



含氟表面活性剂作乳化剂制备的纯丙乳液与含氟复合乳液的成膜性研究

毛淑才, 瞿金清, 陈焕钦 (华南理工大学化工与能源学院, 广州 510640)

摘要: 乳液在涂料中起着粘合剂的作用, 它的成膜性好坏对涂料成膜性能的好坏起了决定性作用。(本文用扫描探针显微镜的方法跟踪了以含氟表面活性剂与 OP-10 复配作为乳化剂制备的纯丙乳液与含氟复合改性乳液的成膜过程, 结果表明: 纯丙乳液和含氟复合改性乳液显示出了良好的成膜性, 含氟复合改性乳液能够常温成膜是一个有意义的探索工作。)

关键词: 含氟表面活性剂; 乳化剂; 纯丙乳液; 含氟复合乳液; 成膜性

0 引言

乳液在涂料中起到粘合剂 (binder) 的作用, 它的成膜性好坏对涂料成膜性能的好坏起了决定性作用。由含氟表面活性剂与 OP-10 复配作为乳化剂, 各种丙烯酸酯类单体共聚得到纯丙乳液; 以同样的乳化剂体系, 采用丙烯酸酯类单体对外来初始种子 PTFE 乳胶粒进行浸泡、溶胀, 通过乳液聚合方法得到在同一乳胶粒中含有聚四氟乙烯链段和聚丙烯酸酯链段的微观复合改性乳液, 分为两种情况: 一种初始种子粒径较大, 处于 200~300 nm 不等, 改性得到的乳液命名为 MSC-1^[1]; 另一种初始种子粒径较小, 处于 100 nm 左右, 改性得到的乳液命名为 MSC-2。本文对上述 3 种乳液的成膜情况进行了跟踪, 结果表明制备的纯丙乳液和含氟复合改性乳液显示出了良好的成膜性, 尤其含氟复合改性乳液能够常温成膜是一个有意义的探索工作。

1 扫描探针显微镜与乳液成膜

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, 十分方便。例如, Helligren A C, 等^[2]用原子力显微镜观察了以 SDS 作乳化剂和以马来酸盐作乳化剂的苯丙乳液的成膜情况, 如图 1 所示。左图是以 SDS 作乳化剂的乳液成膜情况, 在 55 °C 经过了 48 h 的退火后, 乳液成膜非常光滑, 但即便如此, 仍然可以在涂膜上观察到“山丘”和“山谷”, 而以马来酸盐作乳化剂的右图上 (未经退火) 不但可以清楚地观察到“山峰”和“山谷”, 而且峰、谷间的区分保留着乳胶粒的形貌。

2 自制纯丙乳液的成膜情况

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。所用扫描探针显微镜是本原纳米仪器公司产品, CSPM-2003 型, 实验采用轻敲模式, 横向分辨率为 0.13 nm, 垂直分辨率为 0.01 nm, 探针频率范围: 0~1 000 kHz, 32-bit 分辨率, 振幅 0~5 V, 扫描范围约在 3 μm×3 μm。

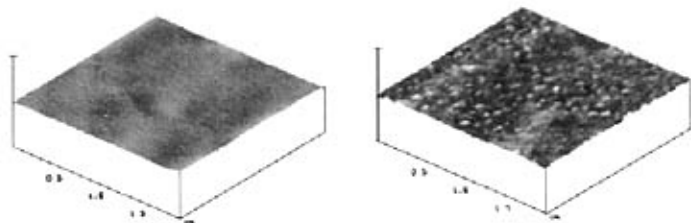


图 1 以 SDS (左) 和以马来酸盐 (右) 作乳化剂的乳液的成膜情况

图 2 跟踪了制备的纯丙乳液的成膜变化, 用肉眼观察室温涂刷 5 h 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平面图中却仍然可以清楚地看到一个一个球形的乳胶粒, 大小一致, 排列整齐, 虽然已经紧密排列, 但尚未变形融合。100 h 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, 细密的波峰与波谷已经消失, 乳液已经完全成膜, 此时涂膜情况类似于图 1 的左图, 但仍可以观察到隐约的“山丘”和“山谷”。

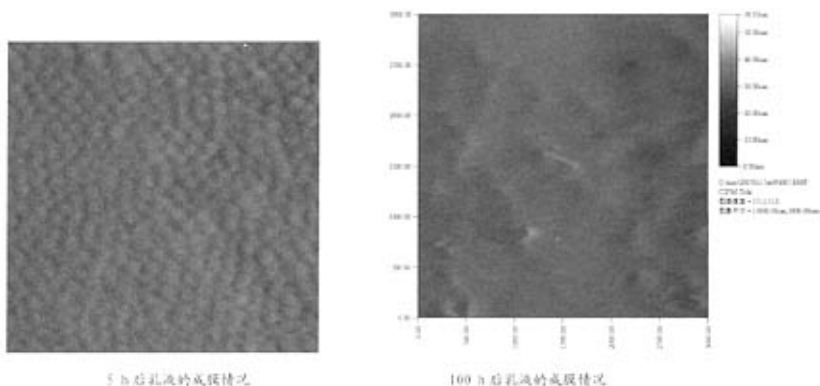


图 2 扫描探针显微镜图片跟踪纯丙乳液成膜情况

3 含氟改性乳液的成膜情况

下面观察复合改性乳液 MSC-1 的成膜情况, 从图 3 涂膜 5 h 后的平面图可以清楚地看到各个粒子的状态以及粒子所处的层次, 一些较大的颗粒处于表面, 少部分的小颗粒处于大颗粒的缝隙,

