

# 含氟表面活性剂对纯丙乳液制备及性状表征的影响

毛淑才<sup>1</sup>, 瞿金清<sup>2</sup>, 陈焕钦<sup>2</sup>

(1. 仲恺农业技术学院 化学化工系 广州 510225; 2. 华南理工大学 化工研究所 广州 510640)

摘要: 利用含氟表面活性剂的特殊性能, 采用含氟表面活性剂与非离子表面活性剂复配体系作为乳化剂制备纯丙乳液, 讨论了含氟表面活性剂的选择情况, 对得到的纯丙乳液进行了傅立叶红外光谱、透射电镜、差热扫描、流变性和成膜性的表征分析, 测试了纯丙乳液的基本性能。结果表明此种纯丙乳液适用于外墙涂料配制, 性能优良。

关键词: 含氟表面活性剂; 丙烯酸乳液; 流变性; 成膜性

中图分类号: TU56\*1.61 文献标识码: A 文章编号: 1004-1672(2006)03-0008-03

EffectsofFluoro-SurfactantonPreparationandCharacterizationof(Meth)acrylateEmulsion/MaoShu-caietal// ZhongkaiAgrotechnicalCollege

Abstract: (Meth)acrylateemulsionwaspreparedbyemulsionpolymerizationprocesswithfluoro-surfactantandnonionic surfactant compounded. Selection of fluoro-surfactant was discussed. FTIR, TEM, DSC were used to characterize rheologic and film-forming properties of the emulsion obtained. Tests on basic properties of the emulsion showed that this emulsion with good properties was suitable for preparation of exterior wall coatings.

Key Words: fluoro-surfactant; acrylate emulsion; rheologic property; film-forming property

聚丙烯酸(酯)类乳液常用于涂料和胶粘剂的配制, 它容易成膜, 具有较好的强度、光学性能和透明度等优点。其缺点则是硬度、耐磨性、抗划伤性欠佳, 并且容易出现低温变脆、高温变黏的现象。本研究采用含氟表面活性剂与 OP-10 复配作为乳化体系制备纯丙乳液, 利用含氟表面活性剂独特的“三高两憎”性能, 即高表面活性、高耐热稳定性、高化学稳定性、憎水性和憎油性, 期望对合成乳液的性能有所改善。选用了多种测试技术对乳液进行了研究, 并考察了成膜情况。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

(甲基)丙烯酸(酯)类单体, 上海高桥化工厂; 引发剂过硫酸铵, 上海爱建试剂厂; 缓冲试剂碳酸氢钠, 天津市北联精细化学品开发有限公司; 阴离子型含氟乳化剂, 外资公司; 非离子型乳化剂 OP-10, 天津助剂厂。

### 1.2 纯丙乳液的制备

将一定量的去离子水倒入四颈烧瓶, 加入缓冲试剂碳酸氢钠、含氟乳化剂以及 OP-10 后搅拌溶解均匀, 加入丙烯酸酯单体总量的 1/5~1/4, 边搅拌边升温至 78℃, 加入部分引发剂反应 20 min, 再将剩余的引发剂和单体在约 4 h 的时间内滴入反应体系。单体滴完后, 保温反应 20 min, 再升温到 90℃ 反应

1 h, 降温。用氨水调节 pH 值在 7~8 之间, 得到透明带蓝相乳液产品。

### 1.3 分析测试

红外光谱分析采用 Perkin-Elmer Spectrum-2000 型傅立叶变换红外光谱仪进行; 透射电镜采用透射电镜 FEI TECNAI 12X 进行测试; 玻璃化转变温度由德国 NETZCH 公司出品的 DSC204C 差热扫描量热分析仪测定; 流变性分析在室温下进行, 由德国 THERMO HAAKE 公司出品的流变仪测定; 成膜分析由本原纳米仪器公司生产的 CSPM-2003 型扫描探针显微镜测试, 实验采用轻敲模式。

## 2 结果与讨论

### 2.1 含氟乳化剂的选择

实验选用了三种不同的含氟乳化剂(FC-80/PFOA/FS)和 OP-10 进行复配, 所选用含氟乳化剂与 OP-10 的复配体系在其它适当反应条件配合下都可以使反应稳定进行。其中, 全氟辛基磺酸钾 FC-80 为常温难溶于水的白色固体粉末, 需要加热搅拌使其溶解以后才可以进行随后的操作。溶解搅拌过程中会产生大量泡沫, 给以后的实验操作及现象观察都带来不便。PFOA 是全氟辛酸与氨水反应后得到的全氟辛酸铵, 这个反应过程增加了实验的繁琐及每次实验时计量的不确定误差, 加入后搅拌也会产生一些泡沫, 妨碍观察实验现象。另外, 全氟辛酸

具有特殊的刺激气味,且被认为具有致癌作用,这些都是最终淘汰全氟辛酸铵的原因。FS是某外资公司产品,是一种棕黄色液体,加入体系后泡沫较少且细腻,稍加搅拌就与OP-10一起溶解于水成为均一体系,应用方便。综合考虑价格、毒性和应用的方便性,FS是一个合适的含氟乳化剂。

