

支化型氟素消泡剂的合成及应用研究

毛霄庆¹, 翁义湖¹, 李滨^{1,3}, 张恒通², 牛松^{1*}, 林树东^{2*}

(1. 江门市华熊新材料有限公司, 广东 江门 529700; 2. 中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650; 3. 五邑大学生物科技与大健康学院, 广东 江门 529030)

摘要: 消泡剂被广泛应用于环保水性涂料中, 起到提高涂膜的美观性、封闭性、保护性和耐久性等作用。以季戊四醇三烯丙基醚(APE)、双烯丙基封端聚醚和过量的端含氢硅油为原料, 制备了分子末端含硅氢键的支化型结构前驱体。以活性烯丙醇聚醚(APEG-200)和含氟单体(全氟辛基乙烯)为封端剂, 与前驱体进行硅氢加成反应, 最终制备分子末端含有氟元素的新型消泡剂, 将其与传统有机硅消泡剂进行应用对比测试。结果表明, 将制备的支化型氟素消泡剂应用于水性木器涂料中, 其较传统有机硅消泡剂具有优越的综合性能。

关键词: 氟素消泡剂; 有机硅; 硅氢加成; 水性木器涂料

中图分类号: TQ423.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)01-0061-06

引文格式: 毛霄庆, 翁义湖, 李滨, 等. 支化型氟素消泡剂的合成及应用研究[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(1): 61-66.

MAO Xiaoqing, WENG Yihu, LI Bin, et al. Synthesis and Application of Branched Fluorine Defoamer[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(1): 61-66.

随着我国环保法规的持续升级和居民环保意识的不断提高, 尤其是碳中和总目标的提出, 水性涂料得到了显著的发展。水性涂料是以水为溶剂, 为了生产出优质的水性涂料, 在设计配方时会添加多种助剂, 如乳化剂、润湿剂、分散剂等^[1-3], 这些表面活性剂使得体系的表面张力显著降低, 容易产生并稳定体系中的气泡, 而气泡的存在会对涂料的生产、涂装及漆膜的保护功能造成负面影响^[4-6]。例如: 在色漆在研磨过程中, 气泡在颜填料周围形成的“空气包”降低了剪切力的传递效率, 使得研磨时间增加; 在涂料涂装后, 残留在表面的干泡不仅会影响涂膜的美观, 同时还降低了漆膜的封闭性和保护功能, 而且还会成为腐蚀的中心, 降低涂膜的耐久性^[7-9]。为了杜绝此类问题, 几乎所有的水性涂料均需要添加消泡剂^[10]。不同类型的消泡剂, 其作用方式不尽相同。大多数传统的有机硅类、矿物油类等消泡剂的作用方式, 均采用不相容性破泡机理; 而氟素消泡剂

则具有氟素材料的特殊性和低表面张力, 可通过快速渗透、润湿铺展、破坏泡沫膜以达到最佳的消泡效率, 从而具备特殊的消泡功能^[11]。

本文制备的支化型氟素消泡剂, 是在传统有机硅消泡剂基础上, 通过巧妙的结构设计, 在分子外围接入低表面张力的氟元素和一定量的亲水性聚醚链, 使得这种氟硅结构具有很低的表面张力, 从而赋予其良好的消泡性、抑泡能力和较好的体系相容性。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验原料为端含氢硅油(含氢量 0.18%)、季戊四醇三烯丙基醚 APE、双烯丙基封端聚醚(平均分子量 500)、烯丙醇聚醚 APEG-200(平均分子量 200)、全氟辛基乙烯(TE-8)、氯铂酸、对羟基苯甲醚

收稿日期: 2022-08-20

作者简介: 毛霄庆(1986-), 女, 山西运城人, 硕士研究生, 从事涂料助剂的研发和应用研究, E-mail: emmamao@huaxozj.com。

通信作者: 牛松(1985-), 男, 陕西宝鸡人, 博士, 从事功能性聚合物、含氟添加剂的研发及产业化, E-mail: nius@huaxozj.com;