整个画面更像是密布的云团, 与纯丙乳液成膜的平面图有很大的不同。到 100 h 以后, MSC-1 的各个颗粒已经难以分辨, 整体连成一片, 但仍可以看到一些乳胶粒融合后留下的“脉络纹”。总体而言, 乳液显示了较好的成膜性。

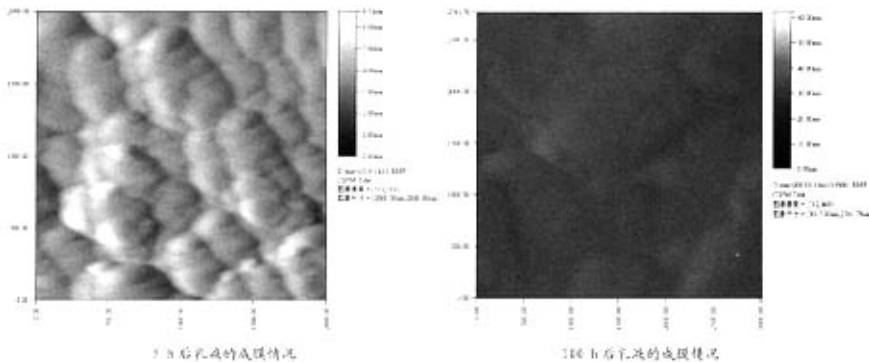


图 3 扫描探针显微镜图片跟踪 MSC-1 乳液成膜情况

同样, 也观察到 MSC-2 乳液出现了类似的成膜状况, 如图 4 所示, 从涂刷 5 h 后的成膜平面图上可以明显看到, MSC-2 的乳胶粒没有 MSC-1

的乳胶粒大。100 h 后的成膜状况也很类似于 MSC-1 的情况, 已难以分辨单独的乳胶粒子, 虽然也有“脉络纹”出现, 但成膜性良好。

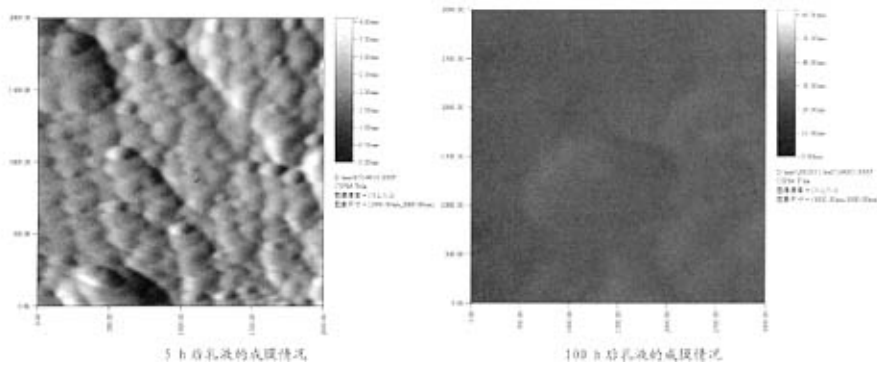


图 4 扫描探针显微镜图片跟踪 MSC-2 乳液成膜情况

4 结 语

有关含氟聚合物的技术难题之一就是常温难以成膜的问题。聚四氟乙烯键能高,难以进行通常意义的化学改性,PTFE 分散液不能常温成膜,乳胶粒中的聚合物分子也难以进行化学改性。通过对工业品 PTFE 分散液进行微观(乳胶粒内的)复合改性,生成的乳液介于粘合剂和填料之间,相当于把 PTFE 看作是填料,将之作粘合剂性能处理,即用丙烯酸酯对其进行浸泡、溶胀,引发聚合反应,获得在功用上更偏向于粘合剂的乳液。

借助于对其进行微观复合改性,“稀释”弱化其不成膜性。通过扫描电镜显微镜研究了几种乳液的成膜情况,发现纯丙乳液和含氟复合改性乳液显示出了良好的成膜性,乳液有应用前景。

参考文献

- [1] 毛淑才,沈慧芳,瞿金清,陈焱秋. 聚四氟乙烯改性聚丙烯酸酯乳液的制备与表征. 现代化工, 2004, 24(4):31-34
- [2] Hellgren A C, Weissenborn P, Holmberg K. Surfactants in Water-borne Paints. Progress in Organic Coatings, 1999, 35(4):79-87

□