

苯乙烯树脂制备及在亲水涂料中的应用

蒋婵杰¹ 黄可龙^④ 潘春跃^④

(1 华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011; ④ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要 亲水涂料主要用于空调热交换器散热片的表面处理. 在制备亲水涂料的基础上, 研究苯乙烯-二乙烯基苯树脂微粒对亲水涂膜性能的影响. 结果表明, 加入粒径 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 左右的树脂微粒后, 将较大提高涂膜的亲水性.

关键词 苯乙烯-二乙烯基苯, 树脂微粒, 亲水性涂料

中图分类号 TQ 325.206 TQ 630.4

文献标识码 A

水性涂料以水为溶剂, 因而具有成本低廉、环境污染少等优点. 它是近些年发展迅速的一种涂料. 亲水涂料即是此类涂料. 该涂料主要用于空调机热交换器铝翅片的表面涂覆, 以提高翅片表面的亲水性、耐蚀性等. 与油漆、建筑用涂料等涂层相比, 亲水涂膜要求膜层厚度小、透明且热阻低^[1]. 为了进一步提高亲水涂料的亲水性, 可以在涂料中添加一些微粒, 如二氧化硅、硅胶、铝溶胶等^[2~8]. 二氧化硅/硅胶等含硅微粒加入涂料中会引起涂膜的硬度过大, 从而磨损加工模具. 我们通过聚合方法合成一种有机树脂微粒, 加入到涂料中以达到提高涂膜性能的目的. 分散微米级聚合物微粒具有比表面大, 吸附性强, 凝聚作用大等性质. 多孔微米级粒子如苯乙烯-二乙烯基苯类聚合物, 是通过悬浮聚合或动态溶胀聚合来合成的. 近年, 多孔微粒在特种涂料、医药卫生、抗震阻尼、情报记录等领域, 展示出良好的应用前景.

1 试验部分

1.1 主要原料及仪器

苯乙烯(St, AR级), 1,2-二乙烯基苯(DVB), 丙烯酸(AA, CP级), 聚乙烯吡咯啉酮(PVP, K-30), Tween-60, 十二烷基苯磺酸钠(SDBS, CP级), 十二烷基磺酸钠(SDS, CP级), 氨基树脂 5386-60. 润湿角测量仪 JJC-2.

1.2 聚丙烯酸等的制备

(1) 将带有氮气导入管、回流冷凝器、电动搅拌器的四颈瓶, 置于超级恒温水浴槽中. 升温至 60°C , 通氮气. 开动搅拌器加入计量的 AA 溶液, 滴加 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-N aHSO}_3$ 引发剂. 一反应即开始计时; 4 h 后, 停止反应. 制得固含量(质量分数, 下同)约为 0.30 的透明粘稠的聚丙烯酸溶液. 倒出, 置于真空烘箱中, 在 40°C 下真空干燥 48 h, 磨碎. (2) 苯乙烯-二乙烯基苯-丙烯酸树脂微粒的制备. 将带有氮气导入管、回流冷凝器、电动搅拌器的四颈瓶, 置于超级恒温水浴槽

中,并升温至 70℃.将计量的分散剂溶于水,配制成溶液;加入四颈瓶中,以乙醇和水的混合溶液为溶剂.DVB溶于St中,通氮气,并在搅拌下将反应单体的40%缓慢滴加入四颈瓶中.30 min后,滴加引发剂 $K_2S_2O_8-NaHSO_3$ (引发剂用量为总量的0.01).一反应即开始计时,一定时间后停止反应,所得产物为白色粘稠的胶乳.(3)亲水涂料及涂膜制备.将AA-AM-MMA共聚物(实验室自制)、St-DVB-AA微粒和水性氨基树脂,加入到一定的水中,并加入少量的乙醇作为助溶剂.在60℃水浴中搅拌30 min.倒出,自然冷却至室温.以浸涂方式将亲水涂料涂覆于用铬酸盐处理过的铝箔上,在220℃下烘烤1 min.自然冷却后,测其与水接触角.

