

水性含氟丙烯酸酯共聚物的疏水性研究

李正军¹, 丁克毅², 林芳¹, 张廷有¹

(1. 四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室, 四川 成都 610015;

2. 西南民族大学化学与环保工程学院, 四川 成都 610041)

摘要:以脂肪醇聚氧乙烯醚/十二烷基硫酸钠/阴离子含氟乳化剂(AEO/SDS/FSA)为复合乳化剂体系,以甲基丙烯酸十二氟庚酯(FMA)、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯等原料合成了稳定的水性含氟丙烯酸酯共聚物(PFA)。考察了 FSA 用量对聚合反应稳定性的影响,并研究了 FMA 用量和 FSA 用量等因素对 PFA 疏水性的影响规律。

关键词:含氟丙烯酸酯;接触角;疏水性

中图分类号:TQ630.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)06-0046-03

Study on hydrophobic property of water-based fluorinated acrylic ester copolymer

LI Zheng-jun¹, DING Ke-yi², LIN Fang¹, ZHANG Ting-you¹

(1. Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of the Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610015, China;

2. College of Chemistry & Environmental Protection Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China)

Abstract: Stable water-based fluorinated acrylic ester copolymer (PFA) was prepared by emulsion polymerization using fatty alcohol polyoxyethylene ether/sodium dodecyl sulfate/fluorine containing surfactant (AEO/SDS/FSA) as an emulsifier system. The influence of FSA dosage on stability of polymerization was studied, and the effects of FMA dosage and FSA dosage on the hydrophobic property of PFA were investigated.

Key words: fluorinated acrylic ester; water contact angle; hydrophobic property

通过在丙烯酸酯聚合物分子主链上引入全氟烷基侧链制得的含氟丙烯酸酯聚合物乳液,胶膜在保持原有的本体特性和良好的基材粘结性能基础上,具备了突出的表面性能(低表面能、低摩擦性、憎水憎油性和自清洁性)。其原因在于聚合物分子中的全氟烷基侧链向空气中伸展并且定向排列,占据聚合物与空气的界面,显著降低了聚合物的表面能。目前引入含氟链节的方法,主要是使用含氟(甲基)丙烯酸酯单体,与无氟(甲基)丙烯酸酯类单体进行共聚。当前研究较多的含氟丙烯酸酯单体的通式为 $R_f(\text{CH}_2)_m\text{OC}(\text{O})\text{CR}_1=\text{CH}_2$ (其中 $R_f = \text{H}, \text{Me}, \text{CF}_3, \text{X}$; $m \geq 1$), 依据 R_f 组成不同,主要有 2 类:(甲基)丙烯酸全氟烷基酯和(甲基)丙烯酸全氟磺酰胺酯,前者 R_f 为 $-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$, 后者 R_f 为 $-\text{NHO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ 。目前工业化生产含氟丙烯酸酯单体的公司不多,主要有美国杜邦(DuPont)和 3M、日本大金(Daikin)和旭硝子(Asahi Glass)、中国哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司等^[1-5]。含氟(甲基)丙烯酸酯的反应焓、 $Q-e$ 值均与(甲基)丙烯酸酯相近^[6],可以采用典型的乳

液聚合法制备水性含氟丙烯酸酯共聚物。但是由于含氟(甲基)丙烯酸酯单体在水中的溶解度很小,乳液聚合稳定性差,所以通常在乳液聚合体系中加入丙酮等有机溶剂,或者使用具有相似相溶功能的氟表面活性剂等。考虑到环保的因素,使用含氟表面活性剂(FSA)较好,以及脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)与十二烷基硫酸钠(SDS)组成的复合乳化剂体系。多数研究者采用了 OP-10 与 SDS 组成的乳化剂体系^[7-11],但烷基酚聚氧乙烯醚 APEO(如 OP-10)是受欧盟限制的^[12]。笔者以 AEO/SDS/FSA 作为复合乳化剂体系,以甲基丙烯酸十二氟庚酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯等原料合成了稳定的水性含氟丙烯酸酯共聚物(PFA),考察了 FSA 用量对聚合反应稳定性的影响,以及 FMA 用量、FSA 用量等因素对 PFA 疏水性的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、过

收稿日期:2007-05-08

基金项目:四川省科技攻关项目(2006X15-024)

作者简介:李正军(1966-),男,博士生;张廷有(1945-),男,教授,博士生导师,主要从事精细化学品、有机高分子功能材料的研究,通讯联系人,028-85408868, suli-zhangty@mail@163.com。

