

自交联含氟丙烯酸酯共聚物的乳液合成与表征

孙世东, 李 化, 张继德

(湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用省重点实验室, 湖南 株洲 412008)

摘要: 以十二烷基硫酸钠 (SDS) 和 OP-10 为乳化剂, 甲基丙烯酸十二氟庚酯 (DFHM) 为含氟单体, 双丙酮丙烯酰胺 (DAAM) 和己二酰肼 (ADH) 为交联单体, 采用饥饿态半连续种子乳液聚合方法, 合成了一系列自交联含氟丙烯酸酯共聚物乳液。研究了氟单体对酮肼交联的影响以及交联反应对乳胶膜的表面性能以及力学性能的影响, 采用 FTIR、TEM、接触角测量仪对乳液及乳胶膜性能进行了表征。研究表明, 酮羰基和酰肼的交联反应在室温下可以顺利进行; 氟碳基团的引入, 使一部分酮羰基被屏蔽, 在一定程度上阻碍了交联反应的进行; 通过引入氟碳基团可以极大地提高涂膜表面的疏水性, 降低涂膜的吸水率, 提高涂膜接触角; 通过交联反应可以有效地提高氟碳乳液的综合性能, 当 DFHM 为 7.5%, DAAM 为 4% 时, 交联膜的接触角和吸水率分别达到 96.8° 和 8.5%, 拉伸强度为 24.8 MPa。

关键词: 自交联; 含氟丙烯酸酯共聚物; 饥饿态半连续种子乳液聚合; 表面性能

中图分类号: O632.5

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2010)01-0033-05

Synthesis and Characterization of Self-Crosslinkable Fluorinated Acrylate Copolymer

Sun Shidong, Li Hua, Zhang Jide

(Hunan Key Laboratory of Green Packaging and Application of Biological Nanotechnology,
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: A series of synthesis and characterization of self-crosslinkable fluorinated acrylate copolymer was carried out by the starved semi-continuous seed emulsion polymerization. n-Butyl acrylate(BA), with methyl methacrylate(MMA) and dodecafluoro-heptylmethacrylate(DFHM) served as the main monomers, sodium dodecyl sulfate SDS and OP-10 served as emulsifier, dodecafluoro-heptylmethacrylate(DFHM) served as Fluorinated monomer, diacetone acrylamide(DAAM) and adipic dihydrazide(ADH) served as crosslinking monomers. The effects of Fluorinated monomer to ketone-hydrazide crosslinking and the influences of ketone-hydrazide crosslinking to mechanical property and water absorption of latex film were studied. FTIR, TEM, SEM and contact angle measurement characterizing results displayed that the crosslinking reaction of keto group and hydrazine group can work smoothly at room temperature, the fluorocarbon hydrophobe shielded a fraction of keto group, blocked the crosslinking to a certain extent. The adding of fluorocarbon hydrophobe can increase coating surface's hydrophobicity greatly, reducing its water absorption and increasing its contact angle. The crosslinking can improve the fluorocarbon emulsion's comprehensive performance effectively, when the DFHM amount was 7.5% (wt) and DAAM amount was 4% (wt), the crosslinked film exhibited good hydrophobic properties with the water contact angle of 96.8°, the water absorption of 8.5% and the tensile strength of 24.8 MPa.

Key words: self-crosslinkable; fluorinated acrylate copolymer; starved semi-continuous seed emulsion polymerization; surface property

