

·研究简报·

室温固化疏水性聚合物涂层研究*

唐黎明** 李 易¹ 吴晓敏² 单小丰² 王维城²

(¹ 清华大学化工系 ² 清华大学热能系 北京 100084)

关键词 室温固化, 疏水性, 含氟涂料

结霜问题广泛存在于制冷和低温领域并降低制冷系统的运行效率及运行稳定. 为防止在材料表面附着小水滴并结霜, 通常的表面改性方法有: (1) 涂敷亲水性聚合物^[1], 通过提高表面的亲水性来使水滴铺张, 但附着的水滴易使表面膨胀、强度降低并破坏与基材的粘接力; (2) 涂敷疏水性聚合物, 它们一般含有大量低表面能的硅、氟等原子基团, 通过提高表面的疏水性来提高表面对水滴的接触角, 并使水滴滑落, 但通常认为涂层对基材的粘接力低且强度及耐久性差^[2]. 氟树脂涂料具有优良的耐候性、耐腐蚀性、耐沾污性、耐热性、耐化学品性、斥水斥油性、绝缘性和低的摩擦系数, 在建筑、家庭、金属材料保护等方面得到广泛应用^[3-5], 但将氟树脂涂料用作制冷系统的防霜层尚鲜见报道.

一般溶剂型涂料常见的室温交联方式包括环氧/胺基^[6]、羟基/异氰酸酯基^[7]等, 其中环氧固化体系的交联密度大、固化产物脆性大, 且涂层易于光氧化. 而基于异氰酸酯基的固化体系则由于异氰酸酯的毒性和价格问题而受到限制. 有关羟基与酸酐的反应已得到了深入研究, 在涂料领域中, 基于该反应合成的不饱和聚酯已得到商业化应用, 但利用该反应来完成漆膜的交联固化却少有报道.

为了改善疏水性聚合物对基材的附着力、强度及耐久性, 本文设计在聚合物结构中同时引入极性基团及交联网络结构, 即首先通过溶液共聚合制备带有羟基的含氟聚丙烯酸酯组分和带有酸酐基团的聚丙烯酸酯组分, 在催化剂作用下, 两者在室温进行固化反应, 得到了一种性能优异的疏水性含氟涂料.

1 主要原料

3,3,4,4,5,6,6,6-八氟-5-(三氟甲基)己基丙烯酸酯(商品名 R-3420, 结构式为 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基丙烯酸酯(商品名为 R-1620, 结构式为 $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$), 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基丙烯酸酯(商品名为 R-5610, 结构式为 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$), 以上氟单体纯度均为 97%, 由日本 Daikin 公司提供. 苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸羟丙酯(HPA)和马来酸酐(Ma)均为分析纯, 其它试剂均为化学纯.

2 聚合物的合成

采用半连续法, 以甲苯为溶剂, 过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 在甲苯回流温度下进行单体的聚合反应^[8], 按照表 1 的配方合成了 7 种带有羟基的含氟聚合物组分和 1 种带有酸酐基团的聚合物组分, 采用称重法分析表明各产品的实际固含量均达到了理论值 50%, 表明聚合反应很完全. 在配方中 St 可赋予漆膜一定的硬度, BA 可提供一定的柔韧性及粘接性, MA 和 HPA 的引入为两

Table 1 Monomer composition for synthesis of polymers

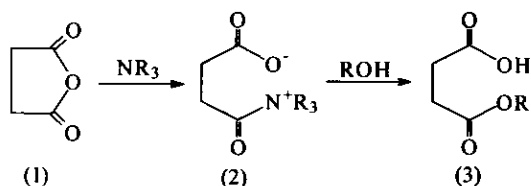
Polymer	Amount of monomer (wt%)						
	R-3420	R-1620	R-5610	BA	St	HPA	Ma
1	5			45	40	10	
2	10			40	40	10	
3	20			30	40	10	
4	40			10	40	10	
5	50			0	40	10	
6		20		30	40	10	
7			20	30	40	10	
8				40	40		20

* 2002-02-05 收稿, 2002-04-12 修稿; ** 通讯联系人

组分在室温下进行交联反应提供了保证.在配方 1~7 中,通过调节氟单体的用量及种类合成出系列含氟聚合物组分.

