

氟改性丙烯酸系乳液的合成与性能研究

王梓旭¹ 裴世红^{1*} 陶 洋²

(1.沈阳化工大学化学工程学院,沈阳 110142;2.沈阳化工研究院有限公司,沈阳 110021)

摘 要 以甲基丙烯酸十二氟庚酯(GO4)为改性单体,采用核壳乳液聚合工艺合成有机氟改性的苯丙乳液。研究了改性剂用量、乳化剂用量及其配合比、引发剂用量对单体转化率等综合性能的影响。研究表明,采用有机氟改性的苯丙乳液涂层性能明显提高。在改性剂(甲基丙烯酸十二氟庚酯,GO4)用量为 6%(wt,质量分数),混合乳化剂(由 OP-10:SDS 的质量配合比为 1:3 组成)用量为 8%(wt,质量分数),引发剂(过硫酸铵)用量为 0.8%(wt,质量分数)条件下,制得的氟改性苯丙乳液的粒子大小均一,呈规则球形,为黑核白边的核壳结构,氟改性苯丙乳液的单体的转化率达到 97.08%。

关键词 有机氟,核壳结构,改性苯丙乳液,单体转化率,涂层性能

Synthesis and property of fluoro-modified acrylic emulsion

Wang Zixu¹ Pei Shihong¹ Tao Yang²

(1.College of Chemical Engineering,Shenyang University of Chemical Technology,Shenyang 110142;2.Shenyang Research Institute of Chemical Industry,Shenyang 110021)

Abstract The organofluorine-modified styrene-acrylic emulsion was synthesized by a core-shell emulsion polymerization process using dodecafluoroheptyl methacrylate (GO4) as a modified monomer. The effects of modifier dosage, emulsifier dosage and its blending ratio, initiator dosage on monomer conversion rate and other comprehensive properties were studied. Study shown that the performance of styrene-acrylic emulsion coatings modified with organic fluorine was significantly improved. When modifier (dodecyl heptyl methacrylate, GO4) usage was 6% (wt, mass fraction), mixed emulsifier (combined by OP-10:SDS mass ratio of 1:3) was 8% (wt, mass fraction), and the initiator ammonium persulfate usage was 0.8% (wt, mass fraction), the particle size of the emulsion was uniform rules and spherical. The emulsion had black core-shell structure with white lace, the monomer conversion rate of the emulsion reached 97.08%.

Key words organic fluorine, core-shell structure, modified styrene-acrylic emulsion, monomer conversion rate, coating property

传统的油性涂料由于含有挥发性有机物(VOC),逐渐被以水为溶剂的环保的水性涂料代替。水性涂料具有无毒、无味、不燃和污染少等优点^[1]。由于苯丙乳液在合成工艺和性质上的优越性,且经济性突出,被广泛应用。但是在长期的使用过程中发现其耐水性不好,而且高温容易变软和低温容易发脆,所以限制了其进一步发展。在含氟苯丙乳液中,由于氟原子电负性较强,所以 C—F 键的键能很大,可达 485kJ/mol。C—F 键在碳链骨架外侧的排列十分紧密,这种结构可以有效阻止碳原子暴露,对主链和内部分子起到良好的保护。因此,碳

氟化合物表现出卓越的氧化稳定性、耐腐蚀性、气候稳定性及耐化学稳定性等性能。综上所述,采用有机氟单体与乙烯基类单体共聚,从而实现对苯丙乳液的改性,在理论和应用上都有深远意义。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

苯乙烯(St,分析纯),沈阳市东兴试剂厂;丙烯酸(AA,分析纯)、N-(羟甲基)丙烯酰胺(N-MA,化学纯),天津市恒兴化学试剂制造有限公司;丙烯酸正丁酯(BA,分析纯)、辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10,

基金项目:国家自然科学基金项目(61102041)

作者简介:王梓旭(1993-),男,硕士,主要从事乳液聚合研究。

联系人:裴世红(1966-),女,学士,副教授,主要从事化工新产品开发与资源综合利用研究。

化学纯)、十二烷基硫酸钠(SDS,化学纯)、碳酸氢钠(NaHCO_3 ,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;氨水(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;过硫酸铵(APS,分析纯),南京化学试剂有限公司;甲基丙烯酸十二氟庚酯(GO4,化学纯),哈尔滨雪佳硅氟化学有限公司;去离子水,实验室自制。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,NEXUS470 型),美国尼高利公司;激光衍射粒度分析仪(Mastersize2000 型),英国 Malvern 公司;高分辨透射电子显微镜(TEM,JEM-2100 型,200kV),日本电子株式会社。

