

含氢聚甲基硅氧烷/丙烯酸丁酯/羟甲基丙烯酰胺 复合乳液的研究 ——原料比对乳液及胶膜性能的影响*

黄世强 彭 慧 李盛彪 朱 杰

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

摘 要 采用含氢聚甲基硅氧烷(PHMS)与丙烯酸酯类单体进行接枝共聚,制得兼具二者优异性能的新型 PHMS/丙烯酸丁酯(BA)/羟甲基丙烯酰胺(NMA)复合聚合物乳液.讨论了 PHMS、NMA 和引发剂用量对该复合乳液的聚合反应转化率、稳定性及粘度的影响.采用透射电子显微镜和粒度测试仪对不同反应条件下制备的乳液的粒度进行了测定.同时对聚合反应的机理、产物的结构及胶膜性能作了考察.结果表明:通过乳液聚合,得到了 PHMS/BA/NMA 共聚物,控制 PHMS、NMA、引发剂等用量可制得粒度和粘度适中,具有较高转化率的稳定 PHMS/BA/NMA 复合聚合物乳液,该乳液所制得的胶膜具有优良的性能.

关键词 乳液聚合, PHMS, NMA, 复合乳液, 胶膜性能

通过乳液聚合的方法将有机聚硅氧烷和丙烯酸酯类单体进行接枝共聚,制备兼具二者优异性能的复合聚合物乳液材料,无论在理论研究还是在实际应用方面都具有重要的意义^[1,2],目前这一领域的研究日益增多,但国内外对这一工作的报道却不多见^[3~6].

本文采用与文献方法不同的有机硅原料在一定条件下进行乳液聚合,制得了性能优良的 PHMS/BA/NMA 复合乳液,并对反应机理、产物结构及原料配比、反应条件对乳液的粘度、粒度、胶膜性能的影响进行了探讨.

1 实验部分

1.1 原料

含氢聚甲基硅氧烷(PHMS),江西星火化工厂产品,PHMS 的数均分子量用 VPO 法测定,测试条件:Knauer VPO 仪,37℃,分析纯甲苯为溶剂,八乙酰蔗糖(乙醇二次重结晶)为标样,浓度 2mg/mL,样品浓度 ≥ 100 mg/mL,测得分子量为 21200. PHMS 的含氢量为 0.5% 参照文献^[7]方法测定;丙烯酸丁酯(BA),北京东方化工厂产品,重蒸后使用;羟甲基丙烯酰胺(NMA),湖北大学精细化工厂产品,精制后使用;过硫酸铵(APS),广东西陇化工厂产品,化学纯;聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10),无锡科技实验化工厂产品,化学纯.

1.2 复合乳液的制备

复合乳液的制备采用单体乳液滴加法^[5].反应在四口瓶中进行,采用重量分析法测

* 1997-09-29 收稿,1997-12-29 修稿;湖北省科委重点资助项目(基金号 971P0203)

定其转化率.聚合反应典型配方为:PHMS 25g、BA 25.6g、NMA 1.5g、引发剂 0.4g、乳化剂 3g、蒸馏水 100g.

1.3 复合乳液体系的聚合稳定性

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,称其重量为 W_1 ,用于聚合反应的单体及 PHMS 的总重量为 W_0 ,则聚合稳定性 $\sigma = W_1/W_0 \times 100\%$,此值越大表示越不稳定.

乳液的存放稳定性的考察是将乳液静置,观察其破乳分层及漂油情况.

1.4 IR 分析

在日本岛津 IR-440 型红外光谱仪上进行 IR 分析,KBr 压片.

1.5 复合乳液的粒度测试

乳液样品经稀释后在英国 Malvern 公司产 Autosizer Lo-C 型粒度测试仪上测定乳液的平均粒度.

用磷钨酸将乳液固定染色,在日本 TEM-100SX 透射电镜(TEM)上观察拍片.

1.6 复合乳液的粘度测试

复合乳液的粘度在上海天平仪器厂生产的 NDJ-1 型旋转式粘度计上测定.