硫酸铵(APS), AR 纯; 十二烷基硫酸钠(SDS)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO), 化学纯; 阴离子含氟乳化剂(FSA)、甲基丙烯酸十二氟庚酯(FMA), 工业品。以上原料均直接使用。

1.2 水性含氟丙烯酸酯共聚物的合成

实验聚合工艺为单体预乳化连续加料法, 所有单体同时加入进行共聚, 形成无规共聚物结构。于 250 mL 的平底烧瓶中加入一定配比的乳化剂、单体、引发剂和去离子水, 混合均匀后, 经高速剪切乳化机乳化得到预乳液, 备用。在装有搅拌器和回流冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中, 加入去离子水, 搅拌, 同时通 N_2 保护, 升温, 在 $80^\circ C$ 下滴加上述预乳液进行反应, 得到带蓝光的稳定乳液。

1.3 测试与表征

转化率的测定: 准确称取一定质量(m_1)的共聚物乳液置于已知质量(m_2)的称量瓶中, 放入(100 ± 1) $^\circ C$ 的电热干燥箱中干燥 4 h, 取出称量瓶, 将盖盖好, 放入干燥器中冷却 20 min 后称重, 复烘 30 min 后, 冷却, 称重, 直至恒重后称量(m_3)。固含量 $S(\%) = [(m_3 - m_2)/m_1] \times 100\%$ 。转化率 $C(\%) = [(S \times m - m')/m_0] \times 100\%$, 式中 m 为投料总质量, m' 为投料中不挥发物质量, m_0 为乳液聚合时投入的单体总质量。

凝胶率的测定: 乳液聚合的聚合稳定性用凝胶率(w_c)表示, w_c 越小, 表明聚合稳定性越好。 w_c 用重量法测定: 反应结束后小心收集聚合体系中所有的凝聚物, 在(100 ± 1) $^\circ C$ 的电热干燥箱中干燥至恒重后称量(m_c), 凝胶率 $w_c(\%) = [m_c/m_0] \times 100\%$ 。

将乳胶膜用液氮冷冻后研磨成粉末, 真空干燥, 取少量与 KBr 混匀、压片, 置于 Perkin-Elmer Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪上测定 FT-IR 图谱。用德国 Netzsch 公司的 200PC 型差示扫描量热仪, 在氮气保护下以 $10^\circ C/min$ 的升温速率测定 DSC 曲线。

胶膜的疏水性测定: 选用载玻片为水性含氟共聚物成膜的基材。载玻片首先用稀盐酸清洗, 接着用去离子水冲洗干净, 然后用丙酮清洗处理, 晾干后

置于恒温烘箱中烘干, 待用。胶膜的制备是将水性含氟共聚物均匀涂敷于载玻片上, 在烘箱中于 $60^\circ C$ 下干燥成膜。使用 OCA20 光学视频接触角测定仪测量水在聚合物表面的接触角, 取 5 个不同测试点的平均值。

2 结果与讨论

2.1 含氟乳化剂对聚合稳定性的影响

乳液聚合过程中, 单体、乳化剂、引发剂、搅拌强度、反应温度等工艺参数都会对乳液聚合稳定性和转化率产生重要影响。依据前人经验, 选择过硫酸铵水溶性引发剂, 在适宜的搅拌速度和 $80^\circ C$ 下进行乳液聚合反应。而乳化剂体系的选择是影响乳液聚合稳定性的关键因素。阴离子乳化剂和非离子乳化剂配合使用, 可兼有电荷稳定和空间位阻稳定双重作用, 产生协同效应, 提高乳液聚合稳定性。制备含氟丙烯酸酯共聚物乳液时, 乳化剂体系中选用含氟乳化剂是常用方法之一。

