

# 含氟苯丙乳液的合成及其耐水性

周爱军,曾水娟,饶唯蕾,时楠,田智龙

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**含氟聚合物以其优异的耐热性、耐化学腐蚀性、耐候性在很多领域得到了广泛的应用.以十二烷基硫酸钠和壬基酚聚氧乙烯醚为复合乳化剂,利用预乳化工艺、半连续滴加乳液聚合方法,通过在聚合过程中加入含氟的丙烯酸酯单体引入氟原子,合成了含氟的苯丙乳液.考察了含氟单体量对共聚物乳液性能和乳胶膜吸水性能的影响,并进行了红外光谱和热失重分析研究,结果表明:在聚合中引入氟元素后乳胶膜的对水的抗润湿性大大提高,且随着含氟单体量的增加,防水性能逐渐增加,吸水率可最低降至 8.9%;同时,红外光谱分析发现共聚物中含氟基团的存在,说明氟改性苯丙乳液成功;由热失重分析可知,该聚合物的热稳定性较强,可在较宽的温度范围内使用.

**关键词:**含氟乳液;乳液聚合;吸水率

**中图分类号:**TQ630.6

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.09.013

## 0 引 言

苯丙乳液是苯乙烯和丙烯酸系单体的共聚物乳液.苯乙烯是一种硬单体,亲水性很小,它的引入显著提高了聚合物乳液的耐水性能,苯乙烯的价格相对较低,可以降低聚合物乳液的成本.加之苯乙烯和丙烯酸酯进行乳液共聚和,可以克服聚苯乙烯质脆、不耐冲击,且长期受紫外光照射易黄变等缺点.由于苯丙乳液具有合理的性价比,所以被大量的用来配置内、外墙乳胶漆、版纸涂布浆料、喷棉胶等产品<sup>[1-3]</sup>.

含氟丙烯酸酯单体是一类带双键的含氟有机化合物,是含氟聚合物的重要单体之一.通过在聚合时加入含氟的丙烯酸酯引入含氟基团,从而改变了丙烯酸酯类聚合物的结构,使改性后的丙烯酸酯类聚合物不仅保持了原来优良的特性,而且还具有较强的化学惰性,优异的防水、防污、防油性及良好的成膜性等特性,广泛应用于建筑、汽车、机电、航天航空等高科技领域<sup>[4-7]</sup>.

## 1 实验部分

### 1.1 实验主要试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(St)均为化学纯,用 5% 的 NaOH 水溶液洗涤至水层(下层)变为无色再用蒸馏水洗涤至 pH=7,减压蒸馏后存放于冰箱中备用;全氟丁基

磺酸钾(PPFBS)和甲基丙烯酸六氟丁酯(HFBMA),均为分析纯,阿拉丁试剂;十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,南京化学试剂有限公司;辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10),化学纯,上海山浦化工有限公司;丙烯酸(AA),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制.

### 1.2 含氟丙烯酸酯乳液的合成

将一定比例的 SDS、OP-10、PPFBS 和 50 mL 水混合,搅拌至溶解.然后投入反应单体,高速搅拌预乳化 0.5 h 形成均匀的预乳化液.

在装有电动搅拌器、冷凝管、N<sub>2</sub> 导入管及温度计的 250 mL 四口反应烧瓶中加入三分之一预乳化液和三分之一 APS 水溶液,通入 N<sub>2</sub> 保护,升温至 80 ℃ 引发,待看到瓶内蓝光明显后 20 min,得种子乳液.再滴加剩余乳化液和氟单体,同步滴加剩余 APS 水溶液和缓冲剂 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液,2~2.5 h 内滴加完,于 80 ℃ 保温反应 2 h,待反应完全后,自然降温至 40 ℃ 以下,氨水调 pH 为 7~8 左右,停止搅拌,将乳液用 0.15 mm(100 目)滤布过滤,收集反应中产生的固体,烘干称重.

