

摘 要

本论文涉及全氟烷氧基取代的(甲基)丙烯酸酯和环氧化物两类新型含氟单体的合成、结构表征及其在紫外光辐照下固化行为的初步研究。

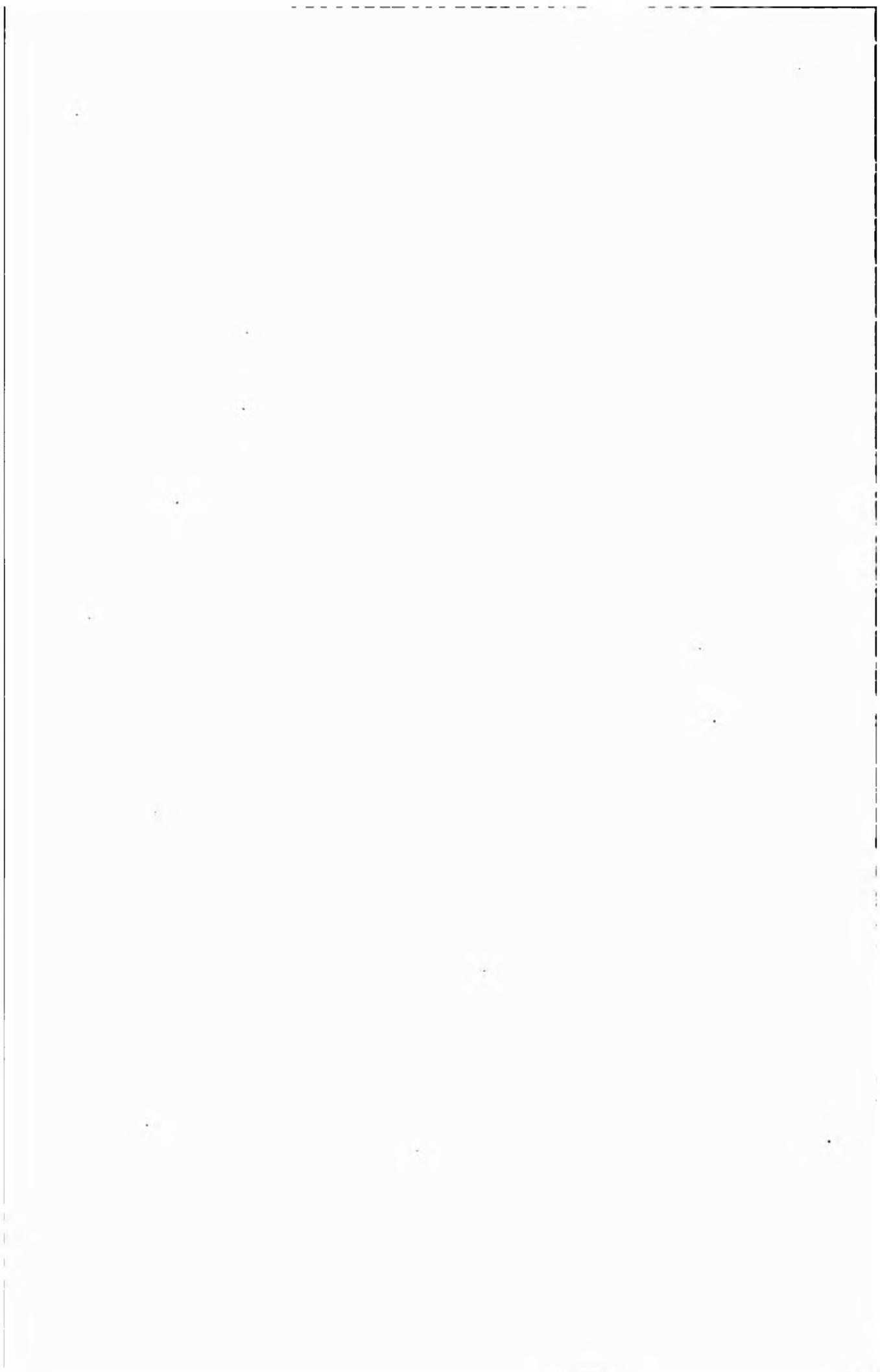
六氟环氧丙烷低聚物是含有醚键结构的全氟羧酸酐氟,具有很强的反应活性。本文以六氟环氧丙烷二聚体(HFPO)₂或三聚体(HFPO)₃和(甲基)丙烯酸-β-羟乙酯(EA或EMA)为起始原料,经酯化反应直接合成了全氟烷氧基取代的(甲基)丙烯酸酯,结构经FT-IR、¹H-NMR和¹⁹F-NMR分析得到确证。此类含氟单体能溶解于普通有机溶剂,与常用的丙烯酸酯涂料相容。利用表面红外光谱、接触角测试和凝胶率测定等方法初步考察了含氟丙烯酸酯涂料的紫外光固化特征。结果表明,随着涂料中含氟组份比例的提高,固化膜的初始水接触角呈线性增长趋势;而且,固化膜经加热处理后水接触角明显提高,疏水性能得到进一步改善。可以推断,热处理能有效促进含氟侧链向表面迁移,且含氟单体中的全氟烷氧基团越大,这种向空气界面富集的倾向尤为显著。经(HFPO)₃EMA改性的丙烯酸酯涂料固化膜的最大水接触角达到120°。

全氟烷氧基环氧丙烷(HFPO)_nPO和全氟烷氧基环氧环己烷(HFPO)_nCHO(n = 2, 3)同样衍生于六氟环氧丙烷的二聚体或三聚体,通过简单的酯化和环氧化步骤得到,产物结构经FT-IR和¹H-NMR确证。这些全氟烷氧基取代的环氧化物与双酚A缩水甘油醚、乙二醇缩水甘油醚等组份配制的紫外光固化涂料,其固化行为类似于上述丙烯酸酯体系,形成的固化膜具有优良的疏水性能。固化膜最大水接触角达到118°。

作为表面改性剂,上述全氟烷氧基取代的(甲基)丙烯酸酯和环氧化物能有效改善聚氨酯人造革离型纸专用涂料的高型效果。实验发现,在高型涂料配方中添加少量的含氟单体或将含氟甲基丙烯酸酯(HFPO)₃EMA与改性硅油ES185复合使用,能满足离型纸的剥离要求,提高使用次数。

综上所述,这些新型的含氟丙烯酸酯和环氧衍生物在涂料、油墨和高型材料等领域可望具有潜在的应用前景。

关键词: 六氟环氧丙烷低聚物, 全氟烷氧基单体, 合成, 紫外光固化, 疏水性, 涂料



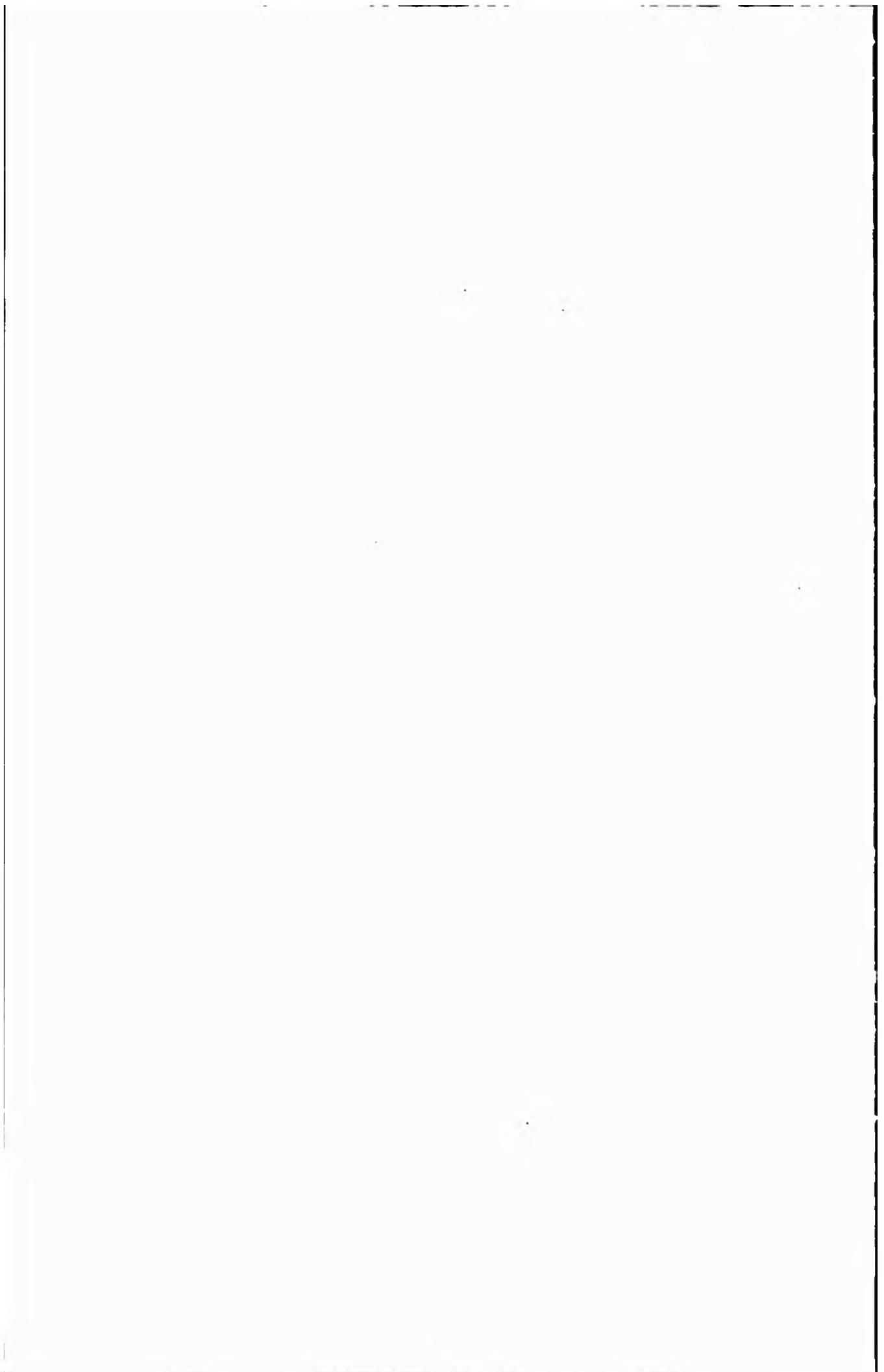
ABSTRACT

This thesis describes the synthesis of new (meth)acrylate and epoxide monomers containing a perfluoro-alkoxy substituent as well as the preliminary investigation on their UV-curing performance.

The oligomer of hexafluoropropylene oxide (HFPO) is of high reactivity toward various nucleophiles due to the presence of acyl fluoride group. The fluorinated (meth)acrylates were successfully synthesized through a simple esterification between 2-hydroxyethyl (meth)acrylate (EA or EMA) and HFPO-dimer or trimer in good yields. Deriving from the same starting materials, perfluoroalkoxy-substituted propylene oxides ((HFPO)₂PO, (HFPO)₃PO) and cyclohexene oxides ((HFPO)₂CHO, (HFPO)₃CHO), have also been obtained via two-step process including esterification and epoxidation. The structure of desired compounds has been confirmed by spectroscopy analyses including FT-IR, ¹H- and ¹⁹F-NMR. Both fluoro-(meth)acrylates and epoxides showed a good solubility in common organic solvents and a considerable compatibility with non-fluorinated analogs.

