

环氧乳液与含氟乳液的拼混研究

秦总根 涂伟萍 夏正斌 邓兆芳 沈良军

(华南理工大学化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 运用种子乳液聚合法制备了固含量(固体质量分数)为 45% 的含氟乳液; 运用后乳化法制得了环氧乳液。ATR-FTIR 测试表明环氧乳液与含氟乳液进行了有效的拼混。运用 Kruss K12 型动态表面能分析仪测试了含氟涂膜对水和十六烷的接触角, 对影响拼混乳液涂膜性能的因素如环氧树脂及其固化剂的比例、氟原子含量、成膜基材材质、成膜温度等进行了探讨研究。结果表明制备的含氟拼混乳液性能良好。

关键词: 环氧乳液; 含氟乳液; 拼混; 性能

中图分类号: TQ63

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)05-0034-04

Blend of epoxy latex and fluorinated latex

QIN Zong-gen, TU Wei-ping, XIA Zheng-bin, DENG Zhao-fang, SHEN Liang-jun

(College of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The fluorinated latex with 45% of solids content was prepared by the seed emulsion polymerization and an epoxy latex was prepared by after-emulsion process. ATR-FTIR spectra indicated that the epoxy latex and fluorinated latex was mixed effectively. The contact angles of water and hexadecane were measured by Kruss K12 dynamic surface energy analyzer. The main factors such as ratio of epoxy resin and its curing agent, fluorine atom content, film formation substrates, film formation temperature influencing properties of latex films were studied. The results show the blend latex is a fluorinated latex of high performance.

Key words: epoxy latex; fluorinated latex; blend; property

环氧树脂具有附着力强、储存性优良、价格低廉等优点, 在各个领域得到广泛应用, 而含氟聚合物在建筑、电子、航空、船舶、化工、文物保护等多个领域也有应用^[1-4]。将环氧乳液与含氟乳液进行拼混, 旨在得到具有两者性能优异、价格低廉的新型乳液, 在理论上和应用上都具有重要意义。由于含氟乳液的价格较高, 使得氟碳涂料的应用受到了一定的影响, 为获得性价比较高的氟碳涂料, 有的研究者从树脂的聚合方法上进行探讨^[5-6], 有的从聚合物的分子结构进行研究^[7], 也有的将含氟聚合物与丙烯酸酯类聚合物进行拼混^[8], 以得到成本低、性能好的含氟聚合物, 但其聚合物的附着性能往往不尽人意。将环氧乳液与含氟乳液拼混的研究在国内外少有报道, 笔者将环氧乳液与含氟乳液进行拼混, 并对拼混乳液涂膜的性能进行研究和讨论。

1 实验部分

1.1 原材料

丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲

基丙烯酸(MAA)、N-羟甲基丙烯酰胺(N-MA)、甲基丙烯酸氟丁酯(FMA), 均为工业级; 辛烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、十二烷基硫酸钠(SDS)、含氟乳化剂(Zonyl FS-62, 杜邦公司)、过硫酸钾(KPS)、环氧树脂、环氧固化剂(Reichhold A-10, 美国 Reichhold 公司)、NaHCO₃、氨水, 均为工业级; 去离子水, 自制。

1.2 乳液制备及涂膜

含氟乳液聚合: 在装有温度计、冷凝管、滴加装置及搅拌装置的四口反应瓶中加入适量去离子水, 升温至一定温度, 加入一定量的配比单体、乳化剂、引发剂和水的混合物合成种子。接着滴加剩余的单体和引发剂, 2~4 h 滴完, 保温反应 2 h。然后降温至 40~60℃, 用氨水调节 pH 值为 7~9, 过滤, 出料。

环氧乳液的制备: 将一定比例的环氧树脂与环氧固化剂在搅拌机下充分搅拌、混合, 由于该反应是一个放热反应, 在混合时应一边搅拌混合物, 一边滴加去离子水, 配制成环氧乳液。

乳液的拼混: 将上述制备的 2 种乳液按一定的比例在搅拌机下充分搅拌混合, 并滴加一定量的去

收稿日期: 2004-01-06

基金项目: “863”课题(2002AA322020)

作者简介: 秦总根(1969-), 男, 博士生; 涂伟萍(1956-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究领域为精细化学工程, 通讯联系人, 020-87113486,

cewptu@scut.edu.cn。

团可以得到充分的反应,交联密度增大,从而涂膜的硬度增大,柔韧性下降。因而选用环氧固化剂与环氧树脂摩尔比为 1.3:1。

2.3 乳液拼混比例不同的影响

氟碳基团具有很低的表面自由能,在含氟乳液与环氧乳液拼混后,拼混乳液成膜时,为达到体系表面自由能最低,低表面自由能的氟碳基团就会逐渐迁移至高表面自由能组分外部,从而形成氟碳基团在乳液胶膜表面富集,涂膜的表面接触角增大。图 2 列出了不同氟乳液含量下拼混乳液涂膜接触角的变化关系。

