

偶联剂对聚丙烯酸酯/SiO₂ 杂合乳液的作用机理

罗春晖, 瞿金清, 陈焕钦

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要:采用硅烷偶联剂对硅溶胶进行改性, 添加到聚丙烯酸酯乳液(PAE)中制备聚丙烯酸酯/SiO₂杂合乳液(SrPAE), 研究了硅烷偶联剂的种类和添加量对涂膜性能的影响。结果发现, 3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷(Z 6040)含有环氧基和甲氧基硅基团, 在成膜过程中能分别与 PAE 链段上羧基(-COO⁻)和硅溶胶的硅醇(Si-OH)反应, 形成 Si-O-Si 交联网络, 提高了 SrPAE 涂膜的交联密度; Z 6040 的合适添加量为硅溶胶质量的 4.0%; 纳米粒径分析表明, Z 6040 改性后的 SrPAE 平均粒径减小, 硅溶胶在 SrPAE 乳液中分散更均匀; 原子力显微镜(AFM)分析发现 SrPAE 涂层结构平整致密; 热重分析(TGA)曲线表明 SrPAE 涂膜热稳定性较 PAE 高。

关键词:聚丙烯酸酯/SiO₂杂合乳液; 硅溶胶; 偶联剂; 3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷

中图分类号: TQ314.269

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2010)10-0076-05

随着国家节能减排和环保法规的不断完善以及人们健康意识的加强, 环保型有机-无机复合涂料成为涂装市场新的增长点^[1]。

有机-无机复合涂料是将自然界广泛存在的廉价硅、钙等无机材料掺杂到有机聚合物中, 杂化形成环保与性能兼备的绿色化学材料。其显著特征是: 耐水和耐碱性好, 耐高低温和抗霉变, 不易被污染, 涂膜硬度高, 附着力强, 保色性佳和生产与施工安全, 可广泛用于基材的装饰和保护^[2,3]。目前, 有机-无机复合涂料的无机相来源主要是借助硅材料在成膜过程中易发生溶胶-凝胶化反应形成 Si-O-Si 网络实现。有机硅单体由于其结构的多样性, 易与聚丙烯酸酯单体发生接枝共聚, 一直是杂合乳液的研究热点^[4]。

本文以碱性硅溶胶作为无机硅来源, 采用偶联剂对硅溶胶进行改性后, 添加到 PAE 中制备出杂合乳液。该方法能有效提升 SrPAE 涂膜性能, 降低成本, 为有机-无机杂合乳液研究和实践提供依据。

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA)和甲基丙烯酸(MAA): 工业品, 日本旭化成化学公司; 壬基酚聚乙氧基醚(OP-10): 化学纯, 上海试剂一厂; 十

二烷基苯二苯醚二磺酸钠(Dow Fax 2A-1): 化学纯, Dow 化学公司; 十二烷基硫酸钠(SDS)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、N,N-二甲基乙醇胺(DMEA)和过硫酸钾(KPS): 化学纯, 广东西陇化工有限公司; 硅烷偶联剂: γ-氨丙基三乙氧基硅烷(Z-6011)、3-(甲基丙基酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(Z-6030)、3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷(Z-6040)、乙烯基三乙氧基硅烷(Z-6518)和乙烯基三甲氧基硅烷(Z-6300): 化学纯, Dow Corning 化学公司; 碱性硅溶胶(SiO₂含量>30.0%, 平均粒径为10 nm~16 nm, pH=9~10): 工业品, 东莞市惠和硅制品有限公司。

1.2 PAE 与 SrPAE 的合成

在装有温度计、冷凝管和搅拌桨的四口烧瓶中加入碱性硅溶胶适量, 控制水浴温度在 40 ℃左右添加硅溶胶质量 3.0%~5.0% 的硅烷偶联剂和微量催化剂, 恒温反应 24 h 后降温过滤。依据文献[5]合成 PAE, 将偶联改性过的硅溶胶在机械搅拌的条件下加入到 PAE 中分散 0.5 h 后制备 SrPAE。

