

一种新型多元共聚含氟丙烯酸树脂的制备及性能研究

王 梓, 樊 佑, 王 滨, 詹 宸, 程 发*

(天津大学理学院化学系, 天津 300072)

摘要:以含氟丙烯酸酯与几种不同结构丙烯酸酯单体为原料, 采用常规的自由基引发溶液聚合反应, 制备了一种新型疏水低表面能丙烯酸树脂。并以水接触角和铅笔硬度两项指标考察其应用性能。经固化成膜后, 聚合物膜与水的接触角达到 118.5° , 铅笔硬度达到 F 等级以上。系统研究了涂膜与水接触角和铅笔硬度的主要影响因素, 可通过调节单体投料比来调控接触角和铅笔硬度来适应不同实际应用领域的技术指标需求。这种具有力学强度的疏水涂层具有很大的应用价值。

关键词:含氟丙烯酸酯; 共聚物; 疏水性; 铅笔硬度

引言

丙烯酸树脂因其具有良好的光泽度、耐水性、耐酸碱性以及成本较低、性价比高的特点, 在多种行业中尤其涂料方面有着广泛的应用^[1]。对于丙烯酸树脂领域的基础理论和应用研究多年来一直是高分子材料的研究热点, 随着各种实验技术如差示量热扫描(DSC)、气相凝胶谱分析(GPC)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)等现代测试手段的快速发展, 围绕丙烯酸树脂的各方面研究都有很大进展^[2]。

含氟聚合物本身具有一系列优良的化学性质, 如低表面能、自清洁性、防腐性、耐化学品性、户外超长耐候性等, 对于含氟丙烯酸酯单体的合成与研究多年来从未间断^[3~5], 但与其它材料相容性较差且价格较高。因此, 将含氟丙烯酸酯单体与不同结构的丙烯酸酯单体共聚是制备具有良好性能新型材料的重要途径^[6,7]。陈艳军等通过 RAFT 溶液聚合的方法制备了含氟丙烯酸酯与苯乙烯共聚物, 探究了反应的最适宜的聚合条件, 反应活化能为 36.49 kJ/mol 。共聚物膜的表面能随分子量减小而减小, 膜与水的接触角最高达 110.5° ^[8]。然而 RAFT 聚合方法存在链转移剂合成复杂, 毒性高, 难以去除, 制得聚合物带有一定颜色气味等缺陷, 使得其只能停留在实验室理论研究阶段, 在工业实际应用上存在很多困难。He 等分别用溶液聚合和乳液聚合的方法, 合成了甲基丙烯酸十二氟庚酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯的共聚物溶液和核壳乳液, 并进行了各项表征。研究发现, 当含氟单体质量分数在 29% 以下时, 聚合物无色透明, 并且通过溶液聚合法得到的聚合物对砂岩有更好的防护效果^[9]。程时远等在阴离子乳化体系中以含氟丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯为原料制备了含氟丙烯酸酯三元共聚乳液, 研究了聚合反应动力学、转化率的各种影响因素, 考察了乳液的稳定性及乳胶膜的抗浸润能力^[10]。但为克服乳液涂膜易产生气泡、针孔以及流平性差的问题, 需加入多种助剂。此外, 聚合产品中留有乳化剂成分, 对产品性能有不良影响。对于含氟丙烯酸酯研究也涉及超疏水领域, 魏海洋等用丙烯酸全氟烷基乙酯和甲基丙烯酸甲酯合成无规共聚物, 在适宜的条件下用溶剂挥发法形成了具有乳突状突起和微孔洞的粗糙聚合物表面, 水接触角超过 150° , 达到超疏水表面要求^[11], 但其研究未涉及涂层机械强度, 在工程中的实际应用并无参考价值。

目前的研究很少将低表面能成膜树脂与机械强度结合起来。对于含氟丙烯酸酯均聚物及共聚物的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.02.008

收稿: 2015-07-02; 修回: 2015-11-02;

作者简介: 王梓(1989—), 男, 在读硕士, 化学专业, 主要从事溶剂型高分子涂料的研究;

* 通讯联系人, E-mail: chengfa@tju.edu.cn.

