

科研与开发

聚四氟乙烯改性聚丙烯酸酯乳液的 制备与表征

毛淑才 沈慧芳 瞿金清 陈焕钦
(华南理工大学化工学院, 广东 广州 510640)

摘要:采用外来种子乳液聚合方法,用反应单体对外来种子聚四氟乙烯乳液进行浸泡、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。傅立叶变换红外光谱、透射电镜等对改性乳液的表征显示聚四氟乙烯和聚丙烯酸酯间存在作用,研究了乳胶粒的微观结构,推测出乳胶粒核壳部分的组成成分,分析了改性复合粒子的形成机理,指出进一步控制乳胶粒生成种类的单一性或者将微米级颗粒(改性聚四氟乙烯乳胶粒)与纳米级颗粒(纯丙内乳胶粒)优化共存于同一体系可作为为下一步研究的方向。该研究为化学惰性物质用于改性研究提供了一条新思路。

关键词:外来种子乳液聚合;溶胀;聚四氟乙烯乳液;聚丙烯酸酯

中图分类号:TQ630.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)04-0031-04

Synthesis and characterization of poly-tetrafluoroethylene modified poly-acrylate latexes

MAO Shu-cai, SHEN Hui-fang, QU Jin-qing, CHEN Huan-qin

(School of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The structured polymer latex particles containing poly-tetrafluoroethylene and poly-acrylate in one and the same particle were prepared by a swelling emulsion polymerization process, in which the initial poly-tetrafluoroethylene (PTFE) particles were first swollen by several acrylates and the polymerization of the latter was then carried out. FTIR and TEM analyses showed the interaction existed between PTFE chains and poly-acrylate chains. Micro-structures of latexes were studied and components of the core and the shell were discussed, then the forming mechanism was analyzed. It was pointed out that trying to prepare single sort of latex or to mix large and small latex particles rightly in the system should be made the next step of research. This study may throw some lights on the inertia polymers used in property modification.

Key words: exotic-core emulsion polymerization; swelling; PTFE; poly-acrylate

常温成膜含氟聚合物乳液由于具有高耐候性且兼具环境友好的特点成为国内外涂料界研究的热点之一。国外公司制备此类乳液的方法有 2 种^[1]:一种是利用含氟丙烯酸酯单体与不含氟丙烯酸酯或不含氟丙烯酸醚进行共聚,所用的含有长氟碳链的丙烯酸酯单体造价高、国内尚未开发生产;另一种是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,此方法要求工艺控制严格,国内厂家也尚未开发成功。笔者选用商品聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液作为原料之一,先用丙烯酸酯单体对聚四氟乙烯乳液进行浸泡,再引发聚合反应,可以得到聚四氟乙烯高分子链与丙烯酸酯高分子链共存于同一乳胶粒的白色乳液。初步测

试表明这种乳液性能稳定,结合了氟树脂与聚丙烯酸酯的优点,可以常温成膜,希望为氟树脂乳液的制备探索一条新路子。

1 实验部分

1.1 主要原料与装置

PTFE 乳液,工业品,乳白色的聚四氟乙烯水分散液,固含量 55% ~ 60%,晨光化工研究院;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。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。

收稿日期:2003-12-22

作者简介:毛淑才 (1973-),女,博士生;陈焕钦 (1935-),男,大学,教授,博士生导师,研究方向为精细化工和化学工程,通讯联系人,020-87112093,cehqchen@scut.edu.cn。

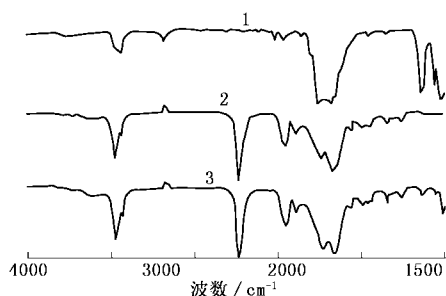
1.2 制备方法

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 对其进行浸泡溶胀约 1 h,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,期间分批补加乳化剂,单体滴完后,保温反应 20 min,再升温到 88℃ 反应 1 h,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 FT-IR 谱图分析

图 1 中谱线 1、2、3 分别为 PTFE 乳液(原料)、丙烯酸酯类乳液和按上述实验得到的改性乳液的 FT-IR 谱图。



1—PTFE 乳液;2—丙烯酸酯类乳液;3—改性乳液

图 1 三种乳液的 FT-IR 图谱

在谱线 1 中,以 1 100 ~ 1 255 cm^{-1} 之间的强吸收峰为特征,这些吸收主要来源于 F—C—F 基团的伸缩振动,在 2 361 cm^{-1} 处的吸收属于 F—C—F 的倍频。另外可以在指纹区看到很强的吸收带,639、516 和 554 cm^{-1} 处的峰也体现了聚四氟乙烯的特征。

