

细乳液聚合制备阳离子型含氟烷基丙烯酸酯共聚物乳液*

杨婷婷 徐莹莹 李鹏辉 陈 明 彭 慧 程时远**

(湖北大学材料科学与工程学院 武汉 430062)

摘 要 采用细乳液聚合技术制备得到稳定的阳离子型甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸十八烷基酯/含氟烷基丙烯酸酯共聚物乳液,考察了均质强度(振幅)、均质时间以及难溶助剂十六烷(HD)用量对阳离子型 FA 共聚物乳胶粒尺寸及形貌的影响.结合 TEM 和纳米粒度及电位分析仪测试数据分析发现,均质条件的改变明显影响该阳离子型 FA 共聚物乳胶粒的粒径大小,粒径在 80 ~ 150 nm 之间变化.细乳液聚合技术得到内部形态多样的乳胶粒,长链的含氟烷基链微相分离,更有助于提高该 FA 共聚物乳胶膜的憎水性,水滴在经阳离子型 FA 细乳液处理后的棉布上的平衡静态接触角最高可达 150°.

关键词 含氟烷基丙烯酸酯,细乳液聚合,阳离子型,形貌,憎水性

含氟聚合物具有高表面活性、高热稳定性、高化学惰性以及憎水憎油的‘三高’‘两憎’特性^[1],可应用在纺织纤维整理剂、墙体船舶防污防腐涂层、文物表面保护涂层等领域^[2,3].含氟烷基丙烯酸酯单体(FA)克服了常规乙烯类含氟单体聚合活性低以及与基材附着力差的缺陷,近年来国内外的研究活跃^[4~7].

但由于 FA 单体本身与连续相(水相)以及单体油相间的相容性较差,会阻碍其快速迁移,因而在乳液聚合过程中存在许多问题,例如聚合不完全,乳胶粒子不稳定而产生油状层、粉末状沉淀,聚合反应速率慢等.众多学者在高含氟量乳液聚合中做了很多尝试,如采用氟碳乳化剂^[8,9],超声均质^[10],种子乳液聚合^[11,12]等.本文采用细乳液聚合技术^[13~15],利用单体液滴成核机理,回避疏水单体通过连续相向乳胶粒的迁移过程,因此对于含氟烷基丙烯酸酯单体的乳液聚合显示了极大的优势,制备得到稳定的阳离子型甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸十八烷基酯/含氟烷基丙烯酸酯(MMA:SMA:FA = 50:33:17)共聚物乳液.采用 TEM 和纳米粒度及电位分析仪进一步考察了均质强度(振幅)、均质时间以及难溶助剂十六烷(HD)用量对阳离子型 FA 共聚物乳胶粒尺寸和形貌的影响.

同时,利用阳离子功能单体和引发剂分解残片在聚合物末端引入阳离子基团,静电作用更利于其与带负电的织物、纸张等表面结合,赋予基底

“憎水、憎油”的双疏特性,有着阴离子型 FA 共聚物乳液不可比拟的优势.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA)用 5% 的 NaOH 水溶液洗涤数次,再用蒸馏水洗涤至 pH = 7,干燥备用.甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA,浙江巨化)经正己烷溶解过滤,真空干燥备用.含氟烷基丙烯酸酯($F(CF_2)_nCH_2CH_2OOCH=CH_2$, $n = 6 \sim 10$, MW = 569, 美 DuPont)直接使用.2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC, 锡山市新宇化工有限公司)水溶液(76.42 wt%)经活性炭吸附过滤备用.难溶助剂十六烷(HD, 99%, Acros Organics)、阳离子型乳化剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, AR, 中国湘中地质实验研究所)、脂肪醇聚氧乙烯醚(OS-15, AR, 北京化工厂)、引发剂 2,2'-偶氮二(2-甲基丙脞)二盐酸盐(AIBA, 98%, DuPont)直接使用.水为去离子水.

KS-750F 超声波细胞粉碎机(宁波海曙科生超声设备有限公司),PULSE,2.2:2.2.

1.2 阳离子型含氟丙烯酸酯共聚物乳液的合成

阳离子型含氟烷基丙烯酸酯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸十八烷基酯共聚物 P(FA-co-MMA-co-SMA)乳液合成过程如下,其中单体投料比为 MMA:SMA:FA = 50:33:17 wt%.

在装有电动搅拌器、冷凝管、N₂ 导入管和温

* 2008-06-18 收稿,2008-10-20 修稿.湖北省教育厅中青年人才基金(基金号 Q20081011)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

sycheng@hubu.edu.cn

度计的四颈瓶中,依次加入去离子水 60 mL, 0.18 g CTAB、0.09 g OS-15、1.00 g DMC 水溶液,充分搅拌溶解. 1.5 g FA、3.0 g SMA 单体首先溶于 20 mL 丙酮中,然后与 4.5 g MMA 及适量 HD 等混合均匀后加入. 通 N_2 除氧,45℃ 下高速机械搅拌 60 min,超声均质 15 min. 加入引发剂 AIBA 水溶液 (0.1 g AIBA 溶于 10 mL H_2O 中备用),升温至 70℃ 以上引发. 自升温过程结束后,于 73℃ 左右保温反应 3 h 后补加 0.05 g 引发剂 (0.05 g AIBA 溶于 5 mL H_2O 备用)继续反应 2 h.