林树东(1980-), 男, 广东揭阳人, 博士, 研究员, 从事功能高分子和高分子复合材料基础理论、制备、应用和产业化研究, E-mail: linsd@gic.ac.cn。

MEHQ、水性树脂基础漆 247X、有硅消泡剂 81X 和氟素消泡剂 314X。

实验仪器为 PD1511 型刮板细度板、DISPERMAT 型高速分散机、Bruker Avance 400 MHz 型核磁共振仪、CAM-MICRO 型接触角测量仪。

1.2 氟素消泡剂的结构设计及合成

1.2.1 支化型含硅前驱体的制备

在有搅拌器、温度计、冷凝回流器、滴液漏斗和

氮气装置的四口烧瓶中,加入一定量的氯铂酸催化剂和过量的端含氢硅油,搅拌升温并待温度恒定于 80 °C 时,缓慢滴加预先混合均匀的季戊四醇三烯丙基醚和双烯丙基封端聚醚的混合物,滴加时注意控制放热温度不超过 100 °C。混合物滴加完后,分别于 110、120 和 130 °C 下各保温 1 h,之后补加一定量的催化剂于 130 °C 下再保温 1 h,以确保硅氢键尽可能地反应完全。待冷却降温后,得到稍有粘度的浅黄色透明液体。具体反应如图 1 所示。

