

水性彩色氟碳乳液的制备

杨超¹, 王云普¹, 郭金山², 刘汉功¹, 刘东杰³, 张慧芳¹

(1. 西北师范大学高分子研究所, 省部共建生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 兰州 730070

2. 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000; 3. 西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘要:合成了一种彩色可聚合染料, 并与含氟丙烯酸酯类单体共聚, 得到了一种水性彩色氟碳乳液。与传统乳液相比, 该彩色丙烯酸酯乳液具有黏结性强、成膜性好、机械性能好及耐高温性、耐紫外光、耐雨水冲刷等优异性能, 具有很好的着色性和不褪色性。

关键词:彩色乳液; 染料; 丙烯酸六氟丁酯; 甲基丙烯酸十二氟庚酯

中图分类号: TQ637 文献标识码: A 文章编号: 1007-9548(2008)06-0008-03

Synthesis of Waterborne Colorful Fluorocarbon Emulsion

YANG Chao, WANG Yun-pu, GUO Jin-shan, LIU Han-gong, LIU Dong-jie, ZHANG Hui-fang

Abstract: A kind of waterborne colorful fluorocarbon emulsion is formulated with the self-made colorful polymerizable dye and fluoro-contained acrylate monomers. Compared with the traditional emulsions, this colorful emulsion shows excellent adhesion, film-forming property, mechanical strength, high-temperature resistance, UV resistance, rain-erosion resistance, coloring performance, color fastness and et al.

Key words: colorful emulsion, dye, hexafluorobutyl acrylate, dodecafluoroheptyl methacrylate

1 引言

功能彩色高分子是一类具有中或高相对分子质量的、新型的、具有特定功能和色彩的大分子^[1]。它既有染料的鲜艳色彩、着色能力和光电性能等, 又有高分子的高强度、耐溶剂性、易成膜性、相容性和环保性等, 不仅如此, 两者性质相互结合, 还会产生一些新的功能特性。因此近年来高分子染料得到染料界和应用行业的普遍重视^[2]。20世纪60年代初, 国外就开始对彩色高分子进行合成研究, 但进展缓慢。90年代初, 彩色高分子才得到人们的高度重视并取得了可喜的进展^[3]。功能彩色高分子在应用上已从传统的纺织品工业拓展到化妆品、涂料、食品、示踪材料等领域^[4]。水性涂料与溶剂型涂料相比, 其最大的优点是大大降低了有机溶剂的用量或基本上消除了有机溶剂的存在, 与环境友好。另外, 水性涂料具有生产施工安全、不燃、无毒性、无异味等特点, 近年来成为涂料行业研究的热点^[5]。由于水性氟碳涂料既是一种环保型涂料, 又具有比一般涂料更优异的耐候性、耐久性、耐化学药品性、防腐性、绝缘性和非黏附性及耐沾污性等性能, 是集高、新、特为一体的涂料新品种^[6]。

在合成水性氟碳乳液的过程中, 利用含-NH₂的染料单体与甲基丙烯酰氯进行反应, 制备了一种含双键的染料单体, 并与(甲基)丙烯酸含氟酯类单体进行聚合, 得到彩色的氟碳乳液。该乳液兼有氟碳树脂的特点, 具有很好的着色和保色性, 能够克服传统颜料分散困难、色泽不自然、易褪色等缺陷, 市场前景广阔。

2 试验部分

2.1 主要原料

主要原材料名称、规格及产地见表1。

表1 试验用原料名称、规格及产地

原 材 料	规 格	产 地
丙烯酸	分析纯	天津福晨化学试剂公司
甲基丙烯酸甲酯	分析纯	天津科密欧化学试剂公司
甲基丙烯酸十二氟庚酯	聚合级	哈尔滨雪佳集团
丙烯酸六氟丁酯	聚合级	哈尔滨雪佳集团
丙烯酸丁酯	分析纯	天津福晨化学试剂公司
壬基醚聚氧乙烯醚 NP-40	工业品	中国台湾
2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS)	工业品	美国
NaHCO ₃	分析纯	天津化学试剂公司
可聚合染料单体		自制

2.2 主要仪器

主要仪器:Waters 150C型GPC仪(美国Waters公司);NDJ-1型旋转黏度计(上海精密天平厂);JSM-5600LU型JEOL低真空扫描电子显微镜(分辨率3.5nm,日本电子光学公司);Nano ZS纳米粒度测定仪(英国)。

2.3 反应原理

彩色氟碳高分子可以通过聚合单体与染料单体共聚制得,其活性基团和发色体都处于高分子链的侧链,为垂挂式结构。本文按文献[7]、[8]的方法将偶氮染料4-氨基-2,3-甲基偶氮苯(FG)与甲基丙烯酰氯反应生成可聚合染料单体,原理见图1。

