

文章编号:1673-9981(2015)04-0235-05

光固化含氟丙烯酸酯的制备及应用研究^{*}

芦璐,林绍雄,林健雄,廖正福

广东工业大学材料与能源学院,广东 广州 510006

摘要:以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸十二氟庚酯(G04)通过溶液聚合制备了含氟丙烯酸酯预聚物(GBF),并通过红外光谱对预聚物进行了表征.将含氟丙烯酸酯预聚物、双酚A型环氧丙烯酸酯(EA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)及光引发剂PI820和Igracure 184混合,制得了自由基-阳离子混杂光固化型含氟环氧丙烯酸酯涂料.结果表明,自由基、阳离子光引发剂具有协同效应,混杂体系的凝胶率高于阳离子体系.接触角测试结果表明,GBF的加入有效的降低了混杂体系固化膜的表面能,光固化膜对水的接触角从66°提高至94°.涂膜性能测试结果表明,随着柔性GBF的加入,混杂光固化膜的铅笔硬度从H下降到HB,耐刮擦性从400 g下降到200 g,附着力从2级提高至0级.

关键词:光固化;含氟丙烯酸酯;预聚物;凝胶率;接触角

中图分类号:TQ331.499

文献标识码:A

紫外光固化技术由于固化速度快、环境友好、能耗低、适应性广等特点,在涂料、粘合剂、油墨、印刷、光学器件及微电子领域中得到广泛的应用^[1-2].光固化体系可分为自由基光固化体系、阳离子光固化体系及自由基-阳离子混杂光固化体系.其中自由基光固化体系应用范围广泛、固化速度快、树脂和引发剂种类繁多,但是也存在氧阻聚严重、体积收缩大、附着力差等缺点;阳离子光固化体系固化速度慢、树脂和引发剂品种少、价格高,但其不受氧阻聚的影响,且附着力好、体积收缩小^[3-5];自由基-阳离子光固化体系综合了二者的优点,表现出良好的协同效应,具有潜在的应用前景.

含氟聚合物中的氟元素赋予其良好的耐热性、耐化学品性、耐老化性及优异的拒水油性,但因价格昂贵使其应用受到限制^[6].目前,含氟丙烯酸酯聚合物得到了广泛的关注和探索,其原理是将含氟丙烯酸酯和丙烯酸酯进行共聚合得到含氟丙烯酸酯聚合

物,使得含氟丙烯酸酯聚合物兼具含氟聚合物和丙烯酸酯聚合物的优点,从而扩大了其应用领域^[7-9].

本文采用溶液聚合制备了可光固化的含氟丙烯酸酯预聚物(GBF),将其与环氧丙烯酸酯体系(EH)共混制得了自由基-阳离子混杂光固化涂料,通过凝胶率的测定研究了自由基、阳离子光固化的协同效应;通过接触角测定研究了混杂光固化膜的表面性质,并测试其铅笔硬度、耐刮擦性、附着力、光泽度等性能.

1 实验部分

1.1 试剂与原料

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),工业级,广东博兴新材料科技有限公司提供;丙烯酸丁酯(BA),分析纯,天津大茂化学试剂厂生产;甲基丙烯酸十二氟庚酯(G04),工业级,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公

收稿日期:2015-11-05

^{*} 基金项目:广东省科技计划项目(2013B010404031,2013B010404004);广东省科学院科研平台环境与能力建设专项资金项目(2016GDASPT-010)

作者简介:芦璐(1991-),女,陕西咸阳人,硕士研究生.

司生产;过氧化苯甲酰(BPO),分析纯,上海麦克林试剂公司生产;乙酸丁酯,化学纯,天津大茂化学试剂厂生产;对羟基苯甲醚(MEHQ),分析纯,上海麦克林试剂公司生产;双酚 A 型环氧丙烯酸酯 B-102 (EA,含 15% 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯),工业级,广东博兴新材料科技有限公司生产;1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA),工业级,东莞斯科特有限公司生产;4,4'-二甲基二苯基碘鎓六氟磷酸盐(PI820),工业级,北京英力科技有限公司生产;Igracure 184,瑞士 Ciba 精化公司生产.以上试剂均未经过纯化.

