

Preparation of Hydrophobic Fluoroacrylate Polyurethane Films with Low Dielectric Loss

Yudi Guo, Dongyan Tang*

Department of Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin

Email: dytang@hit.edu.cn

Received: Sep. 2nd, 2011; revised: Sep.19th, 2011; accepted: Sep. 21st, 2011.

Abstract: Fluoroacrylate copolymers with different fluoroacrylate monomer content and hydroxyl monomer content are synthesized by free-radical solution polymerization. The comonomers are composed of methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), acrylic acid (AA), 2-hydroxypropyl acrylate (2-HPA) and dodecafluoroheptyl methacrylate (G-04). Fluoroacrylate polyurethane (FPU) is prepared by curing the copolymers with HDI (hexamethylene diisocyanate) trimer. The hydrophobicity, dielectric properties, and transparency of FPU films are investigated. The comparative investigation is carried out with polyurethane obtained by reacting with commercial resin of ZY-1 and SGK-5701. The results indicated that fluoroacrylate polyurethane possess a lower contact angle(CA), excellent hydrophobic stability, lower dielectric constant and dielectric loss. And the transmittance is higher in the whole visible wavelength range (> 90%) than the FPU prepared by commercial resin. The FPU film exhibits excellent hydrophobicity (CA > 98°) and hydrophobic stability with a lower water absorption (< 0.5%) by adjusting the fluoroacrylate monomer content. The dielectric constant and dielectric loss of the film is less than 2.5 and 0.01, respectively when the fluoroacrylate monomer content higher than 22 wt%. The FPU may be used as the hydrophobic materials coated on the surface of radome according to their outstanding properties such as higher optical transmittance, lower surface energy and lower dielectric loss.

Keywords: Fluoroacrylate Copolymer; Polyurethane; Hydrophobicity; Dielectric Properties

低介电损耗氟化丙烯酸聚氨酯疏水材料的制备

郭玉娣, 唐冬雁*

哈尔滨工业大学化学系, 哈尔滨

Email: dytang@hit.edu.cn

收稿日期: 2011年9月2日; 修回日期: 2011年9月19日; 录用日期: 2011年9月21日

摘要: 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸十二氟庚酯(G-04)以及丙烯酸- β -羟丙酯为原料, 采用溶液自由基聚合工艺, 合成不同氟含量和不同羟基含量的氟化丙烯酸树脂, 与六亚甲基二异氰酸酯三聚体(N3390, HDI 三聚体)交联制备氟化丙烯酸聚氨酯。对聚氨酯薄膜的透光性、疏水性和介电性能进行检测, 并与市售的 FEVE 型氟化树脂(ZY-1)以及丙烯酸型氟化树脂(SGK-5701)的交联产物进行性能对比研究。结果表明, 氟化丙烯酸型聚氨酯相较市售氟化树脂交联聚氨酯具有更低的疏水角、疏水稳定性和更低的介电常数和介电损耗值: 可见光区透光率 > 90%; 调整共聚物中氟单体含量, 可使聚氨酯膜的疏水角 < 98°, 吸水率 < 0.5%; 氟单体的含量大于 22 wt%时, 膜介电常数(ϵ) < 2.5, 介电损耗($\tan\delta$) < 0.01。可望作为雷达罩体表面的高透过、低张力和低介电损耗疏水材料。

关键词: 氟化丙烯酸树脂; 聚氨酯; 疏水材料; 介电性能

1. 引言

具有优异的疏水性能以及低介电常数和介电损耗的有机涂层具有非常大的潜在应用价值,尤其在军事领域中作为雷达罩体表面材料的应用,可不影响雷达的发射和接收的准确性,且发挥优异的疏水性能以实现恶劣自然条件下的自洁效果,意义重大^[1,2]。

氟改性聚合物具有优异的化学和热稳定性,以及较低的低介电常数以及低的表面自由能常被应用在该功能涂料的研发中。氟原子具有很强的电负性,高的C-F键能(540 kJ/mol),范德华半径是除氢外最小的,因此氟对碳链具有屏蔽保护作用,赋予氟聚合物优异的热稳定性、耐候性和化学惰性,以及独特的低表面张力、低表面自由能、低摩擦系数、低折射率、低的功耗因数、优异的化学和热稳定性以及低的介电常数,是低表面能材料研究领域重点关注的一类聚合物^[3-5]。

