

乳液聚合法制备水分散有机硅聚合物

夏正斌^{*}, 张燕红, 涂伟萍

(华南理工大学化工学院, 广州 510640)

摘要:乳液聚合法是制备水性有机硅聚合物的最有效、最常用的方法。本文从乳液聚合所采用的有机硅单体或预聚物、乳液聚合工艺、乳液体系的稳定性等方面, 论述了采用乳液聚合法合成水性有机硅聚合物领域所面临的问题及所取得的研究进展。

关键词:水性有机硅聚合物; 乳液聚合; 水性涂料

前言

水性有机硅聚合物涂料是近几年发展起来的、最有发展前景的涂料品种之一^[1]。制备水性有机硅聚合物涂料的关键是制备水性有机硅聚合物。目前, 世界主要的有机硅材料生产商, 均对水性有机硅聚合物进行了深入的研究, 如世界最大的有机硅生产商美国道康宁公司(Dow Corning)生产的具有反应活性的有机硅中间体 QP8-5314 可以与丙烯酸类单体进行乳液共聚以增强聚合物的耐候性; 通用电气有机硅公司(GE)研制出了特别适用于高碱性基材的烷基烷氧基硅烷及烷基烷氧基硅氧烷的混合乳液 Silblock WA、有机硅树脂乳液 Silblock 3657 等, 均可与其他成膜物配合用于建筑涂料; 德国瓦克化学(Wacker)研制出了 BS 系列水性有机硅聚合物产品, 用其制得的 SREP 系列硅树脂乳胶涂料在建筑物外墙上已有使用 26 年涂膜仍完好的记录。在我国, 由于起步较晚及缺乏必要的有机硅单体等原材料, 使得在水性有机硅聚合物及其涂料领域的发展与国外相比有较大的差距, 但也有一些研究机构如华南理工大学、山东大学、晨光化工研究院、湖北大学等, 均在水性有机硅聚合物制备及应用方面进行了卓有成效的研究, 国内的一些企业如江阴国联化工有限公司、顺德巴德富实业有限公司、日出化工有限公司等, 均有性能较好的含硅聚合物乳液生产和销售。但是, 无论国内还是国外, 水性有机硅聚合物的应用还主要集中在建筑涂料及其他对性能要求不高的场合, 而在工业涂料(OEM 涂料)及特种涂料方面的应用还很少, 其主要原因还是在于其综合性能不够理想^[2]。

目前, 制备水性有机硅聚合物的方法有多种, 乳液聚合法是最常用的方法, 尤其是有机硅改性丙烯酸水性聚合物, 基本上都是通过乳液聚合法来实现的。本文拟从乳液聚合所采用的有机硅单体或预聚物、乳液聚合工艺、乳液体系的稳定性等方面, 论述采用乳液聚合法合成水性有机硅聚合物领域所取得的研究进展, 提出人们在该研究领域所存在的不足及面临的机遇。

1 有机硅单体及预聚物

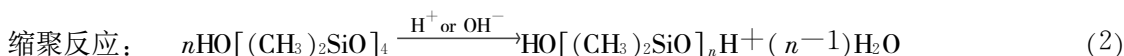
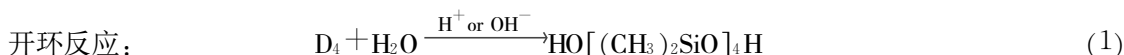
有机硅组分的种类和用量是影响乳液聚合过程及产物性能的重要因素之一。根据参与乳液聚

作者简介:夏正斌(1968—), 男, 湖北英山人, 博士, 讲师, 主要从事精细高分子聚合物的合成及其在涂料中的应用研究。

合的有机硅组分及其共聚合组分的不同,可将合成有机硅聚合物乳液的方法分为有机硅单体与乙烯基单体的共聚、有机硅预聚物与乙烯基单体的共聚、有机硅单体与乙烯基预聚物的共聚、有机硅预聚物与乙烯基预聚物之间的反应等多种形式^[3]。