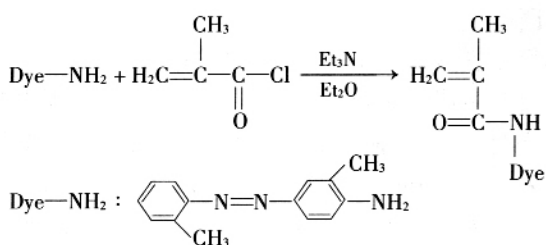


图1 可聚合染料单体的合成

2.4 彩色乳液的制备

在带有变速搅拌器、温度计、回流冷凝管、滴液漏斗的四口瓶中,将2%NP-40与AMPS的混合乳化剂和50%去离子水、NaHCO₃加入反应器中,搅拌,加热,升温至80℃,分别同时滴加引发剂过硫酸铵和由丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯、丙烯酸六氟丁酯、丙烯酸丁酯、NP-40、AMPS、去离子水组成的预乳化液,2h滴加完毕,保温1h,降温至40℃以下,加入氨水调整产物的pH为8~9,得到水性氟碳彩色乳液。

2.5 测试表征

(1)增稠剂相对分子质量的测定

将产品于70℃真空干燥,采用美国Waters 150C型GPC仪。测试条件:溶剂四氢呋喃,流速为1.0 mL/min,温度为25℃。

(2)固含量的测定

按GB/T 1725-1993涂料固体含量测定法测定。

(3)凝聚物量测定

将产品乳液通过100目筛网过滤,滤出的凝聚物与瓶壁上、搅拌杆上及温度计上刮下来的凝聚物经多次用蒸馏水洗涤,在烘箱中烘至恒量,即为凝聚物量。

(4)粒径测定

采用JSM-5600LU型JEOL低真空扫描电子显微镜直接观测出乳胶粒的平均粒径。采用Nano ZS纳米粒度测定仪可以直接测量出平均粒径及其粒径分

布指数。

3 结果与讨论

3.1 反应温度对乳液聚合的影响

温度是影响乳液聚合反应的重要因素。温度过低,引发剂不能热分解产生自由基,无法引发反应,本试验在60℃时3h内反应仍不发生。当温度超过85℃时,反应型乳化剂会在单体滴加前自聚,从而丧失乳化效果,造成凝聚物含量增加,并且在该温度下单体聚合速率过快。由于所选单体的竞聚率不同,沸点不同,沸点较低的单体在回流冷凝器中回流,沸点较高的单体参加共聚,这样制备得到的聚合物主链结构和所设计的结构相差太远,用所得乳液配漆后漆膜耐水性能较差。当温度超过90℃时,由于布朗运动很剧烈,体系的热能将超过乳胶粒子之间稳定化所具有的势能,从而导致凝胶的产生。反应温度对乳液聚合的影响见表2。

表2 反应温度对乳液聚合的影响

温度/℃	70	75	80	85	90
凝聚物量/g	0.50	0.19	0.10	0.34	1.60
单体转化率/%	88.3	95.1	98.4	98.7	98.9

从表2可以看出,温度过低或过高都使凝聚物含量增加,而凝聚物含量的增加就会使产品的固含量和转化率降低。当反应温度为80℃时凝聚物质量最小,转化率最高,故本试验确定80℃为最佳聚合温度。

3.2 粒径计算

用JSM-5600LU型JEOL低真空扫描电子显微镜直接观测出乳胶粒的平均粒径(见图2)。同时采用纳米粒度测定仪对乳液平均粒径及分布进行测定。测试温度为25℃,测试结果见图3。

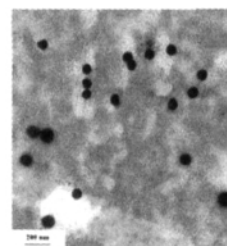


图2 彩色氟碳共聚乳液的透射电镜照片

由图2和图3可知,本试验制得的叔氟共聚乳液的平均粒径约为223nm,粒径分布指数(PDI)为0.119,说明乳液粒径比较均一。此外,小的粒径有利于乳液更好地渗入到基材微孔内,充分发挥其优异的附着力和高光泽等特性。