1.3 单体转化率的测定

量取20 mL胶乳,加入适量蒸馏水搅拌后,置入高速离心机中,在转速大于2 000 r·min⁻¹时离心沉降.沉降后倒去上层清液,将产物再次加入适量蒸馏水冲洗后,离心沉降.如此至少重复3次.加入少量无水乙醇将产物冲洗2~3次后,置于烘箱中于80℃下烘干,并准确称重.其单体转化率(η)计算公式为

$$\eta = \frac{20 \text{ mL 产物质量} \times \text{产物总体积 (mL)}}{20 \text{ (mL)} \times \text{单体总质量}} \times 100\%$$

1.4 性能测试

(1)聚合物粒度.取未经任何处理的产物胶乳少许,置入JL-H55型激光粒度分布仪的样品槽中.启动JL-H55型激光粒度分布仪测试软件,并向样品槽添加蒸馏水.调节样品的质量至0.20~0.30之间后,用超声波分散样品5 min.开始测试,并打印测试结果.(2)形貌.取少量微粒胶乳,加入适量AA-AM共聚物及水性氨基树脂,涂覆于已氧化处理的铝箔底材上.在200℃下,烘烤3 min成膜.将涂膜表面进行喷金处理后,置于KYKY-2800型扫描电镜上进行扫描,扫描电压为20 kV.(3)亲水性测试.用10 μ L微量进样器,取蒸馏水于涂膜上方10 cm处滴下.在润湿角测量仪上,于1 min内测试涂膜与水的接触角.

2 结果与讨论

2.1 稳定剂的选择

悬浮聚合、乳液聚合、分散聚合都是以水为介质的多相聚合体系.悬浮聚合在机理上和产物外观上与乳液聚合都有较大的差别,分散聚合多少介于两者之间.稳定剂和搅拌是影响分散聚合物粒度、粒度分布、颗粒形态等颗粒特性的重要因素.在搅拌特性固定的条件下,稳定剂的种类、性质和用量则成为控制颗粒特性的关键因素.目前常用的高分子分散剂有纤维素醚类、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮或乙酸乙烯交替聚合物、丙烯酸共聚物等.本文选用的稳定剂为水溶性有机高分子分散剂,同时分散剂具有较好的成膜性和亲水性,这样就可以减少后处理工序以及后处理时给产物带来的不良影响.我们初步选择PAA和PVP为本实验的分散剂.实验的条件是反应温度(θ)为70℃,单体的质量分数为0.10、引发剂用量为0.01,以及DVB用量为总量的0.25,St用量为0.65和AA用量为0.10.在所述条件并经反应3 h时,考察了PAA和PVP用量对反应体系的影响,结果如表1所示.从表中可以看出,稳定剂用量为单体的0.20~0.25时,两种稳定剂均对反应体系具有很好的分散及保胶能力,稳定剂用量小于0.15时,由于反应体系中DVB含量很大,聚合速率很快,因而达不到保护能力.此外,聚合一定时间后,由于部分分散剂被包埋,引起聚合物表面分散剂缺乏,造成微粒的聚并而引起凝

表 1 分散剂用量与体系稳定性的关系

分散剂名称	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
PAA	迅速凝胶	凝胶	分散好	分散好	分散好	凝胶
PVP	迅速凝胶	凝胶	凝胶	分散好	分散好	分散好

胶化;当反应体系中的分散剂用量过大时,由于体系的粘滞阻力过大,单体不易分散,局部反应区的浓度过高,引起凝胶化. PVP 的粘度小于 PAA 的粘度,因而用量超过 0.25 时,没有出现凝胶现象.

2.2 助稳定剂的选择

实验证明,助稳定剂对体系的稳定性、聚合物分子量、聚合物颗粒直径及其分布均有影响. 因此,我们考察了助稳定剂对微粒粒径的影响. 试验条件中的单体用量, S_t 为 0.65, DVB 为 0.25, AA 为 0.10, 稳定剂用量为单体总量的 0.15, 助稳定剂用量为单体总量的 0.005; 反应介质为醇水混合液, 醇水比为 1 : 1 (质量比); 反应温度 θ 为 70 , 反应时间 t 为 8 h. 结果如表2所示. 查有关数据表苯环基团的基数值为 1.662 (亲油), 可以计算出十二烷基磺

表 2 助稳定剂对微粒粒径的影响

分散体系	平均粒径/ μm	备 注
PAA	23.60	微粒呈枝状, 体系稳定
PVP-K30	18.30	微粒呈枝状, 体系稳定
PVP+ Tween60	1.12	无法观察, 体系较稳定
PVP+ 十二烷基苯磺酸钠	0.57	无法观察, 体系有油相溢出
PVP+ 十二烷基磺酸钠	0.48	无法观察, 体系大量油相溢出

酸钠的 HLB 值为 11.0. 由此可见,微粒的粒径随加入的助稳定剂的 HLB 值的增大而增大. 这是因为反应介质为醇水溶液, 极性较强. HLB 值增加时,微粒的核或未成熟的微粒在介质中的溶解能力增加,微粒的临界链长增加,微粒的粒径增大.