1.1 有机硅单体及中间体

尽管有机硅品种繁多,但其起始生产原料仅限于为数不多的几种有机硅单体,且常见的有机硅单体如二甲基二氯硅烷、苯基氯硅烷、三甲基氯硅烷等含硅单体因极易水解而不能直接用于含硅聚合物的乳液合成。将有机硅单体通过水解(或醇解)以及裂解制得各种不同的有机硅中间体,包括六甲基二硅氧烷(MM)、六甲基环三硅氧烷(D₃)、八甲基环四硅氧烷(D₄)、二甲基环硅氧烷混合物(DMC)等线状或环状硅氧烷系列低聚物,然后再与烯烃单体进行乳液共聚,可制得含硅的聚合物乳液。其中,D₄是较常使用的有机硅化合物。使用八甲基环四硅氧烷制备硅氧烷乳液的具体反应如式(1)、(2)所示:



生成的端羟基硅氧烷预聚物含有活性基团,还可以进一步与含双键的封端剂反应来制备乙烯基封端的聚硅氧烷大分子,然后再将其与其他可共聚单体或预聚物进行乳液聚合,以制得有机硅改性的接枝共聚物。

夏宇正等^[4]以丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、D₄和适量γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷为原料,以过硫酸铵和十二烷基苯磺酸为复合引发催化剂,采用一步乳液聚合(即自由基共聚与缩聚反应同步进行),制成了具有核壳结构的丙烯酸酯(核)/硅氧烷(壳)共聚乳液。王国建^[5]用D₄和四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D₄^V)作为有机硅单体,在水介质中加入丙烯酸酯类单体及自由基引发剂,同时进行有机硅单体的开环聚合反应及其与丙烯酸单体的乳液聚合反应,形成具有微交联结构的弹性乳液,非常适用于制备外墙涂料及防水涂料。Wu等^[6]采用D₄、苯乙烯和丙烯酸丁酯为原材料,以过硫酸钾为引发剂,以烯丙基三甲氧基硅烷为交联剂,通过乳液共聚法,制得了有机硅改性的苯丙乳液。此乳液具有互穿聚合物网络结构,因而具有极佳的稳定性,用其可制得高光泽的涂布纸涂料。

罗正鸿等^[7,8]从质量作用原理出发,通过实验方法研究了D₄与氨取代有机硅单体的共聚反应动力学规律,提出了共聚机理,推导了动力学模型,并分别通过对各影响因素的单因素实验和多因素相互作用实验对模型进行了进一步的考核,确定了模型参数。这些研究有助于人们了解聚合过程、进而控制聚合过程以获得所需要的含硅聚合物。

1.2 乙烯基硅烷偶联剂

含乙烯基的硅烷偶联剂也是乳液共聚法制备含硅聚合物乳液的主要单体之一,它可与其他多种可共聚单体或聚合物进行乳液共聚,制备水性有机硅聚合物。作为世界上最大的硅烷偶联剂生产厂家,美国康普顿公司(Crompton)拥有多种性能不同的乙烯基硅烷偶联剂(较常用于乳液聚合的品种如表1所示),它们均可通过乳液聚合与丙烯酸单体共聚,制备水性有机硅聚合物,其基本反应如下所示:

