

含氟丙烯酸酯三元共聚细乳液的微波辐射合成与表征

郭小丽^b 熊圣东^b 易昌凤^{a,b} 徐祖顺^{a,b*}

(湖北大学^a有机功能分子与应用教育部重点实验室; ^b材料科学与工程学院 武汉 430062)

摘要 采用微波辐射细乳液聚合的方法,合成了含氟丙烯酸酯(FA)-丙烯酸丁酯(BA)-甲基丙烯酸甲酯(MMA)的三元共聚细乳液。用重量法测定了转化率,考察了细乳液的稳定性及乳胶膜的吸水率,用接触角法表征了共聚物乳胶膜的表面性能。结果表明,使用微波辐射能加快反应速率,提高单体转化率,反应10 min后单体转化率达到80%;且微波辐射下制得的细乳液离心稳定性更好。当氟单体的质量分数为25%时,所制得含氟共聚物乳胶膜的吸水率降至1.43%,表面自由能降至14.85 mJ/m²。

关键词 微波辐射,含氟丙烯酸酯,细乳液聚合,表面自由能

中图分类号:O631.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2009)01-0086-04

常规乳液聚合中,单体需由水相向胶束迁移,但含氟单体在水相中的溶解度不大,影响聚合反应的顺利进行^[1]。细乳液聚合不需要单体在水相中迁移,其主要聚合场所为单体液滴^[2],单体液滴在乳化剂与助乳化剂的共同作用下形成稳定的亚微米粒子(30~500 nm),引发剂直接在单体液滴内引发成核,因此它将适用于含氟单体的乳液聚合^[3]。微波辐射反应具有加热速率快,转化率高,能耗低等优点^[4],已广泛应用于聚合反应^[5],但目前微波辐射在细乳液聚合中的应用还较少,且主要局限于苯乙烯体系。如Zhu等^[6]研究了苯乙烯的氮氧调控微波辐射细乳液聚合;Holtze等^[7,8]指出,采用微波辐射细乳液聚合,可以在短时间内得到较高分子量的聚合物并研究了脉冲辐射和连续辐射对细乳液聚合反应的影响。本文首次采用微波辐射细乳液聚合的方法,合成了FA-BA-MMA三元共聚细乳液,研究了聚合动力学、细乳液的稳定性、乳胶膜的吸水率及表面性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丙烯酸十二氟庚酯(FA,分析纯),于-5℃贮存;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA),减压蒸馏后于-5℃贮藏;正十六烷(HD),99%(德国ABCR公司);对苯二酚;偶氮二异丁腈(AIBN,分析纯),重结晶处理;辛烷基酚聚氧乙烯基醚(OP-10)和十二烷基硫酸钠(SDS)均为分析纯试剂,水为去离子水。

XH-100A型电脑微波催化/合成萃取仪(北京祥鸽发展有限公司);SK2200H型超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司);SCIENTZ-II D型超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司);SiGma 2K15C型高速离心机(日本SiGma公司);Krüss K12型动态表面能分析仪(德国Krüss公司)。

1.2 细乳液聚合制备含氟丙烯酸酯乳液

1.2.1 微波辐射细乳液聚合 将乳化剂SDS和OP-10按质量比1:2复配后与45 mL去离子水混合,高速搅拌30 min。将0.165 g AIBN和0.44 g HD溶于11 g的单体混合物($m(\text{FA}):m(\text{MMA}):m(\text{BA})=1:3:2$)中,然后滴加到乳化剂的水溶液中,连续搅拌1 h,在冰水浴中用超声波细胞粉碎机分散4 min,得到单体细乳液,最后将其重新转移至带有磁力搅拌、通氮装置、回流冷凝管和控温仪的四颈烧瓶中,通N₂气30 min,设定微波功率,控制反应温度,2 h后降温出料。

1.2.2 常规加热细乳液聚合 使用恒温水浴加热,反应 8 h,其它操作条件同上。

1.3 乳液稳定性表征

1.3.1 贮藏稳定性 将乳液在室温下密封存放,每隔一段时间观察是否有沉淀析出,析出沉淀所用的时间越长,贮藏稳定性越好。

1.3.2 稀释稳定性 取约 2.0 mL 乳液用去离子水稀释至 20 mL,密封于试管中放置 72 h,观察乳液分层情况。

1.3.3 耐热耐寒稳定性 将约 10 mL 乳液试样加入试管中,分别在 60 °C 和 -5 °C 左右恒温 48 h,观察乳液的分层情况,确定乳液的耐热耐寒稳定性。