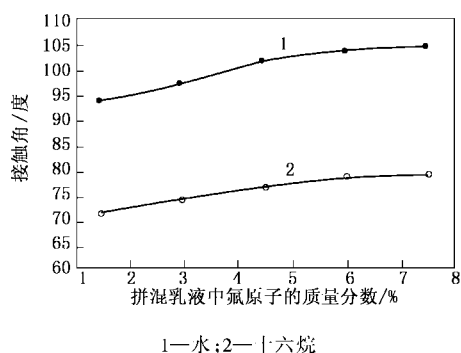


图 2 不同氟乳液含量下拼混乳液涂膜接触角的变化关系

从图 2 可以看出,随着拼混乳液中氟原子含量的增加,接触角增大;当拼混乳液中氟原子的含量增加到 6% 时,接触角的变化不大,这是因为涂膜表面的氟碳基团已达到一定的饱和,在这个含量下再增加拼混乳液中氟原子含量,迁移到涂膜表面的氟碳基团数量不会增加。由于含氟乳液价格较高,过多地使用含氟乳液,无疑会降低拼混乳液的性价比,起不到降低成本的作用。

2.4 成膜基材的影响

将分别用玻璃片和聚四氟乙烯板制备的拼混乳液涂膜剥离下来,对其表面和底面的接触角分别进行测定,测得的值如表 2 所示。

表 2 成膜基材对接触角的影响

基材	玻璃片	四氟乙烯板
接触角(空气侧)/度	102	102
接触角(基材侧)/度	77	96

从表 2 可以看出,玻璃片上的涂膜由于玻璃片是极性材质,与玻璃片接触的那一面(暂且称其为底面,另一面为表面)的涂膜,对水的接触角较小,表明该面的亲水基团较多;而表面的接触角较大,说明其

疏水基团较多。而聚四氟乙烯板上的涂膜,表面和底面的接触角相差不大,表明拼混乳液在非极性基材上成膜时表面和底面都是疏水基团。由此可见,拼混乳液涂膜表面和底面的疏水性与基材材质密切相关。

2.5 成膜温度的影响

由于含氟聚合物里含有交联性单体 N-MA,成膜时会发生交联反应使涂膜形成网状结构;而环氧乳液在拼混前就已形成了网状结构。拼混乳液成膜时,2 种聚合物除出现一定的相分离外,还会出现含氟聚合物网状结构的形成与氟碳基团向表面迁移之间的竞争;有的氟碳基团甚至需要穿过环氧聚合物的网状结构,势必会减慢氟碳基团迁移的速度。升高成膜温度,虽然有助于高分子链的运动,但是,当 N-MA 交联反应的速度大于氟碳基团向表面迁移的速率时,聚合物网状结构的形成会阻止氟碳基团向表面迁移,这样造成含氟聚合物的性能难以得到充分的发挥;而当氟碳基团向表面迁移的速率大于 N-MA 交联的速度时,只要氟碳基团迁移到了涂膜的表面,而后 N-MA 交联时就会将氟碳基团锚钉在聚合物表面,从而可以使氟碳基团的性能得到充分的发挥。图 3 为成膜温度对拼混乳液涂膜性能的影响。

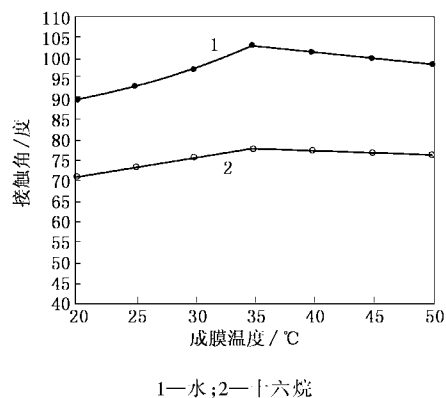


图 3 成膜温度对接触角的影响

由图 3 可看出,随着成膜温度的升高,涂膜的接触角先增大,后减小。这可能是由于升高成膜温度,分子运动加剧,氟碳基团向表面迁移的速度增大,当温度升到 35°C 时,N-MA 交联反应的速度比氟碳基团迁移的速度快,导致涂膜的交联网络已形成,而还有部分氟碳基团还没来得及迁移到涂膜的表面,这样将导致涂膜的接触角下降。