Under UV-initiating conditions, the acrylate-based coatings modified with the fluoro-(meth)acrylates resulted in the polymer films of a moderate hydrophobic surface. Upon post-heating treatment, the hydrophobicity of UV-cured films may be enhanced dramatically, especially for the coatings incorporating (HFPO)₃EMA with a larger fluorinated group. When containing 5–7 wt% of (HFPO)₃EMA, the as-prepared polymer coatings exhibited an high hydrophobicity with a water contact angle of near 120°.

The fluoro-epoxides are compatible with the prepolymers such as bisphenol-A diglycidyl ether and ethylene glycol diglycidyl ether, thereby endowing the coatings composed of them with considerable hydrophobicity as evidenced by the photoinitiated curing experiments. As expected, the hydrophobic effect is more pronounced for (HFPO)₃CHO than (HFPO)₂CHO at the same conditions, because the former has a larger perfluoroalkoxy group. Also, it should be pointed out that the

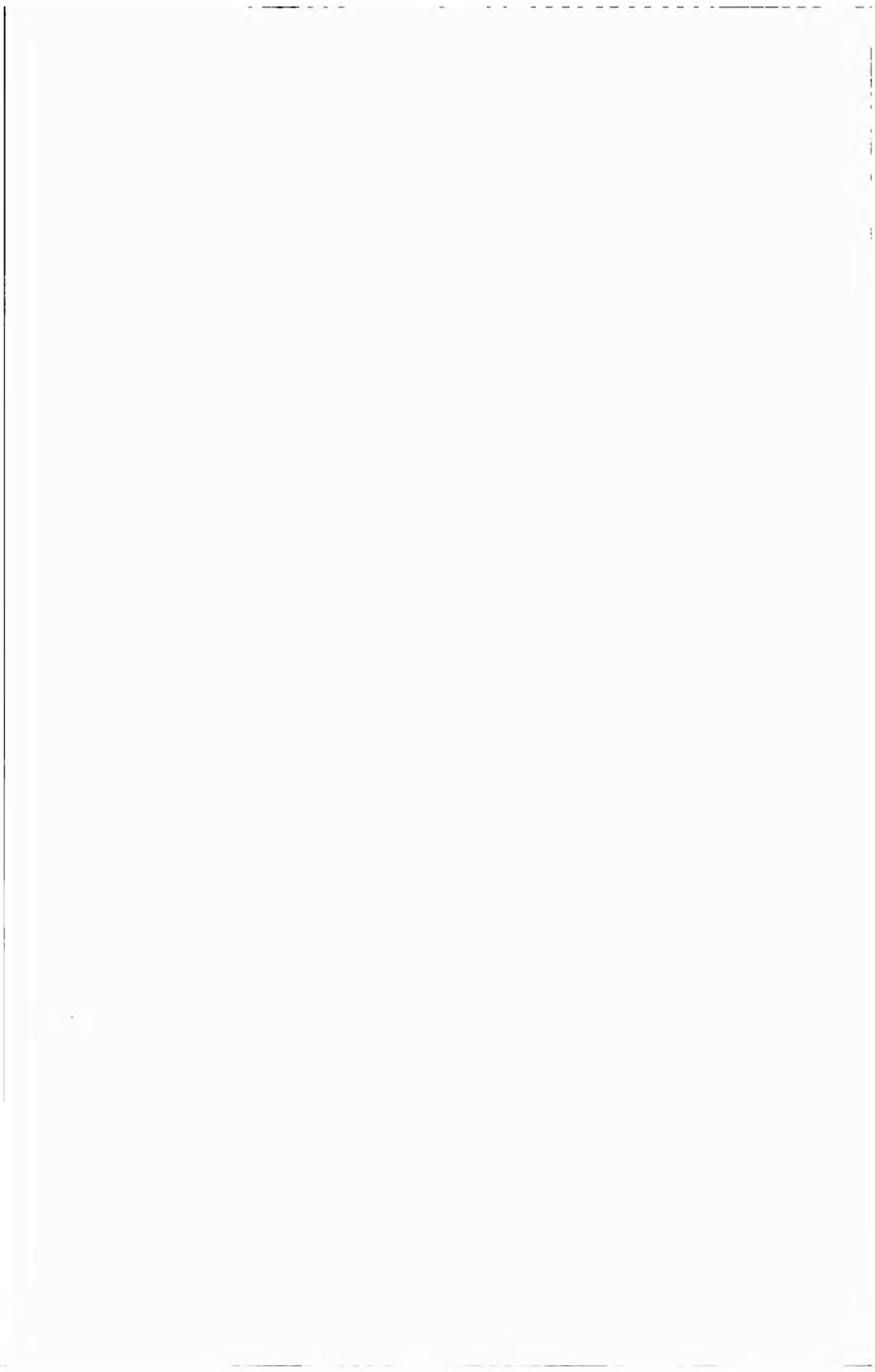


hydrophobic surface can be further improved by heating the UV-cured films, similar to the situation observed in the fluoro-(meth)acrylate system. For the coatings containing 1–5% wt% (HFPO)₃CHO, the post-heating treatment resulted in a change in the water contact angle from the range 99–113° to 113–118°. The thermal migration of fluoro-chains and aggregation on the film surface seems to be responsible for the enhancement in hydrophobicity.

In addition, the as-synthesized fluorinated compounds can be used as a modifier in the release coatings for the PU artificial leather production. It was found that the stripping strength of casting papers covered with the coating decrease evidently, thereby endowing the papers with considerable reusability.

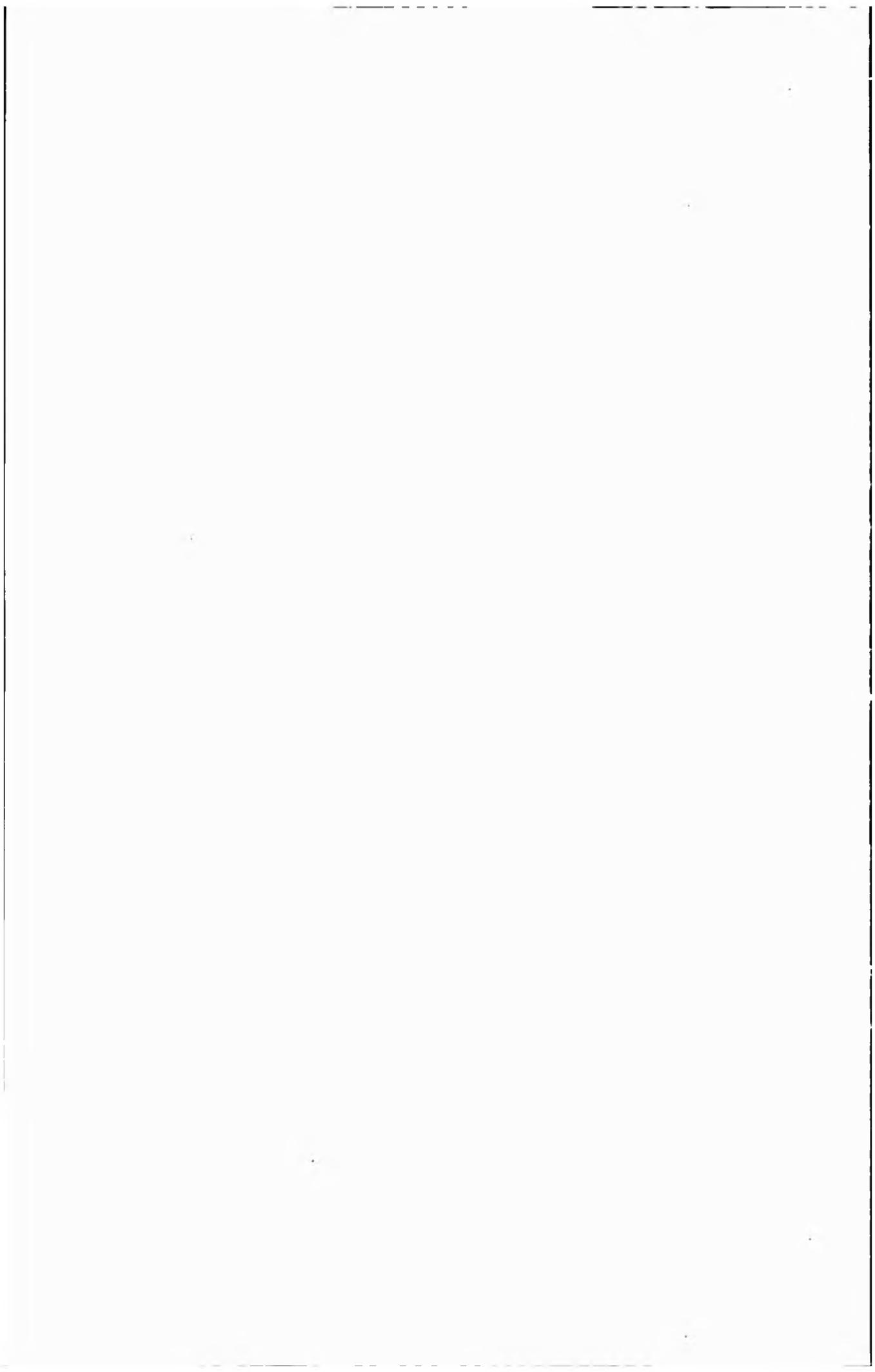
In conclusion, these new fluorine-containing acrylate and epoxy derivatives should be expected to find some applications in the areas of coatings, inks and release materials.

