

含氟丙烯酸酯的细乳液共聚合研究

高晨¹, 蒋廷凯¹, 李新跃^{1,2}, 阳龔¹, 张雪梅^{1,2}

(1. 四川理工学院材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 自贡市中鑫高分子材料科技有限公司, 四川 自贡 643000)

摘要:以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,以SDS/FS-3100/OP-10为复合乳化剂,以十六烷为助稳定剂,采用细乳液聚合的方法,合成了不同氟含量的含氟丙烯酸酯共聚物。采用破乳沉淀的方法获得了含氟丙烯酸酯共聚物固体产品。采用红外光谱对共聚物的结构进行表征,结果表明,通过细乳液聚合方法可以有效实现全氟烷基乙基丙烯酸酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的三元共聚。水接触角测试表明,当含氟单体摩尔比例为5.7%时,共聚物的水接触角可以达到112°,体现出较好的疏水性。对共聚物的热性能表征结果表明,含氟丙烯酸酯共聚物的起始分解温度为354.2℃,比不含氟的丙烯酸酯共聚物起始分解温度高出40℃,耐热性能较好。

关键词:细乳液聚合;含氟丙烯酸酯;共聚物;水接触角;疏水聚合物

中图分类号:O631.5

文献标志码:A

引言

含氟丙烯酸酯类聚合物在拒水、防污、耐腐蚀性、耐摩擦性等方面都有着突出的优势,在防水防油涂料市场中占主导地位。在材料表面涂覆含氟丙烯酸酯聚合物不仅能够使其具有优异的防水、防油、防污性能,同时涂料本身还具有良好的热稳定性和化学稳定性^[1]。

但是含氟丙烯酸酯单体原料价格较高,再加上其均聚物成膜性能差,玻璃化转变温度较高,若使用其均聚物作为防水防油剂,则成本较高,难以实现其市场价值和实用价值^[2]。因此,含氟丙烯酸酯共聚物的合成和性能研究就显得尤为有价值。已有研究报道含氟丙烯酸酯共聚物除保持其均聚物良好的防水防油性以外,在

其他性能方面还有一定程度的提高^[3]。常见的共聚单体有丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类化合物,它们可以与含氟丙烯酸酯主链产生良好的协同作用,从而在保持含氟丙烯酸酯均聚物防水防油性的同时,降低聚合物材料的成本^[4]。

含氟丙烯酸酯共聚物的合成方法一般有溶液聚合^[5]和乳液聚合^[6-8]两种方法。因含氟单体的溶解性较差,溶液聚合一般都要使用含氟的有机溶剂,对环境的影响较大。而传统的乳液聚合中疏水的含氟单体较难从单体液滴通过水相进入到增容胶束中参与共聚,共聚合效率较低。近年来研究发现,细乳液聚合是一种能够有效实现疏水单体共聚合的实施方法^[9-10]。

本文通过细乳液聚合的方法,以全氟烷基乙基丙烯

收稿日期:2017-10-30

基金项目:材料腐蚀与防护四川省重点实验室项目(2016CL10)

作者简介:高晨(1987-),男,安徽全椒人,讲师,博士,主要从事两亲性高分子设计与合成方面的研究,(E-mail)19871016gc@163.com

通讯作者:张雪梅(1987-),女,四川内江人,助理实验师,硕士,主要从事高分子设计与合成方面的研究,(E-mail)798538268@qq.com

酸酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯为共聚单体,合成了不同含氟比例的含氟丙烯酸酯共聚物,并对其结构、疏水性能和耐热性能进行了表征。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

主要试剂、原料:甲基丙烯酸甲酯 MMA (AR), 丙烯酸丁酯 BA (AR), 甲醇 (AR) (成都金山化学试剂有限公司); 全氟烷基乙基丙烯酸酯 FA (有效成分大于 90%) (四川西艾氟科技有限公司); 偶氮二异丁腈 AIBN (AR), 十二烷基磺酸钠 SDS (AR), 十六烷 (AR), 四氢呋喃 (AR), 二氯甲烷 (AR), 正己烷 (AR) (成都市科龙化工试剂厂); OP-10 (AR) (天津市福晨化学试剂厂); 氟碳表面活性剂 FS-3100 (有效成分 100%) (上海舰邦实业有限公司); 丙酮 (AR), 甲苯 (AR), 苯甲醚 (AR) (重庆川东化工(集团)有限公司)。

