

## 印花用含氟丙烯酸酯水性乳胶的制备与表征

曹 擎,董炎明\*

(厦门大学材料学院,福建 厦门 361005)

**摘要:** 丙烯酸酯水性乳胶用作印花涂料中的胶黏剂成分存在一些固有缺陷,采用加入含氟单体(甲基丙烯酸三氟乙酯)进行乳液共聚的方法改善其性能.通过四因素三水平正交试验设计,得出对其性能影响最大的因素为含氟单体和丙烯酸的投料量.针对这两个因素设计单一变量试验,得到一系列不同含氟单体和丙烯酸投料量的乳胶样品.使用红外谱图、接触角测试仪、紫外光老化试验箱等仪器对产品的耐水性耐候性进行表征.最终得到综合成本与性能的最佳配方,各项性能明显优于未进行加氟改性的纯丙烯酸酯乳胶.

**关键词:** 印花涂料;含氟丙烯酸酯;乳胶聚合

**中图分类号:** TQ 616.6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0438-0479(2012)02-0241-04

印花是将颜料应用于织物特定区域以获得想要花型的一种方法.涂料印花广泛应用丙烯酸酯水性乳胶.传统的丙烯酸酯涂料具有工艺简单、价格适中、成膜性能优异、化学稳定性好等优点,但是丙烯酸酯水性乳胶也存在一些固有缺陷,如耐水性耐洗性差、高温易发粘、手感不佳等<sup>[1-3]</sup>.含氟聚合物中氟原子紧密规整地排列在碳链周围,使聚合物表现出良好的表面性能,含氟丙烯酸酯类和丙烯酸酯类化合物的反应焓及  $Q-e$  值相近<sup>[4-5]</sup>而易于共聚.引入含氟单体后,乳胶聚合物的胶膜性能不仅保持了丙烯酸酯水性乳胶原有的优势,还有效提高了其疏水疏油、耐化学药品性、稳定性和光学、电学性能<sup>[6]</sup>.很多文献表明,合成的共聚物乳胶成膜的过程中含氟基团有较强的趋表能力,使其分布不均匀<sup>[7-8]</sup>,在表面达到临界值后,继续增加含氟单元的含量也不能提高膜表面的氟含量<sup>[9]</sup>.故研究用尽量少的价格昂贵的含氟单体而得到具有理想效果的共聚物显得非常重要.本文先采用正交试验法,初步探索各单体对丙烯酸酯水性乳胶性能的影响规律,然后对其中关键的单体进一步详细研究以得到最佳配比.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯腈(AN)、丙烯酸(AA)、衣康酸(TA)、甲基丙烯酸三氟

乙酯(TFEMA,简称FA)、过硫酸铵(APS),均为工业级.十二烷基磺酸钠(SDS)、烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10),均为化学纯.氨水为分析纯.

### 1.2 正交试验设计

设计  $L_9$  四因素三水平正交试验,如表 1 所示,探索不同含量的 FA、软硬单体和功能单体对水性乳胶性能的影响,共进行 9 次试验以初步评价单体配比对产物疏水性以及凝胶率和固含量的影响<sup>[10]</sup>.

表 1 正交试验水平设定表  
Tab. 1 Orthogonality conditions

水平	投料量/%			
	FA	BA	TA	AA
1	0	60	0.5	1.0
2	5	65	1.0	0.5
3	10	70	1.5	0

注:投料量均为质量分数,下同.

### 1.3 含氟丙烯酸酯水性乳胶合成

将水、乳化剂、各种单体按照设计好的比例依次加入四口烧瓶中,高速搅拌 1 h,制得单体乳液.在装有电动搅拌器、冷凝管、温度计和两个恒压漏斗的反应瓶中,加入一定量的水,水浴升温至 78 °C,再依次加入计量好的引发剂 APS 溶液和少许已制得的单体乳液.待出现蓝光后,将剩余的单体乳液和引发剂 APS 溶液在 2~3 h 内滴完,继续保温 1~2 h.降至室温后,加氨水调节乳胶 pH 值.最后用滤布过滤后可得到产物含氟丙烯酸酯水性乳胶(下文简称乳胶).