收稿日期: 2009-11-04

作者简介: 孙世东(1983-), 男, 安徽阜阳人, 湖南工业大学包装与材料工程学院硕士研究生, 主要研究方向为功能高分子材料,

E-mail: sunshidong119@126.com

0 引言

氟碳树脂分子链中,尤其是当侧链中含有大量的C—F键时,呈螺旋状的C—F键将主链保护起来,由于C—F键的键能高,表面自由能低^[1],从而使得氟碳树脂具有优异的稳定性以及拒水、拒油等特性^[2-3],广泛用于纺织、建筑、皮革、包装等领域^[4-5]。随着环保要求的提高,传统的溶剂型涂料含有大量的挥发性有机化合物,其使用越来越受到限制,因此研究开发水性涂料已经成为涂料工作者研究的新方向,其中氟碳丙烯酸酯乳液由于具有优异的综合性能而受到人们的青睐^[6-8]。但是普通的氟碳丙烯酸酯乳液存在热粘冷脆等缺点,机械性能还不能满足许多领域应用要求,因此对氟碳丙烯酸酯乳液进行改性,特别是通过交联反应来提高其机械性能已成为研究热点^[9-10]。

本文拟采用饥饿态半连续种子乳液聚合的方式,以十二烷基硫酸钠(SDS)/辛基苯基聚氧乙烯醚(OP-10)为复合乳化剂,以甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFHM)为含氟单体,以双丙酮丙烯酰胺(DAAM)和己二酰肼(ADH)为交联单体,合成一系列应用于金属防锈领域的室温自交联含氟丙烯酸酯共聚物乳液。通过傅里叶红外光谱(FTIR)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)和接触角等分析手段来研究含氟单体对酮肼交联反应的影响,以及酮肼交联对氟碳乳胶膜力学性能和表面性能的影响,从而制得性能优异的室温自交联含氟丙烯酸酯乳液。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器与分析测试

1.1.1 试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯酸丁酯(BA),丙烯酸(AA),化学纯,上海五联化工厂,以上单体经减压蒸馏后储存于冰箱中备用;双丙酮丙烯酰胺(DAAM),己二酰肼(ADH),化学纯,杭州兴华精细化工厂;十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,汕头市西陇化工厂;聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10),化学纯,上海五联化工厂;碳酸氢钠(NaHCO₃),分析纯,上海虹光化工厂;过硫酸铵(APS),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司。

1.1.2 仪器与分析测试

将乳液涂在聚四氟乙烯板上成膜后取下,于红外光谱仪(NICOLET 380 American)上进行红外光谱测定,将乳液稀释400倍后滴在镀有碳膜的铜网上,用磷钨酸负染色后在透射电镜(JEM-1200EX, Japan Electronics)上观察乳胶粒子的形貌和大小;将一定量的乳液涂于载玻片上,置于烘箱中,于50℃烘干成膜,用德国Dataphysics仪器公司的OCA20型接触角测量仪测量乳胶膜对水的接触角。吸水率按照国标GB 1733-

79测试。将乳液稀释至质量分数为20%,必要时加入5%的成膜助剂Texanol-12,然后注入大小为90 mm × 90 mm × 6 mm的聚四氟乙烯模具中,室温下干燥直至胶膜的交联密度不再发生改变,按国标GB/T 16421-1996将胶膜裁成II型哑铃型试样,并在RG 2000-10微机控制电子万能实验机(深圳市瑞格尔仪器有限公司)上测定涂膜的拉伸强度。

1.2 氟碳丙烯酸酯乳液的制备

采用预乳化半连续种子乳液聚合法制备氟碳丙烯酸酯乳液,具体操作如下:按表1将种子单体和预乳化单体分别加入计量的乳化剂溶液预乳化。将乳化剂、缓冲剂和水加入到装有搅拌器、冷凝管和恒压滴液漏斗的250 mL反应釜中,升温到60℃并快速搅拌,加入计量的种子单体预乳化;升温到76℃,降低搅拌速度到200 r/min,加入APS引发剂溶液,引发聚合反应;当溶液变蓝且单体回流消失后继续反应1 h,得到种子乳液;以一定的进料速率滴加预乳化核单体进行乳液聚合,同时滴加APS引发剂溶液,单体加完后继续反应1 h得到乳液聚合物;然后升温到80℃,继续保温反应2 h,停止加热,冷却;用氨水中和到pH=8.5~9.0,加入与DAAM等当量的ADH溶液,搅拌均匀,用400目筛网过滤,得到氟碳丙烯酸酯自交联乳液。通过调整单体配比,得到一系列不同质量分数的氟单体及交联单体乳液,其具体配方见表2。

