

含氟丙烯酸酯三元共聚物乳液的研究*

程时远 陈艳军 王康丽

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

摘 要 以丙烯酸全氟烷基酯(Zonyl TM)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)为原料,在阴离子乳化体系中制备了含氟丙烯酸三元共聚物乳液.研究了聚合反应动力学、转化率的各种影响因素,得出了聚合速率方程,并得出反应的表现活化能(E_a)为 50.758 kJ/mol.考察了乳液的稀释稳定性、贮存稳定性、离心稳定性、耐热、耐寒稳定性,及乳胶膜的吸水性和耐溶剂性.并用 Wilhelmy 方法测定了乳胶膜与水的接触角,结果表明乳胶膜对水的抗浸润力大大提高.

关键词 含氟丙烯酸酯,三元共聚物,乳液聚合

氟是迄今所知的电负性最大的元素,它的原子半径仅比氢原子稍大.氟原子与碳原子形成的 F—C 键十分稳定,且氟原子在碳骨架外层的排列十分紧密,可以保护主链和内部分子免受紫外线和化学物品的危害,故氟碳化合物表现出卓越的稳定性、耐候性、耐腐蚀性、抗氧化性等性能,因此含氟材料已在许多行业中得到广泛应用^[1-3].近年来,含氟聚合物乳液由于无环境污染,其聚合物又具有优异的耐候性、化学稳定性、耐水、耐油性、自清洁性等卓越的性能,引起了国内外学者的极大兴趣和广泛的关注^[4,5],并在诸多领域,如涂料行业、织物整理和皮革涂饰等领域得到广泛的应用.

目前,所合成的含氟聚合物乳液主要是将氟单体和乙烯基类单体通过乳液共聚制得^[6],含氟丙烯酸酯聚合物乳液是其中重要的一类.由于氟原子核对电子及成键电子云的束缚作用较强, C—F 键的可极化性低,含有 C—F 键的聚合物分子间作用力较低^[7],因而含氟丙烯酸酯聚合物乳胶膜不但保持了丙烯酸酯乳胶膜原来的特性,还具有特异的表面性能(拒水、拒油性、抗沾污性)和优异的光学、电学性能(低折射率、低介电常数和高绝缘性).因此,含氟丙烯酸酯聚合物乳液在纺织、皮革、光通讯等领域具有很好的应用前景.

本工作中,以甲基丙烯酸全氟烷基酯(Zonyl TM)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)为原料,在阴离子乳化体系中制备了含氟丙烯酸三元共聚物乳液.研究了聚合反应动力学、转化率

的各种影响因素,得出了聚合速率方程和表现活化能.考察了乳液的稀释稳定性、贮存稳定性、离心稳定性、耐热、耐寒稳定性,及乳胶膜的吸水性和耐溶剂性,并用 Wilhelmy 方法^[8]测定了乳胶膜对水的接触角.

1 实验部分

1.1 原料及其预处理

甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯均为化学纯,用 5% 的 NaOH 洗涤至水层(下层)由红色变为无色,再用蒸馏水洗涤至 pH = 7,存放于棕色瓶中备用.氟单体为 Zonyl TM fluoromonomer $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ($n = 6 \sim 8$), Du Pont 公司产,贮藏于冰箱中备用.

引发剂过硫酸铵(APS)为分析纯.乳化剂(SDS)配制 0.1000 g/mL, 100 mL 备用.水为去离子水.

1.2 一次投料法制备含氟丙烯酸酯三元共聚物乳液

在装有电动搅拌器、冷凝管、 N_2 导入管及温度计的 500 mL 四颈反应烧瓶中,加入 1.8 g 氟单体、9.0 mL MMA、14.0 mL BA、8 mL SDS 溶液和 50 mL 水,通入 N_2 保护,水浴升温至 50℃,快速搅拌,预乳化 30 min,加入 APS,升温至 65℃ 以上引发,待自升温过程结束后,于 70℃ 左右保温反应 4 h 以上,待反应完全后,自然降温至 60℃ 以下,加入 NaHCO_3 调节 pH 值至中性,继续冷却至 45℃ 以

* 2001-09-21 收稿,2001-11-23 修稿

下,停止搅拌,将乳液倒出存放,并在培养皿中自然成膜.收集反应中产生的固体,烘干称重.