研究很少涉及聚合物膜的硬度,涂膜硬度是表示涂膜机械强度的重要性能之一,也是将树脂能够广泛的应用到结构工程方面重要条件。本文采用最简单的自由基溶液聚合法,以含氟丙烯酸酯单体与传统的非氟丙烯酸酯单体共聚,把含氟聚合物所具有的低表面能等一系列优良性质与丙烯酸酯固有的光、热、化学稳定性结合起来,同时在配方中引入可交联的丙烯酸酯单体以增加树脂膜强度,合成一系列含氟丙烯酸树脂。该树脂涂膜固化后,具有低表面能、耐污染、耐候性和高机械强度等性能。另外,也研究了各单体用量对疏水聚合物膜的水接触角和铅笔硬度的影响,并可通过调节单体配比来适应不同实际应用领域的技术指标需求。

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、丙烯酸十八酯(ODA)、全氟辛基乙基丙烯酸酯(FA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、过氧化苯甲酰(BPO)、乙酸丁酯、固化剂 N-75(六亚甲基二异氰酸酯三聚体)。其中,丙烯酸酯单体经过 5wt% NaOH 溶液洗涤,干燥备用。全氟辛基乙基丙烯酸酯结构式如图 1 所示。

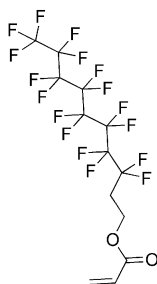


图 1 含氟丙烯酸酯 FA 的结构式

Figure 1 The structural formula of FA

1.2 聚合物的制备

以研究中一个五元共聚配方为例,将 BMA、MMA、ODA、FA、HEMA 单体按照一定比例与乙酸丁酯同时加入到装有温度计、回流冷凝管的三口瓶中,用氮气保护反应体系,升温至 70℃。取单体总质量 2% 的 BPO 作为引发剂,溶解于乙酸丁酯中,分次向三口瓶中加入引发剂溶液。磁力搅拌保温反应 10h,降温出料。制得固含量约为 33% 的聚合物溶液。

1.3 聚合物的成膜

将 76mm×25mm 的载玻片用 1% 盐酸水溶液浸泡 30min,后以蒸馏水冲洗 10min,最后用无水乙醇冲洗 3 次,烘干备用。根据聚合物中的 HEMA 单体质量分数计算羟值,以计算固化剂 N-75 用量。将聚合物溶液与一定比例的固化剂充分混合,静置 1h 后涂于预处理过的载玻片上。室温下挥发成膜,膜表层干燥后,在 60℃ 下热固化成膜 12h。降至室温 12h 后待测。

1.4 分析与测试

1.4.1 聚合物的红外谱图 采用 BRUKER 公司的 ALPHA 型傅里叶变换红外光谱仪,通过 KBr 压片法测定聚合物的光谱图,扫描范围从 4000cm⁻¹ 到 400cm⁻¹。

1.4.2 蒸馏水与树脂膜接触角 采用上海中晨数字技术设备有限公司生产的 JC2000C1 型接触角测量仪,通过微量进样器在聚合物膜表面用座滴法滴加体积约为 10μL 的一滴蒸馏水,采用配套的标准 CCD 摄像头取瞬时影像,用量角法对截取的图像进行处理,测量水滴在空气、聚合物膜的三相交接界面处的接触角,即静态接触角,如图 2 所示。在同一批次成膜的样品表面的相邻位置至少测量三个液滴以保证重复性。

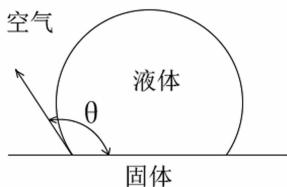


图 2 接触角测量示意图
Figure 2 Measurement diagram of contact angle

1.4.3 铅笔硬度 采用国家标准 GB/T 6739-2006 色漆和清漆铅笔法测试漆膜硬度的测试方法,以及 Mitsubishi Pencil Co. 生产的 Uni 牌铅笔进行铅笔硬度测试。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的红外谱图表征

图 3 中 a 是全氟辛基乙基丙烯酸酯红外谱图, b 是聚合物未添加固化剂干燥成膜后的样品红外谱图, 其中各单体质量分数为 ODA20.00%、FA11.43%、MMA18.75%、BMA31.25%、HEMA18.57%。聚合单体以图 3 中 a 为例, 可以看到 a 在 1638cm^{-1} 处有碳碳双键的伸缩振动吸收峰, 为丙烯酸酯类单体中的与碳氧双键共轭的碳碳不饱和键, 图 3b 中 1638cm^{-1} 处吸收峰消失, 可以判断自由基聚合反应顺利完成。图 3a 和 b 在 1735cm^{-1} 处附近均有强度很大的碳氧双键的伸缩振动吸收峰, 为本体系中丙烯酸酯中碳氧双键的特征峰。b 中 2927cm^{-1} 和 2855cm^{-1} 处的吸收峰为甲基、亚甲基及其与氧原子相连时的伸缩振动峰。b 在 3500cm^{-1} 左右的宽吸收峰为聚合物中羟基氢键引起的缔合峰, 羟基为本体系所合成聚合物与固化剂作用的关键。