1.2 含氟丙烯酸酯预聚物的合成

首先用乙酸丁酯将 BPO 溶解,然后加入到装有

搅拌器、冷凝管、温度计、氮气的四口烧瓶中,待温度升至 80 ℃,加入计量的 GMA 和 BA 混合液,反应 2 h;再将 G04 滴加到烧瓶中,反应 4 h,反应结束时加入质量为单体总质量 0.03% 的 MEHQ,收料密封保存.将产物标记为 GBF.

1.3 混杂光固化含氟环氧丙烯酸酯涂料的制备

先将 EA 和 HDDA 混合,标记为 EH;再加入 GBF 组分及 PI820 和 Igracure 184,超声分散,得到自由基-阳离子混杂光固化型含氟环氧丙烯酸酯涂料.将混杂光固化型涂料用四面涂布器涂于 120 mm×50 mm×0.28 mm 的马口铁片上,进行光固化.涂膜配方列于表 1.

表 1 涂膜配方
Table 1 The formula of coatings

样品	添加量/g				
	GBF	EA	HDDA	PI820	Igracure 184
$m(\text{GBF}):m(\text{EH})=1:0$	1	0	0	0.03	0
$m(\text{GBF}):m(\text{EH})=0:1$	0	0.6	0.4	0	0.03
$m(\text{GBF}):m(\text{EH})=0.2:1$	5	15	10	0.15	0.75
$m(\text{GBF}):m(\text{EH})=0.25:1$	6.25	15	10	0.1875	0.75
$m(\text{GBF}):m(\text{EH})=0.33:1$	8.33	15	10	0.25	0.75
$m(\text{GBF}):m(\text{EH})=0.5:1$	12.5	15	10	0.375	0.75
$m(\text{GBF}):m(\text{EH})=1:1$	25	15	10	0.75	0.75

1.4 预聚物及涂膜性能测试

红外光谱:将 GBF 涂抹于 KBr 片上,用 Nicolet 6700 型红外光谱仪测定 GBF 的红外吸收.

凝胶率:称取一定质量的光固化膜样品,记为初始质量 m_0 ,将其浸入丙酮溶剂中采用索氏抽提 24 h,取出烘干至恒重,记为最终质量 m_1 ,则凝胶率 $g=m_1/m_0\times 100\%$.

接触角用 JY-PHb 型接触角测定仪测试(承德金和仪器厂制造),液滴体积约为 3 μL .

附着力用 QFH 型漆膜划格仪(天津永利达材料试验机有限公司制造),按照《GB/T 9286-1998 色漆和清漆、漆膜的划格实验》中程序进行测定.

光泽度用 KGZ-60 型 60°光泽度仪(天津市永利达材料试验机有限公司制造),按《GB/T 9754-2007》中程序进行测定.

铅笔硬度用 QHQ-A 型便携式铅笔划痕试验仪(天津永利达材料试验机有限公司制造),按照《GB/T 6739-2006 色漆和清漆 铅笔法测漆膜硬度》中程序进行测定.

耐刮擦性用 QHZ 型漆膜划痕试验仪(天津永利达材料试验机有限公司制造),按照《GB/T 9279-2007 色漆和清漆、划痕实验》中程序进行测定.