1.7 胶膜的制备及性能

1.7.1 成膜性及膜的吸水率 将乳液浇铸到培养皿中,常温下自发干燥成膜;将胶膜放入四氢呋喃中,室温下 24h 后观察溶解性能.胶膜的吸水实验是将 1g 胶膜(W_1)放入 85℃ 水中浸泡 3min,取出后用吸水纸迅速吸干膜表面的水并称重(W_2),胶膜吸水率为: $(W_2 - W_1)/W_1 \times 100\%$.

1.7.2 热失重分析及膜的机械性能 胶膜热失重分析在日本岛津 DT-30B 热失重天平上进行,样品量为 6mg 左右,加热速度 20.0℃/min,流动氮气作介质.膜的机械性能在日本岛津 AG-10KNA 万能材料实验机上测试,测试温度为 $25 \pm 3^\circ\text{C}$,测拉伸强度时控制拉伸速度为 100mm/min.

2 结果与讨论

2.1 复合乳液结构分析

将复合乳液进行破乳分离,再在索氏提取器中用丙酮提取 48h,得 PHMS/BA/NMA 共聚物.将其进行 IR 分析,从图谱中可看到,除了 CH_3 - 的强吸收峰(3000cm^{-1} 、 1260cm^{-1})外,有明显的羰基吸收峰(1734cm^{-1}),而 Si-H 特征吸收峰(2100cm^{-1})明显减弱, $\text{C}=\text{C}$ 特征吸收峰(1640cm^{-1})基本消失.

聚合物 IR 图谱中 $\text{C}=\text{O}$ 峰的存在, Si-H 峰的减弱及 $\text{C}=\text{C}$ 的消失,证明 Si-H 与 $\text{C}=\text{C}$ 之间发生了硅氢加成反应.同时分析抽提在丙酮中的物质的 IR 图谱可知,该图谱是 PBA 的特征图谱(1734cm^{-1} 处强吸收),即反应产物中同时存在 PBA.这说明在该反应体系中,除硅氢加成反应外,同时有 BA 自聚反应存在,均聚与共聚反应共存,组成聚合物复合乳液.这也从胶膜性能中得到证实(见后 2.5).

另外,实验证实,聚硅氧烷与丙烯酸酯的共混乳液稳定性差,极易发生相分离,与文献报道一致^[8].而聚硅氧烷/丙烯酸酯共聚乳液由于分子之间形成化学键,乳液很稳定^[9],

本反应体系中,制得的乳液具有很好的聚合、存放稳定性及具有优良的离心、耐高低温、耐电解质及耐酸碱稳定性.这也为 PHMS/BA/NMA 乳液体系中共聚反应的发生提供有利证据.

由测定结果可知,在 PHMS/BA/NMA 复合乳液中,其反应的本质是 PHMS/BA/NMA 中的活泼氢对不饱和双键的自由基加成反应,此外,还有 BA、NMA 的均聚和共聚反应,或少量交联等副反应发生.

2.2 PHMS 用量对复合乳液的影响

保持其它条件不变,以 Si-H 上氢含量(mol)计算 PHMS 用量对复合乳液的影响,结果见表 1.

Table 1 Effect of PHMS amount on polymerization

Butyl acrylate(mol)	Hydrogen(mol)	Viscosity(mpa. s)	Particle size(nm)
1.000	0.375	7.5	157.2
1.000	0.450	9.8	163.3
1.000	0.500	11.2	175.8
1.000	0.550	12.5	183.0
1.000	0.625	14.0	242.1
1.000	0.750	19.5	263.0
1.000	0.875	21.2	318.4

从表 1 可知,当 PHMS 氢含量与 BA 单体的摩尔比在 0.375~0.875:1 之间时,均可制得稳定的呈兰色荧光乳液,但乳液的粘度和平均粒度随 PHMS 氢含量的增加而增加.

