

超重力旋转床用亲水涂料的制备和性能

胡晨, 邓先和, 丁凯利

(华南理工大学 化学与化工学院, 广州 510641)

摘要: 目的 为减少多级离心雾化超重力旋转床气体出口过量的雾沫夹带现象, 针对以金属丝网为填料的旋转床, 制备一种具有优秀耐热性能及耐腐蚀性能, 且能良好附着于金属丝网上的亲水涂层, 以提升超重力旋转床的除雾性能及塔板效率。方法 以具有亲水性的丙烯酸、丙烯酸羟丙酯、丙烯酰胺为共聚单体, 采用水溶液聚合法合成亲水性丙烯酸树脂, 系统研究了合成时亲水性单体用量、引发剂用量、反应时间、反应温度、乳化剂等参数对涂膜亲水性能的影响, 通过热重分析、接触角测试、红外光谱、3D 形貌仪等性能测试, 对产物的综合性能进行了系统研究。结果 确定了涂层亲水性的最佳反应条件为: 引发剂质量分数为 0.1%, AA 摩尔分数为 50%, 反应时间为 5 h, 反应温度为 30 ℃。此时产物的初期接触角为 11.7°, 持续接触角为 16.2°且硬度为 2, 附着力 1 级, 耐蚀性能良好。结论 获得了符合超重力旋转床要求的亲水涂层, 在多级离心雾化超重力旋转床上具有良好的应用, 减少了超重力旋转床中低气速下的雾沫夹带现象。

关键词: 多级离心雾化超重力旋转床; 雾沫夹带; 水溶液聚合法; 丙烯酸树脂; 亲水性; 附着力; 性能测试

中图分类号: TQ630.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)10-0135-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.10.021

Preparation and Properties of Hydrophilic Coating for Supergravity Rotating Bed

HU Chen, DENG Xian-he, DING Kai-li

(The School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT: To reduce the excess entrainment phenomenon at gas outlet of multistage centrifugal spraying supergravity rotating bed, the work prepares a kind of hydrophilic coating of excellent heat and corrosion resistant ability with good adhesion to the metal mesh in respect of rotating bed filled with metal wire so as to improve defogging performance and plate efficiency of supergravity rotating bed. By taking hydrophilic acrylic acid, hydroxypropyl acrylate and acrylamide as comonomer and synthesizing hydrophilic acrylic resin in virtue of aqueous solution polymerization method, the work studied effects of such parameters as hydrophilic monomer dosage, initiator dosage, reaction time, reaction temperature and emulsifier on coating hydrophilic properties. In addition, the work studied overall performance of the product systematically through performance tests including

收稿日期: 2016-02-26; 修订日期: 2016-04-09

Received: 2016-02-26; Revised: 2016-04-09

作者简介: 胡晨 (1990—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为亲水涂层。

Biography: HU Chen(1990—), Female, Postgraduate, Research focus: hydrophilic coating.

通讯作者: 邓先和 (1955—), 男, 教授, 博导, 主要研究方向为传热强化与节能。

Corresponding author: DENG Xian-he(1955—), Male, Professor, Doctoral supervisor, Research focus: enhanced heat transfer energy conservation.

thermal gravimetric analysis, contact angle test, infrared spectrum, 3D topography instrument. The optimum reaction conditions of hydrophilic coating were: initiator mass fraction of 0.1%, AA mole fraction of 50%, reaction time of 5 h and reaction temperature of 30 °C. By the time, the initial contact angle was 11.7°, continuous contact angle was 16.2° and hardness was 2, adhesive force was grade 1 and acid resistance was favorable. Hydrophilic coating meeting requirements of supergravity rotating bed is obtained and has good application to multistage centrifugal spraying supergravity rotating bed, preferably reducing entrainment phenomenon at low gas velocity in supergravity rotating bed.

