

半永久型有机氟脱模剂的制备及性能研究

范洋洋¹ 李 斌² 张 晨¹ 陈良兵¹ 刘彦军¹

(1.大连工业大学轻工与化学工程学院,大连 116034;2.厦门爱思康新材料有限公司,厦门 361000)

摘 要 以全氟聚醚酰氟为原料,水解制成全氟聚醚羧酸,再将全氟聚醚羧酸进一步氨化成全氟聚醚酰胺。利用非离子表面活性剂等将其乳化,制得水性有机氟乳液型脱模剂。通过改变水性乳液中各组分含量提高脱模剂的脱模性能及稳定性能,并进行了红外光谱分析、表面接触角的分析以及剥离试验等表征。结果表明:水性有机氟乳液型脱模剂的含量在 3.5%,水性有机氟脱模剂的性能最好,涂覆的膜层能在 25℃下 28min 内快速固化,脱模次数可达到 20 次以上,并多次脱模后其剥离力低于 4.8N/cm。可用于树脂等制品的脱模。制备乳液时,乳化剂采用 TO-7 和 TO-12 比值为 1:7 复配制备的有机氟乳液亲水亲油平衡(HLB)值达 11.5,乳化时温度控制在 68℃时制备的乳液最为稳定,放置 2 月后不会变性。

关键词 室温固化,脱模剂,有机氟,乳液

Preparation property of semi-permanent mold release agent at room temperature

Fan Yangyang¹ Li Bin² Zhang Chen¹ Chen Liangbing¹ Liu Yanjun¹

(1.School of Light Industry and Chemical Engineering,Dalian Polytechnic University,
Dalian 116034;2.Xiamen Ace Kang New Material Co.,Ltd.,Xiamen 361000)

Abstract Using perfluoropolyether acyl fluoride as raw material, the first of its hydrolysis made perfluoropolyether carboxylic acid, then perfluoropolyether carboxylic acid ammoniation further made perfluoropolyether amide. Then the organic fluorine water emulsion type release agent was made by using non-ionic surfactant emulsion. The release performance and stability of release agent were improved by changing the content of water emulsion, and the analysis of the infrared spectrum, the contact angle and the stripping test were carried out. Results showed that when the organic fluorine solid content of release agent was 3.5%, the release agent had the best performance. The coating film can be rapidly solidified within 28 min under 25℃, remolding number can reach more than 20 times, and many times after stripping the stripping force was smaller than 4.8N/cm. The release agent can be used for resin and other products stripping. Preparation of emulsion was, emulsifier used TO-7 combined with TO-12, the ratio of 1:7 in emulsion, HLB value was 11.5, when the emulsification temperature was controlled at 68℃, the prepared emulsion reached the most stable for 2 months not degeneration.

Key words room temperature curing, mold release agent, organic fluorine, emulsion

脱模剂作为塑料、橡胶以及金属零构件等产业不可缺少的化工助剂,具有广泛的应用^[1-3],目前高端新型半永久型脱模剂研究的较少^[4-6],而低端的牺牲型脱模剂因为环保、产能低等问题将逐渐被市场所淘汰^[7-9]。因此,研究和发展新型高端的半永久型脱模剂有着重要意义^[10-11]。本研究制备的具有高表面活性、高热稳定性以及高化学惰性的水性有机氟脱模剂为环境友好型脱模剂,脱模次数由传统的一次性脱模^[12],上升到了半永久性脱模,即涂覆 1 次,

实现多次脱模;而且具有质量稳定、存储周期较长、对膜制品污染小和对环境污染小等优良性能,应用前景非常广阔。

1 实验部分

1.1 主要原料

全氟聚醚,中国石油化工股份有限公司润滑油分公司;环氧树脂 6105,无锡树脂厂;乳化剂 TO-12、乳化剂 TO-7、乳化剂 TO-5,巴斯夫(中国)有限

公司;异丙醇(分析纯),西陇化工股份有限公司;氨水(25%)、去离子水,自制。

1.2 有机氟脱模剂的制备

1.2.1 全氟聚醚羧酸和全氟聚醚酰胺的制备

将 50g 全氟聚醚基酰氟加入三口瓶中,加入一定量去离子水,升温至 60℃,充分反应 4h,减压除去水和氢氟酸。

将制备的全氟聚醚羧酸加入三口瓶中,逐渐升温并滴加氨水,边滴加边测定溶液 pH,至中性时停止滴加氨水并停止加热,持续搅拌 30min,即得全氟聚醚酰胺。

1.2.2 水性半永久型有机氟脱模剂的制备

称取 10g 全氟聚醚酰胺加入三口瓶中,升温至 68℃,加入 0.875g 乳化剂 TO-12 与 0.125g 乳化剂 TO-7,混合均匀后加入 25g 异丙醇,继续搅拌,最后加入 214g 去离子水并剧烈搅拌 5h,制备出水性半永久型有机氟脱模剂。

