

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.008

不同氟含量氟碳树脂的折射率及实用性研究

范香翠,张岩,连军涛,宋宇华,万晓霞

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

摘要:采用氟烯烃与丙烯酸酯共聚的方法合成了氟含量(质量分数)分别为20%、35%的氟碳树脂,采用含氟丙烯酸酯直接共聚的方法合成了氟含量为50%的氟碳树脂。采用傅里叶变换红外光谱分析氟含量为20%和35%的氟碳树脂结构,结果表明合成的这两种氟碳树脂中含有氟基团;采用椭偏仪测试了树脂的折射率,结果表明3种氟碳树脂的折射率均低于丙烯酸树脂,氟含量为20%和35%的氟碳树脂的折射率相差不大,而氟含量为50%的氟碳树脂的折射率相对较高;采用X射线光电子能谱仪分析了3种氟碳树脂涂覆膜正反面的氟元素分布情况,结果表明随着氟含量的增加,膜正面氟含量逐渐增加至饱和,继续增加氟含量只会增加膜反面的氟含量;最后分别测试了树脂的抗污性能和附着力,结果表明氟含量为20%及35%的氟碳树脂在具有较低折射率的同时兼具良好的附着力及抗污性能。

关键词: 氟碳树脂; 氟含量; 折射率; 抗污性能; 附着力

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0039-04

Refractive Index and Practicability of Fluorocarbon Resin with Different Fluorine Contents

Fan Xiangcui, Zhang Yan, Lian Juntao, Song Yuhua, Wan Xiaoxia

(Shandong Nonmetal Material Research Institute, Jinan 250031, China)

Abstract : The way of copolymerization of fluorinated alkene and acrylates was used to synthesize the fluorocarbon resin with 20%, 35% of fluorine content and the way of direct copolymerization of fluorinated acrylates was used to synthesize the fluorocarbon resin with 50% of fluorine content. The structures of the resins with 20%, 35% of fluorine content were analyzed by Fourier transform infrared analyzer and the result shows that the two synthetic resins contain fluorine group. The ellipsometer was used for the measurement of the refractive index, it shows that the refraction indices of the three resins are all lower than the refraction index of acrylic acid resin, the refraction index difference between the resins with 20% and 35% of fluorine content is slight and the resin with 50% of fluorine content has relative higher refraction index. The distribution conditions of fluorine on the front surface and back surface of coating membranes made of the three resins were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, the result shows that with the increase of fluorine content in the resins, the fluorine content on the front surface of the membrane increases to saturation, and continuing increasing fluorine content in the resins only increases the fluorine content on the back surface of the membrane. The fouling resistance and adhesion of the resins were tested, the result shows that the resins with 20%, 35% of fluorine content have good adhesion and fouling resistance at the same time have low refractive index.

Keywords : fluorocarbon resin ; fluorine content ; refractive index ; fouling resistance ; adhesion

树脂基体是影响涂层材料性能好坏的重要因素之一,尤其是对光学吸收有特殊要求的特种涂层材料。根据能量守恒原理,光的吸收率 A 、表面反射率 R 、表面透射率 T 满足以下公式: $A+R+T=1$ 。而根据菲涅尔定律,在不考虑光能吸收的情况下, $R=(n_2-n_1)^2/(n_2+n_1)^2$ (其中 n_1 、 n_2 分别代表光线依次经过的第1种介质及第2种介质的折射率),因而根据反射率与折射率的关系,要实现光在树脂基体中的高透能力,必然要求树脂对光能量具有较低的反射率,这可通过研制低折射率的材料来获得。

氟碳树脂因具有优良的不粘附性及不润湿性被广泛应用于航空、建筑、防腐等不同工业领域^[1-11],且随着氟碳树脂在涂层材料中的广泛应用,其制备技术日益成熟,产品质量逐步提高。笔者以氟碳树脂为研究对象,以研制低折射率氟碳树脂为研究方向,通过制备不同氟含量的氟碳树脂,研究不同氟含量对树脂折射率的影响,为今后低折射率树脂的研制提供技术借鉴。

