

# 微波辐射强化制备含氟硅丙烯酸酯共聚物乳液

熊圣东<sup>1</sup>, 李鹏辉<sup>1</sup>, 颜善银<sup>1</sup>, 徐祖顺<sup>1,2</sup>

(1. 湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430062; 2. 湖北大学有机功能分子与应用教育部重点实验室, 湖北 武汉 430062)

**摘要:** 采用多步种子乳液聚合, 以丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酸六氟丁酯为原料在微波辐射下制备了核-壳型含氟硅丙烯酸酯共聚物乳液. 并研究了共聚物的结构、乳胶粒的形态和聚合过程中粒径的变化. 结果表明, 所得乳胶粒子呈核-壳结构, 与常规加热相比, 微波的引用能加快反应速率, 形成核-壳结构. 壳层富含含氟硅聚合物的核-壳形态有利于含氟硅结构单元在聚合物膜表面的分布, 当氟硅单体为6%( $\omega$ )时, 乳胶膜对水的接触角达91.3°. 加入氟硅组分显著提高了聚合物膜的耐水性, 当其含量从0增大到18%时, 乳胶膜的吸水率从20.1%降低到3.54%.

**关键词:** 微波辐射; 含氟硅丙烯酸酯共聚物; 核-壳结构; 膜性能

**中图分类号:** TQ324.0631      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2009)02-0314-05

## 1 前言

含氟聚合物具有优良的化学稳定性和热稳定性, 有机硅具有很好的热稳定性且分子柔性大, 二者都具有极低的表面能, 表现出优良的憎水憎油性<sup>[1-3]</sup>. 将有机氟硅组分引入丙烯酸树脂, 可大大提高丙烯酸树脂的耐水性、耐溶剂性和热稳定性、降低其表面能等<sup>[4,5]</sup>. 目前制备含氟硅丙烯酸酯多采用共混法和化学法. 由于氟碳树脂和有机硅树脂的相容性较差, 共混后的树脂相分离现象明显, 所以多采用化学共聚法, 如丙烯酸单体、氟碳单体和硅氧烷单体三元共聚<sup>[4,6]</sup>. 本实验组前期合成了一种氟硅单体, 与丙烯酸单体共聚制得了含氟硅丙烯酸酯乳液<sup>[7]</sup>, 但氟硅单体合成较为困难. 另外, 含氟单体价格昂贵, 而具有反应活性的硅烷单体在聚合过程中用量较大时水解严重<sup>[8]</sup>, 因此如何在低氟硅单体含量下改善丙烯酸树脂的性能成为研究的难点.

核-壳型聚合物乳液是2种或多种不同成分的聚合物呈层状结构存在于同一粒子中的复合乳液<sup>[9]</sup>. 由于表面自由能不同, 核-壳型聚合物乳液在成膜过程中核层和壳层两组分会不同程度发生分离, 表面自由能低的部分会富集在膜的表面<sup>[5]</sup>, 这就为实现在较少氟硅单体含量下改善丙烯酸酯聚合物的表面性能提供了理论依据. 为此本研究从粒子设计出发, 采用多步种子乳液聚合法制得一种核-壳型含氟硅丙烯酸酯共聚物乳液. 将氟硅单体聚合在壳层上, 使其在成膜过程中富集在膜的表面, 力求实现在较少氟硅单体含量下改善丙烯酸酯聚合物的表面性能. 微波辐射聚合反应具有能耗低、加热速

率快、转化率高等优点, 近年来在聚合反应中的应用越来越广泛<sup>[10]</sup>. 本实验组前期对微波辐射聚合也进行了初步探讨<sup>[11]</sup>, 但其在核-壳乳液聚合中的应用还较少报道<sup>[12]</sup>.

本工作采用微波辐射替代传统加热, 利用其加热反应速率快等特点制备了核-壳型含氟硅丙烯酸酯共聚物乳液. 通过激光粒度分析仪(PCS)和透射电子显微镜(TEM)对乳胶粒的生长过程和乳胶粒的形貌进行分析, 证实其形成了核-壳结构. 研究了氟硅单体用量对乳胶膜的接触角和吸水率的影响, 测定了乳胶膜的耐溶剂性能.