1.3 分析与测试

涂膜的耐介质性能按文献[6]所述方法测定; 乳液储存稳定性按 HG3828-2006 进行测试; 涂膜硬度采用摆杆硬度计, 根据 GB/T1730-93 进行测试; 涂膜光

收稿日期: 2009-09-18

基金项目: 粤港关键领域重点突破项目招标课题(B10B2050260)

通讯联系人: 瞿金清, 主要从事精细化学品的合成与应用研究, E-mail: cejqqu@scut.edu.cn

泽采用 60° 角 WGG60-E4 光泽度计, 根据 HG3828-2006 进行测试; Si-PAE 的固化成膜过程采用美国 PERKIN ELMER 公司 Spectrum 2000 傅里叶红外光谱仪进行分析; Si-PAE 乳液粒径采用英国 Malvern 仪器有限公司的马尔文纳米粒度分析仪进行测试; 涂膜的热稳定性采用德国耐驰公司 NETZSCH STA 499C 热重分析仪(TGA) 测定; 涂层微观结构采用中科院本原纳米仪器公司原子力显微镜(AFM) 进行表征; 乳胶粒的微观形态采用日本 JEM-1010 透射电镜(AFM) 进行拍照。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂的选择

采用不同的硅烷偶联剂, 添加量为硅溶胶质量的 4.0%, 在 40 °C 的水浴条件下对碱性硅溶胶进行偶联改性, 反应时间为 24 h, 然后制备成 Si-PAE, 涂膜性能测试结果如 Tab. 1 所列。

Tab. 1 数据说明 Z-6040 改性的 Si-PAE 涂膜能获得最佳的物理和化学性能。如: 涂膜的耐介质性能 W_A , W_X , W_E 和 W_Y 分别为 14.3%, 6.9%, 38.7% 和 13.4%; 涂膜的交联密度达到 88.6%; 摆杆硬度和光泽分别为 0.82 和 95%。同时, 对比 Z-6518 和 Z-6300 还发现: 相对于甲氧基硅化合物, 含乙氧基硅键的偶联剂对无机硅的改性效果更佳。

Tab. 1 Effects of coupling agents categories on the properties of Si PAE films

Item	W_A (%)	W_X (%)	W_E (%)	W_Y (%)	Crosslinkage(%)	Hardness	Gloss(60°, %)
Z 6011	17.4	9.0	41.5	16.1	86.2	0.79	89
Z 6030	16.5	8.6	42.6	16.7	85.3	0.76	87
Z 6040	14.3	6.9	38.7	13.4	88.6	0.82	95
Z 6518	19.4	10.4	48.8	19.5	82.9	0.74	82
Z 6300	22.6	12.3	50.7	23.6	79.4	0.71	78

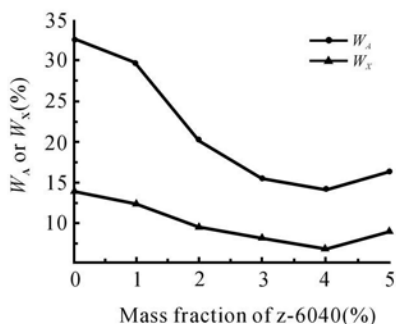


Fig. 1 Effect of Z-6040 contents on the water resistance of Si PAE films

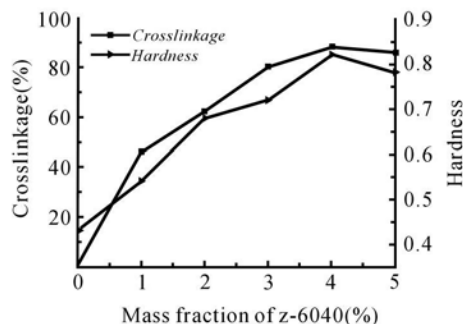


Fig. 2 Effect of Z-6040 contents on the crosslinkage and hardness of Si PAE films