1.3 转化率的测定

以2%的对苯二酚水溶液为阻聚剂,用滴管

$$\text{转化率} \% = \frac{\frac{\text{烘干后的重量} - \text{瓶重}}{\text{乳液量}} \times \text{投料总量} - \text{投料中不挥发物重}}{\text{投入的单体总重量}} \times 100\%$$

1.4 聚合速率(R_p)计算

在乳液聚合的恒速阶段(Ⅱ)时,胶束消失,乳胶粒数恒定,故聚合速率不变,因此聚合速率按参考文献[9]所述的方法进行计算:用线性回归的方法分别求出时间-转化率曲线恒速阶段(Ⅱ)曲线的斜率(dc/dt),然后通过下式求出这一阶段的聚合速率 R_p ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); $R_p = [M_0] \cdot dc/dt$, 式中 $[M_0]$ = 单体量(mol)/配方中水的体积(L).

1.5 聚合物乳液的稳定性能表征

1.5.1 稀释稳定性 取约2.0 mL乳液样品稀释至20.0 mL,密封于长形试管中放置72 h,观察分层情况.

1.5.2 乳液的耐热耐寒性 在带磨口塞的试管中加入10 mL乳液样品,盖紧瓶塞后放入恒温箱中调节温度60℃左右,恒温48 h,通过观察乳液的稳定情况来测定乳液的耐热稳定性.

乳液的耐寒性是将乳液放入冰箱中,调节温度在-5℃左右,恒温48 h,观察乳液的稳定情况.

1.5.3 离心稳定性 在1 mL离心管中注入乳液样品,放入80-1型离心机(上海手术器械厂)中以12 000 r/min旋转,观察15、45、120 min时乳液有无破乳、分层.沉降程度用下式表示:

$$\text{沉降率}(\%) = \frac{\text{沉降物重}}{\text{样品重}} \times 100\%.$$

1.5.4 贮藏稳定性 将乳液在室温下密封保存,每隔一段时间观察乳液是否沉淀,以出现沉淀的时间表示,析出沉淀所用的时间越长,其稳定性越好.

1.6 乳胶膜的性能表征

1.6.1 吸水率 准确称取一定量的胶膜(W_0),在室温下置于去离子水中浸泡72 h后取出,迅速用滤纸吸干表面的水,称其重量为 W_1 ,胶膜的吸水率按下式计算:

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\%.$$

1.6.2 耐溶剂性 将已知重量为 W_0 的胶膜

吸取1 g以上的乳液,加到25 mm × 25 mm已称重的称量瓶中,用重量法测反应转化率,按下式计算:

置于分别装有甲苯、THF、甲醇、乙醇的带塞小瓶中放置48 h,观察膜的状况.

1.6.3 对水的接触角 用Kruss K12型动态表面能分析仪器中板法测乳胶膜对水的接触角.将乳胶膜剪成长方形样片置于夹套中,先以正己烷为溶剂测出其润湿周长,然后再以水为溶剂测出其对水的接触角.

2 结果与讨论

2.1 聚合反应动力学

2.1.1 乳化剂用量的影响 由图1可知,随着乳化剂用量从1 wt%增加到6 wt%时,转化率逐渐升高,引发时间缩短.原因在于随乳化剂用量增多,形成增溶胶束粒子数目增多,单体进行聚合反应的场所增多,反应转化率升高.对图1的恒速阶段线性回归,得到不同乳化剂用量下的聚合反应速率 R_p ,线性相关系数均在0.9700以上.以 $\ln R_p$ 的 $\ln[\text{SDS}]$ 作图,得图2,对5个点进行线性回归,求得直线的斜率为0.28,其相关系数为0.9912,据此得出 $R_p \propto [\text{SDS}]^{0.28}$.在乳化剂用量为1 wt%时,从图1看出在相同条件下诱导期特别长,转化率较低,而且在聚合时有凝聚物产生,这是因为乳化剂用量太小,难以达到维持聚合反应稳定进行所需的用量所至.