2.6 拼混乳液的性能

通过优化条件,将所制备的拼混乳液涂膜性能与市售含氟乳液涂膜性能比较,如表 3 所示。可以看出笔者制备的拼混乳液涂膜性能与市场上的含氟

乳液涂膜性能相差无几,且附着力等性能要好,而价格仅为后者的60%左右。

表3 乳胶膜性能比较

测试项目	拼混乳胶膜	市售含氟乳胶膜
膜的外观	透明	半透明
吸水率/%	13.15	12.85
耐 MEK 擦洗次数/次	108	120
耐酸性(10% H ₂ SO ₄ , 25℃, 30天)	好	好
耐碱性(10% NaOH, 25℃, 15天)	好	好
耐盐水性(3% NaCl, 25℃, 30天)	好	好
对水的接触角/度	102	108
铅笔硬度	H	HB
柔韧性/mm	1	1
耐冲击性/kg·cm	50/50	50/50
附着力/级	1	1~2
光泽等级 [○]	0	0
粉化等级 [○]	1	1

注:①人工加速老化实验(100 h, 1 200 W 紫外高压汞灯)。

3 结论

通过对环氧乳液与含氟乳液的拼混,得到了性能良好的拼混乳液;从 ATR-FTIR 图可以表明,氟碳基团在涂膜表面进行了富集,而环氧聚合物主要集中在基材的底面,涂膜表面可以充分利用氟碳基团

的高性能,环氧聚合物可以充分发挥高附着力的作用,不仅可以实现聚合物的优势互补,而且可以有效地降低产品成本。由于是2种乳液的拼混,不仅需要制备出性能优良的乳液进行拼混,而且在拼混过程中,含氟乳液的用量、成膜基材、成膜温度等对涂膜性能均有影响。

参考文献

- [1] Kurt A W, Lotfi H P, Jeanene W. [J]. Journal of Coatings Technology, 2002, 74(928): 924 - 929.
- [2] Katano Y, Tomono H, Nakajima T. [J]. Macromolecules, 1994, 27(8): 2342.
- [3] Linemann R, Malner R, Bar G, et al. Synthesis characterization and film formation of fluorine-containing polyacrylate dispersions and their blends [A]. Polymer Preprints [C]. American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, 2003, 44(2): 966 - 969.
- [4] Orazio L D, Gentile G, Mancarella C, et al. [J]. Polymer Testing, 2001, 20(3): 227 - 240.
- [5] Ha J W, Park I J, Kim D K, et al. [J]. Surface Science, 2003, 532(2): 328 - 333.
- [6] Zhang Z B, Shi Z Q, Ying S K. Synthesis of semifluorinated triblock copolymers by atom transfer radical polymerization [A]. Polymer Preprints [C]. American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, 2002, 43(1): 820 - 821.
- [7] Li K, Wu P P, Han Z W. [J]. Polymer, 2002, 43(14): 4079 - 4086.
- [8] Casazza E, Mariani A, Ricco L, et al. [J]. Polymer, 2002, 43(4): 1207 - 1214.
- [9] 王德中. 环氧树脂生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

超级绿色 2004: 第三届超临界流体技术用于能源与环境国际会议征文通知

超级绿色 2004 是在中国首次举办的国际超临界流体学术盛会,将有欧、美、亚洲等地多国代表及港、澳、台代表赴会,会务组还邀请多名国际知名学者作特邀报告,交流超级绿色技术在能源、环境、医药、化学化工等诸领域中的理论、应用及工业化研究最新成果及发展动向。此外,会议还将组织超级绿色技术研究成果、产品及仪器展示。

研究专题如下:

- 超临界流体技术在能源和环境科学中的应用
- 超临界流体技术用于核废物和“三废”的处理
- 超临界流体技术在新材料加工中的应用
- 超临界流体技术用于药物和天然产物的加工
- 分析型与制备型超临界流体色谱的理论与应用
- 超临界流体技术的基础理论和产业化应用研究

会议日程

论文摘要提交截止日期 2004年6月15日
论文录用通知 2004年7月15日

论文全文提交截止日期 2004年8月10日

论文提交

会议交流语言和应征论文均为英语。论文应包括:题目、作者、单位、邮编、电话、电子邮箱、摘要、关键词、正文及参考文献。稿件一般不超过5页。采用 Microsoft Word 格式;字体用 Times New Roman。被接受的稿件必须有一个作者出席会议,所有接受的论文将入会议论文集。其他详细要求请见网站与李淑芬、唐韶坤、田松江、全灿联系。

电话:022-27408578;022-27402720;

传真:022-27402720

E-mail: supergreen2004@vip.163.com;

supergreen2004@yahoo.com.cn

邮寄地址:天津大学化工学院(超临界流体技术工程研究中心) 邮编:300072

(请在信封左下角注明“超级绿色 2004 国际会议”字样)

超级绿色 2004 国际会议组委会