氟化丙烯酸聚氨酯涂料结合了丙烯酸、聚氨酯及氟元素的优点,有非常大的潜在应用价值,受到了广大研究者的关注^[6,7]。但是关于氟化丙烯酸聚氨酯涂料的介电性能方面的研究比较少。Chiang^[8]等人通过溶胶-凝胶法制出了一系列氟化聚酰亚胺-有机硅杂化材料,并对材料的微观结构和性能进行了表征,同时材料具有较低的介电常数。Smith Jr.等人通过两步法合成了线性和网状的含有全氟环丁基链的氟化聚合物,研究结果表明材料具有较低的介电常数和较高的透光性^[9]。

本文通过溶液自由基聚合工艺制备不同氟含量以及羟基含量的氟化丙烯酸树脂,与市售氟化丙烯酸树脂(SGK-5701)以及 FEVE 型氟树脂(ZY-1)分别与六亚甲基二异氰酸酯三聚体(N3390)进行交联固化,得到氟改性聚氨酯树脂膜。通过检测不同原料类型氟化丙烯酸聚氨酯膜的吸水率考察其耐水性,并通过水接触角测量仪、LCR 数字电桥仪以及紫外-可见分光光度计对各聚氨酯膜的疏水性能、介电性能以及透光性进行研究。

2. 实验部分

2.1. 材料

N3390(工业级,德国拜尔公司); FEVE 型氟化丙烯酸树脂(ZY-1,徐州中研氟化学有限公司),氟化丙

烯酸树脂(SGK-5701,方舟(佛岗)化学材料有限公司); 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、丙烯酸羟丙酯(2-HPA)、乙酸丁酯(分析纯,天津市化学试剂研究所)、甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFMA)(工业级,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司)。

2.2. 氟化丙烯酸聚氨酯的合成及膜的制备

称取 80%(质量比)的乙酸丁酯,加入装有电动搅拌器、温度计、回流冷凝管和滴液漏斗的四口瓶中,加热至溶剂回流温度,保持 10 min,将丙烯酸单体混合并与 80%(质量比)引发剂过氧化苯甲酰(BPO)加入装有单体混合液的滴液漏斗中,回流于 2 h 内滴加完毕,并在回流下保温 2 h。滴加余量(约 20%体积比)溶剂和单体-引发剂混合液,保温 1.5 h,降温至 50℃。其中固定 BA、2-HPA、AA、BPO 的质量含量分别为 34%, 20%, 1%, 1%; 调整 DFMA 和 MMA 的比例,使氟单体含量为 0%~44%; 再固定氟单体含量为 22%,调整 MMA 和 2-HPA 的比例,使 2-HPA 分别为 10%和 20%; 获得不同氟含量和羟基含量的氟化丙烯酸树脂。

分别取计算量自制氟化丙烯酸树脂(SEIF)、SGK-5701、ZY-1 与 N3390 交联,调整其中-NCO 与-OH 物质的量比为 1:1,加少量乙酸丁酯,待混和溶液中气泡消失后,倒少许混合液于基板(玻璃基板或铝板)上,使之流平,放置 30 min 后,在 80℃下固化 4 个小时,备用。

2.3. 氟化丙烯酸聚氨酯膜性能检测

2.3.1. 吸水率的检测

将氟化聚氨酯薄膜裁成 3 cm × 3 cm 样品,精确称量后放入超纯水中,经过不同时间浸泡后取出,快速用滤纸拭干,精确称量后计算吸水率。吸水率按式(1)计算:

$$\text{吸水率} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 , m_2 为浸泡前后薄膜质量(g)。

2.3.2. 接触角及粘附功检测

采用上海梭伦科技有限公司研发的 SL-200 型表面接触角测量仪,采用 $\theta/2$ 法进行测量。以超纯水为介质,将样品置于样品台,用微量注射器将约 2 μl 水滴滴至

薄膜表面, 同步捕捉图像, 进行接触角测定。每个样品重复三次测量, 取其平均值。通过测量不同时间的接触角, 根据一液法估算出不同时间水滴对膜的粘附功, 及 $Wa = \gamma_{lg}(1 + \cos\theta)^{[10]}$ 计算水滴对膜的粘附功。