KEY WORDS: multistage centrifugal spraying supergravity rotating bed; entrainment; aqueous solution polymerization method; acrylic resin; hydrophilic; adhesion; performance testing

超重力多级离心雾化超重力旋转填料床又称超重机、旋转填料床,自 20 世纪 80 年代以来已得到不断发展。超重力旋转床具有传热传质效率高、体积小、结构简单等优点,常用作吸收塔^[1]。在化工领域,如蒸馏、环保中的除尘除雾、吸收解析等方面均有应用^[2]。

雾沫夹带是吸收塔中的一种常见的流体力学性能。雾沫的生成可以增大气液两相的传质面积,但过量的雾沫夹带会造成液相在塔板间的返混,从而影响塔板效率。少量的雾沫夹带很难避免,过量的雾沫夹带会使塔板效率明显降低^[3-5]。为减少雾沫夹带,本文针对超重力旋转床的结构特性,提出了制备一种黑暗处具有亲水性能、耐高温、耐腐蚀性能且能浸涂在旋转床不锈钢丝网上的亲水涂层,以增强旋转床对雾滴的捕捉能力并提高除雾效率,从而提高超重力旋转床的防雾性能和传质效率。

目前亲水性涂层主要分为无机系、有机系及有机无机复合系处理^[6-9]。其中有机系处理最广泛,且合成方法多样,其合成单体多以丙烯酸系树脂为主,常见的合成方法有化学气相沉积法^[10-12]、乳液聚合^[13-14]、溶液聚合^[15-16]等。胡静等^[18]通过溶液聚合方法制备了防雾材料亲水丙烯酸树脂。陶玉红等^[19]以溶胶-凝胶法制得改性 SiO₂ 溶胶,然后与丙烯酸(AA)共聚得到有机-无机杂化材料。Chun Yu Lin 等^[20]用热丝化学气相沉积法(HWCVD)制备了均匀细密的 TiO₂/纳米硅薄膜,制备出的涂料膜在可见光下有超亲水性。

TiO₂ 只有在紫外光或可见光的照射后才具有亲水性,而有机-无机杂化材料制备中用到的 SiO₂ 则常常会导致涂层硬度过大从而磨损基材,且实验中未对涂层的耐热性能进行详细研究。由于涂层应用于超重力旋转床内部,故本实验在前人的基础上首次提出以亲水单体丙烯酸(AA)为功能单体,辅以另一功能单体丙烯酰胺(AM)及功能单体丙

烯酸羟丙酯(HPA)三者进行共聚,过硫酸钾和亚硫酸氢钠组成的氧化还原体系为引发剂,进行水溶液聚合,然后用氢氧化钠中和得到水溶性的亲水树脂,使涂膜的亲水性得到提升,在暗处仍具有较好的亲水性能,且硬度适中,更因为单体 HPA 中的羟基与交联剂形成网状结构,从而获得了优秀的耐热性能及耐腐蚀性,合成方法经济简便,具有本实验需要的实用价值。

1 实验

1.1 亲水涂料的制备

1.1.1 实验药品

丙烯酸(AA),CP,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙烯酸羟丙酯(HPA),AR,上海市阿拉丁有限公司;丙烯酰胺(AM),AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;过硫酸钾(KPS),AR,天津市福晨化学试剂厂;亚硫酸氢钠(NaHSO₃),AR,天津市大茂化学试剂厂;烷基酚聚氧乙烯基醚(OP-10),AR,上海市阿拉丁有限公司;氢氧化钠,AR,国药集团化学试剂有限公司;十二烷基磺酸钠(SDS),AR,天津市光复精细化工研究所。

1.1.2 涂料制备

在装有搅拌器、N₂ 导管、冷凝管的四口烧瓶中,加入事先配制好的单体溶液,并将 80 °C 下溶解一定量的乳化剂加入到烧瓶中,升温到设定温度,滴加氧化还原引发剂开始反应,一段时间后,用氢氧化钠中和到确定的 pH 值,出料。取适量的树脂与对应量的环氧树脂反应,即制得亲水涂料。

1.2 涂抹试样的制备

根据超重力旋转床填料特性,选择标准马口铁

作为涂覆基材。对标准马口铁片进行涂覆处理时，先进行表面处理，主要有砂纸打磨、碱洗除油、酸洗除锈、水洗、烘干等步骤。在已经配制好的丙烯酸涂料液中浸入经过预处理的试样片，取出晾干片刻，再放入 180 ℃ 的真空干燥箱中烘烤 15 min 左右，即制得所需要的试样片。

1.3 涂膜性能测试

采用德国 Dataphysics 表面张力表面接触角测试仪测试超亲水涂层与水的接触角，以此来表示涂层的初期亲水性。按 GB/T 1773—1993《漆膜耐水性测定法》，测试涂层的持续耐水性及持续亲水性。按 GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格实验》测试涂层与基材的附着力。按 GB/T 6739—1996《漆膜硬度铅笔测定法》测试涂层的铅笔硬度。采用 Perkin ElmerFT-IR 红外光谱仪测试亲水涂层红外谱图。采用综合热分析仪 STA 449C 测试涂层的 TG 曲线。采用 BMT EXPERT 3D 表面形貌分析仪测试亲水涂层的 3D 形貌。