3 固化反应

按照酸酐与羟基当量比 1:1,将表 1 中聚合物 1~7 分别与聚合物 8 进行混合,并加入一定量的催化剂三乙胺,混合均匀后涂布于基材,室温下放置 4 天后完成固化反应,在反应过程中,叔胺催化剂通过形成酰胺中间体来促使酸酐开环,其催化效率主要由中间产物(2)形成的难易程度和稳定性来决定^[9]:



以丁酮为抽提液,用索式抽提法测定固化涂层的凝胶含量,计为交联度^[10].通过聚合物 3 和 8 的交联反应来研究不同催化剂用量对漆膜交联度的影响,结果表明随着催化剂用量的增加,交联度增大;当催化剂用量为 3.6 wt% 时,交联度可达到 77%,继续增加用量对交联度基本没有影响.同时发现两组分的贮存稳定性随着催化剂量的增加而降低,当催化剂用量在 5.4 wt% 以内,混合体系的贮存时间可超过 2 h.

4 产物的表征

测定聚合物 3、聚合物 8 和它们固化产物的红外谱图,得到图 1 的结果,对于聚合物 3,在 3500 cm^{-1} 处出现羟基的特征吸收峰,在 $3020\sim 3080\text{ cm}^{-1}$ 出现了苯环中不饱和氢的伸缩振动峰,在 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一 CH_3 、一 CH_2 的伸缩振动峰,在 1730 cm^{-1} 出现了酯键中羰基的伸缩振动峰,在 1600 、 1580 、 1500 和 1450 cm^{-1} 处的出峰进一步证明苯环的存在,在 1150 和 1070 cm^{-1} 处出现 CF_2 的特征吸收峰.对于聚合物 8,在 1820 和 1780 cm^{-1} 出现了环状酸酐中羰基的特征吸收峰,在其它位置出峰与聚合物 3 类似,以上分析表明聚合物中同时含有各单体的结构单元.而两者固化产物在 1820 cm^{-1} 处的峰完全消失,在 1780 cm^{-1} 处的峰大幅降低,表明酸酐参与了交联反应,但反应并未完全,结合交联度分析表明,当网络结构的形成达到一定程度,活性基团的运动受阻,使固化反应难以进行完全.

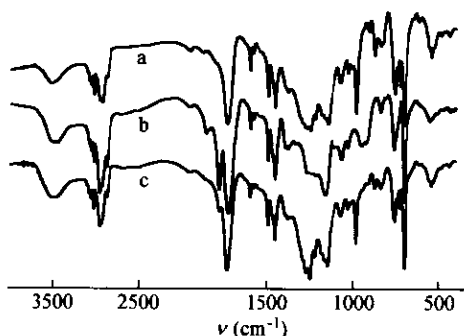


Fig.1 IR spectra of various samples

a) Polymer 3; b) Polymer 8; c) Curing product

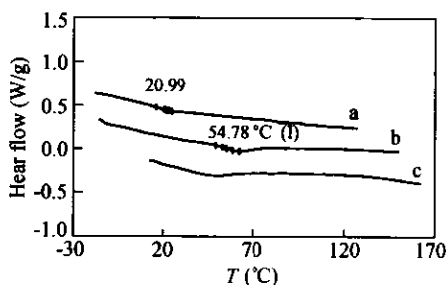


Fig.2 DSC curves of various samples

a) Polymer 3; b) Polymer 8; c) Cured product

测定聚合物 3 和 8 及两者固化后漆膜的 DSC 谱图,得到图 2 的结果,可见两种单独聚合物的 DSC 谱图上均只出现一个吸收峰,相应的玻璃化转变温度分别为 20.1 和 54.8°C ,表明两种产物均为共聚物.而固化漆膜的 DSC 谱图在 $-10\sim 160^\circ\text{C}$ 范围内都没有出现明显的玻璃化转变温度峰,其原因有待进一步研究.

5 漆膜的性能

采用 OCA 20 接触角测定仪测定涂层对水滴的接触角,采用 GB/T 1730-93、GB/T 1731-93 和 GB 1720-79 标准分别测定漆膜的硬度、柔韧性和附着力,得到表 2 的结果,结合表 1 的配方可见随着聚合物中氟单体含量的增加,漆膜的硬度及对水滴的接触角均增加,并且以玻璃为基材的接触角高于以铜片为基材的接触角,这主要受基材本身的疏水性影响.接触角随着氟单体结构的不同以 $\text{R-1620} > \text{R-3420} > \text{R-5610}$ 次序由大变小.另外,所有漆膜均显示了优良的附着力、柔韧性及耐酸、耐碱和耐水性能.