1.3.4 Ca^{2+} 稳定性 在试管中加入 10 mL 聚合物乳液,滴加质量分数为 0.5% 的 CaCl_2 水溶液。析出沉淀所需的 CaCl_2 水溶液的体积越大,其 Ca^{2+} 稳定性越好。

1.3.5 离心稳定性 将乳液注入 1 mL 离心管中,以 12 000 r/min 的速度离心 2 h,观察破乳、分层现象,收集沉淀物。

$$\text{沉降率}(\%) = \frac{\text{沉降物质量}}{\text{样品质量}} \times 100\%$$

1.4 乳胶膜性能表征

1.4.1 吸水率 将室温下干燥后得到的乳胶膜在 120 °C 以上退火处理。参照 GB1034-86,将尺寸为 $(2.0 \times 1.5 \times 0.6) \pm 0.1 \text{ cm}^3$ 的乳胶膜在室温下置于去离子水中浸泡 72 h 后取出,迅速用滤纸吸干表面水后称重。乳胶膜的吸水率 ($\text{Sw}/\%$) 按下式计算:

$$\text{Sw}(\%) = \frac{\text{浸水后乳胶膜质量} - \text{浸水前乳胶膜质量}}{\text{浸水前乳胶膜质量}} \times 100\%$$

1.4.2 接触角法测定表面自由能 将乳胶膜剪成长方形样片置于夹套中,先以正己烷为溶剂测出其润湿周长,再以水和正十六烷为溶剂测其接触角。

2 结果与讨论

2.1 聚合动力学

图 1 为细乳液聚合的动力学曲线图。从图中可以看出,微波辐射反应 10 min 后转化率可达 80%,而常规体系反应 30 min 转化率只有 65%,这主要是微波辐射的“致热效应”和“非致热效应”^[9]共同影响的结果。

2.2 乳液稳定性

将乳液在室温下静置 3 个月后发现没有发现沉淀现象,说明制得的细乳液具有较好的贮藏稳定性;细乳液的稀释及耐热耐寒稳定性都较好,均没有分层现象发生。

当乳化剂质量分数分别为 1%、2%、3% 和 4% 时,析出沉淀所需的 CaCl_2 水溶液体积分别为 2.12、6.89、13.22 和 19.85 mL。细乳液的 Ca^{2+} 稳定性随着乳化剂用量的增大而增加。这是因为乳化剂用量较大时,乳胶粒表面包覆的阴离子更多,破坏这种稳定结构所需的 Ca^{2+} 就越多,即 Ca^{2+} 稳定性越好。

以 12 000 r/min 的速度离心 15 min,聚合物细乳液均没有破乳现象发生,离心 1 h 后开始出现少量的冻胶状固体,离心 2 h 开始破乳。

在微波辐射下,当乳化剂质量分数分别为 1%、2%、3% 和 4% 时,细乳液的离心沉降率分别为 14.7%、8.9%、2.9% 和 2.4%。细乳液的离心稳定性随乳化剂用量的增加而增加。因乳化剂用量较小

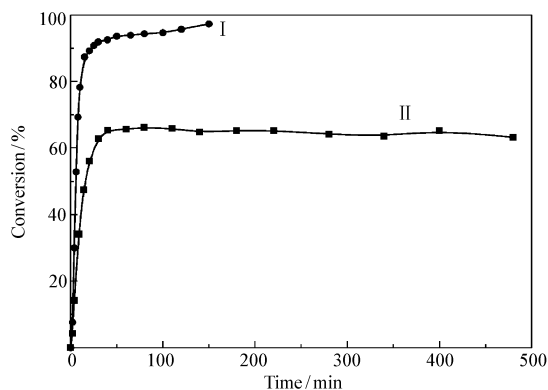


图 1 聚合转化率曲线

Fig. 1 Conversion curves of the copolymerization

I . microwave irradiation; II . traditional heating

时,乳胶粒表面不能完全被乳化剂覆盖,因此离心稳定性较小;当氟单体质量分数分别为0、2%、5%、15%和25%时,细乳液的离心沉降率分别为1.3%、1.6%、4.2%、8.9%和11.6%。细乳液的离心稳定性随着氟单体含量的增加而减小。这是因为氟烷基分子间作用力小,吸附乳化剂分子较困难,在受到外力作用时乳化剂分子容易解吸,使离心稳定性变小。而采用常规加热细乳液聚合,氟单体质量分数分别为0和2%,其它条件相同时,细乳液的离心沉降率分别为1.4%和1.8%,说明微波辐射细乳液聚合的离心稳定性略好于常规加热细乳液聚合所制得的乳液。这是因为微波辐射受热均匀,单体液滴在短时间内几乎同时引发聚合,而常规加热受热不均匀,聚合速率慢,体系中单体从小液滴向大液滴迁移的几率较大,且液滴之间的碰撞生成粒径较大的乳胶粒,使细乳液的离心稳定性变小。

2.3 乳胶膜的吸水率

2.3.1 乳化剂用量的影响 当乳化剂质量分数分别为1%、2%、3%和4%时,乳胶膜的吸水率分别为2.19%、2.37%、4.59%和6.25%。结果可以看出,随着乳化剂用量的增多,乳胶膜的吸水率增加。这是因为乳化剂分子对水的亲和力较强,所以乳胶粒表面的乳化剂分子越多,乳胶膜的吸水率就越大。