2 结果与分析

2.1 单体用量的确定

亲水涂料中的亲水性主要来源于分子中的亲水基团，包括—OH、—COOH、—NH₂等。本实验主要选择含有羧基的丙烯酸及含有酰胺基的丙烯酰胺作为亲水单体，同时选择具有羟基的丙烯酸羟丙酯为交联反应提供交联点。固定 AM 单体摩尔分数不变，通过改变亲水单体 AA/HPA 的摩尔配比，得出实验结果如图 1。

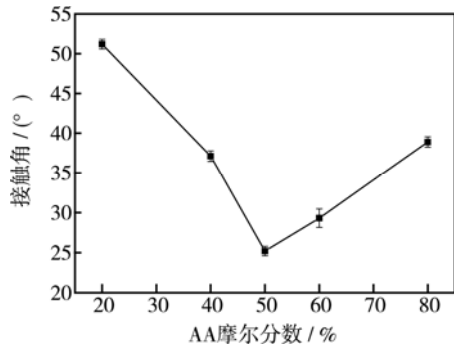


图 1 不同单体比对产物接触角影响
Fig.1 Effect of different monomer ratio on the contact angle of the product

从图 1 可以看出，当固定 AM 摩尔分数不变时，

随着丙烯酸加入量的增大，产物的亲水性逐渐增强。但当加入的 AA 摩尔分数超过 50% 时，产物的亲水性逐步减弱。这是由于反应物中丙烯酸含量的升高，必然导致 HPA 单体含量的下降，当 AA 摩尔分数少于 50% 时，由于羧基含量较高，且羧基的亲水性高于羟基，故产物的亲水性随着 AA 含量的升高而升高。然而，产物的亲水性取决于各基团的协同作用及裸露在溶液中的端基数量。故当 AA 摩尔分数高于 50% 之后，虽然羧基具有较好的亲水性，但过高的 AA 含量影响了产物各基团的协同作用，故接触角随之上升，其中 HPA 含量的下降使交联剂的接触点下降，产物的附着力随之下降。

2.2 引发剂用量的确定

引发剂的种类及加入量对双键自由基聚合反应均具有较大影响。常见的烯类单体引发剂主要有偶氮二异丁氰 (AIBN)、过氧化二苯甲酰 (BPO)、过硫酸盐、氧化还原引发体系等。本实验选择在低温状况下具有较好引发效果的氧化还原引发体系 KPS 及亚硫酸氢钠为引发剂，改变其加入质量，观察其对反应转换率的影响。

表 1 为引发剂含量对反应转换率的影响。可知加入少量的引发剂即具有极高的引发效率，且引发剂的改变对反应转化率的影响不大，故本着节约的原则选择引发剂的质量分数为 0.1%。

表 1 引发剂的质量对反应转换率的影响
Tab.1 Effect of initiator mass content on reaction conversion rate

引发剂的质量分数/%	反应现象	转化率/%
0.30	玻璃状液体	90.91
0.20	玻璃状液体	90.44
0.10	玻璃状液体	89.06

2.3 反应温度及时间的确定

反应温度及时间对实验的影响主要表现在影响反应的进程上。表 2 及图 2 分别描述了温度及时间对产物接触角的影响。可知最适宜的反应温度为 30 ℃，温度过高不仅不利于氧化还原引发体系对反应的引发作用，还会使得反应剧烈发生，导致产物凝胶；而温度过低时，单体共聚不完全，同样不利于制得理想产物。

对于反应时间而言，过长的反应时间不仅会导

致热能的大量消耗,同时也不能增加产物的亲水性能,这是因为产物的聚合反应一旦完成,时间对其影响便会消失。而过短的反应时间则会导致反应发生不完全,亲水基团的协同作用不完全,使得聚合物的性能下降,故最适宜的时间为5 h。

表2 反应温度对产物接触角的影响

Tab.2 Effect of reaction temperature on the contact angle of the product

温度/℃	反应现象	接触角/(°)
50	凝胶	
43	乳白色液体	50.00
35	玻璃状液体	38.19
30	玻璃状液体	11.70
25	玻璃状液体	25.22