### 1.3 乳液测试分析

**1.3.1 乳液固含量** 将 1.5 g 左右的乳液滴至洁净干燥的载玻片上,准确称取其质量,放入 80 ℃ 恒温鼓风烘箱中 24 h,测定其质量.乳液的固含量 S(%)可由式(1)计算:

$$S = (w_2 - w) / (w_1 - w) \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, $w$ 、 $w_1$ 、 $w_2$  分别为载玻片的质量、烘干前乳液与载玻片的总质量、烘干后乳液与载玻片的总质量。

1.3.2 乳液黏度 本实验采用 NDJ-1 旋转粘度计(上海精密科学仪器有限公司)测定黏度。

1.3.3 乳液凝胶率 将成品乳液通过 0.15 mm(100 目)筛孔过滤,过筛所留凝集物和搅拌轴上刮下的凝胶的质量之和即为凝胶量  $m_0$ ,凝胶率  $G$  按式(2)计算:

$$G = \frac{m_0}{M} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, $M$  为反应体系中加入的单体总量。

1.3.4 乳液转化率 用吸管吸取 1~2 g 乳液,加到已准备称重的表面皿中,称重,立即滴入 5% 的对苯二酚水溶液 2~3 滴,于 105 °C 烘至恒重,转化率按式(3)计算:

$$Y = (G_0 - G_1 A) / G_0 B \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中: $G_0$ 、 $G_1$ 、 $A$ 、 $B$  分别为试样重量、试样干燥后恒重、聚合配方中除单体以外的不挥发物的百分含量(%)、配方中单体的百分含量(%)。

1.3.5 乳液膜吸水率 制膜:将不同配方的乳液试样,用涂布器在玻璃板上涂布成 100  $\mu\text{m}$  的乳液膜,于 80 °C 的恒温烘箱中干燥。将涂覆乳液的玻璃板浸入蒸馏水中,放置 24 h 后准确称量。乳液膜的吸水率  $X$  按式(4)计算:

$$X = \frac{w_3 - w_2}{w_2 - w} \times 100\% \quad (4)$$

式(4)中, $w$ 、 $w_2$ 、 $w_3$  分别为玻璃片的质量、烘干后吸水前膜与玻璃片总重,吸水后膜与玻璃片总重。

1.3.6 傅里叶红外光谱(FI-IR)表征 采用 Magna-IR750 傅立叶红外分析测试仪分析样品,美国 Nicolet 公司。

1.3.7 乳胶膜热失重(TG)测试 采用 STA409EP 型差热分析仪进行热分析测试,质量:8~12 mg,升温范围:40~800 °C,升温速率:10 °C/min, $\text{N}_2$  保护。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氟单体含量对乳液性能的影响

氟元素的引入能有效提高聚合物乳液的热稳定性、化学稳定性和耐候性、耐化学腐蚀性及阻水阻油性能,这与氟原子的原子分布有极大的关系。首先,氟是元素周期表中电负性最大的元素,因此聚合物中氟原子上负电荷比较集中,吸引电子的倾向大,一旦与其他元素结合,就会成为难以被溶剂或化学药品侵蚀的化合物;其次,氟原子半径小、C-F 键能高,使聚合物的主链受到严密的屏蔽,保证了聚合物的化学惰性<sup>[8]</sup>。表 1 为氟单体含量对乳液性能的影响。

表 1 含氟单体用量对乳液性能的影响

Table 1 Effects of the amount of fluoride monomer on emulsion properties

$w$ (HFBMA)/%	外观	固含量/%	黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	凝胶率/%	转化率/%
2	乳白色 蓝光	37.4	414	0.28	97.7
3	乳白色 蓝光	35.2	26.7	0.44	96.5
5	乳白色 蓝光	36.5	21	0.58	93.4
10	乳白色 蓝光	38.5	37.5	0.76	90.5
15	乳白色 蓝光	41.7	25	1.01	87.4

表 1 为合成的含氟乳液的各项基本性能,从表中可以看出,乳液的外观是常规的乳白色泛蓝光,固含量也在合理的范围内,随着氟单体用量的增加,体系的凝胶率不断在增大,转化率不断降低,黏度呈下降趋势。尽管共聚物中含氟含量的增大有利于提高最终产品乳液的性能,然而凝胶率的增加不但会使聚合过程的平稳性被破坏,同时也会使最终的转化率降低,不能保证反应的正常进行。所以在保证乳液性能的前提下应尽可能的减少氟单体的用量。