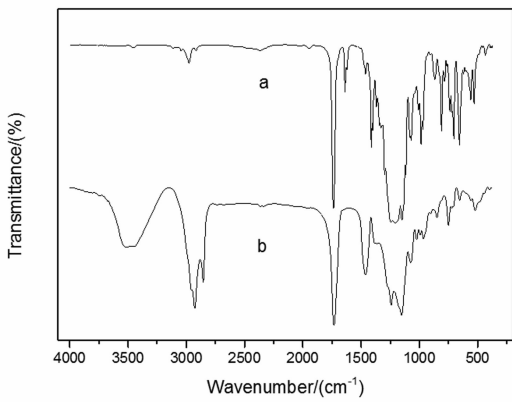


图 3 FA 单体和丙烯酸酯共聚物的红外光谱图
Figure 3 FT-IR spectra of FA and acrylate copolymer

2.2 MA 与 MMA 及 BA 与 BMA 对玻璃化转变温度的影响

MA 与 MMA 在化学结构上仅相差一个甲基, 但其均聚物的玻璃化转变温度相差很大, PMA 为 9°C , PMMA 为 105°C 。与此相同, n -PBA 为 -56°C , n -PBMA 为 20°C 。在与其它种类单体的无规共聚物中, 该物理性质仍然有所体现, 具体表现为采用 MA 与 BA 作为聚合单体时, 聚合物溶液与固化剂混合干燥后无法成膜, 而采用 MMA 和 BMA 为聚合单体时, 聚合物成膜性较好。后续试验以 MMA 和 BMA 代替 MA 和 BA 单体。

2.3 HEMA 加入量对聚合物膜力学性能的影响

甲基丙烯酸羟乙酯单体由于其含有羟乙基, 与其它丙烯酸酯类单体共聚后该羟乙基可以与异氰酸酯

类固化剂交联,对聚合物膜的力学性能有较大提升。但是,由于 HEMA 结构中存在亲水性基团会对聚合物膜的水接触角产生不良影响,且 HEMA 单体占聚合物总质量分数过大时,将导致聚合产物为凝胶状而无法涂装使用,故 HEMA 的投料量要优化出最佳加入量。

保持除 HEMA 之外的其它聚合单体质量比为 ODA:MMA:BMA:FA=8:3:5:8 固定。对 HEMA 加入量分别为聚合物质量分数的 7.14%、10.00%、14.28%、18.57% 的四种聚合物的膜性能进行测定,结果如表 1 所示。

表 1 HEMA 单体含量对涂膜铅笔硬度及接触角影响表
Table 1 The effect of HEMA to the pencil hardness and contact angle

HEMA 含量/(%)	铅笔硬度	接触角/(°)
7.14	<9B	118.5
10.00	<9B	117.0
14.28	<9B	116.5
18.57	8B	112.5

在 HEMA 质量分数为 7.14% 时,聚合物膜与水有最大接触角 118.5°,如图 4 所示。随 HEMA 质量分数上升,水接触角开始有所下降。在铅笔硬度测试时,除 HEMA 质量分数 18.57% 的聚合物膜硬度等级为 8B,其余均小于 9B。继而对笔尖施加外力减少为 GB/T 6739-2006 的一半,测得聚合物膜铅笔硬度随 HEMA 质量分数上升而提高。考虑到铅笔硬度对聚合物膜性质的重要性,以及过量 HEMA 所引起的问题,后续试验中 HEMA 质量分数均保持 18.57%。

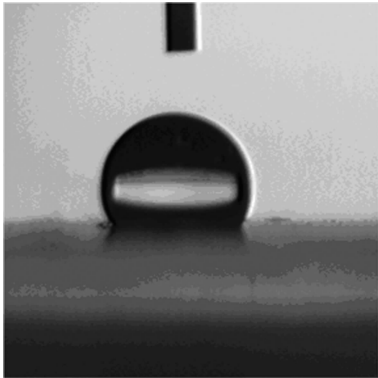


图 4 涂膜水接触角
Figure 4 Contact angle of water on the polymer film

2.4 MMA 与 BMA 相对质量比例对聚合物膜性能的影响

保持聚合物中 HEMA 单体质量分数固定,分别在 ODA 单体质量分数 32.14%、FA 质量分数 17.14% 条件和 ODA 单体质量分数 15%、FA 质量分数 11.43% 两个条件下,调节 MMA 和 BMA 相对比例来讨论两种单体含量对聚合物膜性能的影响。