2.3.3. 透光性检测

薄膜涂于玻璃基片上, 采用 TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计进行透光率测试。波长范围为 190 nm~900 nm, 分辨率为 0.1 nm, 重复精度为 0.1 nm, 测光准确度为 $\pm 0.3\%(T)$, 重复精度为 $\pm 0.1\%(T)$ 。

2.3.4. 介电性能的检测

将样品制成平板电容器形状, 置于夹具并夹紧, 采用 TH2816 型 LCR 数字电桥对介电常数和介电损耗的正切值进行测试。在 0.05 kHz~150 kHz 范围内选取若干频率点进行测量, 记录下电容 C 和介电损耗正切值 $\tan\delta$, 由测量数据对电容和介电常数进行转换。

3. 结果与讨论

3.1. 吸水率检测结果及分析

3.1.1. 氟单体含量对聚氨酯膜吸水率的影响

图 1 为不同氟含量的聚氨酯膜的吸水率随时间变化图。

吸水率可作为表征疏水材料耐水性的重要指标之一。由图 1 可见, 当共聚物中氟单体的含量升至 44% 时, 膜的吸水率最低(达到稳定时为 0.49%)。分析认为, 增加氟含量虽有效增强表面的疏水性, 但在体系中甲基丙烯酸甲酯和氟化丙烯酸单体量的调整, 使体现甲基增加链空间位阻、使链较难旋转的 MMA 量相应减

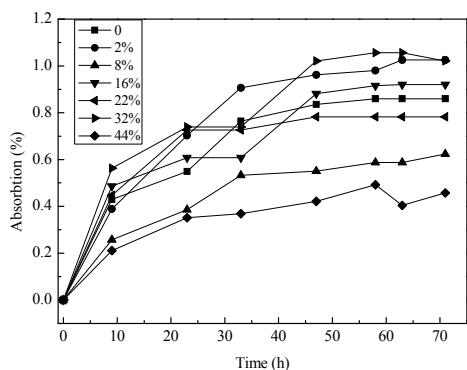


Figure 1. Water absorption ratios of FPU films with different fluoroacrylate monomer contents

图 1. 不同氟含量的氟化丙烯酸聚氨酯膜的吸水率随时间的变化

少, 加之氟单体为长链单体, 较难稳定排列于共聚体系表面, 故形成的共聚物结构较疏松, 增加其吸水率值; 而共聚单体中氟化单体增至一定值, 聚合存在无规聚合转向嵌段聚合的趋势, 氟化单体以嵌段的形式存在于共聚物中, 使得氟单体在表面排列的稳定性增加, 从而使疏水稳定性增加。

3.1.2. 羟基含量对聚氨酯膜吸水率的影响

图 2 为氟单体含量 8%, 含羟基单体含量分别为 10% 和 20% 的聚氨酯膜吸水率随时间变化图。

体系的交联程度与氟化丙烯酸树脂中的羟基官能团的含量有关。由图 2 可见, 羟基单体含量为 20% 的膜吸水率要明显低于羟基单体含量占 10% 的聚合物膜。分析认为, 增加羟基丙烯酸单体的含量可使丙烯酸聚氨酯膜的交联更充分, 形成更致密的交联膜, 从而提高膜的耐水性。

3.1.3. 原料类型对聚氨酯膜吸水率的影响

图 3 为不同原料类型的氟化丙烯酸聚氨酯膜吸水率随时间变化图。

由图 3 可见, FEVE 型氟碳树脂 ZY-1 制备的聚氨酯膜的吸水率最高, SGK-5701 与自制的氟含量最高的膜的吸水率相近, 分析认为, FEVE 型因其 F 在主链上, 且含有氯元素, 因此吸水率较高; 而氟化丙烯酸树脂与 SGK5701 均属 F 位于侧链结构, 故有较低的吸水率。

3.2. 疏水性检测结果及分析

3.2.1. 不同原料类型氟化丙烯酸聚氨酯膜的接触角随时间变化

图 4 为不同原料类型氟化丙烯酸聚氨酯膜的接触

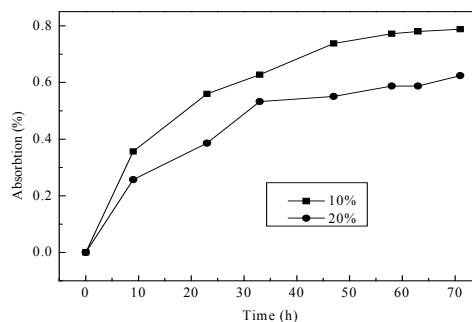


Figure 2. Water absorption ratios of FPU films with different content of hydroxyl group

