

FA/LMA/MMA 三元共聚物乳液的合成与性能

张庆华, 詹晓力, 陈丰秋

(浙江大学 化工系, 浙江 杭州 310027)

摘要 在复配的乳化体系中合成了稳定的氟代丙烯酸酯 (FA)、甲基丙烯酸月桂酯 (LMA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 三元共聚物乳液, 通过红外光谱表征了共聚物的结构组成, 考察了乳化剂以及单体配比对聚合物乳液性能的影响, 采用接触角测定法研究了乳胶膜的拒水拒油性。

关键词 氟代丙烯酸酯; 甲基丙烯酸月桂酯; 甲基丙烯酸甲酯; 乳液聚合; 低表面能; 防水防油

中图分类号: TS 195.2 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2005)02-0004-04

Synthesis and properties of the FA/LMA/MMA copolymer emulsion

ZHANG Qing-hua, ZHAN Xiao-li, CHEN Feng-qiu

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China)

Abstract Fluoroacrylate copolymer stable emulsion was made by emulsion polymerization under emulsion polymerization with fluorocarbon surfactant with fluoroacrylate, lauryl methylacrylate, methyl methylacrylate as monomers. The composition of copolymer was demonstrated by FT-IR, The influence of emulsifiers and comonomers on latex properties were studied, and the water-resistant and oil-resistant properties of copolymer film were investigated by contact angles method.

Key words fluoroacrylate; lauryl methylacrylate; methyl methylacrylate; emulsion polymerization; low surface energy; water-resistant and oil-resistant

侧链被氟碳链取代的丙烯酸酯聚合物不仅保持着普通丙烯酸酯的原有特性, 同时还赋予其特有的表面性能^[1], 如超低的表面能、拒油拒水性、防污性、良好的化学稳定性、特殊的光学和电学性能等, 因此氟代丙烯酸酯在织物整理、涂料、光纤、微电子等领域都具有很好的应用前景^[2]。经有机氟整理剂整理后的织物不仅可以表现出优良的防水防油性, 还可保持织物原有的色泽、手感、透气性、穿着舒适性等, 使这类整理剂的应用范围不断得到拓展, 成为当今织物拒水拒油整理剂的主流^[3]。

氟代丙烯酸酯均聚物的成膜性以及纤维底材的结合性能比较差, 常常采用与普通丙烯酸酯单体共聚合的方式来改善这些性能^[4]。甲基丙烯酸月桂酯是一种重要的功能性单体, 其聚合物憎水性和成膜性能都很好, 广泛用于粘合剂、涂料、石油、橡胶、造纸、纤维加工及塑料工业中^[5]。由于氟代丙烯酸酯和甲基丙烯酸月桂酯的侧链都较长, 可绕动性强, 其聚合物的玻璃化温度都很低, 通过在共聚物中引入硬性单体甲基丙烯酸甲酯可提高共聚物的玻璃化

温度, 改善常温下的成膜性能。本文以氟代丙烯酸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯为原料, 合成了防水防油性优异的含氟三元共聚物乳液, 研究了共聚物乳液的制备方法, 考察了乳化剂、单体配比对乳液性能的影响, 并对乳液的一些表面性能进行了表征。

1 试验部分

1.1 原料及试剂

氟代丙烯酸酯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ($n=6, 8, 10$), Dupont 公司生产, -5°C 贮藏; 甲基丙烯酸月桂酯, 德国进口分装, 使用前减压蒸馏, -5°C 保存; 甲基丙烯酸甲酯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司生产, 使用前减压蒸馏, -5°C 保存; C_{16}TAB , 中国医药(集团)上海化学试剂公司生产, 分析纯; 氟碳表面活性剂 F-300, Dupont 公司生产; NP-40, 中国医药(集团)上海化学试剂公司生产, 分析纯; AIBN, 北京化工厂生产, 分析纯。