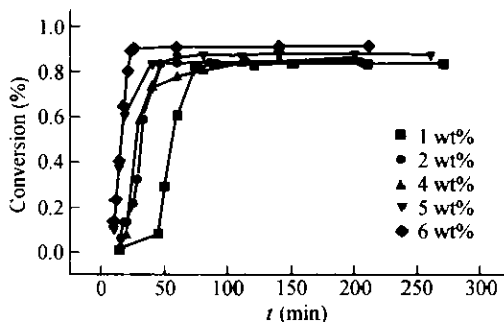


Fig. 1 Effects of the amount of SDS on conversion

2.1.2 引发剂用量的影响 由图3可知,随着

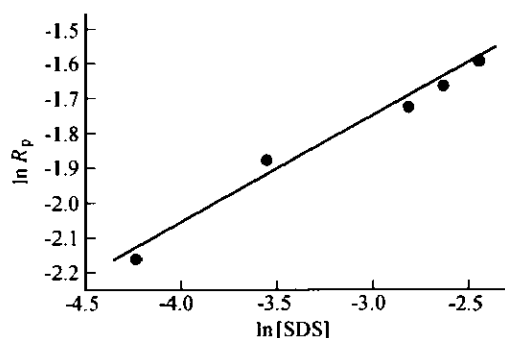
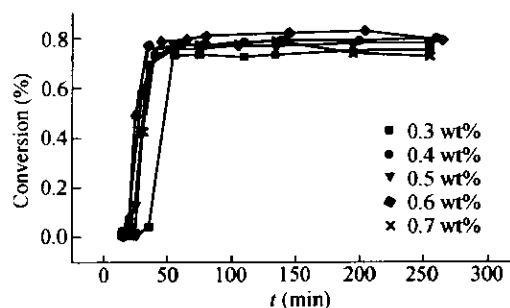
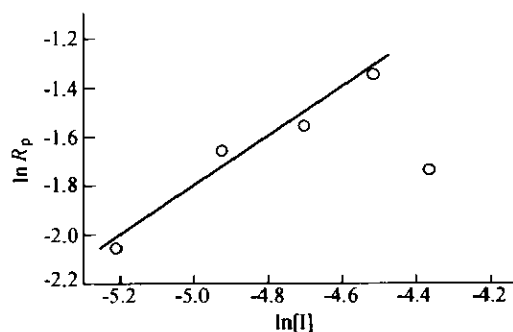
Fig. 2 $\ln R_p$ versus $\ln[\text{SDS}]$ 

Fig. 3 Effects of the amount of APS on conversion

引发剂用量的增加,转化率提高。 $\ln R_p$ 与 $\ln[I]$ 的关系如图 4 所示.对图 4 中的点进行线性回归,求得直线的斜率为 0.98,线性相关系数为 0.98,因此 $R_p \propto [I]^{0.98}$.

Fig. 4 $\ln R_p$ versus $\ln[I]$

引发剂在聚合过程中的作用主要有两个:一是热分解产生自由基引发聚合;二是起电解质的作用.因此引发剂用量提高时,生成的能引发单体的活性中心增多,转化率提高.但由于引发剂分解是放热反应,过量的引发剂会使体系温度波动较大,导致乳液稳定性下降,不利于反应.结合图 3、图 4 可知,当引发剂用量达到 0.7 wt% 时已不适合本体系了,而且在实际聚合中该条件下产生的

凝胶较多,约 1.6 g(总单体量为 21.9 g).

2.1.3 氟单体用量的影响 从图 5 可知,随着氟单体含量的提高,反应的最终转化率变化不大.这是由于氟单体含量的变化仅限于侧基的变化,而活性基团不变,且实验中氟的用量较少,所以对转化率影响不大.图 6 是 $\ln R_p$ 与 $\ln[F]$ 的关系图,其中 $[F]$ 表示氟单体的浓度(mol/L).从图 6 发现在 $[F]$ 为 4 wt% 时有一个转折点.当 $[F] \leq 4$ wt% 时,线性回归得到的直线斜率为 -0.61,相关系数为 0.9998,则 $R_p \propto [F]^{-0.61}$;当 $[F] \geq 4$ wt% 时,线性回归得到的直线斜率为 0.81,相关系数为 0.9991,则 $R_p \propto [F]^{0.81}$.