### 2.2 红外图谱分析

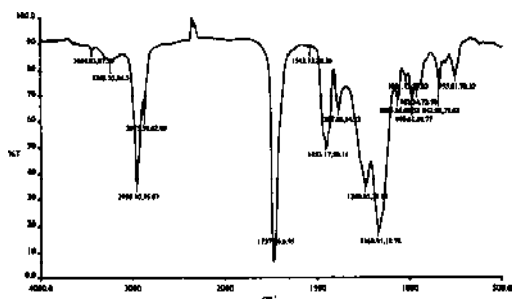


图1 纯丙乳液的FTIR图谱

图1为用含氟表面活性剂作乳化剂制备的纯丙乳液的FTIR图谱。其中,3444 cm⁻¹处为典型的羟基吸收峰,1737 cm⁻¹处吸收峰是丙烯酸酯中C=O键的酯羧基伸缩振动特征峰,1240 cm⁻¹和1168 cm⁻¹吸收峰是由甲基丙烯酸甲酯聚合物中C—O—C的对称伸缩振动引起的,2958 cm⁻¹、2875 cm⁻¹则是甲基、亚甲基的伸缩振动特征吸收峰,990 cm⁻¹、963 cm⁻¹是丙烯酸丁酯聚合物的特征峰,1453 cm⁻¹、3245 cm⁻¹是由丙烯酸聚合物的—COO、—COOH的振动产生的。可以看出此谱与用其它可反应型阴离子乳化剂DF-2制备的纯丙乳液图谱<sup>[1]</sup>十分吻合。

### 2.3 透射电镜图谱分析

做透射电镜前对样品进行染色处理,用铜网浸沾去离子水稀释后样品,然后用四氧化锇对铜网进行薰染,再作TEM观察,照片如图2所示。图下标明放大倍数,所得纯丙乳液的乳胶粒基本为球形,大小处于90~120 nm之间。

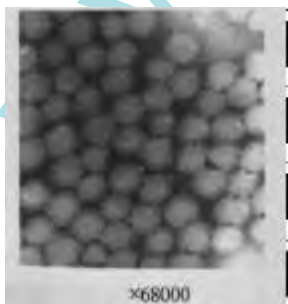


图2 纯丙乳液的射电镜图谱

### 2.4 乳液的玻璃化转变温度

乳液聚合物的玻璃化温度数值T<sub>g</sub>由FOX公式设计 实验用差热扫描仪进行了玻璃化温度的测定,

结果如图3所示。所得纯丙乳液的玻璃化转变温度为19.7,适用于外墙涂料的配制。

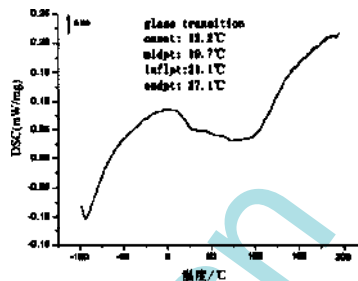


图3 DSC法测定纯丙乳液的T<sub>g</sub>

### 2.5 乳液的流变性

涂料以及用于涂料配制乳液的流变性是一个备受关心的问题。乳胶漆的流变性质可以简单描述为乳胶漆在不同状态下的黏度变化,黏度变化一方面表明乳胶漆抗拒流动的能力大小,更多则对生产和施工过程的操作与效果产生直接影响。乳液是涂料配制的一个基本组分,它的流变性影响到涂料的配制与施工条件的选择,因而对乳液的流变性进行研究也具有重要意义。测得乳液的流变数据,如图4所示。图中横坐标是剪切速率(1/s),左侧纵坐标是黏度(Pa·s) 右侧纵坐标是剪切应力(Pa) 空心方块数据对应黏度,实心圆点数据对应剪切应力。

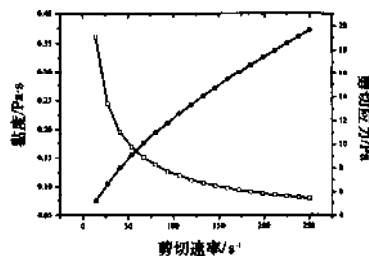


图4 纯丙乳液的黏度、剪切应力与剪切速率的关系

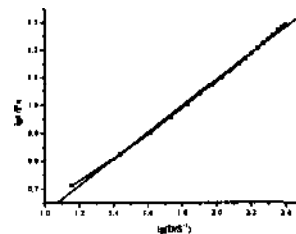


图5 剪切速度与剪切应力的对数关系

从乳液室温流变性数据可以明显看到所得纯丙乳液符合假塑性流体的特征,黏度随剪切速率增加而减小,剪切应力随剪切速率增加而增加,适用于水性涂料的配制。将纯丙乳液的剪切应力和剪切速率进行对数运算,得到图5。即可用幂律公式(lgτ = lgK + nlgγ̇)对图中的曲线进行拟合 通过截距和斜率求得本征黏度K和流动指数n分别为1.3807和0.4767,曲线拟合的回归系数为0.9989,远大于