2.3 反应时间对单体转化率和微粒粒径的影响

选聚合温度为 70 、单体含量为 0.10、引发剂用量为单体的 0.01, 以及 PVP 用量为单体的 0.15. 另外, Tween-60 用量为 0.005, 苯乙烯用量为单体总量的 0.50 ~ 0.70, DVB 用量为单体总量的 0.15 ~ 0.30, AA 未用. 在上述的实验条件下,考察了聚合时间(t)对单体的转化率(η)和平均粒径(d)的影响. 所获得的结果,如图1, 2所示. 从图中可以看出,当聚合时间为

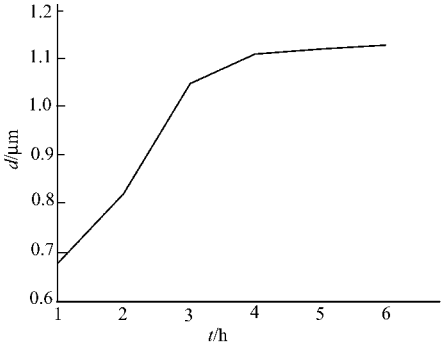


图 1 聚合时间与微粒平均粒径的关系

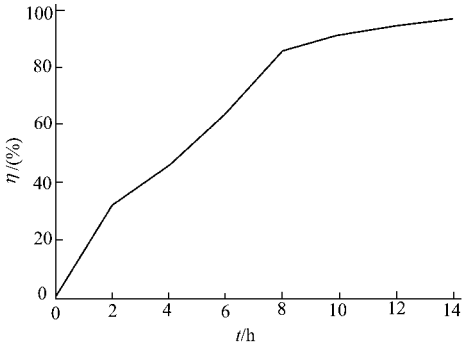


图 2 聚合时间对单体转化率的影响

10 h 时,单体的转化率已经达到 90% 左右,这符合游离基聚合机理. 另外,微粒的平均粒径随

聚合时间的增加而增加. 但聚合时间超过 3 h 时, 其平均粒径已经基本不变, 这是因为微粒从聚合到达到临界链长再到成熟微粒的时间为 3 h 左右.

2.4 微粒对涂膜性能影响

将实验室自制的 AA-AM-MMA 三元共聚物、St-DVB-AA 微粒和水性氨基树脂, 按下列比例配制成固含量为 0.05 的水溶液. 即 P(AA-AM-MMA) 为 0.60, P(St-DVB-AA) 为 0.20, 氨基树脂为 0.20, 其结果如表 3 所示. 从前面叙述可知, 当涂膜不含微粒时, 涂膜与水的接触

表 3 微粒粒径(μm)对涂膜性能的影响

涂膜性能	23.60	18.30	4.67	2.60	1.12	0.57
涂膜亲水性/ θ	35.4	30.2	20.6	15.0	13.5	17.0
涂膜成膜性	差	差	较好	好	好	好

角是 15.5° . 涂膜中所用的微粒粒径大于 $4.67\ \mu\text{m}$ 时, 微粒粒径过大, 涂膜表面凸凹不平, 得到的涂膜成膜性不好, 同时亲水性下降. 微粒粒径在 $1.0\ \mu\text{m}$ 左右时, 得到的涂膜亲水性和成膜性较好. 当粒径降至 $0.57\ \mu\text{m}$ 时, 对涂膜性能无太大影响. 涂膜亲水角增大是由于加入微粒时, 亲水树脂含量相对未加而被稀释造成. 在上述基础上, 保持水性氨基树脂用量为总量的 0.20, 改变 AA-AM-MMA 三元树脂及粒径 $1.12\ \mu\text{m}$ 微粒的用量, 结果如表 4 所示. 由表可

表 4 树脂微粒对涂膜亲水性能的影响

涂膜性能	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
初期亲水角 $\theta(^{\circ})$	15.0	14.6	11.5	10.2	13.5	19.9
成膜性	好	好	好	好	不好	差
润显性	较好	较好	好	好	好	不好

见, 涂膜中加入微粒后亲水性大大提高, 这主要是因为由于微粒的引入, 增大了涂膜表面的粗糙度. 这可以从扫描电镜(图 3)中看出. Wenzel 首先提出了固体表面粗糙度对接触角的影响. 根据 Yang 氏方程, 有 $\gamma_{sg} = \gamma_{g/l} + \gamma_{lg}\cos\theta$ 粗糙度 $R = \text{真实表面积} / \text{几何表面积}$. 对于粗糙度为 R 的固体表面, Yang 氏方程应改为 $R(\gamma_{sg} - \gamma_{g/l}) = \gamma_{lg}\cos\theta$, 式中 $R = \cos\theta / \cos\theta_0$. 对于粗糙化表面而言, 必有 $R > 1$. 当 $\theta > 90^\circ$ 时, $\theta < \theta_0$, 表面粗糙化将使因液接触角增大; 当 $\theta < 90^\circ$ 时, $\theta > \theta_0$, 表面粗糙化将使因液接触角减小. 此外, 涂膜中添加微粒后, 其表面对水的润湿性大大提高. 这主要是由粗糙面的润湿性滞后现象和粗糙面的下凹部分的保水效果造成的. 润湿滞后是指前进接触角 θ_a 和后退接触角 θ_r 之间存在差异的现象, 该现象可由图 4 解释. 图中 θ_a, θ

