

烃溶性丙烯酸酯共聚物的制备及性能表征

张 绒*, 李小瑞, 马国艳

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:以甲基丙烯酸异辛酯(EHMA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)为原料,采用自由基溶液聚合法合成烃溶性丙烯酸酯共聚物(HAC)。利用 FT-IR、XRD 对聚合物的结构进行表征,测试结果表明合成了 HAC 共聚物,并重点考察了不同软硬单体质量比对 HAC 胶膜成膜快慢、玻璃化转变温度、耐水性、硬度、热稳定性的影响。结果表明,当软硬单体质量比为 7:13 时,成膜速度可缩短至 1 min,膜的强度达 2 H,可耐 100℃ 高温,耐水性极好,达 100%。与传统水性丙烯酸酯共聚物相比,合成的 HAC 胶膜具有优良的耐水性,接触角达 117.6°。

关键词:自由基溶液聚合法;膜硬度;接触角;热稳定性

中图分类号:O06

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)01-0141-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.033

Synthesis and characterization of hydrocarbon-soluble acrylate copolymers

ZHANG Rong*, LI Xiao-rui, MA Guo-yan

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry of Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A series of hydrocarbon-soluble acrylates copolymers (HACs) are synthesized through the free radical solution polymerization method by using isooctyl methacrylate (EHMA), methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA) as monomers. The structures of prepared samples are investigated by FT-IR and XRD. The detection results by FTIR and XRD reveal that the synthesized samples are the desired HACs. The effects of various mass ratios between soft and hard monomers on the formation speed of HACs film, glass transition temperature, water resistance, hardness and thermal stability are emphatically investigated. The results reveal that when the mass ratio between soft monomer and hard monomer is 7:13, the film formation rate can be shortened to 1 min, the strength of the film can reach 2 H, the HACs film can stand by the temperature as high as 100℃, and its water resistance is excellent and can reach 100%. Compared with the traditional waterborne acrylate copolymers, this HACs film has excellent water resistance with a contact angle of 117.6°.

Key words: free radical solution polymerization; hardness of film; contact angle; thermal stability

喷胶常采用丁烷作抛射剂,但其中的聚合物如聚乙烯吡咯烷酮在丁烷中不溶解,在使用过程中易形成堵塞^[1],为解决此类问题,可以合成一种烃溶性高分子定型剂,喷在被保护物表面,对被保护材料即不形成伤害,同时又起到定型作用^[2-3]。因而成为研究热点^[4]。

本课题组合成了一种环保型烃溶性丙烯酸酯共聚物(HAC),其成膜速度快,且耐水性和定型效果十分优异,是一种新型烃溶性高分子保护剂^[5]。笔者通过改变软硬单体质量比来调节共聚物胶膜的耐水性、耐热性、强度以及成膜速度。

1 实验材料和方法

1.1 材料

原料:甲基丙烯酸异辛酯(EHMA),分析纯,

阿拉丁生产;丙烯酸丁酯(BA),分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,上海山浦化工有限公司生产;环己烷(CYH),分析纯,天津市河东区红岩试剂厂生产。

仪器:101 型电热鼓风干燥箱,上海科恒实业发展有限公司生产;JSM-5600LV 型扫描电镜,日本电子株式会社生产;VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司生产;Q2000 型差示扫描量热仪,美国 TA 公司生产。

1.2 丙烯酸酯共聚物的合成

在配有搅拌装置、回流冷凝管、电子恒温水浴的三口瓶中加入一定量环己烷,升温至 80℃,将过氧化苯甲酰(BPO)(占单体质量的 0.5%)、甲基丙烯

酸异辛酯(EHMA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)(软硬单体质量比分别为 14:11, 14:13, 10:13, 7:13)置于恒压滴液漏斗中,于 2.5 h 滴定完,再恒温反应 3 h,直到没有明显单体气味为止,冷却至常温,得到丙烯酸酯共聚物(HAC),装瓶备用。

1.3 HAC 薄膜的制备

用环己烷将制备的聚合物溶液稀释至 10%,并将其倒入干净的聚四氟乙烯模具(160 mm×40 mm×8 mm)中,在室温下自然干燥,待其完全干燥后将胶膜揭下^[6],即得到丙烯酸酯共聚物胶膜,然后将胶膜置于 60℃的真空干燥箱中继续干燥,烘至质量不再发生变化为止,放入干燥器中备用。

1.4 结构表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

取适量合成的丙烯酸酯共聚物溶液,滴到压好的溴化钾片上,用红外光谱仪进行测定。

1.4.2 XRD 测试

利用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-Ultima IV X 射线衍射仪测定样品的结晶性能,扫描角度范围为 5~60°,扫描速度为 6°/min。

