

研究论文

硅烷改性含氟丙烯酸酯共聚物乳液

和 玲^{*} 梁军艳 徐 岩 朱江安

(西安交通大学理学院应用化学系 西安 710049)

摘 要 利用正硅酸乙酯 (TEOS) 水解和长链烷基三甲氧基硅烷 (WD-10) 的硅烷偶联剂作用, 以甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA) 和甲基丙烯酸十二氟庚酯 (DFMA) 为原料的核壳型含氟丙烯酸酯聚合物乳液进行原位复合改性。通过 XRD、FTIR、SEM-EDX、TEM、RGD、DSC、NMR 等测试技术分析和讨论了合成的聚合物乳液的乳胶粒子结构和形态, 以及 TEOS 和 WD-10 含量对改性的聚合物乳液稳定性和对聚合物成膜性的影响。结果表明, TEOS 水解产生了 SiO_2 核壳型结构粒子基本呈现圆形分布, 粒径为 40~50 nm。TEOS 的最佳质量分数为 3.1%~3.8%, WD-10 含量宜控制在 TEOS 质量分数为 0.9%~0.95% 之间。

关键词 含氟聚合物, 乳液聚合, TEOS 水解, 偶联剂, 改性

中图分类号: O634; TQ316.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)06-0605-05

含氟丙烯酸酯共聚物具有突出的化学稳定性及耐老化性而成为优良的涂料成膜材料^[1]。但聚合物的侧链氟原子数较多时聚合物的玻璃化温度较低^[2], 影响共聚物的应用范围。Baradic 等^[3] 研究显示, 含氟硅的共聚物具有良好的化学稳定性、热稳定性及低表面能。Amedur 等^[4] 在含氟丙烯酸酯共聚物中引入硅氧键, 可提高聚合物的耐热性能及与基底的附着力。黄月文等^[5] 将含甲基丙烯酰氧基的有机硅偶联剂 KH570 通过共聚引入含氟丙烯酸酯主链上, 将其与羟基硅油共混而提高了聚合物涂膜的耐水性。也有将纳米 SiO_2 用 WD-30 进行表面修饰之后与 MMA 进行无皂乳液聚合, 使 MMA 的齐聚物吸附在纳米 SiO_2 表面^[6], 或利用硅烷水解原位复合法改性含氟丙烯酸酯共聚物, 可获得吸水率较低、玻璃化温度较高的聚合物材料^[7]。有研究发现^[8~10], 核壳结构的含氟丙烯酸酯共聚物乳液成膜时, 含氟的壳相优先迁移到表面, 使体系的表面能降低, 可用作无毒防污涂料等。但是, 核壳结构的含氟丙烯酸酯共聚物乳液的玻璃化温度较低, 不宜作为户外涂料应用。本文对核壳结构的含氟丙烯酸酯共聚物乳液进行硅烷改性, 以半连续种子乳液聚合的方法制备核壳型含氟丙烯酸酯共聚物乳液, 利用正硅酸乙酯 (TEOS) 水解产生 SiO_2 在硅烷偶联剂 WD-10 的作用下对乳液进行原位复合改性, 合成了有机硅改性的含氟丙烯酸酯共聚物乳液。并利用 XRD、FTIR、SEM-EDX、TEM、RGD、DSC、NMR 等测试技术, 对合成的乳液进行表征。研究了 TEOS 和 WD-10 含量对聚合物乳液稳定性和对聚合物成膜性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丙烯酸丁酯 (BA), 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 甲基丙烯酸十二氟庚酯 (Acryflon-G04, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{F}_{12}$), 正硅酸乙酯 (TEOS), 硅烷偶联剂长链烷基三甲氧基硅烷 (WD-10), 过硫酸铵 (APS), 十二烷基硫酸钠 (SDS), 辛基苯基聚氧乙烯醚 (TX-10), NaOH , NaHCO_3 , 以上均为化学纯试剂, 水为去离子水。

AVATER-360 型傅立叶红外光谱仪 (FTIR) (美国 Nicolet 公司), 将载玻片浸入含氟乳液中, 浸入速度为 $15\text{ }\mu\text{m/s}$, 在真空干燥箱中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 6 h 后形成薄膜; AVANCE300MHz 超导傅立叶数字化核磁共振仪 (NMR) (瑞士 Bruker 公司); XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (日本岛津公司); JEM-3010 型透射电子显微镜 (TEM) (日本 JEOL 公司); 乳液稀释 100 倍; DSC-200 型差示扫描量热仪 (德国 NETZCH 公司); 升

