

学校编码: 10384
学号: 20720081150566

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

含氟丙烯酸酯共聚物乳胶的研究

Study on the Fluorinated Acrylate Copolymer Latex

黄永毅

指导教师姓名: 林国良 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2011 年 月

论文答辩时间: 2011 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

Study on the Fluorinated Acrylate Copolymer Latex



A Thesis Presented for Master of Science

at Xiamen University

by

Huang Yongyi

Advisor: Assi. Prof. Lin Guoliang

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen, 361005

2011

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名) :

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。 ）

声明人（签名）：

年 月 日

含氟丙烯酸酯共聚物乳胶的研究

摘要

含氟丙烯酸酯共聚物由于具有独特的长链氟烷基结构,从而具有极低的表面自由能,能赋予基材良好的憎水憎油性,广泛用于织物及皮革整理剂等领域。相对于高污染和高安全隐患的溶液聚合,含氟丙烯酸酯的乳液聚合成为了研究的热点。但是,由于含氟丙烯酸酯单体在水中的溶解度较低且与一般的乳化剂相容性不好,使用普通乳液聚合的方法制备稳定且高性能的含氟丙烯酸酯乳胶遇到了困难。现在,文献报道一般通过加入适量的有机试剂或者含氟乳化剂来制备稳定且高性能的含氟丙烯酸酯乳胶。但是,这样不仅提高了成本,也对环境造成了一定的污染。

本文以十二烷基磺酸钠和十三异构醇聚氧乙烯(5)醚为复合乳化剂,采用微乳液聚合的方法,制备了丙烯酸全氟烷基乙基酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯共聚物乳胶。采用核磁共振($^1\text{H NMR}$),红外光谱(FTIR),动态激光粒度分析(DLPS)差热量热分析(DSC),热失重分析(TGA),偏光显微分析(PLM)和X射线衍射(XRD)等方法对含氟丙烯酸酯共聚物乳胶的结构进行表征,探讨反应条件对乳胶的稳定性影响,共聚物结构对乳胶膜性能的影响。实验结果表明,微乳液聚合含氟丙烯酸酯的最佳条件是,复合乳化剂用量在2-3%,反应温度控制在75-80 $^{\circ}\text{C}$ 。乳胶平均粒径为32纳米到66纳米,乳胶膜对水接触角最高可达108 $^{\circ}$ 。含氟单体的用量和种类对乳胶的稳定性和胶膜的性能都有影响。丙烯酸全氟己基乙基酯和丙烯酸全氟辛基乙基酯可以形成较稳定的胶乳。当含氟单体的含量在12%到20%时,乳胶膜对水的接触角在96 $^{\circ}$ 到106 $^{\circ}$,具有较好的憎水性能。并且热处理温度对乳胶膜的憎水性能和结晶性能都有影响。

分别将 γ - (甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和四甲基四乙基环四硅氧烷两种功能单体加入乳液体系中,制得了含氟硅共聚物乳胶。探讨了含氟丙烯酸酯接入含硅单体对乳胶稳定性及胶膜性能的影响。实验结果表明,由于含硅单体的加入,乳胶膜的耐溶剂能力和共聚物结晶区的数量都有一定程度的提高。但是,

随着含硅单体用量的增加,聚合时的凝胶率上升,乳胶的储存稳定性也随之下降。含硅单体用量不宜超过 3%。

采用丙烯酸全氟辛基乙基酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯作为单体,以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为功能单体,制得了阳离子型含氟丙烯酸酯共聚物乳胶。探讨采用可聚合型阳离子乳化体系对乳胶稳定性及胶膜性能的影响。实验结果表明,由于 DMC 的加入,乳胶膜的耐热性能和憎水能力都得到了一定程度的提高。当预聚物和十三异构醇聚氧乙烯(5)醚用量提高,乳液聚合稳定性提高,乳胶的憎水性能先升高后降低。当含氟单体量提高时,乳胶膜的憎水性能提高,乳液聚合的稳定性降低。

关键词: 丙烯酸全氟烷基乙基酯; 乳液聚合; 憎水 ; 有机硅; 可聚合阳离子乳化剂

Study on the Fluorinated Acrylate Copolymer Latex

ABSTRACT

In recent years, polyacrylate modified by introducing fluorine-containing groups into the polymer chain has attracted the increasing attention of many investigators. The fluorinated acrylate copolymer prepared by emulsion polymerization has become a hot spot for the environmental protection. However, due to the low solubility of the fluoroalkyl acrylate, it was difficult to use the normal emulsion polymerization to prepare the fluoroalkyl acrylate copolymer. Nowadays, the organic solvent or the fluorinated emulsifier was often used in the literature, which not only increased the cost but also caused the contamination of the environment.