Keywords: oligomer of hexafluoropropylene oxide, perfluoroalkoxy-substituted monomers, synthesis, UV-curing, hydrophobicity, coating

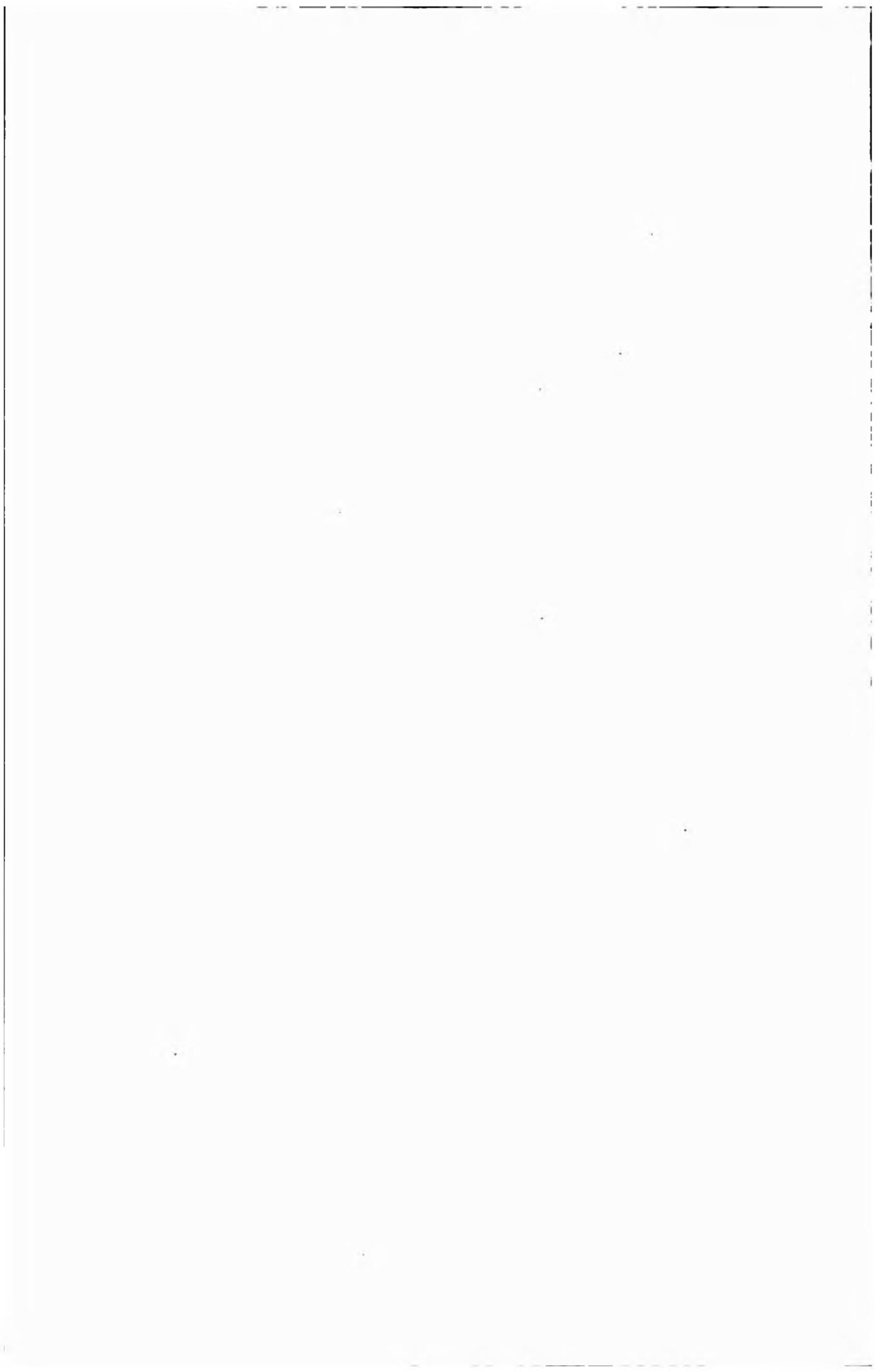


目次

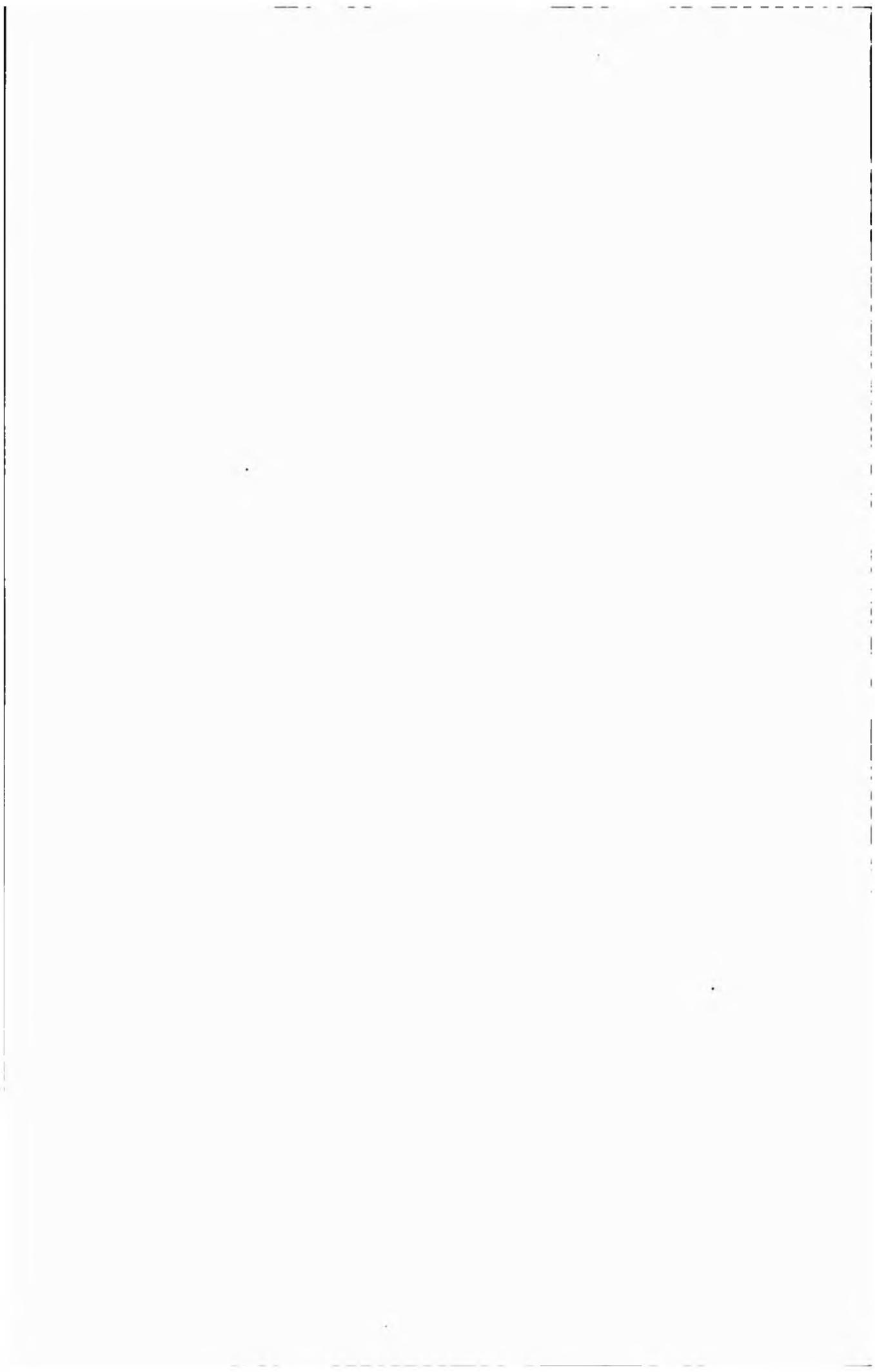
致谢.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 含氟化合物的基本性质及其应用	1
1.1.1 含氟化合物的性质	1
1.1.2 含氟化合物应用	2
1.2 含氟化合物的合成	3
1.3 含氟聚合物的合成	5
1.3.1 溶液聚合	6
1.3.2 乳液聚合	6
1.3.3 紫外光固化	7
1.3.4 含氟聚合物的紫外光固化	9
1.5 丙烯酸(酯)改性有机硅的研究.....	14
1.7 课题的提出和意义	15
第二章 实验部分.....	16
2.1 实验原料与仪器	16
2.1.1 实验原料及其预处理	16
2.1.2 主要实验仪器及设备	17
2.2 含氟单体的合成	17
2.2.1 甲基丙烯酸-β-(全氟烷氧基酰基) 乙酯 ((HFPO) ₃ EMA 和(HFPO) ₂ EMA) 的 合成.....	17
2.2.2 含氟环氧丙烷衍生物 ((HFPO) ₂ PO和(HFPO) ₃ PO) 的合成	17
2.2.3 含氟环氧环己烷衍生物 ((HFPO) ₂ CHO和(HFPO) ₃ CHO) 的合成	18
2.3 环氧改性硅油 (ES185) 的制备.....	19
2.4 光固化膜的制备	20
2.5 氟代丙烯酸酯类单体的表征	20



2.5.1 傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)	20
2.5.2 $^1\text{H NMR}$ 核磁分析	20
2.6 光固化膜性能的测定	20
2.6.1 傅里叶衰减全反射红外光谱 (FT-IR/ATR)	20
2.6.2 凝胶率测定	20
2.6.3 膜表面接触角的测定 (WCA)	21
2.7 离型纸的剥离性能测定	21
第三章 全氟单体的合成与表征	22
3.1 甲基丙烯酸- β -(全氟烷氧基酰基) 乙酯	22
3.2 全氟烷氧基取代的环氧丙烷衍生物	24
3.3.1 含氟甲酯 a 的合成与表征	25
3.3.2 氟醇 b 的合成与表征	26
3.3.3 含氟环氧丙烷衍生物 ($(\text{HFPO})_2\text{PO}$ 和 $(\text{HFPO})_3\text{PO}$) 的表征	27
3.4 全氟烷氧基取代的环氧环己烷衍生物	28
3.4.1 4-环己烯-1,2-二甲醇 (2) 的合成与表征	28
3.4.2 含氟环己烯酯 (3) 的合成与表征	29
3.4.3 含氟环氧环己烷衍生物 ($(\text{HFPO})_2\text{CHO}$ 和 $(\text{HFPO})_3\text{CHO}$) 的合成与表征	30
3.5 环氧改性硅油的制备	31
第四章 光固化的研究	33
4.1 甲基丙烯酸- β -(全氟烷氧基酰基) 乙酯($(\text{HFPO})_2\text{EMA}$ 和 $(\text{HFPO})_3\text{EMA}$) 的合成与表征	33
4.1.1 光引发剂的选择	33
4.1.2 涂膜厚度的影响	34
4.1.3 引发剂用量的影响	35
4.1.4 含氟单体的影响	37
4.2 含氟环氧丙烷衍生物 ($(\text{HFPO})_2\text{PO}$ 和 $(\text{HFPO})_3\text{PO}$) 的光固化研究	39
4.2.1 光固化体系的选择	39
4.2.2 涂膜厚度的影响	40
4.2.3 引发剂用量的影响	41
4.2.4 含氟环氧丙烷衍生物 ($(\text{HFPO})_2\text{PO}$ 和 $(\text{HFPO})_3\text{PO}$) 的影响	42



4.3 含氟环氧环己烷衍生物 ($(\text{HFPO})_2\text{CHO}$ 和 $(\text{HFPO})_3\text{CHO}$) 的光固化研究	44
4.3.1 光固化体系的选择	44
4.3.2 涂膜厚度的影响	44
4.3.3 光引发剂用量的影响	44
4.3.4 含氟环氧丙烷衍生物 ($(\text{HFPO})_2\text{CHO}$ 和 $(\text{HFPO})_3\text{CHO}$) 的影响	46
4.4 改性硅油 (ES185) 的光固化研究.....	48
4.4.1 光固化体系的选择	48
4.4.2 改性硅油 (ES185) 的影响.....	48
第五章 离型纸的剥离性能初步研究.....	49
结 论.....	52
参考文献.....	53