3.3 可聚合染料单体的加量对乳液着色性能的影响

试验通过加入不同量的染料,得到了具有不同着

色性能的乳液, 试验结果见表3。

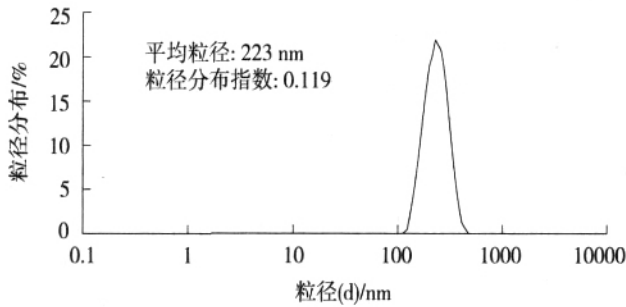


图3 彩色氟碳共聚乳液的粒径分布

表3 可聚合染料单体的加量对乳液着色性能的影响

染料单体加量/%	0.4	1.0	1.5	2.0	2.5
沸水煮后样板颜色变化	不褪色	不褪色	不褪色	褪色	褪色

从表3可以看出, 染料的加入量具有一个最佳值, 过多的加入染料并不能使染料充分地接到粒子的表面, 当粒子表明覆盖满染料分子后, 多余的染料只能溶于水相中, 当用沸水煮时, 这一部分就会褪去, 染料的加入量应该为1.5%。

3.4 乳液相对分子质量的测定

将产品于70℃真空干燥, 采用美国Waters 150C型GPC仪测试(见图4)。测试条件: 溶剂四氢呋喃, 流速为1.0 mL/min, 温度为25℃。乳液的相对分子质量必须达到10万以上才能在干燥后形成比较致密的聚合物膜, 而且具备一定的物理强度, 否则, 分子链过短而使聚合物膜的机械性能不能满足使用要求。

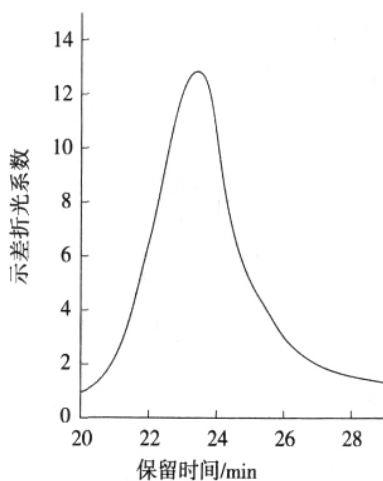


图4 乳液的凝胶色谱

由图4可知, 所合成的乳液相对分子质量已达到10万以上, 已具备使用的条件。

3.5 彩色氟碳共聚乳液性能指标

合成的彩色氟碳共聚乳液的主要性能指标见表4。

表4 彩色氟碳共聚乳液性能指标

检测项目	性能指标
乳液成膜性	室温成膜透明, 无缩孔缩边, 不发黏
固含量/%	46 ± 2
pH	7.5
最低成膜温度/℃	17
黏度 NDJ-8S/mPa·s	300
机械稳定性(8 000 r/min, 10 min)	无破乳现象
化学稳定性	通过 Ca ²⁺ 稳定性测试
耐水性(25 d)	不脱落、不起泡

4 结语

偶氮染料4-氨基-2,3-甲基偶氮苯与甲基丙烯酸酯反应生成可聚合染料单体, 该单体与含氟丙烯酸酯类单体共聚, 制备了一种水性彩色氟碳共聚乳液。结果表明, 可聚合染料单体的含量在1.5% (以单体总量计) 为佳。该彩色氟碳共聚乳液由于含有氟代烃侧链, 因此具有突出的耐候性、保光保色性、优异的耐水性、耐碱性和耐污性, 对填料的结合能力大且施工性好, 综合性能优良, 具有广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] Guthrie J T. Rev Prog Coloration, 1990, 20: 40.
- [2] 张淑芬, 崔秀兰, 杨锦宗. 功能彩色高分子合成技术进展[J]. 高分子通报, 1996(3): 8-17.
- [3] Raymond S Asquith, et al. JSDC, 1977(4): 114.
- [4] 吴致宁, 赵德丰, 杨锦宗. 一类崭新的聚合型色素的合成与应用[J]. 化工进展, 1993(2): 9-17.
- [5] 杨超, 王云普, 郭金山. 环境友好型叔氟超长效余辉涂料的研究[J]. 现代涂料与涂装, 2007(8): 24-29.
- [6] 杨超, 王云普, 郭金山. 环境友好型氟碳导电涂料的研究[J]. 涂料工业, 2007(1): 1-5.
- [7] Angeclina Altomare, Francesco Ciardelli, Roberto Solaro. Re-active Polymeric Dyes as Textile Auxiliaries[J]. Macromolecular Symposia 2004, 218: 353.
- [8] Angelina Altomamare, Francesco Ciardelli, Giada Faral-li. Synthesis of Reactive Polymeric Dyes as Textile Auxiliaries [J]. Macromolecular Materials Engineering, 2003, 288: 679.

收稿日期: 2007-12-04

作者简介: 杨超, 男, 满族, 在读硕士, 2004年毕业于兰州大学化学化工学院, 现就读于西北师范大学生态环境高分子材料教育部重点实验室功能高分子专业, 主要研究方向: 功能涂料、黏合剂、涂料助剂及不对称合成。