含氟乳化剂对聚合稳定性的影响如表 1 所示。以 AEO 与 SDS 组成的乳化剂体系进行含氟丙烯酸单体乳液聚合时, 聚合稳定性差, 凝胶物多。而且实验中还发现, 停止搅拌后就出现白色沉淀物。这是由于含氟单体 FMA 的密度比一般丙烯酸酯大, 而且与水的相容性很差。FMA 与丙烯酸酯共聚后, 使共聚物分子带有含氟烷基侧链, 乳胶粒表面能低, 对乳化剂的吸附能力减弱, 聚合稳定性变差。而加入一定量的含氟乳化剂 FSA 后, 聚合稳定性明显提高, 凝胶物明显减少, 可以制得稳定的带蓝光白色细腻乳液。FSA 所含有的氟碳链节与 FMA 的相互作用提高了聚合的稳定性, 同时 FSA 的高表面活性[质量分数 0.1% 的水溶液表面张力仅为 $(22 \pm 1) mN/m$], 极大地降低了临界胶束浓度 CMC, 显著提高了乳化效率。当 FSA 用量达 0.15% 后, 凝胶量已经很少, 乳液聚合已经非常稳定。考虑到成本, 选择 FSA 用量为总单体质量的 0.15%。

(上接第 45 页)

参考文献

- [1] Tang Qinghua, Wang Ye, Liang Jun, et al. Co^{2+} -exchanged faujasite zeolites as efficient heterogeneous catalysts for epoxidation of styrene with molecular oxygen[J]. Chemical Communications, 2004, 4: 440 - 441.
- [2] Tang Qinghua, Zhang Qinghong, Wu Hongli, et al. Epoxidation of styrene with molecular oxygen catalyzed by cobalt(II)-containing molecular sieves[J]. Journal of Catalysis, 2005, 230(2): 384 - 397.
- [3] 陈亚中, 徐恒泳, 王玉忠, 等. 共沉淀镍催化剂用于膜反应器中高碳烃类燃料水蒸气重整反应[J]. 催化学报, 2006, 27(9): 772 - 776.
- [4] 高会元, 李永丹, 林跃生. 糠醛在 Pd-Cu 膜反应器中催化加氢合成糠醇[J]. 化工学报, 2006, 57(3): 693 - 699.
- [5] 陈日志, 张利雄, 徐南平. 旋转切向流对一体式膜过滤器中膜过滤性能影响的研究[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(1): 3 - 6.
- [6] 张旭, 张利雄, 徐南平, 等. Co-LSx 催化苯乙烯生成环氧苯乙烯绿色合成工艺研究[J]. 现代化工, 2006, 26(8): 44 - 47.
- [7] 仲兆祥, 陈日志, 邢卫红, 等. 采用陶瓷膜回收纳米镍催化剂[J]. 化工学报, 2006, 57(4): 849 - 852. ■

表 1 含氟乳化剂用量对聚合稳定性的影响

FSA 用量/%	0	0.05	0.15	0.25	0.35	0.50
凝胶率/%	3.4	1.1	0.6	0.4	0.3	0.3
转化率/%	95.1	97.3	98.9	99.1	99.0	99.2
聚合物乳液外观	乳白, 粒子较粗	乳白, 粒子较细	乳白带蓝光, 细腻	乳白带蓝光, 细腻	乳白带蓝光, 细腻	乳白带蓝光, 细腻

注: 聚合工艺参数(如无特殊说明, 用量均为基于总单体的质量分数): FMA 10%; AEO 与 SDS 总用量 3.5%; APS 0.5%; $T = 80^{\circ}\text{C}$; $t = 4\text{ h}$ 。

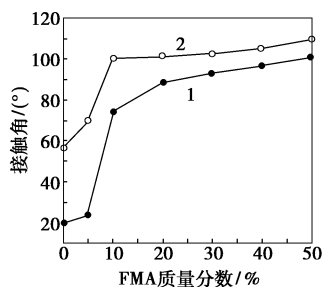
2.2 聚合产物的表征

含氟共聚物 P(FMA/MMA/BA)、含氟均聚物 PFMA 以及常规合成的无氟共聚物 P(MMA/BA) 的 FT-IR 图谱中 $1\ 600 \sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 都没有出现 C=C 双键的吸收峰, 说明已发生聚合反应。 $1\ 718\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 C=O 羰基吸收; $1\ 400 \sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处出现多重吸收峰, 是 C—F 的伸缩振动多重峰和 C—O—C 吸收峰的重叠峰。 $1\ 400 \sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内前两者图谱类似, 而与 P(FMA/MMA/BA) 不同。另外在指纹区附近 P(FMA/MMA/BA) 与 P(MMA/BA) 的 $742\ \text{cm}^{-1}$ 与 $688\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 C—F 的特征吸收峰, 而 P(MMA/BA) 图谱没有, 说明聚合物 P(FMA/MMA/BA) 中存在含氟基团, 可认为含氟单体 FMA 参与了共聚反应。含氟共聚物 P(FMA/MMA/BA) 的 DSC 曲线只有一个玻璃化温度, 进一步证明反应产物是共聚物, 而不是共混物。