### 2.2 含氟单体用量对乳胶膜吸水率的影响

由于氟原子的高电负性和小原子半径,含氟烷基酯类单体具有优异的耐水性,含氟单体的用量不同其对应乳液产品的耐水性也不同,对其乳胶膜进行性能测试,结果如图 1。

从图 1 可以看出,在加入含氟单体质量分数为 2 % 时,吸水率是增大的,因为加入含氟单体时,为了增加聚合的稳定性,同步加入了全氟阴离子表面活性剂 PPFBS,使吸水率暂时增大,但随着含氟单体用量的继续增加,乳液膜的吸水率呈现降低的趋势,也就是说,乳胶膜的耐水性提高。当

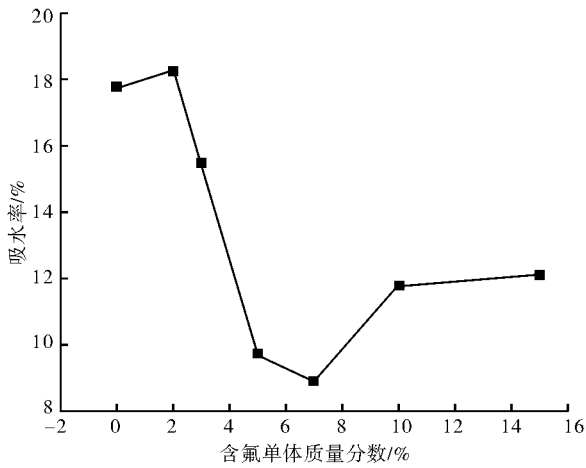


图 1 氟单体用量对乳液吸水性的影响

Fig. 1 Effects of the amount of fluoride monomer on emulsion water-absorbing quality

含氟单体的用量逐渐增加至 7 % 时,吸水率达到 8.9 %,继续增加含氟单体用量,涂膜的吸水率反而增大,可能是由于氟单体含量过多使反应难以进行,因此吸水率反而增大. 由于氟单体价格

昂贵,应在保证乳液性能的前提下,尽可能减少氟单体的用量,采取含氟单体质量分数为 7 % 左右为好.

### 2.3 红外图谱分析

图 2 列出了含氟乳液与不含氟乳液的红外光谱图,从图可以看出,a 和 b 图中,均存在  $2\ 928\text{ cm}^{-1}$  处的  $-\text{CH}_3$  的 C-H 伸缩振动吸收峰, $1\ 729\text{ cm}^{-1}$  处的羰基 C=O 伸缩振动吸收峰, $1\ 453\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 389\text{ cm}^{-1}$  处出现了 MMA 的特征吸收峰, $1\ 160\text{ cm}^{-1}$  处的 C-O 伸缩振动吸收峰, $842\text{ cm}^{-1}$  处出现了 BA 的特征吸收峰, $700\text{ cm}^{-1}$  处的单取代苯的特征吸收谱带.

但是,图 a 和图 b 在  $600\sim1\ 200\text{ cm}^{-1}$  处有明显不同. 图 a 在  $1\ 160\text{ cm}^{-1}$  处和  $760\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰有所减弱,可能是氟原子的屏蔽作用. 图 a 在  $1\ 097\text{ cm}^{-1}$  处较图 b 出现了 C-F 的伸缩振动吸收峰,在  $1\ 060\text{ cm}^{-1}$  处出现了 C-F<sub>2</sub> 的双吸收峰,表明聚合物中含氟基团的存在.