In this thesis, the fluoroalkyl acrylate copolymer was prepared by semi-continuing microemulsion polymerization using sodium dodecyl sulfonate and isotridecyl alcohol polyoxyethylene ether as emulsifier. $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, DLPS, DSC, TGA, PLM and XRD were used to characterize the structures and the performances of the copolymer. The results suggest that the copolymer film exhibits excellent water resistance and small particle size. Besides, the polymerization has good stability when the emulsifier content is in 2% to 3% and the polymerization is in 75°C to 80°C . Simultaneously, the content and the types of fluorinated monomer can affect the stability and water resistance of the copolymer latex. Besides, annealing temperature can affect the stability and the crystal properties of the copolymer.

The acrylate copolymer containing fluorine-silicon was also prepared by sodium dodecyl sulfonate and isotridecyl alcohol polyoxyethylene ether as emulsifier. The results suggest that the silicon monomer can improve the solvent resistant capacity of latex film, increase the number of crystallization field and affect the stability and

water resistance of the copolymer latex.

The cationic acrylate copolymer containing fluorine was prepared by methacryl oxyethyl trimethyl ammonium chloride. The results suggest that DMC can force fluorinated chains to the surface more effectively, improve the thermal properties of the latex and affect the stability and water resistance of the copolymer latex.

Key words: Fluoroalkyl Acrylate; Emulsion Polymerization; Hydrophobic; Organosilicon; Reactive Cationic Emulsifier

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

中文摘要	III
英文摘要	III
第一章 绪论	1
1.1 乳液聚合技术的新发展	1
1.1.1 无皂乳液聚合	1
1.1.2 种子乳液聚合和核壳结构乳胶的制备	3
1.1.3 微乳液聚合	4
1.2 含氟聚合物的研究概括	5
1.2.1 含氟丙烯酸酯单体及其合成	5
1.2.2 含氟丙烯酸酯聚合物的合成	6
1.2.3 含氟丙烯酸酯聚合物的结构和性能	6
1.3 含氟聚合物乳胶	8
1.3.1 含氟丙烯酸酯乳胶的制备	8
1.3.2 含氟丙烯酸酯共聚物乳胶的应用	9
1.3.3 含氟丙烯酸酯共聚物乳胶的研究进展	10
1.4 本课题的研究背景、内容及本文的主要创新点	12
1.4.1 研究背景	12
1.4.2 本文的主要内容	12
1.4.3 本文的主要创新点	12
参 考 文 献	14
第二章 微乳液聚合制备含氟丙烯酸酯共聚物乳胶	23
2.1 实验	23
2.1.1 主要实验试剂及仪器	23
2.1.2 微乳液聚合	24
2.1.3 测试	25
2.2 实验结果与讨论	26
2.2.1 聚合物乳胶的组成与结构表征	26
2.2.2 聚合条件对乳胶性能的影响	29
2.2.3 含氟单体对乳胶性能的影响	32
2.2.4 热处理温度对乳胶性能的影响	35
2.3 本章小结	37

参考 文献	39
第三章 有机硅改性含氟丙烯酸酯共聚物乳胶	40
3.1 实验	40
3.1.1 材料及主要仪器	40
3.1.2 乳液聚合	41
3.1.3 测试	42
3.2 实验结果与讨论	42
3.2.1 聚合物乳胶粒的组成与结构表征	42
3.2.2 乳胶性能的讨论	48
3.3 本章小结	51
参考 文献	53
第四章 可聚合阳离子乳化体系制备含氟丙烯酸酯共聚物乳 胶	54
4.1 实验	55
4.1.1 主要实验试剂及仪器	55
4.1.2 乳液聚合	55
4.1.3 测试	55
4.2 结果与讨论	56
4.2.1 聚合物乳胶组成与结构的表征	56
4.2.2 乳液聚合条件对乳胶性能的影响	60
4.2.3 含氟单体用量对乳胶的影响	62
4.3 本章小结	63
参考 文献	64
全文总结	65
附录	67
致谢	68