在冷面温度 -8°C 、空气温度 23°C 和空气湿度 75% 的条件下,使用 CCD 摄像系统每隔 2.5 s 采一帧图象,记录在自然对流情况下,水汽在未涂

Table 2 Properties of the cured coatings

Polymer	Contact angle (°) for the coating on		Hardness*	Adhesive, grade	Flexibility, grade
	glass	copper			
None	17.5	65.0	—	—	—
1	87.5	—	0.16	1	7
2	91.6	—	0.17	1	7
3	92.5	81.1	0.46	1	7
4	99.5	91.1	0.69	1	7
5	104.2	101.7	0.81	1	7
6	96.9	84.4	0.46	1	7
7	81.6	78.1	0.40	1	7

* Compare to the standard glass

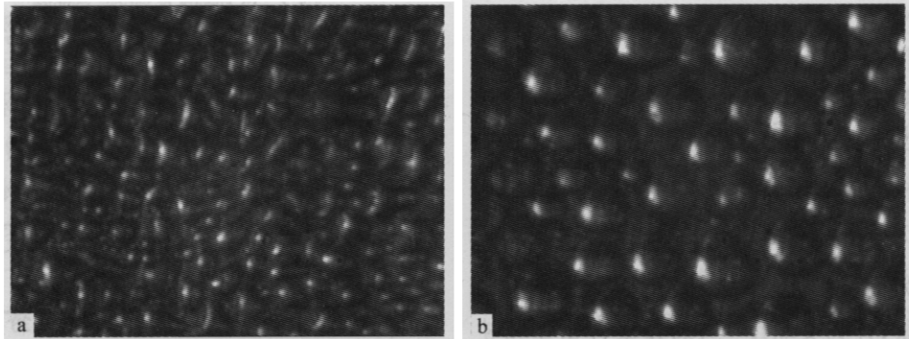


Fig.3 Morphology of frost formed on (a) uncoated and (b) coated copper (× 175)

布和涂布铜片冷表面上凝结的形态并观察结霜初期霜晶的生长过程.图 3 为 127.5 s 时不同表面凝结水珠放大 175 倍后的照片,可见在未涂布铜片上凝结的水珠呈不规则形状且分布密集均匀,这增加了水珠与冷表面的换热面积,使水珠较早冻

结;而在涂布铜片上,水珠呈现完整的球型且分布松散,同时初始霜晶出现较晚且水珠半径较大,这有利于水滴在基材表面的滑落并提高铜片基材的防结霜性能.

REFERENCES

1 Tang Liming(唐黎明), Dong Hanpeng(董汉鹏), Liu Deshan(刘德山), Zhou Qixiang(周其庠). J Functional Polym (功能高分子学报), 1997, 10 (2): 224 ~ 228

2 Zhang Gang(张刚), Cui Zhanchen(崔占臣), Yang Bai(杨柏). J Functional Polym (功能高分子学报), 2000, 13(1): 97 ~ 101

3 Asakawa A, Unoki M, Hirono T, Takayanagi T. J Fluorine Chem, 2000, 104 (1): 47 ~ 51

4 Iezzi R A, Gaboury S, Wood K. Prog in Organic Coat, 2000, 40(1 ~ 4): 55 ~ 60

5 Castelvetro V, Francini G, Ciardelli G, Ceccato M. Text Res J, 2001, 71(5): 399 ~ 406

6 Chacko T. J Coat Technol, 1989, 61(769): 39 ~ 45

7 Ciardelli F, Ruggeri G, Aglietto M, Angiolini. J Coat Technol, 1989, 61(775): 77 ~ 87

8 Tang Liming(唐黎明), Guo Wei(郭伟), Zhou Qixiang(周其庠). Chinese J Polym Sci(高分子科学), 1997, 15(3): 242 ~ 247

9 Connors K A, Pandit N K. Anal Chem, 1978, 50: 1542

10 Tang Liming(唐黎明), Kan Chengyou(阚成友), Du Yi(杜奕), Gao Yanfang(高彦芳), Liu Deshan(刘德山). China Paint (中国涂料), 2000, 23 (4): 23 ~ 25

STUDY ON AMBIENT CURABLE HYDROPHOBIC POLYMERIC COATINGS

TANG Liming¹, LI Yi¹, WU Xiaomin², SHAN Xiaofeng², WANG Weicheng²

(¹ Department of Chemical Engineering, ² Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Ambient curable hydrophobic coatings received considerable attention during the past decade. In this study, a series of fluoropolymers with hydroxylic groups and an acid anhydride content polymer were synthesized by solution copolymerization under refluxing toluene. Their structures were characterized by FT-IR and DSC. In the presence of triethylamine, these two kinds of polymers were crosslinked with each other under ambient condition to form a coating with crosslinking degree up to 77%. With increasing the content of fluoromonomer in the feeding composition, the corresponding cured coating showed higher hardness and higher contact angle for water connected with other good properties in all instances. The contact angles were dependent to some extent on the structure of the fluoromonomers used and the hydrophobicity of the substrates. The present hydrophobic coating was further applied to copper surface. Compared with the uncoated one, the coated copper showed an improved performance for preventing the formation of frost on its surface.

Key words Ambient curable, Hydrophobic, Fluoropolymer