1.5 HAC 性能测试

1.5.1 胶膜吸水率测试

将胶膜烘干后裁成 30 mm×30 mm 的正方形试样,准确称其质量(m_0)后浸泡在去离子水中,调节水温至 25℃左右,72 h 后取出^[7],用滤纸迅速擦干表面的液体,观察并记录胶膜是否有变色、气泡等现象^[8],并准确称量胶膜的质量(m_1),胶膜的吸水率(W)为:

$$W = [(m_1 - m_0)/m_0] \times 100\%$$

1.5.2 胶膜硬度测试

采用铅笔硬度计,用不同类型的铅笔在样品薄膜上进行推压直至涂膜破裂,以涂膜破裂型号铅笔的上一号铅笔的硬度为涂膜的硬度。

1.5.3 胶膜接触角测定

利用视频光学接触角测量仪对丙烯酸酯共聚物涂膜进行表面接触角测量,取 3 个不同部位进行测量,求平均值。测试温度为(25±2)℃,相对湿度为(65±2)%^[9]。

1.5.4 胶膜热重测试

取适量制备的共聚物,并将其倒入干净的聚四氟乙烯板中,室温静置 12 h 后成膜。利用 Q500 型热重分析仪(美国 TA 公司生产)对胶膜样品进行测试,温度范围为 25~600℃,升温速率为 10℃/min,

采用 N₂ 保护,气流量为 20 mL/min。

1.5.5 胶膜的 DSC 分析

称取适量的胶膜,用美国 TA 公司生产的 Q2000 型差示扫描量热仪进行测试。升温范围为 0~160℃,测试之前先消除样品的热历史^[10]。

2 实验结果与讨论

2.1 HAC 的红外光谱分析

HAC 溶液的红外光谱如图 1 所示。

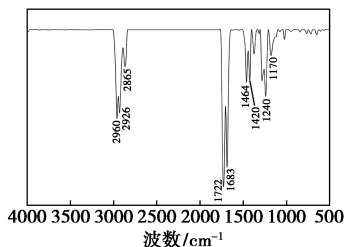


图 1 HAC 的红外光谱图

由图 1 可以看出,2 947、2 856 cm⁻¹为甲基、亚甲基的对称和不对称伸缩振动吸收峰;1 722 cm⁻¹为丙烯酸酯类的羰基伸缩振动峰;1 170 cm⁻¹为丙烯酸丁酯的 C—O—C 的非对称伸缩振动吸收峰;1 630、1 680 cm⁻¹处没有出现 C=C 的振动吸收峰,1 464 cm⁻¹出现饱和 C—H 面内弯曲振动,可知聚合反应完全。

2.2 HAC 的 XRD 测试

HAC 的 X 射线衍射(XRD)图谱如图 2 所示。

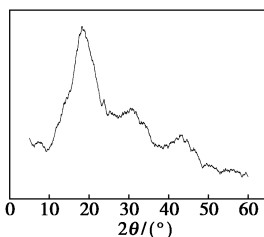


图 2 HAC 的 XRD 谱图

由图 2 可以看出,在 $2\theta \approx 18.26^\circ$ 处可观察到 1 个较尖锐散射峰,说明该共聚物具有一定的结晶性,是分子链中部分链段有序排列所致。

2.3 软硬单体质量比对 HAC 溶液及膜性能的影响

只有当软硬单体质量比达到一个适宜值时,才能使薄膜的成膜性、柔韧性、耐水性等性能达到最优。软硬单体质量比对丙烯酸酯共聚物溶液及膜性能的影响如表 1 所示。

由表 1 可以看出,软硬单体质量比对溶液及膜

表1 软硬单体质量比对丙烯酸酯共聚物溶液及膜性能的影响

软硬单体质量比	溶液性能	胶膜成膜快慢	吸水率/%	硬度/H
14:11	无色透明,黏度稍大,稀	成膜较快	0	1
14:13	无色透明,粘度适中,较稠	成膜较快	0.2	1
10:13	无色透明,粘度适中,较稠	成膜较快	0	2
7:13	淡黄色透明,粘度适中,稠	成膜快	0	3