参比物纯丙烯酸酯聚合物 P (MMA-co-SMA) 制备步骤同上所述,单体配比为 MMA:SMA = 60:40 wt%.

1.3 结构分析

1.3.1 FT-IR 分析 乳液经丙酮破乳后所得粉末,首先采用过量去离子水反复洗涤过滤,除去乳化剂以及可能存在的 DMC 均聚物. 然后用三氟三氯乙烷抽提 24 h,除去可能残留的氟单体及其均聚物,30℃ 下真空干燥过夜.

聚合物粉末在四氢呋喃中充分溶解. 在溴化钾片上浇铸成膜,傅立叶转换红外光谱 (Perkin-Elmer Spectrum one) 分析共聚物结构.

1.3.2 NMR 分析 用 INOVA-600NMR (Varian Co., USA) 型核磁共振仪表征,氘代氯仿做溶剂. ^{19}F -NMR 以 1,1,2-三氟三氯乙烷为内标.

1.4 乳胶粒子的大小分布、电位及形貌

乳液稀释至固含量 1 wt% ~ 2 wt%,在 ZetaSizer Nano-ZS 纳米粒度及电位分析仪 (Malvern Instruments, UK) 上测定乳胶粒的流体力学直径 (D_w) 及 zeta 电位 (ξ),PDI 是粒径多分散指数,该值越接近 0,乳胶粒大小越均匀.

将乳液样品适当稀释均匀后,沾于铜网上成膜,用 Tecnai G20 透射电子显微镜 (200 kV, FEI Co., USA) 观察乳胶粒的形貌.

1.5 接触角测试

乳液稀释至固含量约 1.0 wt%,5.0 cm × 5.0 cm 棉布置于其中浸泡 24 h,自然晾干. 将晾干的棉布于 120℃ 下退火处理,然后室温真空干燥待测.

采用 OCA 20 型接触角测定仪 (Data Physics Co., Germany) 测定涂覆后的棉布表面与去离子水的平衡静态接触角,水滴体积为 3 μ L,测试环境为室温 25℃、相对湿度 55% ~ 60%. 对于每个样品至少选取 3 个不同点进行测量,取平均值.

2 结果与讨论

含氟烷基丙烯酸酯的反应焓以及 $Q-e$ 值与丙烯酸酯类单体相似,因而二者极易共聚^[16]. 约 73℃ 下保温反应 5 h,保证聚合体系中单体的转化率 $\geq 98\%$,聚合反应过程中无凝胶出现,并且通过硫代硫酸钠滴定,乳液中残余单体的含量低于 1 wt%,可以认为乳胶粒的化学组分与预期的配方设计一致. 最终产品阳离子型含氟烷基丙烯酸酯共聚物乳液 zeta 电位 $\xi = ca. 44$ mV,室温条件下放置 6 个月,无明显分层、漂油或者粉状沉淀等现象发生.

2.1 FT-IR 分析

共聚物粉末经三氟三氯乙烷抽提处理,排除少量残余含氟单体及其均聚物的影响. 如图 1 所示,含氟烷基丙烯酸酯共聚物 (b) 的骨架结构与纯丙烯酸酯聚合物 (a) 相似,1735 cm^{-1} 处是 C=O 键的酯羰基伸缩振动特征峰,1240、1168 cm^{-1} 由甲基丙烯酸甲酯中 C—O—C 的对称伸缩振动引起的,2958、2875 cm^{-1} 则是甲基、亚甲基的伸缩振动特征吸收峰,1449 cm^{-1} 及 1385 cm^{-1} 吸收峰体现了甲基丙烯酸甲酯的特征. 1100 ~ 1250 cm^{-1} 之间出现明显变强,变宽的吸收峰为含氟聚合物特征,这些吸收主要来源于 F—C—F 基团的伸缩振动多重峰与 C—O—C 对称伸缩振动峰重叠,另外在指纹区 670、750 cm^{-1} 出现 C—F 键变形振动峰的强吸收带,表明共聚物中确实存在 FA 组分.