表1 乳液合成典型配方

Table 1 Typical formula of emulsion polymerization

组分	种子聚合阶段	乳液聚合阶段
H ₂ O/mL	50	60
(SDS/OP-10)/g	0.15/0.3	0.45/1.35
NaHCO ₃ /g	0.15	-
MMA/g	7	28.5
BA/g	3	12.5
AA/g	-	1.5
DFHM/g	-	variable
DAAM/g	-	variable
APS/g	0.1	0.16
ADH/mol	-	n(ADH):n(DAAM)=1:2

表2 不同乳液聚合配方

Table 2 polymerization formula of different emulsion

序号	DFHM/%	DAAM/%	序号	DFHM/%	DAAM/%
1	0	0	8	0	6
2	2.5	0	9	0	8
3	5	0	10	7.5	2
4	7.5	0	11	7.5	4
5	10	0	12	7.5	6
6	0	2	13	7.5	8
7	0	4			

2 结果与讨论

2.1 共聚物乳液的结构表征

图1中曲线a、b、c分别对应DFHM质量分数为0、5%、10%和DAAM质量分数为0的非交联乳液涂膜的FTIR谱图。由图1可见, 2960 cm^{-1} 、 1454 cm^{-1} 和 1390 cm^{-1} 为甲基、亚甲基的吸收峰, 1735 cm^{-1} 则为C=O的吸收峰, 658 cm^{-1} 、 690 cm^{-1} 和 $1200\sim 1260\text{ cm}^{-1}$ 分别为C—F的特征吸收峰。随着DFHM质量分数的增加, C—F的特征吸收峰增强, 由此表明DFHM已聚合到分子链上。

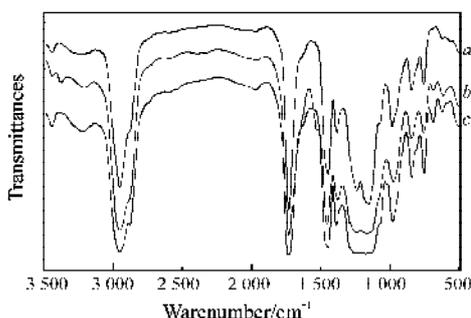


图1 不同质量分数DFHM乳液涂膜的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra of films with different DFHM's content

图2中谱线a、b和c分别对应DFHM质量分数为7.5%、DAAM质量分数为50%的丙烯酸酯乳液交联前后的FTIR谱图, 谱线a为交联反应前的谱图, 谱线b为交联反应72 h后的谱图, 谱线c为交联反应120 h后的谱图。

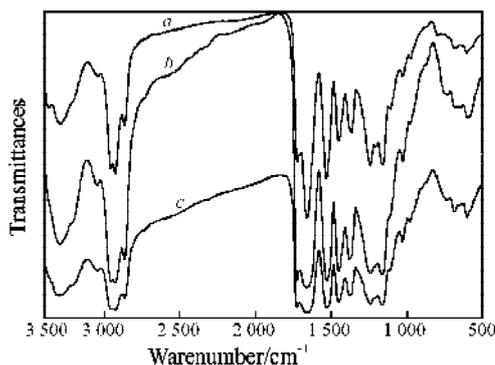


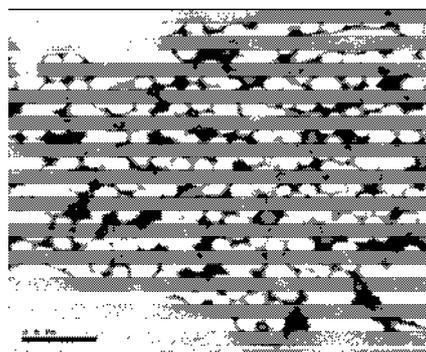
图2 涂膜交联前后的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of films before crosslinking and after crosslinking