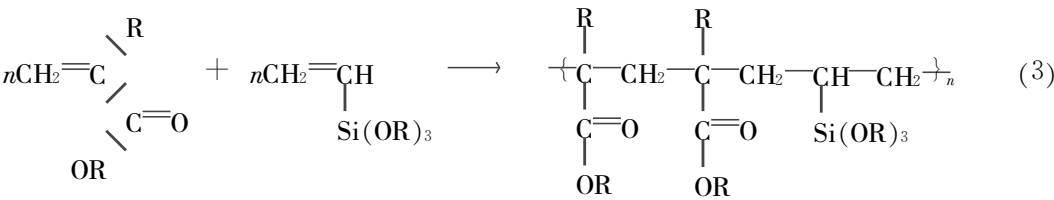


表 1 常见的乙烯基硅烷偶联剂单体

名 称	美国 Crompton 公司产品名称	结 构	分子量	沸点/℃
乙烯基三甲氧基硅烷	Silquest A-171	CH ₂ =CH—Si(OCH ₃) ₃	148.2	122
乙烯基三乙氧基硅烷	Silquest A-151	CH ₂ =CH—Si(OCH ₂ CH ₃) ₃	190.4	160
乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷	Silquest A-172	CH ₂ =CH—Si(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₃	280.4	285
乙烯基三异丙氧基硅烷	CoatOsil 1706	CH ₂ =CH—SiCH ₃ (OCH ₃) ₂	232.4	150
γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	Silquest A-174	CH ₂ =C(CH ₃)CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	248.4	255

试验表明,只要加入总投料量 1%~3% 的乙烯基硅烷偶联剂,就可明显提高聚合物的强度、绝缘性、抗水性、抗盐雾性及耐候性^[9]。李耀伟等^[10]对硅烷偶联剂改性醋丙乳液的方法进行了研究,制得了高性能的有机硅聚合物涂料。如果在有机硅改性丙烯酸聚合物中引入含氟聚合物,则无疑会得到综合性能更佳的水性聚合物。Wada 等^[11]采用硅烷偶联剂与含氟烯烃等进行乳液聚合,制备了一种含有有机硅化合物和含氟树脂的水分散体组合物,用此聚合物可制得储存稳定性和机械稳定性优良的单组分水性涂料,可为多孔性材料和建筑基材提供防水、耐候性好及装饰性优良的涂层。

1.3 含不饱和键的有机硅氧烷预聚物

可与烯烃单体共聚的单体也可包括含有不饱和键的有机硅氧烷预聚体(或有机硅氧烷大分子),经乳液聚合,制得以丙烯酸大分子为主链、侧链为带有烷氧基或羟基的硅烷的含硅聚合物乳液。

Cavivenc 等^[12]先采用含有缩水甘油醚官能团的不饱和有机聚硅氧烷,与丙烯酸在甲苯溶液中进行缩聚反应,直到环氧乙烷官能团的转化率达 90% 以上为止;然后加入甲基丙烯酸类单体、乳化剂、去离子水等进行预乳化,接着加入引发剂进行自由基乳液聚合,制得了储存稳定性好的、具有反应活性的接枝型有机硅改性聚合物。以此聚合物乳液为基础,可制得高性能的防粘涂料或其他涂料。

孙中新等^[13]先将带有烷氧基的有机硅烷经水解、缩聚制成带有羟基的聚硅氧烷,然后与(甲基)丙烯酸进行酯化反应,生成(甲基)丙烯酸硅酯;再在过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈等引发剂存在下,与(甲基)丙烯酸酯类进行自由基乳液共聚。由此制得的树脂具有优异的耐候性,非常适合于制成外墙涂料。

活性含氢硅油、甲基羟基硅油等也可作为乳液共聚的有机硅组分。四川省建材工业科学研究院通过预乳化工工艺,采用活性硅油与丙烯酸酯类单体进行乳液共聚,得到有机硅改性丙烯酸乳液^[14],用该乳液配制的涂料涂层耐沾污性好,综合性能优异。湖北大学采用水溶性引发剂,以含氢硅油与丙烯酸丁酯为原料,通过乳液聚合方法合成了性能优异的有机硅/丙烯酸酯乳液,该乳液具

有很好的耐候性和耐沾污性^[15]。

分子结构较小的丙烯酸酯类单体与含乙烯基的有机硅氧烷预聚物聚合,反应较易进行,使用较少的有机硅氧烷预聚物就可以达到改性要求。此外,由于采用了大分子聚合技术而使得含硅支链在共聚物中的分布较之常规的接枝共聚物分布更均匀,所以此法易于控制接枝链的数量和长度。但由于有机硅化合物大分子的空间位阻作用,必将影响有机硅在共聚物上的接枝率,这在一定程度上会降低有机硅的改性作用。