1.3 性能测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Spectrum Two 型)在 3500~500cm⁻¹ 范围内对原料、合成中间体及制备的水性氟系脱模剂的结构进行测试;采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6490LV 型,日本 JEOL 公司)分析水性有机氟乳液涂覆在金属板上的表面形貌,加速电压为 15kV;采用电子剥离试验机(BLD-200N 型)对脱模性能进行测试,首先将脱模剂(含量为 3.5%,质量分数)喷涂在清洗干净的金属板上,室温放置 30min,用标准压敏胶粘带以 20mm/min 的速度做 180°剥离实验,对脱模剂脱模次数以及脱模时受力情况进行分析以确定其脱模性能。

2 结果与讨论

2.1 水性有机氟脱模剂的 FT-IR 分析

通过 FT-IR 对全氟聚醚、全氟聚醚羧酸和全氟聚醚酰胺、脱模剂固化后的结构进行表征分析,结果如图 1 所示。

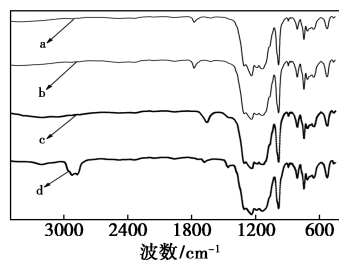


图1 有机氟脱模剂原料及产品的 FT-IR 谱图

(a:全氟聚醚酰氟;b:全氟聚醚羧酸;c:全氟聚醚酰胺;
d:有机氟脱模剂)

由图可知,3434.27cm⁻¹处为 O—H 伸缩振动吸收峰,1305.83cm⁻¹处为 C—F 特征吸收峰,1237.41 和 1182.47cm⁻¹处为 C—C 伸缩振动吸收峰,1134.92cm⁻¹处为 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动吸收峰,982.87cm⁻¹处为 C—O—C 的对称伸缩振动特征峰,891.59 和 807.28cm⁻¹处为 C—H 面内弯曲振动。不同物质的羰基吸收峰不同,由此证明合成了不同的物质。

2.2 乳化剂的种类及用量对脱模剂性能的影响

2.2.1 乳化剂的种类及用量对表面接触角的影响

乳化剂的种类及用量对乳液 HLB 值和表面接触角的影响如表 1 所示。由表可知,非离子表面活性剂复配 TO-5、TO-12 的体系及乳化剂复配体系为 TO-7、TO-12 的乳化体系对有机氟乳液型脱模剂的乳化效果较好,其表面接触角较大,均超过 90°,这是由于复配型乳化体系改善了助溶剂与水的相溶性,降低了表面张力。故选择 TO-7 和 TO-12 的乳化剂复配体系,即 TO-7:TO-12=1:7。

表1 乳化剂的种类及用量对乳液 HLB 值和表面接触角的影响

乳化剂种类及用量/%	乳液的 HLB 值	接触角/(°)
TO-7:1	7.20	82
TO-12:1	11.96	86
TO-5:0.125 TO-12:0.875	11.12	94
TO-7:0.125 TO-12:0.875	11.50	99

注:HLB 值为亲水亲油平衡值。

2.2.2 乳化剂用量(TO-7:TO-12=1:7)对脱模剂脱模次数的影响

乳化剂用量对脱模次数的影响如图 2 所示。由图可知,随着乳化剂用量的增加,脱模次数也随之增加,当乳化剂用量达到 0.45% 时,脱模次数达到最大值 14 次,当继续增加乳化剂的用量,脱模次数反而减小。这是因为当乳化剂用量较少时,全氟聚醚羧酸难以被乳化,形成的乳液粒径较大,脱模效果不理想,乳液稳定性差,且在脱模剂涂覆时,模具难以被润湿,涂覆的乳液内聚现象严重。乳化剂用量较多时,虽然脱模剂在涂覆时较易,但脱模性能较差。