表 2 ODA 和 FA 单体含量较高条件下 MMA 和 BMA 不同比例的涂膜性能
Table 2 Property of co-polymer of different proportion of MMA and BMA under higher ODA and FA content condition

MMA 含量/(%)	BMA 含量/(%)	接触角/°	铅笔硬度
32.14	0	109.5	5B
12.05	20.09	111.3	8B
0	32.14	112.5	<9B

在 ODA 和 FA 高含量下,水接触角变化在 3°范围内,铅笔硬度差距为 5 个等级。

表 3 ODA 和 FA 单体含量较低条件下 MMA 和 BMA 不同比例的涂膜性能

Table 3 Property of co-polymer of different proportion of MMA and BMA under lower ODA and FA content condition

MMA 含量/%	BMA 含量/%	接触角/°	铅笔硬度
55.00	0	103.0	HB
20.62	34.38	105.9	2B
0	55.00	110.1	7B

在 ODA 和 FA 低含量下,水接触角变化在 7.1°范围内,铅笔硬度差距为 8 个等级。可见,增大 MMA 与 BMA 单体比例对于聚合物膜的性能影响趋势是相同的,即 MMA 对聚合物膜硬度有增益,BMA 对聚合物膜的水接触角有增益。调节两种单体比例对接触角影响较小,对聚合物膜的硬度影响较大。

2.5 FA 含量对聚合物膜性能的影响

对 FA 的投料量做研究,保持 HEMA 质量分数固定,ODA:MMA:BMA 质量比为8:3:5固定,三种单体的总质量分数随 FA 质量分数的增大而减小。研究发现,FA 的引入对接触角有很大增益,同时,由于 ODA、MMA、BMA 三种单体质量分数的减小,双因素交互影响,使 FA 含量-接触角曲线出现极值,如图 5 所示,质量分数为 11.43%时,平均接触角出现最大值 114.7°。此外,在 FA 质量分数为 35.71%时,平均接触角为 114.2°,但由于 FA 质量分数较高,影响产品的持久稳定性,以及单体本身成本较高等问题,后续研究基于 FA 含量较低组展开。

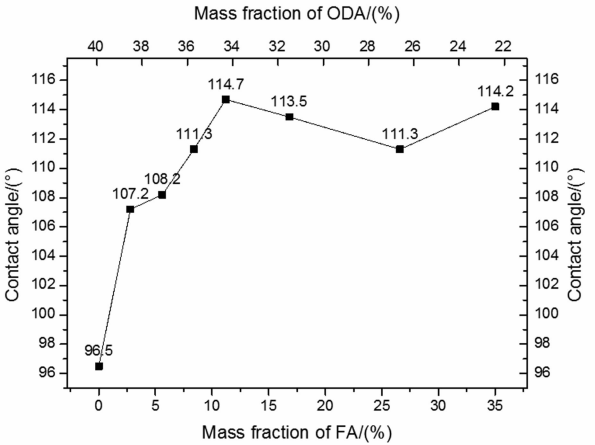


图 5 FA 与 ODA 含量对水接触角影响曲线

Figure 5 Content of FA and ODA curves for the contact angle

2.6 丙烯酸十八酯含量对聚合物膜性能的影响

对丙烯酸十八酯投料量对聚合物膜的水接触角进行研究,保持 HEMA 和 FA 质量分数固定,MMA 和 BMA 相对比例 3:5 固定。MMA 和 BMA 质量分数随 ODA 质量分数的上升而减少。研究发现,在 ODA 质量分数为 0~45%范围内,平均接触角随 ODA 含量增大而增大至 115±0.5°,继续提高聚合物中的 ODA 质量分数,接触角不再增大。如图 6 所示,接触角-丙烯酸十八酯质量分数曲线递增且出现极值。

不同 ODA 加入质量分数对聚合物膜的铅笔硬度研究,铅笔硬度如表 4 所示。

丙烯酸十八酯含量的升高对聚合物膜硬度有很大影响,随其质量分数上升而硬度变弱。并且,由于 MMA 单体质量分数减小的双因素影响,在 ODA 质量分数为 15%至 20%处出现硬度骤减,由 2B 减至 7B。