2 乳液聚合工艺

含硅聚合物乳液一般是通过常规乳液聚合方式来制备的。Cheng 等^[16]对苯乙烯-丙烯酸丁酯-有机硅乳液共聚物的制备及性能进行了详细的研究。结果表明,只有采用半连续进料法,才能获得溶胶颗粒尺寸分布窄、单体转化率高、稳定性好的共聚物乳液;有机硅用量对乳液聚合过程及乳液聚合物的性能均有明显的影响。当有机硅树脂含量小于 25%时(重量百分数),共聚反应易于进行且所得乳液稳定;随着有机硅用量的增加,单体转化率、乳液稳定性、聚合物膜的硬度和拉伸强度均降低,而膜的耐水性和抗冲击性增加。郭明等^[17]研究了聚合工艺对聚合稳定性、乳液粒径分布和产物性能的影响。结果表明,采用部分预乳化单体滴加法和部分纯单体滴加法两种工艺,均能得到单峰窄分布的共聚乳液,并能有效地将含氢聚硅氧烷引入了到共聚物大分子中。陈学琴等^[18]在制备胶乳型互穿聚合物网络聚二甲基硅氧烷/聚丙烯酸丁酯(LIPN PDMS/PBA)时对两步法进行了研究,并制得了性能优良的、稳定性好的共聚物乳液。

对于已合成的含硅聚合物乳液,如果要进一步改善该聚合物的性能,可通过种子乳液聚合方法,来合成具有核壳结构或互穿网络结构的含硅聚合物乳液。种子聚合的方法有一次投料法、分批投料法及连续投料法。在一定时间内连续不间断地加入所有单体的连续投料法最为常见,如刘德峰^[19]以丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸乙酯(EA)、含氢聚甲基硅氧烷(PHMS)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯腈(AN)为主单体,丙烯酸(AA)等为功能单体, *N*-羟甲基丙烯酰胺(NMA)等为交联剂,采用种子乳液共聚法制备了性能优良的自交联织物涂层剂。刘敬芹等^[20]采用过氧化-还原混合引发体系,使有机硅单体与丙烯酸酯类单体在种子乳液中进行自由基聚合反应,制得了综合性能良好的涂料乳液。

通过乳液聚合所制得的水性有机硅聚合物一般都是接枝型的,其主链主要由线性的碳-碳键骨架构成,有机硅基团及其他基团则作为支链,按一定的顺序和规律接枝在主链上。从分子设计角度讲,有机硅支链分子应该有适当的链长,这样在改性树脂的成膜过程中,有机硅支链就不会被丙烯酸树脂分子“包埋”,而是伸展、迁移到漆膜表面,形成有机硅分子膜。控制水性有机硅聚合物的结构及制备工艺,使聚合物中的含硅链节在涂料成膜时能够定向排列在涂膜的表面,获得具有梯度结构或多层结构的涂膜,这不仅能够减少有机硅的用量、降低成本,而且能够获得高质量的涂膜。这是一个重要的、有待于深入研究的课题。

3 有机硅聚合物乳液体系的稳定性

有机硅聚合物乳液的稳定性不仅与体系中的表面活性剂种类及用量、双电层结构、聚合物的表面形态及亲水性等一般性因素有关,而且与聚合物链中的有机硅单元的水解及缩聚反应密切相关。如果聚合过程中有机硅氧烷的水解和缩聚速率过大,会使得乳胶粒粒径增大,甚至凝胶。