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸六氟丁酯(Hexafluorobutyl Methacrylate, HFMA, 哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司),  $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(3-Glycidoxypropyl Trimethoxysilane, WD-70, 武汉大学化工厂), 甲基丙烯酸甲酯(Methyl Methacrylate, MMA)、丙烯酸丁酯(Butyl Acrylate, BA)均为分析纯, 天津博迪化工有限公司, 减压蒸馏后使用. 所有单体于5℃贮存. 辛烷基酚聚氧乙烯基醚(Polyoxyethylene Octylphenol Ether, OP-10, 天津市福晨试剂厂)、十二烷基硫酸钠(Sodium Lauryl Sulfate, SDS)为分析纯; 过硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, KPS)及pH调节剂NaHCO<sub>3</sub>均为分析纯, 经重结晶纯化; 水为去离子水. 微波反应器(家用微波炉改装), 频率2450

收稿日期: 2008-10-24, 修回日期: 2008-12-25

基金项目: 湖北省杰出人才基金资助项目(编号: 2004ABB003); 湖北省科技厅创新团队基金资助项目

作者简介: 熊圣东(1982-), 男, 湖北省咸丰县人, 硕士研究生, 主要从事氟硅乳液研究, E-mail: xiosd@yahoo.com.cn; 徐祖顺, 通讯联系人, Tel: 027-61120608, E-mail: zushunxu@hbu.edu.cn.

MHz, 输出功率 0~650 W 可调.

## 2.2 微波辐射核-壳乳液聚合

### 2.2.1 种子乳液的制备

在装有电动搅拌机、冷凝管和滴液漏斗的 250 mL 四口烧瓶中依次加入 64.15 g 去离子水及 0.25 g SDS, 0.5 g OP-10, 25 g BA, 0.05 g NaHCO<sub>3</sub>, 在室温下通氮气高速乳化 0.5 h, 然后加入 10 g 溶有 0.05 g KPS 的水溶液. 充分混合后取出 1/3 上述预乳化液. 剩余预乳化液在氮气保护下先用 650 W 微波辐射 1 min, 使其快速达到引发温度 75℃左右, 然后在 130 W 微波辐射下反应, 待出现蓝光后, 滴加取出的预乳化液, 30 min 内滴加完毕, 之后持续反应 15 min, 制得转化率约 85%的种子乳液.

### 2.2.2 含氟硅核-壳共聚物乳液的制备

取 15 g 上述种子乳液放入带有搅拌机、通氮装置、回流冷凝管的 100 mL 四颈烧瓶中, 加入 10 g 去离子水稀释, 再加入 0.125 g WD-70 和 0.008 g KPS. 在氮气保护下按上述微波反应方法反应 50 min, 使 WD-70 与种子乳液中残余单体充分反应. 之后同时滴加 5 g MMA, 3 g BA, 0.6 g HFMA 的单体混合物和溶有适量复合乳化剂(SDS/OP-10 1:2)和引发剂的水溶液, 在 100~150 min 内滴加完毕后继续反应 40 min, 降温至 40℃后出料.

## 2.3 常规加热核-壳乳液聚合

使用恒温水浴加热, 种子乳液的制备反应持续 1.5 h. 控制壳层单体和溶有适量乳化剂、引发剂的水溶液在 200~250 min 内滴加完毕, 之后继续恒温 75℃反应 3 h, 其他操作条件同上.

## 2.4 测试与表征

### 2.4.1 FT-IR 表征

将合成的含氟硅丙烯酸酯共聚物乳液用 CaCl<sub>2</sub> 的甲醇溶液破乳, 再用甲醇洗涤共聚物, 重复 3~5 次, 接着用去离子水洗涤数次, 得到纯净的共聚物, 置于真空干燥箱中烘干. 用美国 Perkin-Elmer 公司 Spectrum One 型傅立叶红外光谱仪测定, 采用 KBr 压片法.

### 2.4.2 PCS 表征

取少量乳液适当稀释后, 用 Autosize Loc-Fc-963 型动态激光光散射粒度仪测定乳胶粒粒径.

### 2.4.3 TEM 表征

取少量乳液适当稀释后, 用乙酸铀染色, 沾于铜网上成膜. 用 TEX-100SX 型透射电子显微镜观察乳胶粒的形貌.

### 2.4.4 AFM 表征

将乳液稀释一定倍数后滴于玻璃片上自然干燥成膜, 用 NanoScope IIIa 型原子力显微镜观察乳胶膜的表面形貌.