在谱线 2 中,3 444 cm^{-1} 处为典型的羟基吸收峰,1 737 cm^{-1} 处吸收峰是丙烯酸酯中 C=O 键的酯羧基伸缩振动特征峰,1 240、1 168 cm^{-1} 吸收峰是由甲基丙烯酸甲酯聚合物中 C—O—C 的对称伸缩振动引起的,2 958、2 875 cm^{-1} 则是甲基、亚甲基的伸缩振动特征吸收峰,990、963 cm^{-1} 是丙烯酸丁酯聚合物的特征峰,1 453、3 245 cm^{-1} 是由丙烯酸聚合物的—COO、—COOH 的振动产生的。

在谱线 3 的特征吸峰区间,改性乳液聚合物的骨架结构与纯丙烯酸酯相似,3 443、1 737、2 957、2 875、1 452 cm^{-1} 处的吸收峰几乎没变,但在 1 100 ~

1 255 cm^{-1} 之间峰型类似于纯丙烯酸酯乳液,但数值却稍稍减小,发生了红移,这是由于以上的 2 种物质在此处出峰相互影响的结果,并且说明 2 种物质的分子之间确实发生了相互作用。聚丙烯酸酯类的含量高而 PTFE 的含量少,因而 PTFE 的出峰受到一定程度的遮蔽。发生红移则可推断为 PTFE 中的氟原子对聚丙烯酸酯原子上的电子云发生了吸引而形成了分子间弱作用,减弱了聚丙烯酸酯中键的振动,因而减少了所需吸收的能量导致了红移现象。在指纹区也出现了相似的现象,625、554、508 cm^{-1} 处峰的出现表明 PTFE 不但成功与聚丙烯酸酯发生作用而且受其影响指纹峰频率也降低,发生了些许的红移,这可以理解为聚四氟乙烯链段中的 F 原子与聚丙烯酸酯链段中的 H 原子发生相互作用甚至形成氢键,使聚四氟乙烯中 C—F 键的极性降低,因而频率向低波数移动。

2.2 透射电镜图谱分析

C. U. Kim^[2]报道了乳液聚合法制备的 PTFE 乳胶粒的形状,一种为棒状,另一种为球形,当固含量大约为 20% 时,粒径大小处于 100 ~ 230 nm 之间,而当聚合过程处在高的温度和搅拌速度、低的乳化剂含量时,粒径会突然增大。图 2(a)为 Kim 所报道的在一定条件下聚合反应 103 min 后得到的 PTFE 乳液情况,可以看到乳胶粒为棒状或不规则的球形,这与本实验所用 PTFE 乳液的透射电镜(TEM)照片基本吻合。原料 PTFE 和改性聚合物乳液未经染色的透射电镜照片如图 2 所示,图 2(b)为原料 PTFE 乳液的,图 2(c)、图 2(d)为改性聚合物乳液的,放大倍数均为 48 000 倍,从图 2(b)可以看到原料 PTFE 的乳胶粒(固含量 55% ~ 60%)大多数为棒状,少数为球形,乳胶粒的宽度约为 150 nm 左右,长度从 200 nm 到 300 nm 以上不等。从图 2(c)、(d)可以看到改性乳液的乳胶粒要较 PTFE 的大且饱满,特别是从宽度上可以得到更明显的体现,都在 200 nm 以上,而长度大多超过 300 nm 以上。从以上现象可以推测改性的乳胶粒应是以 PTFE 为核而聚丙烯酸酯为壳层的结构,尤其从图 2(c)的一些乳胶粒中可以得到明显的证明。图 2(c)下部的 2 个粒子处于虽已基本完成包裹但尚未完全闭合的状态, B. Schuler 等人^[3]报道过在多相粒子制备过程中出现过类似现象。另外,结合红外光谱中 1 255 cm^{-1} 到 1 100 cm^{-1} 之间 PTFE 特征光谱被遮蔽及发生红移的现象,也侧面证明这种推测是合理的,所以在制备方法中将加入单体后制得的颗粒称为二次种子。值得说明的

是在改性乳液图谱中也发现了一些小的、近似圆球的粒子,推测为不含 PTFE 的纯聚丙烯酸酯的颗粒,这说明要想制得全部含 PTFE 核壳乳胶粒的乳液,反应条件的控制要更严格化,单体滴加控制在饥饿状态是必要的。