1.2 实验仪器

主要仪器:控温电动搅拌器(型号 JJ-5), 磁力搅拌器(型号 85-1) (金坛市医疗仪器厂); NICOLET6700 型傅立叶红外光谱仪(Thermo Scientific 公司); JC2000D 接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司); STA409 PC 型同步热分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 实验步骤

以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和全氟烷基乙基丙烯酸酯为单体,以十二烷基磺酸钠、含氟表面活性剂 FS-3100 和 OP-10 为乳化剂,以十六烷为助稳定剂,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,在 78 °C 水浴加热下反应 6 h,经细乳液共聚合制备含氟丙烯酸酯共聚物乳液,经破乳沉淀、洗涤、烘干等后处理获得含氟丙烯酸酯共聚物。

典型的含氟丙烯酸酯共聚物合成步骤:

(1) 在装有机械搅拌的三口烧瓶加入 SDS、OP-10、含氟表面活性 FS-3100 和去离子水,在室温下搅拌 10 min,得到均匀的乳液。

(2) 将 AIBN 和十六烷溶解在 FA、MMA、BA 的单体混合液中,常温下搅拌至 AIBN 溶解,再用恒压滴液漏斗

滴加入(1)步制备的乳液中,10 min 滴完。室温下再机械搅拌 30 min,然后冰水浴超声 5 min,得到单体细乳液。

(3) 再将三口烧瓶置于电热恒温水浴锅中,快速搅拌,水浴加热 78 °C 引发反应,恒温反应 6 h,降至室温,调节 PH 值 7.0 左右,得到三元共聚乳液。

(4) 取一部分乳液加入甲醇破乳,得到白色胶体,用去离子水多次清洗,再加入丙酮溶剂,磁力搅拌至溶解,加入甲醇,得到白色胶体,其中甲醇与丙酮用量比为 7:1,再次用去离子水反复冲洗,得到白色共聚物,聚合物在 80 °C 真空干燥至恒重。

细乳液共聚合反应式如图 1 所示。

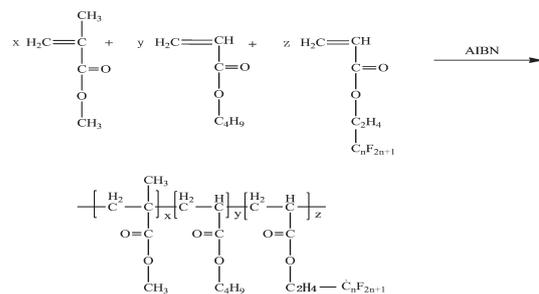


图 1 含氟丙烯酸酯细乳液共聚合反应式

1.3.2 实验配方

采用细乳液聚合制备含氟丙烯酸酯共聚物的实验配方见表 1。

表 1 含氟丙烯酸酯细乳液共聚合实验配方

试剂	配方 1/g	配方 2/g	配方 3/g	配方 4/g
FA	0.99	2.01	3.17	5.00
BA	10.02	10.03	10.04	10.00
MMA	7.98	8.06	8.00	8.03
AIBN	0.16	0.15	0.16	0.15
OP-10	0.32	0.29	0.29	0.31
SDS	0.60	0.60	0.61	0.60
十六烷	1.04	1.03	1.01	1.03
FS-3100	0.16	0.17	0.16	0.15
去离子水	60	60	60	60

1.4 测试方法

1.4.1 红外光谱测试

将含氟丙烯酸酯共聚物溶解在适量丙酮中,使用 NICOLET6700 型傅立叶红外光谱仪对其红外光谱吸收测试,光谱范围为 4000 cm^{-1} ~ 500 cm^{-1} 。

1.4.2 水接触角测试

将聚合物溶解在丙酮中,配成一定浓度的溶液,在

洁净的载玻片上涂膜,室温下自然成膜。采用 JC2000D 接触角测量仪测定共聚物膜的接触角,所用介质为超纯水。

1.4.3 吸水性能测试

取一定质量烘干后的块状含氟丙烯酸酯共聚物,在电子天平上称样品干重 m_0 ,然后将共聚物浸没在去离子水中,室温下浸泡 24 h 后,用滤纸吸干聚合物表面水分,在 1 min 内完成称量,电子天平称样品湿重 m_1 。计算吸水率 w :

$$w = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$

1.4.4 热重分析

采用 STA409 PC 型同步热分析仪对含氟丙烯酸酯共聚物进行热重分析,测试条件:升温速率 10 °C/min,测试温度范围 25 °C ~ 500 °C,通氮气流速率为 30 mL/min。

