

新型低表面能涂层制备及紫外光照射研究

崔盼¹, 陶加法², 刘秀生¹, 刘兰轩¹

(1. 武汉材料保护研究所, 武汉 430030; 2. 南车长江车辆有限公司 工艺研究所, 武汉 430212)

摘要: 以自制氟硅聚合物为芯材, 脲醛树脂为壁材, 通过原位聚合法制备一种微胶囊。将其添加到涂料中制备出长效低表面能涂层。涂层的表面能低, 与水接触角可达 120°。涂层经紫外线照射 400 h 后, 其接触角下降不明显, 表面能几乎不发生变化。

关键词: 水接触角; 硅氢化反应; 脲醛树脂

中图分类号: O621.25*2 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)01-0094-03

Preparation and UV-irradiation Study of New Type Low Surface Energy Coating

CUI Pan¹, TAO Jia-fa², LIU Xiu-sheng¹, LIU Lan-xuan¹

(1. Wuhan Research Institute of Material Protection, Wuhan 430030, China;

2. Wuhan Vehicle Acceptance Office of the Ministry of Railway, Wuhan 430030, China)

Abstract: A kind of micro-capsule was prepared through in-situ polymerization using self-made fluoro-silicone polymer as core material and urea-formaldehyde resin as shell material. Long-term effective low surface energy coating was prepared by adding the micro-capsule. The water contact angle of the coating is about 120°. Under ultraviolet irradiation for 400 hours, the decline of water contact angle is not obvious and the surface energy is of no change.

Key words: water contact angle; hydrosilylation; urea-formaldehyde resin

低表面能材料具有优异的憎水憎油性能, 这使其在海洋工程、国防军工及防空气玷污、冰雪运动等方面发挥着重要的作用^[1-3]。有些低表面能材料因其表面能低, 与涂料的混溶性差, 无法直接添加到涂料中。这就限制了低表面能材料在涂料中的使用。

笔者以自制氟硅化合物为芯材, 脲醛树脂为壁材, 通过原位聚合法制备一种微胶囊。将其添加到

涂料中制备出一种低表面能涂层。

1 实验材料及方法

1.1 主要原料

实验的主要反应原料见表 1。

收稿日期: 2010-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(50775163)

作者简介: 崔盼(1985-), 女, 湖北人, 硕士研究生, 主要研究方向为涂料与涂装。

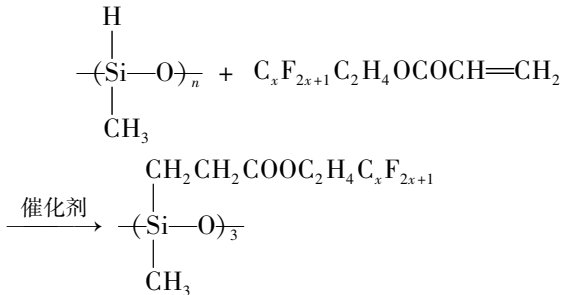
表1 主要原料
Table 1 Main materials

药品	规格	厂商
含氢硅油	含氢量约1.59% (质量分数)	江西新余远大有机硅公司
全氟烷基乙基丙烯酸酯		山东中氟化工有限公司
尿素	分析纯	天津市塘沽区德华化学试剂厂
甲醛	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司
吐温-80	化学纯	天津市凯通化学试剂有限公司

1.2 微胶囊的合成

1.2.1 氟硅聚合物的合成

利用含氢硅油与全氟烷基乙基丙烯酸酯进行硅氢化反应。反应如下:



($x=6, 8, 10, 12$)

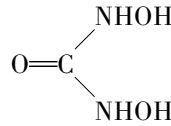
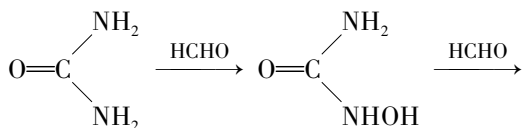
将含氢硅油与全氟烷基乙基丙烯酸酯(1:1.5)加入到预先干燥的反应瓶中并搅拌,同时加入一定量的二甲苯干燥溶剂。待溶液混合均匀后,持续通入氮气15 min后,开始加热,同时加入自制催化剂。持续通入氮气,加热溶液至110 ℃。反应结束后,减压蒸馏,精馏得所需含氟硅产物。

由于合成的氟硅聚合物与涂料的混溶性差,使得漆膜外观不均匀。于是将该种氟硅聚合物作为芯材,脲醛树脂为壁材,合成出微胶囊后添加到涂料中。

1.2.2 微胶囊的制备

实验利用原位聚合法按两步法合成微胶囊^[4-6]。

首先将摩尔比为2:3的尿素和甲醛(配制成分数为37%的甲醛溶液)加入配置有冷凝管和搅拌棒的三口烧瓶中。待溶液呈透明状后,调解溶液pH为9~10。反应温度为60 ℃。反应时间为40 min。预聚物呈透明黏稠状。反应过程如下:



以1.2.1节合成的氟硅聚合物为芯材,利用一定量的吐温-80和水对其进行乳化。调节乳液使pH≈2,然后将预聚物滴加到乳液中。加热温度为60 ℃。2 h后停止反应。抽滤干燥后得白色的微胶囊产品。