2006-07-25 收稿, 2006-10-28 修回

国家自然科学基金资助项目 (20474050)

通讯联系人: 和玲, 女, 博士, 副教授; E-mail: ling21212@sjtu.com 研究方向: 高分子功能材料

温范围 $-20 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; JSM-6460 型钨灯丝扫描电子显微镜及能谱分析仪 (SEM-EDX) (日本 JEOL); RGD-5 材料拉伸强度测定仪; TDL-5-A 型离心机; IND-1 型涂-4 粘度计。

膜耐水性测试: 将膜在水中浸泡 24 h 后取出, 用滤纸吸干表面的水分后称重, 计算吸水率。

1.2 含氟硅丙烯酸酯共聚物乳液的合成

1.2.1 核壳型含氟丙烯酸酯共聚物乳液的合成 用质量分数为 5% NaOH 水溶液对各种单体进行洗涤 (去阻聚剂) 后, 分液之后取出上层单体; 在反应容器里加入 60 g 去离子水和 1.8 g $m(\text{TX-10}) : m(\text{SDS}) = 2:1$ 的复合乳化剂, 待溶解后, 一次性加入 10 g 丙烯酸丁酯 (BA), 在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下预乳化 0.5 h 将乳化好的 BA 缓慢升温到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在 N_2 气保护下一次性加入 0.05 g 引发剂过硫酸铵 (APS) 溶解在 5 g 去离子水中的溶液; 控温反应 0.5 h (从乳液开始泛蓝光开始计时); 用恒压滴液漏斗滴加 $m(\text{BA}) : m(\text{MMA}) : m(\text{含氟单体}) = 5:10:4$ 的单体, 在 2 h 内缓慢滴加 0.07 g 引发剂过硫酸铵 (APS) 溶解在 5 g 去离子水中的溶液, 反应结束后将温度升高 $5 \sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 继续反应 0.5 h

1.2.2 氟硅聚合物乳液的合成 向上述含氟丙烯酸酯乳液中加入不同含量的 TEOS 和 WD-10 在 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下水解 6 h 反应结束时降温到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出料, 用氨水调节 pH 值为 8~9。

2 结果与讨论

2.1 WD-10 含量的影响

由 TEOS 水解产物对核壳型含氟聚合物改性前后的 XRD 图 (图 1) 可以看出, 改性后出现了 SiO_2 的衍射峰, 说明 TEOS 水解产生了 SiO_2 。在水分散体系中它以溶胶态存在。由于溶胶粒子表面存在大量的羟基, 相互之间发生化学反应而形成凝胶, 影响聚合物的稳定性, 但 SiO_2 胶体颗粒表面羟基上的氢原子有较强生的正电性, 易吸附带负电的原子和原子团, 因此可用长链烷基三甲氧基硅烷偶联剂 (WD-10) 对其进行表面改性。WD-10 中的烷氧基与 SiO_2 胶体粒子表面的羟基键合, 而另一端亲油的长链烷基属于易于吸附聚合物。结果表明, 适量的 WD-10 不仅可以阻止 SiO_2 胶体粒子团聚, 还可以改善聚合物之间的界面性能, 增强乳液的稳定性。但 WD-10 用量过多时, 体系黏度过大, 产生大量的凝胶 (图 2)。 $\omega(\text{WD-10})$ 最好控制在 TEOS 质量分数的 0.9%~0.95% 之间。

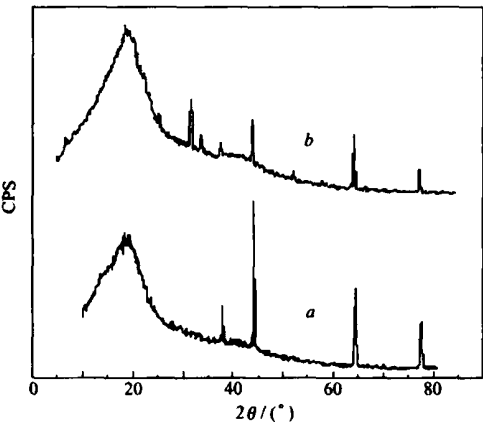


图 1 TEOS 改性前 (a) 和改性后 (b) 聚合物的 XRD 图谱
Fig 1 XRD patterns of the polymer (a) before (and b) after modification with TEOS