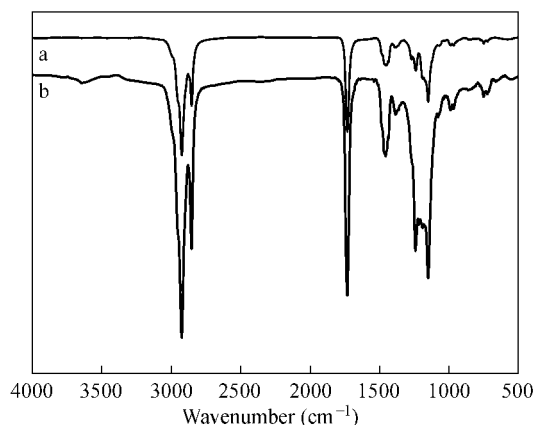


Fig. 1 FT-IR spectra of the acrylic copolymer P(MMA-co-SMA) (a) and the fluorinated copolymer P(FA-co-MMA-co-SMA) (b)

2.2 NMR 分析

图 2(a) 为 P(FA-co-MMA-co-SMA) 的 ^1H -NMR

谱图, δ 4.35 处出现 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{R}_\text{F}$ 的特征吸收峰, δ 2.5 处出现 $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2-$ 的吸收峰. 由于参与共聚的单体均为丙烯酸酯类, 化学结构类似, 因而其他的质子峰互相重叠. 由于含氟烷基侧链的疏油性质, 在 $d\text{-CDCl}_3$ 中易形成‘胶束’结构, 与 $-\text{R}_\text{F}$ 相连的间隔基团 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 的质子吸收被屏蔽, 因而 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_\text{F}$ 质子特征吸收峰较弱.¹⁹F-NMR (图 3) 谱图则出现明显的端 $-\text{CF}_3$ 吸收峰 (δ -81.5), $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 吸收峰 (δ -114.5); $-(\text{CF}_2)_{6-10}$ 为 δ -121 ~ -125. 结合 IR 和 NMR 数据, 证实 FA 单体确实参与了共聚.

上述 FT-IR 以及 NMR 表征图谱中均未发现阳离子型功能单体 DMC 的特征吸收峰. 但在聚合

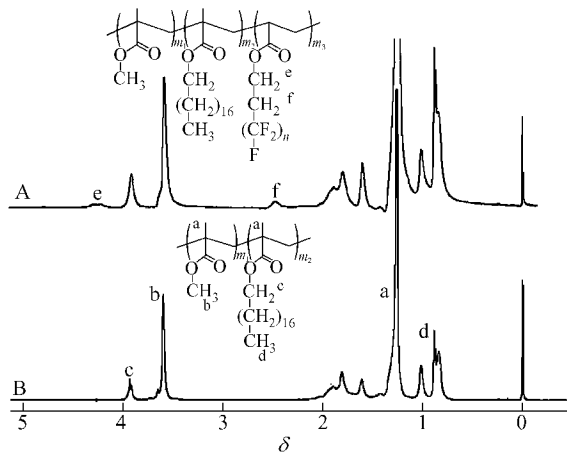


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of (a) P(FA-co-MMA-co-SMA), (b) P(MMA-co-SMA) and $d\text{-CDCl}_3$ was used.

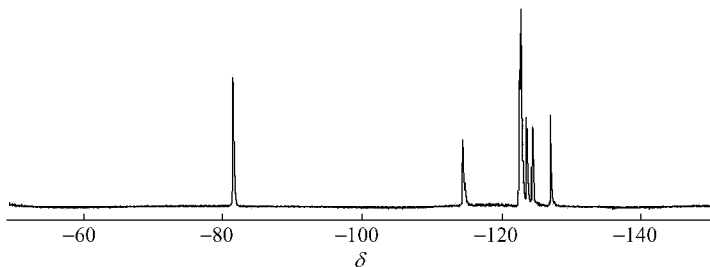


Fig. 3 ¹⁹F-NMR spectrum of P(FA-co-MMA-co-SMA)

反应过程中, 发现若无 DMC 参与, 会严重阻碍反应的进行, 聚合过程中出现了许多问题, 如聚合不完全以及乳胶粒子不稳定而产生油状层. 同时考虑到 DMC 的投料比为 7.6 wt%, 因此, 我们初步认为 DMC 主要在水相中被引发生成水溶性, 具有表面活性的低聚物, 并且随着反应的进行, DMC 的低聚物吸附到乳胶粒表面形成‘毛发状’保护层, 保障聚合的稳定性.

由于 DMC 链段的亲水性质, 采用 $d\text{-CDCl}_3$ 和 D_2O 的混合溶剂再次考察 P(FA-co-MMA-co-SMA) 的 NMR 图谱. 制样时经数次过量去离子水洗涤, 排除了残余 DMC 单体及其自聚物对 P(FA-co-MMA-co-SMA) 结构的影响. 如图 4 所示, 出现了 δ 4.75 处 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 的特征吸收峰以及 δ 3.21 处 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2-$ 的吸收峰, 证明了阳离子功能单体 DMC 参与共聚.

2.3 乳胶粒的尺寸及形态分析

细乳液聚合的第一步是制备单体细乳液, 通常采用强制高剪切方式来实现. 本文采用超声均质器作为细乳化装置, 考察了不同均质条件, 包括

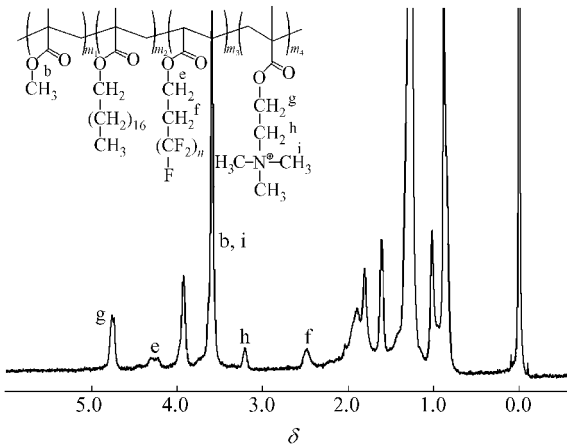


Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of P(FA-co-MMA-co-SMA) The mix solvent of $d\text{-CDCl}_3$ and D_2O was used.