2.2 偶联剂添加量对 Si-PAE 涂膜性能的影响

采用不同 Z-6040 添加量对碱性硅溶胶偶联改性, 然后在机械搅拌作用下添加到 PAE 乳液中制备 Si-PAE, 通过测试杂合乳液涂膜的综合性能确定合适的硅烷偶联剂添加量, 实验结果如 Fig. 1 和 Fig. 2 所示。

Fig. 1 曲线说明: 随着 Z-6040 添加量增加, 涂膜耐水性能先降低后增加, 当 Z-6040 的添加量为硅溶胶质量的 4.0% 时, Si-PAE 杂合乳液的涂膜耐水性能参数 W_A 和 W_X 分别为 14.3% 和 6.8%, 而 PAE 的 W_A 和 W_X 分别为 32.8% 和 14.1%, 说明经偶联改性的硅溶

胶添加到 PAE 中, 提高了其涂膜的耐水性能; Fig. 2 表明: Si-PAE 涂膜的交联密度与硬度也在 Z-6040 添加量为 4.0% 时达到最大值, 分别为 88.6% 和 0.82。但是, 继续增大 Z-6040 的添加量, 无论是涂膜的耐水性能还是涂膜的硬度都下降。

2.3 Si-PAE 杂合乳液的微观形态

Si-PAE 乳液的微观形态分别用纳米粒径分析仪和透射电镜进行测试表征, 测试结果如 Fig. 3~ Fig. 6 所示。

通过对比 Fig. 3 和 Fig. 4 发现: Si-PAE 杂合乳液

的平均粒径降低,分布变宽。Fig. 3 中 PAE 的平均粒径为 159 nm,多分散指数(PDI)为 0.003;而 Fig. 4 中 Si PAE 的平均粒径为 133 nm, PDI 为 0.005。由于硅溶胶的平均粒径为 10 nm~ 16 nm,当其分散到聚丙烯酸酯乳液中,导致了杂合乳液的平均粒径减小。