2 结果及讨论

2.1 GBF 的红外光谱分析

含氟丙烯酸酯的红外光谱图如图 1 所示.由图 1 可见,在 2964 cm^{-1} 处对应甲基上 C—H 的伸缩振动峰,在 2815 cm^{-1} 处对应亚甲基上 C—H 的伸缩振动峰,在 1729 cm^{-1} 处对应酯基中羰基的特征吸收

峰,而在 1459 和 1378 cm^{-1} 处对应着甲基的非对称及对称伸缩振动峰,在 1244 和 1161 cm^{-1} 处对应 C—F 的伸缩振动峰,在 760 cm^{-1} 处对应 C—F 的变形振动峰,在 995 cm^{-1} 处对应碳碳双键上单取代 C—H 的变形振动峰,在 849 cm^{-1} 处对应 C=C 双键上双取代 C—H 的变形振动峰,在 911 cm^{-1} 处对应环氧基团的特征吸收峰,在 635 和 608 cm^{-1} 处对应 CF_3 的摇摆振动峰.由此可确定,三种单体均参与了聚合反应.

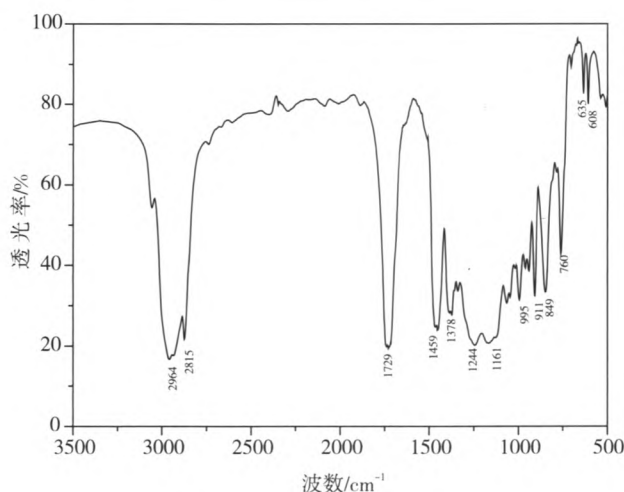


图1 GBF 的红外光谱图

Fig.1 The FT-IR spectrum of GBF

2.2 凝胶率分析

对 GBF 和 GBF/EH 体系进行了凝胶率测试,用来表征光固化过程中的转化率,结果如图 2 所示.由图 2 可见:对阳离子光固化体系来讲,其凝胶率只有 81.74%,这是由于 GBF 上的环氧基团经阳离子引发发生开环反应,其聚合速度远远低于碳碳双键的聚合速度;对混杂光固化体系来讲,随着 GBF 含量的增加即 EH 含量的降低,体系的凝胶率降低,这是由于阳离子光引发剂和自由基光引发剂具有协同效应,因此混杂体系的凝胶率都较阳离子体系的高.

2.3 接触角分析

接触角是表征固体表面能的重要量度,加入含氟聚合物可有效降低固体的表面能及表面张力.含氟丙烯酸酯聚合物的含氟侧链在成膜干燥过程中会自发向空气中伸展并占据聚合物与空气的界面,这样不仅降低了聚合物的表面能,而且对 C—C 主链有屏蔽保护作用^[10].对固化膜的表面性能进行了