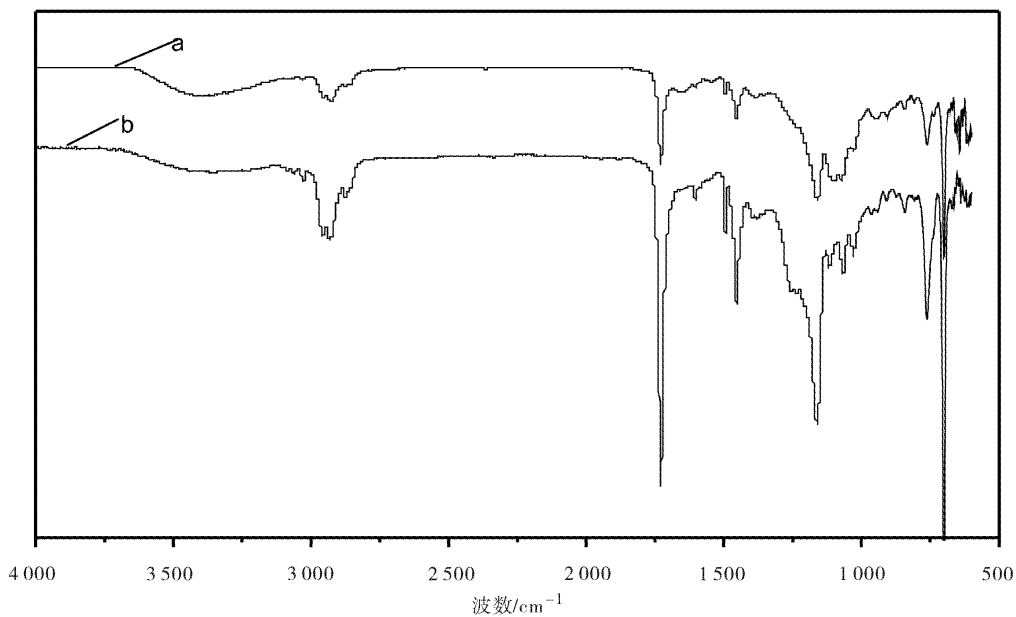


图 2 合成乳液的红外图谱,a:含氟乳液;b:不含氟乳液

Fig. 2 FI-IR spectra of the emulsion, a: fluoride acrylic emulsion; b: unfluoride acrylic emulsion

### 2.4 TG 分析

图 3 中 a 和 b 分别为含氟乳液的 TG 曲线和 DTG 曲线,从图可以看出,在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  之前,聚合物的稳定性良好,基本未发生分解,随着温度升高,

聚合物逐渐失重,是基于主链上的基团的分解,在  $407\text{ }^{\circ}\text{C}$  达到最大的失重峰,最后只有少量的残渣. 由此可知,该聚合物的热稳定性较强,符合使用的温度范围.

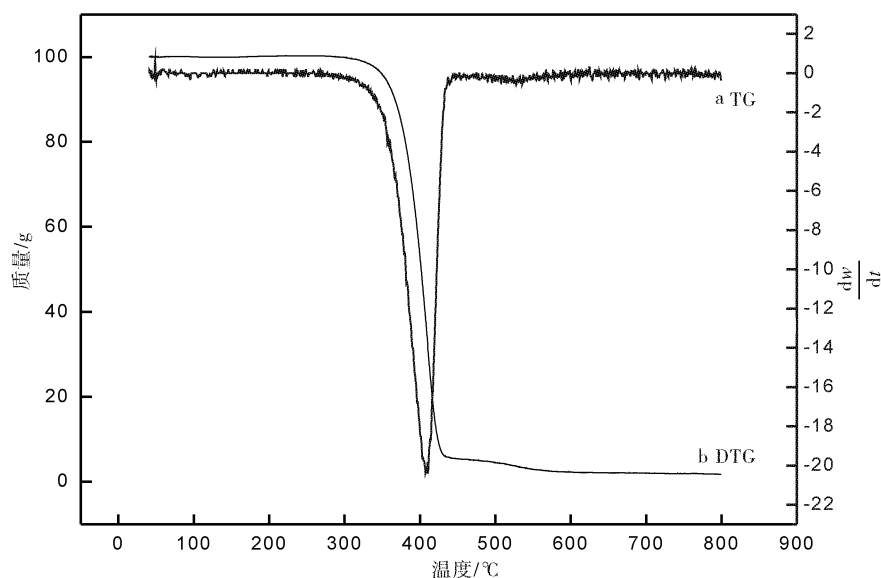


图3 含氟乳液的TG曲线和DTG曲线

Fig.3 The TG curve and DTG curve of fluoride acrylic emulsion

### 3 结 语

以苯乙烯及丙烯酸酯类为聚合单体,采用乳液聚合方法合成了含氟丙苯共聚乳液,经过各种表征测试,证明含氟乳液具有良好的性能,乳液中引入氟元素后乳胶膜的对水的抗润湿性大大提高,且随着含氟量的增加,防水性能逐渐增加.红外分析证明了含氟基团在共聚物中的存在,热失重分析表明该共聚物的热稳定性良好,可在较宽的温度范围内使用.

### 致谢

感谢武汉迪赛高科技研究发展有限公司对本研究的资助,感谢武汉工程大学测试中心以及实验室钟毅、陈颖、张皖苏等对本研究的大力支持!