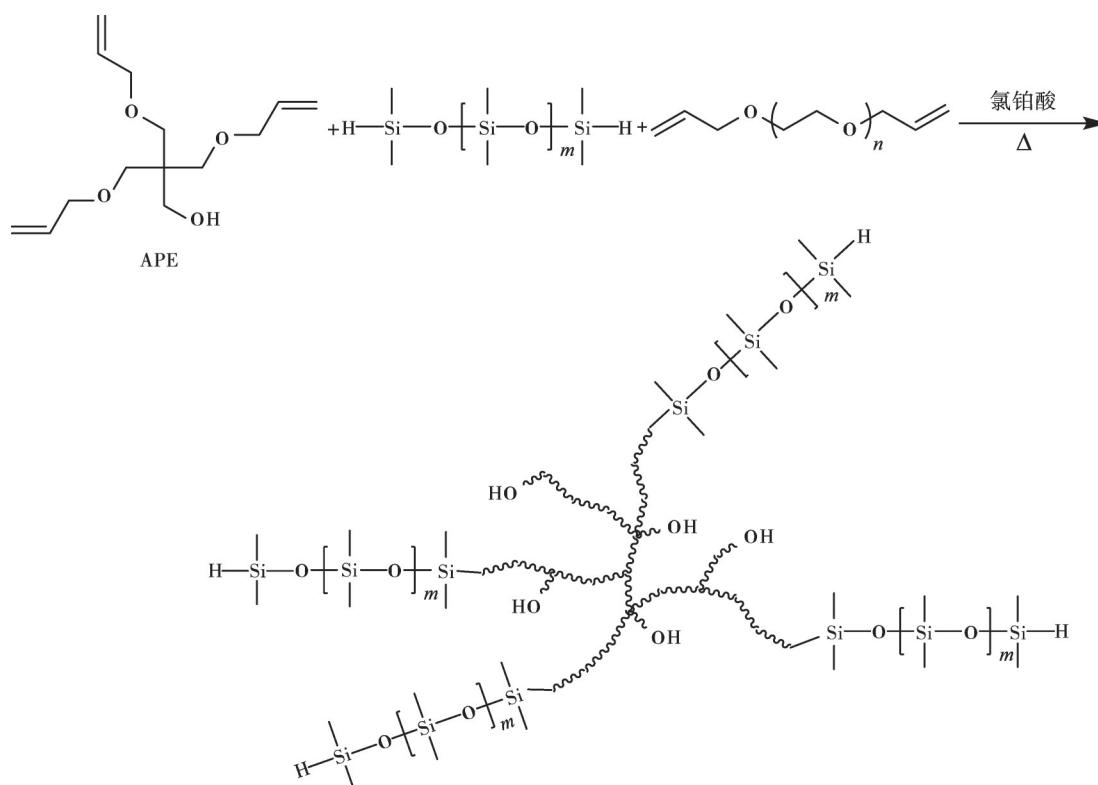


图 1 支化型含硅前驱体的制备

Figure 1 Preparation of branched silicon-containing precursors

1.2.2 含氟消泡剂的制备

基于前驱体的结构,可计算出含氢量,进而可计算出硅氢加成反应时所需要的双键数量,再根据全氟辛基乙烯与烯丙醇聚醚 APEG-200 的质量比计算出两者各自的投料质量。

首先,取一定量的前驱体、MEHQ 和氯铂酸催化剂置于四口烧瓶中并通入压缩空气,升温并待温

度恒定于 90 °C 时缓慢滴加预先混合均匀的全氟辛基乙烯与烯丙醇聚醚 APEG-200 的混合物,滴加时控制放热温度不超过 100 °C。然后,分别于 100、110 和 120 °C 下各保温 1 h,之后补加一定量的催化剂于 120 °C 下再保温 1 h,以确保硅氢键尽可能地反应完全。最后,冷却降温,得到稍粘稠的浅黄色透明液体。具体反应如图 2 所示。