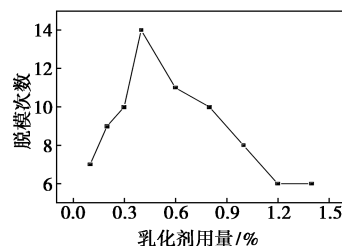


图2 乳化剂用量对脱模次数的影响

2.3 助溶剂异丙醇用量对脱模剂性能的影响

改变异丙醇的用量,考察助溶剂浓度对脱模剂脱模次数的影响,结果如图 3 所示。

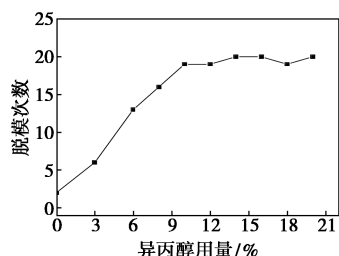


图 3 异丙醇用量对脱模次数的影响

由图可知,异丙醇用量增加时,脱模次数也在不断增加,当异丙醇用量在 10% 时,脱模次数达到 19 次,这是由于异丙醇能够更好地分散乳液的粒子,同时其还能降低乳液的内聚性,使乳液涂覆时能够更好的铺展开来,粒子分散的更加均匀,形成的膜也更加均匀。当异丙醇用量达到 10% 后,此时如果继续增加其用量,脱模次数不仅没有明显增加,而且会增加对环境的污染。

2.4 乳液浓度对脱模剂性能的影响

乳液浓度对脱模剂脱模性能的影响如图 4 所示。

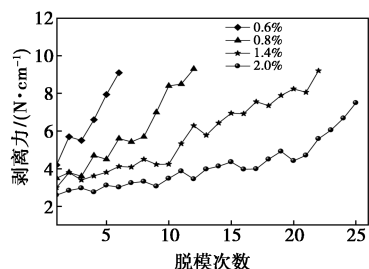


图 4 乳液浓度对脱模剂脱模性能的影响

由图可知,在一定范围内,乳液浓度跟脱模的脱模次数成正比关系,跟其所受的剥离力成反比关系。随着水性有机氟乳液浓度的不同,其脱模次数以及所受剥离力有显著不同。不同浓度的脱模剂,其脱模性能不同。浓度越大,其脱模次数越多,所受剥离力越小。脱模剂乳液浓度为 0.6% 时,其初始剥离力为 $4.1 N/cm$,脱模次数仅为 7 次。脱模剂乳液浓度为 2% 时,其初始剥离力约为 $2.7 N/cm$,脱模次数可达 25 次以上。由此可以看出,乳液浓度对脱模剂的脱模效果影响显著。

2.5 脱模剂的剥离性能分析

将制备的水性有机氟涂料涂覆在金属板表面形成膜层,其后在 $25^{\circ}C$ 下 28min 内快速固化,其表面接触角达到 90° ,且能稳定存在 2 个月。将制备的有

机氟乳液型脱模剂进行多次脱模,研究脱模次数对剥离力的影响,结果如图 5 所示。由图可知,随着脱模次数的增加,脱模剂的剥离力逐渐增大;其脱膜次数可达到 20 次以上,并且多次脱膜后其剥离力低于 $4.8 N/cm$;当脱模次数达到 25 次时,脱模剂的剥离力逐渐稳定不变。

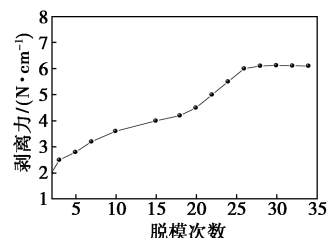


图 5 剥离力与脱模次数的关系图

2.6 SEM 分析

图 6 为水性有机氟乳液涂覆在金属板上的 SEM 图。由图可知,乳液粒子分散致密均匀,说明乳液的稳定性较好。

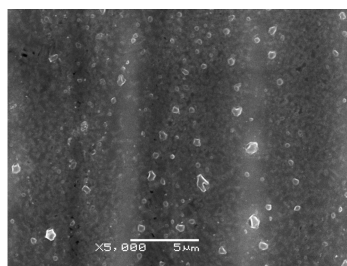


图 6 水性有机氟乳液涂覆在金属板上的 SEM 图

3 结论

由全氟聚醚酰氟制备出全氟聚醚羧酸胺为主体的有机氟聚合物,进一步制备出水基乳液型有机氟脱模剂,利用非离子表面活性剂将其乳化,制备成环保水性脱模剂。制备有机氟乳液时温度控制在 $68^{\circ}C$,其浓度为 3.5%,制备的乳液脱模效果良好,使用时采取二次涂覆。本研究不仅优化了水性有机氟脱模剂的理化性能,而且改善了其脱模性能以及稳定性。制备的水性有机氟脱模剂为环境友好型脱模剂,减少了脱模剂的使用量和有机挥发性溶剂的排放量,降低了对环境的污染。

参考文献

- [1] 曹润生,蒋崇文,王树华,等.含氟脱模剂的合成与应用研究[J].化工生产与技术,2007,14(2):12-14.
- [2] 雷志刚.含氟脱模剂的制备与应用技术研究[D].杭州:浙江工业大学,2009.

(下转第 206 页)