实际上,通过乳液聚合所得到的产物并不一定都是有机硅为支链、碳—碳键骨架为主链的接枝型水性有机硅聚合物。有机硅改性丙烯酸乳液聚合过程是一个很复杂的过程,其不仅包括丙烯酸类单体的均聚(或共聚)反应、有机硅氧烷的均聚(或共聚)反应、有机硅氧烷与丙烯酸酯类单体之间的共聚反应,还包括硅氧烷中的烷氧基水解生成硅醇、硅醇发生缩合并生成缩合物的缩聚反应。乳液最终将是由丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸和有机硅氧烷的共聚物、硅氧烷的均聚物、硅氧烷的水解缩合物组成的混合物。使用有机硅氧烷单体与其他乙烯基单体进行乳液共聚的难点在于有机硅氧烷在水中极易发生水解和缩聚,如果不能合理的控制就会导致聚合过程中发生凝胶现象。Chen等^[21]对含硅氧烷的水性涂料体系中控制储存期、固化度及涂料性能的各种因素进行了研究,认为烷氧基硅烷在水性涂料体系中应用的主要障碍之一就是其不稳定。

为了解决这个问题,有必要对硅烷水解及缩合的化学机理进行基础性研究,揭示影响反应程度的各种因素。美国明尼苏达大学(University of Minnesota)的Sefcik等^[22]采用²⁹Si NMR对三甲基硅烷醇在酸性和碱性的乙醇/水溶液中的酯化、缩聚、脱氢平衡特性进行了详细的研究。Bourne等^[23]从本质上详细描述了制备硅烷共聚单体重量大于5%的乳胶的一些方法,讨论了硅烷的结构、表面活性剂的类型及pH值对稳定性的影响,并指出在一些情况下用双效硅烷 $[R-Si(CH_3)(OR)_2]$ 可得到较稳定的乳液体系。Witco公司的Chen^[24]采用水解速度较慢的受阻乙烯基硅氧烷与丙烯酸酯进行乳液聚合,并利用动态力学分析其交联度和涂膜性能,结果表明阻碍性乙烯基硅氧烷能强烈地降低硅烷的水解率直至不发生水解。这些研究为人们理解和控制有机硅氧烷在水中的水解和缩聚提供了基础的信息和依据。此外,使用含异丙氧基的阻碍性有机硅氧烷也会降低硅烷的水解和缩聚反应速率,因此使用活性小的、含阻碍性的有机硅氧烷是降低其水解和缩聚反应速率、提高乳液聚合稳定性和贮存稳定性的有效方法。

最近,Akiyama等^[25]先将硅氧烷单体制成含有双键的部分缩聚的低聚物,然后加入水解抑制剂及可共聚的丙烯酸类单体,进行乳液共聚聚合,制得储存稳定性好的含硅聚合物乳液,可广泛用于建筑涂料和纸张涂料,其具有优良的耐候性、耐水性和抗污性。刘敬芹等^[20]在制备有机硅-丙烯酸酯共聚物时,采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)和差示扫描量热法(DSC)对反应过程及产物进行了研究。结果表明,在合适的配方及工艺条件下,有机硅单体在反应过程中没有发生自聚、水解和缩聚等现象。乳化剂是乳液聚合不可或缺的助剂,其对聚合物乳液的稳定性有重要的影响。陈学琴等^[18]的研究表明,在乳液聚合过程中,适时补加适量乳化剂,是改善乳液有机硅-丙烯酸共聚物的稳定性及乳胶粒的形态和尺寸的有效方法。张心亚等^[26]详细地讨论了乳化剂的类型、用量及加入方式等对丙烯酸酯类聚合物乳液的化学稳定性、机械稳定性及贮存稳定性的影响。

4 结论

(1)将有机硅组分与(甲基)丙烯酸酯类单体或其他乙烯基单体进行乳液共聚,是制备含硅聚合物乳液最常用的方法。根据实际需要,选择合适的饱和烯烃单体及有机硅单体或预聚物,严格控制合成工艺,可获得结构可控的、性能符合需要的有机硅聚合物乳液。成功的关键在于理解所涉及单体的功能及其相互作用,并控制其聚合工艺,以获得预期的性能。