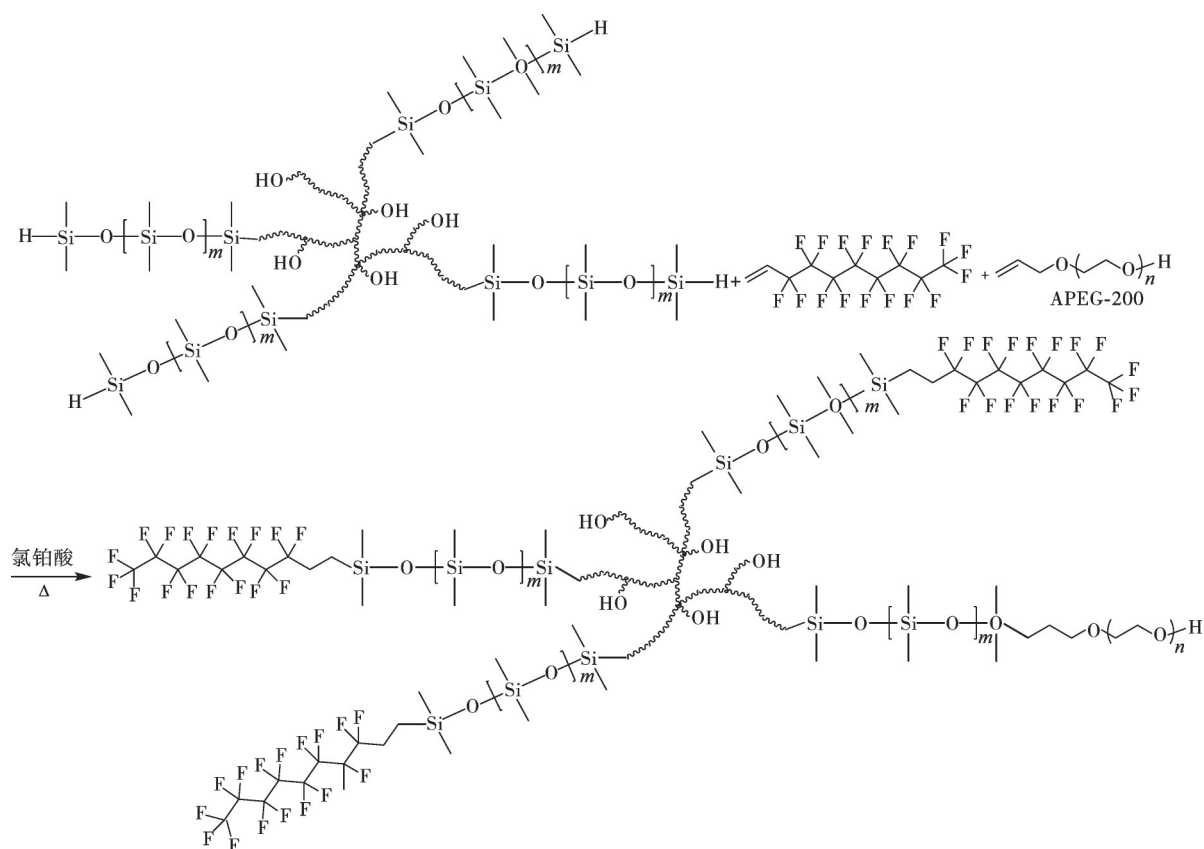


图 2 含氟消泡剂的制备

Figure 2 Preparation of fluorine-containing defoamer

1.3 测试与表征

以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂、四甲基硅烷 (TMS) 为内标物, 用 Bruker Avance 400 MHz 型核磁共振仪于室温下测定原材料和产物的核磁氢谱 (^1H NMR), 以确认活性双键和硅氢键是否参与了化学反应。

1.4 氟素消泡剂的性能评测

一款消泡剂是否好用, 取决于以下方面: 消泡性强, 表现为在更少的添加量下实现理想的破泡效果; 相容性好, 表现为容易添加进体系中而不依赖长时间高速分散, 不容易导致离油; 不会引起各类漆病, 如雾影、痂子、消光、耐化学品性差、重涂不佳等。

本文选用一款市面通用的水性树脂 247X, 添加必要的成膜助剂、润湿流平剂和流变助剂, 设计出一个低表面能、易起泡稳泡的基础配方 A。通过配方 A 制备漆液, 其表面张力为 $19 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 可作为水性漆体系的消泡剂。选用一款最具代表性的、高效的聚醚改性有机硅型消泡剂 81X 作为竞品对照, 对比测试 2 款消泡剂在基础配方 A 中的消泡能力、相容性及安全性。

2 结果与讨论

2.1 氟素消泡剂的结构表征

利用核磁共振氢谱 (^1H NMR), 分别对前驱体和最终氟素消泡剂的结构进行表征, 以便清晰地定位所制备产物的氢化学位移, 从而分析其化学结构, 确认原材料的反应情况。中间体的 ^1H NMR 图谱如图 3 所示。从图 3 可以看出: 在 0.03—0.13 处的质子峰, 归属于有机硅链上 1 号 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 上的氢; 硅氢键与双键发生硅氢加成后, 与 Si 相连的亚甲基 2 号 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 上的氢化学位移范围为 0.75—0.79; 而在 1.47—1.56 处的质子峰, 归属于硅氢加成反应后所产生的 3 号亚甲基 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 上的氢; 4 号硅氢键 $\text{Si}-\text{H}$ 上的氢化学位移位于 3.07—3.11 范围; 原烯丙氧基上 5 号亚甲基的质子峰 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 所产生的化学位移范围为 3.29—3.39; 化学结构中季碳相连的亚甲基 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 及聚乙二醇结构中两个氧之间的两个亚甲基 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 上的氢化学位移范围为

