

全氟丙烯酸酯聚合物乳液研究进展

杨婷婷, 王世敏, 徐祖顺, 程时远*

(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

摘要:全氟丙烯酸酯聚合物乳液由于具有优异的表面特性, 耐候性及环境友好性, 可望在建筑涂料、纺织工业以及其它重要领域得到广泛的应用。本文综述了全氟丙烯酸酯聚合物的特性及乳液的合成方法与应用, 介绍了国内外在此领域的研究状况。

关键词:全氟丙烯酸酯; 乳液聚合; 合成; 应用

相对于无机、有机含氟化合物(始于 1670 年)而言, 含氟聚合物的研究是近几十年才开始发展起来的, 美国 3M 公司于 20 世纪 30 年代首先合成了低分子量的聚三氟氯乙烯(PCTFE)^[1], 紧接着杜邦公司的 Plunkett 在 1938 年发明了高分子量的聚四氟乙烯(PTFE)^[2]。从此含氟聚合物这一类具有优异性能的聚合物引起了人们的浓厚兴趣。80 年代出现的全氟丙烯酸酯聚合物乳液由于具有优异的表面特性, 耐候性及环境友好性, 可望在建筑涂料, 纺织工业以及其他重要领域得到广泛的应用^[3]。本文详细地综述了全氟丙烯酸酯聚合物乳液的合成方法和应用。

1 全氟丙烯酸酯聚合物的特性

氟是迄今为止所知的电负性最大的元素, 其原子共价半径(0.064nm)仅比氢原子稍大, 所以当碳氢键(C—H)上的氢被氟取代后, 氟原子和碳原子形成的碳氟键(C—F)的键能增加了 63 kJ/mol (见表 1)。全氟丙烯酸酯聚合物是在原聚合物的侧链上引入全氟基团, 由于全氟侧链取向朝外, 对主链及内部分子形成“屏蔽保护”, 氟原子的电子云把碳碳主键很好地屏蔽起来, 保证了碳碳键的稳定性, 使得全氟丙烯酸酯类聚合物物理性能稳定, 耐久性 & 抗化学药品性好。

表 1 相关化合物的物化数据^[4]

化合物	键长/nm	范德华原子半径/nm	键能/(kJ·mol ⁻¹)
H ₃ C—H	0.111	0.120	422
H ₃ C—F	0.1385	0.135	447
F ₃ C—F	0.1617	—	485

同时由于氟原子核对核外电子及成键电子云的束缚作用较强, C—F 键极性小, 含有 C—F 键的聚合物分子间作用力较低^[5] (例如 PTFE 的分子间作用力为 3.2kJ/mol⁻¹, 而大多数聚合物的分子间作用力为 4~40kJ/mol⁻¹), 因而表面能低, 具有非粘着性、自润滑性、憎水憎油性。又由于氟原子可极化性小, 所以折射率小, 可用作光学材料。

作者简介:杨婷婷(1978—), 女, 湖北荆门人, 湖北大学化学与材料科学学院硕士研究生;

* 通信联系人。

2 全氟丙烯酸酯聚合物乳液的合成

根据全氟丙烯酸酯类单体链结构中酯键与全氟基团间隔基团的不同,可将其大致分为三类:(甲基)丙烯酸氟烷基酯类、全氟烷基磺酰胺衍生物的(甲基)丙烯酸酯类以及全氟含叔胺基和芳环的(甲基)丙烯酸酯类,其结构式见下图^[6~8],其中,X 为 H、F 或—CH₃,*m* 代表亚甲基的数目,*n* 代表氟烷基的数目,Y 为 F 或 H。(甲基)丙烯酸氟烷基酯类是制备全氟丙烯酸酯聚合物乳液主要单体,通常情况下呈液体状态。

