下的水解情况.结果表明 VTES 和 A174 在不同 pH 时水解速率有很大变化,相比之下 A172 在所有测试的 pH 范围内 (4.7 ~ 10.3) 都有很高的水解速率. VTES 和 A174 在 pH 7 ~ 9 之间时水解最慢,调高或者调低 pH 都会加快其水解速率.使用 VTES 和 A174 为功能单体,采用半连续乳液聚合法制备了丙烯

酸酯乳液,利用硅氧烷功能单体水解速率对 pH 的依赖性,在聚合过程中保持体系的 pH 在 7.0 左右以抑制硅氧烷功能单体的水解,乳液成膜时调高或调低 pH 以促进硅氧烷单体的水解,从而通过硅氧烷水解物的缩合聚合产生交联达到制备室温自交联的目的.结果表明,这种方法可以达到控制室温自交联硅氧烷功能单体的水解及交联,有效地提高材料的性能.此外由于酸性条件下硅氧烷功能单体水解速率高于碱性条件,在酸性条件下所成胶膜的性能提高比碱性条件下更为明显.采用同样手段,增加 VTES 和 A174 的用量均能提高乳胶膜的交联度、力学性能和耐水性.

REFERENCES

1 Chen X N,Ruckenstein E. J Polym Sci Part A,2000,38 (4) 4373 ~ 4384

2 Mori A,Tashiro K,Makita K,Takatani M,Okamoto T. J Wood Sci,2005,51 (1) 33 ~ 37

3 Chen Y J,Zhang C C,Wang Y F,Cheng S Y,Chen P Z. J Appl Polym Sci,2003,90 (3) 3609 ~ 3616

4 Wu S,Soucek M D. Polymer,2000,41 (6) 2017 ~ 2028

5 Yoon J,Lovell P A. Macromol Chem Phys,2007,209 (5) 279 ~ 289

6 Klein D H,Jörg K C. Surf Coat Int Part B,1998,81 (5) 72 ~ 76

7 Harui N,Agawa T. J Coat Technol,1998,70 (5) 73 ~ 77

8 González I,Asua J M,Leiza J R. Macromol Symp,2006,243 (1) 53 ~ 62

9 Guo T Y,Liu J C,Song M D,Zhang B H. J Appl Polym Sci,2007,104 (6) 3948 ~ 3953

10 Liu X H,Zhang C Z,Xiong T,Chen D B,Zhong A Y. J Appl Polym Sci,2007,106 (5) 1448 ~ 1455

11 Chen X N,Pelton R,Ruckenstein E. J Polym Sci Part A,2005,43 (4) 2598 ~ 2605

12 Yu Zhangqing (余樟清),Li Bogeng (李伯耿),Pan Zuren (潘祖仁). Chinese Polymer Bulletin (高分子通报),1999, (1) 22 ~ 30

13 Zhang J D,Yang M J,Zhu Y R,Yang H. Polym Int,2006,55 (5) 951 ~ 960

14 Ruckenstein E,Chen X N. J Polym Sci Part A,2001,39 (5) 389 ~ 397

15 Esser R J,Devona J E,Setzke D E,Wagemans L. Prog Org Coat,1999,36 (1-2) 45 ~ 52

16 Guo T Y,Chen X,Hao G J,Song M D,Zhang B H. Adv Polym Technol,2005,24 (4) 288 ~ 295

17 Wu Y M,Duan H D,Yu Y Q,Zhang C G. J Appl Polym Sci,2000,79 (5) 333 ~ 336

18 Chen M J,Osterholtz F D,Pohl E R,Ramdatt P E,Chaves A,Bennett V. J Coat Technol,1997,69 (70) 43 ~ 51

19 Vitry S,Mezzino A,Gauthier C,Cavaillé J Y,Lefebvre F,Bourgeat-Lami É. Comptes Rendus Chimie,2003,6 (1-12) 1285 ~ 1293

20 Castelvetro V,De Vita C,Giannini G,Malvaldi M. Macromol Symp,2005,226 (1) 289 ~ 302

21 Wen Xiufang (文秀芳),Cheng Jiang (程江),Pi Pihui (皮丕辉),Yang Zhuoru (杨卓如). Journal of Chemical Industry and Engineering (Chinese) (化工学报),2004,55 (5) 460 ~ 463

22 Guo Tianying (郭天瑛),Chen Xi (陈熙),Hao Guangjie (郝广杰),Song Moudao (宋谋道),Zhang Banghua (张邦华). Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程),2006,22 (5) 81 ~ 84

23 Zhu X L,Zhang Q S,Liu L L,Kong X Z,Feng S Y. Prog Org Coat,2007,59 (4) 324 ~ 330

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF AMBIENT
SELF-CROSSLINKING ACRYLIC POLYMER LATEXES

ZHU Xiaoli, WANG Haiyan, KONG Xiang-Zheng, ZHANG Zhiguo

College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022)

Abstract Ambient temperature self-crosslinking acrylic latexes were prepared through semicontinuous emulsion polymerization using 3 different polymerizable alkoxy silanes, *i. e.* vinyltri (β -methoxy ethoxy) silane (A172), vinyltriethoxysilane (VTES) and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (A174). The hydrolysis of these siloxanes under different pH was characterized, and dependence of the latex and polymer properties on these siloxanes and their incorporated amounts in the polymers was studied. Results revealed that the lowest hydrolysis was observed around neutral pH between 7 and 9. A172 was more quickly hydrolyzed at all tested pH, and its hydrolysis was fully accomplished within 5 h at pH 8.4. Polymer crosslinking, mechanical performance and water resistance of the final polymers were significantly enhanced with incorporation of VTES and A174. The hydrolysis can be controlled through pH adjustments during emulsion polymerization and film formation so that to reduce the hydrolysis during emulsion polymerization and to enhance it when film being formed, which entrained higher crosslinking in the final polymer films. It was found that acidic pH was more preferable compared to alkali pH although in both cases films performances were improved when compared with films cast without pH adjustment under neutral pH. This pH adjustment effect was more pronounced in latexes prepared with VTES than in those done with A174.

Keywords Functional siloxane monomers, Hydrolysis control, Ambient temperature self crosslinking, Polymer structure and properties