均质强度(振幅)、均质时间以及难溶助剂十六烷(HD)用量对阳离子型 FA 共聚物乳胶粒尺寸和形貌的影响.

2.3.1 均质强度(振幅)的影响 细乳化过程中, 均质强度(振幅)增加意味着提供的能量增加, 机械搅拌过程中形成的单体大液滴(直径约为数个 μm) 在超声波气穴作用下裂变的程度也就越

大,形成稳定的单体液滴的直径也就越小.由图 5 可知,阳离子型 FA 共聚物乳胶粒的粒径随着均质强度(振幅)的增加而减小,当均质强度(振幅)达到 70%时乳胶粒的粒径下降明显,从 111.0 nm 降至 92.7 nm.但是,均质强度(振幅)的改变对于粒径多分散指数,PDI,没有太大的影响,绝大部分的乳胶粒的 PDI 都低于 0.1,说明乳胶粒尺寸分布较窄,粒子较均一.

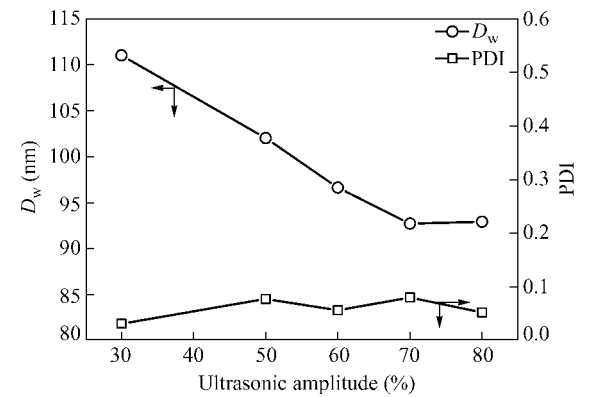


Fig. 5 Effects of ultrasonic amplitude on the mean particle diameter (D_w) and PDI of the cationic fluorinated copolymer latex
Ultrasonic time : 15 min ; HD : surfactant = 1.5 : 1

图 6 为不同均质强度(振幅)条件下,阳离子型 FA 共聚物乳胶粒的透射电子显微镜照片.乳胶粒子呈规则的球形,存在两三个粒子粘连的现

象,乳胶粒的尺寸变化不明显,估算粒径的大致范围在 80 ~ 100 nm 之间.并且乳胶粒的粒径分布的均一性随着均质强度的增加而增加.

由图 6 可知,阳离子型 FA 共聚物乳胶粒的核壳结构明显,其中核层的厚度大约为 50 nm,颜色偏深,认为是 FA 的长链全氟烷基链($-R_F$) 在单个乳胶粒的内部发生微相分离导致^[17],并且 $-R_F$ 的电子密度较大,因此颜色偏黑.当均质强度(振幅) $\leq 40\%$ 时,如图 6(a),6(b)所示,体系存在两种形态的乳胶粒,除核壳结构之外,还出现了无明显衬度差别的乳胶粒,但二者的粒径大小无差别,认为后者为 MMA 和 SMA 的共聚乳胶粒.因为 FA 的密度(约 1.5 g/cm³)明显高于 MMA 和 SMA (< 1.0 g/cm³),并且疏水的 F-C 组分本身与单体油相的相容性较差,当体系提供的外加能量较小时,导致单体液滴裂变-融合程度较低,FA 单体在液滴之间未实现充分物质的交换与迁移^[15].随着均质强度的进一步提高,单体液滴间物质充分交换,因此乳胶粒基本上以核壳结构为主(图 6c ~ 6e).但是当均质振幅达到 80% 时,体系中除核壳结构的乳胶粒子之外,还存在游离的粒径只有 20 nm 左右的小粒子,以及这些小粒子附着在大粒子表面形成的“雪人”“花瓣”等形貌的异型乳胶粒(图 6f).小粒子的颜色明显偏深,并且含氟单体的拉普拉