的性能影响较大,随软硬单体质量比的增大,溶液由无色变淡黄色,黏度由大变适中,所成膜干的速度变快,吸水率几乎没变化,硬度变大。由此说明,随着软硬单体质量比的减小,共聚物成膜速度加快,且硬单体质量比例较高,使得膜的硬度提高,这是由于随软硬单体质量比的减小,丙烯酸酯共聚物中的刚性链段增多,相应地降低了结构中软链段的含量,而硬链段区域具有强度高、硬度强和耐溶剂性的特点,所以胶膜的硬度有所增加,机械强度增加^[11]。软单体玻璃化转变温度较低,赋予聚合物长链柔顺性及共聚物黏结特性,故增大溶液黏度,但成膜时,膜干的慢,发黏且硬度小,膜性能不好;硬单体玻璃化转变温度较高、含量高时,会在一定程度上减弱聚合物长链的活动能力,增大溶液的内聚力,使成膜性变好^[12]。综上所述,当软硬单体质量比为7:13时,胶膜的成膜性、耐水性、硬度等性能良好。

2.4 软硬单体质量比对 HAC 胶膜干燥时间的影响

软硬单体质量比对 HAC 胶膜干燥时间的影响如图3所示。

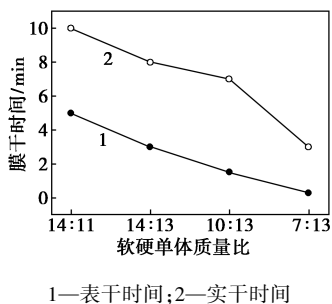


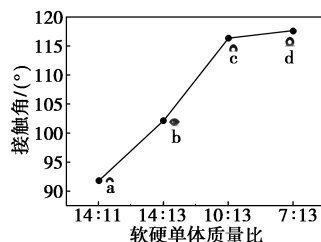
图3 软硬单体质量比对 HAC 胶膜干燥时间的影响

由图3可以看出,随着软硬单体质量比的减小,表干时间由5 min 缩减至30 s,实干时间由10 min 缩减至3 min,这是因为在胶膜干燥初期,随着溶剂的挥发,粒子开始变形融合,胶粒间界面消失,进而形成一层连续的薄膜,分子中软链段比例越大,粒子

的变形融合就越容易发生,表面就越早形成薄膜,从而阻碍溶剂的挥发,表干时间延长。实干则受聚合物氧化交联的影响,紧随表干之后,HAC 结构中的双键受空气氧化发生交联,形成交联网络,胶膜实干阶段结束。

2.5 软硬单体质量比对丙烯酸酯膜接触角的影响

接触角是用来衡量液体与固体之间润湿程度的物理量,也被作为衡量材料表面润湿性能的重要参数,接触角测试则是材料表面探测的重要技术手段,接触角越小,说明固体表面的表面能越大,越亲水;接触角越大,表面能越小,越疏水^[11]。不同软硬单体质量比对膜接触角的影响如图4所示。



注: $\theta_a = 91.8$, $\theta_b = 102.1$, $\theta_c = 116.3$, $\theta_d = 117.6$ 。

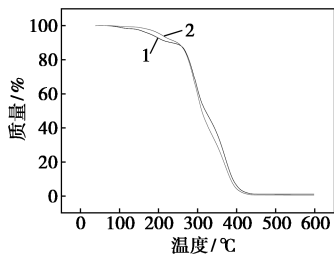
图4 不同软硬单体质量比对膜接触角的影响

由图4可以看出,随硬单体质量分数的增加,水与丙烯酸酯膜之间的表面接触角逐渐增大,说明硬单体可降低涂层表面能,使胶粒中疏水基团增多,达到较好的疏水功能,同时具备了自清洁和耐玷污特性。

2.6 软硬单体质量比对丙烯酸酯膜热稳定性的影响

软硬单体质量比分别为5:13、14:13的胶膜的TG谱图如图5所示。该图反映了共聚物质量保持率与温度的关系,当共聚物达到分解温度时,其质量急速下降。由图5可以看出,100℃以下,不同软硬单体质量比的热失重曲线基本重合,样品失重都较小且差别不大,这是样品体系中溶剂蒸发以及其他有机小分子的分解而引起的,在94~258℃之间,软段比例较大时,共聚物的热稳定性比硬段比例大时略高一些,在276~434℃之间共聚物中碳链等有机基团开始分解,主要是硬单体的分解。这是因为:一方面,该共聚物以MMA为硬段,EHA和BA为软段组成的嵌段化合物,随MMA质量分数的增加,在丙烯酸酯共聚物主链上产生了更多的交联点,使丙烯酸酯分子链间易形成复杂的交联网状结构,使其耐热性有所提高。434℃以上,共聚物质量趋于稳定,且热失重曲线又一次重叠,这是因为此时共聚物分

子中的大基团已基本分解完成。同时,该图也可反映共聚物薄膜的外推起始温度,外推起始温度越高说明共聚物薄膜的热稳定性越好^[10]。由图 5 可以看出,软硬单体质量比为 7:13 时,其外推起始温度可达 363℃,比 14:13 高达 10℃,进一步说明软硬单体质量比为 7:13 时共聚物薄膜的热稳定性相对较好。