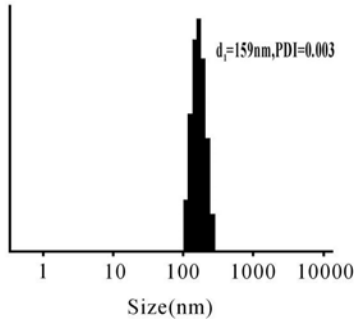


Fig 3 The average diameter of PAE particles

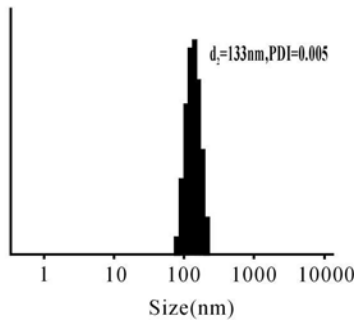


Fig. 4 The average diameter of Si PAE particles

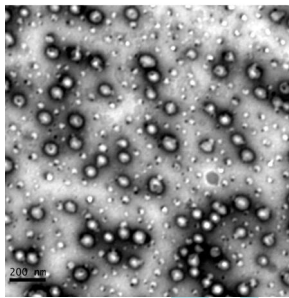


Fig. 5 The TEM image of Si PAE without Z 6040

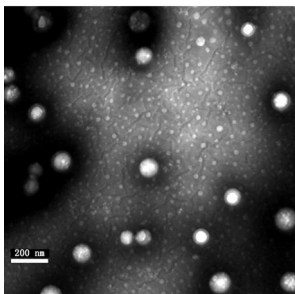


Fig. 6 The TEM image of Si PAE with Z 6040

Si PAE 杂合乳液的 TEM 图像, TEM 图表明 Z-6040 偶联改性的硅溶胶在 Si PAE 中的分散性要好于未偶联剂改性的 Si PAE。

2.4 Si PAE 杂合乳液的成膜过程

采用 Z-6040 对碱性硅溶胶进行偶联改性 24h,其主要化学反应如 Fig. 7 中(1)所示:偶联剂 Z-6040 上的甲氧基硅键(Si-OCH₃)与硅溶胶表层的硅醇键(-OH)发生水解缩合反应,将硅溶胶中的无机 SiO₂ 粒子接枝到偶联剂上;然后在机械搅拌作用下将偶联改性过的硅溶胶添加到 PAE 中,形成 Si PAE。Si PAE 涂膜在固化成膜过程中发生 Fig. 7 中(2)和(3)所示的化学反应,偶联剂中的环氧基团与聚合物链段上的羧基基团发生化学加成反应形成酯键,同时也进行硅溶胶的溶胶-凝胶化脱水缩聚,从而实现无机-有机两相间的偶联,提高涂膜的综合性能。

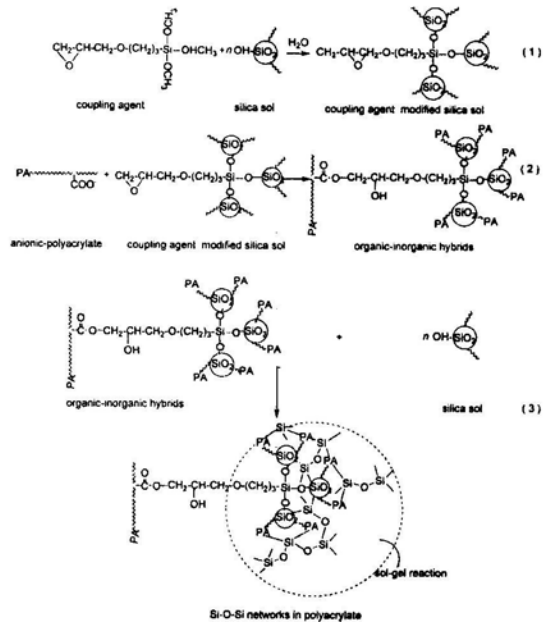


Fig 7 The film formation mechanics of the Si PAE

室温条件下,分别将 PAE 与 Z-6040 的混合乳液和干燥 7 d 的 Si PAE 涂膜进行傅里叶红外光谱表征,对比分析 Si PAE 的成膜机理,结果如 Fig. 8 中 A, B 所示。

Fig. 8 表明:与图 A 相比,图 B 在 990 cm⁻¹~ 1243 cm⁻¹区域和 805.07 cm⁻¹处的吸收强度加大,主要为 Si-O-Si 键的非对称伸缩振动和对称伸缩振动特征吸收峰;同时在 479 cm⁻¹处 Si-O-Si 的弯曲振动特征峰也相应加强,说明硅溶胶在成膜过程中发生了凝胶化反应生成 Si-O-Si 网络;图 B 中 912 cm⁻¹和 843 cm⁻¹处的环氧基团与甲氧基硅基团的特征峰也相应消失,说明硅烷偶联剂 Z-6040 分别与聚丙烯酸酯聚

Fig. 5 和 Fig. 6 分别为不含有和含有 Z-6040 的

合物链段和硅溶胶发生了接枝反应; 3444 cm⁻¹ 和 1741 cm⁻¹ 处分别是硅溶胶表层硅醇的 -OH 特征峰和丙烯酸酯以及环氧开环与羧基反应生成的酯基 -CO-R 的特征吸收峰。