### 参考文献:

- [1] 陈晓峰,高彦芳,刘德山. 无皂苯丙乳液的合成及性能研究[J]. 高分子科学与工程,2004,20(2): 54-56.  
CHEN Xiao-feng, GAO Yan-fang, LIU De-shan. Synthesis and properties of St/BA soap-free emulsion [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2004, 20(2): 54-56. (in Chinese)
- [2] 沈有斌,刘晓国. 有机氟改性丙烯酸树脂的方法及研究进展[J]. 广州化工,2011,39(20): 22-24, 34.  
SHEN You-bing, LIU Xiao-guo. The Method and Research Progress of Organofluorine Modified Acrylic Resin [J], Guangzhou Chemical Industry, 2011,39(20): 22-24, 34. (in Chinese)

- [3] 高献英,李中华,田秋平,等. 有机氟改性苯丙乳液的合成及其性能[J]. 应用化学,2009,26(1): 108-110.

GAO Xian-ying, LI Zhong-hua, TIAN Qiu-ping, et al. Synthesis and Properties of Polystyrene-acrylate Emulsion Modified by Organic Fluorine [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2009, 26(1): 108-110. (in Chinese)

- [4] 房俊卓,高继红,徐崇福. 有机氟改性丙烯酸乳液的合成及其膜表面性能的研究[J]. 宁夏大学学报: 自然科学版,2006,27(3): 252-254.

FANG Jun-zhuo, GAO Ji-hong, XU Chongfu. Synthesis and Organofluorine Modified Acrylic Emulsion and Its Film Surface Property [J]. Journal of Ningxia University (Natural Science Edition), 2006, 27(3): 252-254. (in Chinese)

- [5] 王仲耀,程永清,董达,等. 有机硅-氟对苯丙乳液性能及涂膜性能的改性效果[J]. 化学与黏合,2010,32(3): 31-34.

WANG Zhong-yao, CHENG Yong-qing, DONG Da, et al. Properties of Styrene-Acrylate Emulsion Modified by Organosilicone-Organofluorine [J]. Chemistry and Adhesion, 2010, 32(3): 31-34. (in Chinese)

- [6] 李焕,周铭,陈斌,等. 磷酸酯改性羟基丙烯酸乳液合成与耐腐蚀性研究[J]. 涂料工业,2009,39(1): 14-16,19.

LI Huan, ZHOU Min, CHEN Bin, et al. Synthesis of Phosphate Modified Hydroxyl Acrylic Emulsion and Its Anti-Corrosion Properties [J]. Paint & Coating Industry, 2009, 39(1): 14-16, 19. (in Chinese)

- [7] Rizzo J, Harris FW. Synthesis and thermal properties of fluoro-silicones containing perfluorocyclobutane rings[J]. *Polymer*, 2000, 41(6): 5125-5136.
- [8] 邱俊英, 程艳玲, 郭小丽, 等. 有机氟硅改性丙烯酸酯共聚物乳液的研究[J]. *涂料工业*, 2008, 38(8): 37-39.
- QIU Jun-ying, CHENG Yan-ling, GUO Xiao-li, et al. Study on Organic Fluorine-Silicon Modified Copolymer Emulsion [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2008, 38(8): 37-39. (in Chinese)

## Synthesis and property of fluoride acrylic emulsion

**ZHOU Ai-jun, ZENG Shui-juan, RAO Wei-lei, SHI Nan, TIAN Zhi-long**

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Fluoropolymer has been widely used in many fields with its excellent heat resistance, chemical resistance and weather performance. During the polymerization, we added the fluorinated acrylate for introducing fluorine atoms, synthetic fluorinated acrylic emulsion with lauryl sodium sulfate and nonylphenol polyoxyethylene ether as asemulgator using the method of semi-continuous emulsion polymerization. The effects of the amount of fluoride monomer on emulsion properties were studied by FT-IR spectra and TG analysis. The results show that the introduction of fluorine in the emulsion greatly improves the water resistance of the latex film, and the water absorption is decreased to 8.9% with the increasing of fluorine-containing monomer. Meanwhile, FI-IR analysis reveals the presence of fluorine group in copolymer, which indicates that the success of fluorine-modified acrylic emulsion. Thermo-gravimetric analysis demonstrates the thermal stability of polymer is good and it can be used in a broad temperature range.

**Key words:** fluoride emulsion; emulsion polymerization; water absorption

本文编辑: 龚晓宁