联系人: 范香翠,副研究员,硕士,主要研究方向为功能材料

收稿日期: 2016-11-16

笔者采用氟烯烃与丙烯酸酯共聚制得了氟含量(质量分数)分别为20%和35%的氟碳树脂,该合成方法在控制反应时间、控制产物结构及产物分子量方面具有较大的优势,然而由于氟烯烃与丙烯酸酯直接共聚时氟烯烃竞聚率较低,因此在获得较高氟含量的氟碳树脂方面存在难度,为此采用含氟丙烯酸酯直接共聚得到氟含量较高(50%)的氟碳树脂,以此来比较不同氟含量下的氟碳树脂的折射率和其它性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸六氟丁酯、丙烯酸三氟乙酯:分析纯,国药化学试剂有限公司;

氟烯烃单体:分析纯,哈尔滨氟硅化学有限公司;

过氧化苯甲酰:分析纯,邹平恒泰化工有限公司;

甲苯:分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR-650型,天津港东科技发展股份有限公司;

椭圆仪:M-2000光谱型,美国J.A.Woollam公司;

X射线光电电子能谱(XPS)仪:AXIS-ULTRA DLD型,英国Kratos公司;

表面张力仪:DSA100型,德国Kruss公司;

粗糙度仪:TR200型,北京时代集团公司。

1.3 氟碳树脂的合成

将甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、氟烯烃单体按一定比例放入三口烧瓶中,同时加入一定量的甲苯。在50~70℃,N₂保护下加入引发剂过氧化二苯甲酰。水浴3~5 h后,得到氟含量为20%和35%的氟碳树脂,分别标记为1PMF-L20和1PMF-L35。

采用丙烯酸六氟丁酯及丙烯酸三氟乙酯直接共聚,得到氟含量为50%的氟碳树脂,标记为2PMF-L50。

1.4 测试与表征

FTIR测试:采用溴化钾压片法表征1PMF-L20和1PMF-L35的结构。

折射率测试:将合成树脂置于马口铁板上涂覆并自然晾干成膜,采用椭圆仪测试薄膜的折射率。

元素分析测试:将合成树脂置于马口铁板上涂覆并自然晾干成膜,取膜并标记正反面,采用XPS

仪测试薄膜正反面的氟元素分布情况。

附着力测试:参照GB/T 9286-1998和GB 1720-1989,将合成树脂置于马口铁板上涂覆并自然晾干成膜,采用刀刃间隔为1 mm的切割刀对膜画格,采用丝杆螺距为1.5 mm的切割刀对膜画圈,以测试膜的附着力。

接触角测试:将合成树脂置于马口铁板上涂覆并自然晾干成膜,在常温下采用表面张力仪通过吊片法测量膜的接触角。

表面粗糙度测试:将合成树脂置于马口铁板上涂覆并自然晾干成膜,采用粗糙度仪测试膜的表面粗糙度。

2 结果与分析

2.1 FTIR 分析

由于2PMF-L50直接由含氟的丙烯酸酯合成制得,而1PMF-L20和1PMF-L35通过氟烯烃单体聚合而成,因此,采用FTIR重点分析了1PMF-L20和1PMF-L35,以判断其是否为预期的合成产物。图1中为1PMF-L20和1PMF-L35的FTIR谱图。

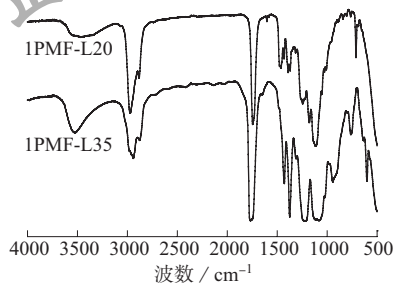


图1 合成的1PMF-L20和1PMF-L35的FTIR谱图

从图1可看出,所合成的1PMF-L20和1PMF-L35在1184,1240 cm⁻¹处有C—F的特征振动峰,说明材料中已含有氟元素。在1745 cm⁻¹处有C=O的伸缩振动峰,在2948 cm⁻¹处有—CH₃的振动峰,说明产物的基本结构为含氟有机物,丙烯酸和氟基团成功地结合在一起。