Table of Content

Abstract in Chinese	III
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Development of Emulsion Polymerization	1
1.1.1 Soap-free Emulsion Polymerization	1
1.1.2 Seeded Emulsion Polymerization and Preparation of Core-shell Latex	3
1.1.3 Microemulsion Polymerization.....	4
1.2 Research Summary of Fluoropolymer	5
1.2.1 Synthesis of Fluorine-containing Acrylate Monomer.....	5
1.2.2 Synthesis of Fluorinated Acrylate Polymer	6
1.2.3 Structure and Properties of Fluorinated Acrylate Polymer	6
1.3 Fluoropolymer Latex	8
1.3.1 Preparation of Fluoropolymer Latex.....	8
1.3.2 Applications of Fluoropolymer Latex	9
1.3.3 Research of Fluoropolymer Latex	10
1.4 Background ,Content and Innovation	12
1.4.1 Background.....	12
1.4.2 Content.....	12
1.4.3 Innovation	12
References	14
Chapter 2 The Fluoroalkyl Acrylate Copolymer Latex By Micro-emulsion Polymerization	23
2.1 Experiment	23
2.1.1 Material and Instrument.....	23
2.1.2 Micro-emulsion Polymerization	24
2.1.3 Measurement.....	25
2.2 Results and Discussions	26
2.2.1 Characterization of Composition and Structure	26
2.2.2 Polymerization Conditions On Properties of Latex	29
2.2.3 Fluoromononer On Properties of Latex	32
2.2.4 Annealing Temperature On Properties of Latex	35
2.3 Conclusions	37

References	39
Chapter 3 The Fluoroalky Acrylate Copolymer Latex	
Modified by organosilicon.....	40
3.1 Experiment	40
3.1.1 Material and Instrument	40
3.1.2 Emulsion Polymerization.....	41
3.1.3 Measurement.....	42
3.2 Results and Discussions	42
3.2.1 Characterization of Composition and Stucture	42
3.2.2 Properties of Latex	48
3.3 Conclusions.....	51
References	53
Chapter 4 The Fluoroalkyl Acrylate Copolymer latex	
Prepered by Reactive Cationic Emulsion System.....	54
4.1 Experiment	55
4.1.1 Material and Instrument.....	55
4.1.2 Emulsion Polymerization.....	55
4.1.3 Measurement.....	55
4.2 Results and Discussions	56
4.2.1 Charaterization of Composition and Stucture.....	56
4.2.2 Polymerization Conditions On properties of Latex	60
4.2.3 Fluoromononer Content On properties of Latex.....	62
4.3 Conclusions.....	63
References	64
Conclusions	65
Appendix	67
Acknowledgements	68

第一章 绪论

1.1 乳液聚合技术的新发展^[1-4]

乳液聚合体系通常由单体、水、乳化剂及溶于水的引发剂组成，具有如下特点：聚合速度快，聚合分子量高；可以利用各种单体进行聚合及其共聚合，有利于乳液聚合物的改性；以水为反应介质，粘度小，反应热易导出，成本低，不污染环境等。

从人们开始对乳液聚合研究到现在已有一百多年。一般公认最早的见于文献的是德国 Bayer 公司的 H.Hofman 始于 1909 年的工作，他在一篇专利^[5]中公布了关于烯类单体以水乳液形式进行聚合的研究成果，这是乳液聚合的萌芽。二十世纪三十年代初这一方法已见诸工业生产。经过数十年的发展，人们对乳液聚合理论及技术的研究开发都在不断地取得进步。特别在现在高度发达的商业社会，许多商品聚合物如合成橡胶、合成树脂涂料、粘合剂、絮凝剂、抗冲击材料等的需求量越来越大，方便可行的乳液聚合技术已经成为生产它们的主要方法之一^[6,7]。

