

含氟丙烯酸酯四元共聚乳液的合成与性能研究

罗源军

(中昊晨光化工研究院有限公司,富顺 643201)

摘要 以十六烷基三甲基溴化铵和异构醇聚氧乙烯醚复配构成复合乳化体系,2,2'-偶氮二异丁脒二盐酸盐作为引发剂,采用预乳化-半连续种子乳液聚合方法将含全氟烷基乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯及N-羟甲基丙烯酸酰胺进行共聚合成了一种含氟丙烯酸酯四元共聚乳液,采用红外光谱(FT-IR)、凝胶渗透色谱及激光粒度仪对其进行了表征,考察了乳液的稳定性,并对其表面性能进行了研究。结果表明:制备的四元共聚乳液粒度较小,具有良好的稳定性,FT-IR结果显示所有单体均已接入聚合物结构中,棉织物经整理剂整理后具有良好的防水、拒油性能。

关键词 含氟丙烯酸酯,乳液聚合,织物整理剂,防水拒油,棉织物

Study on the synthesis and property of fluoroacrylate quadripolymer emulsion

Luo Yuanjun

(Zhonghao Chenguang Research Institute of Chemical Industry, Fushun 643201)

Abstract A fluoroacrylate quadripolymer emulsion was synthesized by pre-emulsification and semi-continuous polymerization method, in which perfluoroalkylethyl acrylate, methyl methacrylate, butyl acrylate and n-hydroxymethyl acrylamide as the raw materials and cetyl trimethyl ammonium bromide and isomeric alcohol ethoxylates as compound emulsifier and 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride as initiator. The copolymer was characterized by FT-IR, GPC and LPSA. In addition, its stability and surface property were also investigated. The results showed that quadripolymer emulsion had smaller particle size and better stability. The spectra of FT-IR confirmed that all monomers were incorporated into the copolymers. Cotton fabric achieved excellent waterproof and oil-repellent performance after treatment with fluorine-containing finishing agent.

Key words fluorinated acrylate, emulsion polymerization, textile finishing agent, waterproof and oil-repellent, cotton fabric

含氟丙烯酸酯共聚乳液作为一种水性低污染的环保产品,具有十分优异的化学稳定性、耐候性、非粘着性及防水拒油性等特殊性能,在纺织染整行业中获得了广泛应用。而含氟织物整理剂因具有极低的表面能,经其整理过的织物能显示出非常优异的防水拒油性能。目前,国内开发此类产品,虽然具备一定的技术基础,但与发达国家相比仍有不小的差距,很难满足国内棉、丝、纸张和皮革等方面越来越高的使用要求^[1-2]。基于上述原因,本研究采用预乳化-半连续种子乳液聚合方法制备了一种含氟丙烯酸酯四元共聚乳液,并对其相关性能进行了表征,为制备低表面能的涂层材料提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酸丁酯(AR)、甲基丙烯酸甲酯(AR)、异丙醇(AR),成都金山化学试剂有限公司;N-羟甲基丙烯酸酰胺(AR),上海强顺化学试剂有限公司;全氟烷基乙基丙烯酸酯(聚合级),四川西艾氟科技有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,CP),天津市光复精细化工研究院;异构醇聚氧乙烯醚(TMN-10,工业级),美国陶氏化学公司;2,2'-偶氮二异丁脒二盐酸盐(CP),成都麦卡希化工有限公司;十二烷基硫酸钠(AR),百灵威科技有限公司;去离子水、冰醋酸

基金项目:四川省青年科技创新研究团队(K1101-17)

作者简介:罗源军(1986-),男,工学硕士,工程师,主要从事精细化工等方面的研究。

(AR),天津市盛鑫源化工有限公司。

1.2 乳液的制备

将 2.25g CTAB、2.25g TMN-10、0.375g 十二烷基硫酸钠、50g 异丙醇与 350g 去离子水混合,充分进行搅拌溶解制得乳化剂溶液,随后将 75g 丙烯酸丁酯、15g 甲基丙烯酸甲酯、5g *N*-羟甲基丙烯酰胺和 55g 全氟烷基乙基丙烯酸酯加入其中,用高速分散机(FA25 型,德国布鲁克公司)调至 C 档(16000r/min)进行预乳化 10min 制得预乳液备用,取 1/3 加入四口烧瓶中打底,同时加入 0.375g 2,2'-偶氮二异丁腈二盐酸盐,在 55℃下反应 1h 后,待聚合反应体系泛蓝光后,再在 1h 内同步滴加剩余的 2/3 单体预乳液和剩下的 0.375g 2,2'-偶氮二异丁腈二盐酸盐,保温反应 2h 后,升温至 65℃熟化 1h,随后降温至 30℃用滤布过滤出料,得到泛蓝光的白色乳液,聚合过程中用冰醋酸调节乳液的 $4 < \text{pH} < 6$ ^[3]。