2.2 折射率分析

采用了椭圆仪分别测量了不同波长下1PMF-L20,1PMF-L35和2PMF-L50的折射率,结果如图2所示。为便于对比分析,测量了丙烯酸树脂的折射率,如图3所示。

由图2和图3可以看出:①与1PMF-L20相比,1PMF-L35的折射率略有降低,但相差很小;②与折射率介于1.4875~1.5125的2PMF-L50相比,1PMF-L20及1PMF-L35的折射率均相对较低(介于1.460~1.4925),即氟含量较高时树脂的折射率

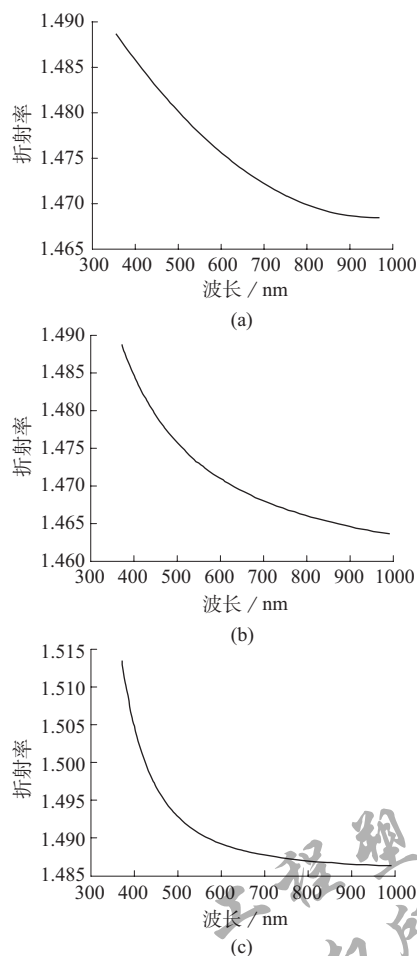


图2 不同波长下 1PMF-L20, 1PMF-L35 和 2PMF-L50 的折射率

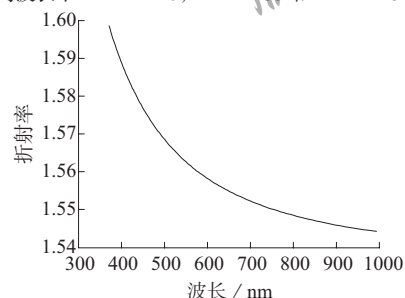


图3 不同波长下丙烯酸树脂的折射率

反而有所降低;③与折射率介于 1.540~1.600 的丙烯酸树脂相比,3 种氟碳树脂的折射率均较低。

以上结果说明,在丙烯酸树脂中引入氟元素可以降低其折射率,但是材料的折射率并不是单纯随着氟含量增加而降低,如与氟含量为 25% 的树脂相比,氟含量为 35% 的树脂折射率下降幅度很小,这可能是由于氟含量的增加提高了树脂的密度,从而部分抵消了折射率的进一步下降;另外,氟含量为 35% 的 1PMF-L35 (聚甲基丙烯酸氟酯) 和氟含量为 50% 的 2PMF-50 (聚丙烯酸氟酯) 的结构差别是,前者的结构中多了一个甲基。从氟含量看,虽然后