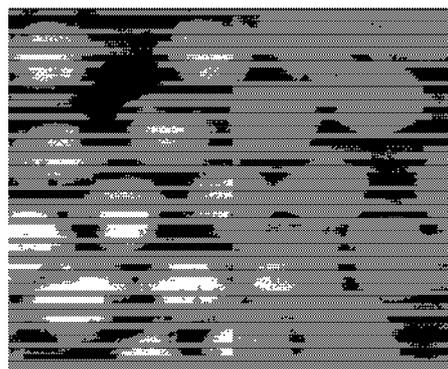
图中 1710 cm^{-1} 为DAAM的酮羰基的特征吸收峰, 可以看出室温下反应72 h后, 酮羰基在 1710 cm^{-1} 的吸收峰大幅度地减弱, 但随着时间的延长, 1710 cm^{-1} 吸收峰变化不大, 这表明氟碳乳液中的酮羰基和酰肼基在室温下大部分都可以交联, 但交联不完全。这主要是由于甲基丙烯酸十二氟庚酯、DAAM与丙烯酸单体共聚后, C—F基团及酮羰基都以侧链形式存在于大分子链中, 因C—F基团的疏水性和屏蔽作用, 分子链

中的活性酮羰基被两侧的氟碳链部分包裹; 同时由于ADH也是亲水性物质, C—F基团的疏水性和屏蔽作用导致ADH难以接近被氟碳链屏蔽的酮羰基, 从而降低了与酮羰基反应的几率, 导致交联不完全。

图3为氟碳乳液的TEM照片, 由图3可见, 该乳液粒子呈规则的球形, 粒子分布较均一, 粒径约为100 nm。



a) 比例尺为500 nm



b) 比例尺为100 nm

图3 氟碳乳液的TEM图

Fig. 3 Transmission electron micrographs of the fluorocarbon emulsion

2.2 交联对乳液聚合物膜表面性能的影响

从表3可以看出, 随着DFHM质量分数的增加, 氟碳乳胶膜的接触角迅速增大, 且氟碳乳胶膜的正面接触角都比背面的大, 表明随着氟单体质量分数的增加, 乳胶膜表面C—F基团增加, 憎水性加强, 且C—F基团趋向于在空气表面富集, 从而形成低表面性能涂膜。

表3 DFHM对乳胶膜接触角的影响

Table 3 Water contact angle dependence of the content of DFHM

序号	DFHM /%	DAAM /%	水-膜接触角/°	
			涂膜正面	涂膜背面
1	0	0	65.3	66.1
2	2.5	0	75.2	69.8
3	5.0	0	84.4	75.7
4	7.5	0	99.8	78.3
5	10	0	105.7	87.6

从表4中试验6~9可以看出,非氟乳胶膜未交联时,随着DAAM质量分数的增大接触角下降;经过交联的非含氟乳胶膜,随着DAAM质量分数的增大,接触角先增大后减小,在DAAM质量分数为4%时出现一个极大值,且在DAAM质量分数相同的条件下,没有交联的非含氟乳胶膜表面接触角都低于经过ADH交联后的接触角。这是因为未交联涂膜的表面性质主要与涂膜表面的极性基团含量有关。DAAM是亲水性单体,乳液成膜后,亲水性基团富集在涂膜表面,随着DAAM质量分数的增大,涂膜亲水性增强,接触角降低。而交联后涂膜的表面接触角不仅和涂膜表面基团的极性有关,而且还和涂膜的交联密度有关,随着DAAM质量分数的增大,涂膜亲水性增强,接触角降低。同时通过交联反应形成致密的三维网状结构,这是交联起主导作用,涂膜的表面接触角上升;若DAAM的质量分数进一步增大,则交联密度增大,涂膜表面的极性基团数量进一步增加,但后者占主导作用,涂膜表面接触角又降低。