2.3 含氟共聚物乳液胶膜的接触角

2.3.1 含氟单体用量的影响

图 1 为含氟共聚物乳液 60°C 形成的膜及其在 120°C 热处理 24 h 后的接触角随含氟单体用量的变化。随着含氟单体 FMA 用量的增加, 共聚物中氟原子摩尔分数增加, 接触角增大, 但一定程度后增加幅度趋缓。膜经 120°C 热处理 24 h 后, 接触角都得到提高。这是由于含氟烷基进一步向聚合物-空气界面迁移, 富集于表面, 氟原子含量增加, 表面自由能进一步降低的缘故。而且 PFA-10 的接触角急剧上升达到 100.3° , 而含更多 FMA 的膜的这种增加程度



1— 60°C 成膜; 2— 120°C 热处理

图 1 含氟单体(FMA)质量分数对接触角的影响

趋缓。可见 120°C 热处理 24 h 后, PFA-10 膜表面的含氟烷基就已趋于达到饱和程度, 与未经 120°C 热处理的 PFA-50 膜相当。由此可见使用少量的含氟单体获得表面高疏水性的共聚物是可行的。

2.3.2 乳化剂(AEO 与 SDS)用量的影响

由表 2 可知, 随着乳化剂用量的增加, 共聚物 PFA-10 胶膜表面接触角明显降低。这是由于乳化剂分子相对较小, 成膜时会向表面迁移, 当胶膜遇水时, 其表面存在的乳化剂的亲水基团会伸向水端, 表现出亲水性, 而且量越多亲水能力越大, 相应的接触角越小。而 PFA-50 的接触角随乳化剂用量的增加变化较小, 其原因可能是氟原子特性的体现占主导地位, 进一步说明此时含氟烷基在表面的分布已达到相对饱和状态。

表 2 乳化剂(AEO 与 SDS)用量对接触角的影响

乳化剂用量/%	2.0	3.5	5.0
PFA-10 接触角/(°)	73.9	66.0	31.2
PFA-50 接触角/(°)	100.5	98.3	90.1

2.3.3 含氟乳化剂 FSA 用量的影响

由表 3 可知, FSA 的用量对 PFA-10 的接触角影响大, 而对 PFA-50 的接触角影响小。这与一般乳化剂用量对水性含氟丙烯酸酯共聚物疏水性的影响规律相一致, 其原因类似, 可以同样得到解释。

表 3 含氟乳化剂 FSA 用量对接触角的影响

含氟乳化剂用量/%	2.0	3.5	5.0
PFA-10 接触角/(°)	88.8	66.0	47.0
PFA-50 接触角/(°)	104.3	101.0	95.3

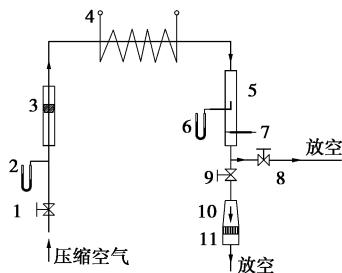
3 结语

含氟乳化剂对含氟乳液聚合稳定性起着重要作用。在复合乳化剂体系(AEO/SDS/FSA)中仅使用 0.15% FSA, 就可合成稳定的水性含氟丙烯酸酯共聚物(PFA)。FT-IR 与 DSC 分析表明, 甲基丙烯酸十二氟庚酯与丙烯酸酯类单体有效地进行了共聚反应。

(下转第 50 页)

热空气,空气用循环风机由外部经空气过滤器吸入,经加热器加热后,经分布板由输送带下部垂直上吹。空气流过干燥物料层时,物料中水分气化,空气增湿、温度降低,物料得到干燥。部分湿空气排出箱体,另一部分则与循环风机吸入新鲜空气混合后再循环。为了使物料下层和上层干燥均匀,在热空气上吹后,向下吹气。最后干燥产品由干燥带排出。

模拟带式干燥机的试验装置见图 2。



1—针型阀;2—U 型压力计;3—转子流量计;4—管式电加热炉;
5—热空气测量管道;6—皮托管测速计;7—玻璃温度计;8—球阀 1;
9—球阀 2;10—气体扩张段及整流网格;11—过滤网干燥盒;