1.2 乳液聚合

将一定量的氟碳非离子型和阳离子型乳化剂复配后加入到 50 mL 的去离子水中,升温至 40 ℃ 搅拌 15 min,再把 20 g 的单体混合物滴加到水乳液中,采用高速剪切搅拌器处理 30 min。再将所得乳液置于带有搅拌浆、通氮装置和温度计的 100 mL 四口烧瓶中,通入高纯氮,加入一定量的引发剂 AIBN 和链转移剂,在恒温水浴中加热至 70 ℃ 引发聚合,反应 6 h,冷却后得到三元共聚物乳液。

1.3 测试及表征方法

1.3.1 转化率的测定 采用重量法测定。

1.3.2 共聚物结构的红外光谱分析 将乳液用甲醇破乳,所得沉淀物过滤后用丙酮溶解,再向其中加入大量甲醇将聚合物沉淀,反复几次可以得到纯净的聚合物,然后将聚合物溶解在四氢呋喃(THF)中,在 KBr 盐片上涂膜,采用 Nicolet 公司的 Nexus 670 傅里叶红外光谱仪进行 FT-IR 光谱测试。

1.3.3 粒径大小和粒径分布的测定 用 Malvern sizer 2000 激光光散射粒度分布仪测定乳胶粒子的平均粒径和粒径分布。

1.3.4 差示扫描量热法测定玻璃化温度 测试仪器为 Perkin-Elmer Pyris-1 型差热分析仪,测试条件是在氮气气氛下进行,流量 20 mL/min。先将样品冷却到 -50 ℃,再缓慢升温到 100 ℃,升温速度 3 ℃/min。

1.3.5 共聚物的表面性能测试 1) 乳胶膜的吸水率 将乳液置于培养皿中自然成膜,称取一定质量的乳胶膜于室温在去离子水中浸泡 48 h 取出,迅速用滤纸吸干表面的水分,称取质量,测定乳胶膜的吸水率。

吸水率 = (吸水后膜重 - 干膜重) / 干膜重 × 100 %

2) 乳胶膜的耐溶剂性 将乳胶膜分别置于装有不同有机溶剂的称量瓶中,浸泡 24 h,观察膜的耐溶剂情况。

3) 乳胶膜对油水的接触角 在清洁的载玻片上涂一层共聚物乳液,60 ℃ 下烘干成膜,然后在膜上滴小水滴和小油滴,用 JY-82 型接触角测定仪测定液体在涂膜表面的接触角。

2 结果与讨论

2.1 共聚物的红外光谱分析

由于含氟丙烯酸酯类单体的反应焓及 Q-e 值与(甲基)丙烯酸酯类相近^[6],因此容易与乙烯基类单体发生共聚,由于氟代丙烯酸酯均聚物不溶解于普通碳氢型的有机溶剂^[7],而与丙烯酸酯的共聚

物则能溶解在丙酮、氯仿等溶剂中,这也是共聚物生成的一个很好的例证。因此,将合成的共聚物乳液用甲醇破乳,然后将沉淀的聚合物溶解在丙酮中,再用甲醇把聚合物沉淀出来,反复几次可得到纯净的共聚物,排除了氟代丙烯酸酯均聚物的干扰,把沉淀出来的聚合物烘干后溶解在 THF 中在 KBr 盐片上涂膜进行 FT-IR 光谱分析,聚合物的红外光谱见图 1。