收稿日期:2011-07-21

\* 通信作者:ymdong@xmu.edu.cn

### 1.4 测试与表征

#### 1.4.1 乳胶合成的表征

1) 凝胶率的测定: 聚合反应结束后, 将乳胶用滤布过滤, 收集滤渣及附着在瓶壁、搅拌桨、玻璃棒上的固体凝聚物, 干燥后称量( $m_1$ ), 按式(1)计算其占理论聚合物总质量( $m_2$ )的百分数即凝胶率.

$$\text{凝胶率} = m_1/m_2 \times 100\% \quad (1)$$

2) 固含量的测定: 准确称取质量  $m_1$  的乳胶置于表面皿(质量  $m_0$ )中, 在鼓风干燥箱中于  $105\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥, 烘至透明恒量后取出, 称其质量为  $m_2$ . 则

$$\text{固含量} = (m_2 - m_0)/m_1 \times 100\% \quad (2)$$

3) 红外谱图分析: 将制得的乳胶均匀涂在载玻片上, 在烘箱中干燥成膜, 取其膜用傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力仪器公司)进行测试分析.

#### 1.4.2 乳胶膜性能表征

1) 乳胶成膜后表面接触角的测定: 以水为测试液体, 用接触角测量仪(德国克吕氏有限公司)测定乳胶膜的静态接触角, 取3次测试结果的平均值.

2) 乳胶膜的紫外老化时间测定: 将乳胶膜置于紫外光老化测试仪器中, 在  $45\text{ }^\circ\text{C}$  下用紫外光照射, 测定其耐候耐老化性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验的结果与分析

表2数据中, 由凝胶率和固含量的值可得知乳胶样品的合成是否完全彻底, 通常工业上要求凝胶率小于1%, 转化率高于75%. 9个样品凝胶率均小于0.35%,

且其固含量根据配方计算得到的对应转化率均较高. 接触角表征了乳胶成膜后的疏水性能, 是对乳胶最主要的表征手段, 接触角越大表明样品的疏水性越好. 表3列出正交试验中同一单体不同水平的样品的接触角平均值与极差  $R$ , 结果表明, 当 BA 和 TA 的投料量水平分别为3和1时其对应的接触角最大; 对接触角的影响最大的是 AA 的投料量, FA 的投料量反而影响最小; 但随着 FA 的增加, 接触角增大, 而且最大值  $108^\circ$  出现在 FA 投料量最大的时候. 这可能是因为本次正交试验设计中对于 FA 的投料量“水平”设置过低, 因此固定 BA 和 TA 的投料量分别为70%和0.5%, 并对 AA 和 FA 的投料量做进一步分析.

表3 正交结果分析

Tab.3 Results analysis of orthogonal experimen ( $^\circ$ )

分析项	接触角			
	FA	BA	TA	AA
$K_1$	78	80	95	76
$K_2$	79	72	76	98
$K_3$	85	89	70	67
$R$	7	17	25	31

注:  $K_i$  为各因素  $i$  水平结果的平均值,  $R$  为某一因素  $K$  最大值与最小值之差.

### 2.2 不同 FA 和 AA 投料量的分析

#### 2.2.1 乳胶合成表征

图1中5条图线依次为表4中10~14号样品的红外谱图.  $2\ 233\text{ cm}^{-1}$  处为腈基的吸收峰,  $1\ 734\text{ cm}^{-1}$

表2 正交试验结果

Tab.2 The results of the orthogonal experiment

样品	投料量水平				固含量/%	凝胶率/%	接触角/ $^\circ$
	FA	BA	TA	AA			
1	1	1	3	2	52.0	0.14	85
2	2	1	1	1	52.4	0.34	89
3	3	1	2	3	48.2	0.27	67
4	1	2	2	1	50.0	0.18	61
5	2	2	3	3	42.7	0.35	47
6	3	2	1	2	50.5	0.18	108
7	1	3	1	3	51.5	0.30	88
8	2	3	2	2	47.0	0.29	101
9	3	3	3	1	50.5	0.05	79