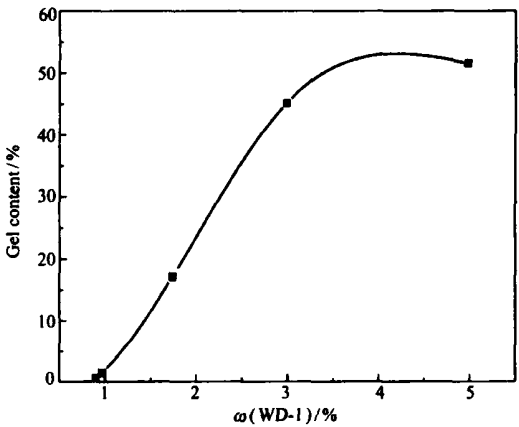


图 2 WD-10 含量对凝胶量的影响
Fig 2 Effect of WD-10 content on the gel content

2.2 TEOS 含量的影响

以 WD-10 为偶联剂用 TEOS 对核壳型含氟丙烯酸酯聚合物乳液改性后, 膜的透明性和硬度都有明显的改善。但 TEOS 的含量不宜过高, 否则会产生大量的硅烷凝聚体, 降低了乳液的稳定性 (表 1)。TEOS 宜控制在质量分数为 3.1%~3.8% 之间。SEM 分析显示 (图 3), 随着 TEOS 含量的增加, 膜表面出现团聚现象 (图 3 a) 且团聚体的致密度逐渐增加 (图 3 b)。膜剖面的 SEM 图显示, SiO_2 的存在减少了涂层的缺陷, 使涂层更加连续和致密。由此推测, SiO_2 粒子均匀地分散在聚合物乳液中。EDX 分析显

示,膜表面的 F含量略高于理论值,而 S的实际含量是理论值的 1/2 (表 1),说明这种含氟硅聚合物乳液成膜时,含氟基团向膜表面聚集,含 S基团向基体迁移。SO₂吸附在含氟丙烯酸酯共聚物乳液分子上,WD-10中的长链烷基也吸附在聚合物上,聚合物在成膜过程中出现大量的缠结,由于 C—F和 Si—O 的键能较大,使改性后的聚合物具有更加良好的耐酸碱性,抗拉强度也有提高 (表 1)。有机硅的低表面张力也使得改性后的聚合物吸水率明显下降 (表 1)。

表 1 TEOS用量对乳液性能及聚合物成膜性能的影响
Table 1 Effect of TEOS content on the properties of copolymer emulsions and film-forming

ω (TEOS) / %	0	2.2	3.1	3.8	4.4	4.68
Viscosity/s	16.0	22.5	21.0	20.8	21.0	19.5
ω (Solid) /%	35.3	49.2	36.1	45.9	38.5	36.9
Emulsion appearance	Milky white	Milky white	Milky white	Milky white	Milky white	Milky white
Centrifugal stability	Stable	Stable	Stable	Stable	Little of deposit	Little of deposit
ω (Gel content) /%	0	0.5	0.8	1.4	13.6	40.5
ω (F) on the film surface /%	7.99	9.70	9.65	9.97	10.16	10.02
ω (Si) on the film surface /%	0	0.41	0.80	1.48	1.74	2.23
Tensile strength/MPa	110	174	224	130	380	272
Rupture protraction/%	472	302	120	300	148	96
Water absorption/%	5.88	5.04	3.79	3.18	2.89	2.32
Size change in ω (NaOH)=5%	0.98	0.72	0.21	0.17	0.40	0.50
Size change in ω (H ₂ SO ₄)=5%	0.89	0.59	0.34	0.07	0.19	0.18

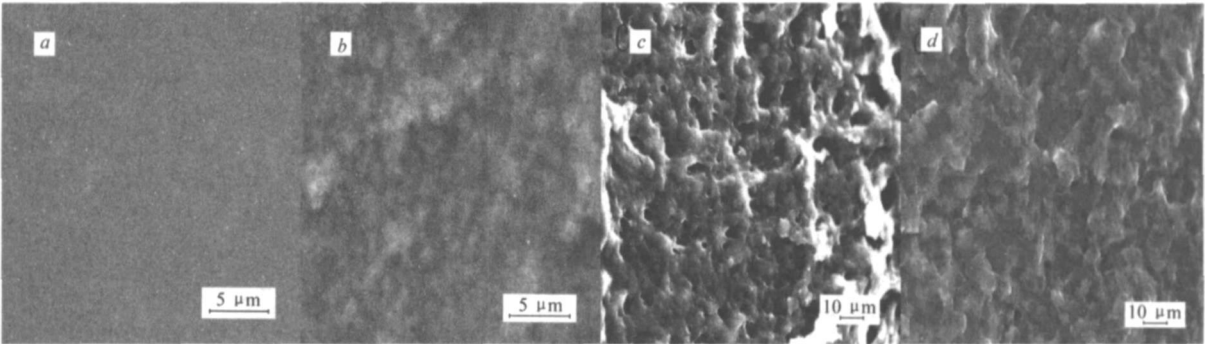


图 3 TEOS改性对聚合物膜外观的影响

Fig. 3 SEM micrographs of the film surface (a and b) and cross sections (c and d) before and (d) after modification
 ω (TEOS) /%: a 2.20 b 4.42