0.95,说明实验数据拟合效果较好。

## 2.6 乳液的成膜性

扫描探针显微镜(常用原子力显微镜AFM)是国外科研工作者常用的观察涂膜的工具之一。一般将适当浓度的乳液涂于云母片上,成膜之后不需特殊处理即可用扫描探针显微镜进行观察<sup>[2]</sup>,十分方便。本研究用扫描探针显微镜对所制备的纯丙乳液的成膜过程进行了跟踪,为了清楚地观察乳液颗粒的融合过程,乳液被适当稀释。图6跟踪了制备的纯丙乳液成膜过程的变化情况,用肉眼观察室温涂刷5小时后的样板,可以看到乳液已经成膜,但从扫描探针显微镜的扫描图中却仍然可以清楚地看到一个球形的乳胶粒,大小一致,排列整齐,虽然已经紧密排列,但尚未变形融合,这与透射电镜照片相

一致。100小时以后再观察,已经发生了显著的变化,此时已不能辨认出单个乳胶粒,所有乳胶粒已经连接为一个整体,未出现细缝和其它毛病,具有很好的成膜表现。

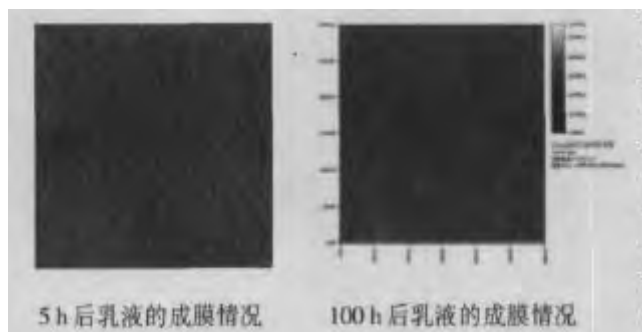


图6 扫描探针显微镜图片跟踪纯丙乳液成膜情况

## 2.7 基本性能指标(见表1)

表1 乳液和涂膜的基本性能

性能	指标范围	检测方法
收率/%	~94	实际固含量与理论固含量的比值作为近似反应
固含量/%	45	乳液在120℃下烘箱中干燥后剩余物重量与试样重量的比值
黏度/mPa·s	~250	Brookfield RVDL-II+旋转黏度计, 室温
机械稳定性	通过	乳液在离心机上以4000 r/min的速度离心分离, 10 min后观察是否出现凝胶、漂油、聚结、分层的现象
冻融稳定性	通过	乳液在-10℃的冰箱中连续放置16 h, 常温融化8 h, 观察过程中有无漂油、分层和聚结现象, 共做5个循环
Ca <sup>2+</sup> 稳定性	通过	0.5%的Ca <sup>2+</sup> 溶液, 以1:4的比例与改性乳液混合, 静置48 h后观察是否有漂油、聚结、分层现象
涂膜吸水率/%	13.7	将待测的涂膜称重, 水中浸泡48 h, 取出用滤纸吸去水分, 再称重, 涂膜吸水率=(吸水后膜重-干膜重)/干膜重×100%
涂膜光泽度	92.5	WGG60-Y4型光泽度对产品涂膜进行60°角测定
涂膜硬度	0.67	QHB摆杆阻尼试验仪(天津市材料试验机厂)
涂膜耐冲击性	通过	以固定质量(1 kg)的重锤从50 cm高处落于涂有涂膜的试板上, 涂膜破坏否表示涂膜耐冲击性, 参考GB1732-79进行
涂膜附着力	1级	附着力测试仪在涂膜试板上划圈测试, 确定涂膜附着力级别, QFZ型漆膜附着力试验仪, 天津市建筑仪器试验试验机公司

## 3 结论

本文以含氟表面活性剂与OP-10复配作为乳化剂制备了纯丙乳液,讨论了含氟表面活性剂的选择情况,对得到的纯丙乳液进行了傅立叶红外光谱、透射电镜、差热扫描、流变性和成膜性研究,并对乳液的性能进行了测试。结果表明此纯丙乳液成膜性好,各种性能表现优良,综合性能优于一般的纯丙乳液,适用于外墙涂料的配制。

## 参考文献:

- [1] 张心亚. 有机硅氧烷改性丙烯酸酯微乳液的合成及其性能与应用研究. 华南理工大学博士论文, 2003:75.
- [2] Hel Igren A C, Weissenborn P, Holmberg K. Surfactants in Water-borne Paints. Progress in Organic Coatings, 1999, 35(4):79-87.

收稿日期:2006-01-23

基金项目:校级博士科研启动基金(G2360227)支持

作者简介:毛淑才,女,博士,讲师,主要从事乳液合成及精细化工产品的研究;单位地址:(510225)广州市纺织路东沙街24号,联系电话:020-89003329