乳液聚合技术最重要的特征为分隔效应，即聚合增长中心被分隔在为数众多的聚合场所内，这一特征也使乳液聚合具有聚合速率高及产物分子量高等优点，同时还使生产工艺乃至产品结构及性能易于控制和调整。

目前，通过分子设计、粒径及其单分散性与粒子相形态和形状的调控技术，以及粒子表面的官能化技术等手段，开发高性能、高附加值的乳液聚合新产品。随着生产的发展和理论研究的深入，已出现了许多新的乳液聚合技术，如无皂乳液聚合、种子乳液聚合和微乳液聚合等。

1.1.1 无皂乳液聚合^[8]

无皂乳液聚合是指不采用或者少采用传统低分子乳化剂的乳液聚合。由于体系中不含或含很少乳化剂，无胶束存在，人们就提出多种无皂乳液聚合的成核机理：

(1) 水相中增长的低聚物自由基超过临界成核链长，然后沉淀析出形成粒子的均相成核机理；

(2) 先均相成核生成母体粒子，然后凝聚成核生成乳胶粒的母体粒子凝聚成核机理；

(3) 达到一定尺寸和浓度的具有表面活性的自由基胶束化而成核的胶束成核机理。

无皂乳液聚合体系中，聚合物颗粒的稳定是由自身聚合物链中的功能性基团的取向作用来达到，属于化学键稳定，因此胶乳的稳定性更好。通常有以下几种途径：

(1) 利用聚合链末端的亲水性引发剂碎片。在无皂乳液聚合体系中，乳胶粒主要通过结合在聚合物链末端上的离子基团、亲水基团等而得以稳定的，所以增加无皂乳液稳定性的方法，最基本的是由离子型引发剂(如偶氮二异铵盐酸盐^[9])引发聚合，引发剂碎片及其他在聚合过程引入的亲水基分布在粒子表面而使粒子稳定。

(2) 在乳胶粒表面引入活性物质。在乳化剂表面引入活性物质，从而降低油(乳胶粒)和水(介质)两相之间界面张力。表面活性物质的分子尺寸因体系而异，相对分子量从100-10000不等，对提高乳液的稳定性具有重要作用(特别是稀释稳定性)。传统的乳液聚合中所采用的乳化剂在聚合物乳液的制备和存放过程中起到保护乳胶粒的稳定作用，从而得到稳定的乳液。但是这些乳化剂是通过物理吸附结合在乳胶粒表面，并以游离方式残留在产品中，影响产品的某些应用性能；为解决这个问题，人们常采用具有表面活性的单体共聚或采用具有表面活性的引发剂，使表面活性的单体共聚或采用具有表面活性的引发剂，使表面活性物质通过化学键结合在聚合物离子上，从而达到提高聚合物乳液的稳定性的目的。

(3) 提高乳胶粒表面的电荷密度。在无皂乳液聚合体系中，乳胶粒表面上以离子形式存在的基团，在乳胶粒表面形式存在的基团，在乳胶粒表面形成一个电荷层。该电荷层的周围吸附一层反电荷，从而在乳胶粒子周围形成双电子层结构。乳胶粒表面的电荷，使乳胶粒之间由于静电斥力而难以接近，阻止其聚结，从而保持了聚合物乳胶的稳定性。

乳胶粒表面的离子基团可以通过采用离子型引发剂或离子型共聚单体来引入。引发剂离子碎片结合在聚合物链末端并分布在粒子表面来给乳胶粒提供稳定性。常用的引发剂用阴离子型引发剂、阳离子型引发剂；采用离子型共聚单体可以引入强亲水性离子基团。目前常用的离子单体有苯乙烯磺酸钠、甲基烯丙基磺酸钠等。

(4) 在乳胶粒表面引入亲水性物质。增加乳胶粒表面亲水性，可以使粒子表面与水相界面的互相作用增强，粒子表面能下降，粒子的稳定性提高，从而提高产物的稳定性和固含量，同时还可以提高聚合速率。Chen 等^[10]将亲水性共聚单体甲基丙烯酸羟乙酯与苯乙烯进行无皂乳液聚合，使无皂胶乳的稳定性大大提高。