者较高,但前者的折射率低,可能由于甲基的存在,使树脂的排列更趋于无序化,从而降低了密度,降低了折射率。

2.3 元素分析

采用 XPS 测试了合成的 1PMF-L20, 1PMF-L35 和 2PMF-L50 涂覆膜的正反面氟元素分布情况,结果见表 1。

表1 1PMF-L20, 1PMF-L35 和 2PMF-L50 膜的正反面氟元素含量 %

位 置	1PMF-L20	1PMF-L35	2PMF-L50
薄膜正面	90.75	97.53	99.10
薄膜反面	80.30	91.20	96.52

由表 1 可以看出,3 种氟碳树脂涂覆膜的正面氟元素含量高于反面。这主要是由于氟是目前电负性最强的元素,具有高氧化势、高电离能、难被极化,导致含 C—F 键的有机分子与其它分子间的相互作用力即范德华力很小,进而含 C—F 键的有机分子向涂覆液表面迁移所需的表面张力小,更易倾向脱离涂覆液,在液/气界面上定向聚集排列成分子膜,导致氟原子在膜的正面富集,从而使膜正面氟元素的含量比膜反面的高。但是随着氟含量的增加,膜正面氟元素含量达到饱和,继续增加氟含量只会增加膜反面的氟元素含量。这种膜正反面氟元素含量的差异势必造成折射率差异,形成梯度折射率材料,有利于涂层材料的设计。

2.4 抗污性能分析

氟碳树脂的抗污染能力(低表面能)与树脂特性密切相关,对比测试了丙烯酸树脂及 1PMF-L20, 1PMF-L35 和 2PMF-L50 与水的接触角和表面粗糙度,结果见表 2。

表2 丙烯酸树脂及合成的氟碳树脂与水的接触角和表面粗糙度

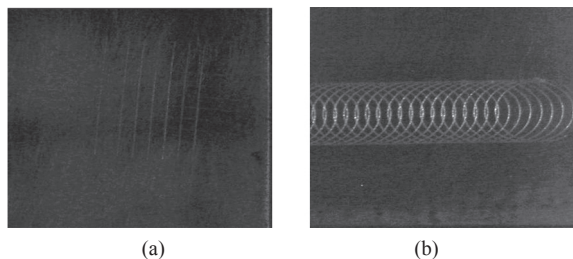
项 目	丙烯酸	1PMF-L20	1PMF-L35	2PMF-L50
接触角 / (°)	97.9	93.1	101.8	73.2
表面粗糙度 / μm	0.12	0.18	0.22	0.60

一般认为,表面接触角大于 90° 时可判断材料表面为疏水性^[12],具有抗污能力。由表 2 对可以看出,除了 2PMF-L50 外,其它 3 种树脂均具有优异的抗污能力,1PMF-L35 的抗污性能最优。

丙烯酸树脂由于表面流平性较好而具有较高的接触角;2PMF-L50 由于氟含量过高,固化特性不好,导致表面粗糙度较大,因此,接触角较小,抗污能力随之下降;相对于丙烯酸树脂,1PMF-L20 及 1PMF-L35 均具有较高的表面粗糙度,且 1PMF-L35 的表面粗糙度略高于 1PMF-L20,但是 1PMF-L35 的接触角最大,这表明表面粗糙度并非影响接触角的唯一因素,具体原因有待深入分析。

2.5 附着力分析

首先以 1PMF-L20 为测试对象制备涂层材料,检验了该类树脂作为基体材料的附着力性能,结果见图 4。由图 4a 的划格测试结果可以看出,材料的切割边缘完全平滑,无一格脱落,获得该标准下的 0 级;由图 4b 的划圈测试结果可以看出,涂层材料完好,附着力佳,获得该标准下的 1 级。1PMF-L35 和 2PMF-L50 的附着力测试结果与此相似。这表明,合成的 3 种氟碳树脂均具有优良的附着力。



a—划格测试结果; b—划圈测试结果

图4 PMF-L20 的附着力测试结果

3 结论

(1) 采用氟烯烃与丙烯酸酯共聚获得较低氟含量的氟碳树脂,采用含氟丙烯酸酯直接共聚得到氟含量较高的氟碳树脂。

(2) 在丙烯酸树脂中引入氟元素可以降低其折射率。但是材料的折射率并不是单纯随着氟含量增加而降低。氟含量为 20% 和 35% 的氟碳树脂折射率相差不大,而氟含量 50% 的氟碳树脂折射率相对较高。