## 2.4.5 乳胶膜的性能测试

### (1) 乳胶膜对水的接触角

将所得乳液涂覆在用丙酮清洗干净的载玻片上, 在一定温度下恒温干燥成膜. 用德国 Krüss 公司 KrüssK12 型动态表面能分析仪测量乳胶膜对水的接触角.

### (2) 乳胶膜的耐水性

乳胶膜的耐水性用吸水率( $S_w$ , %)表示. 将干燥的乳胶膜剪成一定大小, 在室温下置于去离子水中浸泡 48 h 取出.  $S_w(\%) = (\text{浸水后试样质量} - \text{浸水前试样质量}) / \text{浸水前试样质量} \times 100\%$ .

### (3) 乳胶膜的耐溶剂性

取 7 份质量相等的乳胶膜分别放入装有甲醇、乙醇、甲苯、丙酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷的带塞小瓶中放置 48 h, 观察膜的溶解情况.

## 3 结果与讨论

### 3.1 共聚物红外光谱分析

丙烯酸酯共聚物和含氟硅丙烯酸酯共聚物的红外谱图如图 1 所示, 曲线 a 为甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯共聚所得丙烯酸酯共聚物的红外图谱, 曲线 b 为在曲线 a 基础上加入氟硅单体共聚后所得含氟硅丙烯酸酯共聚物的红外图谱. 由图可见, 二者在 1640 cm<sup>-1</sup> 处都没有 C=C 的吸收峰, 且形状大致相似, 2950, 2927 cm<sup>-1</sup> 处为 C—H 伸缩振动吸收峰, 在 1730 及 1000~1250 cm<sup>-1</sup> 处的强吸收显示出酯类的特征峰, 1450, 1380 cm<sup>-1</sup> 处有 MMA 的—OCH<sub>3</sub> 基团 C—H 的特征吸收峰, 在 750, 842 cm<sup>-1</sup> 处有—OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 基团的 C—H 特征吸收峰. 与曲线 a 相比, 曲线 b 在 1080 cm<sup>-1</sup> 处出现了 Si—O—C 的特征吸收峰, 在 1200 cm<sup>-1</sup> 处的强吸收峰是 F—C 的键伸缩振动峰, 且在 1100~1200 cm<sup>-1</sup> 范围内 C—F 和 Si—O 的特征吸收峰明显变宽变强. 由于硅单体中—CH<sub>3</sub> 的含量

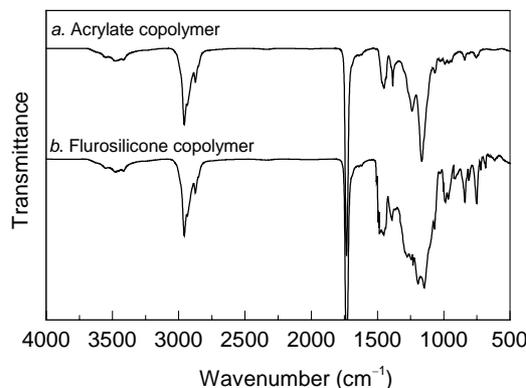


图 1 丙烯酸酯共聚物和含氟硅丙烯酸酯共聚物的红外谱图  
Fig.1 FT-IR spectra of acrylate copolymer and fluoro-silicone copolymer

较高,所以指纹区  $842$  和  $750\text{ cm}^{-1}$  处的  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$  吸收峰也明显加强.

### 3.2 聚合机理及乳胶粒 TEM 分析

核-壳结构乳液属于异种分子复合乳液, 乳胶粒的核与壳分别富集不同的高聚物成分. 其制备方法通常是先用一种单体或混合单体进行常规乳液聚合, 制备出种子乳液, 然后在种子乳胶粒的基础上, 加入另外一种单体或混合单体, 进一步进行乳液聚合, 使乳液颗粒的内侧和外侧分别富集不同种成分, 通过核、壳的不同组合, 得到一系列不同形态的非均相粒子<sup>[9,13]</sup>.