第一章 绪论

氟是元素周期表中除氢以外原子半径最小的元素，形成的C-F共价键的键能很大，键长短，对主链具有极强的保护作用。这种特殊的结构赋予了含氟聚合物独特的性能，如低表面能、低摩擦系数、非粘附性、生物相容性和生物稳定性，以及优良的耐水性、耐候性、耐油性、耐化学品性、热稳定性和抗污染性^[1-7]。围绕含氟聚合物材料的合成、改性及其在工业、军事、民用等领域的应用研究一直受到国内外学者和企业界的高度关注。

1.1 含氟化合物的基本性质及其应用

1.1.1 含氟化合物的基本性质

氟是所有元素中电负性最大的元素。如表 1.1 所示，当碳链上的氢原子被氟原子取代后，键能约增加 72kJ/mol^[8]。

表1.1 C-F、C-H、C-C键的比较

键种类	C—F	C—H	C—C
键能/(kJ·mol ⁻¹)	485.6	414	347
键长/pm	131.7	109	154

表1.2 有关原子性质的比较^[9]

元素	性质		
	电负性	范德华原子半径 /pm	原子极化率
H	2.20	120	0.667
F	3.98	147	0.557
Cl	3.16	175	2.18
Br	2.95	185	3.05
C	2.55	170	1.76

氟原子的范德华半径比氢原子略大，但比碳、氯和溴原子的半径小(表 1.2)。由于在分子中相邻氟原子存在相互排斥作用，氟原子难以在同一平面内排列，主

链中 C—C—C 键角由 112° 变为 107° ，氟原子沿碳链呈螺旋状分布，恰好把碳—碳主链严密包裹。这样，对于全氟代链烃的碳链，空间上受到化学性质稳定的氟原子的良好保护，即使最小的原子也难以楔入。此外，氟原子极化率较低，造成 C—F 键的极性较强，共用电子对大大偏向氟原子，带未共享电子对或负电荷的亲核试剂无法接近碳原子而发生化学反应。同时，C—F 键能大，全氟碳链刚性强，与碳氢类化合物相比，氟碳化合物及聚合物材料具有较高的热稳定性和化学稳定性、非黏着性、自润滑性和憎水憎油性^[10]。氟元素还能提高某些化学药物的生物活性^[11-14]。

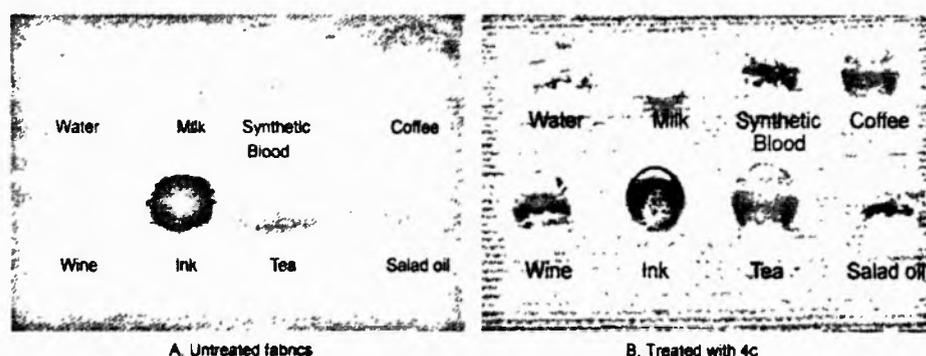


Fig. 1.1

含氟化合物及聚合物材料具有的特性可概括为“三高”（高表面活性、高热稳定性、高化学稳定性）和“两憎”（憎水性，憎油性）。如图1.1所示，织物用含氟聚合物处理后，其憎水憎油性得到明显提高。由表面物理化学的一般理论可知，当液体（包括水、油、油性污垢）的临界表面张力大于接触表面时，就不会润湿该表面。一般认为，含氟聚合物的表面改性机理是，在基材表面上形成了一层薄膜，使表面张力显著低于一般的液体，从而表现出憎水、憎油和防污的功能^[15-16]。

Park 等研究了含氟聚合物覆盖在基材上的表层结构^[17-20]。他们发现，最外层大多是含氟基团，但也有一些极性基团（如：酯键）指向空气一侧。含氟基团并非整齐垂直于界面排列，而是呈不规则的排列。在低润湿状态，聚合物的侧链在表面上排列得很有序，含氟烷基屏蔽了极性基团的电子效应；而在高润湿状态，聚合物的侧链在表面的排列较为无序，有小角度的倾斜，含氟烷基的屏蔽效应降低，表面的润湿性就增大。

1.1.2 含氟化合物的应用

正是由于“三高”、“两憎”特性，含氟化合物具有其它材料无法比拟的优

良性能，应用十分广泛^[21]。下图给出了有机氟材料的种类。

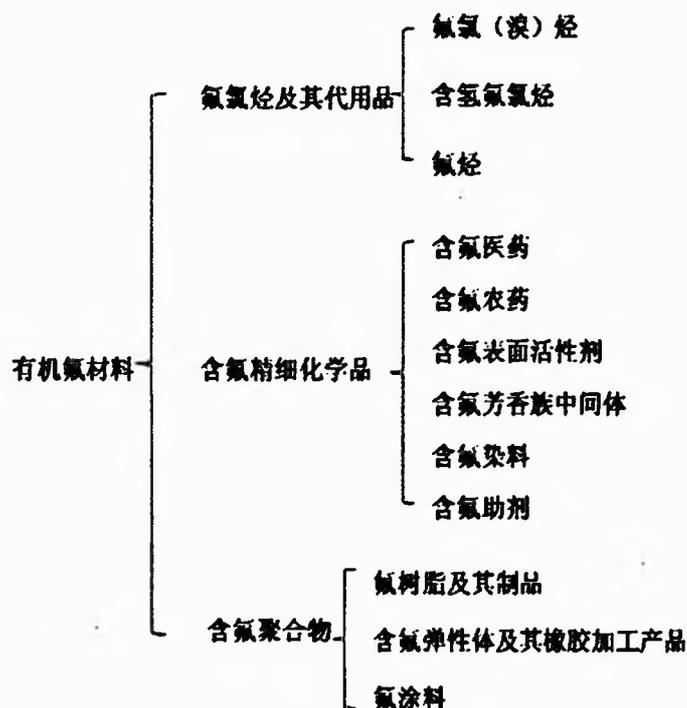
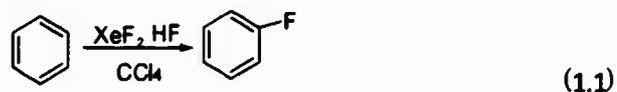


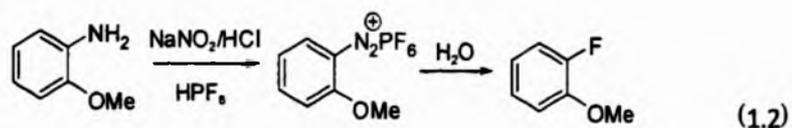
Fig. 1.2 含氟化合物的应用

1.2 含氟化合物的合成

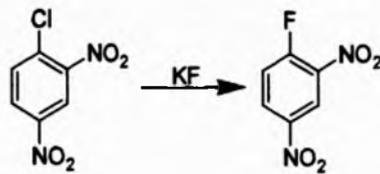
含氟化合物，特别是芳香族氟化物主要通过取代、重氮盐分解和卤原子交换等反应得到。芳烃的直接氟代反应十分剧烈，一般须在氟气或氯气的稀释下，在很低的温度下将氟通入芳烃的惰性溶剂中进行。反应机理类似于其它卤素分子的亲电取代反应。也可以用 XeF_2 作为氟化剂(如式1-1)^[22]。



如式1.2所示，由芳香胺形成的氟硼酸重氮盐或氟磷酸重氮盐经分解后可得到相应的氟代衍生物^[23-25]。



卤素交换也是常用的氟代芳烃合成方法^[26-27]。



(1.3)

作为合成高聚物的起始原料,含氟单体的合成思路一般是在已有的含氟化合物上引入易于反应的基团,再引入双键或环氧基等可聚合基团。如图1.3所示^[28]:

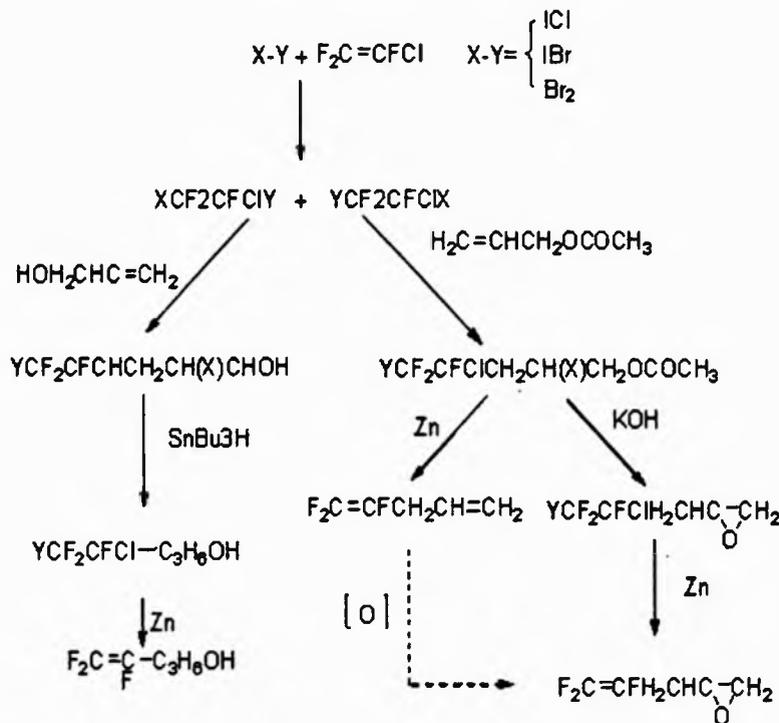
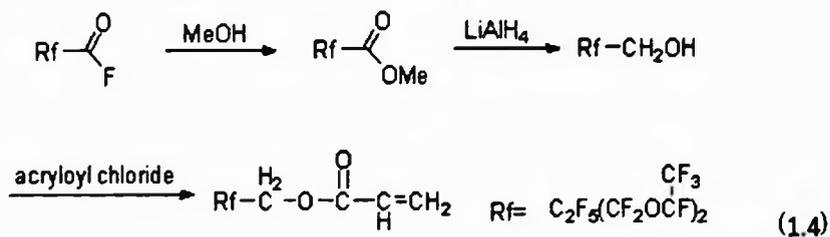
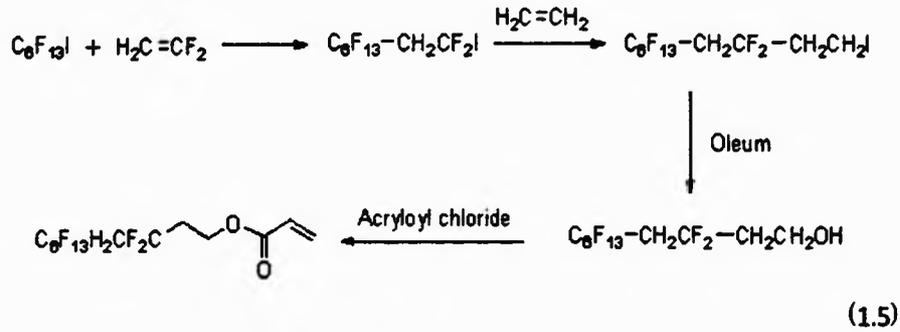