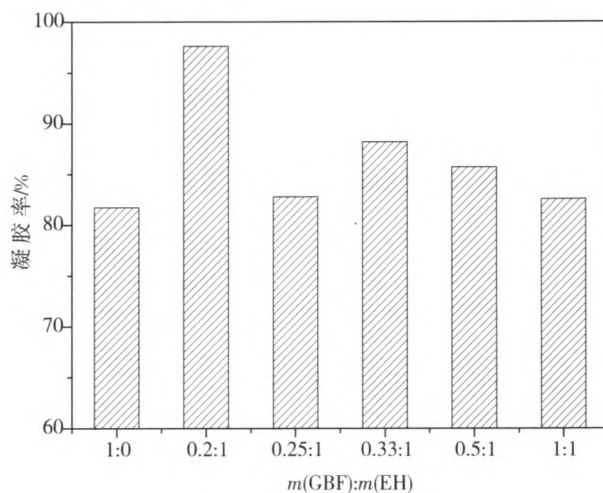


图2 光固化膜的凝胶率

Fig.2 The gel content of uv-cured films

研究,水接触角的测试结果如图 3 所示.从图 3 可以看出,单纯 EH 固化膜的水接触角只有 66°,随着 GBF 的加入,混杂体系固化膜的水接触角先增大后减小,但都高于 EH 的水接触角.当 $m(\text{GBF}):m(\text{EH})=0.2:1$ 时,混杂固化膜的水接触角增大到 86°,比 EH 固化膜的水接触角大了 20°.当 $m(\text{GBF}):m(\text{EH})=0.25:1$ 时,混杂固化膜的水接触角增大到 94°,达到最大值.随后再增大 GBF 的含量,混杂固化膜的水接触角随之下降,这是由于固化过程中碳碳双键聚合速度过快,将 GBF 包裹在聚合物网络中,从而使含氟链段难以迁移到表面.由此可知,GBF 对降低 EH 的表面能具有显著的作用.

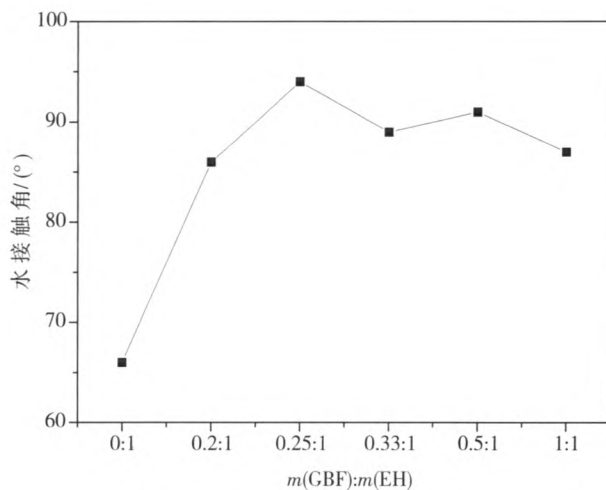


图3 光固化膜的水接触角

Fig.3 The water contact angle of uv-cured films

2.4 固化膜的其他性能

表 2 为光固化膜的其他性能. 从表 2 可知,随着 GBF 含量的增加,混杂光固化膜的光泽度变化不大,说明 GBF 和 EH 的相容性良好. 但是随着 GBF 含量的增加,混杂光固化膜的铅笔硬度下降,从 H

降低到 HB,同时耐刮擦性也降低,从 400 g 降低至 200 g;但是涂膜的附着力从 2 级提高至 0 级. 主要是因为柔性的 GBF 改善了 EH 的刚性,导致了混杂体系在铅笔硬度、附着力、耐刮擦性等的改变.

表 2 光固化膜的其他性能
Table 2 The other properties of uv-cured films

样品	铅笔硬度	附着力/级	耐刮擦/g	光泽度/%
$m(\text{GBF}) : m(\text{EH}) = 0.2 : 1$	H	2	400	179.5
$m(\text{GBF}) : m(\text{EH}) = 0.25 : 1$	H	2	370	165.5
$m(\text{GBF}) : m(\text{EH}) = 0.33 : 1$	H	1	300	165.5
$m(\text{GBF}) : m(\text{EH}) = 0.5 : 1$	HB	1	250	171.7
$m(\text{GBF}) : m(\text{EH}) = 1 : 1$	HB	0	200	164.0

3 结 论

(1)通过溶液聚合制备了可光固化的含氟丙烯酸酯预聚物. 红外光谱分析表明,甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸十二氟庚酯均参与了聚合反应.

(2)将含氟丙烯酸酯预聚物和双酚 A 型环氧丙烯酸酯、活性稀释剂、光引发剂共混制得了自由基-阳离子混杂光固化含氟环氧丙烯酸酯涂料. 结果表明,混杂引发体系的凝胶率要高于阳离子体系,并且加入 GBF 可有效地降低 EH 体系的表面能、提高其柔韧性.

参考文献:

[1] 赵红振,齐暑华,周文英,等. 紫外光固化涂料的研究进展[J]. 化学与黏合,2006,28(5):352-356.