2.3.2 氟单体用量的影响 当氟单体质量分数分别为0、2%、5%、15%和25%时,乳胶膜的吸水率分别为2.52%、1.99%、1.58%、1.39%和1.43%。结果可以看出,含氟乳胶膜的吸水率比无氟乳胶膜小很多,且随着氟单体用量的增加,乳胶膜的吸水率降低。这是因为碳链上的氢原子被氟原子取代后,电负性强的氟原子包围着碳链,具有极强疏水性的氟烷基使乳胶膜的吸水率降低。

2.4 接触角与表面自由能

Young's 方程给出了接触角 θ_c 、固体表面自由能 γ_s 、固液界面张力 γ_{SL} 和液体表面张力 γ_L 的关系:

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta_c \quad (1)$$

Fowkes^[10]认为,物体的表面张力可以分解成色散(d)和极性(p)两部分:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2)$$

Owens 和 Wendt^[11]在此基础上提出半经验方程:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta_c) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (3)$$

式中, θ_c 为接触角,角标L代表润湿试剂,角标S代表固体。

水的 γ_L 、 γ_L^d 和 γ_L^p 分别为 72.8、21.8 和 51 mJ/m²;正十六烷的 γ_L 、 γ_L^d 和 γ_L^p 分别为 27.6、27.6 和 0 mJ/m²。根据所测得的接触角数据,由上述方程计算得到的共聚物乳胶膜表面自由能列于表1。

表1 不同氟单体含量对乳胶膜表面自由能的影响

Table 1 Effect of FA% on the surface energy of the latex film

$\omega(\text{FA})/\%$	Contact angle/(°)		Surface energy/(mJ·m ⁻²)
	Water	Hexadecane	
0	74.1	15.1	29.04
5	95.0	43.3	23.44
10	98.9	64.3	17.59
15	100.1	70.3	15.97
25	101.4	73.9	14.85

从表中可以看出,随着氟单体含量的增加,共聚物乳胶膜对水和正十六烷的接触角均增大,表现出较强的憎水憎油性能。当氟单体的质量分数为25%时,共聚物膜的表面自由能降至14.85 mJ/m²,为无氟共聚物乳胶膜的51%。这是由于在成膜过程中含氟基团伸向空气一侧,表面的碳氢链转变成氟碳链,使共聚物的表面自由能降低。细乳液聚合得到的含氟乳液在成膜过程中,膜表面出现氟基团的有效富集^[12]。因此,在氟单体用量较小时乳胶膜表面的氟含量已经达到较大值,当氟单体含量继续增加时,乳胶膜对水和正十六烷的接触角增加趋缓。

参 考 文 献

- 2 Ugelstad J, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. *Polym Lett Ed*[J], 1973, **11**:3
- 3 Zhang Q H, Zhan X L, Chen F Q. *J Appl Polym Sci*[J], 2007, **104**:641
- 4 Covolan V L, Volpe P L O, de Castro S G C. *Macromol Chem Phys*[J], 2002, **203**:1 454
- 5 Hoogenboom R, Schubert U S. *Macromol Rapid Commun*[J], 2007, **28**:368
- 6 Li J A, Zhu X L, Zhu J, Cheng Z P. *Radiat Phys Chem*[J], 2007, **76**:23
- 7 Holtze C, Antonietti M, Tauer K. *Macromolecules*[J], 2006, **39**(17):5 720
- 8 Holtze C, Tauer K. *Macromol Rapid Commun*[J], 2007, **28**:428
- 9 Hinrikus H, Bachmann M, Tomson R, Lass J. *Environmentalist*[J], 2005, **25**(2-4):187
- 10 Fowkes F M. *Ind Eng Chem*[J], 1964, **56**(12):40
- 11 Owens D K, Wendt R C. *J Appl Polym Sci*[J], 1969, **13**:1 471
- 12 ZHANG Qing-Hua(张庆华), ZHAN Xiao-Li(詹晓力), CHEN Feng-Qiu(陈丰秋). *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(3):575

Synthesis and Characterization of Fluorinated Acrylate Ternary Copolymer Latex Prepared by Miniemulsion Polymerization under Micromave Irradiation

GUO Xiao-Li^b, XIONG Sheng-Dong^b, YI Chang-Feng^{a,b}, XU Zu-Shun^{a,b*}

(^aMOE, Key Laboratory for Synthesis and Application of Organic Functional Molecules;

^bCollege of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Stable fluoroacrylate copolymer P(FA-BA-MMA) was successfully synthesized by miniemulsion polymerization under microwave irradiation. Conversion of the monomers was determined by gravimetry. The water resistance of the latex films was investigated and the stability of the miniemulsion was observed. The surface properties of the copolymer films were investigated by contact angle measurement. The results show that the miniemulsion copolymerization under microwave irradiation had higher reaction rate and higher conversion than traditional heating, and the centrifugal stability was better. The monomer conversion under microwave irradiation was 80% at 10 min. The water absorption ratio and surface free energy of the fluorinated acrylate films both decreased evidently compared with that of the acrylate copolymer films without fluorine. The water absorption ratio and the surface energy could reach 1.43% and 14.85 mJ/m² respectively when the amount of FA used in the copolymerization was 25%.

Keywords microwave irradiation, fluoroacrylate, miniemulsion, surface free energy