

聚四氟乙烯-聚丙烯酸酯 新型复合乳液的研究

毛淑才¹, 陈焕钦²

(1. 仲恺农业技术学院化学化工系, 广东 广州 510225; 2. 华南理工大学化工研究所, 广东 广州 510640)

摘要:通过外来种子乳液聚合法用丙烯酸酯类反应单体对外来种子聚四氟乙烯进行浸泡、溶胀, 然后引发聚合反应制得聚四氟乙烯改性的聚丙烯酸酯乳液, 并对复合乳液进行了表征。研究了乳液的室温流变性并跟踪了乳液的成膜情况。

关键词:外来种子乳液聚合; 溶胀; 聚四氟乙烯; 聚丙烯酸酯; 流变性; 成膜

中图分类号: TQ331.47

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)06-0045-03

Research on a new PTFE-polyacrylate composite emulsion

MAO Shu-cai¹, CHEN Huan-qin²

(1. Zhongkai University of Agriculture and Technology, Guangzhou 510225, China;

2. Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A new latex particle containing poly-tetrafluoroethylene and poly-acrylate in one and the same particle were prepared by a swelling emulsion polymerization process, in which the initial PTFE particles were first swollen by several acrylates and then the polymerization was carried out. The composite emulsion was characterized. The formation and morphological variation of the particles were studied. Furthermore, the rheologic performance and film-forming of the emulsion were inspected.

Key words: exotic-core emulsion polymerization; swelling; PTFE; poly-acrylate; rheologic performance; film-forming

含氟乳液具有优异的性能, 如热力学稳定性、耐化学药品性、耐候性、特殊的电子特性(低导电常数)、防油防水性、光学特性等, 被广泛用于涂料、粘合剂、织物处理剂等领域。目前可行的制备含氟乳液的方法可以归为 3 类: ①使含氟丙烯酸酯单体与不含氟单体进行共聚, 所用含有长氟碳链的丙烯酸酯单体成本较高, 工业化产品在国内几乎空白; ②先将氟烯烃单体与不含氟单体共聚作为种子核层, 再引发丙烯酸酯单体进行聚合生成壳层, 此方法制备条件较复杂苛刻, 要严格控制工艺^[1]; ③用相反转法制备含氟乳液, 先在溶剂中以简单的氟单体与其他单体合成含氟共聚树脂, 关键在于控制和保证共聚物分子中亲水基团的含量, 胺中和后进行水化使之转变为水包油体系^[2-3], 工艺也较为复杂。笔者探索了一种新方法制备含氟乳液, 选用聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液作为外来种子, 用丙烯酸酯类反应单体对外来种子进行浸泡、溶胀, 然后引发聚合反应制得 PTFE-聚丙烯酸酯复合乳液。

1 实验部分

1.1 主要原料与装置

未经浓缩的 PTFE 分散液, 乳白色, 固含量

20%, 从反应釜中取出, 非工业品, 浙江巨圣公司提供; 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA), 工业品, 上海高桥化工厂; 功能单体 α -甲基丙烯酸 (MAA), 分析纯, 天津市化学试剂研究所; 引发剂过硫酸铵 (APS), 化学纯, 上海爱建试剂厂; 缓冲试剂碳酸氢钠, 分析纯, 天津市北联精细化学品开发有限公司; 去离子水和复合表面活性剂, 自制。主要实验装置为带冷凝的四颈烧瓶, 由恒温水浴槽控制加热温度。

1.2 制备方法

在一定量的 PTFE 乳液中加入去离子水, 先用超声波分散, 然后倒入四颈烧瓶, 加入缓冲试剂碳酸氢钠后边搅拌边用单体总量的 1/5 对其进行浸泡溶胀, 随后升温至 74~78℃, 加入部分引发剂反应 20 min 生成二次种子, 再将剩余的引发剂和单体在约 4 h 的时间内滴入反应体系, 单体滴完后, 保温反应 30 min, 降温, 用氨水调节 pH 值在 7~8, 出料得到白色乳液产品。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶变换红外谱图