从表3中的试验4及表4中的试验10~14可看出,含氟乳胶膜未交联时,随着DAAM质量分数的增大,接触角稍微下降,与非氟碳乳液相比下降较少。这是由于氟碳乳胶膜的表面在富集了DAAM的亲水性基团的同时,也富集了氟基团,C-F疏水性基团屏蔽了部分DAAM的亲水性基团,故接触角下降不明显。交联后的氟碳乳胶膜的接触角较未交联的氟碳乳胶膜的接触角呈下降趋势,这是由于氟基团的存在屏蔽了部分酮羰基,使之难以与酰肼基完全反应,从而交联不完全,同时由于涂膜表面含大量的亲水基团,故氟碳交联乳胶膜的接触角呈下降的趋势。

表4 交联对乳胶膜接触角的影响
Table 4 Water contact angle dependence of the crosslinking

序号	DFHM / %	DAAM / %	正面接触角 / °	
			交联前	交联后
6	0	2	62.9	72.4
7	0	4	55.4	80.6
8	0	6	50.6	76.5
9	0	8	44.3	70.6
4	7.5	0	99.8	99.8
10	7.5	2	98.1	96.3
11	7.5	4	95.3	96.8
12	7.5	6	90.5	90.9
13	7.5	8	88.4	86.7

图4中a和b分别为不同质量分数的DAAM对非氟碳乳胶膜交联前后吸水率的影响,c和d为不同质量分数的DAAM对氟碳乳胶膜交联前后吸水率的影响。从图中可看出,非氟碳乳胶膜的吸水率比氟碳乳胶膜的高,这是由于含氟单体的引入,可大幅度提高

未交联膜的耐水性,这主要归因于氟基团的表面氟富集特性和含氟链段的超疏水性。a和c未交联膜的吸水率随着DAAM质量分数的增加而增大,这与DAAM是亲水性单体有关,即DAAM质量分数越大亲水性越强。交联后,见图b和d,乳胶膜的吸水率随着DAAM质量分数的增加,先降低后增大,在4%处出现极小值。这是因为涂膜的吸水率是由交联膜的交联密度和交联膜的亲水性能2个因素决定,当未引入亲水性的DAAM交联单体时,涂膜是线性的热塑性分子,容易被水溶胀,涂膜的吸水率很大;引入DAAM交联后,涂膜由热塑性变成热固性的网络分子,吸水率迅速降低。另一方面由于DAAM的引入导致交联膜亲水性加强,当DAAM质量分数为4%时,涂膜的交联密度和亲水性能对吸水率的影响达到最佳平衡值,吸水率最低;进一步增大DAAM质量分数,尽管涂膜的交联密度增大,但亲水性因素起主导作用,涂膜的吸水率上升。非氟碳乳胶膜交联后,吸水率明显降低,然氟碳乳胶膜交联后变化较小,这可能是由于氟基团的不相容性和屏蔽作用,使活性羰基被两侧的含氟侧链部分包裹,阻碍了酮羰基与ADH的反应,从而降低了氟碳交联膜的耐水性。

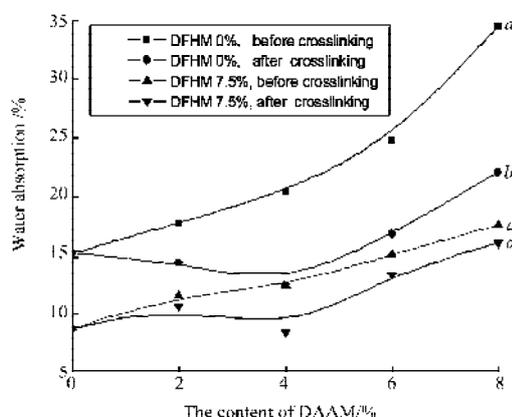


图4 DAAM对乳胶膜吸水率的影响
Fig. 4 Water absorption dependence of the content of DAAM

2.3 乳液聚合物膜的力学性能

图5中,a和b分别为不同质量分数的DAAM对非氟碳乳胶膜交联前后拉伸强度的影响,c和d为不同质量分数的DAAM对氟碳乳胶膜交联前后拉伸强度的影响。从图中c和d可看出,当DAAM质量分数为4%时,涂膜交联前,其拉伸强度仅为16.1 MPa;当引入ADH交联后,涂膜的拉伸强度迅速增大,达到24.8 MPa;进一步增加交联单体的用量,涂膜的拉伸强度进一步增大。这是由于通过在乳胶粒子中引入酮羰基交联后形成三维网状结构,有效地提高了涂膜的机械性能。但是氟碳乳胶膜交联前后拉伸强度的差值比非氟碳乳胶膜交