Fig. 1.3

下述含氟丙烯酸酯的合成思路也是如此(式 1.4, 1.5)^[29,30]。

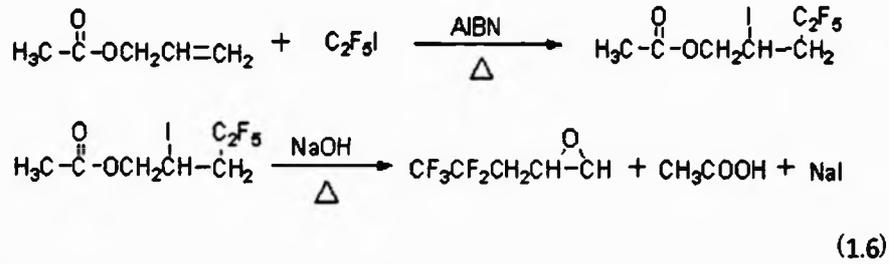


(1.4)



Feast等利用 $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ 较高的反应活性，通过两步反应合成含氟环氧化合物(式

1.6)^[31]。



利用下述循环过程(图 1.4)，可将非氟代醇转化为重要的含氟中间体——酰氟^[31]。

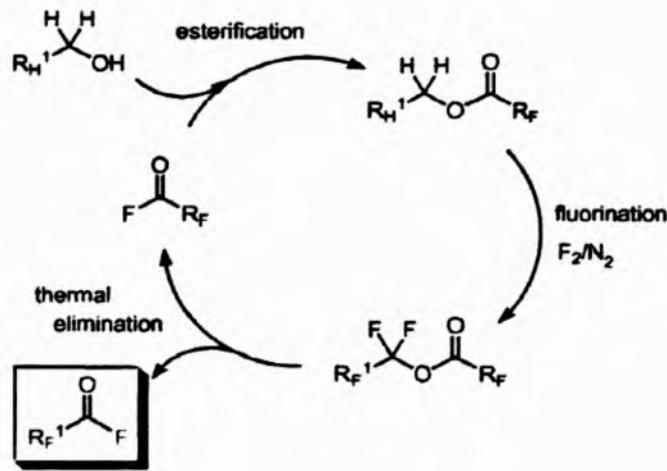
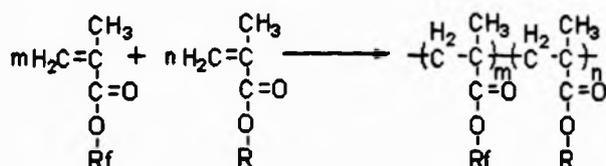


Fig. 1.4

另外，利用酯交换反应同样可制备全氟丙烯酸酯。在反应体系中加入少量 CuCl_2 作阻聚剂，三乙胺作酸吸收剂，可较好地防止产物的聚合。

1.3 含氟聚合物的合成

目前研究较多的含氟聚合物是丙烯酸酯类和环氧类,在此重点予以介绍。常见的聚合实施方法有溶液聚合和乳液聚合;紫外光固化技术因其反应速度快、污染少、操作简便等优点而得到越来越多的应用。



(1.7)

虽然含氟丙烯酸酯均聚物具有良好的抗水抗油性能,但由于成本较高,因此常把含氟丙烯酸酯与其它非氟代单体共聚(式1.7),有时还加入其它共聚单体,这样得到的聚合物综合性能更为优良。(甲基)丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯等长侧链丙烯酸酯单体与含氟单体共聚可产生协同效应,提高共聚物的憎水性而不降低憎油性。就聚合物而言,丙烯酸酯单元抗油性较好,而甲基丙烯酸酯单元则有较好的抗水性能。为了降低成本,还可引入氯乙烯、偏氯乙烯、苯乙烯或丙烯腈等共聚单体。

1.3.1 溶液聚合

含氟丙烯酸酯的溶液聚合方法简单、反应条件容易控制,早期多采用这种聚合方法,常用过氧化物、过硫酸盐、偶氮化合物作为引发剂。但是,全氟代丙烯酸酯单体在普通溶剂中的溶解性差,常需采用含氟有机溶剂。此外,溶液聚合制得的共聚物分子量较小,形成的聚合物膜硬度较低,而且含氟有机溶剂会对环境产生影响,成本较高,因此,溶液聚合受到了一定的限制。

1.3.2 乳液聚合

乳液聚合条件温和、操作易控,常用的引发剂有过硫酸盐类及盐酸偶氮二异丁咪。含氟聚合物乳液适合于直接使用的场合,如作为织物整理剂、涂料等有较好的抗水、抗油、耐候及耐腐蚀性^[36-40]。通常,共聚体系由三类单体组成:全氟(甲基)丙烯酸酯;非氟代单体——通常含有乙烯基团以及可以进一步交联的基团;有时还包括水溶性的离子单体等。

张海霞等^[41]报道的体系有一定的代表性:将SDS/OP-10等乳化剂在水中混合均匀,然后与单体混合,获得预乳化单体,再加入单体、乳化剂、过硫酸钾引发剂,聚合一定时间后即可得到含氟丙烯酸酯聚合物乳液。

具有核壳结构的聚合物胶乳在成膜过程中核组分主要分布于膜的下层，而壳层组分主要分散在膜表面。因此，即使配方相同，通过核壳乳液聚合技术也可得到性能不同的聚合物膜。如果将含氟聚合物作为壳，在其成膜过程中将富集在膜的表面，则可有效降低膜的表面能。Gao等^[42]应用核壳乳液聚合技术，获得了以苯乙烯-丙烯酸丁酯(ST-BA)共聚物为核，含氟共聚物(AA-MAEF-BA)为壳的聚合物乳液，其憎水憎油性能尤为显著。类似的研究工作也有文献报道^[43-44]。

1.3.3 紫外光固化

紫外光固化是指在紫外光的辐射下，通过光引发剂使单体聚合的一种方法。与传统的热固化相比，紫外光固化具有速度快、设备简单、生产效率高、占地少、无溶剂或溶剂用量小、能耗相对较低等优点。随着对有机物排放日益严格的控制，紫外光固化技术将具有广阔的发展前景^[45-51]。

UV固化涂料主要由预聚物、活性稀释剂、光敏剂、颜料和各种助剂组成。下面简要介绍各组分的特性和功用^[52]。

(1) 预聚物 UV固化涂料中的预聚物也称低聚物(Oligomer)，是分子量相对较低的感光性树脂，它是涂料中的主体，它的性质基本上决定了固化后材料的主要性能。

按照引发机理，预聚物可分为自由基引发型和阳离子引发型。自由基引发型预聚物主要有：环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、丙烯酸酯化的丙烯酸树脂和乙烯基树脂等；阳离子型预聚物包括各种环氧树脂、环氧官能化聚硅氧烷树脂、具有乙烯基醚功能基的树脂。常见预聚物的性能比较见表1.3。

表1.3 常见预聚物的性能

预聚物	优点	缺点
不饱和聚酯	价格低，固化快，对颜填料润湿性好，韧性好	光泽低，耐抗性差，易乳白
聚酯丙烯酸酯	价格较低，对颜填料润湿性好，综合性能好	耐化学药品性差
聚醚丙烯酸酯	固化较快，附着力强，光泽较好，柔韧性好	耐抗性差，易乳白
环氧丙烯酸酯	价格低，固化快，附着力强，光泽高	柔韧性差，易乳白
聚氨酯丙烯酸酯	固化快，光泽高，柔韧耐磨，综合性能优	价格高，粘度大

(2) 活性稀释剂 活性稀释剂在UV固化涂料的组成体系中兼有固化交联和溶剂的双重功能,其分子中含有可被光引发剂引发并能进一步与预聚物反应交联的活性官能团(如:双键);保证UV固化涂料良好的流变性、合理的固化干燥条件和理想的涂膜性能。常用的活性稀释剂主要有两类:一类是单官能团化合物;另一类为双官能团或多官能团化合物。常用活性稀释剂的品种见表1.4。

表1.4 常见活性稀释剂

活性稀释剂	官能度	黏度(25℃)/mPa·s
苯乙烯(ST)	1	
丙烯酸-2-乙基己酯(EHA)	1	1.54
丙烯酸羟乙酯(HEA)	1	5.34
己二醇二丙烯酸酯(HDDA)	2	6.50
新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA)	2	5.50
二缩三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)	2	17.20
二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)	2	14.50
邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯(PDDA)	2	150.00
三经甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)	3	105.00
季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)	3	750.00

(3) 光引发剂 光引发剂是光固化体系中的关键组分,对固化速度起决定性作用。按照光引发剂所产生的活性中间体类型,可分为自由基型光引发剂和阳离子型光引发剂;其中,自由基型光引发剂按照引发机理分为裂解型光引发剂(自由基I型)和提氢型光引发剂(自由基II型)。裂解型光引发剂主要是芳基烷基酮衍生物,提氢型引发剂主要是芳香酮类化合物。阳离子光引发剂主要有碘鎓盐、硫鎓盐、芳茂铁盐。阳离子光引发剂的引发效率高,不受氧气阻聚,固化反应不易终止,适合于色漆和厚膜的固化,但价格较贵。光固化清漆目前多采用自由基型引发剂。目前所用的光引发剂多为小分子,在应用中常出现相容性、迁移性和挥发性等问题,因而光引发剂的大分子化是开发新型光引发剂的重要方向。表1.5列举了常见的光引发剂类型及代表物。

表1.5 常见光引发剂^[58-59]

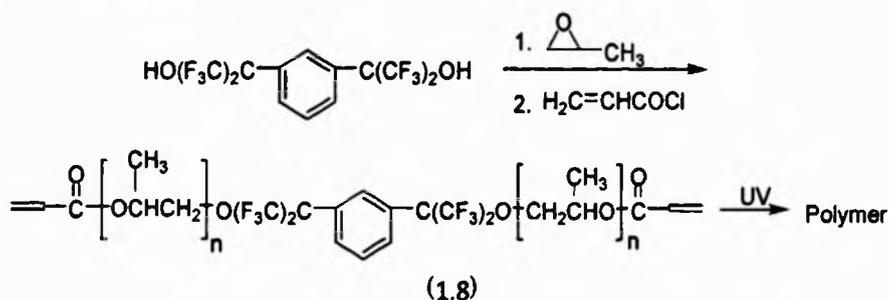
光引发剂类型	感光区/nm	代表性化合物
羰基化合物	360-420	安息香、二苯甲酮、 ω -溴代苯乙酮、 联苯甲酸
偶氮化合物	340-400	偶氮二异丁腈、重氮化合物
有机硫化物	280-400	2,4-二甲基硫杂蒽酮、四乙基秋兰姆
氧化还原体系		$Fe^{2+}/ROOH$
卤素化合物	300-400	卤化银, CBr_4 , $HgBr_2$
增感染料	400-700	曙红/苯胺、核黄素、亚甲蓝、玫瑰 红、花青染料
有机金属化合物	300-450	烷基金属, 如: 四乙基铅
羰基金属化合物	360-440	十羰基二锰 $[Mn_2(CO)_{10}]$