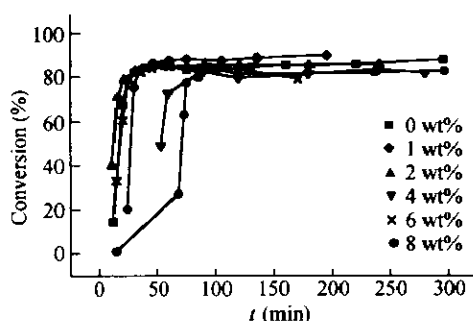
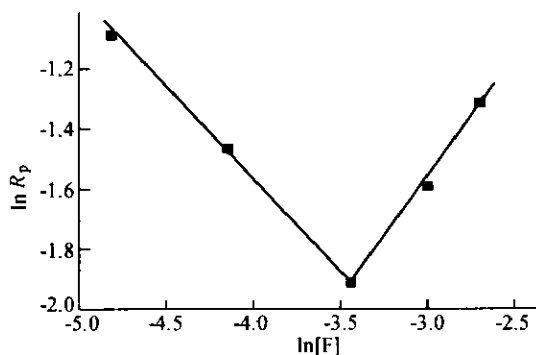


Fig. 5 Effects of the amount of fluoromonomer on conversion

Fig. 6 $\ln R_p$ versus $\ln[F]$

2.1.4 聚合反应温度的影响 单体转化率与反应温度的关系如图 7 所示,随反应温度的升高,聚合反应的诱导期缩短.当反应温度在 68℃ 以上时,在加入引发剂后 10 min 内就可以观察到乳液有明显的蓝光,并开始自升温;而在 63℃ 时,近 40 min 才有此现象,在反应进行了 4 h 后转化率仍只有 30%.根据 Arrhenius 公式,以 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图(如图 8),可得直线,线性相关系数为 0.986 1,由直线斜率求得的表观活化能 E_a 为:

$$E_a = 6105.12 \times 8.314 = 50.756 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

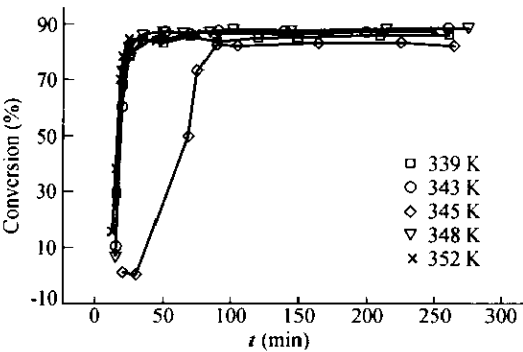


Fig. 7 Effects of reaction temperature on conversion

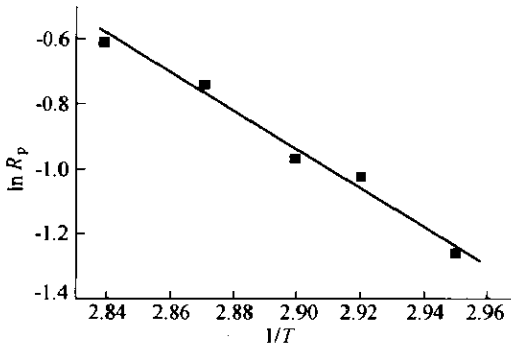


Fig. 8 $\ln R_p$ versus $1/T$

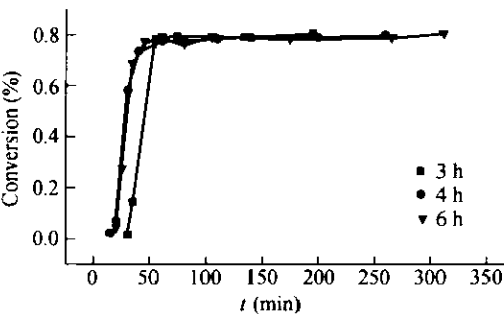


Fig. 9 Effects of polymerization time on conversion

分别置于恒温箱、冰箱内的乳液样品,48 h 后观察,均未分层,说明乳液的耐热耐寒性比较好。

测定离心稳定性时发现,在 12000 r/min 的离心速度下,将乳液离心 15 min 均未发生破乳现象,离心 45 min 后乳液开始出现少量的冻胶状固体,离心 120 min 乳液破乳.不同聚合条件对乳液的离心稳定性的影响如表 1。