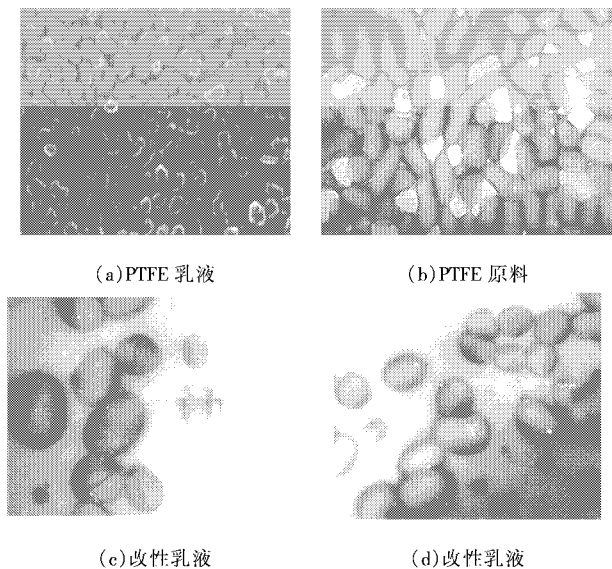


图2 未经染色的 TEM 图谱

为了进一步说明改性乳液情况,对样品进行了染色处理,先将铜网浸沾样品,之后用四氧化锇对铜网进行薰蒸 2 天,再作 TEM 观察,得到照片如图 3 所示。从图 3(a)中可见,既有较大的含 PTFE 的颗粒(如 a 处,其粒径宽度可达 260 nm,长度可达 400 nm),也有一些较小的聚丙烯酸酯粒子(如 b 处,粒径在 200 nm 左右),而从分散开的 c 处可以看出颗粒呈核壳结构,这一点从图 3(b)可以更明显看到。为了更进一步考察外来种子乳液聚合与自生种子乳液聚合对颗粒大小及形状的影响,比较了用类似步骤合成的纯丙乳液情况,染色的 TEM 照片如图 3(c)所示,纯丙乳液的乳胶粒更接近球形,大小处于 100 ~ 130 nm。由此可见,当用外来种子乳液聚合方法时,所得到的聚丙烯酸酯的颗粒要比纯丙乳液中乳胶粒的粒径大。



(a)放大 30 000 倍 (b)放大 23 000 倍 (c)放大 68 000 倍

图3 聚合物乳液的染色 TEM 图谱

另外,核与壳的结合程度与工艺步骤也会影响

乳胶粒的微观结构形态,二次种子的生成是采用溶胀法引发反应在较短时间内形成,其高分子链段与 PTFE 链段相互缠绕,之后的反应改为滴加单体法,单体向乳胶粒内迁移的程度较小,发生的聚合则集中于乳胶粒的壳层,这是推测 PTFE 为核而聚丙烯酸酯类为壳的另一个依据。

2.3 基本性能指标

对改性乳液进行了基本性能测试,结果见表 1。

表 1 乳液的性能

性能	指标范围	检测方法
收率/%	90 ~ 94	实际固含量与理论固含量的比值作为近似反映
固含量/%	40 ~ 55	乳液在 120℃ 下烘箱中干燥后剩余物质量与试样质量的比值
机械稳定性	通过	乳液在离心机上以 4000 r/min 的速度离心分离,10 min 后观察是否出现凝胶、漂油、聚结、分层的现象
冻融稳定性	通过	乳液在 -10℃ 的冰箱中连续放置 16 h,常温融化 8 h,观察过程中有无漂油、分层和聚结现象,共做 5 次循环
涂膜吸水率/%	3 ~ 20	将待测的涂膜称重,室温于水中浸泡 48 h,取出后用滤纸吸去表面水分,再称重,涂膜吸水率 = (吸水后膜重 - 干膜重) / 干膜重 × 100%
光泽度	80 ~ 90	WGG60-Y4 型光泽度对产品涂膜进行 60°角测定
Ca ²⁺ 稳定性	通过	含质量分数 0.5% 的 Ca ²⁺ 溶液,以 1:4 的比例与改性乳液混合,静置 48 h 后观察是否有漂油、聚结、分层现象
涂膜硬度	0.70 ~ 0.85	QHB 摆杆附尼试验仪(天津市材料试验机厂)
黏度/mPa·s	30 ~ 9000	Brookfield RVDL- II + 旋转黏度计,室温

乳液能够稳定存在一段时间是其能被应用的前提,对乳液进行稳定性全面测试,均顺利通过;固含量也可以根据需要进行设计成不同的数值,从 40% (更低也可以)至 55%,黏度相应的从 30 mPa·s 增加到接近 9 000 mPa·s,固含量过高则黏度过大,不利于应用;涂膜的吸水率受到氟树脂含量、乳化剂用量、引发剂用量等多个因素的影响,实验中得到的最低涂膜吸水率可低至 3%;一般认为在 0.1 ~ 0.5 μm 的粒子不易显出光泽^[4],本实验的乳胶粒正处于此范围,但依然表现出较高光泽,乳液看上去亮泽饱满,笔者推测与结构中含有 PTFE 以及核壳结构有关。对于乳液性能的改进以及各因素对乳液及涂膜性能的影响将另文探讨。