1.3.4 含氟聚合物的紫外光固化

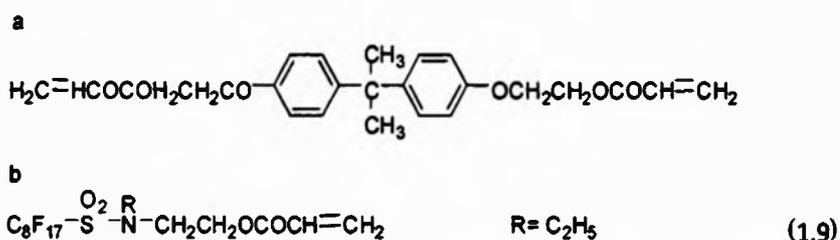
应用于紫外光固化的含氟单体依据主链结构的不同可以分为含氟环氧树脂、含氟聚氨酯丙烯酸酯、含氟丙烯酸酯、含氟共聚物、含氟链转移剂等。其中应用最为广泛的是含氟丙烯酸酯和含氟环氧单体。

含氟丙烯酸酯单体光固化主要采用自由基光引发剂。该体系固化速率快、原料成本较低, 但存在易发生氧阻聚和固化涂层收缩大的缺点。含氟环氧单体光固化主要采用阳离子光引发剂, 该体系具有无氧阻聚、毒性小、固化后涂层的收缩率小、机械性能和粘附性好等特点。

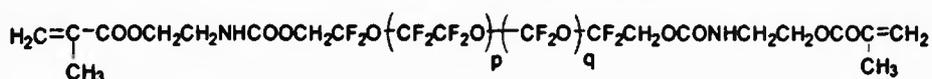
Field^[60]报道了一种含氟二丙烯酸酯(式1.8)。通过对固化膜接触角的研究发现, 含氟单体能有效增强固化膜的抗水抗油性。但是, 含氟二醇原料的制备条件很苛刻, 价格昂贵, 只有少数国外公司有商品供应, 单体难以工业化生产。



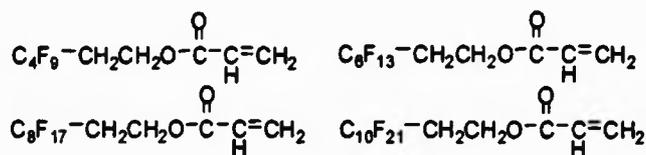
Vandergrinten^[61]将2-(N-乙基全氟辛烷基磺酰胺)丙烯酸乙酯作为2,2'-二(4-丙烯酰氧乙氧基苯基)丙烷[BHEDA]的添加剂(见式1.9),混合后涂敷于两种极性不同的基材进行光固化。通过RBS和接触角的研究发现,添加剂以化学键与树脂相连接,固化膜水接触角由75°增至110°,对树脂的表面起到隔离保护作用。此外,固化膜表面性质还依赖于基材的极性,对于极性基材,只有与空气接触的固化膜表面性能得到改善;而非极性基材,固化膜两侧的表面性能都有改善,因此可以通过改变基材的极性来改变固化膜表面性质。



Bongiovanni^[62]研究了一系列含氟丙烯酸酯的光固化行为及其对固化膜的表面改性效果。如:



全氟聚氨酯丙烯酸乙酯(PFEUMA)

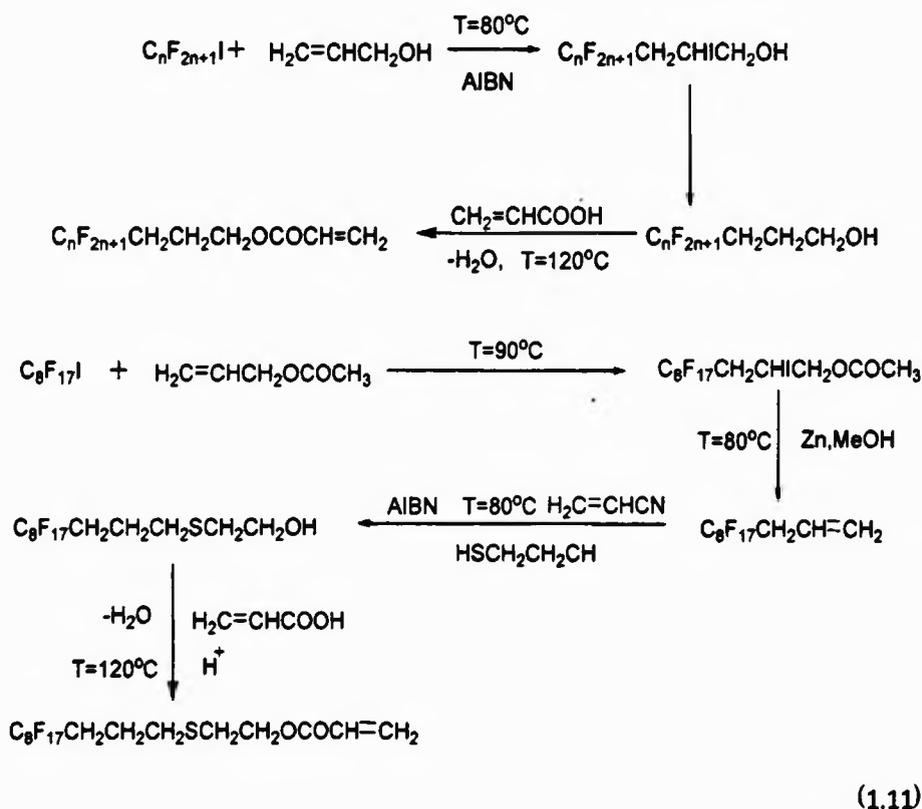


(1.10)

通过对BHEDAF、PFEUMA均聚物以及式1.10所示的一系列含氟单体与BHEDA[2,2'-二(4-丙烯酰氧乙氧基苯基)丙烷]共聚物的XPS,接触角、DSC、DMTA的分析发现,极少量的氟化单体就能使膜层的表面性质发生很大的变化,固化膜水接触角由75°提高到120°。含氟侧链向表面迁移的方向依赖于基材的性质,对于极性基材,含氟侧链主要向空气界面一侧迁移,含氟量相对较高;而对于非极

性基材，膜层两侧的含氟量基本一致。另外，极性基材固化膜的接触角增加幅度大于非极性基材固化膜。利用这种性质，Bongiovanni^[63]制备了一种适用于木材的涂料。

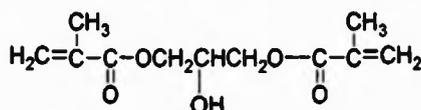
Ameduir^[65]制备了具有不同链段结构的含氟丙烯酸酯 $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2CH_2O-COCH=CH_2$ ($n = 4, 6, 8, 10$) 和光固化体系改性剂 $C_8F_{17}SCH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2O-COCH=CH_2$ (式 1.11)。通过对固化涂层的 DSC、XPS、接触角等的研究发现，含氟改性剂对于基本树脂的 T_g 没有太大影响。少量的含氟单体 (<1%) 能明显改善固化的表面性能，且随着含氟链段增长，氟的表面迁移更明显 ($C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2O-COCH=CH_2$ 固化膜水接触角为 102° ，而 $C_6F_{13}CH_2CH_2CH_2O-COCH=CH_2$ 固化膜水接触角为 95°)。氟化单体中杂原子的引入更有利于表面的改性。但是所合成的全氟单体与固化树脂的相容性不好。



Park^[64]用甘油二甲基丙烯酸酯与对三氟甲基氟苯反应(式 1.12)，制备了一种含有 CF_3 基团的丙烯酸酯，考察了引发剂的用量对聚合物性能的影响。当引发剂的用量达到 1% (wt) 时，聚合物的 T_g 、热稳定温度达到最大值，且随着 CF_3 官能团的引入， T_g 和电导率明显下降。



对三氟甲基氯苯(CBTF)

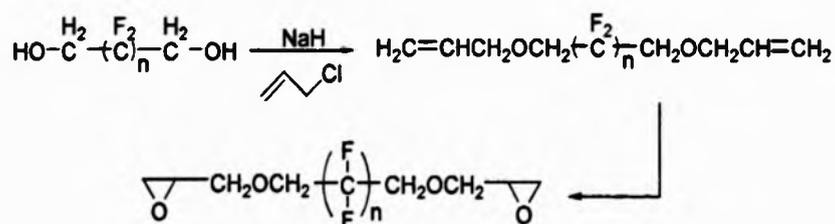


二甲基丙烯酸甘油酯(GDM)

(1.12)

Sangermano^[66]用3-全氟辛基-1,2-环氧丙烷、3-(1H,1H,9H-十六氟辛醚)-1,2-环氧丙烷分别与环氧树脂，考察了在铈盐 $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ 作用下的光固化反应及涂层的各种性能。发现含氟化合物的引入使接触角的变化很大，表面性质依赖于含氟量以及含氟单体的结构，但对聚合物的 T_g 、光固化动力学没有什么影响。同时，含氟单体用量直接影响薄膜的透明度、共聚物的最终浓度及与基本树脂的相容性。

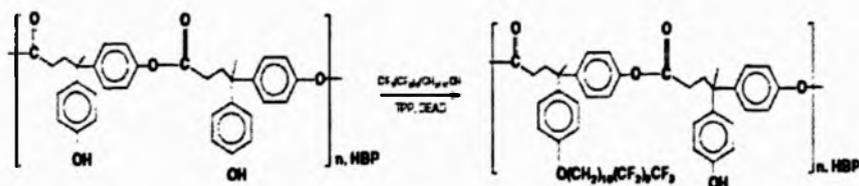
Montefusco^[67]合成了一种双官能团的氟化环氧单体(见式1.13)。该单体的亲核能力很差，固化过程中，需与亲核能力很强的环氧单体配合使用。研究发现，该含氟单体与己二醇缩水甘油的相容性很好，即使1:1混合，聚合物无相分离，且没有后固化现象。



(1.13)

氟代醇在阳离子光固化过程中通过链转移反应可以进入聚合物网络结构中。Bongiovanni^[68]利用氟代醇的这种性质在环氧树脂中引入全氟链段，聚合物的表面疏水性随着含氟量的增大而增大，但同时相分离也越来越严重。

Sangermano^[69-70]合成了含氟超支化低聚物(FHBP)(式1.14)。该低聚物结构中含有多个羟基，光固化过程中，通过链转移反应可有效提高环氧基团的固化速率。



(1.14)

聚合物固化膜表面性能可通过测量膜的接触角来表征。接触角的测量方法有：Adam-jessop插板法、投影量角法或照相法、显微镜法、液滴最大高度法、吊片法等等。这些方法大致可分为三类：测角法、测高法和测重法。应用最多的是测角法。