(2)有机硅聚合物乳液的稳定性不仅与体系中的表面活性剂种类及用量、双电层结构、聚合物的表面形态及亲水性等一般性因素有关,而且与聚合物链中的有机硅单元的水解及缩聚反应密切相关。如何控制有机硅氧烷在水中的水解和缩聚反应速率,是合成稳定性好的有机硅聚合物乳液

的关键因素之一。

参考文献:

- [1] Bertelsen C M, Boerio F J. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 41(4): 239.
- [2] 龚兴宇, 解云川, 张乾, 等. *涂料工业*, 2002, 32(5): 6.
- [3] 王智和, 丁鹤雁, 任静. *有机硅材料*, 2001, 15(4): 29.
- [4] 夏宇正, 陈榕. *有机硅材料*, 2002, 16(1): 8.
- [5] 王国建. *化学建材*, 2000, 16(6): 31.
- [6] Wu yumin, Duan H, Yu Y, Zhang C. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(2): 333.
- [7] 罗正鸿, 詹晓力. *化学反应工程与工艺*, 2002, 18(1): 58.
- [8] 罗正鸿, 詹晓力. *化学反应工程与工艺*, 2002, 18(1): 66.
- [9] 白世义, 张震, 杜丽萍, 李荧. *有机硅材料*, 2000, 14(2): 23.
- [10] 李耀伟, 张冬好, 等. *现代涂料与涂装*, 2002, (2): 27.
- [11] Wada S, Imoto K, Honda K. *US*, 6, 410, 626, 2002.
- [12] Cavivenc E, Richard J. *US*, 5, 618, 879, 1997.
- [13] 孙中新, 杨慕杰, 丁文光, 等. CN1221756A, 1999.
- [14] 王忠义, 曾凡星, 秦刚. *化学建材*, 1998, 14(2): 20.
- [15] 黄世强, 李盛彪, 彭慧, 等. *应用化学*, 1998, 15(5): 24.
- [16] Cheng Y K, De S L, Xiang Z K, Xiao L Z. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82(13): 3194.
- [17] 郭明, 孙建中, 等. *高校化学工程学报*, 2002, 16(2): 180.
- [18] 陈学琴, 程时远. *有机硅材料*, 2002, 16(1): 5.
- [19] 刘德峥. *精细石油化工*, 2002, (1): 48.
- [20] 刘敬芹, 张力, 等. *应用化学*, 2002, 19(6): 569.
- [21] Chen M J, Randatt P E, Cai W. *ECJ European Coatings Journal*, 1998, 7—8: 532.
- [22] Sefcik J, Rankin S E, Kirchner S J, McCormick A V. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 258 (1): 187.
- [23] Bourne T R, Bufkin B G, Wildman G C, Grawe J R. *Journal of Coatings Technology*, 1982, 54 (684): 69.
- [24] Chen M J, Osterholtz F D, Pohl E R, et al. *Journal of Coating Technology*, 1997, 69(870): 43.
- [25] Akiyama M, Ogawa T, Kitagawa A, Kyogoku M. *US*, 6, 329, 461, 2001.
- [26] 张心亚, 涂伟萍, 陈焕钦. *粘接*, 2002, 23(3): 16.

Preparation of Waterborne Organosilicone Polymer Dispersions by Emulsion Polymerization

XIA Zheng-bin, ZHANG Yan-hong, TU Wei-ping

(*Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640*)

Abstract: Emulsion polymerization is the most common and useful method for preparing waterborne organosilicone polymers. In this paper, the silicone monomers or silicone-containing pre-polymers used in emulsion polymerization, the polymerization process and the stability of emulsion systems are all reviewed. The challenges in the synthesis of waterborne organosilicone polymers by emulsion polymerizing method are put forward, and the progress having made in this field are also discussed.

Key words: Waterborne organosilicone polymers; Emulsion polymerization; Waterborne coatings