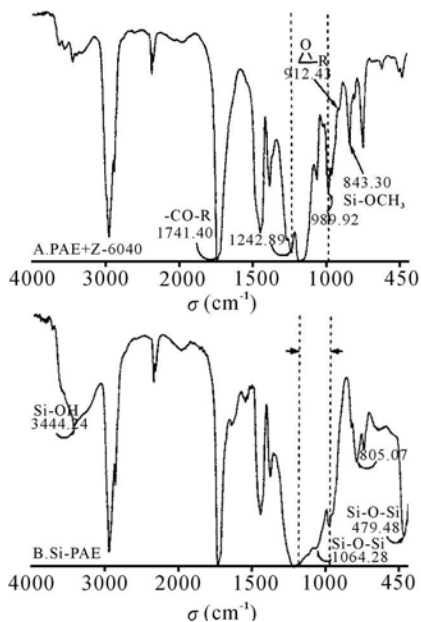


Fig 8 FTIR spectra of Si PAE films

2.5 Si PAE 涂膜的 TGA 与 AFM 分析

分别制备 Si PAE 与 PAE 的涂膜, 在室温条件下干燥 7 d, 按照实验检测方法对涂膜进行热失重分析, 结果如图 9 所示。

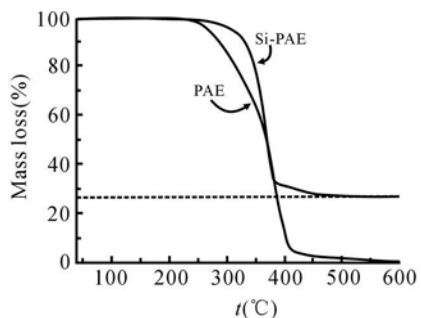


Fig 9 The TGA curves of p PAE and Si PAE films

Fig. 9 说明, Si PAE 涂膜中 SiO₂ 占到整个涂膜固体树脂含量的 27.0%; PAE 涂膜失重 5.0% 的降解温度为 270.8 °C, 而 Si PAE 相应的温度为 311.2 °C, 说明 Si PAE 涂膜热稳定性提高。

采用原子力显微镜 (AFM) 分别对不含有和含有 Z-6040 的 Si PAE 干膜进行表征, 结果如图 10 和 Fig. 11 所示。对比 Fig. 10 和 Fig. 11 发现: 含有 Z-6040 的 Si PAE 的涂膜表面更加平整和致密, 表面平均粗糙度为 55.9 nm, 远优于不含有 Z-6040 的 Si PAE

涂膜的 139.8 nm, 而且涂膜表面没有大量 SiO₂ 颗粒的堆积和聚并。其可能原因是: 硅溶胶经过合适的硅烷偶联剂改性后, 强化了无机硅在聚合物相的分散与交联, 使得 Si PAE 涂膜的表层结构平整度和均一性提高。

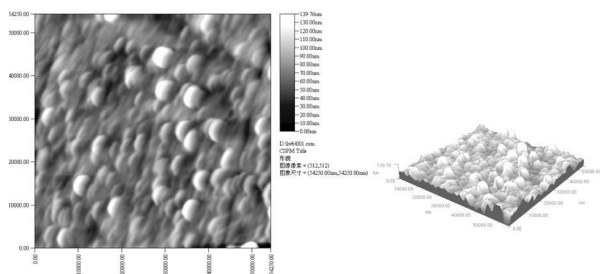


Fig. 10 The coat structures of Si PAE without Z 6040

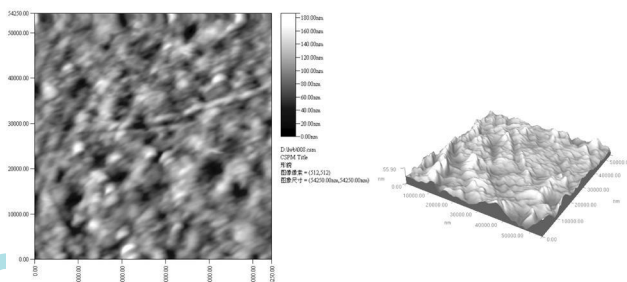


Fig. 11 The coat structures of Si PAE with Z 6040

2.6 综合性能

制备 PAE 和 Si PAE 的涂膜, 在室温条件下干燥 7 d, 测试乳液和涂膜的综合性能, 结果如图 2 所示。

Tab. 2 The property comparisons of the PAE and Si PAE films

Items	PAE	Si PAE
W _A (%)	32.8	14.3
W _X (%)	14.1	6.9
W _E (%)	soluble	38.7
W _Y (%)	soluble	13.4
Crosslinkage (%)		88.6
Hardness	0.43	0.82
Gloss(60°, %)	87	95
Silica content	0	27.0%