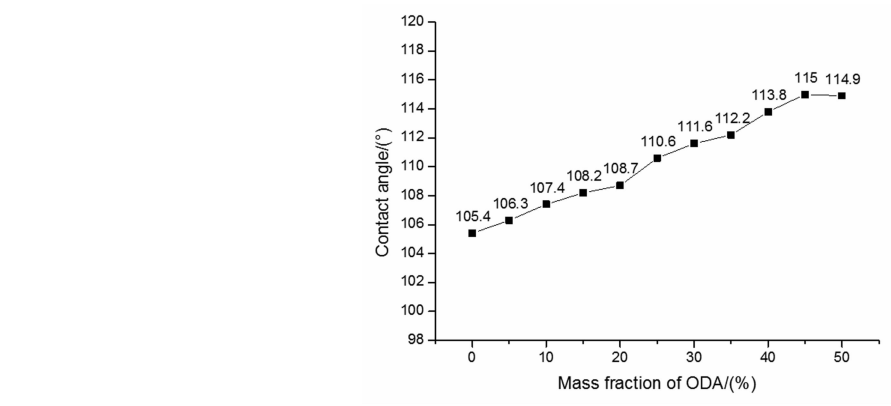


图 6 ODA 含量对水接触角影响曲线

Figure 6 Content of ODA curves for the contact angle

表 4 ODA 单体含量对聚合物膜铅笔硬度的影响

Table 4 The effect of ODA to the pencil hardness

ODA 含量 / %	MMA 含量 / %	BMA 含量 / %	铅笔硬度
0	26.25	43.75	F
5	24.38	40.62	HB
10	22.50	37.50	B
15	20.62	34.38	2B
20	18.75	31.25	7B
25	16.88	28.12	9B
30	15.00	25.00	9B
35	13.12	21.88	9B
40	11.25	18.75	9B
45	9.38	15.62	9B
50	7.50	12.50	<9B

3 结论

采用常规的溶液自由基聚合的方法制备了一系列含氟丙烯酸酯与丙烯酸酯类单体的多元无规共聚物。对 HEMA、MMA、BMA、FA、ODA 的质量分数对聚合物膜的水接触角及铅笔硬度的影响进行研究。研究发现,接触角的提升主要与 ODA 和 FA 的质量分数有关,硬度的提升主要与 HEMA 和 MMA 质量分数有关,同时过高的 HEMA 质量分数对聚合物溶液的稳定性有很大影响。这种具有力学强度的疏水涂层具有很大的应用价值,可根据实际需要调节树脂单体配方,从而符合水接触角和铅笔硬度的要求。聚合物膜与水的最高接触角可达 118.5°,硬度最高可达 F 等级。

参考文献:

[1] 陆享荣. 化学建材,1998,(3):5~6.

[2] 孙志娟,张心亚,黄洪,陈焕钦. 化学工程与工业,2005,22(5):393~398.

[3] Hirao A,Sugiyama K,Yokoyama H. Prog Polym Sci,2007,32:1393~1438.

[4] Narita T. Polym J,2011,43:497~515.

- [5] Hartmann PC, Collet A, Viguier M, Blanc C. J Fluor Chem, 2004, 125: 1909~1918.
- [6] Xiao X, Liu J. Chin J Chem Eng, 2008, 16(4): 626~630.
- [7] 杨婷婷, 徐莹莹, 李鹏辉, 陈明, 彭慧程, 程时远. 高分子学报, 2009, (4): 309~316.
- [8] 陈艳军, 张钰英, 王艺峰, 罗文. 高分子学报, 2010, (12): 1437~1443.
- [9] He L, Liang J, Zhao X, Li W, Luo H. Prog Org Coat, 2010, 69: 352~358.
- [10] 程时远, 陈艳军, 王康丽. 高分子学报, 2002, (5): 560~565.
- [11] 魏海洋, 王康, 栗小理, 李欣欣, 韩哲文. 高分子学报, 2008, (1): 69~75.

The Preparation and Performance Research of A Novel Fluorinated Acrylate Copolymer Resin

WANG Zi, FAN You, WANG Bin, ZHAN Chen, CHENG Fa*

(School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this article, a series of acrylate monomers with different structures, including a fluorinated acrylate, were utilized to synthesize a novel fluorinated acrylate copolymer resin by using free radical polymerization in solution. The water contact angle and pencil hardness of the resin film were determined to investigate its application performance. After being cured, the highest water contact angle and pencil hardness of the resin film was 118.5° and F level, respectively. Then the main influence factors of these two performances were studied. The hydrophobicity and hardness of the resin film could be controlled by simply adjusted the mass fraction of monomers. This hydrophobic coating with certain mechanical strength is concerned to have great application value.

Key words: Fluorinated acrylate; Copolymer; Hydrophobic; Pencil hardness