2 实验结果与分析

2.1 含氟丙烯酸酯共聚物红外光谱分析

由图 2 可知,傅里叶红外光谱在 2957 cm^{-1} 、2876 cm^{-1} 处分别出现 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰,1733 cm^{-1} 处是酯基的 $\text{C}=\text{O}$ 的强伸缩振动峰,1451 cm^{-1} 、1395 cm^{-1} 处是 MMA 中 $-\text{OCH}_3$ 基团的 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动峰,1165 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰,991 cm^{-1} 、844 cm^{-1} 是 BA 中 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 基团的 $\text{C}-\text{H}$ 的特征吸收峰,1240 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{F}$ 的特征吸收峰,656 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{F}$ 的弯曲振动峰^[2,11]。由此可见,FA、BA、MMA 三种单体均发生聚合反应而进入含氟丙烯酸酯共聚物中。

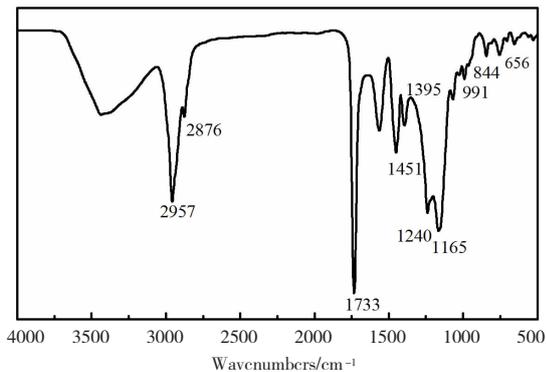


图 2 含氟丙烯酸酯共聚物的红外光谱

2.2 含氟丙烯酸酯共聚物的水接触角

按表 1 配方采用细乳液聚合法合成了不同氟含量

的含氟丙烯酸酯共聚物,将这些共聚物分别溶解在丙酮中,涂膜,烘干,测试含氟丙烯酸酯共聚物的水接触角,研究不同氟含量的含氟丙烯酸酯共聚物的疏水性能。图 3、表 2 为不同氟含量的含氟丙烯酸酯共聚物水接触角测试结果。

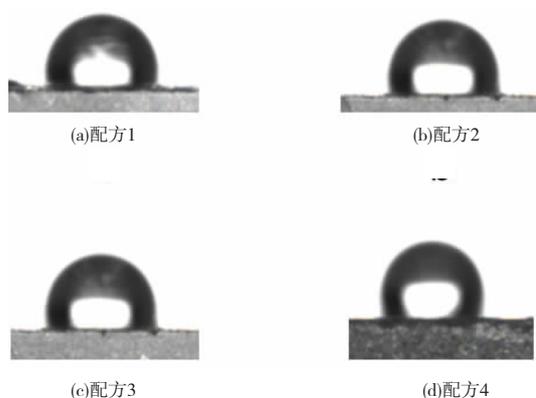


图 3 含氟丙烯酸酯共聚物的水接触角

表 2 FA 用量对含氟丙烯酸酯共聚物水接触角的影响

样品	FA 的摩尔比例/%	水接触角/°
配方 1	1.20	108
配方 2	2.35	109
配方 3	3.72	109
配方 4	5.65	112

含氟丙烯酸酯共聚物的水接触角测试结果表明,不同氟含量共聚物的水接触角都超过 105°,根据文献报道,MMA 和 BA 二元共聚物的水接触角为 73.5°^[12],表明通过含氟单体 FA 与 MMA、BA 三元共聚引入含氟链段,可有效提高共聚物的疏水性能。共聚物接触角测试也证明了采用细乳液聚合的方法可有效将含氟单体 FA 与 MMA、BA 实现三元共聚,制备疏水性能较为突出的含氟丙烯酸酯共聚物。

如图 4 所示,当 FA 摩尔比例仅在 1.20% 时就可以使共聚物的水接触角达到 108°,表明只要用较少的含氟单体就可以使丙烯酸酯聚合物疏水性有较大的改善。当 FA 的摩尔量增加至 5.65%,水的接触角从 108°增加到 112°,变化不大,这主要是因为细乳液聚合的聚合场所所在单体液滴内,在细乳液聚合后期,液滴内聚合物比例升高,粘度增大,自由基移动困难,同时因 FA 单体的较强的疏水疏油性,使得 FA 很难与丙烯酸酯单体完全共聚,造成聚合物水的接触角变化不大。实验发现,随