2.3 聚合物乳液的结构分析

含氟硅丙烯酸酯共聚物乳液的形成包括核壳型含氟聚合物的合成和 TEOS的水解改性 2 个过程。图 4为改性前后的红外谱图。图中可见,在 1 200~1 000 cm⁻¹处二者均出现 C—F键的吸收峰。但在改性后的谱图中 1 100 cm⁻¹附近出现了 Si—O—R的吸收峰,在 3 400 cm⁻¹左右为—OH的吸收峰,且吸收峰强度大于改性前的吸收峰强度,而 Si—O—R键吸收峰强度则比 TEOS中的为小,这些都是由于 Si—O—R发生了水解所致。

将聚合物乳液用去离子水稀释 100倍后成膜的 TEM照片如图 5所示。从图中可看出,乳胶粒具有核壳型结构,基本上呈现圆球形,粒径在 40~50 nm 之间,改性前乳胶粒比较稀疏,改性后的乳胶粒比较

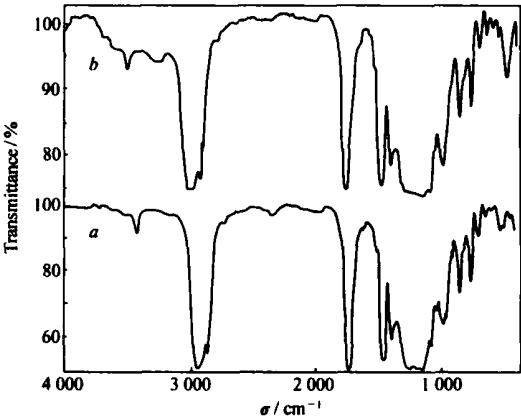


图 4 改性前 (a)后 (b)乳液的 FTR 谱图
Fig. 4 FTR spectra of the fluorinated acrylic polymer emulsion (a) before and (b) after modification

紧密,随着有机硅含量的增加,乳胶粒的形状逐渐转变成不规则状,且颗粒与颗粒之间的界限也不清晰,中间出现大量的缠结和交联。

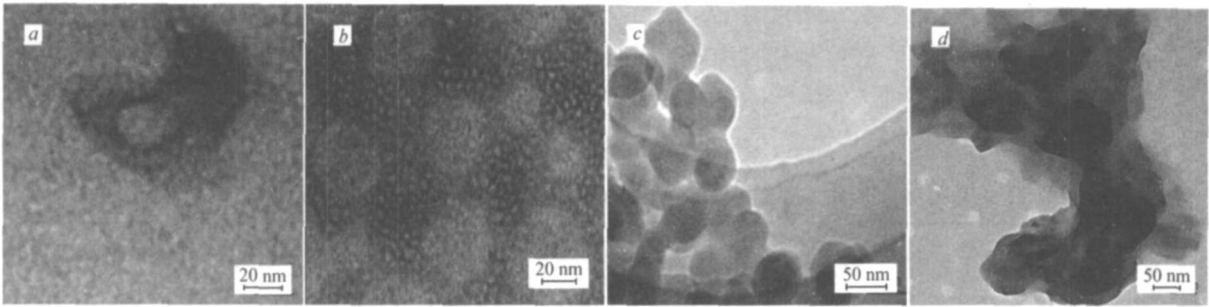


图 5 改性前后乳液的透射电镜图

Fig 5 TEM micrographs of (a) the core-shell structure and particle size distribution at $\omega(\text{TEOS})/\%$: b 0.00 c 2.20 d 4.68

图 6 是 TEOS 改性前后聚合物乳液的 ^1H NMR 谱图。图中很明显看出,特征峰的化学位移在改性前后均未发生变化,仅仅是化学位移在 $\delta 3.6 \sim 3.8$ 之间的 MMA 链结中 $-\text{OCH}_3$ 基团的特征峰在改性后比改性前增大,说明 SiO_2 仅仅是吸附在含氟丙烯酸酯共聚物乳液分子上。