1.3 整理应用

将乳液稀释至固含量为 5% 作为浸液,然后将浸液采用一浸一轧工艺整理在棉布上,于 150℃下焙烘 5min^[4-5]。

1.4 测试与表征

1.4.1 样品处理

取少量含氟乳液,用丙酮破乳后,再用去离子水反复洗涤除杂,在 50℃真空干燥箱中进行干燥,后置于干燥器中备用。

1.4.2 固含量测试

参考标准 GB 1725—79 方法进行,焙烘温度 120℃。

1.4.3 乳液稳定性测试

低温稳定性测试:在 -5℃下放置 48h,未破乳或分层;高温稳定性测试:在 80℃下放置 12h,未破乳或分层;离心稳定性测试:在 3000r/min 转速下,离心 20min,未破乳或分层^[6]。

1.4.4 结构测试

取处理后的乳液样品,采用薄膜法在红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27 型,布鲁克光谱仪器公司)上进行分析;将经过整理后的纯棉织物,进行抽真空喷金,利用扫描电镜(SEM, TESCAN VEGA 3 LM 型)进行观察、拍照。

1.4.5 分子量及其分布

采用液相色谱仪(LC-20A 型,日本岛津制作所)进行分子量及其分布的测定,聚苯乙烯为标样,无水二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂。

1.4.6 乳液粒径

采用激光粒度仪(MASTERSIZER2000 型,英国马尔文公司)进行乳液的粒径及粒径分布测试。

1.4.7 防水拒油效果测试

分别按照 AATCC 22—2001(GB/T 4745—1997)及 AATCC 118—2002(FZ/T 01067—1997)进行测定评级。

2 结果与讨论

2.1 乳液性能测试

以质量比为 1:1 的 CTAB 和 TMN-10 进行复配构成复合乳化体系,异丙醇为助溶剂,2,2'-偶氮二异丁腈二盐酸盐为聚合的引发剂,采用预乳化-半连续种子乳液聚合法制备了一种含氟丙烯酸酯四元共聚乳液,该乳液的各项性能测试结果见表 1。由表可知,由于将离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂进行复配,交替吸附于乳胶粒的表面,既拉大了乳胶粒表面与乳化剂离子间的有效距离,又大幅降低了乳胶粒表面的静电张力,从而增强了乳化剂在其乳胶粒上的吸附牢度,所制得的共聚乳液外观呈乳白色并泛蓝光,低温、高温及离心稳定性均较好,其重均分子量(M_w)为 60975g/mol,分子量分布指数(PDI)为 3.32,分布较窄^[7-8]。

表 1 含氟丙烯酸酯四元共聚乳液的性能

测试项目	乳液外观	固含量/%	分子量及其分布			稳定性		
			$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	PDI		低温	高温	离心
性能指标	乳白泛蓝	19.8	60975	3.32		未破乳	未破乳	未破乳

2.2 FT-IR 分析

图 1 为含氟丙烯酸酯四元共聚乳液的 FT-IR 谱图。由图可知,2959 和 874cm⁻¹处为甲基与亚甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰,1731cm⁻¹处强而尖锐的峰为羰基的强伸缩振动吸收峰,32 和 1541cm⁻¹分别为酰胺键中 N—H 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰,1456 和 1396cm⁻¹为甲基丙烯酸甲酯(MMA)中—OCH₃基团的 C—H 键特征吸收峰,1239cm⁻¹为 C—F 基团的特征吸收峰,1150cm⁻¹为酯键 C—O—CO 的特征吸收峰,由于 C—F 在 1100~1250cm⁻¹的强伸缩振动吸收峰与 1000~1250cm⁻¹酯基的伸缩振动峰重叠,使 1238 和 1150cm⁻¹周围的吸收峰变宽,相对强度增大,同时在指纹区 703 和 655cm⁻¹出现了 C—F 键的变形振动吸收峰,由此证明含氟基团的存在。另外,840cm⁻¹为丙烯酸丁酯

(BA)的 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 基团中 $\text{C}-\text{H}$ 键的特征吸收峰,在 1640 和 810cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{C}$ 双键特征峰消失,说明所有单体均发生了自由基聚合^[9-12]。