图 2. 不同羟基含量的氟化丙烯酸聚氨酯膜的吸水率随时间的变化

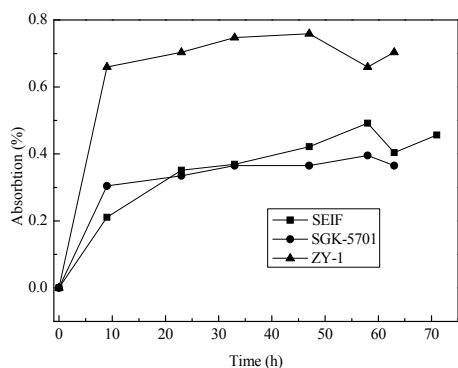


Figure 3. Water absorption ratios of FPU films with different types of fluorinated resins

图 3. 不同原料类型的氟化丙烯酸聚氨酯膜的吸水率随时间的变化

角随时间变化检测结果(基片为玻璃或铝)。由图 4 可见, 不同类型氟化丙烯酸聚氨酯膜的水接触角随时间的变化趋势具有一致性, 且基底对膜的疏水性的影响不明显。其中, ZY-1 制备的聚氨酯膜的疏水性较差(最大接触角仅为 72°), 而 SGK-5701 制备的聚氨酯膜以及自制氟化丙烯酸聚氨酯膜的最大接触角相当(当氟含量为 32% 时, 分别为 91.8° 和 98.8°), 明显优于 FEVE 型树脂获得的聚氨酯膜。

3.2.2. 不同原料类型氟化丙烯酸聚氨酯膜的粘附功随时间变化

图 5 为不同原料类型氟化丙烯酸聚氨酯膜的粘附功随时间变化检测结果。

由图 5 可见, 不同原料类型氟化丙烯酸聚氨酯膜的粘附功均随着时间延长呈增加趋势, 与接触角随时间延长而降低的趋势相对应, 且不同基底对聚氨酯膜的粘附功的影响较小。

3.3. 介电性检测结果及分析

3.3.1. 不同氟单体含量氟化丙烯酸聚氨酯膜的介电性能

图 6 为含羟基单体含量为 20%, 氟单体含量不同的氟化丙烯酸聚氨酯膜的相对介电常数和介电损耗随频率的变化关系图。

由图 6(a)可见, 较小氟单体含量时, 含氟后介电常数略有增加; 单体含量增至 22%~32%, 氟的引入降低了介电常数, 至 44% 含量, 介电常数最低。分析认为, 聚合物的介电常数与其分子极化率有着紧密的联系。外加电场频率较低时, 材料的各类极化来得及建立, 故具

有较高的极化率; 随频率增加, 内部极化跟不上频率变化, 导致介电常数降低。分子极化率是分子组成、结构的表现: 分子中大量的非极性基团, 使其极性降低, 故介电常数较低; 而增加氟单体含量, 其中惰性基团含量相对增加, 降低了材料的介电常数。但氟单体含量的增加伴随 MMA 含量的减少, 其链段较短, 且 $-\text{CH}_3$ 官能团的极性较低, 加之属于硬单体, 链旋转较困难, 故影响了分子极化程度。因此体系的介电常数与单体中 MMA 及氟单体比例呈现对应关系。

由图 6(b)可见, 氟含量对低频区的介电损耗影响较大; 而当大于一定频率时, 不同氟含量表现出几乎一致的介电损耗值。分析认为, 在低频下, 材料内部的极化跟得上频率的变化, 导致损耗值较小, 且由于不同的分子结构极化率不一样, 介电损耗显示出差异。随着频率的增加, 极化速率跟不上频率的变化, 介电损耗开始下降。而对于分子结构差别不大的共聚单体来说, 松弛损耗对材料介电损耗的影响不大, 故介电损耗趋于一致。