1.2 样品的合成

核预乳液 A 的制备。称取一定量水、苯乙烯、混合乳化剂(OP-10:SDS 的质量配合比为 1:3)置于装有机搅拌器,氮气入口,冷凝器和移液管出口的四口烧瓶中进行预乳化。

壳预乳液 B 的制备。称取部分水、丙烯酸丁酯、丙烯酸、N-羟甲基丙烯酰胺、改性剂(甲基丙烯酸十二氟庚酯,GO4)以及剩余的混合乳化剂置于烧瓶中进行预乳化。

聚合反应。首先加入 1/3 核预乳液 A 于四口烧瓶中,升温至反应温度后加入 4mL 引发剂(过硫酸铵),待泛蓝光 15min 后滴加剩余 A 乳液并在 60min 内完成,然后保温 30min,期间引发剂(过硫酸铵)每 15min 添加 1 滴。保温后,B 乳液在 130min 内滴完,同样每 15min 滴加引发剂。升温 85℃熟化 30min,降温至 50℃以下,采用氨水调节 pH 至 7~8、去渣,即制得氟改性苯丙乳液。

将氟改性苯丙乳液均匀涂于载玻片上,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃真空干燥 10h,制得薄膜,即氟改性苯丙乳胶膜。

1.3 样品的测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,NEXUS 470 型,美国尼高利公司)对样品进行测试。采用激光衍射粒度分析仪(Mastersize 2000 型,英国 Malvern 公司)对样品的粒度及粒度分布进行测试,采用分散溶剂(去离子水,实验室自制)稀释样品。采用高分辨透射电子显微镜(TEM,JEM-2100 型,200kV,日本电子株式会社)分析乳胶粒的形貌。

乳液钙离子(Ca^{2+})稳定性测试。称取少量待测氟改性苯丙乳液,与用量为 0.5%(wt,质量分数,下同)的氯化钙水溶液,按 1:4 的质量配合比混合,摇匀,静置 48h;观察乳液外观。如不凝聚、不分层、

不破乳,表明钙离子稳定性合格。

乳液耐溶剂性测试。称取 0.5g 氟改性苯丙乳胶膜,浸没在有丙酮的培养皿中,并用保鲜膜密封 24h 后,观察是否有软化、溶出现象,以表征氟改性苯丙乳胶膜的耐溶剂性。

乳胶膜吸水率测试。将制得的氟改性苯丙乳胶膜浸入水中,浸泡 24h 后取出,并迅速用滤纸吸干氟改性苯丙乳胶膜表面的多余水分,准确称量,乳胶膜吸水率计算公式见式(1)。

$$\text{吸水率} = (m_2 - m_1) \div (m_1 - m_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中,吸水率,%; m_2 为吸水后玻璃片和乳胶膜的质量,g; m_1 为吸水前玻璃片和乳胶膜的质量,g; m_0 为玻璃片的质量,g。

乳液固含量测试。按照《GB/T 13543—2007》测试乳液样品的固含量。乳液固含量计算公式见式(2)。

$$X = (m_2 - m) \div (m_1 - m) \times 100\% \quad (2)$$

式中,X 为乳液固含量,%; m 为培养皿的质量,g; m_1 为干燥前试样和培养皿质量,g; m_2 为干燥后试样和培养皿,g。

单体转化率测定。单体转化率计算见式(3)。

$$C = (M \times Y - M_1) \div M_2 \times 100\% \quad (3)$$

式中,C 为单体转化率,%; M 为总加料量,g; Y 为固含量,%; M_1 为不挥发组分量(乳化剂、引发剂、缓冲剂),g; M_2 为单体总量,g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

苯丙乳液和氟改性苯丙乳液的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,1733 cm^{-1} 处为脂类羰基 C=O 的伸缩振动吸收峰,1160 cm^{-1} 处是 C—O—C 的典型带,699 cm^{-1} 处观察到取代苯环 C—H 面外弯曲振动相关典型带,1452 cm^{-1} 、1493 cm^{-1} 出现明显特征峰,说明出现苯环的骨架,在 1242 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 C—F 键的特征吸收,在 1634 cm^{-1} 处未观察到 C=C 双键吸收峰。这些吸收峰的存在说