Tab. 2 说明 Si PAE 涂膜具有较大的交联密度、优异的耐水性和耐醇性, 同时涂膜的干燥速度快和硬度高, 可以广泛用作木器的封闭底漆和高光面漆, 也可用于乳胶漆和耐候性装修工程漆等领域; 同时大量无机材料的添加, 降低成本也节约资源。

3 结论

采用硅烷偶联剂对碱性硅溶胶进行偶联改性制备 Si-PAE, 研究发现:

(1) 偶联剂 Z-6040 是无机硅偶联改性 PAE 的合适偶联剂, 合理的添加量为硅溶胶质量的 4.0%。

(2) 纳米粒度分析和透射电镜测试发现: Si-PAE 杂合体的乳液平均粒径更小, 无机颗粒分散更均匀。

(3) 傅里叶红外光谱分析说明: Si-PAE 乳液在成膜过程中硅溶胶发生脱水缩聚反应形成大量的 Si-O-Si 交联网络。

(4) 原子力显微镜(AFM) 表征发现: 偶联改性 Si-PAE 涂膜的表层结构更加平整和致密。

参考文献:

- [1] ALAIN G, LANDFESTER K, SCHORK F, *et al.* Hybrid polymer latexes[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(12): 1439-1461.
- [2] LING Y Y, WEN B L. Environmental responses of nanostructured

polyaniline films based on polystyrene polyaniline core shell particles [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 115(1): 28-32.

- [3] 陆静娟, 郭兴忠, 杨辉. 有机/无机复合透明耐磨薄膜制备 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(1): 211-214.
- LU J J, GU O X Z, YANG H. Preparation of transparent abrasion resistant organic inorganic hybrid film [J]. *Polym. Mater. Sci. & Eng.*, 2006, 22(1): 211-214.
- [4] ZOU H, WU S S, SHEN J. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications [J]. *Chem. Rev.*, 2008, 108(9): 3893-3957.
- [5] SCHNEIDER M, GRAILLAT C, GUYOT A, *et al.* High solid content emulsion part II: preparation of seed latexes [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 84(10): 1897-1914.
- [6] 罗春晖, 瞿金清, 陈焕钦. 自交联封闭性乳液的合成与性能 [J]. *化工学报*, 2009, 60(7): 1823-1830.
- LUO C H, QU J Q, CHEN H Q. Synthesis and properties of ambient self crosslinkable polyacrylate latex with sealed function [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2009, 60(7): 1823-1830.

The Mechanism of Silane Coupling Agents on the Properties of Polyacrylate/SiO₂ Hybrid Emulsions

LUO Chunhui, QU Jinqing, CHEN Huanqin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: Polyacrylate/SiO₂ hybrid emulsions were prepared by polyacrylate emulsions (PAE) mixing with alkaline silica sol modified by coupling agents. The effects of silane coupling agent categories and contents on the properties of Si-PAE films were discussed. The results show that the 3-glycidxypropyl trimethoxy silane (Z-6040) with an epoxy group and a methoxysilane group can react with the carboxyl groups of PAE and the Si-OH groups on the surface of silica sol to form Si-O-Si crosslinking polymer nets during the film formation, therefore, increasing the crosslinking degree of Si-PAE films and the optimal content of Z-6040 is 4.0% of the silica sol mass. Nanogranularity analysis and TEM photos indicate that the Z-6040 decrease the average diameters of Si-PAE particles and drive the silica sol uniformly dispersed surround the PAE. AFM pictures disclose that Si-PAE films are flat and compact. Thermogravimetry analysis(TGA) curves show that Si-PAE films display much better thermal stability than that of PAE.

Keywords: polyacrylate/SiO₂ hybrid emulsions; silica sol; silane coupling agent; 3-glycidxypropyl trimethoxy silane