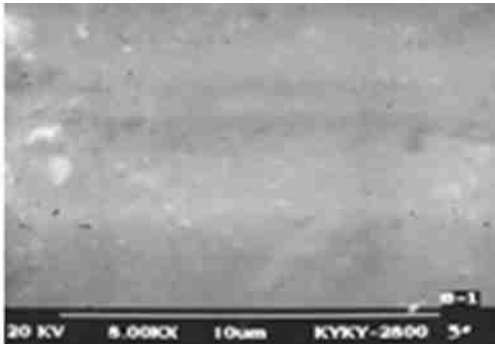


图 3 微粒涂膜电镜扫描

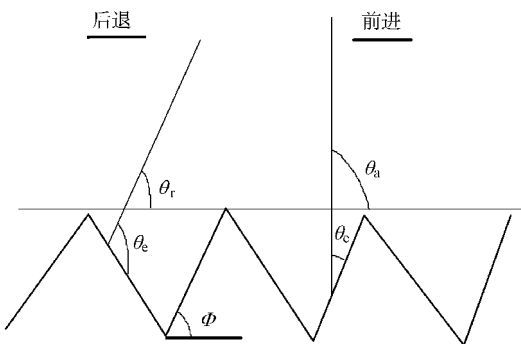


图 4 粗糙面的润湿滞后现象

和 θ_0 分别表示前进、后退、平衡的挠角角; Φ 表示固体表面的突起角, 并满足 $\theta = \theta_0 - \Phi$, $\theta_a = \theta_0 + \Phi$

3 结束语

亲水涂料近几年发展迅速, 其用途也从空调热交换器扩展到了防雾玻璃、医疗器械等, 市场巨大. 其发展方向仍将是有机亲水涂料. 由于我国亲水涂料发展较晚而落后于美日等国, 仍需我国科技工作者进一步努力, 以改善我国亲水涂料当前状况.

参 考 文 献

- 1 蒋婵杰, 黄可龙, 潘春跃. 亲水涂料用丙烯酸/丙烯酰胺树脂的制备[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2002, 23(1): 31 ~ 36
- 2 Ishii D, Tooru S, Masaahi I. Coating composition for hydrophilization and method for hydrophilization [P]. Ger. Offen. DE: 3429792, 1985-04-29. 1 ~ 6
- 3 Mashaki K, Tshengo Y. Hydrophilicizing post-treatment over chromate conversion coating [P]. JP: 05311123, 1993-03-11. 1 ~ 20
- 4 Kazuyoski Y. Kotenki H. Hydrophilic coating used for heat-exchanger fin and its treatment without chromate[P]. JP: 04318071, 1992-03-18. 1 ~ 15
- 5 Toru I. Water-based hydrophilic coating agent and process for producing precoated fin for heat exchanger by using the agent[P]. Pct. Int. Appl. WO: 9735938, 1997-03-05. 1 ~ 11
- 6 Shiozawa M, Kimihide J. Anticorrosive hydrophilic aqueous acrylic coatings for aluminium[P]. JP: 9778002, 1997-07-08. 1 ~ 31
- 7 Kimihide J, Shiozawa M. Highly hydrophilic coating materials and aluminium fins coated therewith[P]. JP: 10219191, 1998-02-19. 1 ~ 9
- 8 Nobumori S, Seiji O. Hydrophdic coating materials for aluminium fins of heat exchangers[P]. JP: 0718206, 1995-01-08. 1 ~ 13

Preparing Fine Grains of Styrene-Divinylbenzene Resin and Applying Them to Hydrophilic Coating

Jiang Chanjie¹ Huang Kelong^④ Pan Chunyue^④

(¹ College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou;

④ College of Chem. & Chem. Eng., Central South China Univ., 410083, Changsha)

Abstract Hydrophilic coating is mainly applied to the surface treatment of cooling fins of heat exchanger for air-conditioning. Starting from preparation of hydrophilic coating, a study was devoted to the effect of the fine grains of styrene-divinylbenzene resin on the performance of hydrophilic film. The results revealed that the hydrophily of film was greatly affected by the resin fine grains with a grain diameter around 1 ~ 2 μm .

Keywords styrene-divinylbenzene, fine grains of resin, hydrophilic coating