透射电子显微镜(TEM)是研究核-壳结构的一种重要方法. 图 2(a)是常规加热聚合所得种子乳胶粒的 TEM 照片, 图 2(b)是微波辐射聚合所得种子乳胶粒的 TEM 照片, 图 2(c)为在常规种子乳胶粒基础上滴加第二部分 MMA, BA 和 HFMA 单体后, 通过常规加热法所得核-壳乳胶粒的 TEM 照片, 图 2(d)为在微波辐射所得种子乳胶粒的基础上滴加第二部分 MMA, BA, HFMA 单体

后, 通过微波辐射所得核-壳乳胶粒的 TEM 照片. 可以看出, 加入第二部分单体进行聚合后, 所得乳胶粒呈明显的核-壳结构, 且其粒径比种子乳胶粒粒径大, 说明加入的第二部分单体在种子乳液的基础上进行了反应, 得到了预期的核-壳乳液产物.

本实验在聚合过程中先制得转化率约为 85% 的种子乳液, 再在其中以间歇法加入 WD-70, 与种子乳液中残余的单体 BA 充分反应, 利用 WD-70 中的  $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  部分水解交联作用, 使种子乳胶粒发生接枝和轻微交联, 增加了种子乳胶粒内部粘度, 减小滴加的单体增溶到种子乳胶粒内部的几率, 改善了核与壳层聚合物的相容性<sup>[14]</sup>, 使滴加的第二部分单体能更好地在种子乳胶粒表面聚合, 从而形成了明显的核-壳结构. 在图 2(c), 2(d)中, 由于壳层含氟, 电子云密度比核层高, 因而染色反差效果好, 使核-壳结构表现较明显<sup>[15]</sup>, 内层色浅的是丙烯酸丁酯聚合物, 外层色深的为含氟硅的丙烯酸酯共聚合物.

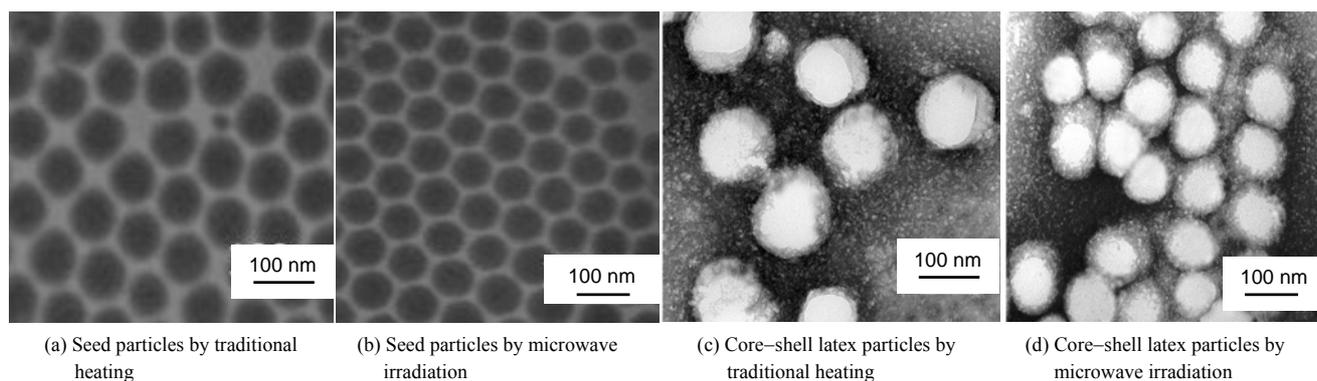


图 2 共聚物乳液的 TEM 照片

Fig.2 TEM micrographs of the latex particles

从图 2 还可以看出, 用微波辐射所制种子乳胶粒和最后的核-壳乳胶粒都比常规加热所制胶粒的球形度好, 粒径分布更均一, 这是因为微波辐射加快了单体的聚合速率, 在缩短反应时间的同时, 改善了聚合物乳胶粒的分散性. 另外, 从常规加热聚合所制核-壳乳胶粒的 TEM 照片[图 2(c)]可以看到有小颗粒乳胶粒存在, 这可能是由于滴加过程中体系中单体含量较大, 产生了“二次成核”现象. 而微波辐射能加快聚合速率, 减小了“二次成核”的几率<sup>[10]</sup>, 能得到更好的核-壳结构乳胶粒.