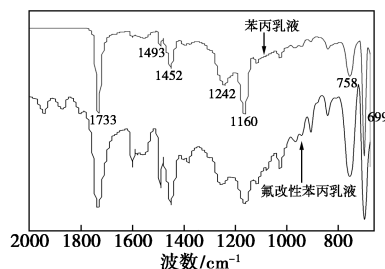


图 1 苯丙乳液和氟改性苯丙乳液的 FT-IR 谱图

明苯乙烯、丙烯酸酯单体、氟单体按照设计发生聚合反应,得到含氟苯丙乳液。

2.2 粒度分析

氟改性苯丙乳液的粒径分布图见图 2。从图可以看出,经过有机氟改性的氟改性苯丙乳液的平均粒径为 277nm,主要集中在 251~317nm 范围,粒度分布比较集中,且均一。

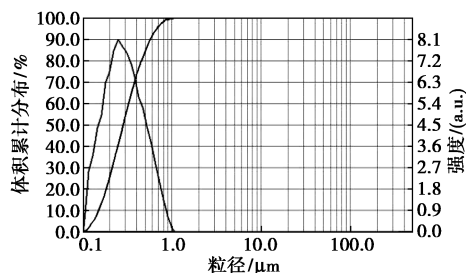


图 2 氟改性苯丙乳液的粒径分布图

2.3 TEM 分析

氟改性苯丙乳液的 TEM 图见图 3。从图可以看出,氟改性苯丙乳液的粒子大小均一,呈规则球形结构,粒子呈黑核白边的核壳结构。

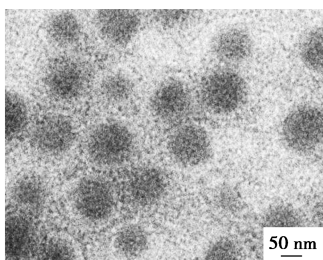


图 3 氟改性苯丙乳液的 TEM 图

2.4 改性剂用量对氟改性苯丙乳液转化率的影响

在混合乳化剂(OP-10:SDS 的质量配合比为1:3)用量为 8%(wt,质量分数,下同),引发剂(过硫酸铵)用量为 0.8%条件下,改性剂用量对氟改性苯丙乳液转化率的影响见图 4。从图可以看出,氟改性苯丙乳液转化率随着改性剂(甲基丙烯酸十二氟庚酯,GO4)用量的变化而变化,并存在最佳值,未改性苯丙乳液的转化率为 95.36%,在改性剂用量为 6%(wt,质量分数,下同)条件下,氟改性苯丙乳液的转化率提高至 97.08%。这是因为在改性剂用量过低条件下,导致氟不能与乳液充分链接,随着改性剂用量的增加,有机氟能够与乳液充分反应。而在改性剂用量超过 6%条件下,氟原子密度过大,相互排斥,导致化学键断裂^[2],同时体系生成的凝聚物增多,凝聚率提高。综合以上因素,本研究改性剂(甲基丙烯酸十二氟庚酯,GO4)的用量采用 6%。