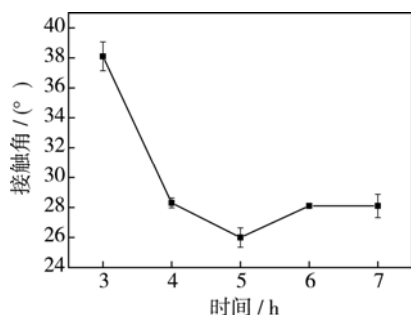


图2 反应时间对产物接触角的影响

Fig.2 Effect of reaction time on the contact angle of the product

2.4 乳化剂量的确定

为使自由基聚合后的大分子产物具有良好的水溶性,向反应体系中加入适量的乳化剂,一方面可以分散产物溶液,同时也能降低产物的表面张力,获得更好的亲水性能。

图3描述了乳化剂含量对产物接触角的影响,可知当乳化剂的质量分数为3%时,产物的接触角最小。这是因为当加入的乳化剂含量过高时,产物的固含量下降,溶液被稀释,在基材表面附着力变差,

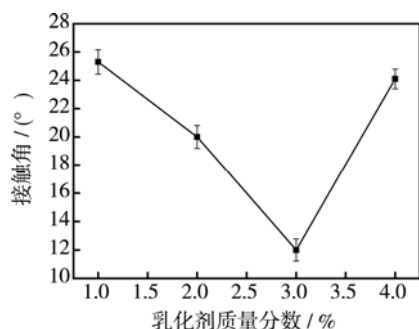


图3 乳化剂含量对产物接触角的影响

Fig.3 Effect of emulsifier content on the contact angle of the product

亲水性能下降。而当乳化剂含量较低时,产物具有较高的表面张力,不利于获得最佳性能的产物。

2.5 共聚物的红外光谱

图4为不同摩尔比原料得到的产物的红外对比图,从中可以发现,反应的发生路径基本一致,得到的产物峰基本相同。其中较为明显的有3500 cm^{-1} 左右的—OH峰,1735 cm^{-1} 左右的酯基峰,2952 cm^{-1} 处的—CH₃峰。另外,双键的特征峰消失,证明反应已经发生。

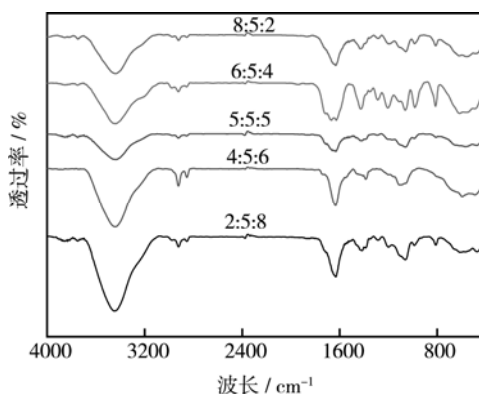


图4 不同 AA:AM:HPA 单体配比得到的产物的红外图谱

Fig.4 Infrared spectrogram of the products obtained by different ratio raw materials

2.6 TG 性能分析

超重力旋转床作为吸收塔,吸收及解吸产物体系常具有较高温度,故亲水涂层需要具有较好的耐温性能。图5为产物的热重分析结果,可知产物热重曲线在0~300℃的范围内有一个小的失重平台,这是吸附水损失导致的;而在300~450℃的范围内有一个主要的失重平台,这是由于产物的热分解造成的。因此所制得的涂料的热稳定性在300℃左右,完全满足作为金属板上使用的条件,具有良好的耐热性能。

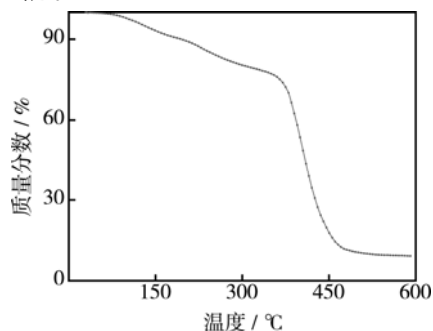


图5 产物的TG曲线

Fig.5 TG diagram of the product

2.7 亲水涂层的综合性能

所制备的丙烯酸性亲水性涂层亲水性实验见图 6—8，综合性能测试结果见表 3。可知合成的亲水涂料具有良好的初期及持续亲水性，与金属板基材附着良好，浸泡 24 h 后未出现脱落的情况。另外，产物铺展均匀，形成了平整结构，成膜性能良好。