3.53—3.67。综上所述可知,2、3、5号质子峰的产生,表明乙烯基与硅氢键发生了硅氢加成反应。

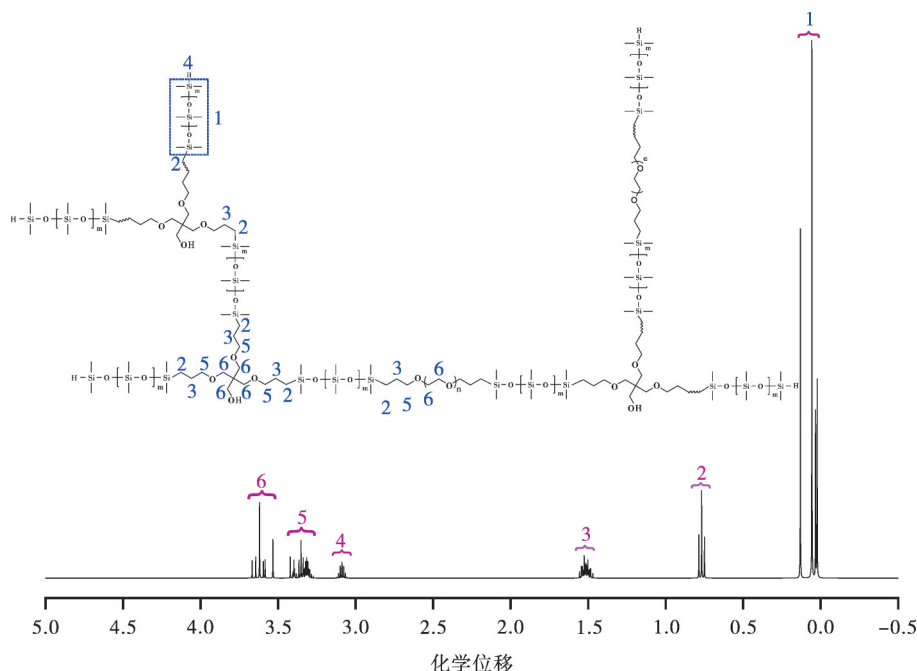


图3 中间体的 ^1H NMR谱

Figure 3 ^1H NMR spectrum of the intermediate

对上述中间体(端位硅氢键)与乙烯基含氟单体和聚醚通过硅氢加成所制备的氟素消泡剂进行了核磁氢谱表征,结果如图4所示。从图4可见,端位Si—H上的质子峰消失,中间体与乙烯基含氟单体和乙烯基聚醚进一步发生硅氢加成反应后,分别出

现了2、3、4、5、7号质子峰。其中,质子峰2、4、7对应的是 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 亚甲基上的氢,质子峰2化学位移为0.75—0.79;质子峰4化学位移为1.48—1.54、质子峰7化学位移为3.31—3.42;而质子峰3和5,对应的是全氟辛基乙烯上的

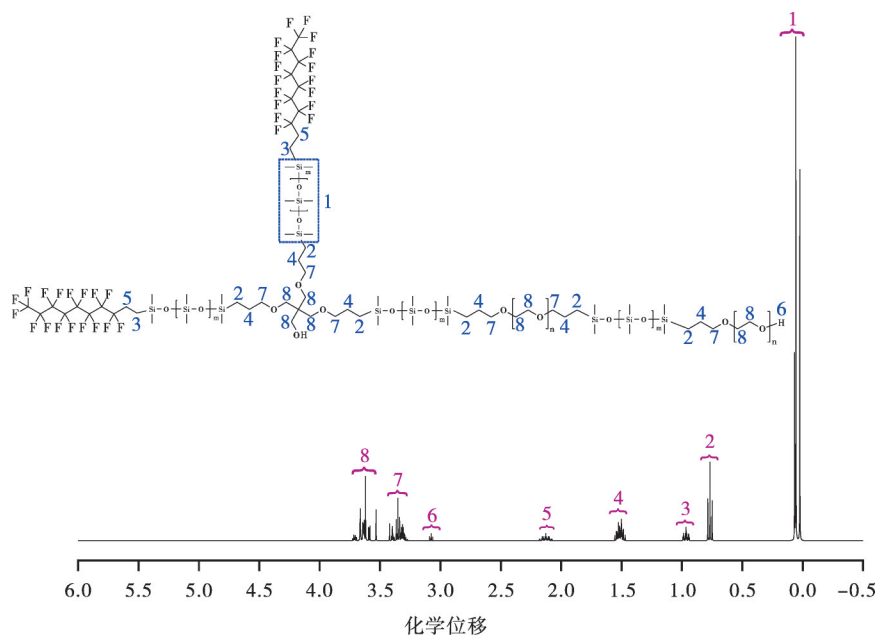


图4 氟素消泡剂的 ^1H NMR谱

Figure 4 ^1H NMR spectrum of the fluorine defoamer

乙烯基与硅氢键发生硅氢加成反应后所产生的 Si—CH₂—CH₂—CF₂—亚甲基上的氢。由上述新出现的质子峰可以看出,第二步的硅氢加成反应已经发生。

2.2 氟素消泡剂的性能评价

2.2.1 消泡剂的消泡性能

在基础配方 A 中,分别添加 0.2% 的消泡剂 81X 和 314X,同等条件下震荡摇泡 1 min 后,观察 1 h 内罐中泡沫高度的变化情况,结果如图 5 所示。