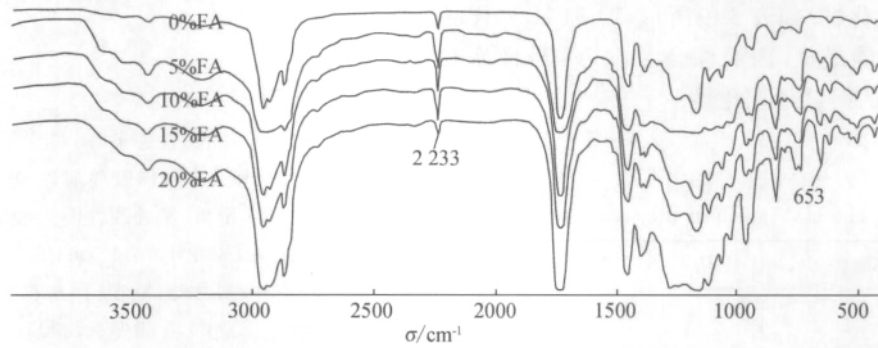


图 1 不同含氟单体含量样品的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of films with different FA's content

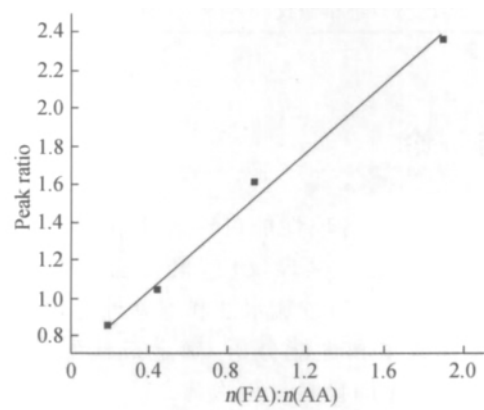
表 4 样品配方与编号  
Tab. 4 Formula and numbers

样品	投料量/%		接触角/(°)
	FA	AA	
10	0	0.5	76
11	5	0.5	88
12	10	0.5	97
13	15	0.5	104
14	20	0.5	105
15	15	0	87
16	15	0.2	84
17	15	0.7	74
18	15	1.0	68

处为酯和羧酸中的羰基的伸缩振动峰, 1 168, 1 119, 841  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—F 的伸缩振动吸收峰和摇摆振动吸收峰. 谱图在 1 620~1 680  $\text{cm}^{-1}$  之间无伸缩振动峰, 说明聚合物中无双键存在, 聚合反应完全. 在 1 100~1 400  $\text{cm}^{-1}$  处, 因为 C—O 和 C—F 的叠加, 看不出 5 条谱线的明显差别. 但是在指纹区 653  $\text{cm}^{-1}$  的位置可以明显看到, 不含氟的样品在此处无明显峰出现, 由上至下峰强逐渐增加. 为了能够更加准确地定量分析含氟峰的强度, 将 C—F 吸收峰的强度与腈基—CN 峰强度相比, 其比值对不同 FA 含量的样品中两者的物质的量比值作图, 得到图 2. 其变化趋势基本上呈线性关系, 说明含氟单体基本完全反应, 氟元素基本完全进入聚合物中.

### 2.2.2 样品性能表征

1) 稳定性. 将乳胶稀释到固含量为 3%, 放置 72 h, 所有样品都能保持稳定均匀. 10~18 号样品分别放入离心机中以 3 000 r/min 离心 20 min, 均未出现分层和破乳的现象. 取 5 mL 乳胶样品, 分别逐滴加

图 2 红外谱图中 C—F 单键(653  $\text{cm}^{-1}$ )与—CN (2 233  $\text{cm}^{-1}$ ) 键峰值比与投料摩尔比的关系Fig. 2 The relationship between the peak ratio of C—F(653  $\text{cm}^{-1}$ ) and —CN(2 233  $\text{cm}^{-1}$ ) in FTIR spectra and the mole amount

入质量分数为 1% 的盐酸溶液和 1% 的氢氧化钠溶液, 测定乳胶破乳时的 pH 值以表征酸碱稳定性, 结果发现所有样品在 pH 1~14 范围内稳定. 所有乳胶样品均能保持稳定性能 2 个月以上.

2) 疏水性. 比较表 4 中 10~14 号样品的接触角可知, 含氟单体很大程度增加了疏水性. 添加 FA 单体以后接触角均大于未添加 FA 单体的样品. 在 FA 单体投料量为 15% 之前, 接触角呈明显上升趋势, 超过 15% 之后趋于极限值, FA 单体投料量 20% 时没有再增加多少. 故在 AA 单体投料量为单一变量的试验中, 综合考虑成本价格固定 FA 的投料量为 15%. 比较表 4 中不同 AA 单体投料量对应的接触角, 总的变化趋势是减小的. 这是由于 AA 本身为亲水性单体, 随着其用量的增加对水的接触角减小. 但 AA 的引入会增加通过二价阳离子(如水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )对羧基的离子型交联, 减少了亲水性. 从而在 AA 投料量为 0.5% 时观察到接触角增大. 进一步加大 AA 的投料量时, 过多极性羧基的存在又使亲水性增加.