(3) 3 种氟碳树脂涂覆膜正面的氟元素含量高于其反面,但是随着氟含量的增加,膜正面氟元素含量达到饱和,继续增加氟含量只会增加膜反面氟元素的含量。这种因膜正反面氟元素含量的差异势必造成树脂折射率差异,形成梯度折射率材料,有利于涂层材料的设计。

(4) 附着力测试及接触角分析表明,3 种氟碳树脂均具有优良的附着力,但只有氟含量为 20% 和 35% 的氟碳树脂具有较好的抗污性能。

参考文献

- [1] 李田霞,陈峰. 氟碳涂料国内外现状及发展趋势[J]. 安徽化工, 2012,38(1):12-18.
Li Tianxia, Chen feng. Fluorocarbon coatings at home and abroad situation and development trend[J]. Anhui Chemical, 2012, 38(1):12-18.
- [2] 郭希刚,张静海,陈立静. 有机硅改型 FEVE 型四氟树脂的研究[J]. 有机氟工业, 2010(1):3-5.
Guo Xigang, Zhang Jinghai, Chen Lijing. Four fluorine silicone retrofit FEVE resin research[J]. The Organic Fluorine Industry, 2010(1):3-5.
- [3] 董经博. 氟树脂及其在行业中的应用[J]. 浙江化工, 2010, 41(1):4-8.
Dong Jingbo. The properties and applications of fluoro-resins[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2010, 41(1):4-8.
- [4] 窦增培,白富栋,邢航,等. 氟表面活性剂和氟聚合物(IX)——全氟磺酸树脂和全氟磺酸离子交换膜[J]. 日用化学工业, 2016, 46(9):494-501.
Dou Zengpei, Bai Fudong, Xing Hang, et al. Fluorinated surfactants and fluoropolymers (IX)—Perfluorosulfonic acid resin and perfluorosulfonate ion-exchanged membrane[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2016, 46(9):494-501.
- [5] 柳青,杜彦飞,张学建. 水性氟树脂及涂料的研究进展[J]. 信息记录材料, 2012, 13(6):50-59.
Liu Qing, Du Yanfei, Zhang Xuejian. Waterborne fluorine-containing polymers and the fluoropolymer coatings[J]. Information Recording Materials, 2012, 13(6):50-59.
- [6] 谭伟民,石伟峰,郁飞,等. 高性能氟碳涂料的制备及其综合性能研究[J]. 涂料工业, 2015, 45(10):7-11.
Tan Weimin, Shi Weifeng, Yu Fei, et al. Preparation and comprehensive performance evaluation of high performance fluorocarbon coating[J]. Paint & Coatings Industry, 2015, 45(10):7-11.
- [7] 刘洪珠,曾洁,董艳春. 表面活性剂在水性氟树脂中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2012, 15(3):14-16.
Liu Hongzhu, Zeng Jie, Dong Yanchun. Application of surfactant used in waterborne fluorocarbon resin[J]. Modern Paint and Finishing, 2012, 15(3):14-16.
- [8] 张勇. 耐磨氟树脂涂料的制备及应用[J]. 有机氟工业, 2012(3): 54-57.
Zhang Yong. Wear-resisting fluorine resin coating preparation and application[J]. The Organic Fluorine Industry, 2012(3):54-57.
- [9] 王成忠. 含氟环氧树脂的合成与性能研究[J]. 热固性树脂, 2009, 24(1):10-16.
Wang Chengzhong. Synthesis and properties of fluorinated epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2009, 24(1):10-16.
- [10] Lee J R. Study of new fluorine-containing epoxy resin for low dielectric constant[J]. Surface and Coating Technology, 2004, 180(1):650-654.
- [11] 王建中. 氟聚合物的现状和发展建议[J]. 精细与专用化学品, 2014, 22(5):1-4.
Wang Jianzhong. The current situation of fluorine polymer and development suggestion[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2014, 22(5):1-4.
- [12] 李小兵,刘莹. 微观结构表面接触角模型及其润湿性[J]. 材料导报, 2009, 23(12):101-104.
Li Xiaobing, Liu Ying. Microstructure model of surface contact Angle and its wettability[J]. Material Review, 2009, 23(12):101-104.