1.3 红外测试

对合成的微胶囊进行红外测试,如图1所示。

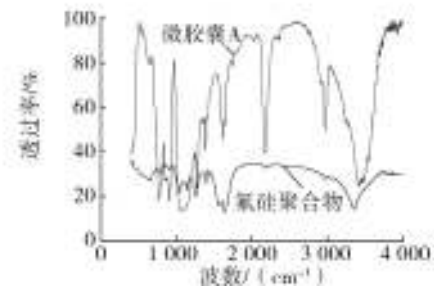


图1 氟硅聚合物与微胶囊的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of fluoro-silicone polymer and micro-capsule

由图1可以看到,微胶囊中有C=O(1 640 cm^{-1}), C—N(1 550 cm^{-1}), C—H(2 972 cm^{-1})和N—H(3 400 cm^{-1})4个特征吸收峰,从这4个特征吸收峰可以断定微胶囊的囊壁也是由脲醛树脂构成。

氟硅聚合物在764, 905, 2 167, 2 971 cm^{-1} 处有4个强特征吸收峰。这4个特征吸收峰在微胶囊的红外图谱中也未出现。这说明脲醛树脂确实将含氟硅聚合物囊芯包覆形成微胶囊。

2 结果与讨论

2.1 氟硅聚合物水接触角的测定

将合成的含氟产物溶解于有机溶剂中,刷涂到预先处理过的试板①,②,③上。待其干燥固化后,用日本协和株式会社产的CA-D型接触仪测定涂膜的水接触角。其接触角见表2。

由表2可看出,试板①,②,③的平均水接触角分别为119°, 120°, 119°,说明合成的氟硅聚合物有较高的水接触角。接触角是表面能的直观反映,氟硅物高的水接触角说明它具有低的表面能。

表2 不同试板上氟硅物聚合物的水接触角

Table 2 Water contact angles of fluoro-silicone polymer on different test plates

	分别测定试板上5个不同点 平均值					
试板①的水接触角/(°)	120	119	120	120	117	119
试板②的水接触角/(°)	122	120	120	121	119	120
试板③的水接触角/(°)	118	120	119	119	121	119

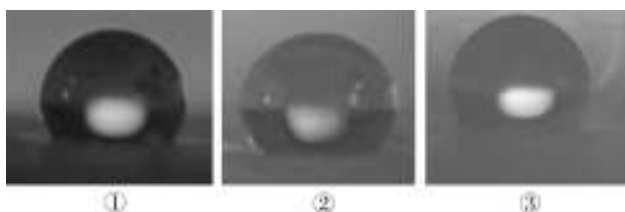


图2 水珠在试板上的状态

Fig. 2 Water bead status on test plates

2.2 添加了微胶囊涂层的水接触角的测定

将合成的微胶囊分别添加到涂料中(质量比为1:8),制成涂层。分别测量涂层的接触角。对涂层打磨后使微胶囊破裂,芯材渗出,再测定涂层的接触角。打磨前涂层的水接触角为 80° ,打磨后为 112° 。可以看出,微胶囊破裂后,芯材渗出,可以明显提高涂层的水接触角,降低涂层的表面能。这是因为芯材本身具有较高的水接触角所致。

2.3 紫外灯照射对添加了微胶囊的涂层的影响

将打磨后涂层置于紫外灯下照射一段时间后,对其涂层接触角进行测量。涂层水接触角的变化情况如图3所示。

涂层经紫外线照射400 h后,其接触角下降不明显。这说明涂层表面能几乎不发生变化。

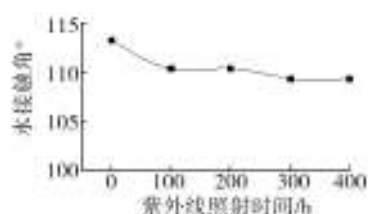


图3 紫外灯照射后水接触角的变化情况

Fig. 3 Change of water contact angles after ultraviolet irradiation

3 总结

将合成的微胶囊添加到涂料中,研制出了2种长效的表面能涂层。涂层的表面能低,水接触角分别可达 120° 。涂层经紫外线照射后,其接触角下降不明显。表面能几乎不发生变化。

参考文献:

- [1] 韩磊. 低表面能防污涂料的最新研究进展[J]. 材料保护, 2006, 39(2): 37—41.
- [2] 王强. 低表面能海洋防污涂层技术及其评价方法[J]. 材料导报, 2008, 22(10): 84—87.
- [3] 罗正鸿. 低表面能聚合物的聚合进展[J]. 高分子通报, 2007(9): 9—14.
- [4] 冀林仙. 脲醛树脂微胶囊的制备[J]. 材料导报, 2005, 19(5): 109.
- [5] 张留城, 李佐邦. 缩合聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986: 38—46.
- [6] 王凯军, 张明祖, 管丹. 热致变色材料制备及微胶囊封装[J]. 印染助剂, 2008, 25(7): 41—44.

(上接第72页)

型火箭弹的储存可靠性进行了评估,求出了对应检测年份的某批该型火箭弹的储存可靠度。由于该火箭弹在长期储存过程中,每隔2 a需要检测1次,每次检测都能求出每批火箭弹的储存可靠度。因此,随着该火箭弹储存时间的增加,通过对同一批火箭弹不同检测年份的储存可靠度变化趋势的分析,可以求出储存可靠度限定值对应的储存年限,即为该批火箭弹的储存寿命。

参考文献:

- [1] 崑诗松,王玲玲. 可靠性统计[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1984: 83.
- [2] 刘传模. 弹药可靠性工程基础[M]. 石家庄: 军械工程学院, 1996: 91—92.
- [3] 邓爱民. 高可靠长寿命产品可靠性技术研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2006.