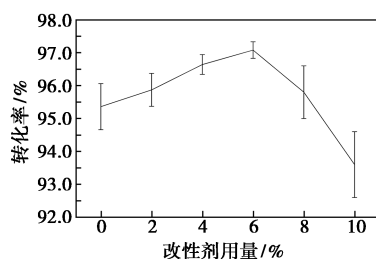


图 4 改性剂用量对氟改性苯丙乳液转化率的影响

2.5 乳化剂用量对氟改性苯丙乳液转化率的影响

在引发剂(过硫酸铵)用量为 0.8%,改性剂(GO4)用量为 6%条件下,乳化剂用量对氟改性苯丙乳液转化率的影响见图 5。从图可以看出,氟改性苯丙乳液转化率随混合乳化剂用量的增加而呈先增加再减小态势,在混合乳化剂用量为 6%条件下,苯丙乳液的转化率为 92.07%,氟改性苯丙乳液的转化率为 92.21%;在混合乳化剂用量为 8%条件下,氟改性苯丙乳液的转化率为 97.08%,这是因为随着乳化剂用量的增大,体系中乳胶粒的数目增多,单体聚合几率增加,单体反应更完全,最终单体转化率大大增大,在混合乳化剂用量>8%条件下,氟改性苯丙乳液的转化率呈下降态势,这是因为溶液达到第一临界胶束浓度,溶液的表面张力降至最低值,此时再提高乳化剂浓度,溶液表面张力不再降低,而是在水中缔合形成胶束^[3],导致转化率呈下降态势;但在乳化剂用量过少条件下,不足以或者刚刚达到第一临界胶束浓度条件下,乳化剂大多以单分子的形式存在水中,仅有少量胶束形成甚至没有,导致反应体系不稳定,结果产生凝聚物,转化率因此也较低。在乳化剂用量达到一定数值后,首先单体总量是固定的,在乳化剂浓度过高条件下,使乳液的黏度增大,则内部热量不易散出,局部温度过高导致聚合不稳定,产生凝胶现象,甚至破乳,最终导致转化率下降;其次,过于细小的乳液粒径使得界面能增大,耐电解质能力下降,乳液出现大量难以消除的泡沫,对乳液聚合以及体系造成了的不良影响^[4]。因此,综合各方面因素,确定混合乳化剂最佳用量为 8%。

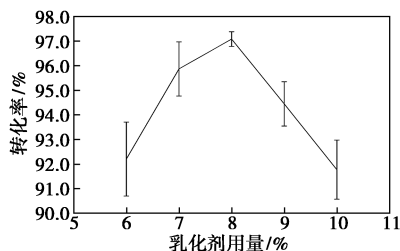


图 5 乳化剂用量对氟改性苯丙乳液转化率的影响

2.6 引发剂用量对氟改性苯丙乳液转化率的影响

在混合乳化剂(OP-10:SDS 的质量配合比为1:3)用量为8%,改性剂(GO4)用量为6%条件下,引发剂用量对氟改性苯丙乳液转化率的影响见图6。从图可以看出,氟改性苯丙乳液的转化率随着引发剂(过硫酸铵)用量的增加而呈先增大后减小态势,引发剂会影响聚合物的相对分子量、聚合反应速率和单体转化率,在引发剂用量为0.4%条件下,氟改性苯丙乳液单体转化率为94.01%,这是因为乳胶粒为单体提供反应场所,引发剂在水中通过一定条件释放自由基,并且自由基数量与引发剂用量成正比,在自由基数量少条件下,虽然可以提高聚合物相对分子质量,但反应速率缓慢,延长了反应时间,且在成核期过低的引发剂浓度也易导致凝胶现象;在引发剂用量为0.8%条件下,氟改性苯丙乳液的转化率最高达到97.08%,这是因为随着自由基数量的增多,一方面在水中分散出的自由基数目增多,产生的乳胶粒子数较大,使单体聚合更加完整,聚合速率加快,单体转化率增加,另一方面,系统中自由基的浓度增加,除了胶束成核外,自由基在水相中触发单体聚合,通过低聚物机制增加成核的机率,从而产生更多的乳胶粒子,同时增加自由基进入乳胶粒子的速率,而这反过来又延长了“活”乳胶粒子的寿命,有利于较小的乳胶粒子的聚结增长^[5],导致转化率提高;在引发剂用量>0.8%条件下,氟改性苯丙乳液的转化率呈下降态势,这是因为随着自由基数量的增多,一方面在水中分散出的自由基数目增多,产生的乳胶粒子数较大,使转化率明显下降,自由基增长速率过快会使反应速率加大,放热大,热量较难排出,乳胶粒发生聚集,导致凝胶现象,同时过量的引发剂会在水中电离出大量的电解质,导致乳液体系稳定性下降,很多的自由基作为活性中心,相对于单体而言,每一个活性中心上能链接上的单体数目减少,得到的聚合物分子量降低,分布窄。综上所述,引发剂最佳用量为0.8%。