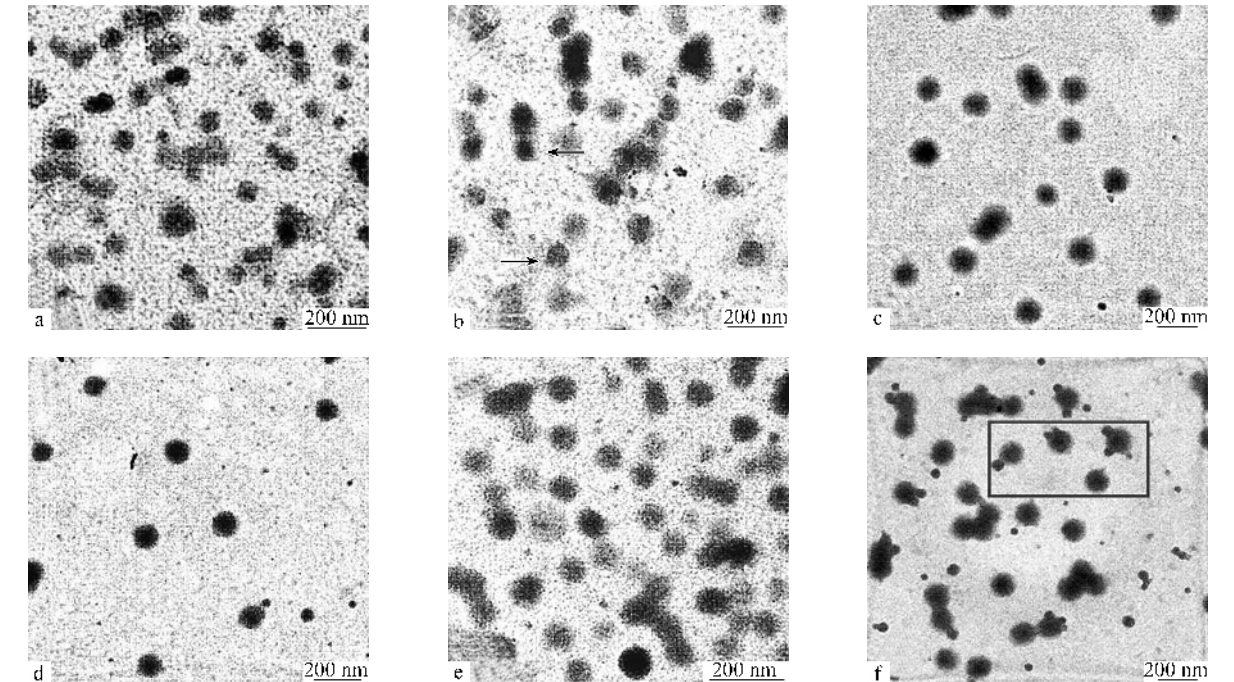


Fig. 6 TEM images of the cationic fluorinated copolymer latex prepared under different ultrasonic amplitude
a) 30% ; b) 40% ; c) 50% ; d) 60% ; e) 70% ; f) 80% ; Ultrasonic time : 15 min ; HD : surfactant = 1.5 : 1

斯压较大,足以保证较小粒径的液滴稳定,因此我们推测小粒子可能是 FA 单体发生均聚的结果.接下来的工作将集中研究小粒子和异型乳胶粒的形成原因.

2.3.2 均质时间的影响 均质强度(振幅)固定,随着均质时间的延长,单体大液滴裂变-融合过程趋于平衡,在乳化剂量足够的情况下,单体液滴的尺寸及分布会趋于恒定.图 7 给出了均质时间长短对阳离子型 FA 共聚物乳胶粒的粒径以及多分散性指数 PDI 的影响,随着均质时间的增加,乳胶粒的粒径先减小后增加,均质 15 min,所得的 FA 乳胶粒的粒径最小,大约为 92 nm.均质过程中单体细乳液的温度随着均质时间的延长而逐步增加,测得体系的温度可高达 60℃.当均质时间过长时(≥ 20 min)时,FA 乳胶粒的粒径突然增大,如图 8(d),8(e)所示.可能是因为体系中的部分乳化剂分子 CTAB 遭到破坏,没有足够多的乳化

剂来占据新生成的表面维持液滴的稳定,小液滴彼此间融合加剧,粒径增大,生成大粒子.但是体系中除大尺寸的乳胶粒之外,还存在大量游离的粒径只有 20 nm 左右的小粒子.

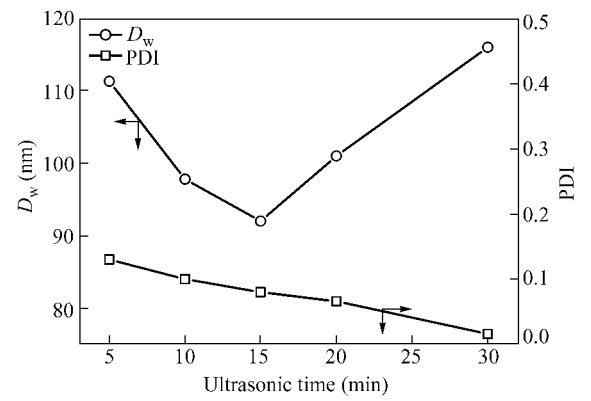


Fig. 7 Effects of ultrasonic time on the mean particle diameter (D_w) and PDI of the cationic fluorinated copolymer latex
Ultrasonic amplitude : 70% ; HD: surfactant = 1.5 : 1

