

## 知识介绍

## 有机硅、氟高分子表面活性剂在建材中的应用发展

黄月文, 刘伟区, 罗广建

(中国科学院广州化学研究所, 广州510650)

摘要: 综述了有机硅、含氟高分子表面活性剂及含有机硅氟的高分子表面活性剂的种类和研究进展, 介绍了它们在涂料工业、塑料工业等建材领域中的应用。

关键词: 有机硅; 含氟聚合物; 高分子表面活性剂

高分子表面活性剂常指相对分子质量在 1000 以上的具有表面活性的化合物, 由亲水部分和疏水部分组成<sup>[1]</sup>。高分子表面活性剂按分子构型可分为无规型、嵌段型和接枝型等几种。与常用的低分子表面活性剂相比, 高分子表面活性剂降低表面张力的能力一般不突出, 但分散性、乳化性、增容性、增稠性等明显优于低分子表面活性剂。高分子表面活性剂在研究和应用领域里占据了愈来愈重要的地位, 已经成为高分子精细化学品的重要类型。随着新型化学建材的不断涌现, 高分子界面活性剂在建筑领域中的应用也在快速发展着, 出现了高效减水剂和高效引气减水剂等一大批混凝土添加剂型高性能高分子界面活性剂, 同时也对一些特殊的高分子表面活性剂做了深入细致的应用开发研究。本文介绍有机硅氟特殊高分子表面活性剂及其在建材中的应用和研究进展。

## 1 有机硅高分子表面活性剂

有机硅型高分子表面活性剂的疏水基是聚甲基硅氧烷链, 亲水基是硅氧烷链上的一个或多个极性基团形成。疏水基骨架硅氧链具有很好的柔顺性, 而且链周围被甲基或其它烷基覆盖, 含硅型高分子表面活性剂常温下呈液态, 不仅在水中而且在非水溶剂中也有高的表面活性, 在水中的表面张力可达 20 ~ 21mN/m。通常含硅高分子表面活性剂中的聚甲基硅氧烷链的平均相对分子量在几千以上, 然后在聚甲基硅氧烷骨架引入亲水基团。

### 1.1 有机硅高分子表面活性剂的种类与结构

含硅高分子表面活性剂根据亲水基团中极性基团的种类可分为阴离子、阳离子、两性离子和非离子型四类。引入羧基、磺酸基或硫酸酯基为阴离子型, 引入季铵得到阳离子型, 引入氧化乙烯链段、氧化丙烯链段、葡萄糖基、麦芽糖基得到非离子型, 引入甜菜碱基则得到含硅两性高分子表面活性剂(见图1)。非离子型是有机硅高分子表面活性剂应用最广、性能较好的一种, 其中又以聚醚硅氧烷最为重要。通过调整硅氧链与亲水基团聚醚的比率和聚醚部分中的环氧乙烷(EO)与环氧丙烷(PO)的比率来调整表面活性剂的亲水亲油平衡值HLB。聚醚链段分子中的比例越大, 共聚物的水溶性越好; 氧化乙烯基与氧化丙烯基的比例增大, HLB也越大, 在水中溶解度增大, 浊点也相应增高。氧化乙烯链节与氧化丙烯链节的共存能形成非常有效的油包水型乳化液及三重乳化液用乳化剂。两性甜菜碱型表面活性剂随pH值的不同显示不同的离子特性。

作者简介: 黄月文(1969—), 男, 广东兴宁人, 硕士, 高级工程师, 主要从事新型化学建材的研发和技术服务。Tel: (020) 85231660, 81250075, 13711477696。