3.3.2. 不同羟基含量氟化丙烯酸聚氨酯膜的介电性能

图 7 为氟单体含量 8%, 羟基单体含量 10% 与 20% 的氟化丙烯酸聚氨酯膜的介电常数和介电损耗与频率关系图。

由图 7(a)可见, 不同羟基含量的氟化丙烯酸聚氨酯膜的介电常数随频率的增加均呈下降趋势。低频下, 10% 的羟基单体含量的体系的介电常数略高。分析认为, 羟基含量低时, 体系的交联度也相应降低, 分子易被极化, 表现出较高的介电常数。随频率升高, 极化赶不上频率变化速度, 介电常数则迅速变小。

由图 7(b)可见, 随着频率的增加, 介电损耗都是在一定频率范围急剧下降, 随后趋于稳定值。羟基单体含量为 10% 体系的介电损耗略高。分析认为, 羟基含量高的体系的交联度要略高, 使分子链的运动受限, 影响了分子极化, 进而影响材料的介电损耗。

3.3.3. 不同原料类型氟化丙烯酸聚氨酯膜的介电性能

图 8 给出了不同氟碳单体制备的聚氨酯膜的介电常数及介电损耗值随频率变化图。

由图 8(a)可见, 合成的氟化丙烯酸聚氨酯的介电常数介于市售体系之间, 自 10 Hz 起的介电常数均低于 2.5。而图 8(b)的结果也可以看出, 低频下的介电