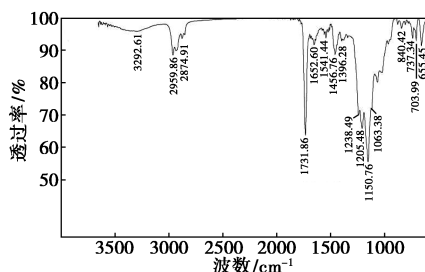


图 1 含氟丙烯酸酯四元共聚乳液的 FT-IR 谱图

2.3 粒度分布情况分析

含氟丙烯酸酯四元共聚乳液的粒度分布情况如图 2 所示。由图可知,其粒径呈单峰分布,平均粒径为 $0.208\mu\text{m}$ 左右,不仅保持了较好的单分散,而且分布区域也十分狭窄^[13]。

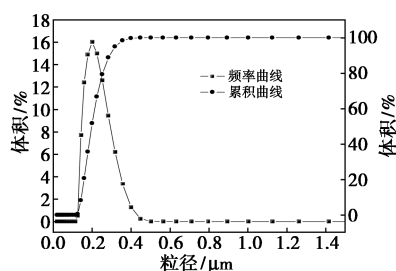


图 2 含氟丙烯酸酯四元共聚乳液的粒度分布图

2.4 SEM 分析

图 3 为织物整理前后的 SEM 图。由图可知,经含氟丙烯酸酯四元共聚乳液处理的棉纤维表面平整均一,获得了较为光滑的微观形貌,表明该共聚乳液可以在棉纤维表面很好的成膜,并包覆在纤维表面,减少了未整理纤维表面原有的条纹状凹槽^[14-15]。

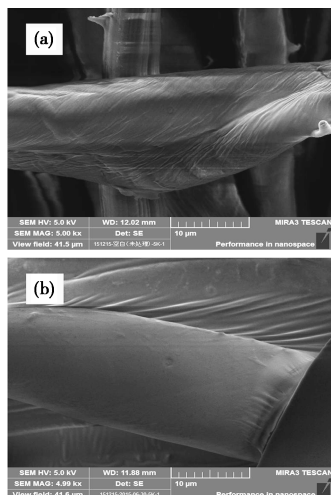


图 3 织物整理前(a)后(b)的 SEM 图

2.5 防水拒油性能分析

将含氟丙烯酸酯四元共聚乳液按 1.3 所述的整理工艺整理在纯棉织物上,回潮后按照 AATCC 22—2001 (GB/T 4745—1997) 及 AATCC 118—2002 (FZ/T 01067—1997) 分别进行测定评级,防水性能在织物表面抗湿性试验仪 (LFY-214 型) 上进行,用一定量的蒸馏水或者去离子水喷淋试样,喷淋后通过观察织物表面的润湿程度,与沾水现象描述及图片的比较确定织物的沾水等级,每组测试取 3 个平行样,评定织物的防水等级为 90 分。另外,采用具有不同表面张力的液态碳氢化合物组成的拒油等级标准试液进行拒油等级的评定,用滴管分别将各种标准试液滴在织物表面上,观察试样的润湿、吸附及接触角度的情况,每组测试取两个平行样,评定织物的拒油等级为 6 级。

3 结论

通过预乳化-半连续种子乳液聚合方法,以阳离子和非离子复配构成复合乳化体系,将全氟烷基乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯及 *N*-羟甲基丙烯酰胺进行共聚合制备出稳定性好、固含量为 19.8%、重均分子量为 60975g/mol、平均粒径为 $0.208\mu\text{m}$ 的阳离子含氟丙烯酸酯四元共聚乳液,FT-IR 结果表明所有单体均参与了聚合反应。棉纤维表面经过乳液整理可以获得平整光滑的微观表面,其防水指数达到 90 分,拒油达到 6 级,完全达到国家相关标准。

参考文献

- [1] 罗源军,吕太勇,刘波,等.全氟烷基丙烯酸酯共聚乳液的研究进展[J].化工生产与技术,2015,22(5):12-17.
- [2] Yao W Q, Li Y J, Huang X Y. Fluorinated poly(meth)acrylate: synthesis and properties[J]. Polymer, 2014, 55(24): 6197-6211.
- [3] He L, Liang J Y. Synthesis, modification and characterization of core-shell fluoroacrylate copolymer latexes[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2008, 129(7): 590-597.
- [4] 徐睿,樊增禄,李庆,等.含氟丙烯酸酯乳液的合成及其应用[J].西安工程大学学报,2012,26(5):590-593.
- [5] 孙继昌,姜洪武.含氟织物整理剂的制备与应用[J].染整技术,2005,27(12):28-29.
- [6] 李庆文,陈建平,权衡.含氟丙烯酸酯拒水整理剂的制备及其性能研究[J].武汉纺织大学学报,2011,24(6):11-15.
- [7] 徐桂龙,文秀芳,皮丕辉,等.阳离子含氟核壳苯丙乳液聚合的制备和表征[J].高等化学工程学报,2011,25(4):670-675.

(下转第 238 页)