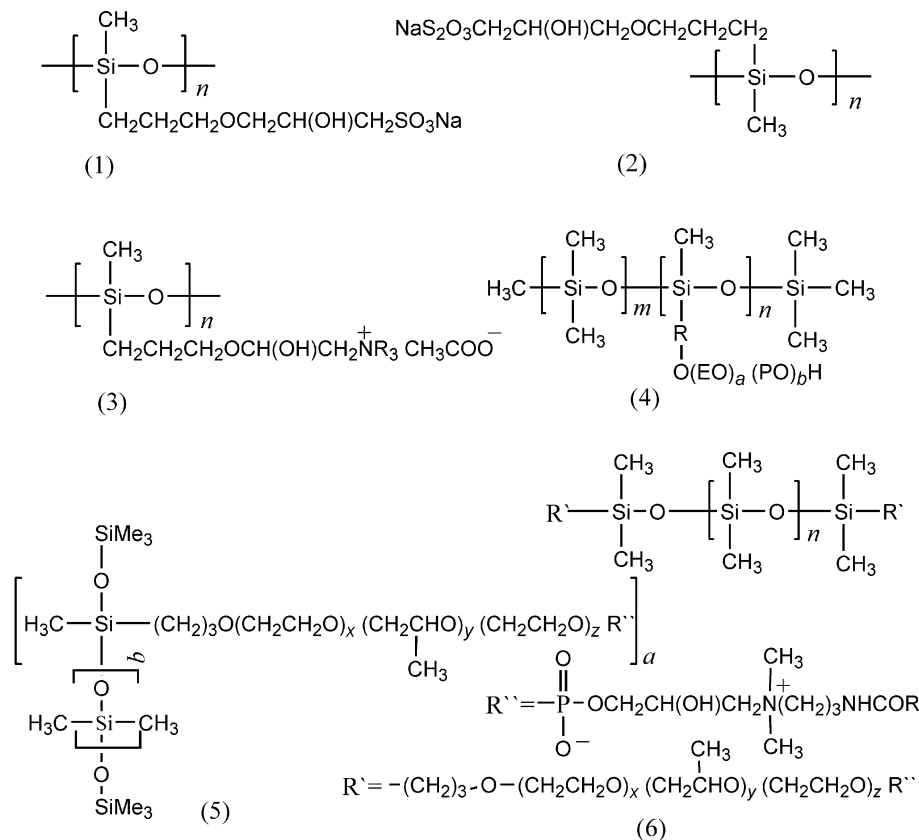


图 1 含硅高分子表面活性剂

Figure 1 Organic silicon polymer surfactants

含硅高分子表面活性剂按结构可分为耙型(梳型或接枝共聚型)、ABA 嵌段型(活性端基型)。在油(气)/水界面亲水基团指向水相, 烷基长链指向油相(或气相), 硅酮主链则固定在界面上, 此聚合物不会为界面所吸收(见图 2)。

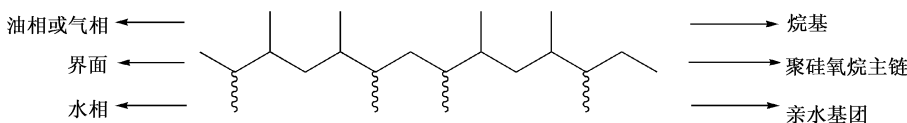


图 2 有机硅高分子表面活性剂的结构

Figure 2 Structure of organic silicon polymer surfactants

## 1.2 在建材领域中的应用

有机硅高分子表面活性剂在碳氢表面活性剂效果不好的领域可找到一些特殊用途, 如涂料行业中做乳化剂、润滑剂, 聚氨酯发泡塑料中做弹性泡沫的稳定剂<sup>2,3]</sup>。含硅高分子表面活性剂毒性低, 安全性好, 在当前人们日益重视环境保护的形势下受到青睐。

1.2.1 涂料工业 有机硅高分子表面活性剂可以作为主体组分用作表面处理, 提高被处理材料的光泽及防水抗污性能, 保护材料免受破坏; 也可作涂料添加剂改善涂料的各项性能具有多功能性。如新型的聚硅氧烷磷酸甜菜碱型两性含硅高分子表面活性剂, 不仅具有甜菜碱型两性表面活性剂的增泡性好、洗涤去污力强的优点, 还具有硅表面活性剂的润滑性好、剥离性、安全无毒的特点, 已用于涂料工业领域中<sup>[4]</sup>。

1.2.1.1 表面处理剂 有机硅高分子表面活性剂在亮漆工业中有着良好的应用效果。阴离子硅酮的氨基硅氧烷表面活性剂在漆皮金属、木皮以及塑胶等工业中有着广泛的用途, 新近用作玻璃陶瓷的保护剂, 欧洲的许多国家用的微晶陶瓷, 一般都会用到氨基聚硅氧烷表面活性剂。

1.2.1.2 乳化剂与润湿剂 与低分子乳化剂相比, 高分子表面活性剂乳化力较好, 并且具有泡沫起泡

少、干燥后聚合物的耐水性、与基材的粘接性、密实性提高等特点,使聚合物乳液的各种稳定性提高、流变性能改变,常被用作乳化剂特别在高聚物乳液聚合中使用。一种新型的高分子乳化剂有机硅与不饱和羧酸共聚物<sup>[5]</sup>就能起到很好的乳化效果。

有机硅高分子表面活性剂显著降低涂料的表面张力,促进表面流动,改善底物的润湿性。日本关西涂料公司开发的一种高分子表面活性剂骨架为烷氧基有机硅偶联剂(吸附基),对酸性、碱性和中性颜料都能牢固地吸附;分散基高分子链为氨基树脂或丙烯酸树脂,主要用于氨基树脂或丙烯酸树脂中<sup>[6]</sup>。