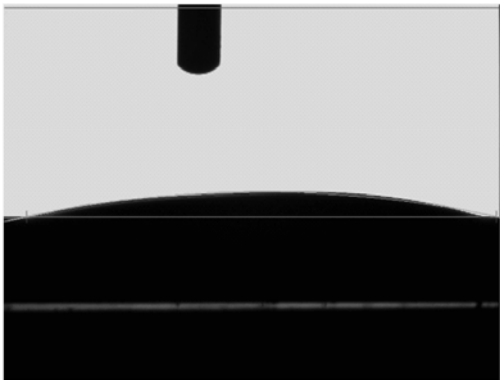


图 6 产物的初期静态接触角
Fig.6 Static contact angle of the product



图 7 产物的持续接触角
Fig.7 Continuous contact angle of product

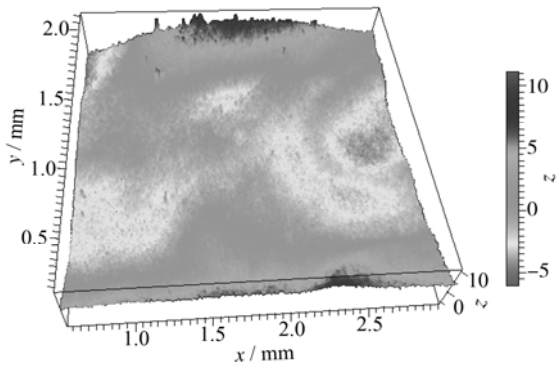


图 8 产物的 3D 形貌图
Fig.8 3D morphology of the product

表 3 产物的综合性能
Tab.3 Comprehensive properties of products

水接触角/(°)		耐热性 (300 ℃ , 4 h)	附着力等级	硬度	失重率/%	耐酸蚀时间/min	耐碱蚀时间/min
初期	持续						
11.70	16.20	颜色无变化	1	2H	8.53	90	20

3 结论

1) 本实验的最佳反应条件为：引发剂的质量分数为 0.1%，AA 的摩尔分数为 50%，反应时间为 5 h，反应温度为 30 ℃。在该条件下制得的涂层的亲水性持续亲水角为 16.20°，失重率为 8.53%，涂层与基材的附着力等级为 1 级，硬度为 2H，耐腐蚀性能良好。

2) 本实验得到了一种合成方法简单、符合应用要求、亲水性能较好并具有良好的耐温及耐酸性，且在金属基材上具有优秀附着力及表面硬度的亲水涂料。

参考文献

[1] 桑乐, 罗勇, 初广文, 等. 超重力场内气液传质强化研究进展[J]. 化工学报, 2015(1): 14—18.
SANG Le, LUO Yong, CHU Guang-wen, et al. Research

Progress of Gas-liquid Mass Transfer Enhancement in High Gravity Field[J]. CIESC Journal, 2015(1): 14—18.

[2] 宋卫. 超重力磷酸钠法烟气脱硫技术研究[D]. 中北大学, 2015.
SONG Wei. Study on Flue Gas Desulfurization Technology by Sodium Phosphate Method in High Gravity[D]. Taiyuan: North University of China, 2015.

[3] 王少锋, 项曙光. 浮阀塔板最新应用研究进展[J]. 化工进展, 2014(33): 1677—1683.
WANG Shao-feng, XIANG Shu-guang. Application and Research Progress of Valve Trays[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014(33): 1677—1683.

[4] 何杰, 王昕, 俞旭峰, 等. 低雾沫导向梯形固定阀塔板流体力学性能[J]. 化学工程, 2015(43): 39—43.
HE Jie, WANG Xin, YU Xu-feng, et al. Hydrodynamic Performances of Low Entrainment Directed-Trapezoidal Fixed Valve Tray[J]. Chemical Engineering, 2015(43): 39—43.