2.4 复合粒子机理探讨

用丙烯酸酯类单体对 PTFE 外来种子进行浸泡、溶胀,丙烯酸酯类单体有进入 PTFE 乳胶粒的趋势,可将这个过程的推动力解释为:丙烯酸酯类单体虽然有亲水基团,但整个分子还是疏水性的,根据相似相溶原理以及减少水油界面可以降低整个体系能量的规则,丙烯酸酯类单体会扩散进入 PTFE 乳胶粒。图 4 为整个过程的示意图,图 4(a)为 PTFE 乳液的乳胶粒,图 4(b)为丙烯酸酯类单体浸入乳胶粒,图 4(c)为引发聚合反应后,丙烯酸酯类单体反应成为高分子链,它们与聚四氟乙烯的高分子链相互缠绕,形成互穿网络。上述过程是所期望的,但并非所有加入体系中的单体都能进入 PTFE 的乳胶粒,因为为了防止溶胀聚合使乳胶粒破裂,在反应过程中分批加入了自制乳化剂,其中一些会吸附于胀大的 PTFE 乳胶粒上以维持其稳定,但也有一部分会吸收加入体系的丙烯酸酯类单体而形成新的聚合反应中心,生成仅含有丙烯酸酯类聚合物高分子链的新乳胶粒。

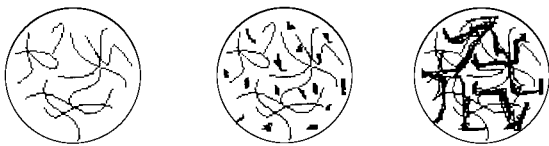


图 4 改性聚合过程示意图

下一步可以尝试 2 种思路对它们进行处理:其一,摸索合适的工艺条件尽可能减少仅含纯丙乳胶粒的形成,使乳胶粒品种单一以发挥互穿网络的优

点;其二,不必控制纯丙乳胶粒的形成,但要寻找恰当的反应条件,使生成的纯丙乳胶粒的大小较好地与改性的 PTFE 乳胶粒的大小相配合,在成膜时填充在大的改性 PTFE 颗粒之间,使涂膜更为致密并改善涂膜附着力。

3 结论

用 PTFE 作初级种子,在此基础上引发丙烯酸酯类的聚合反应生成二次种子,再用滴加单体的方法进行反应生成改性的聚丙烯酸酯乳液;通过红外光谱和透射电镜图谱分析可以推测改性乳胶粒是通过网络互穿形成的核壳结构,PTFE 与聚丙烯酸酯间没有价键的生成,不属于通常认为的化学改性的范畴,但两种聚合物链段处于分子级别共混状态,存在着弱作用力;对改性乳液性能的初步测定表明此乳液可以稳定存在,具有较好的外观与性能,可以常温成膜,有希望在涂料等领域获得应用,这为诸如 PTFE 类的化学惰性物质用于聚合物改性提供了一种新思路。

参考文献

- [1] 毛淑才,张会平,翟金清,等.[J].现代化工,2003,23(增刊):68-71.
- [2] Kim C U, Lee J M, Ihm S K. [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1999, (96): 11-21.
- [3] Schuler B, Baumstark R, Kirsch S, et al. [J]. Progress in Organic Coatings, 2000, (40): 139-150.
- [4] 吴绍慧.[J].中国建材,1999,(12):64-65. ■

《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)征订通知

粉体工业是一个跨行业的领域,涉及化工、医药、冶金、矿山、建材、精细陶瓷、农业等多个行业,其加工过程涉及到的设备种类很多。为了给粉体加工企业购买设备和设备选型提供便利,中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体工业信息网于 2001 年联合编辑出版了第一版《全国粉体加工设备购销指南》。

第二版《全国粉体加工设备购销指南》于 2003 年底出版,在第一版的基础上进行了核实更新,收录企业由原来的 1041 家增加到 1651 家,同时收录了 100 多家日本相关企业的产品信息,涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液分离、混

合、选料、过滤、乳化、包覆、干燥、成型、烧结、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。企业按照地区划分编排次序,并附有产品索引。每本定价 100 元人民币。

户名:北京中化信深达信息技术有限责任公司

账号:230101040001610

开户行:农行亚运村支行营业室

联系人:杨瑞影

单位:中国化工信息中心《现代化工》编辑部

地址:北京安外小关街 53 号(100029)

电话:010-64444095、64444090 转分机 842

传真:010-64437104