着 FA 用量的进一步增加,细乳液体系的稳定性会受到影响,容易产生凝聚现象。

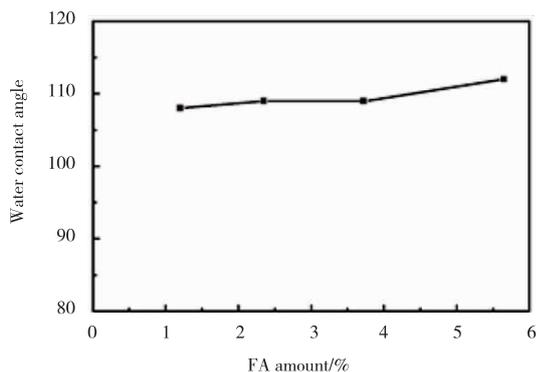


图 4 含氟单体 FA 用量对含氟丙烯酸酯共聚物水接触角的影响

FA - MMA - BA 三元共聚物能够在较少含氟链段比例下体现出较好的疏水性能,其机理与氟原子的表面能低有很大关系。在共聚物成膜时,全氟链段的表面能比碳氢链段低很多,为了使体系的能量达到最低,聚合物中全氟链段就会自发地向材料表面迁移,使得聚合物表面存在大量的氟原子,从而使聚合物表面具有较好的疏水性。

将按照配方 4 所合成的含氟丙烯酸酯共聚物成膜后,在烘箱中于 100 °C 热处理 1 h,冷却后测试水接触角,测试结果如图 5 所示。含氟丙烯酸酯共聚物热处理前后水接触角分别为 112°和 117°。



图 5 含氟丙烯酸酯共聚物热处理前后水接触角

经过热处理的含氟丙烯酸酯共聚物的接触角增加了 5°,说明热处理可以进一步提高含氟丙烯酸酯共聚物的疏水性。当对共聚物进行热处理时,在较高温度下共聚物分子链更易于运动,因含氟链段表面能低,聚合物内部的全氟烷基就会自发地向材料表面迁移,聚合物表面的含氟链段密度进一步增加,使得热处理后的共聚物膜具有更好的疏水性能。

2.3 含氟丙烯酸酯共聚物的吸水性

将按配方 4 所合成的含氟丙烯酸酯共聚物做吸水性测试,根据实验测得的干重 $m_0 = 176.3 \text{ mg}$ 和湿重

$m_1 = 177.3 \text{ mg}$ 数据计算出共聚物的吸水率为 0.57%。

含氟丙烯酸酯共聚物的吸水率较低,为 0.57%,这是因为共聚物中的含氟链段表面能较低,通过链段运动迁移到共聚物材料的表面,而含氟链段具有较好的疏水性能,使得含氟丙烯酸酯共聚物的吸水率处于较低值,适合作防水涂料使用。

2.4 含氟丙烯酸酯共聚物的热重分析

由图 6 可知,含氟丙烯酸酯共聚物的起始分解温度为 354.2 °C,最大失重速率温度为 388.9 °C,终止热分解温度为 413.9 °C,聚合物失重占聚合物质量的 96.95%。而 MMA 和 BA 的共聚物在 310 °C 开始失重^[2]。由此可知,在丙烯酸酯聚合物中引入含氟单体 FA,使共聚物的起始分解温度升高 40 °C 左右,明显改善丙烯酸酯聚合物的耐热性能。这是因为 C - F 键的键能较高,为 487 kJ/mol,氟原子呈螺旋状排列在主链周围,对主链起到屏蔽作用,从而提高共聚物的耐热性。共聚物的热重分析测试结果进一步表明细乳液聚合法可以成功地实现含氟单体 FA 与 MMA 和 BA 的共聚合。

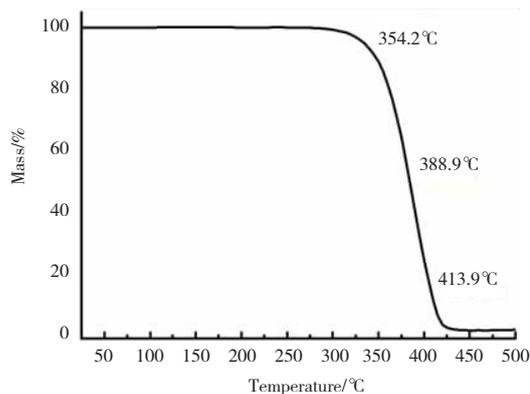


图 6 含氟丙烯酸酯共聚物的热失重曲线

3 结论

本文采用细乳液聚合的方法制备了全氟烷基乙基丙烯酸酯 - 甲基丙烯酸甲酯 - 丙烯酸丁酯三元共聚物,并研究了含氟丙烯酸酯共聚物的结构、疏水性能、耐热性能。

(1) 以 SDS/FS - 3100/OP - 10 为复合乳化剂,以十六烷为助稳定剂,采用细乳液聚合的方法可以成功实现全氟烷基乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的三元共聚,获得共聚物乳液,并可通过甲醇破乳沉淀