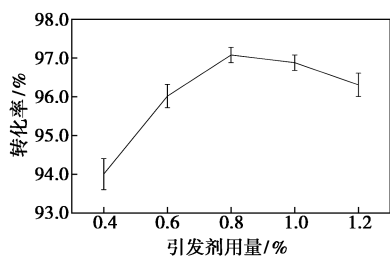


图6 引发剂用量对氟改性苯丙乳液转化率的影响

2.7 乳化剂配合比对氟改性苯丙乳液转化率的影响

在混合乳化剂(OP-10:SDS 的质量配合比为1:3)用量为8%,引发剂(过硫酸铵)用量为0.8%,改性剂(GO4)用量为6%条件下,乳化剂配合比对氟改性苯丙乳液转化率的影响见图7。从图可以看出,随着混合乳化剂中阴离子型乳化剂(SDS)用量增大条件下,氟改性苯丙乳液的转化率呈先增大后减小态势,在混合乳化剂中 OP-10:SDS=1:1条件下,氟改性苯丙乳液的转化率为95.02%,而未改性乳液的转化率仅为93.41%,这是由于使用复合乳化剂体系,乳化剂总量较小时,非离子型乳化剂分子与阴离子型乳化剂产生协同作用不大,导致单体转化率较低;在复合乳化剂总量增大条件下,一方面非离子乳化剂分子与阴离子乳化剂分子的协同作用增大,降低了乳胶粒表面的静电张力,乳化剂分子之间的吸附度增大,乳液的稳定性提高,凝胶率降低,使得转化率增大^[6];另一方面,由于聚合体系中胶束增多,因而增大了聚合过程中成核的几率,使得乳液中粒子数目增多,粒径减小;在非离子型乳化剂与阴离子型乳化剂的配合比为1:3条件下,氟改性苯丙乳液的转化率达到最大为97.08%;在乳化剂 OP-10 用量过大条件下,乳胶粒分子间由阴离子型乳化剂作用产生的静电斥力被屏蔽过多,使得分子间距离拉近,易发生聚集而产生凝聚物,导致单体转化率降低。综上所述,混合乳化剂中 OP-10:SDS=1:3 的配合比为最佳。

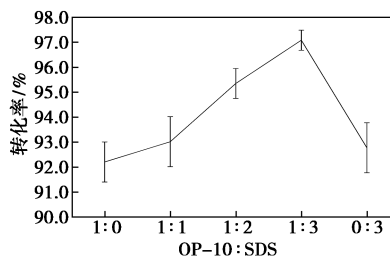


图7 乳化剂配合比对氟改性苯丙乳液转化率的影响

2.8 改性剂用量对氟改性苯丙乳胶膜吸水率的影响

改性剂用量对氟改性苯丙乳胶膜吸水率的影响见图8。从图可以看出,随着改性剂用量的增加,改性苯丙乳胶膜的吸水率呈逐渐减小态势^[7],在改性剂用量为8%条件下,改性苯丙乳胶膜的吸水率为14.5%。这是因为氟单体通过与丙烯酸类单体共聚,在聚合物的主链上引入氟烷基侧链,氟烷基在乳液成膜过程中首先向外进行迁移,从而造成氟在表面的富集,因此显著地降低了氟改性苯丙乳胶膜的表面能,使水很难润湿涂膜。

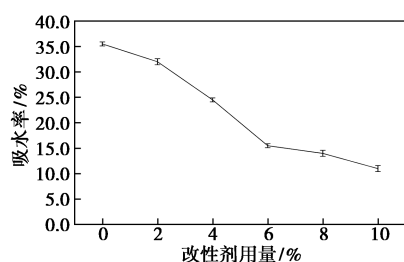


图 8 改性剂用量对氟改性苯丙乳液膜吸水率的影响

2.9 乳液性能分析

氟改性苯丙乳液和苯丙乳液性能测试数据见表 1。从表 1 可知,氟改性苯丙乳液与未改性苯丙乳液的黏度分别为 0.067 Pa·s、0.040 Pa·s,固含量分别为 37.87%、36.95%,单体转化率分别为 97.08%、95.36%;在耐溶剂性方面,氟改性苯丙乳液没有软化、没有溶出、但未改性苯丙乳液泛白软化,有溶出现象,氟改性苯丙乳液的综合性能好于未改性苯丙乳液。

表 1 氟改性苯丙乳液和苯丙乳液性能测试数据

测试项目	氟改性苯丙乳液	未改性苯丙乳液
钙离子稳定性	不分层	不分层
乳液外观	乳液均一透明、泛蓝光	乳液均一透明、泛蓝光
乳液稀释稳定性	稳定	稳定
pH	7.64	7.53
黏度/(Pa·s)	0.067	0.040
固含量/%	37.87	36.95
单体转化率/%	97.08	95.36
外观	涂层透明、均匀	起泡、边缘发黄、有裂纹
耐溶剂性	没有软化、没有溶出	泛白软化、有溶出现象