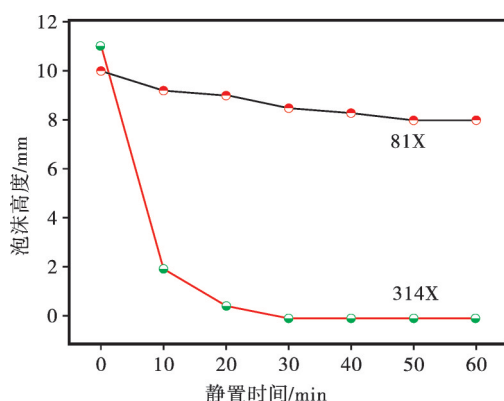


图 5 81X、314X 破泡趋势图

Figure 5 Bubble burst trend chart of 81X and 314X

从图 5 可见:在该低表面能基础配方 A 中,本方法合成的氟素消泡剂 314X 在 10 min 内能快速破泡,而竞品 81X 在 10 min 内只使泡沫高度轻微降低,说明 314X 具备快速消泡能力,可以满足机械喷涂等需要快速破泡的场合;添加氟素消泡剂 314X 的漆液在 30 min 时泡沫完全消除,而添加竞品 81X 的漆液在 60 min 时仍有大量泡沫,说明 314X 更符合生产包装的需求,可以快速测试粘度、外观等参数并进行包装,有利于提升生产效率。

2.2.2 消泡剂的相容性

在基础配方 A 中,分别添加 0.1%—0.2% 的消泡剂 81X 和 314X,使用转速 2000 r·min⁻¹ 的高速分散机分散一段时间后,用孔径 100 μm 的湿膜制备器刮板制膜,观察缩孔情况,判断相应分散条件下消泡剂的相容性。缩孔情况划分为 5—0 级,数字越大缩孔现象越严重。消泡剂相容性测试结果列于表 1。由表 1 可知:在基础配方 A 中,81X 添加 0.1% 或 0.2% 时,都需要高速分散 30 min 后才能达到湿膜无缩孔;而在基础配方 A 中添加氟素消泡剂 314X,只需要高速分散 5 min 后就可达到湿膜无缩孔。结果表明,314X 具有更好的相容性,这既可节约生产时间,又可提供给配方更高的安全性,同时也可规避乳液因长时间高速分散所致的破乳等风险。

表 1 消泡剂相容性测试结果

Table 1 Compatibility test results of defoamer

消泡剂含量	分散 5 min	分散 10 min	分散 20 min	分散 30 min
0.1% 的 81X	5 级缩孔	4 级缩孔	1 级缩孔	0 级无缩孔
0.2% 的 81X	5 级缩孔	4 级缩孔	2 级缩孔	0 级无缩孔
0.1% 的 314X	0 级无缩孔	—	—	—
0.2% 的 314X	0 级无缩孔	—	—	—

2.2.3 消泡剂的安全性

在基础配方 A 中,分别添加 0.2% 的消泡剂 81X 和 314X,高速充分分散后在相同深色底板上制膜。根据国标 GB/T23999-2009 测试干膜的相关性

能,结果列于表 2。由表 2 可知,氟素消泡剂 314X 加入基础配方 A 中后,对漆液干膜的光泽、透明度、耐化学品性及重涂性均无负面影响,同时也可避免消泡剂相容性不佳而导致的浅油窝、针孔等情况。