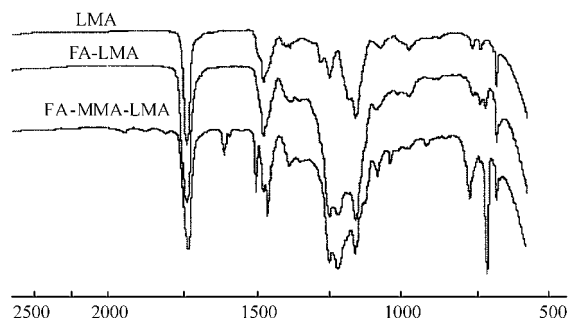


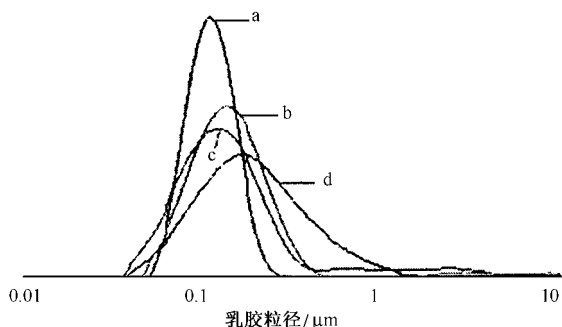
图 1 聚合物的红外光谱图

图 1(LMA) 是 LMA 均聚物的 FT-IR 谱图,由于 LMA 具有较长的 CH₂ 侧链,在 2850 cm⁻¹ 和 2920 cm⁻¹ 处出现了强吸收峰;另外在 1730 cm⁻¹ 和 1150 cm⁻¹ 也有其特征吸收峰,图 1(FA-LMA) 为 LMA 与 FA 共聚物的红外谱图,图中依然有着 LMA 的特征峰,还在 1200 cm⁻¹ 处出现了明显的吸收峰,这是氟碳链的特征吸收峰^[8];图 1(FA-MMA-LMA) 是 FA/MMA/LMA 三元共聚物的 FT-IR 谱图,从图 1 中除可以看到上述二元共聚物的特征峰外,还可以看到在 1380 cm⁻¹、960 cm⁻¹、1240 cm⁻¹ 处的吸收峰明显加强,这是 MMA 的特征吸收峰,体现了共聚物的特征。由此表明共聚物中 3 种单体都发生了有效的共聚。

2.2 乳化剂体系的影响

氟代丙烯酸酯单体具有很多特殊的性能,比如它与一些有机溶剂的相容性不好,密度高达 1.8 g/cm³ 以上,在水相中的溶解度极低,因此其乳化比较困难^[9],对于乳化剂的选择显得尤为重要,研究表明乳化效果最好的是含氟的乳化剂^[10];另外阴离子型乳化剂乳化能力较强,在氟单体乳化方面应用较多。然而大多织物纤维是显负电性的,只有显正电性的防油助剂才能被纤维有效吸附,另外复配的乳化剂可以起到协同作用,乳化效果比单一的乳化剂要好^[10],为此选择了长碳链的阳离子型季铵盐表面活性剂与含氟的非离子表面活性剂复配使用。乳化效果也很理想。本研究进行了几种类型乳化剂试验,发现使用单一的非氟类乳化剂时,聚合过程中都会出现凝胶,乳液不够稳定,而采用复配的乳化剂体系则可以得到较为稳定的乳液。

乳化剂的用量和配比会对乳液稳定性和聚合反应的进行产生较大的影响,乳化剂用量太少时,乳胶粒子表面吸附的乳化剂就少,粒径较大,乳液稳定性不好;而乳化剂用量过多则会给乳液性能产生不利影响,尤其是表面性能和电性能。图2为不同乳化剂用量下的乳液粒径分布曲线。



注:乳化剂按照 $m(\text{F300}):m(\text{C}_{18}\text{TAB})=1:2$ 复配,用量以单位质量计

a—4.2%, b—2.4%, c—3.0%, d—1.5%

图2 不同乳化剂用量下的乳胶粒径分布

由图2看出,随着乳化剂用量的增加,乳液的平均粒径逐渐减小,粒径分布变窄。本体系采用了高效的氟系乳化剂,当乳化剂用量为单体用量的1.5%时即可得到稳定的乳液。但是乳液的平均粒径达到184 nm,分布很宽。当乳化剂用量增加到单体用量的4.2%时,乳液的平均粒径就可以降低到113 nm,分布也变窄,这是因为当乳液的平均粒径变小时,粒子的表面积会增大,需要吸附更多的表面活性剂所致。