### 3.3 乳胶粒粒径随反应时间的变化

跟踪测量了核-壳乳液聚合过程中乳胶粒的粒径变化. 图 3 是在种子乳液基础上进行核-壳乳液聚合时乳胶粒粒径随反应时间的变化曲线. 从图可以看出, 核-壳乳胶粒的粒径随反应时间增加逐渐增大. 对于微波辐

射聚合, 在反应前 50 min 只加入单体 WD-70, 反应主要是 WD-70 与种子乳液中残余单体 BA 聚合, 所以粒径变化不明显. 开始滴加第二部分 MMA, BA 和 HFMA 单体后, 可以明显看出粒径增加速率加快. 反应到 150 min 滴加完毕后, 粒径变化趋于平缓, 继续反应粒径基本无变化. 常规加热聚合粒径变化趋势基本相同, 开始加入 WD-70 时粒径变化不大, 滴加第二部分单体后, 粒径增加速率加快.

值得注意的是, 单体加入到种子乳液中后, 微波辐射聚合比常规加热聚合粒径增加速率快. 在常规加热曲线中, 单体滴加完毕(250 min)后, 乳胶粒粒径继续增大, 说明在滴加过程中体系中单体含量较大, 这与 TEM 图中发现小颗粒相符. 而微波辐射聚合中, 单体滴加完毕(150 min)后, 粒径变化趋于平缓, 继续反应粒径基本不

变. 说明微波辐射体系中单体反应速率比常规加热快,基本上是以饥饿态参加反应形成了核-壳结构, TEM 照片证实了核-壳结构的存在. 另外, 从图 3 还可以看出, 微波辐射所制种子乳胶粒和核-壳乳胶粒粒径都比常规加热小, 可以说明微波辐射能加快单体的反应速率, 且所制乳胶粒粒径比常规加热小, 这与文献<sup>[11]</sup>报道一致.

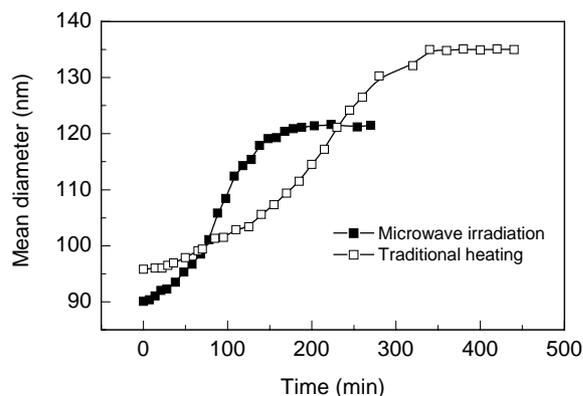


图 3 乳胶粒粒径随反应时间的变化

Fig.3 Variation of the particle size in the polymerization process under microwave irradiation and traditional heating

### 3.4 乳胶粒 AFM 分析

图 4 是微波辐射所制核-壳乳胶粒的 AFM 高度图, 可以看出, 整个膜表面呈颗粒状结构, 乳胶粒分布较为均匀. 相位图中出现许多白色亮点, 是由于含氟硅链段在成膜过程中向膜表面趋附造成的<sup>[16]</sup>. 在成膜过程中, 乳胶粒壳层中的含氟硅链段与其他组分发生相分离, 随着溶剂水挥发, 含氟硅链段不断向聚合物/空气界面趋附, 占据膜表面, 使乳胶粒“长大”, 从而在 AFM 高度图中显现出白色的亮点.

### 3.5 乳胶膜对水的接触角和吸水率分析

表 1 为单体组分中不同氟硅单体含量(氟/硅单体质

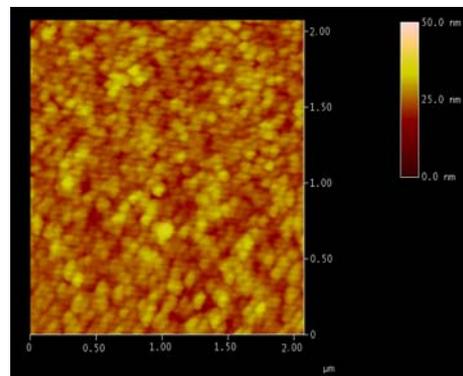


图 4 乳胶粒 AFM 高度图

Fig.4 AFM image of latex particles (scanning range of  $2\ \mu\text{m}\times 2.000\ \mu\text{m}$  and scanning rate of 2.001 Hz)