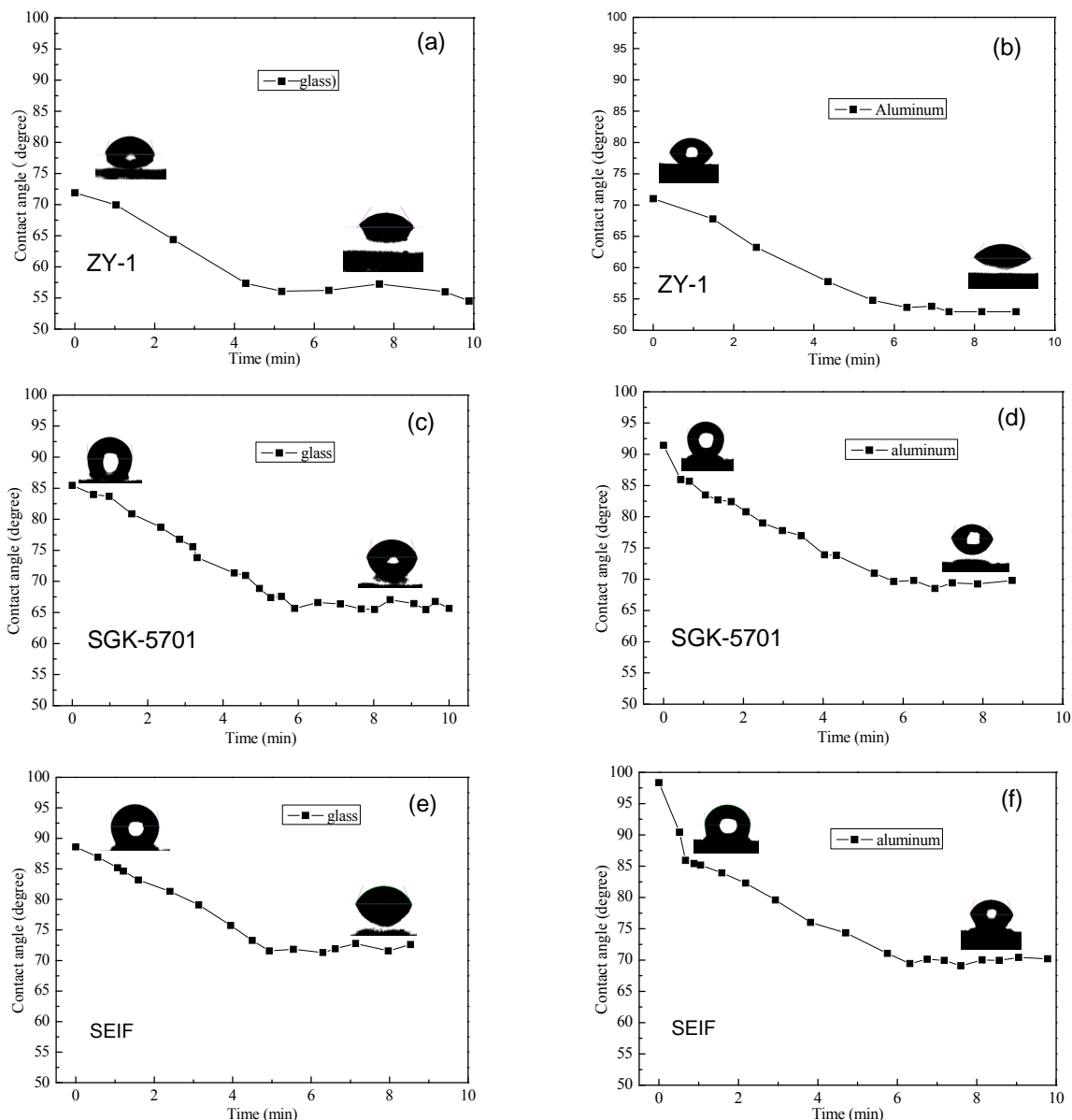


Figure 4. Time dependence of contact angle of FPU films with different types of fluorinated resins
图 4. 不同原料类型氟化丙烯酸聚氨酯膜接触角随时间的变化

损耗值有较大变化, 10 Hz 后则趋于一致, 氟的引入使材料的介电损耗值均在 0.1 以下。

3.4. 不同类型聚氨酯膜的透光性检测结果及分析

图 9 为不同原料类型氟化丙烯酸聚氨酯膜在可见光段的紫外 - 可见光谱检测结果。

由图 9 可见, 合成的氟化丙烯酸聚氨酯膜在可见光区具有较高的透光率(90%以上), 且光照稳定性较

高。而 ZY-1 为原料的聚氨酯膜的可见光区透过率低于 80%, 且随波长的增加而减小; SGK-5701 交联制备的氟化丙烯酸聚氨酯膜在可见光区的透过率略低于自制体系, 但在紫外区的透过率明显低于自制氟化丙烯酸聚氨酯膜。说明丙烯酸结构单元的存在和氟单体的引入, 较好提供了体系的透光性和光稳定性。

4. 结论

通过调整氟单体的含量和含羟基单体的含量, 采

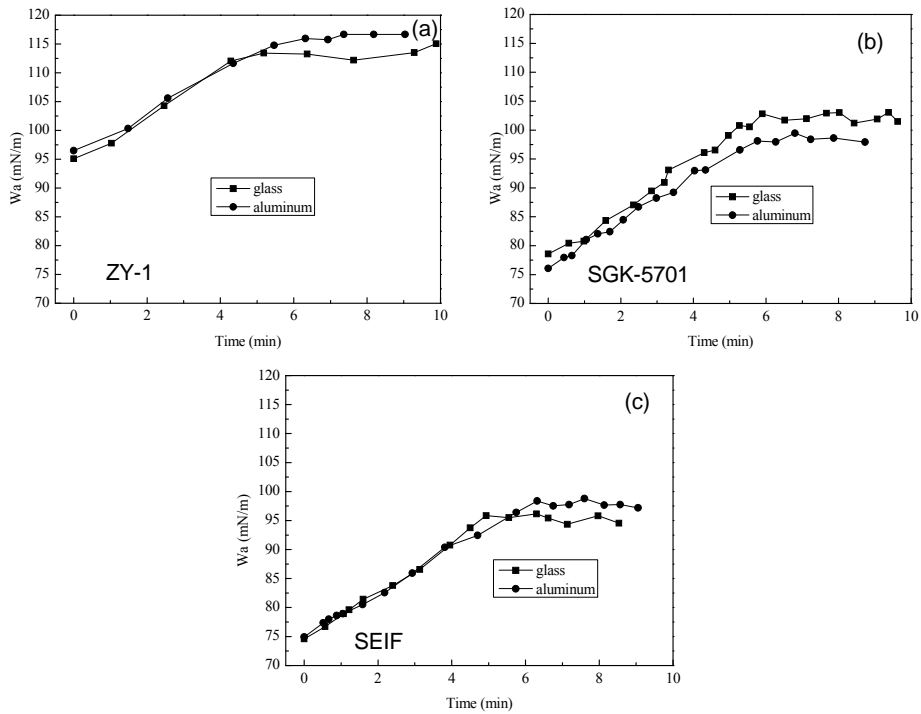


Figure 5. Time dependence of work of adhesion (Wa) of FPU films with different types of fluorinated resins
图 5. 不同原料类型的氟化丙烯酸聚氨酯膜的粘附功随时间的变化