3 结论

以甲基丙烯酸十二氟庚酯(GO4)为改性单体,采用核壳乳液聚合工艺合成氟改性苯丙乳液,并采用氟改性苯丙乳液制得氟改性苯丙乳胶膜。在改性剂(甲基丙烯酸十二氟庚酯,GO4)用量为 6%,混合乳化剂(由 OP-10:SDS 的质量配合比为 1:3 组成)用量为 8%,引发剂(过硫酸铵)用量为 0.8% 条件下,采用核壳乳液聚合制得的氟改性苯丙乳液的粒子大小均一,呈规则球形,为黑核白边的核壳结构,氟改性苯丙乳液的单体的转化率达到 97.08%,而且凝胶量少,各项性能都优于未改性苯丙乳液。

参考文献

- [1] Cao S S, Jin X, Yuan X H, et al. A facile method for the preparation of monodisperse hollow silica spheres with controlled shell thickness[J]. Journal of Polymer Science Part-Polymer Chemistry, 2010, 48(6): 1332-1338.
- [2] 芦春燕, 曹国荣. 含氟丙烯酸酯共聚物乳液的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2014, 35(23): 74-78.
- [3] 康剑妹, 张发爱. 聚合单体对乳化剂临界胶束浓度和表面张力的影响[J]. 胶体与聚合物, 2011, 29(3): 102-105.
- [4] 裴世红, 徐方园, 赵月, 等. 氟硅改性苯丙乳液的制备及其性能研究[J]. 涂料工业, 2016, 46(5): 44-48.
- [5] 王竹青, 葛圣松, 邵谦. 乳液聚合中乳胶粒粒径大小及分布的影响因素[J]. 胶体与聚合物, 2008, 28(4): 28-31.
- [6] 李冬红, 范永将, 李彤霞, 等. 乳化沥青改性用丁苯胶乳的合成[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(4): 253-255.
- [7] 刘贵. 有机硅改性丙烯酸乳液及其水性防腐涂料的研制[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.

收稿日期: 2018-04-17

修稿日期: 2019-06-09

(上接第 249 页)

- [2] 吕太勇, 刘波, 罗源军, 等. 水溶性氟碳涂料的研究进展[J]. 化工新材料, 2016, 44(9): 45-49.
- [3] 丰少伟, 朱本峰, 刘姣, 等. 氟/硅丙烯酸树脂防污涂层的制备及性能研究[J]. 化工新材料, 2018, 46(6): 160-164.
- [4] 李伟华, 廖晓, 季涛, 等. 氟碳涂层对海洋环境下混凝土抗氯离子渗透性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 43-47.
- [5] 鞠涛, 李栋, 孙宏刚. 海洋环境下混凝土破坏机理及涂层防护技术研究进展[J]. 上海涂料, 2017, 55(3): 29-33.
- [6] 赵铁军. 渗透型涂料表面处理与混凝土耐久性[M]. 北京: 科学出版社, 2009, 121-125.
- [7] 段衍鹏, 赵云鹏, 刘景, 等. 含氟丙烯酸乳液涂料的制备及其在混凝土防护中的应用[J]. 涂料工业, 2016, 46(4): 72-77.
- [8] 房亚楠, 秦立光, 赵文杰, 等. 氟碳涂料在防腐领域的研发现状和发展趋势[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(2): 97-106.

- [9] 宁姣姣, 安秋风, 吴婧. 含氟乳液的合成及其水性涂料性能第一部分——水性涂料用含氟乳液的制备[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(11): 53-57.
- [10] 习娟, 张存社, 王前进, 等. 核壳型含氟丙烯酸酯乳液的制备及其氟碳涂料涂层的性能[J]. 材料保护, 2015, 48(2): 61-63.
- [11] 陈艳军, 王艺峰, 张超灿. 含氟丙烯酸酯共聚物无皂乳液的粒子形态与性能研究[J]. 涂料工业, 2006, 36(12): 17-20.
- [12] 何游, 张力, 刘金玲, 等. 水性 UV 固化含氟丙烯酸酯涂料的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(8): 18-23.
- [13] 徐莹莹, 周文涛. 水性含氟耐候防锈涂料的制备及应用[J]. 上海涂料, 2010, 48(5): 13-15.
- [14] 马丽, 安秋风, 许伟, 等. 硅烷改性氟代聚丙烯酸酯乳液的制备及其氟碳涂层表面性能[J]. 精细化工, 2011, 28(9): 915-919.

收稿日期: 2018-11-12