的方法获得含氟丙烯酸酯共聚物固体。

(2) 含氟单体占总单体的摩尔分率在 1.2% ~ 5.7% 时, 共聚物的水接触角即可达到 108° ~ 112°, 所合成的共聚物具有较低的氟含量, 却具有较好的疏水性能, 使共聚物的成本降低。

(3) 所合成的含氟丙烯酸酯共聚物起始分解温度为 354.2 °C, 比不含氟的丙烯酸酯类共聚物高出 40 °C, 氟原子的引入提高了共聚物的耐热性能。

参考文献:

- [1] 韩丹. 含氟丙烯酸酯共聚物分子设计及聚合工艺初步研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
- [2] 高秀云. 含氟丙烯酸酯共聚物的合成及性能研究[D]. 温州: 温州大学, 2013.
- [3] 高娟. 含氟丙烯酸酯共聚物防粘剂的研究[D]. 南京: 东南大学, 2007.
- [4] 陈慧琴. 含氟丙烯酸酯共聚物结晶性及表面润湿性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [5] 吴婧. 溶剂型含氟丙烯酸酯树脂的合成及其在氟碳涂料中的应用研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- [6] 盛锡慧, 杨建, 吴庆云, 等. 含氟丙烯酸酯共聚物的制备方法及其进展[J]. 现代化工, 2017, 37(9): 25-29.
- [7] 罗源军, 罗源兵, 刘波, 等. 核壳乳液聚合法制备含氟丙烯酸酯共聚物的应用进展[J]. 有机氟工业, 2016(3): 39-48.
- [8] ZHOU J H, CHEN X, MA J Z. Synthesis of cationic fluorinated polyacrylate copolymer by RAFT emulsifier-free emulsion polymerization and its application as waterborne textile finishing agent [J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 139: 102-109.
- [9] 张文博, 马建中, 高党鹤, 等. 含氟聚丙烯酸酯细乳液的制备及性能[J]. 陕西科技大学学报, 2015, 33(6): 23-26.
- [10] ZHANG G F, ZHANG Q H, WANG Q Y, et al. Synthesis and properties of gradient copolymers of butyl methacrylate and fluorinated acrylate via RAFT mini-emulsion copolymerizations [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(5): 1-8.
- [11] 曹阳. 含氟丙烯酸酯共聚乳液合成、结构及性能研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2007.
- [12] 高秀云, 任小翠, 邹祥龙. 细乳液聚合制备含氟丙烯酸酯三元共聚物及性能表征[J]. 皮革与化工, 2013, 30(1): 7-12.

Miniemulsion Copolymerization of Fluorinated Acrylate

GAO Chen¹, JIANG Yankai¹, LI Xinyue^{1,2}, YANG Yan¹, ZHANG Xuemei^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Zigong Zhongxin Polymer Materials Technology Co. Ltd., Zigong 643000, China)

Abstract: Fluorinated acrylates with different fluorine contents were synthesized by miniemulsion polymerization with AIBN as initiator, SDS/FS-3100/OP-10 as composite emulgator and hexadecane as co-stabilizer. Solid fluorinated acrylates were prepared by demulsification with the adding of methanol into the emulsion systems. FTIR was used to characterize the structure of fluorinated acrylates. The results indicated that the miniemulsion polymerizations of perfluoroalkylethyl acrylate, butyl acrylate and methyl methacrylate were conducted successfully. Water contact angle characterization indicated that the water contact angle of fluorinated acrylate copolymer was 112° when the molar ratio of perfluoroalkylethyl acrylate was only 5.7%, showing the good hydrophobicity of fluorinated acrylate copolymers. Thermogravimetry analysis indicated that the initial decomposition temperature of fluorinated acrylate copolymer was 354.2 °C, showing well heat-resistant quality.

Key words: miniemulsion polymerization; fluorinated acrylate; copolymer; water contact angle; hydrophobic polymer