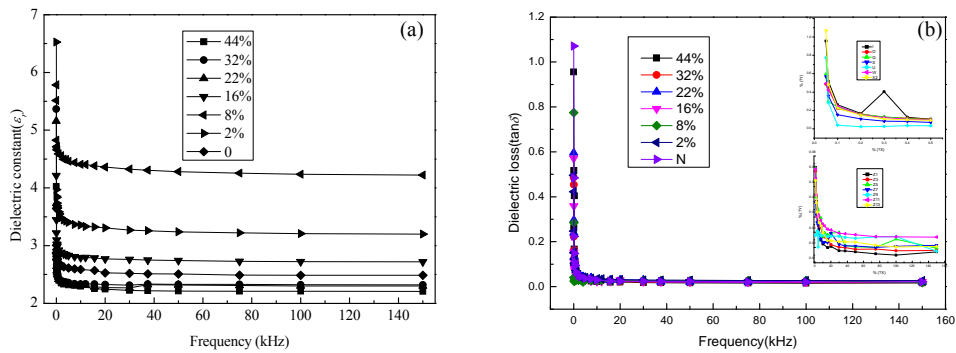


Figure 6. Change of dielectric constant and dielectric loss of different fluoroacrylate monomer contents FPU films with frequencies
图 6. 不同氟含量氟化丙烯酸聚氨酯膜的介电常数和介电损耗随频率的变化

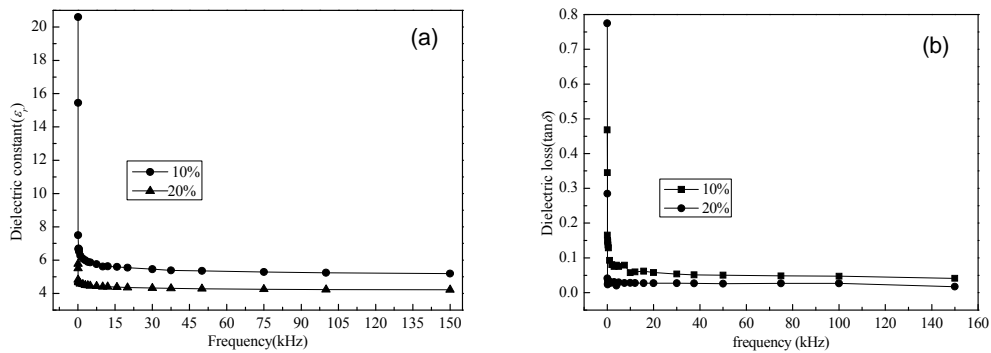


Figure 7. Change of dielectric constant and dielectric loss of different hydroxyl group contents FPU films with frequencies
图 7. 不同羟基含量氟化丙烯酸聚氨酯膜的介电常数和介电损耗随频率的变化

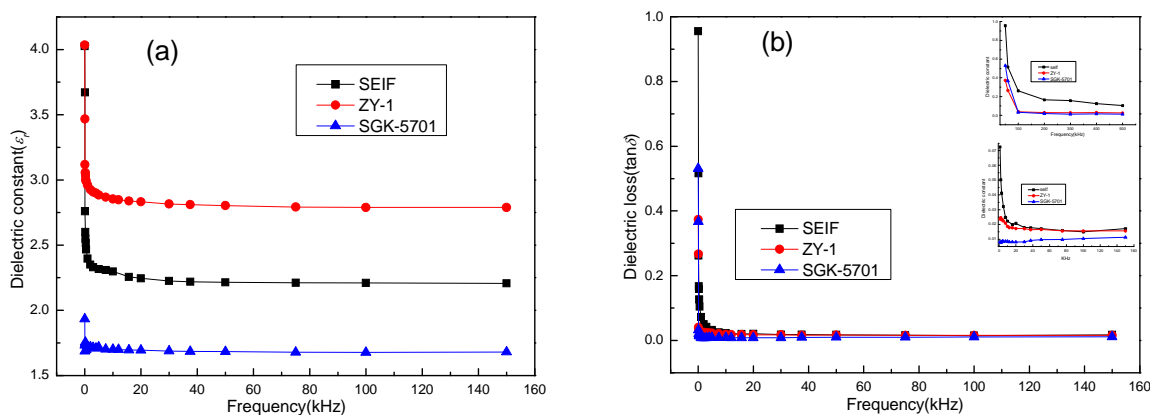


Figure 8. Change of dielectric constant and dielectric loss of different types of fluorinated resins FPU films with frequencies
图 8. 不同原料类型氟化丙烯酸聚氨酯膜的介电常数和介电损耗随频率的变化