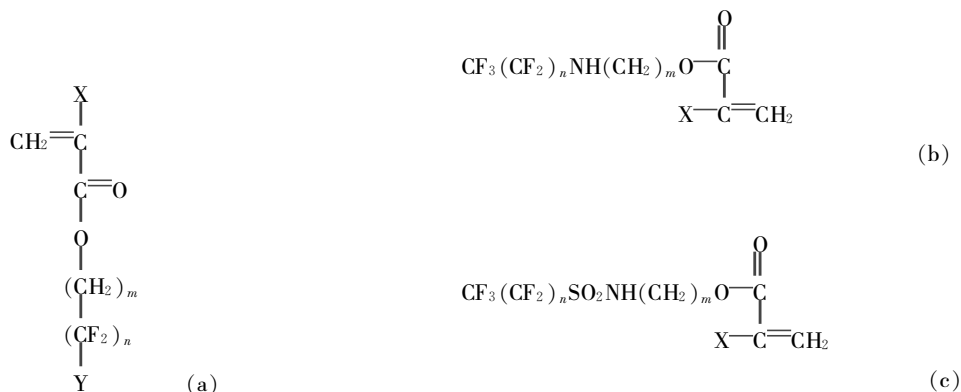
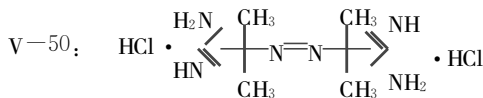
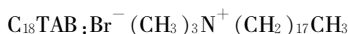


图 1 全氟丙烯酸酯类单体化学结构示意图

(a)(甲基)丙烯酸氟烷基酯;(b)全氟烷基叔胺基(甲基)丙烯酸酯;(c)全氟烷基磺酰胺(甲基)丙烯酸酯

全氟丙烯酸酯聚合物合成多为自由基聚合,所用引发剂大多数是水溶性过硫酸铵、过硫酸钾(钠),但也有用氧化还原体系或油溶性引发剂(如偶氮二异丁腈 AIBN)来合成高性能含氟聚合物乳液的相关报道。目前的合成方法多采用乳液聚合,但也有本体聚合^[9~12]、溶液聚合^[13,14]等其它传统聚合方法的报道。近年来由于环境问题日益受到重视,出现了无污染的以超临界 CO₂ 为分散介质的多相分散聚合^[15]以及微波、等离子体引发聚合体系^[16]。乳化剂除了常规乳液聚合中常用乳化剂外,大多数还采用了氟碳表面活性剂(如全氟辛酸铵)^[17],因为氟碳表面活性剂具有和单体及聚合物相类似的氟烷基,乳化效果较一般乳化剂要好^[18]。常见的氟碳表面活性剂的主要性能可参阅文献^[19]。

全氟丙烯酸酯聚合物乳液通过常规乳液聚合方式来制备。早在 20 世纪 50 年代,美国和前苏联将聚丙烯酸-1,1-二氢代全氟丁酯作为一种橡胶材料用于生产中^[20]。当时是用 CF₃CF₂CF₂CH₂OH 与 CH₂=CHCOCl 反应制得聚合单体,再通过乳液聚合得到不可燃、耐油、抗紫外线的氟橡胶。通过在分子内引入—CF₃ 基团可使氟橡胶柔韧性更好,并且耐溶剂。Linemann 等^[21]用乳液聚合的方法在氮气氛围中制得了聚丙烯酸四氢全氟癸酯和聚甲基丙烯酸四氢全氟癸酯。在聚合中使用的是固体引发剂(V-50),乳化剂为 C₁₈TAB,最后得到的乳液的平均粒径为 101nm。



Thomas 等^[22]用微乳液聚合的方法合成了甲基丙烯酸全氟烷基酯 CH₂=C(CH₃)C(O)O(CH₂)₂

(CF₂)_nF (*n*_{ave} ~ 7.7) 与丙烯酸丁酯的共聚物 (BuA/FMA, 98.6/1.4), 最后得到的共聚物粒子的平均粒径为 64.2nm. Boutevin 和 Coll^[23] 比较了丙烯酸四氢全氟辛酯和甲基丙烯酸四氢全氟辛酯的均聚物以及和甲基丙烯酸吗啉代乙基酯的共聚物, 发现均聚时全氟丙烯酸酯的反应活性要比其甲基丙烯酸酯的类似物高, 但共聚时则相反. 并且全氟丙烯酸酯单体的活性随着间隔基团长度的增加而增加, 可能跟全氟侧链失电子效应的减弱有关.