表 2 消泡剂的综合性能评估

Table 2 Overall performance evaluation of defoamer

漆液干膜	干膜外观	光泽	透明度	耐液性	重涂附着力
加入消泡剂 81X	有浅油窝、痂子	91°	透明	无影响	无异常
加入消泡剂 314X	平整光滑	92°	透明	无影响	无异常

3 结论

以二、三官能度含双键单体和二官能度含氢硅

油为原料,以单官能度乙烯基含氟单体为封端剂,采用两步硅氢加成法,设计并合成了一种新型的分子末端含有氟元素的支化型消泡剂。¹H NMR 结果表明,两步硅氢加成反应均已成功进行。与传统有机

硅消泡剂相比,本研究的支化型含氟消泡剂在水性木器涂料应用中不仅表现出了更高的消泡效率,而且在配方相容性和安全性方面更具优势。由于本研究制备的支化型结构具有独特的消泡性能,可对现有消泡体系进行有效的补充,将在水性涂料、油墨等领域有着广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 黄智勇, 卢燕勤. 润湿剂、消泡剂在水性木器漆中的应用[J]. 中国涂料, 2006(5): 40-41.
- [2] 刘承泰. 水性丙烯酸涂料中消泡剂的筛选[J]. 中国涂料, 2021, 36(1): 51-55.
- [3] HASSAN A, JUMBRI K, RAMLI A, et al. Physicochemical analysis of amide and amine poly(dimethylsiloxane)-modified defoamer for efficient oil-water separation [J]. ACS Omega, 2021, 6(23): 14806-14818.
- [4] 季兴宏. 水性涂料用消泡剂的作用机制及发展趋势[J]. 中国涂料, 2018, 33(9): 70-74.
- [5] 于国玲, 王学克. 水性涂料中消泡剂的应用及研究进展[J]. 中国涂料, 2019, 34(2): 70-74.
- [6] GARRETT P R. Defoaming: Antifoams and mechanical methods [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2015, 20(2): 81-91.
- [7] 刘超. 含海藻提取物的水性防污涂料的制备及性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [8] 覃有学. 水性油墨的消泡剂[J]. 丝网印刷, 2014(8): 38-44.
- [9] OSEI-BONSU K, SHOKRI N, GRASSIA P. Foam stability in the presence and absence of hydrocarbons: From bubble- to bulk-scale [J]. Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 481: 514-526.
- [10] 王淑宏. 助剂在水性涂料中的应用与发展[J]. 化工设计通讯, 2017, 43(9): 64-65.
- [11] WANG C, SUN C, DING F, et al. Study on the synthesis of fluoroalkyl and polyether co-modified polysiloxane and appraisal of its foam-breaking and inhibiting performance [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2017, 64(6): 674-682.

Synthesis and Application of Branched Fluorine Defoamer

MAO Xiaoqing¹, WENG Yihu¹, LI Bin^{1,3}, ZHANG Hengtong², NIU Song^{1*}, LIN Shudong^{2*}

(1. Jiangmen Huaxo Advanced Materials Co. Ltd., Jiangmen 529700, China; 2. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. School of Biotechnology and Health Sciences, Wuyi University, Jiangmen 529030, China)

Abstract: Defoamers are widely used in environmentally friendly waterborne coatings to improve the aesthetics, sealing, protection, and durability of the coating film. In this paper, a branched structure precursor containing silicon-hydrogen bonds at the molecular end was prepared using pentaerythritol triallyl ether (APE), diallyl-terminated polyether and excess terminal hydrogen-containing silicone oil. Then, the active allyl alcohol polyether (APEG-200) and fluorine-containing monomer (perfluorooctyl ethylene) were used as end-capping agents to achieve hydrosilylation reaction with the above precursors, and finally a new type of defoaming agent containing terminal fluorine was prepared. Through the application comparison test with traditional silicone defoamer in waterborne wood coatings, it is found that the branched fluorine defoamer prepared in this paper has superior comprehensive performance.

Keywords: fluorine defoamer; silicone; hydrosilylation; waterborne wood coatings

(学术编辑: 褚欣)