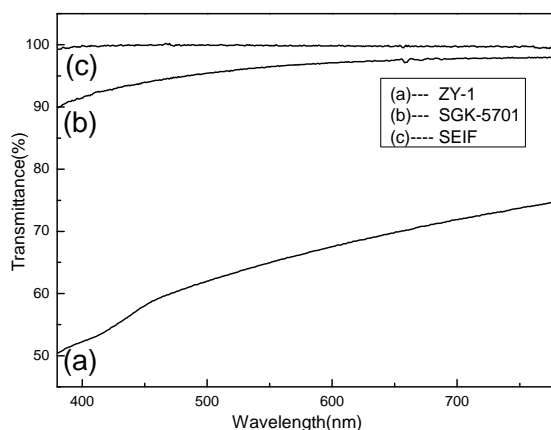


Figure 9. UV-vis spectra of FPU films with different types of fluorinated resins
图 9. 不同原料类型氟化丙烯酸聚氨酯膜的紫外-可见光谱

用溶液自由基共聚, 合成氟化丙烯酸树脂; 经与 HDI 三聚体交联, 制备了氟含量和羟基含量不同的氟化丙烯酸聚氨酯。通过与市售含氟原料与 HDI 三聚体交联体系的多方面性能检测结果的对比研究, 说明共聚时调整羟基以及氟单体的含量, 可使体系体现较高的疏水性能和疏水稳定性。丙烯酸结构的存在及其与氟单体含量的共同调节, 可使体系体现较低的介电常数和介电损耗。有望作为低表面张力和低介电损耗的材料在军事雷达和民用薄膜领域使用, 尤其其高透光性可不影响现有涂装底材的使用, 有效拓展其未来的应用空间。

参考文献 (References)

[1] 王娟, 张长瑞, 冯坚. 低介电常数介质薄膜的研究进展[J]. 化

学进展, 2005, 17(6): 1001-1011.

- [2] 郭笑坤, 殷立新, 詹茂盛. 低介电损耗雷达罩用复合材料的研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(6): 29-33
- [3] B. Ameduri, R. Bongiovanni, V. Lombardi, A. Pollicino, A. Priola and A. Recca. Effect of the structural parameters of a series of fluoromonoacrylates on the surface properties of cured films. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39(24): 4227-4235.
- [4] Y.-S. Kim, J.-S. Lee, Q. Ji and J. E. McGrath. Surface properties of fluorinated oxetane polyol modified polyurethane block copolymers. *Polymer*, 2002, 43(25): 7161-7170.
- [5] C. Tonelli, T. Trombetta, M. Scicchitano, G. Simeone and G. Ajroldi. New fluorinated thermoplastic elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59(2): 311-327.
- [6] A. Aneja, G. L. Wilkes. A systematic series of "model" PTMO based segmented polyurethanes reinvestigated using atomic force microscopy. *Polymer*, 2003, 44(23): 7221-7228.
- [7] R. D. van de Grampel, W. H. Ming, J. Laven, R. van der Linde and F. A. M. Leermakers. Surface heterogeneity of a fluorinated block copolymer melt studied by a self-consistent-field analysis. *Polymer*, 2007, 48(13): 3877-3882.
- [8] T. H. Chiang, S.-L. Liu, S.-Y. Lee and T.-E. Hsieh. Preparation, microstructure and property characterizations of fluorinated polyimide-organosilicate hybrids. *European Polymer Journal*, 2008,

- 44(11): 3482-3492.
- [9] D. W. Smith Jr., D. A. Babb, H. V. Shah, A. Hoeglund, R. Traiphol, D. Perahia, H. W. Boone, C. Langhoff and M. Radler. Perfluorocyclobutane (PFCB) polyaryl ethers: Versatile coatings materials. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2000, 104(1): 109-117.
- [10] 罗晓斌, 朱定一, 石丽敏. 基于接触角法计算固体表面张力的研究进展[J]. *科学技术与工程*, 2007, 19(7): 4997-5004.