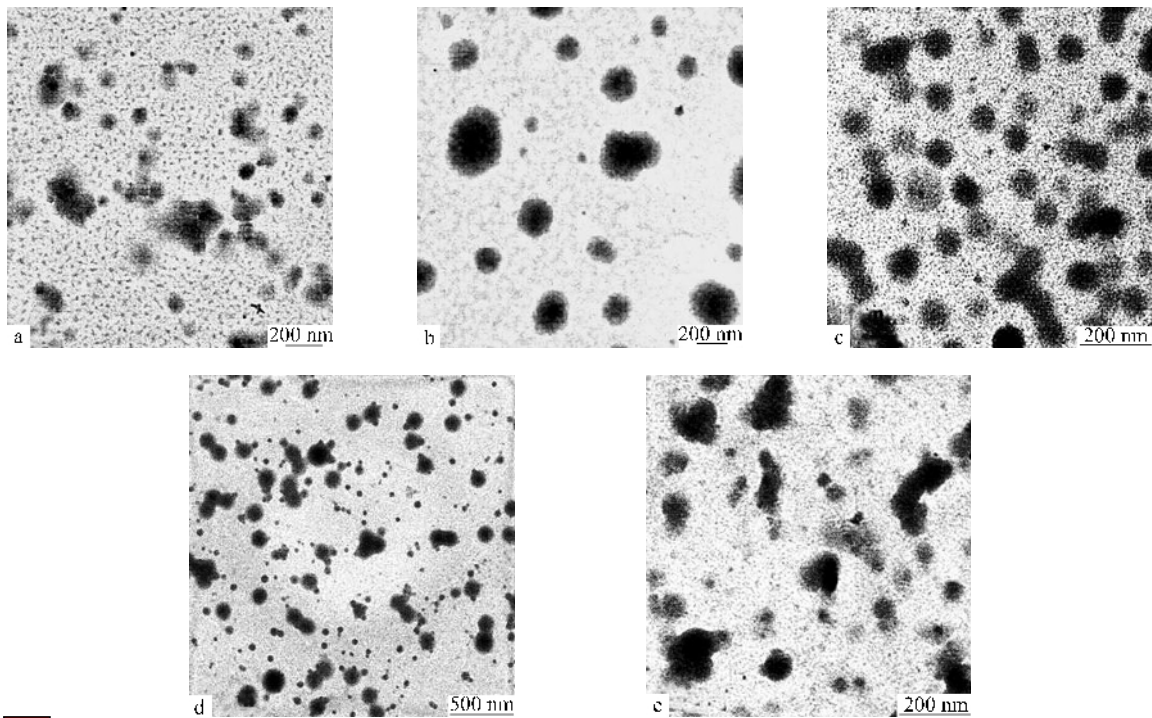


Fig. 8 TEM images of the cationic fluorinated copolymer latex prepared under different ultrasonic time
a) 5 min ; b) 10 min ; c) 15 min ; d) 20 min ; e) 30 min ; Ultrasonic amplitude : 70%, ultrasonic time : 15 min ; HD: surfactant = 1.5 : 1

2.3.3 HD 用量的影响 为了抑制 Ostwald ripening 效应导致的单体在液滴间的扩散及乳液失稳,细乳液聚合中需要加入难溶助剂^[18, 19].难溶助剂和乳化剂复合,可以在液滴表面形成界面障碍^[20],通过渗透压平衡抑制单体液滴间的传质过程,延缓单体从小液滴向大液滴迁移,而且还有

利于乳化剂在液滴表面的吸附,可以消除聚合体系的振荡性,促进乳液的稳定性.图 9 给出了不同 HD/乳化剂摩尔配比下乳胶粒子的大小及 PDI 情况,随着 HD 用量的增加,粒子稳定性增加,均质得到的粒子粒径减小,当 HD/乳化剂摩尔配比在 1.5 : 1 时,乳胶粒最小,为 92 nm.但继续增加难溶

助剂 HD 用量,相当于增加了油相部分,没有足够的乳化剂来稳定,导致粒子粘连使表面积减小,因而使测得的乳胶粒尺寸变大.

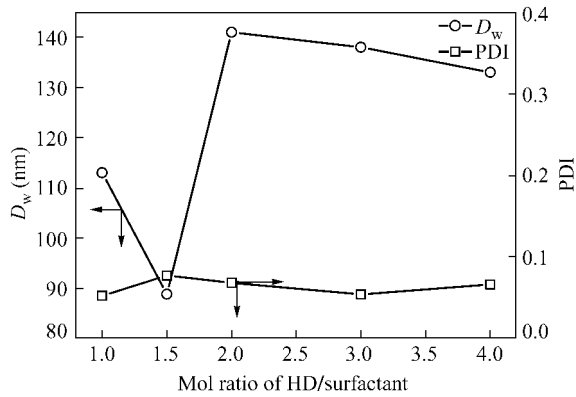


Fig. 9 Effects of the mol ratio of HD/Surfactants on the mean particle diameter (D_w) and PDI of the cationic fluorinated copolymer latex
Ultrasonic amplitude : 70% ; Ultrasonic time : 15 min

图 10 给出了不同难溶助剂 HD 用量(即不同

HD/surfactants 摩尔比)下,阳离子型 FA 共聚物乳胶粒的透射电子显微镜照片.如图所示,乳胶粒子基本上呈规则的球形,存在粒子粘连的现象.随着 HD/乳化剂摩尔比的增加,乳胶粒的尺寸先减小然后有少许的增加.但与图 6 和图 8 不同的是,我们发现体系中只存在核壳结构的乳胶粒,并且随着 HD/乳化剂摩尔比的增加,所得阳离子型 FA 共聚物乳胶粒的尺寸分布以及内部组成趋于均一.