图 2 模拟带式干燥机试验装置

压缩空气经针型阀、转子流量计进入管式电加热炉,经加热炉加热后,热空气经弯头、热空气测量直管段、球阀 1、扩张段、整流网格后进入干燥盒;气体穿透装有滤饼的干燥盒滤网,从下部出口排出,或者经球阀 2 前的横管段、球阀 2 排空。其中压缩空气的气量由针型阀、转子流量计和 U 型压力计控制;气体的加热温度由加热炉的调压器控制;加热后的热空气的流量由直管段的标准皮托管测得。干燥

热空气的温度由温度计测得;要求干燥的物料放入干燥盒中,干燥盒为 60 mm × 60 mm 的方盒,另一段装有 200 目不锈钢丝网,可以挡住滤饼穿透。由于扩张段的扩散角较小,气流经过扩张段和整流网格,可形成一维均匀的流场,从而使热气体均匀稳定地穿过所要干燥的物料。

压缩空气的总用量为 2 ~ 40 m³/s,加热炉的电功率为 2 kW,空气可加热到 250℃,热空气穿透干燥盒的速度可在 1.0 ~ 2.7 m/s 调节。

2 试验原料及试验步骤

2.1 试验原料

样品的来源:试验采用的分子筛滤饼取自某厂的生产线,水含量为 65%(质量分数)。

样品含湿量的测定:取一定量的样品,经在马弗炉内 800℃焙烧 1 h,测其焙烧前后的质量变化,便可算出滤饼的含湿量。

2.2 试验步骤

(1) 试验流程如图 2 所示。开启球阀 2,关闭球阀 1,将试验装置供上压缩空气,预加热到要求的温度,精确调节针型阀、加热电压,根据皮托管的动压差、静压和温度计,控制热空气的温度和热空气的流量到所要求的值。

(2) 记录下转子流量计的读数,流量计前 U 型压差计的读数,记录下热空气的温度、皮托管的动压差、静压等参数。

(3) 将分子筛滤饼放入干燥盒中,滤饼形状均匀,

(上接第 48 页)

随 FMA 用量的增加,PFA 接触角增大,表现出良好的疏水性。FMA 质量分数 10%(PFA-10)时,接触角为 73.9°,FMA 质量分数 50%(PFA-50)时,接触角为 100.5°;120℃热处理 24 h 后,PFA-10 的接触角就上升到 100.3°,与未热处理的 PFA-50 水平相当。使用少量含氟单体能获得高疏水性共聚物。

参考文献

- [1] 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(5):560-565.
- [2] 张庆华,詹晓力,陈丰秋,等.氟代丙烯酸酯三元共聚物细乳液的合成与表征[J].高等学校化学学报,2005,26(3):575-579.
- [3] 陈沛智,陈艳军,严斌.甲基丙烯酸全氟烷基乙酯与丙烯酸酯共聚物乳液的制备[J].涂料工业,2002,32(10):11-14.
- [4] Richard R, Thomas D R, Anton W F, et al. Preparation and surface properties of acrylic polymers containing fluorinated monomers [J]. *Macromolecules*, 1997, 30:2883-2890.
- [5] Landfester K, Rothe R, Antonietti M. Convenient synthesis of fluorinated latexes and core-shell structures by miniemulsion polymerization [J]. *Macromolecules*, 2002, 35:1658-1662.
- [6] Morita M, Ogisu H, Kubo M. Surface properties of perfluoroalkylethyl acrylate/n-alkyl acrylate copolymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 73(9):1741-1749.
- [7] 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.
- [8] 林义,余自力,徐彬.含氟丙烯酸酯三元共聚乳液的制备及表征[J].高分子材料科学与工程,2005,21(5):63-66.
- [9] 秦总根,涂伟萍,夏正斌,等.室温自交联含氟乳液聚合反应的稳定性研究[J].高校化学工程学报,2004,18(6):782-788.
- [10] 赵兴顺,丁小斌,张军华,等.含氟丙烯酸酯共聚乳液及其膜表面特性的研究[J].高分子学报,2004(2):196-200.
- [11] 汪海伟,袁莽龙,吴树森.含氟丙烯酸酯乳液及膜表面性能[J].华东理工大学学报:自然科学版,2006,32(6):648-654.
- [12] 兰云军,周建飞,鲍利红,等.关于欧盟对 APEO 的使用限制及我国皮革工业应采取的对策[J].西部皮革,2006,28(2):5-8. ■