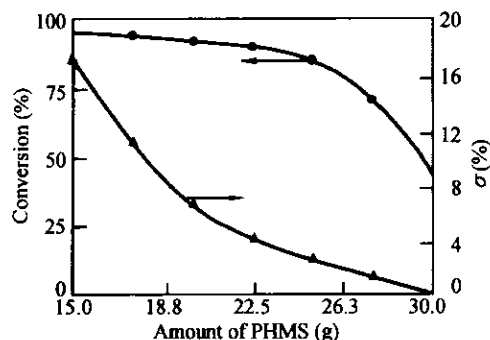


Fig. 1 Effect of PHMS amount on polymerization

这可能是因为随着 PHMS 含量的增加,不仅 Si-H 与 C=C 键之间的自由基加聚反应程度增加,PHMS 本体以及与聚合物和单体 NMA 之间的交联也有不同程度的增加,导致乳液的粘度和粒度增加.当 PHMS 氢含量与单体摩尔比在 0.500~0.75:1 时,可制得粘度和粒度适中、较理想的稳定乳液.从图 1 也可看出:反应体系的聚合稳定性在一定范围内随 PHMS 用量的增加而增大,转化率却随 PHMS 的增加而有所降低,这可能与 PHMS 本身的性能有关^[10],聚硅氧烷在水中乳化导

致水的表面张力降低,它在含水体系中形成一种表面溶液,起乳化剂的作用,从而增加体系的稳定性,因此也使单体得以很好的分散.同时由于粘度的增加、链的屏蔽作用增强在一定程度上降低了单体的聚合速率.

2.3 NMA 用量的影响

在聚合反应过程中保持其它条件不变,考察单体 NMA 用量对聚合反应的影响,结果见表 2.

Table 2 Effect of NMA amount on polymerization

Amount of NMA (g)	Conversion (%)	σ (%)	Storage stability	Viscosity (mpa.s)	Particle size (nm)
1.0	90.2	2.82	good	4.0	171.0
1.5	92.2	3.02	good	6.4	188.6
2.0	90.4	Large	A little precipitation	15.4	267.2
2.5	90.2	Very large	A little precipitation	263.0	542.3

当 NMA 用量从 1.0~2.5g 变化时,聚合反应速率变化不大,并且从表 2 可看出,反应转化率变化也不大,但乳液聚合稳定性下降,当 NMA 用量超过 2.5g 时,所得乳液为大量浆状物,内有颗粒.通过测定乳液的粘度和平均粒度可知,NMA 用量增加,乳液的粘度和平均粒度增大,当 NMA 用量过多时,其粘度和平均粒度急剧增加.这是因为,在该反应体系中,主要的反应单体是 PHMS 和 BA,也就是说,决定整个聚合反应速率快慢的是 PHMS 和 BA 的用量,NMA 对聚合反应有一定影响,由于用量很小(仅占单体总量的 2%~5%),因此,它对聚合反应速率和转化率不起决定性作用.但是,随着 NMA 含量增加,其活性基团—CH₂OH 数量也相应增加,使分子间发生交联和形成氢键的可能增大,因而其大分子链运动能力降低,结果导致体系的粘度和粒度增加.体系交联程度越大,氢键形成越多;这种倾向越明显.乳液的聚合稳定性也就越低.实验证明,当 NMA 用量在 1.5g 时,可得到转化率高、粒径适宜的稳定复合乳液.

2.4 引发剂用量的影响

乳胶粒的形态、尺寸和尺寸分布是聚合物乳液的重要参数,聚合物乳液的许多重要性质都与其有着密切的关系.