2.4 聚合物乳液的 DSC 分析

表 2 列出了由改性前后聚合物的 DSC 图给出的 T_g 数据。可见在改性后的聚合物中 T_g 明显提高,但 T_g 并不是随着 TEOS 含量的增加而不断上升,在低含量时由于聚合物中出现了的交联和缠结,使聚合物链僵硬,导致 T_g 升高。随着 TEOS 含量的进一步增加,由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角大, $\text{Si}-\text{O}$ 键的键长比较长,分子链柔顺性增加,导致 T_g 下降。

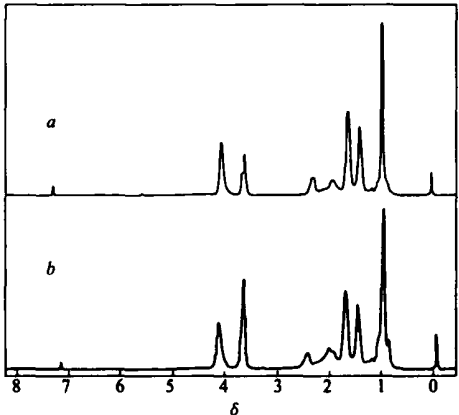


图 6 TEOS 改性前后聚合物乳液的 ^1H NMR 谱图

Fig 6 ^1H NMR spectra of the fluorinated acrylic polymer emulsion (a) before and (b) after modification

表 2 T_g 随 TEOS 含量的变化结果

Table 2 Glass transition temperatures (T_g) of the emulsions with different TEOS contents

$\omega(\text{TEOS})/\%$	0	2.2	3.1	3.8	4.4	4.68
$T_g/^\circ\text{C}$	30	45.5	37.5	38.6	39.7	40.9

参 考 文 献

1 Toniolo L, Politi C, Castelvetro V, Castelvetro V, Manariti A, Chiantore Q, Lazzari M. J Cult Herit J, 2002 3: 309

2 Lee M K, Shieh W H, Shih C M, Tung K W. J Phys Chem B J, 2003 107: 12 700

3 Baradje B, Shojche M S. Macromol J, 2005 38: 5 560

4 Ameduri B, Bouevin B. J Fluorine Chem J, 2005 126: 221

5 HUANG YueW en(黄月文), LIU Wei-Qu(刘伟区), LUO Guang Jian(罗广建). Chinese J Mod Chem Ind(现代化工) [J], 2005 25: 123

6 ZHANG Chao Can(张超灿), TANG Xian Wen(汤先文), HE Dong Ming(何东铭), XIE Min Li(谢敏莉), DAN Song Gao(单松高). J Wuhan Univ Technol(武汉理工大学学报) [J], 2003 25(10): 12

7 Fursner R, Barthott W. Langmuir J, 2005 21: 956

8 CHEN Zheng Xia(陈正霞), WANG Hong Yan(王洪艳), WAN Jian Hua(万建华). Chinese J Appl Chem(应用化学) [J], 2005 22(20): 216

9 WAN Jian-Hua(万建华), Master Dissertation([硕士学位论文]), Jilin(吉林), Jilin University(吉林大学), 2002
10 WANG Yun-Pu(王云普), GAO Jing-Min(高敬民), LI Yu-Feng(李玉峰), Paint Coatings Ind(涂料工业)[J], 2005
35(3): 17

Modification of Core-shell Fluorinated Acrylic Polymer by Organic silicon

HE Ling*, LIANG Jun-Yan, XU Yan, ZHU Jian-Gan

(Department of Applied Chemistry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract A novel fluorinated acrylic polymer with core-shell structure, which was obtained by semi-continuous seed emulsion polymerization with butyl acrylate (BA) as the core and methyl methacrylate (MMA) and methyl dodecafluoracrylate (DMA, $C_{11}H_9F_{12}$) as the shell in the presence of mixed emulsifier of sodium lauryl sulfate (SDS) and octyl phenyl poly-oxyethylene (TX-10), was modified by hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) and coupling of long chain alkyl trimethoxysilane (WD-10). Silicon dioxide produced by the hydrolysis of TEOS was detected by X-ray diffraction (XRD). FTIR, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX), transmission electron microscopy (TEM), stretch tester (RGD), differential scanning calorimetry (DSC), and NMR were used for characterizing the morphology structure, particle size, and the effect of TEOS and WD-10 content on the coating properties. The modified fluorinated acrylic polymer displayed improved performance in hydrophobicity, mechanical and optical properties. The optimal content of TEOS was 3.1% ~ 3.8% and that of WD-10 was between 0.9% and 0.95% of TEOS.

Keywords fluorinated polymer, core-shell structure, emulsion, TEOS, modification