由表 1 可知,随着乳化剂用量的增加,乳液离心稳定性增加.乳化剂太少时,乳胶粒表面不能完全为乳化剂所覆盖,从而降低其离心稳定性.随着引发剂用量的增加,乳液的离心稳定性略有下降.因为乳液聚合中引发剂还起着电解质的作用,电解质过量会导致粒子粗化,使离心稳定性下降.随着氟单体含量的增加,聚合物的离心稳定性下降。

Table 1 Effects of different recipes on centrifugal stability

Amount of SDS	1wt%	2wt%	4wt%	5wt%	6wt%
Sedimentation ratio(wt%)	0.127	0.073	0.973	0.066	0.065
Amount of APS	0.3wt%	0.4wt%	0.5wt%	0.6wt%	0.7wt%
Sedimentation ratio(wt%)	0.065	0.066	0.038	0.059	0.063
Amount of fluoromonomer	2wt%	4wt%	6wt%	8wt%	
Sedimentation ratio(wt%)	0.058	0.091	0.082	0.100	

12000 r/min, 120 min

2.3 乳胶膜的吸水率

2.3.1 乳化剂用量的影响 由表 2 可知,随着乳化剂用量的增加,胶膜的吸水率升高,即耐水性下降.因为在乳胶粒表面吸附着乳化剂分子,乳化剂特别是离子型乳化剂对水的亲和力较强,所以其用量的增加会导致胶膜的吸水率增加,耐水性下降。

Table 2 Effects of the amount of SDS on water absorption of latex film

Amount of SDS	1wt%	2wt%	4wt%	5wt%	6wt%
Water absorption(wt%)	0.161	0.180	0.196	0.216	0.340

2.3.2 引发剂用量的影响 由表 3 可知,引发剂用量增加,胶膜的吸水率也增加.因为引发剂本身为一种电解质,具有一定的亲水作用,随其用量的增加,胶膜的吸水率增加,耐水性下降。

Table 3 Effects of the amount of APS on water absorption of latex film

Amount of APS	0.3wt%	0.4wt%	0.5wt%	0.6wt%	0.7wt%
Water absorption(wt%)	0.178	0.216	0.283	0.286	0.320

2.3.3 氟单体含量的影响 由表 4 可知,随着氟单体含量的增加,胶膜的吸水率降低.因为当碳

2.1.5 聚合反应时间的影响 图 9 为聚合反应时间与转化率的关系图.从图中可以看出,从加入引发剂开始计时,在反应进行了 50 min 后,反应转化率趋于平稳,而后再延长反应时间对转化率的影响并不大.原因在于,本实验采用的是一次投料聚合方式,所有的单体一次性加入,在引发剂作用下,各增溶胶束开始反应,反应的速率很快,恒速阶段也随之较快地结束。

2.2 乳液的稳定性

稀释后的乳液放置 72 h 后,均未分层,说明乳液的稀释稳定性比较好。

链上的氢被氟取代后,锯齿状的链结构会稍呈螺旋状,使电负性强的氟原子完全包围着碳链.由于全氟烃具有极强的憎水特性,使吸水降低.但当氟单体用量增大到 8 wt% 时,吸水率却明显增加,其原因有待进一步探索.

Table 4 Effects of the amount of fluoromonomer on water absorption of latex film

Amount of fluoromonomer	2wt%	4wt%	6wt%	8wt%
Water absorption(wt%)	0.249	0.190	0.157	0.235

2.4 乳胶膜的耐溶剂性

在甲苯、THF 中乳胶膜完全溶解,甲醇、乙醇中乳胶膜溶胀.原因在于本实验未加交联剂,胶膜为自然成膜,形成线型聚合物.

2.5 乳胶膜对水的接触角

由表 5 可知,未加入氟单体时乳胶膜对水的接触角小于 90°,水可以润湿胶膜,加入氟单体后乳胶膜对水的接触角明显增大并超过 90°,胶膜对水的抗润湿性大大提高.且氟单体用量均较少,表

明只用较少的氟单体就可使表面性能有较大的改善.这是由于通过氟单体向聚合物侧链中引入了全氟烷基($-C_nF_{2n+1}$),在成膜时全氟烷基侧链优先向表面迁移,占据膜的表面,使膜表面能降低.