图 2(a、b、c、d)为引发剂浓度增加,乳液粒子的 TEM 照片.从图中我们看出:在一定引发剂浓度范围内,随引发剂浓度的增加,粒子尺寸是逐渐变小的,而超过一定值后,则迅速变大.这一结果也由粒度测试得到证实.([I] = 0.25g 时, ZAve(平均粒径) = 267.2nm; [I] = 0.3g 时, ZAve = 251.3nm, [I] = 0.4g 时, ZAve = 231nm; [I] = 0.6g 时, ZAve = 460.6nm).这是因为引发剂浓度较高时,诱导期短,反应速度快,乳胶粒数目多,故平均粒径小,而引发剂浓度低则反应缓慢,乳胶粒数目少,致使最终粒子尺寸增加^[11].当引发剂量太多时,早期成核多,导致凝聚增加,同时引发剂也起到电解质的作用,导致粒子粗化,

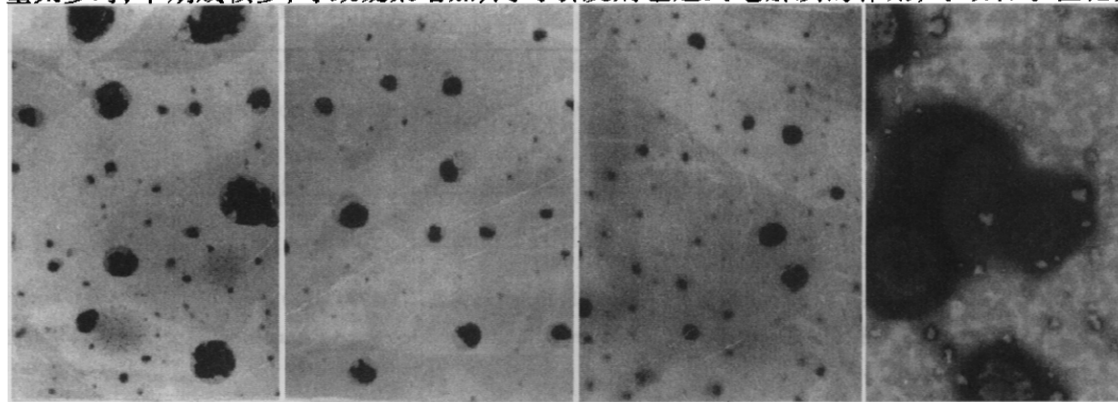


Fig. 2 (a、b、c、d)TEM graphs of PHMS/BA/NMA composite latexes

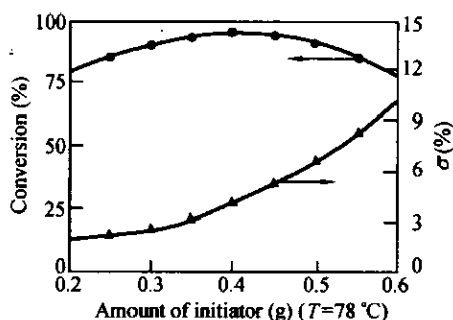


Fig. 3 Effect of initiator amount on polymerization

使乳液颗粒迅速增大。

乳液稳定性和反应转化率与引发剂的用量密切相关。由图 3 可知,少量的引发剂就可引发反应,随引发剂用量增加,转化率提高,但当其用量超过一定值后(0.5g),转化率反而降低,并且聚合稳定性随引发剂用量的增加而降低,产物中有大量颗粒出现,滤出液静置过夜又有沉积物出现。因此,从复合乳液的稳定性和乳胶粒尺寸等方面综合考虑,引发剂用量为 0.4g 左右为宜。

2.5 胶膜的性能

从表 3 可见,保持其它原料及反应条件不变,采用不同 PHMS 用量制得的 PHMS/BA/NMA 复合乳液,在室温下均具有良好的成膜性。所得胶膜在四氢呋喃中均不能完全溶解,说明在聚合反应和成膜过程中有一定程度的交联结构生成。PHMS 具有优良的耐水性能,所得胶膜的吸水率实验也表明,胶膜吸水性降低,耐水性提高,这与理论一致。当 PHMS 用量较高时,在胶膜表面有硅油析出。这是因为 PHMS 用量已超出单体摩尔比,过量的 PHMS 不能与产物充分地复合成膜,有机聚硅氧烷表面能低,表面张力小,易向表面迁移^[10],故在胶膜表面析出硅油。由于有机硅特征所致,使共聚胶膜的拉伸强度和断裂伸长率随 PHMS 用量增大有所降低;由于聚硅氧烷高温粘性系数小,胶膜热分解温度提高,使共聚胶膜热稳定性随 PHMS 用量增加而提高。