[2] YAGCI Y, JOCKUSCH S, TURRO N J. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities [J]. Macromolecules, 2010, 43(15):6245-6260.

[3] 陈明,陈其道,肖善强,等. 混杂光固化体系的原理及应用[J]. 影像科学与光化学,2001,19(3):208-216.

[4] 李焱飞,谢川. 自由基-阳离子混杂光固化体系研究概况[J]. 信息记录材料,2006,7(6):14-17.

[5] 刘红波,吴宗南. 混杂紫外光固化研究进展[J]. 热固性树脂,2009,24(4):50-54.

[6] YAO W, LI Y, HUANG X. Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties[J]. Polymer, 2014, 55:6197-6211.

[7] ALYAMAC E, SOUCEK M D. Acrylate-based fluorinated copolymers for high-solids coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(3):213-224.

[8] ZHOU J, MA J, ZHANG L. Fluorinated polyacrylate emulsifier-free emulsion mediated by poly(acrylic acid)-b-poly(hexafluorobutyl acrylate) trithiocarbonate via ab initio RAFT emulsion polymerization [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223(5):8-17.

[9] SHA M, ZHANG D, PAN R, et al. Synthesis and surface properties study of novel fluorine-containing homopolymer and copolymers for coating applications [J]. Applied Surface Science, 2015, 349:496-502.

[10] 孔志元,何庆迪,史立平,等. 含氟丙烯酸酯单体及其聚合物在涂料中的应用[J]. 涂料技术与文摘,2006,27(12):1-4.

Preparation and application of UV-curable fluorinated acrylate

LU Lu,LIN Shaoxiong,LIN Jianxiong,LIAO Zhengfu
School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006,China

Abstract: A novel UV-curable fluorinated acrylate prepolymer (GBF) was synthesized by solution polymerization with glycidyl (GMA), butyl acrylate (BA) and dodecafluoroheptyl methacrylate (G04). FT-IR spectroscopy was employed to characterize synthesized prepolymer. Furthermore, free radical-cationic hybrid uv-curable fluorinated acrylate coatings were obtained by mixing GBF with bisphenol A type epoxy acrylate (EA), 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), photoinitiator PI820, Igracure 184. The results showed that the gel content of hybrid system was higher than cationic system which can be attributed to the synergistic effect of free radical and cationic system. Contact angle showed that hybrid uv-cured films had lower surface energy (i. e higher water contact angle) by adding GBF. In particularly, water contact angle increased from 66° to 94°. Other tests showed the pencil hardness of hybrid uv-cured films decreased from H to HB, scratch resistance decreased from 400g to 200g, while adhesion increased from grade 2 to grade 0 with appearance of flexible GBF.

Key words: UV-curable;fluorinated acrylate;prepolymer;gel content;contact angle

(上接第 234 页)

The study on preparation and properties of polyacrylic acid/sodium alginate hydrogel

LI Jinrong, LIANG Lei, KANG Peizi, ZENG Jian, WANG Qingfu, MA Nianfang
Guangzhou Sugarcane Industry Research Institute, Guangdong Provincial Engineering Technology Research and Development Center of Biomass Comprehensive Utilization, Guangdong Engineering Laboratory of Biomass High-value Utilization, Guangzhou 510316, China

Abstract: In this paper, the super absorbent hydrogel was prepared by interpenetrating network polymerization of sodium alginate and acrylic acid. The effect of acrylic acid concentration and ratio, reaction temperature, CaCl₂ concentration on the swelling properties of hydrogel were investigated. pH and salt sensitivity,degradation of the hydrogel were studied. The results show that the optimum preparation conditions are acrylic acid concentration of 10%,reaction temperature of 80℃,CaCl₂ concentration of 0.5% and the SA/AA of 1.5/8. The hydrogel has good swelling and mechanical properties and other characteristics,such as porous,uniform structure,pH and salt sensitive,slow degradation.

Key words: sodium alginate; acrylic acid; hydrogel; swelling performance