量比 5:1)的核-壳乳液乳胶膜(在微波辐射下采用多步种子乳液聚合法所制乳液成的膜)和常规乳液乳胶膜(在微波辐射下采用常规间歇法所制乳液成的膜)对水的接触角和吸水率. 从表可以看出, 随着体系中氟硅单体含量的增加, 乳胶膜对水的接触角不断变大, 在相同氟硅含量时核-壳乳液乳胶膜对水的接触角比常规乳液乳胶膜高. 这是由于, 一方面氟碳链特殊的憎水憎油性能导致在成膜过程中含氟基团会自然地伸向空气一侧<sup>[17]</sup>, 另一方面从乳胶粒的 AFM 高度图中可以发现, 核-壳乳胶粒的壳层含氟硅, 与核层表面自由能不同, 在成膜过程中含氟硅的壳层会发生相分离, 富集在膜表面, 更利于其表面特性的发挥, 导致核-壳乳液膜表面氟含量比内部高, 疏水性增强. 可以看出当核-壳乳液中氟硅单体含量为单体的 6%( $\omega$ )时, 乳胶膜对水的接触角已超过  $90^\circ$ , 而常规乳液当氟硅单体含量为 14%时乳胶膜对水的接触角仅为  $93.2^\circ$ , 从而可以说明采用核-壳乳液聚合是实现在较少氟硅单体含量下改善丙烯酸酯聚合物表面性能的有效方法.

表 1 氟单体含量对乳胶膜对水接触角和吸水率的影响

Table 1 Effects of the content of fluoromonomer on water contact angles and water absorption rates of latex films		Content of fluorosilicone (% , $\omega$ )					
Film	Parameter	0	2	6	10	14	18
Core-shell latex	Contact angle for film to water ( $^\circ$ )	73	85.2	91.3	95.6	100.1	104.6
	Water absorption rate (% , $\omega$ )	20.1	14.56	9.15	7.354	4.365	3.54
Normal latex	Contact angle for film to water ( $^\circ$ )	72.5	79.9	83.5	88.9	93.2	95.3
	Water absorption rate (% , $\omega$ )	19.9	13.98	10.02	8.023	4.32	3.33

吸水率也是衡量聚合物膜憎水性能的一个重要参数. 从表 1 可以看出, 核-壳乳液乳胶膜和常规乳液乳胶膜的吸水率差别不大, 加入少量氟硅单体, 乳胶膜的吸水率大大降低, 在核-壳乳液乳胶膜中当氟硅单体从 0 增大到 18%时, 乳胶膜的吸水率从 20.1%降低到 3.54%. 这是因为一方面有机硅、有机氟表面能低, 疏水性强; 另一方面, 电负性强的氟原子会稍呈螺旋状包围碳链,

由于氟碳链具有极强的憎水特性, 使吸水率降低<sup>[18]</sup>.

### 3.6 乳胶膜的耐溶剂性

将氟硅单体含量为 6%( $\omega$ )的核-壳乳液乳胶膜在各种溶剂中放置 48 h 后发现, 在甲醇、乙醇中乳胶膜只能溶胀成乳白色, 在丙酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷中乳胶膜呈半透明状, 没有完全溶解, 在甲苯中则完全溶解, 说明其交联程度不大. 而不含氟硅的丙

烯酸酯共聚物乳胶膜在甲醇、乙醇中溶胀,在丙酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、甲苯中都能完全溶解。说明加入氟硅组分后,丙烯酸酯共聚物乳胶膜的耐溶剂性能有了显著的改善。

## 4 结论

采用微波辐射多步种子乳液聚合法合成了具有核-壳结构的含氟硅丙烯酸酯共聚物乳液。通过PCS对核壳乳胶粒粒径增长过程进行分析及TEM照片发现,微波辐射加快了单体的聚合速率,使单体在滴加的过程中能更好地以饥饿态反应形成核-壳结构,粒径更均一。引入氟硅单体显著提高了共聚物乳胶膜对水的接触角及耐水和耐溶剂性能。壳层富集氟硅聚合物的核-壳形态有利于含氟硅结构单元在聚合物膜表面分布,当氟硅单体含量为6%( $\omega$ )时乳胶膜对水的接触角已达到91.3°,具有良好的疏水性。