2.3 单体比对聚合物乳液性能的影响

乳液聚合过程要求单体由液滴向胶束迁移,由于含氟单体的水溶性都很小,聚合时容易形成扩散控制。本体系为三元共聚,扩散因素的影响较小,最终的转化率都可达到90%以上。氟代丙烯酸酯单体价格昂贵,而且性能也较单一,与普通丙烯酸酯类单体共聚可以进一步改善聚合物的性能,起到优势互补的作用;LMA聚合物的成膜性能好,憎水性也很好,本身就是一种很好的织物整理材料,但是LMA聚合物的玻璃化温度太低,常温下成粘流态;而MMA聚合物则具有较高的玻璃化温度,成膜性能也很好,将这2种单体与氟代丙烯酸酯共聚,通过调节单体配比可以使共聚物的玻璃化温度和成膜性能达到理想的要求,不同的单体配比所得到的共聚物性能如表1所示。

FA和LMA都是软单体,其二元共聚物的玻璃化温度很低,如表1所示,其1:1共聚物的玻璃化温度仅为-3℃,作为表面涂层使用时,在常温下成膜

困难;通过引入硬单体MMA后可以改善共聚物的玻璃化温度,由表1可以看出,当FA与LMA单体质量比确定,随着MMA的用量增加,共聚物的玻璃化温度逐步增加,MMA的用量由14%增加到50%时,共聚物的玻璃化温度则由11℃上升到42℃。

表1 不同单体配比下的共聚物的性能

单体配比 (FA:LMA:MMA)	玻璃化 温度/℃	乳胶膜对水 的接触角/(°)	乳胶膜对油 的接触角/(°)
3:3:1	11	120	93.5
2:2:1	17.5	115	92
1:1:1	28	111	90.5
1:1:2	42	103	86.5
1:1:0	-3	125	95

含氟聚合物具有较低的表面能,水与有机物液滴均难以在其表面润湿,使含氟聚合物显示出较强的防水、防油和防污特性,这主要是因为氟碳侧链可以整齐排列伸向空气一侧^[11]。液体在固体表面的润湿性能可以通过接触角来表征,将制备的乳液在清洁的载玻片上涂膜,通过接触角测定仪测定了液滴与油滴在共聚物涂膜表面的接触角,由表1可以看出共聚物的防水防油性能都很好,并随着含氟单体量的增加,聚合物对水和油的接触角都会增加,而当含氟量达33%时,涂膜对水的接触角大于111°,对十六烷的接触角也大于90°,水滴和油滴均不能湿润聚合物膜,继续增加氟单体含量时,接触角增加不是很明显,由于氟碳链的特殊性能,在成膜过程中含氟基团会自然的伸向空气一侧,在表面出现富积,因此当共聚物中的氟单体含量继续增加时,涂膜的拒水拒油性增加就很缓慢。

2.4 聚合物膜的耐水性

对于乳液聚合物而言,由于乳化剂的存在会给聚合物表面吸水性带来影响,原因在于乳化剂一般都是表面活性剂,具有两亲性,本体系中使用了含氟的乳化剂,可以降低这种不利的影响,而共聚物中引入了具有一定水溶性的MMA单体,因此其用量也会给乳胶膜的耐水性带来影响。由表2可知随着氟单体含量的增加,乳胶膜的吸水率降低,因为当碳链上的氢被氟取代后,负电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性,使吸水率降低。