3) 耐紫外老化性. 如表 5 中所示, 13 和 16 号样品的耐紫外老化性能最优. 因而综合考虑, 13 号样品兼有疏水性和优良的耐紫外老化性.

表 5 样品耐紫外老化性能  
Fig. 5 The UV ageing of the samples

样品	试验现象	样品	试验现象
10	明显变黄, 开裂	15	微微变黄, 细小裂纹
11	局部变黄, 有裂纹	16	微微变黄, 有裂纹
12	局部变黄, 细小裂纹	13	未变黄, 无裂纹
13	未变黄, 无裂纹	17	变暗黄色, 开裂
14	微微变黄, 细小裂纹	18	变黄, 有裂纹

### 3 结 论

红外谱图与各项性能可以表明乳胶聚合反应完全, FA 有效参与了共聚反应, 聚合物中氟含量与投料量基本成正比. 通过疏水性和耐紫外老化性的测试结果, 综合成本和性能分析, 确定最佳配方中, FA, AA, BA 和 TA 的投料量依次为 15%, 0.5%, 70% 和 0.5%. 其成品相对于原无氟配方, 明显提高了疏水性能和耐候性.

致谢: 感谢德彩化工有限公司和兰天宇、杨柳林对本实验

的支持和协助.

### 参考文献:

[1] 谢瑾, 陈沛智, 鲁德平. 阳/非离子乳化剂制备氟改性丙烯酸酯乳胶[J]. 中国胶黏剂, 2008, 17(3): 9-12.

[2] 徐芸莉, 倪勇. 氟硅改性丙烯酸酯外墙涂料的研制[J]. 浙江化工, 2004, 35(1): 9-10.

[3] 陈华林, 刘白玲, 罗荣. 丙烯酸酯乳胶聚合的最新进展及改性(续)[J]. 西部皮革, 2007, 29(4): 22.

[4] 段力民, 吴雄虎, 史红月. 含氟丙烯酸酯涂饰剂的合成[J]. 中国皮革, 2010, 39(21): 35-37.

[5] Morita M, Ogisu H, Kubo M. Surface properties of perfluoroalkyl ethyl acrylate/*n*-alkyl acrylate copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73(9): 1741-1749.

[6] 程时远, 陈艳军, 王康丽. 含氟丙烯酸酯三元共聚物乳胶的研究[J]. 高分子学报, 2002(5): 560-565.

[7] Dreher W R, Singh A, Urban M W. Effect of perfluoroalkyl chain length on synthesis and film formation of fluorine-containing colloidal dispersions [J]. Macromolecules, 2005(38): 4666-4672.

[8] 张庆华, 詹晓力, 陈丰秋. 氟代丙烯酸酯三元共聚物细乳胶的合成与表征[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(3): 575-579.

[9] 陈广美, 陈萍, 曹阳, 等. 含氟丙烯酸酯共聚物乳液的结构与性能[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2008, 31(8): 1263-1266.

## Synthesis and Charaterization of Fluorinated Polyacrylate Emulsion

CAO Qing, DONG Yan-ming\*

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Inherent defect was found in the adhesive composition of coat printing for textile which was made from water-based acrylic emulsion. Trifluoromethyl methacrylate (FA) was added as copolymerization monomer in order to improve its properties. The most important factors which were obtained by beforehand  $L_9$  orthogonal designed experiment were the amount of FA and acrylic acid (AA). Single variable experiments were designed according to the result, and a series of emulsion with different amount of FA and AA were synthesized. The waterproof as well as weather resistance of the copolymer films was intended to be improved. The samples were characterized with Fourier transform infrared spectrum, the contact angle machine and the UV ageing etc. Finally, taking the property and cost into account, the optimal formula which is with more excellent performance obviously compare to those without fluoride modified is obtained.

**Key words:** coat printing; fluorinated acrylate; emulsion copolymerization