Table 3 Film forming properties of the composite latex

Amount of PHMS (g)	Solubility in THF	Water-absorption of latex film (%)	Film-forming property	Stress (MPa)	Strain (%)	Thermal decomposition temperature(℃)
15	Can't be dissolved completely	10.0	Transparent, soft	9.45	198	385.7
20	Ibid	4.5	Ibid	9.10	181	393.4
25	Ibid	2.5	Ibid	8.80	166	399.8
30	Ibid	2.5	Much PHMS the surface	8.45	150.2	406.2

REFERENCES

- 1 Naguchi T, Katoh T, Zhang W, et al. International Conference on Synthesis and Polymer Emulsion(Japan Kobe), 1993.19~22
- 2 Shimokawa W, Koshio T. Japan Patent, 227312.1991-10-08
- 3 Huang Guangsu(黄光速), Li Keyou(李克友). China Elastomerics(弹性体), 1994, 4(2):6~14
- 4 Huang Guangsu(黄光速), Li Keyou(李克友). Polymerical Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1995, 11(6):53~56
- 5 Kong Xiangzheng(孔祥正), Kan Chengyou(阚成友), Luo Dong(罗东), et al. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1995, 16(11):1810~1813

- 6 Kan Chengyou(邬成友), Yuan Qing(袁 青), Kong Xiangzheng(孔祥正). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1994, 17(6):370~376
- 7 Tang Zengrong(唐增荣). Chinese J Dyeing and Finishing(印染), 1993, 19(7):30~32
- 8 Richard J, Mignaud C, Sartre A, Polym Int, 1993, 31(4):357~375
- 9 Huang Guangsu(黄光速), Li Keyou(李克友). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1994, 17(5):288~291
- 10 Noll W. Chemistry and Technology of Silicones(硅烷化学与工艺学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1978. 544~546
- 11 Hu Jinsheng(胡金生), Emulsion Polymerization(乳液聚合). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1987. 158~160

STUDIES ON HYDROGEN-CONTAINING POLYMETHYLSILOXANE(PHMS) /BUTYL ACRYLATE(BA)/HYDROXYMETHYLACRYLAMIDE(NMA) COMPOSITE EMULSIONS

—THE EFFECT OF RAW MATERIALS PROPORTION ON EMULSION AND FILM

HUANG Shiqiang, PENG Hui, LI Shengbiao, ZHU Jie

(*Institute of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062*)

Abstract By grafting copolymerization of hydrogen-containing polymethylsiloxane(PHMS) and acrylic ester monomer, a new kind of hydrogen-containing polymethylsiloxane(PHMS)/butyl acrylate(BA)/hydroxymethyl amide(NMA) composite emulsion was prepared which possessed excellent properties of the components. The paper discussed the effect of PHMS, NMA and initiator amount on the conversion, the stability of polymerization, storage and viscosity of this composite emulsion. The particle size of latexes prepared by different reaction condition was measured by transmission electron microscope(TEM) and particle size measurer. The polymerization mechanism, the polymer molecule structure and the film forming properties of the latexes were also investigated. The results showed that the PHMS/BA/NMA copolymer was obtained by emulsion polymerization and the copolymerization between PHMS and BA, NMA and homopolymerization of BA were simultaneously existing in the systems. Stable PHMS/BA/NMA composite emulsion with moderate particle size, Viscosity and high conversion could be produced when the proportion of raw materials such as PHMS, NMA and initiator was suitable. The film made from this composite emulsion had good film forming properties and other excellent properties.

Key words Emulsion polymerization, PHMS, NMA, Composite latex, Film properties