通过接触角的测量计算可获得含氟聚合物的表面能，从而分析其憎水憎油性能以及影响因素。同时，在固化膜固化过程中大分子链中的含氟单元伴随有向膜表面聚集、取向和重排的过程，可用XPS分析含氟聚合物膜的表面组成。含氟化合物的含氟侧链长度和结构也对其性能有所影响^[71]。

通常，利用指触表干法、红外光谱法和凝胶率法判断紫外光固化程度。光固化的特点之一是液态材料在极短时间内即转变为固态，表现为表面干燥，不黏手。因此，可以通过指触材料表面，测试其固化情况，这是一种主观性的定性方法，可以作为现场初步表征的方法。红外光谱法是利用实时检测样品的红外光谱的变化来研究反应进程，目前它是应用最广泛的技术之一，具有快速、简便、重现性好等优点。紫外光固化的实质就是单体或树脂所含双键或环氧基团等的聚合反应，研究紫外光固化过程也就是研究这些可聚基团的反应。利用红外光谱技术监测 1635cm^{-1} 处C=C键的伸缩振动吸收峰强度的变化，可以对由紫外光照引起的双键聚合进行定量分析。这特别适合于丙烯酸酯类单体的紫外光固化过程的研究。丙烯酸酯类单体在固化过程中C=C键作为活性中心不断被打开而发生交联，反映在红外光谱上C=C键的伸缩振动峰强度随反应而减小。由于环氧基团的特征峰在 1000cm^{-1} 以下，难以通过红外光谱法进行有效监测。因此，对于环氧树脂的紫外光固化研究经常采用凝胶法。通过计算有机溶剂浸泡前后固化膜质量的变化，得到固化凝胶率。

1.4 丙烯酸(酯)改性有机硅的研究

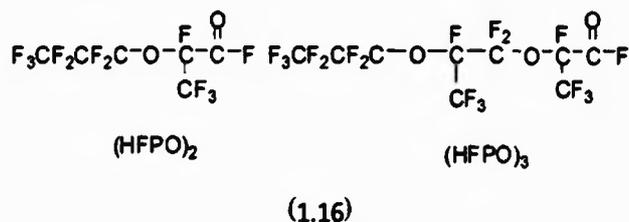
主链由硅-氧键构成的有机硅材料具有有机和无机材料的综合性能，表现出优良的耐高温、耐紫外线和红外线辐射、抗氧化降解以及电绝缘性和弹性性能^[72-73]。

有机硅是第一个得到广泛应用的元素有机高分子化合物，聚硅氧烷是其中研究应用最早和最广泛的有机硅聚合物，聚二甲基硅氧烷(PDMS)占有有机硅总用量的90%以上，其结构式如下：

1.5 课题的提出及其意义

我国是世界萤石(氟石)储量大国, 探明储量占世界储量的1/3, 这为我国有机氟工业提供了非常有利的原料优势。我国在氟化学方面的研究始于20世纪70年代, 从90年代至今, 该领域的应用研究得到了较大的发展。这为我国氟工业的发展提供了有力的条件, 但是我国在含氟材料应用方面与国外相比仍有很大的差距, 如全氟丙烯酸酯目前仅有杜邦、旭硝子公司、大金等少数几家公司能够生产, 因而此类单体价格较高, 这也成为含氟材料开发研究的壁垒。这些问题的存在给工业化带来了很大的困难, 制约了我国氟工业及相关行业的发展。

六氟环氧丙烷低聚物是一种含有醚键结构的含氟中间体, 通过活泼的酰氟基团可衍生出多种类型的含氟化合物。本文以巨化集团提供的六氟环氧丙烷二聚体和三聚体为起始原料, 合成新型的全氟烷氧基取代的丙烯酸酯类和环氧类单体(式1.16), 研究它们的紫外光固化性能及其对常规丙烯酸涂料和环氧涂料固化膜的改性作用。此外, 还考察了聚氨酯人造革离型纸专用涂料中添加上述含氟单体作为表面改性剂的离型效果, 为相应的开发应用积累基础数据。文献中至今尚无类似报道。



第二章 实验部分

2.1 实验原料与仪器

2.1.1 实验原料及其预处理

无水乙醚	分析纯 中国化学试剂有限公司 分子筛浸泡后使用
无水甲醇	分析纯 中国化学试剂有限公司 分子筛浸泡后使用
四氢呋喃	分析纯 中国化学试剂有限公司 直接使用
双氧水	分析纯 直接使用
磷酸	分析纯 直接使用
环氧氯丙烷	分析纯 直接使用
氢氧化钠	分析纯 直接使用
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	分析纯 直接使用
甲基丙烯酸羟乙酯	工业品 分子筛浸泡后使用
脂肪族聚氨酯丙烯酸酯	工业品 直接使用
丙烯酸异葵酯	工业品 直接使用
三缩丙二醇双丙烯酸酯	工业品 直接使用
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	工业品 直接使用
双酚 A 二缩水甘油醚(BADGE)	工业品 直接使用
乙二醇二缩水甘油醚(EGDGE)	工业品 直接使用
四氢邻苯二甲酸酐	工业品 直接使用
氯化锂铝	97% 阿拉丁试剂有限公司 直接使用
185 含氢硅油	工业品, 直接使用
4-乙稀基环氧环己烷	工业品, 减压蒸馏后使用
甲基三辛基氯化铵(Aliquot 336)	97% 阿拉丁试剂有限公司 直接使用
引发剂184(1-羟基-环己基苯酮)	工业品 直接使用
二苯甲酮	直接使用

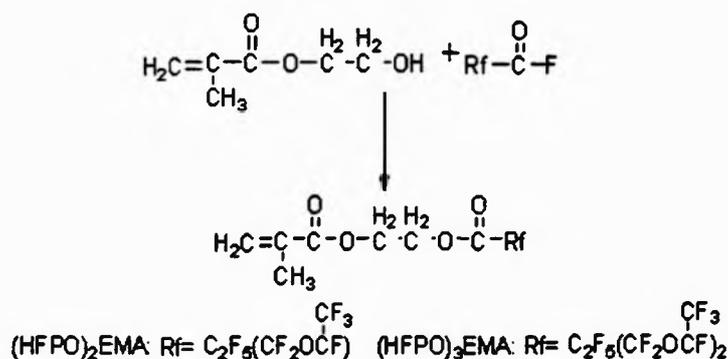
葱	99% 阿拉丁试剂有限公司 直接使用
全氟代环氧丙烷三聚体	工业品 直接使用
全氟代环氧丙烷二聚体	工业品 直接使用
二苯基碘鎓盐	自制 ^[51]

2.1.2 主要实验仪器及设备

Vector 22 型傅立叶变换红外光谱仪	德国 Bruker 公司
Nicolet Avatar370 型傅立叶衰减全反射 红外光谱仪	美国 Nicolet 公司
DMX400 FX-90Q 核磁共振仪	德国 Bruker 公司
CTS-200 接触角测定仪	宁波迅高智能科技有限公司
PHILIPS UV-A400W/F105L型紫外固化灯	荷兰飞利浦公司

2.2 含氟单体的合成

2.2.1 甲基丙烯酸-β-(全氟烷氧基酰基) 乙酯 ((HFPO)₃EMA和(HFPO)₂EMA) 的合成



2.1 (HFPO)_nEMA的合成路线

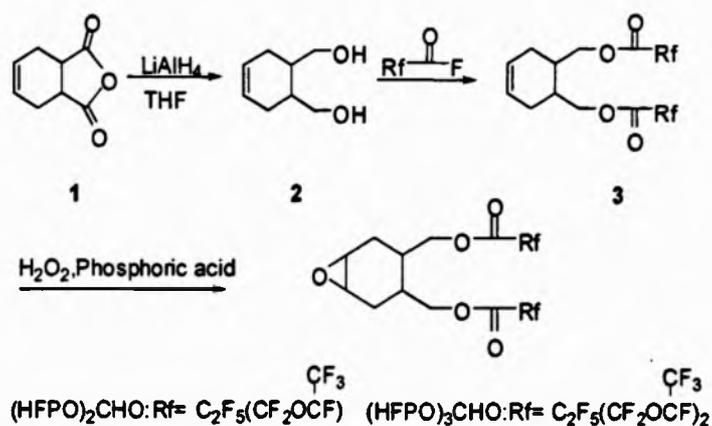
合成路线见2.1。在装有回流冷凝管和恒压漏斗的三颈烧瓶中(抽烤3遍)，加入13g(0.1mol)甲基丙烯酸-β-羟乙酯和150ml适量的无水乙醚，室温下缓慢滴加等当量的六氟环氧丙烷二聚体或三聚体，轻微回流搅拌反应12小时。反应混合物经旋转蒸发除去乙醚后减压蒸馏得到所需产物，得率约为83%。

(HFPO)₃EMA: ~ 106°C/5mmHg

(HFPO)₂EMA: ~ 73°C/5mmHg

2.2.2 含氟环氧丙烷衍生物 ((HFPO)₂PO和(HFPO)₃PO) 的合成

酸钾饱和水溶液直至无气泡逸出，继续回流10h，过滤，用乙醚洗涤沉淀，合并四氢呋喃和乙醚溶液，无水硫酸钠干燥，蒸去溶剂，即得中间产物4-环己烯-1,2-二甲醇²，产率63%。

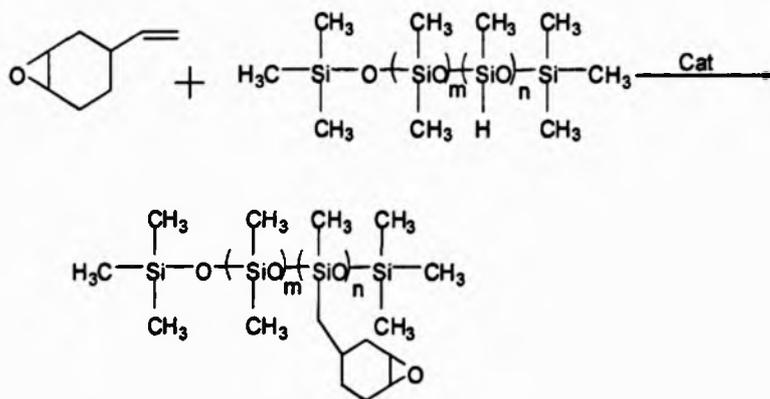


2.3 (HFPO)₂CHO和(HFPO)₃CHO的合成路线

在装有回流冷凝管和恒压漏斗的三颈烧瓶中，加入 0.1 mol 的4-环己烯-1,2-二甲醇²和150mL无水乙醚，室温下缓慢滴加0.2 mol 六氟环氧丙烷二聚体或三聚体，回流搅拌反应12h。粗产物先旋蒸除去溶剂，后经减压蒸馏得到含氟环己烯酯³，产率85%。