表2 单位比对共聚物吸水率的影响

单体配比 (FA:LMA:MMA)	吸水率(质量分数)/%
1:1:0	0.051
2:2:1	0.068
1:1:1	0.075
1:1:2	0.089

2.5 聚合物膜的耐溶剂性

含氟聚合物不仅具有良好的耐水性,而且还具有优异的耐油性,这也是氟聚合物作为织物防水防油整理剂的原因,氟代丙烯酸酯均聚物几乎不溶于所有的碳氢型有机溶剂,只能溶解于含氟的有机溶剂,而与丙烯酸酯的共聚物则因含氟量的不同在普通有机溶剂中的溶解性能也不相同,本合成中未加入交联剂,聚合物大分子呈线性,在极性溶剂甲醇、乙醇中共聚物均不能溶解,而在丙酮、四氢呋喃中只有当氟的质量分数降低到 50% 以下时才可以将共聚物完全溶解,当含氟量过高时这些溶剂也无法将共聚物溶解,见表 3。

表 3 含氟量对共聚物在有机溶剂中溶解性的影响

氟单体质量分数/ %	乙醇	甲苯	四氢呋喃
100	不溶	不溶	不溶
67	不溶	溶胀	溶胀
50	不溶	溶解	溶解
33	不溶	溶解	溶解

在作为防油整理剂时,还可以在共聚物中引入交联剂,在成膜过程中形成网状大分子结构,耐溶剂性就会进一步加强。

3 结 论

在复合乳化体系中,合成了氟代丙烯酸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯三元共聚物乳,发现采用含氟的乳化剂复配以及利用高剪切乳化装置对含氟单体的乳化作用明显,所合成的乳液稳定性好,粒径分布均匀,研究表明乳化剂的用量及单体配比

都会对乳液性能产生明显的影响,通过控制软、硬单体以及氟单体的含量可以调节共聚物的玻璃化温度,得到成膜性好、拒油拒水性能优异的含氟共聚物乳液,可作为高效织物防水防油整理剂。

参考文献:

- [1] Iyengar D R, Perutz S M, Dai C A, et al. Surface segregation studies of fluorine-containing diblock copolymers[J]. *Macromolecules*, 1996, 29 (4) : 1229 - 1234 .
- [2] Hayakawa Y, Terasawa N, Hayashi E, et al. Synthesis of novel polymethacrylates bearing cyclic perfluoroalkyl groups[J]. *Polymer*, 1998, 39(17) : 4151 - 4154 .
- [3] 周钰明,黄静艳,徐群华.含氟整理剂的研究进展[J]. *现代化工*, 2001, 21(5) : 9 - 12 .
- [4] 程时远,陈艳军.氟化丙烯酸酯聚合物的制备及表面性能的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(3) : 49 - 53 .
- [5] 尹振晏,李燕芬.低相对分子量聚丙烯酸十二烷基酯的合成[J]. *精细石油化工*, 2001, (3) : 4 - 6 .
- [6] Morita M, Oqisu H, Kubo M. Surface properties of perfluoro-alkylethyl acrylate/ n-alkyl acrylate copolymers[J]. *J Appl Poly Sci*, 1999, 73 : 1741 - 1749 .
- [7] Park I J, Lee S B, Choi C K, et al. Surface properties and structure of poly (Perfluoroalkylethyl Methacrylate) [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 181(1) : 284 - 288 .
- [8] 李鲲,郭建华,李欣欣,等.原子转移自由基聚合合成甲基丙烯酸酯丁酯与丙烯酸全氟烷基乙酯两嵌断共聚物及其性能的研究[J]. *高分子学报*, 2002, (2) : 235 - 241 .
- [9] Line mann R F, Malner T E, Brandsch R, et al. Latex blends of fluorinated and fluorine-free acrylates : emulsion polymerization and tapping mode atomic force microscopy of film formation [J]. *Macromolecules*, 1999, 32 : 1715 - 1720 .
- [10] 徐祖顺,陈中华,徐伟萍,等.含氟聚合物乳液的研制及应用[J]. *功能高分子学报*, 2000, (2) : 229 - 232 .
- [11] Holloway J H. Why fluorine in coatings ? [J]. *Surface Coatings International*, 1995, (2) : 50 - 57 .