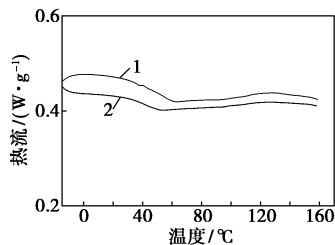


1—7:13;2—14:13

图 5 不同软硬单体质量比对膜热稳定性的影响

2.7 软硬单体质量比对 HAC 的 DSC 的影响

差示扫描量热法(DSC)是测量聚合物玻璃化转变温度(T_g)的经典热分析方法。软硬单体质量比对胶膜 DSC 的影响如图 6 所示,其 DSC 数据如表 2 所示。



1—7:13;2—14:13

图 6 软硬单体质量比对胶膜 DSC 的影响

表 2 不同软硬单体质量比的 DSC 数据

样品	$T_{g_s}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g_h}/^{\circ}\text{C}$
7:13	-12.39	61.05
14:13	-12.64	51.72

从图 6 及表 2 可以看出,不同软硬单体质量比均有 2 个玻璃化转变温度,分别为软段玻璃化转变温度(T_{g_s})和硬段玻璃化转变温度(T_{g_h})。随硬单体质量分数的增加,玻璃化转变温度升高, T_{g_s} 从 -12.64℃ 增到 -12.39℃, T_{g_h} 从 51.72℃ 增加到 61.05℃。因此,随着软硬单体质量比的减小,胶膜的玻璃化转变温度升高,这是因为随软硬单体质量比的减小,共聚物分子链上的硬段增多,分子刚性增强,故玻璃化转变温度升高。同时,在图中

出现吸热峰,表明 HAC 为晶态聚合物,与 XRD 的分析结果一致^[13]。

3 结论

利用不同比例的甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯等来调节 HAC 薄膜的硬度、柔韧性、水溶性等。以涂膜的成膜快慢、接触角、吸水率和热稳定性为考察指标,研究了软硬单体质量比对丙烯酸酯共聚物溶液及涂膜基本性能的影响规律。经一系列实验证实,所合成的丙烯酸酯共聚物的成膜速度可缩短至 3 min 内,耐水性能极好,可耐 100℃ 高温,玻璃化转变温度提高 10℃ 左右,在丁烷中完全溶解,不影响喷射,是一种性能优良的烃溶性定发液。

参考文献

- [1] Lu Y, Larock R C. New hybrid latexes from a soybean oil-based waterborne polyurethane and acrylics via emulsion polymerization [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(10): 3108.
- [2] Guidi G, Cumo F, Santoli L D. LCA of strippable coatings and of steam vacuum technology used for nuclear plants decontamination [J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2010, 12(3): 283-289.
- [3] Woronuk A D, Taylor L B. Temporary protective polymer coating and removal system; US, EP1976949 A4 [P]. 2012-06-10.
- [4] Du Y, Li X R, Lai X J, et al. Synthesis and application of waterborne polyurethane adhesive modified with sulfonic groups [J]. *Gongneng Cailiao/journal of Functional Materials*, 2013, 44(18): 2680-2683.
- [5] 潘广勤. 丙烯酸酯共聚弹性体的研究 [D]. 成都: 四川大学, 1995.
- [6] 罗巧丽, 李培枝, 王晨, 等. 室温自交联水性含氟聚氨酯聚丙烯酸酯复合乳液的制备及性能 [J]. *精细化工*, 2014, 31(8): 1024-1028.
- [7] Fang J H, Xin M H, Chun L M, et al. Preparation and characterization of acrylate copolymer with high molecular weight [J]. *Journal of Huaqiao University (NATURAL SCIENCE)*, 2014, 35(6): 669-674.
- [8] 王荣民, 李琛, 何玉凤, 等. 有机硅-丙烯酸酯共聚物乳液的制备及在调湿涂料中的应用 [J]. *精细化工*, 2013, 30(2): 208-212.
- [9] 张鹏飞, 刘国军, 张桂霞, 等. 硬单体种类对聚丙烯酸酯乳液膜性能的影响 [J]. *大连工业大学学报*, 2016, (5): 357-360.
- [10] 张育波. 水分散型丙烯酸酯树脂的合成及其水性涂料的制备与性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [11] 郑梓敬. 自交联含氟丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的制备及性能研究 [D]. 广州: 广州大学, 2013.
- [12] 王政. 含氟丙烯酸酯共聚物乳液的制备及性能研究 [D]. 合肥: 安徽大学, 2012.
- [13] 王小荣. 水性聚氨酯丙烯酸酯水性漆制备及性能研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2014. ■