在烧瓶中依次加入含氟环己烯酯³、钨酸钠、H₂O₂和磷酸，搅拌回流24h。反应混合物用3 × 50ml无水乙醚萃取，无水硫酸钠干燥，蒸除溶剂，即得含氟环氧环己烷衍生物(HFPO)₂CHO或(HFPO)₃CHO，产率~70%。

2.3 环氧改性硅油(ES185)的制备



2.4 ES185的制备路线

在装有回流冷凝管和恒压漏斗的三颈烧瓶中(抽烤3遍),向恒压漏斗中加入185含氢硅油的甲苯溶液;向三颈烧瓶中加入4-乙烯基环氧环己烷和无水乙醇。搅拌混合均匀,控温80℃。加入Pt催化剂,缓慢滴加185含氢硅油,控温于80℃反应6h。反应混合物减压蒸馏除去甲苯,即可获得侧改性硅油ES185。

2.4 光固化膜的制备

- (1) 将含氟丙烯酸酯单体或含氟环氧单体与光固化涂料按一定的比例混合均匀。
- (2) 加入一定量的光引发剂,搅拌使其完全溶解。
- (3) 将所配溶液在载玻片上涂覆形成具有一定厚度的液膜
- (4) 在紫外灯下光照一定的时间,获得我们所需的薄膜。

2.5 氟代丙烯酸酯类单体的表征

2.5.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)

红外吸收光谱法是测定化合物的官能团,确定分子结构信息的常规方法之一,特别是对有机化合物的分子结构的确定有重要的意义。

由于制得的含氟单体都是液体,因此采用涂膜的方法加以测定。将样品直接滴在盐片上,然后用玻璃棒涂抹均匀,放入傅立叶变换红外光谱仪中测定。

2.5.2 ^1H NMR 核磁分析

在DMX400FX-90Q型核磁共振仪上采用氢谱(^1H -NMR)对含氟单体进行表征。将样品加入核磁管中,然后加入0.5ml 氘代氯仿使其溶解,内标 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$,然后加以测定。

2.6 光固化膜性能的测定

2.6.1 傅里叶衰减全反射红外光谱(FT-IR/ATR)

FT-IR/ATR是一种用于检测薄膜等材料表面化学组成的方便快捷的表征方法。我们为了解光固化的速率问题,主要通过光固化前后所含双键比例的变化,确定紫外光固化的转化率。

2.6.2 凝胶率测定

对于环氧树脂的光固化反应,环氧特征峰处于红外的指纹区($<1000\text{cm}^{-1}$),难以通过傅里叶衰减全反射红外测量,因而采用凝胶率这一数据加以表征。

不同光照时间的涂膜样品(固化后放置24h)在丙酮中浸泡24h,取出后干燥至

恒重；浸泡后的样品质量除以原始质量即为固化膜的凝胶含量。

$$\text{凝胶率}(\%) = \frac{\text{浸泡后的固化膜质量}}{\text{浸泡前的固化膜质量}} \times 100\%$$

2.6.3 膜表面接触角的测定(WCA)

接触角是用来表征材料表面亲/疏水性一种简单又高效的方法。材料表面的疏水性越好，其接触角也越大。

我们采用座滴法 (Sessile drop method) 测量光固化膜的接触角。在室温下，将10 μ l去离子水滴于膜材料表面，通过拟合与计算，得出样品的静态接触角。每个样品平行测定6次，求出平均值，以减小误差。

2.7 离型纸的剥离性能测定

皮革离型纸的离型效果用剥离强度表征。由于评价装置为实验室自建的装置，测得的剥离强度数据不是绝对值，仅作为不同纸样离型效果的相对比较。具体试验过程如下：配制PU树脂糊，在离型纸上涂布，涂布厚度约为150 μ m。在一定条件下固化后沿纵向切成条状，样品用双面胶带粘附于金属支承板上备用。

图2.1为测试装置示意图。采用测定纸张抗张强度的拉力机，将其夹具改装成如图2.1的结构。将革膜与纸剥离5cm后，将革膜夹于上夹具上，将金属支承板连同样品纸夹于下夹具上，测定革膜剥离5cm时的拉力。

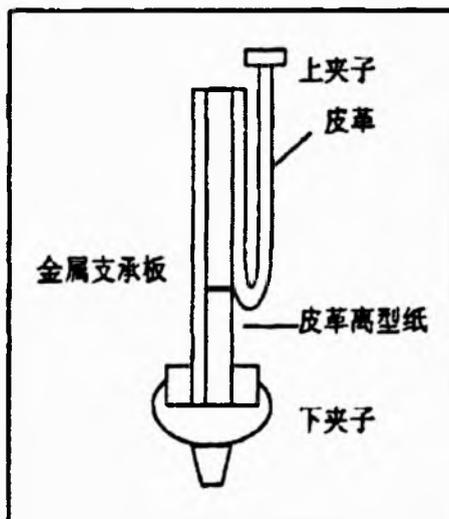


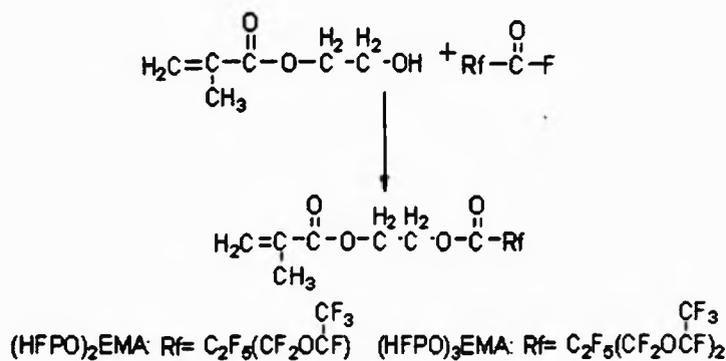
Fig. 2.1 剥离强度测试夹具和夹纸方法示意图

第三章 含氟单体的合成与表征

通常，含氟化合物的合成反应步骤较多，后处理也比较复杂。本文以全氟环氧丙烷二聚体或三聚体为原料，通过简单的酯化、环化等反应合成了结构明确的两类新型含氟单体：全氟烷氧基取代的丙烯酸酯类和环氧类单体。产物经FT-IR、NMR等表征方法确证。

3.1 甲基丙烯酸-β-(全氟烷氧基酰基)乙酯

如式3.1所示，利用酰氟基团与羟基之间的酯化反应，可高得率获得全氟烷氧基取代的甲基丙烯酸-β-羟乙酯（表3.1）。为使反应平稳进行，应适当控制加料速度，逸出的HF可直接中和。乙醚作为反应溶剂可以回收利用。



3.1 (HFPO)_nEMA 的合成路线

表 3.1 (HFPO)_nEMA 的合成实验结果

单体	产率/%	沸点 °C / 5mmHg
(HFPO) ₂ EMA	84.3	73
(HFPO) ₃ EMA	83.5	106

图3.1给出了甲基丙烯酸-β-羟乙酯(EMA)及其相应的含氟单体(HFPO)₃EMA的红外光谱图。可以发现，归属于EMA的羟基特征峰(3431 cm⁻¹)在(HFPO)₃EMA的图谱中已经消失，但保留了C=C的吸收峰(1638 cm⁻¹)，同时出现了来自全氟烷氧基酰基部份的羰基(1788 cm⁻¹)和C-F键(1152 cm⁻¹)的特征吸收。预期产物的结构进一步得到了¹H-NMR和¹⁹F-NMR的确证(见图3.2)。波谱数据如下：¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz), δ: 1.98 (s, 3H, CH₃), 4.46 (t, 2H, OCH₂CH₂OCO), 4.68 (m, 2H, OCH₂CH₂OCO),

5.65 (s, 1H, C(CH₃)=CH₂), 6.14 (s, 1H, C(CH₃)=CH₂); ¹⁹F-NMR(CDCl₃, 500 MHz), δ: -80.05 (m, 2F, CF₃CF₂CF₂), -82.09 (m, 3F, OCF(CF₃)), -82.89 (d, 3F, CF₃CF₂CF₂), -87.09 (m, 1F, CF₃CF₂CF₂), -130.30 (s, 2F, CF₂CF₃), -132.06 (t, 1F, OCF(CF₃)). (HFPO)₂EMA的结构表征情况与此类似。

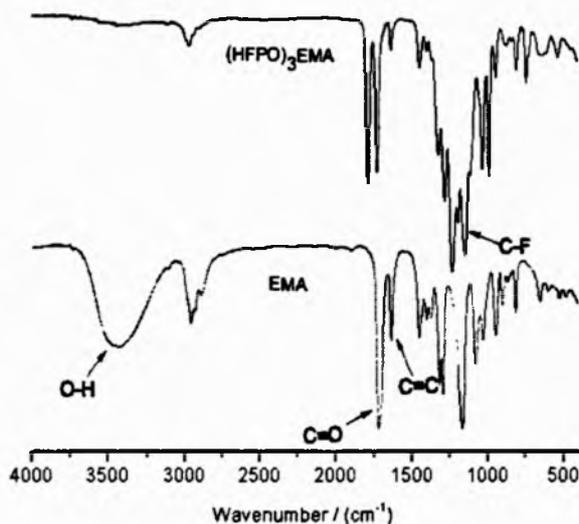


Fig.3.1 FT-IR spectra of (HFPO)₃EMA and EMA

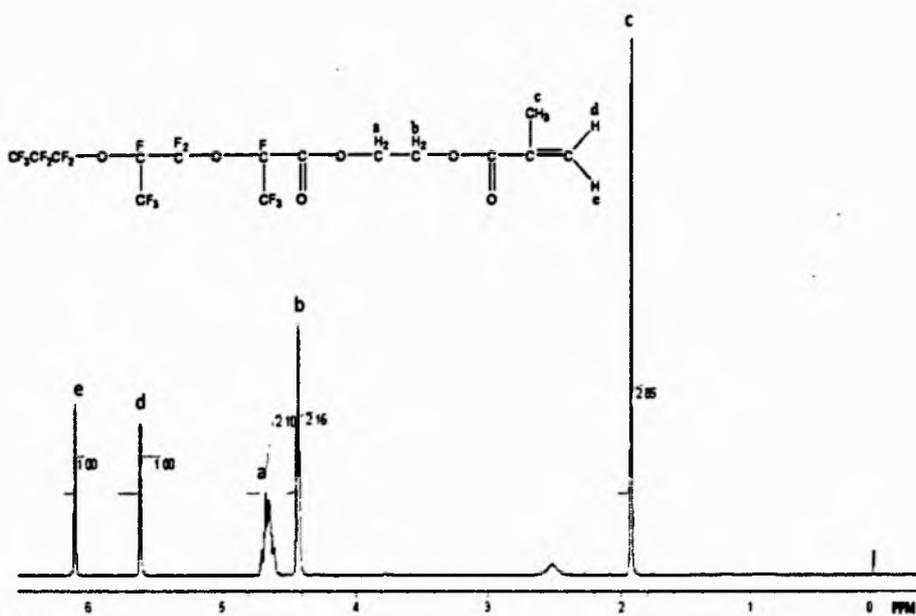


Fig. 3.2 ¹H NMR spectrum of (HFPO)₃EMA

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/648021113110006036>