由于含氟单体价格昂贵, 目前所合成的全氟丙烯酸酯聚合物乳液主要是将含氟单体和丙烯酸酯类单体或其它乙烯类单体通过乳液共聚合而制得. 该方法合成条件简单, 操作易控, 可制得稳定的共聚物乳液, 产物防水性、防油性、耐候性及耐腐蚀性较好. 共聚体系的一般单体组成^[16]如下:

(1) 全氟(甲基)丙烯酸酯



其中 R_f 是直链或支链的全氟基团, X 代表间隔基团, 可能含有 O、S、N 原子;

(2) 非氟化单体, 通常含有乙烯基团以及可以进一步交联的基因;

(3) 有时还包括含有水溶性阴离子端的离子单体.

Shimokawa 等^[24] 采用常规乳液聚合法将丙烯酸酯、丙烯酸和(甲基)丙烯酸氟烷基酯进行共聚, 合成了防水防油性优良的含氟丙烯酸酯乳液共聚物. 而 Suzuki 等^[25] 则用阳离子型的含氟表面活性剂如 C₈F₁₇SO₂NH(CH₂)₃NMe₃Cl 和不含氟的阳离子型表面活性剂如 C₁₆H₃₃NMe₃Cl 复合作为乳化剂代替常规乳化剂, 将丙烯酸酯、N-羟甲基丙烯酰胺、丙烯酸氟烷基酯通过乳液共聚合, 制备稳定性很好的热固性含氟丙烯酸酯共聚物乳液. Yamaguchi 及 Robert 等^[26,27] 将含氟烷基丙烯酸酯 [CH₂=CHCO₂CH₂CH₂(CF₂)₈F]、含硅烷甲基丙烯酸酯 [CH₂=CMeCO₂CH₂CH₂CH₂SiO(Et)₃]、甲基丙烯酸酯(甲基丙烯酸十二烷基酯, 甲基丙烯酸羟乙酯)等, 通过乳液共聚合制得了防水、防油性优异的含氟、硅共聚物乳液. Yamaguchi 等^[28] 以 F₃C(CF₂)₇(CH₂)₂O₂CC(CH₃)=CH₂, CH₃(CH₂)₁₁O₂CC(CH₃)=CH₂ 和马来酸为单体, 以 AIBN 为引发剂进行自由基共聚制得乳液. Shirnokawa 等^[29] 将丙烯酸 2-(全氟辛基)乙酯、甲基丙烯酸酯丁酯、丙烯酸按 5:90:5 的质量比混合, 通过乳液聚合得到含氟水乳液. Chen^[30] 与其同事采用 ITP1-A 复合乳化剂(含有两种非离子乳化剂和一种阳离子乳化剂), 以 R_fCH₂CH₂OC(O)CH=CH₂ (R_f=C₆F₁₃~C₁₄F₂₉, C₁₈H₃₇OC(O)C(CH₃)C=CH₂ 为单体和 2% (wt) N-羟甲基丙烯酰胺交联剂进行共聚, 并且利用小角度 X 射线散射技术研究了聚合物的表面形态, 讨论了对聚合物斥水斥油性的影响. 邓宝祥等^[31] 以 ω-氢-1,1-二氢全氟壬醇丙烯酸酯和十二醇丙烯酸酯为原料, 采用自由基引发乳液聚合方法, 以二元单体共聚合成了含氟聚合物乳液, 并讨论了乳化剂、引发剂的类型及用量, 分散体系等的影响. 湖北大学的陈艳军等^[32] 以丙烯酸全氟烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯为单体原料, 在阴离子乳化体系中采用一次投料方式制备了含氟丙烯酸酯的三元共聚物乳液, 并且自然成膜, 用 Wilhelmy 方法测定了乳胶膜对水的接触角, 结果见表 2, 发现聚合中使用较少的氟单体就能大大提高乳胶膜对水的接触角.