红外光谱分析 (FT-IR) 采用 Perkin-Elmer

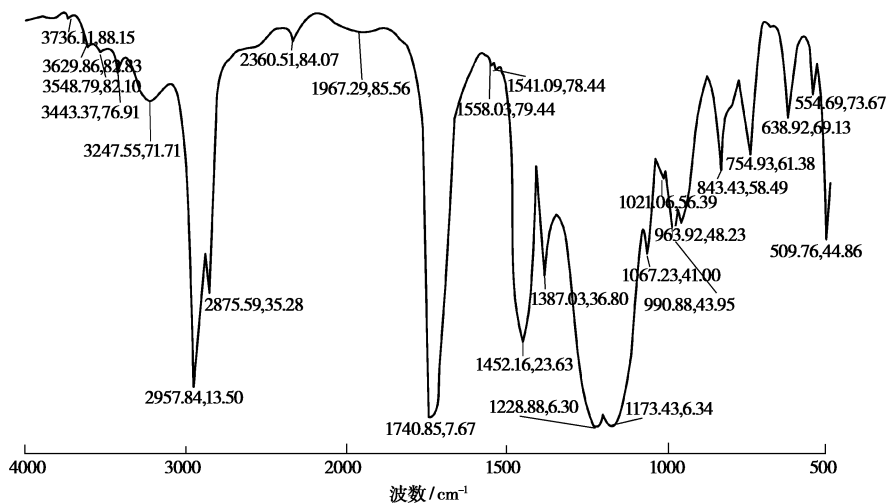


图 1 PTFE-聚丙烯酸酯复合乳液的 FT-IR 谱图

Spectrum-2000 型傅里叶变换红外光谱仪进行,图 1 为复合乳液的红外光谱图,从图谱上可以看到在特征吸收峰区间出现了 3 443(羟基)、1 740(酯羧基)、2 957、2 875(甲基、亚甲基)、1 452 cm^{-1} (丙烯酸聚合物—COO)等吸收峰,表示有聚丙烯酸酯链段的存在,而 2 360 cm^{-1} 处的 F—C—F 的倍频以及指纹区 638、554、509 cm^{-1} 处的吸收峰则体现出非晶态聚四氟乙烯的特征,这在一定程度上体现了复合改性思路。

2.2 透射电镜分析

原料 PTFE 分散液滤除液态石蜡等杂质并稀释后,用铜网蘸取并经四氧化锇染色后得到的透射电镜照片见图 2,可见 PTFE 的乳胶粒是比较规整的圆球。从透射电镜(TEM)图片计算得到其粒径大小基本集中于 40 ~ 50 nm 和 110 ~ 120 nm,极个别达到 180 nm。在观察照片时绝大多数区域内出现的情况如图 2(a)所示,多数粒子的粒径处于 100 nm 以下,球状很明显,但也有较少数的粒子已经长大如图 2(b)所示,开始有不规则椭圆形状出现的倾向,图 2(c)是一张大视野的照片,反映出原料乳胶粒的分散全貌。

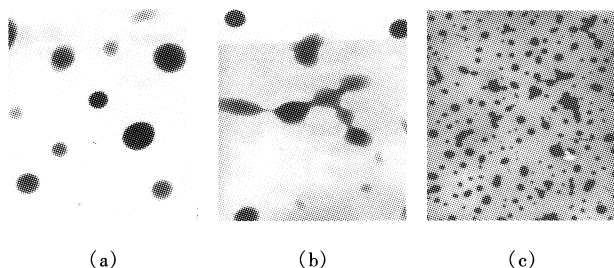


图 2 原料 PTFE 分散液的 TEM 照片

初始种子粒径小,单体较易向种子内部渗透。图 3 为复合乳液的透射电镜照片,各图的放大倍数

标于图下,从图 3 中可以很明显地看到生成的聚丙烯酸酯对原 PTFE 乳胶粒的“侵蚀”,但从图中也发现,这种“侵蚀”并非如推想的那样是从乳胶粒的各个方向均匀地入侵乳胶粒,而是没有明显规律地出现了各种状况:如图 3(a),聚丙烯酸酯分子处在 PTFE 乳胶粒的中间部位,PTFE 乳胶粒被从中“胀开”;也有些如图 3(b)那样,集中于乳胶粒壳层的某些部位,情况比较复杂,但可以肯定,丙烯酸酯类单体的确胀了初始种子,并在引发剂的作用

下发生了丙烯酸酯单体间的聚合反应。图 3(c)是一个大视野的照片,其中看上去很小的乳胶粒的粒径也达到 186 nm。

另外从照片上计算得到的乳胶粒的粒径基本超过了 200 nm,最大的达到了 372 nm,远大于原料 PTFE 乳胶粒的粒径,因而从反应前后乳胶粒粒径的改变可以说明丙烯酸酯单体正像预期的那样进入了 PTFE 乳胶粒且发生了聚合反应。表 1 给出了通过测量计算得到的一些原料 PTFE 乳胶粒大小的数据以及复合乳液乳胶粒大小的数据。需注意在同一列中的数据并不表示同一个粒子反应前后的状况,只是一个粒径变化的反映。



(a)放大 30 000 倍 (b)放大 49 000 倍 (c)放大 11 000 倍

图 3 复合改性乳液的 TEM 照片

表 1 原料 PTFE 与复合乳液乳胶粒大小数据对比

考察对象	胶粒粒径/nm				
PTFE	124	144	89	44	74
MSC-2	372	268	233	248	186

2.3 室温流变性

室温下用哈克(Thermo Haake)公司出品的流变仪测得乳液的流变数据。将剪切应力和剪切速率进行对数运算,即可用幂律公式对数据进行拟合,求得乳液的本征黏度和流动指数。