联前后拉伸强度的差值小, 再一次表明氟基团的存在一定程度上抑制了酮肼交联结构的形成。

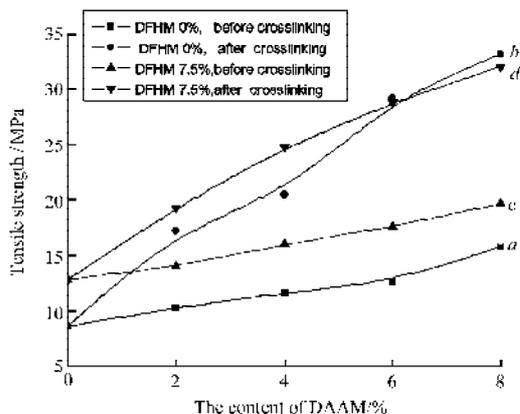


图5 DAAM对乳胶膜拉伸强度的影响

Fig. 5 Tensile strength dependence of the content of DAAM

3 结语

酮羰基和酰肼的交联反应在室温下可以顺利进行; 氟碳基团的引入, 使一部分酮羰基被屏蔽, 在一定程度上阻碍了交联反应的进行; 通过引入氟碳基团可以极大地提高涂膜表面的疏水性, 降低涂膜的吸水率, 提高涂膜对水的接触角; 通过交联反应可以有效地提高氟碳乳液的综合性能, 当DFHM的质量分数为7.5%, DAAM的质量分数为4%时, 交联膜的接触角和吸水率分别达到96.8°和8.5%, 拉伸强度为24.8 MPa。

参考文献:

- [1] Bongiovanni R, Malucelli G, Lombardi V, et al. Surface Properties of Methacrylic Copolymers Containing a Perfluoropolyether Structure[J]. *Polymer*, 2001, 42(6): 2299-2305.
- [2] Timperley Christopher M, Arbon Robert E, Bird Michael, et al. Bis(fluoroalkyl) Acrylic and Methacrylic Phosphate Monomers, Their Polymers and Some of Their Properties[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2003, 121(1): 23-31.
- [3] Malshe V C, Sangaj N S. Fluorinated Acrylic Copolymers Part I: Study of Clear Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 91(3): 512-516.
- [4] Granville A M, Boyes S G, Akgun B, et al. Synthesis and Characterization of Stimuli-Responsive Semifluorinated Polymer Brushes Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(8): 2790-2796.
- [5] Huang Peiyuan, Chao Yuchou, Liao Yihtyan. Enhancement of Hydrostatic Pressure for Water Repellent Treated Fabrics [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(6): 4711-4715.
- [6] Silvia V, Alberto M, Elisabetta P. Frontal Polymerization of Acrylic Monomers for the Consolidation of Stone[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, 16(4): 293-298.
- [7] Poli T, Toniolo L, Chiantore O. The Protection of Different Italian Marbles with Two Partially Fluorinated Acrylic Copolymers[J]. *Applied Physics A*, 2004, 79(2): 347-351.
- [8] Malshe V C, Sangaj N S. Fluorinated Acrylic Copolymers: Part I: Study of Clear Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 53(3): 207-211.
- [9] Esser R J, Devona J E, Setzke D E, et al. Waterbased Crosslinkable Surface Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1999, 36(1): 45-52.
- [10] Teng G, Soucek M D, Yang X F, et al. Effects of the Addition Mode of Cycloaliphatic Dipoxide on the Morphology and Film Properties of Crosslinkable Core-Shell Latex[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(2): 245-257.

(责任编辑: 李玉珍)