表 2 全氟丙烯酸酯共聚物的接触角(H₂O)

氟单体 %	0	2	4	6
接触角(H ₂ O)	75.9	95.9	101.9	103.3

李慧芳等^[33] 以全氟辛酸和全氟辛基磺酰氟为原料, 合成了六种含氟丙烯酸酯单体, 并进行了溶液聚合和乳液聚合. 测试了产品的防水防油性, 与国外同类产品性能进行了比较, 提出含氟单体

与非含氟单体共聚时降低含氟单体的用量,从而降低有机氟防水防油剂成本的途径。Linemann 等^[21,34]发现 TMAFM phase 实验法是分析含氟涂料成膜形态及膜微结构的一种有效方法,并用此法测试了聚甲基丙烯酸全氟辛基乙酯乳液与聚丙烯酸丁酯共混乳液的成膜条件,结果表明在高于含氟组分熔点的温度下,退火工艺有利于含氟组分在膜表面富积,这为制备含氟量低、污染小的防水涂料提供了理论依据。

Park 等^[35,36]首先利用链转移剂(HOCH_2CHSH)制备端羟基的寡聚甲基丙烯酸甲酯,再和丙烯酰氯酰基化合成 PMMA 大单体。接着 PMMA 大单体与甲基丙烯酸全氟烷基乙酯(FMA)在以 V-50 和 NP-50 分别作为引发剂和乳化剂的条件下,制备了 PMMA 与 PFMA 的接枝共聚物,发现当 FMA 的含量(FMA/MMA, wt%)大于 0.01 时,PFMA-g-PMMA 与水的接触角大于 100° ,要比二者的无规共聚物平均高出 10° 左右,这是因为后者分子链中甲酯侧基阻碍了全氟基团在外层的堆积。

在水溶性的含氟聚合物稳定剂存在的条件下,将丙烯酸酯类单体和其它乙烯类单体进行乳液共聚也可得到全氟丙烯酸酯聚合物乳液^[37]。含有全氟烷基的(甲基)丙烯酸酯和不饱和羧酸共聚物,用三乙胺中和后,其产物曾被作为苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸等单体乳液聚合的乳化剂,从而合成含氟聚合物乳液。

多段乳液聚合也是制备具有核壳结构的全氟丙烯酸酯聚合物乳液的有效方法。Thomas^[22]等分别以高度交联的二乙烯苯均聚物以及轻度交联的二乙烯苯与丙烯酸丁酯的共聚物为核,以甲基丙烯酸全氟烷基酯与丙烯酸丁酯的共聚物为壳制得了稳定的核壳粒子结构。湖北大学的陈艳军等曾用种子乳液聚合的方法进行了核壳型全氟丙烯酸酯聚合物乳液的研究^[38]。

3 全氟丙烯酸酯聚合物乳液的应用

3.1 在纺织业上的应用

全氟丙烯酸酯聚合物或其共聚物涂敷于织物上后,聚合物被织物吸收在表面。成膜后,由于聚合物侧链的全氟基团向外定向排列,降低了织物表面能,从而使织物有优良的防水防油性能。这是全氟丙烯酸酯聚合物作为涂料的一个重要用途。Yamaguchi^[39]用丙烯酸 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 全氟烷基酯和甲基丙烯酸月桂酯共聚制得憎水憎油的水分散体,再将与含氟醇混合涂敷于羊毛织物、皮毛、皮革、纸等织物上,可使织物拒水拒油,含氟醇中含有($-\text{OCF}_2$)基团可使织物表面仍保持较好的柔软性。若将棉布用聚丙烯酸全氟丁酯乳液处理后,在 115°C 下烘干,再在 178°C 下焙烘 1.5min,棉布将有良好的防水、拒水、拒油性^[40]。沈一丁,李小瑞^[41]用 *N*-羟基乙基全氟辛酰胺丙烯酸酯和丙烯酸异辛酯、丙烯酸胺等烯类单体共聚,得到的乳液可应用于猪绒面服装革的防污处理,处理后的皮革防水、防油级别分别为 90 和 80。