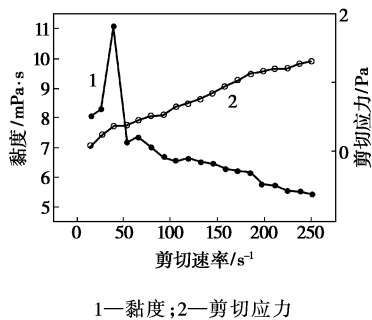


图4 原料 PTFE 分散液的黏度、剪切应力与剪切速率的关系

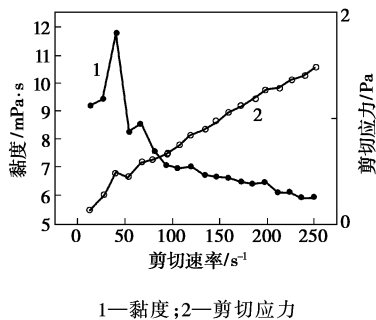


图5 复合乳液的黏度、剪切应力与剪切速率的关系

乳液的流变性与乳液粒子的结构和性能是密切相关的,因而可以根据其变化推测丙烯酸酯聚合物对种子乳胶粒的改变程度。初始种子的流变性数据如图4所示,复合乳液的流变性数据如图5所示,复合乳液黏度情况类似于初始种子 PTFE 分散液的黏度走势,黏度随剪切速率的增加先增大后减小,这种表现可以从复合乳液的 TEM 照片上做出解释。从 TEM 照片上可以看到复合乳液的乳胶粒情况较复杂,没有明显的核壳结构,有些初始的 PTFE 链段仍占据部分壳层,所以复合乳液的黏度与初始种子的黏度有类似的变化趋势。复合乳液黏度的数值与初始种子分散液的数值也较为类似,处于 12 ~ 5.5

mPa·s 之间,但其本征黏度(计算得 18.4 mPa·s)稍高于未改性前的种子液体(17.8 mPa·s),说明聚丙烯酸酯类的链段比 PTFE 的链段对黏度的贡献大。另外复合乳液的流动指数(计算得 0.798)要稍小于种子乳液(0.803),说明复合乳液的假塑性增强^[4]。

2.4 乳液成膜性

用扫描探针显微镜(本原纳米仪器公司 CSPM-2003 型)对复合乳液的成膜过程进行了跟踪,为了清楚地观察乳液颗粒的融合过程,乳液被适当稀释。实验采用轻敲模式,结果如图6所示。用肉眼观察涂刷 5 h 后的样板,可以看到乳液已经成膜,但从扫描平面图上仍可以清楚地看到一个球形的乳胶粒。100 h 后再观察,已难以分辨单独的乳胶粒子,已经连为一个整体,虽然有“脉络纹”出现,但成膜性良好。

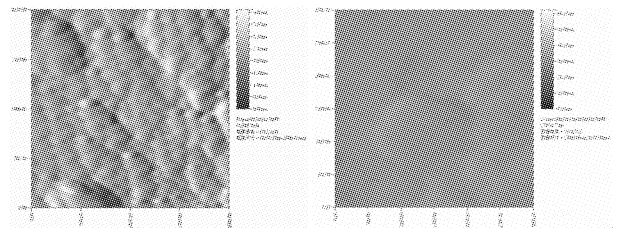


图6 扫描探针显微镜照片跟踪复合乳液成膜情况

参考文献

- [1] 毛淑才,张会平,翟金清,等.丙烯酸酯化学改性含氟聚合物涂料的新进展[J].现代化工,2003,23(S1):68-71.
- [2] Aihara T. Manufacture of fluorine-containing aqueous dispersions for coatings: JP 63314202[P]. 1988-12-22.
- [3] 刘建刚.相反转法制备双组分水相氟碳乳液[C]//第5届氟树脂及氟涂料技术研讨会论文集.青岛:中国化工学会氟涂料分专业委员会,2004:79-80.
- [4] 姜学松,张志平,胡春圃.聚酯-乙烯共聚物复合水分散液的流变性能[J].建筑材料学报,2002,5(3):303-306. ■

江山江环化 4 000 t/a 高纯度环氧树脂项目即将建成投产

中日合资江山江环化学工业有限公司 2006 年 1 月开工建设的 4 000 t/a 高纯度环氧树脂项目 9 月份将正式建成投产。主要品种有电子元件封装专用的邻甲基酚醛环氧树脂、结晶性环氧树脂;覆铜板专用的二次加工型环氧树脂;包括无铅化对应环氧树脂、高玻璃化温度环氧树脂、环保性环氧树脂等特殊环氧树脂和酚氧树脂;还有各种具有特殊性能的多官能环氧树脂、食品级卫生环氧树脂和其他性能特殊的环氧树脂以及以上环氧树脂的配套固化剂。另外,企业还建成了初具规模的、国内一流的环

氧树脂研究所—树脂合成及应用研究所及中试装置,配备了国际先进的高效液相色谱仪、凝胶渗透色谱仪、傅里叶变换红外光谱仪、原子吸收光谱、万能试验机分析仪器。中试装置产品已对外销售,技术水平和各方面性能达到或超过国外同类产品。

江山江环化学工业有限公司在精细环氧树脂方面的理论研究成果和最新技术在国内处于领先地位,有望推进国内环氧树脂产业的技术发展。(徐)