在最佳均质条件,均质强度(振幅)70%、均质时间 15 min、以及难溶助剂 HD/乳化剂摩尔比为 1.5:1 时,制备得到的阳离子型 FA 共聚物乳液的外观细腻,且带有明显的蓝色荧光(图 11b)所示.阳离子型 FA 共聚物乳液稀释至固含量约为 1 wt% 后,在经漂洗过的棉布胚上涂覆.成膜过程中,由于长链含氟烷基链趋于在棉布表面富积,有效降低棉布表面自由能,抗润湿能力明显增加.如图 11(a) 所示,处理过的棉布胚干燥后测得其对水的静态接触角约为 150°,而棉布处理前对水静态接触角为 0°,即完全润湿状态.

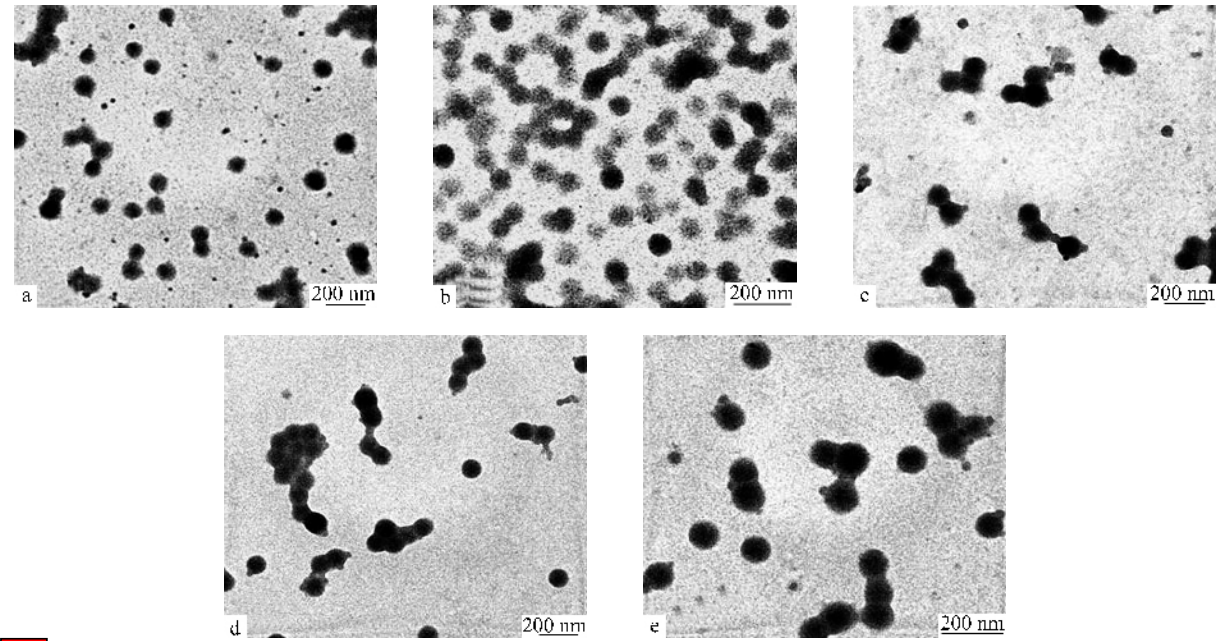


Fig. 10 TEM images of the cationic fluorinated copolymer latex prepared by different mol ratio of HD/surfactants
a) 1:1 ; b) 1.5:1 ; c) 2:1 ; d) 3:1 ; e) 4:1. Ultrasonic amplitude : 70% ; Ultrasonic time : 15 min

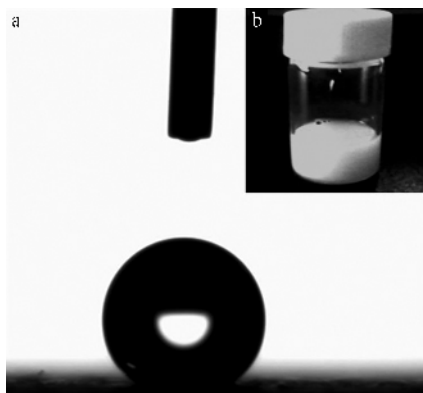


Fig. 11 The images of (a) water drop on cotton coated with 1 wt% P(MMA-co-SMA-co-FA) emulsion and (b) the appearance of the cationic P(MMA-co-SMA-co-FA) emulsion

Ultrasonic amplitude, 70% ; Ultrasonic time, 15 min ; HD/surfactants = 1.5:1 (mole ratio)

3 结论

采用细乳液聚合技术制备得到稳定的阳离子型甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸十八烷基酯/含氟烷基丙烯酸酯共聚物乳液,确定最佳均质条件是均质强度(振幅)70%、均质时间 15 min、难溶助剂 HD/乳化剂摩尔比为 1.5:1 下,所得阳离子型 FA 共聚物乳胶粒粒径约为 92 nm. 并且得到各种内部形态多样的乳胶粒子,长链的全氟烷基链在单个乳胶粒中微相分离,更有助于提高该 FA 共聚物乳胶膜的憎水性,水滴在处理过的棉布胚表面的平衡静态接触角最高可达 150°.