[5] 张武龙, 杜庆浩, 李春雷, 等. 导向孔 U 梯形浮阀复合塔板流体力学及传质性能[J]. 北京化工大学学报(自然

- 科学版), 2015(42): 35—40.
- ZHANG Wu-long, DU Qing-hao, LI Chun-lei, et al. Hydrodynamic and Mass Transfer Performance of Flow-guided Hole-trapezoidal Valve Trays[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2015(42): 35—40.
- [6] 罗帅. 水性涂料的研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2015(18): 1—6.
- LUO Shuai. The Research Progress of Waterborne Coating[J]. Modern Paint & Finishing, 2015(18): 1—6.
- [7] LI Li, NDNOLSOKOL, BERG H Rolf, et al. Hydrophilic Nanoporous Materials: US, 8785111B2[P]. 2014-07-22.
- [8] 楷原晓子. 树脂组合物: JP, 特開平 2009-133883[P]. 2009-06-18.
- NARAHARA Akiko, Resin Composition: JP, Kaiping 2009-133883[P]. 2009-06-18.
- [9] 李幕英, 刘国旭, 荆旺, 等. 水性工业涂料的发展现状及趋势[J]. 现代涂料与涂装, 2010 (13): 35—37.
- LI Mu-ying, LIU Guo-xu, JING Wang, et al. The Progress of Application Study of Radiators[J]. Modern Paint & Finishing, 2010 (13): 35—37.
- [10] 罗俊旋, 徐游, 曾伟华, 等. 纳米 Cu-TiO_2 在亲水涂料中的耐老化和抗菌性能研究[J]. 涂料工业, 2011 (1): 52—55.
- LUO Jun-xuan, XU You, ZENG Wei-hua, et al. Then Anti-aging and Antibacterial Properties of Nano Cu-TiO_2 in Hydrophilic Coatings[J]. Paint and Coating Industry, 2011(1): 52—55.
- [11] MCSPORRAN N, RICO V, BORRAS A, et al. Synthesis of Undoped and Ni Doped InTaO_4 photoactive Thin Films by Metal Organic Chemical Vapor Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(22/23): 9365—9368.
- [12] 欧金花, 刘亚康, 贾春花, 等. UV 固化亲水涂料的制备及性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2013(4): 69—73.
- OU Jin-hua, LIU Ya-kang, JIA Chun-hua, et al. Preparation and Properties of a UV Cured Hydrophilic Coating[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2013(4): 69—73.
- [13] 王晓雯, 何玉凤, 王荣民, 等. 功能性丙烯酸酯乳液的制备与应用研究进展[J]. 化工进展, 2012(31): 2011—2018.
- WANG Xiao-wen, HE Yu-feng, WANG Rong-min, et al. Preparation and Application of Functional Acrylate Latex [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012 (31): 2011—2018.
- [14] 敖晓娟. 乳液型丙烯酸酯常温固化涂料的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- AO Xiao-juan. Research of Common Temperature Curing Acrylic Ester Coating[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [15] 李云龙, 欧阳娜, 林松柏, 等. 亲水涂料用 P (AA-co-AM) 树脂的合成及性能研究[J]. 广东化工, 2009(6): 22—25.
- LI Yun-long, OUYANG Na, LIN Song-bai, et al. Study on the Syntheses and Properties of P(AA-co-AM) Resin[J]. Guangdong Chemistry, 2009(6): 22—25.
- [16] 谢建军, 刘赛, 李晟, 等. 溶液聚合法制备 PAMPS 高吸水树脂及其性能研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2008(28): 100—103.
- XIE Jian-jun, LIU Sai, LI Sheng, et al. Preparation and Characterization of Super-absorbents from AMPS by Solution Polymerization[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2008(28): 100—103.
- [17] 易翔, 杨辉琼, 钟萍, 等. 环氧改性丙烯酸系亲水涂料的研究[J]. 材料保护, 2007. 40(7): 49—51.
- YI Xiang, YANG Hui-qiong, ZHONG Ping, et al. Hydrophilic Coating of Acrylo Multi-polymer Modified by Epoxy Resin[J]. Material Protection, 2007, 40(7): 49—51.
- [18] 胡静, 楼白杨. 透明亲水丙烯酸树脂防雾材料的制备及研究[J]. 塑料工业, 2007(12): 55—58.
- HU Jing, LOU Bai-yang. Research on Preparation of Transparent Hydrophilic Antifogging Acrylate Resin[J]. China Plastic Industry, 2007(12): 55—58.
- [19] 陶玉红, 黄子恒, 皮丕辉, 等. 铝翅片用有机-无机杂化超亲水涂料的制备[J]. 电镀与涂饰, 2011(11): 61—64.
- TAO Yu-hong, HUANG Zi-heng, PI Pi-hui, et al. Preparation of Organic-inorganic Hybrid Super-hydrophilic Coating for Aluminum Foil Conditioner[J]. Electroplating and Finishing, 2011(11): 61—64.
- [20] LIN C Y, FANG Y K, KUO C H, et al. Design and Fabrication of A TiO_2 /Nano-silicon Composite Visible Light Photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(2): 898—903.