3.2 在纤维上的应用

Ito 等^[42]以过硫酸盐作为引发剂,将含氟烷基丙烯酸酯和丙烯酸酯进行乳液共聚合,得到含氟聚合物乳液,用于尼龙纤维中,使其抗水斥油性能大幅度提高。Suzuki^[25]以含氟阳离子表面活性剂作为乳化剂,含氟烷基丙烯酸酯和丙烯酸酯共聚得到阳离子型含氟共聚物乳液,用来浸渍聚酯纤维,得到耐水耐油性能优良的纤维产品。

3.3 作为织物、皮革、纸张的整理剂

Greenwood 等^[43]在发明中采用含氟烷基(甲基)丙烯酸酯,5%~15%的(甲基)丙烯酸脂肪醇酯,10%~20%的氯乙烯、偏氯乙烯、苯乙烯或丙烯腈单体,以及 2%~3%的含羟基或氨基基团的(甲

基)丙烯酸单体的共聚物作为整理剂。他们发现乳液分散体虽使用较为方便,但需要相对较高的氟含量以保证其拒水、拒油效果,而且易造成被处理底材表面的固化。另外,乳液不够稳定,其耐贮藏性、耐热性、耐寒性以及和一般交联剂、催化剂、分散剂等混合互溶性都要求考虑,因此在产品的合成过程中,条件的控制较为苛刻。

3.4 在建筑、防污涂料方面的应用

水性含氟涂料既具有含氟材料优良的耐候、耐污、耐腐蚀等性能,又具有水性涂料环保、安全等性能,因而正日益引起世界各国的极大关注,是今后涂料工业发展的一个重要方向。水性含氟涂料主要是由氟代烯烃基本单体和至少一种含乙烯基醚酯共聚单体以及含羟基或羧基的亲水单体交联单体通过乳液聚合而成^[44,45]。同济大学王猛等^[46]讨论了不同共聚单体、乳化剂、引发剂、缓冲剂等的的作用及其对水性含氟涂料性能的影响。济南大学张书香^[47]合作研发的新型氟涂料耐久性可达20年以上,并具有突出的耐沾污性。

氟系涂覆材料还可用作化工设备、海上平台、大型船舶防护等极端恶劣环境中使用的最高技术涂料。紧密堆积、取向排列的全氟烷基形成的表面具有最低的表面能。暴露在外的基团的润湿性按下式递增: $\text{CF}_3 < \text{CF}_2 < \text{CH}_3 < \text{CH}_2$,为防止粘附物质,特别是海洋生物分泌物的扩散及其引起的涂层中分子链的重排导致的性能下降,分子的固化是必须的。Schmidt^[48]用(2-异丙基)-2-(噻唑啉)将含季铵阳离子的全氟丙烯酸酯聚合物交联,制得了一种 CF_3 基团在表面富集的涂层。

4 结束语

全氟丙烯酸酯聚合物乳液是环保产品,聚合物具有优异的耐候性、化学稳定性、非粘着性、憎水憎油性等性能,在环保意识日益提高的今天,可望在许多重要领域获得广泛应用。对于全氟丙烯酸酯聚合物乳液的合成与应用的研究国外已取得了长足的进步,而我国在这方面需要大力研究开发。

参考文献:

- [1] Schloffer, Scherer. British, 465520, 1937.
- [2] Plunkett R J. US, 2230654. 1941.
- [3] Yamauchi M, Hirono J, Kodama S. Surface Coatings International, 1996, 79(7): 312.
- [4] De Witte J, Piessens G, Dams R. Surface Coatings International, 1995, (2): 58.
- [5] Holloway J H. Surface Coatings International, 1995, (2): 50.
- [6] Kassis C M, Steehler J K. Macromolecules, 1996, 29(9): 3247.
- [7] 王维林. 有机氟工业, 1995(3): 22.
- [8] Shimizu T, Tanaka Y, Ohkawa M, et al. Macromolecules, 1996, 29(10): 3540.
- [9] Tsibouklis J, et al. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2000, 20: 91.
- [10] Tsibouklis J, et al. Biomaterials, 1999, 20: 1229.
- [11] Pullin R A, Nevell T G, Tsibouklis J, Materials letters, 1999, 39: 142.
- [12] Winter R, et al. J of Fluorine Chemistry, 2002, 115: 107.
- [13] Shimizu T, et al. Macromolecules, 1993, 26: 6694.
- [14] Guan Z, Desimone J M, Macromolecules, 1994, 27: 5527.
- [15] Desimone J M, Guan Z, Elaberd C S. Science, 1992, 257: 945.
- [16] Hochart F, et al. Polymer, 2000, 41: 3159.
- [17] 李颀, 郭建华, 李欣欣, 等. 高分子学报, 2002(2): 235.