(5) 调整聚合物的反应的分散介质。在体系中加入一种既和水又和单体无限互溶，但又不溶解聚合物的有机溶剂（如甲醇、乙醇、丙酮等），可以增大单体在分散相中的溶解度，提高引发剂在引发反应中的消耗量，使所形成的乳胶粒表面具有更多的离子基团。这既能提高乳液的稳定性，又有利于提高聚合速率和固含量。Ou 等人^[11]在 $\text{St}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}$ 体系中加入非极性溶剂(如异丁酸甲酯)或极性溶剂(如丙三醇、丙酮)，发现有机溶剂使聚合速率增大且极性溶剂的加入可使乳胶粒变小。

(6) 选择适当的无皂乳液工艺。采用适当的聚合技术和聚合条件，它能使单体或基团在乳胶粒表面的分布提高，从而提高乳液的稳定性。如采用半连续法^[12]加入共聚单体，可保证其均匀地分布在乳胶粒表面，提高其在表面的分布密度，从而提高乳液的稳定性。还可采用种子聚合技术^[13]、两步聚合^[14]及适当提高聚合温度、搅拌速率等措施，这些方法均可提高无皂乳液的稳定性。由于离子型共聚单体的强亲水性，在无皂聚合中往往生成水溶性聚电解质，并可能影响乳液的稳定性及乳胶粒直径的单分散性。

1.1.2 种子乳液聚合和核壳结构乳胶的制备

种子乳液聚合是指在已生成的聚合物乳胶粒的存在下，将单体加入到该体系中进行聚合的方法。尽管种子乳液聚合技术是传统技术，但目前发展动向是，采用种子乳液聚合法制得粒径较大的单分散颗粒和异向结构粒子，即核壳型乳胶粒聚合物。

核壳型复合聚合物乳胶，是指乳胶粒内部和外层分别由不同聚合物组成的复合聚合物分散体系。在多组分原料体系中，总体配比完全相同情况下，因为组分性质的差异，采用种子乳液聚合方法，控制不同的加料顺序与条件，可以得到结构与形状不同的核壳乳胶粒子。

利用种子乳液聚合法可以制备形态结构各异的多相聚合物颗粒，这类聚合物在抗震阻尼和作为热塑性弹性体、高抗冲塑料添加剂等方面有着广阔的应用前景。Romaine^[15]等以天然胶乳为种子乳液，以苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为第二单体，用多步种子乳液聚合法制备了核壳结构乳液。

1.1.3 微乳液聚合

传统的乳液聚合得到的乳胶粒径在 0.1 到 1 微米，是热力学不稳定体系，在贮存、加工和稀释过程中易发生分相和絮凝。近年来发展的微乳液聚合，聚合机理不同于乳液聚合，可制备高度热力学稳定的聚合物乳胶，可广泛应用于催化及生物医药等领域。

微乳液分散体系由两种不相溶液体组成的，是各向同性、光学透明或半透明的热力学稳定体系。乳化剂一般采用皂类或者非离子两亲表面活性剂和长链醇组成的复合乳化体系，分散相液滴的直径为 0.01 至 0.08 微米，由复杂乳化剂的混合物以液体凝聚态的形式保护。由于该体系中单体液滴尺寸很小，基本上接近于传统乳液聚合中增溶胶束大小，也称为超微乳液液滴，因此它可以成为引发聚合的场所。不论用水溶性引发剂还是油溶性引发剂，分散相和连续相中的单体都可以聚合。微乳液体系为亲水性和亲油性单体提供了独特的聚合介质，利用这些反应环境，可以制备微观结构可以控制的聚合物，非常小的单分散聚合物乳胶粒。

近年来，人们试图通过改进聚合工艺^[16-18]和寻找合成新的高效乳化剂^[19、20]来改善微乳液聚合方法。Ming W. H.等^[21]提出了一种改进的微乳液聚合方法，使用阴离子乳化剂十二烷基硫酸钠和助表面活性剂 1-戊醇成功地制备了低乳化剂浓度质量分数 1%-2%，固体质量分数为 15%-35%，尺寸为 15 到 50 纳米的聚合物微乳胶。吴跃焕^[22]等采用半连续滴加预乳液的微乳液聚合法，制备出固含量 40%，粒径最低可到达 20.3 纳米的丙烯酸酯微乳胶。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库