### 参考文献:

- [1] Richard R T, Douglas R A, William F G, et al. Preparation and Surface Properties of Acrylic Polymers Containing Fluorinated Monomers [J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 2883-2890.
- [2] 黄月文, 刘伟区. (甲基)丙烯酸酯氧基硅烷/聚硅氧烷的研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(1): 16-20.
- [3] Baradie B, Shoichet M S. Novel Fluoro-terpolymers for Coatings Applications [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 5560-5568.
- [4] 倪勇, 赵玉索, 来国桥, 等. 有机氟硅改性聚丙烯酸树脂和乳液的研究 [J]. *有机硅材料*, 2005, 19(2): 14-16.
- [5] Chen Y J, Cheng S Y, Wang Y F, et al. Chemical Components and Properties of Core-Shell Acrylate Latex Containing Fluorine in the Shell and Their Films [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 99: 107-114.
- [6] 黄月文, 刘伟区, 罗广建, 等. 高性能含硅、氟甲基丙烯酸酯共聚物的研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(1): 32-35.
- [7] 郭均平, 徐祖顺, 易昌凤. 氟硅丙烯酸酯共聚物乳液的制备与表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(5): 49-52.
- [8] 唐敏锋, 范晓东, 龚彦, 等. 支化型有机硅/丙烯酸酯共聚乳液的合成及其性能 [J]. *精细化工*, 2007, 24(1): 13-16.
- [9] Ha J W, Park I J, Lee S B, et al. Preparation and Characterization of Core-Shell Particles Containing Perfluoroalkyl Acrylate in the Shell [J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 6811-6818.
- [10] Hoogenboom R, Schubert U S. Microwave-assisted Polymer Synthesis: Recent Developments in a Rapidly Expanding Field of Research [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28: 368-386.
- [11] Huang J J, Pen H, Xu Z S, et al. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Poly(styrene-co-acrylamide) Composite Nanoparticles Prepared by Microwave-assisted Emulsion Polymerization [J]. *Reac. Funct. Polym.*, 2008, 68: 332-339.
- [12] Luo H L, Sheng J, Wan Y Z. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>/Polystyrene Core-Shell Nanospheres via Microwave-assisted Emulsion Polymerization [J]. *Mater. Lett.*, 2008, 62: 37-40.
- [13] 赵科, 孙培勤, 刘大壮. 核壳乳液聚合乳胶粒形态理论研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(6): 14-17.
- [14] Cheng Y K, Xiang Z K, Qing Y, et al. Morphological Prediction and Its Application to the Synthesis of Polyacrylate/Polysiloxane Core/Shell Latex Particles [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 80: 2251-2258.
- [15] 陈艳军, 王艺峰, 陈沛智. 甲基丙烯酸六氟丁酯-丙烯酸酯共聚物乳液研究 [J]. *涂料工业*, 2005, 35(9): 28-32.
- [16] Yang T T, Peng H, Cheng S Y, et al. Soap-free Emulsion Copolymerization of Perfluoroalkyl Acrylates in the Presence of a Reactive Surfactant [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 104: 2438-2444.
- [17] Cui X J, Zhong S L, Wang H Y. Synthesis and Characterization of Emulsifier-free Core-Shell Fluorine-containing Polyacrylate Latex [J]. *Polymer*, 2007, 48: 7241-7248.
- [18] 程时远, 陈艳军, 王康丽. 含氟丙烯酸酯三元共聚物乳液的研究 [J]. *高分子学报*, 2002, (3): 560-565.

## Preparation of Fluorosilicone-containing Acrylate Latex with Enhancement of Microwave Irradiation

XIONG Sheng-dong<sup>1</sup>, LI Peng-hui<sup>1</sup>, YAN Shan-yin<sup>1</sup>, XU Zu-shun<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan, Hubei 430062, China;

2. Key Laboratory for Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, Hubei University, Wuhan, Hubei 430062, China)

**Abstract:** An acrylate copolymer latex with core-shell structure was synthesized by multi-step seeded emulsion polymerization under microwave irradiation with hexafluorobutyl methacrylate, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and butyl acrylate and methyl methacrylate as raw materials. The chemical structure of the copolymer was determined by FT-IR, the size changing of latex particles in the polymerization process characterized by PCS, and their morphology characterized by TEM and AFM. The results show that the copolymerization under microwave irradiation had higher reaction rate than traditional heating, and during the shell polymerization process, the monomers could be better polymerized in formation of core-shell particles. The water contact angle of film reached 91.3° when the content of hexafluorobutyl methacrylate and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane used in copolymerization was 6%. The water absorption rate of core-shell latex film decreased from 20.1% to 3.54% as the content of hexafluorobutyl methacrylate and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane increased from 0 to 18%.

**Key words:** microwave irradiation; silicon-containing fluorinated polyacrylate; core-shell structure; film characteristics