REFERENCES

- 1 Liang Zhiqi(梁治齐),Chen Bo(陈薄).Fu Biao Mian Huo Xing Ji(氟表面活性剂).Beijing(北京):China Light Industry Press(中国轻工业出版社),1998.1~7
- 2 Ameduri B,Bongiovanni R,Malucelli G,Pollicino A,Priola A.J Polym Sci,Part A,1999,37(1):77~87
- 3 Granville A M,Boyes S G,Akgun B,Foster M D,Brittain W J. Macromolecules,2004,37(8):2790~2796
- 4 Peng Hui(彭慧),Yang Tingting(杨婷婷),Liao Qijin(廖启金),Cheng Shiyuan(程时远),Jun IN Park. Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学),2005,22(2):188~194
- 5 Zhao Xingshun(赵兴顺),Ding Xiaobin(丁小斌),Zhang Junhua(张军华),Zheng Zhaohui(郑朝晖),Pan Yi(潘毅),Zhu Zhu(朱珠),Peng Yuxing(彭宇行). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(2):196~199
- 6 Cheng Shiyuan(程时远),Chen Yanjun(陈艳军),Wang Kangli(王康丽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(5):561~546
- 7 Park I J,Lee S B,Choi C K. Polymer,1997,38(10):2523~2527
- 8 Dreher W R,Singh A,Urban M W. Macromolecules,2005,38(11):4666~4672
- 9 Dreher W R,Jarrett W L,Urban M W. Macromolecules,2005,38(6):2205~2212
- 10 Ding L,Olesik S. Macromolecules,2003,36:4779~4785
- 11 Cheng S Y,Chen Y J,Chen Z G. J Appl Polym Sci,2002,85(6):1147~1153
- 12 Ha J W,Park I J,Lee S B,Kim D K. Macromolecules,2002,35:6811~6818
- 13 Zhang Qinghua(张庆华),Zan Xiaoli(詹晓力),Chen Fengqiu(陈丰秋). Chemical Research In Chinese Universities(高等学校化学学报),2005,26(3):575~579
- 14 Huang P Y,Chao Y C,Liao Y T. J Appl Polym Sci,2004,94(4):1466~1472
- 15 Landfaster K,Bechthold M,Tiarks F,Antonietti M. Macromolecules,1999,32(8):2679~2683
- 16 Morita M,Ogisu H,Kubo M. J Appl Polym Sci,1999,73(9):1741~1749
- 17 Chen Y J,Cheng S Y,Wang Y F,Zhang C C. J Appl Polym Sci,2006,99:107~114
- 18 Schork F J,Luo Y W,Smulders W,Russum J P,Butte A,Fontenot K. Adv Polym Sci,2005,175:129~255
- 19 Asua J M. Prog Polym Sci,2002,27(7):1283~1346
- 20 Ha J W,Park I J,Lee S B. Macromolecules,2005,38(3):736~744

CATIONIC FLUORINATED ACRYLATE COPOLYMER EMULSION PREPARED BY MINIEMULSION POLYMERIZATION

YANG Tingting, XU Yingying, LI Penghui, CHEN Ming, PENG Hui, CHENG Shiyuan

(Faculty of Materials Science & Engineering, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Although there are obvious advantages and benefits in generating fluorinated acrylate (FA) polymers via emulsion polymerization, their incorporation into colloidal particles is not straightforward. The current studies offer a simple synthetic approach which nucleated directly in the monomer droplets and prevented the diffusion of hydrophobic C-F monomers from monomer droplets through the aqueous phase to micelles. In this paper, the cationic copolymer emulsion based on FA, SMA, and MMA was successfully synthesized *via* miniemulsion polymerization. Size distribution analyzer and transmission electron microscope were used to study the particle size and morphology influenced by ultrasonic amplitude, ultrasonic time and mole ratio of co-stabilizer hexadecane (HD) to total surfactants, respectively. The results showed that particle size was changed in the range of 80 ~ 150 nm, and various particle morphologies were obtained, such as core-shell, snowman-like and strawberry-like. Long fluoro chains can result in the micro-phase separate which is beneficial to improving the water and oil-repellency. The static water contact angle on the cotton treated with the cationic emulsion of 1.0 wt% solid content can nearly reach to 150°.

Keywords Fluorinated acrylate, Miniemulsion polymerization, Cationic, Morphology, Hydrophobic