- [18] 路国红,陈正国,程时远,等. 胶体与聚合物,2000,18(2);31.
- [19] 徐祖顺,陈中华,涂伟平,等. 功能高分子学报,2000.13(6);229.
- [20] 赵瑞年,路之康. 科学通报,1959,3;68.
- [21] Linemann R F, Malner T E, Brandsch R, et al. *Macromolecules*, 1999,32(6);1715.
- [22] Thomas R R, et al. *Macromolecules*, 2000,33,8828.
- [23] Guyot B, Boutevin B, Améduri B. *Macromol Chem Phys*;1996,197;937.
- [24] Shimokawa W,Fukazawa Y. JP,051753826. 1993.
- [25] Suzuki Y. JP,04164990,1992.
- [26] Yamaguchi K,Kinoshita H,Kobayashi N. JP,07247461,1995.
- [27] Robert A H. US,5442011,1994.
- [28] Yamaguchi, H, et al. JP,09296134,1997.
- [29] Shimokawa W,Fukazawa Y. JP,0517538,1993.
- [30] Chen S I, et al. *J Appl Polym Sci*,1997,63;903.
- [31] 邓宝祥,解如阜. 天津纺织工学院学报,1996,15(1);6
- [32] 程时远,陈艳军,王康丽. 高分子学报,2002,(5);560.
- [33] 李慧芳,任建纲,戴荣继,等. 精细化工,1995,12(5);21.
- [34] Linemann R, et al. *Polym Prepr (Am Chem Soc. Div Polym Chem)*,1996,37(2);952.
- [35] Park I-J, Lee S-B, Choi C-K. *Polymer*, 1997,38(10);2523.
- [36] Park I-J, Lee S-B, Choi C-K. *Macromolecules*, 1998,31;7555.
- [37] Aihara T. JP,63314202,1988.
- [38] Cheng S-Y,Chen Y-J, Chen Z-G. *J Appl Polym Sci*, 2002,83;1147.
- [39] Yamaguchi, K. JP, 9881873,1998.
- [40] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用. 北京:化学工业出版社,1997;568.
- [41] 沈一丁,李小瑞. 精细化工,1997,5;1.
- [42] ItO K,Kamata T. JP,0687548,1994.
- [43] Greenwood E J,Lore A L. US,4742140,1988.
- [44] 王永奇. 涂料工业,1999,12(1);8.
- [45] Meada K,Yamauchi T,Tsutsumi K. *Polymer Journal*, 1990,22(8);681.
- [46] 王猛,施宪法,王静芝. 有机氟工业,2002,2;3.
- [47] 中国化工网. <http://www.chemnet.com.cn>
- [48] Brady Jr R F,Bonafede S J, Schmidt D L. *Surface Coatings International*,1999,82(12);582.

Progress in Studies of Perfluoroacrylates Polymer Emulsions

YANG Ting-ting, WANG Shi-min, XU Zu-shun, CHENG Shi-yuan^{*}

(*School of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

Abstract: Perfluoroacrylates polymers exhibit high thermal stability, enhanced chemical resistance and low surface energy compared to their non-fluorinated analogs. In terms of performance and environmental issues, they have been used as water and oil resistant coating materials in the textile, leather and paper industry. They are also employed in surface modification and protection of stone, concrete, glass and other inorganic substrates, especially in the historical relic. This review covers of the pioneering works on the characteristics, synthesis and application of perfluoroacrylates polymer emulsions.

Key words: Perfluoroacrylates polymer; Emulsion polymerization; Synthesis; Application