Table 5 Effects of the amount of fluoromonomer on water contact angle

Amount of fluoromonomer	0 wt%	2 wt%	4 wt%	6 wt%
Contact angle for film to water	75.9°	101.9°	101.9°	103.3°

综上所述,本工作中以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸酯丁酯、氟单体为原料,以 SDS 为乳化剂,过硫酸铵为引发剂,制备了含氟丙烯酸酯三元共聚物乳液,研究了聚合条件对转化率的影响.得出了聚合速率方程和表观活化能(E_a)为 50.758 kJ/mol.发现乳液的稀释稳定性、贮存稳定性、离心稳定性、耐热、耐寒稳定性均较好.随氟单体用量的增加,乳胶膜的吸水率降低.加入氟单体后乳胶膜对水的接触角明显增大并超过 90°,乳胶膜的抗水性有明显的改变.

REFERENCES

1 Matsumoto H. Fluorine Resin Coating, Kogyo Zairyo, 1989, 37(7): 55 ~ 59
2 Xu Zhangqing(余樟清). Polymer Bulletin(高分子通报), 2000, (6): 65 ~ 68
3 De Witte J, Piessens G, Dams R. Surface Coatings International, 1995, (2): 58 ~ 64
4 Xu Zuxun(徐祖顺), Chen Zhonghua(陈中华), Tu Weiping(涂伟萍), Yang Zhuoru(杨卓如), Chen Huangqin(陈焕钦). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2000, (2): 229 ~ 232
5 Li Kun(李鲲), Guo Jianhua(郭建华), Li Xinxin(李欣欣), Wu Pingping(吴平平), Han Zhewen(韩哲文). Acta Polym Sin(高分子学报), 2002, (2): 235 ~ 241
6 Isobe K. Fluoropolymer Emulsion Compositions. JP: 62, 191, 654, 27Jul 1990
7 Holloway J H. Surface Coatings International, 1995, (2): 50 ~ 57
8 Van Damme H S, Hogt A H, Feijen J. J Colloid Interface Sci, 1986, 114: 167 ~ 172
9 Liu Jinhui(刘金辉), Li Xiaoyu(李效玉), Jiao Shuke(焦书科). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (4): 472 ~ 476

THE STUDY OF THE ACRYLATE COPOLYMER EMULSION CONTAINING FLUORINE

CHENG Shiyuan, CHEN Yanjun, WANG Kangli

(The Chemistry and Material Faculty of Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Fluoropolymer films have so low surface energy that they have good special surface properties, such as water-resistant, oil-resistant and self-cleaning properties. Nowadays, surface properties of polyacrylates can be modified by introducing fluorine-containing groups to polymer chains. The acrylate copolymer emulsion containing fluorine was prepared, with fluoromonomer (Zonyl TM), butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA) as monomers, sodium dodecyl sulfonate (SDS) as emulsifier. The solid content of copolymer emulsion was about 25wt%. The kinetics of emulsion copolymerization was studied by the weight method. The effects of the concentration of emulsifier, initiator, monomer and polymerization temperature on polymerization rate (R_p) were investigated in detail. The results showed that $R_p \propto [\text{SDS}]^{0.28}$, $R_p \propto [I]^{0.98}$. The apparent activation energy was $50.756 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The copolymer emulsions had no change after stored at room temperature for 72 h, at 60°C for 48 h and at -5°C for 24 h respectively. The centrifugal stability of emulsions was characterized at 12000 r/min for 120 min. The sedimentation ratios showed that the centrifugal stability of emulsions increased with increasing the amount of emulsifier, while decreased with increasing the amounts of initiator and fluoromonomer respectively. The latex films could be dissolved in THF and toluene, while could be swelled in methanol and ethanol. The water absorption of latex films decreased with increasing the amount of fluoromonomer. The surface property of films was determined by Wilhelmy method. The contact angles for latex films to water increased apparently by introducing fluorine-containing groups, above 100° . This result showed the water-resistant property of copolymer latex films containing fluorine was improved.

Key words Fluorine-containing acrylate, Copolymer, Emulsion