1.2.1.3 消泡剂与流平剂 含硅高分子消泡剂表面张力低、溶解度小、分散性好、作用持久、用量少,具有强大的破泡、抑泡能力。传统的有机硅树脂系消泡剂会因使用量过多而出现缩孔和缩边等弊病,改进方法是烷基中引入氨基、聚醚、环氧基和硅氟基等。新的有机硅树脂及乳化型有机硅树脂如 EFKA 22 是硅酮衍生物、台湾德谦公司的 5500、6500 改性硅酮及聚醚接枝的有机硅 BYK 系列消泡剂等都具有很好的消泡效果。

为了防止在涂膜干燥后表面出现桔皮、刷痕、波纹、缩孔、针孔等不规整的表面状态,必须添加流平剂,使涂料涂装后形成光滑平整的涂膜,流平剂也是一种表面活性剂。相容性受限制的长链有机硅化合物是一种主要的高分子类型的流平剂。硅油及有机硅改性树脂是涂料行业中使用最早、最广泛的流平剂,硅油有聚甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷;有机改性的可根据有机基团的类型分为聚醚改性聚甲基硅氧烷(图 3 中 R 为聚醚)和聚酯改性聚甲基硅氧烷(R 为聚酯),有机基团 R 控制与树脂的相容性,即  $m$  越大与树脂亲和性越好, $n$  控制流平性、增滑性。聚酯改性的有机硅耐高温、耐水解性较好,在高温和有水存在下使用聚酯改性的有机硅类流平剂。有机硅类流平剂分子量一般都在 3000 以上。

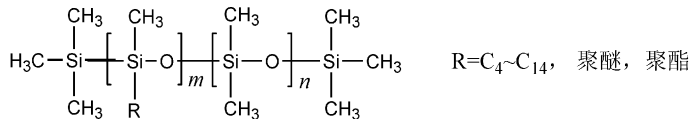


图 3 有机基团改性有机硅流平剂

Figure 3 Organic silicon leveling agent modified by organic groups

1.2.2 塑料建材 含硅聚醚型非离子表面活性剂早在 60 年代初已用于聚氨酯泡沫体一步法生产,随后不同聚合度的非离子、阴离子、阳离子表面活性剂相继合成并应用于聚氨酯泡沫塑料。在聚氨酯泡沫塑料生产过程中有机硅高分子表面活性剂具有四方面的作用:(1) 乳化作用;(2) 气泡成核作用;(3) 稳泡作用,当体系粘度低时,能使气泡壁中薄的部分自动修复;(4) 消泡作用,当气泡达到适当大小时,由表面活性剂参与组成的气泡膜可破裂而开孔<sup>[2,3,7,8]</sup>。聚醚改性的有机硅高分子表面活性剂是目前最好的材料,可制造聚氨酯软泡、硬泡、半硬泡及高回弹性泡沫等,还可起到阻燃作用。但国内此类材料质量还不及国外。

聚硅氧烷磷酸甜菜碱型两性含硅高分子表面活性剂具有优越的抗静电性能并且安全无毒,已应用在塑料领域中<sup>[4]</sup>。在塑料加工方面,如郭彩云等用含氢硅油与不饱和聚醚通过硅氢加成合成有机硅聚醚共聚物,在聚乙烯的加工中,能有效地解决熔体破裂问题,降低设备能耗,赋予聚乙烯易加工性<sup>[9]</sup>。

## 2 含氟高分子表面活性剂

含氟高分子表面活性剂主要是碳氢链疏水基团中的氢部分或全部为氟原子所取代的高分子表面活性剂,它不同于传统的碳氢和硅表面活性剂。氟原子电负性大、直径小,C—F 键能高、键长短,能将 C—F 键屏蔽起来,使其保持高度的稳定性,因而使氟碳表面活性剂具有“三高”(高表面活性、很高的耐热性、高化学稳定性)、“二憎(憎水憎油)”的特性。和有机硅、烃类表面活性剂相比,含氟高分子表面活性剂在憎水憎油性、防污性、耐洗性、耐摩擦性、耐腐蚀性等各方面都有着不可比拟的优势。

氟表面活性剂的分子排列成行,降低了水性和非水性体系的表面张力。相反,碳氢表面活性剂在非水体系中不能正确地排列成行,因而不能降低表面张力。

含氟高分子表面活性剂按亲水基的结构可分为阴离子型、阳离子型和非离子型三种,具有相同亲水

基的含氟高分子表面活性剂与烃系相比,所产生的一系列特性主要取决于全氟烷基。非离子型是含氟高分子表面活性剂最主要的一种。

含氟高分子表面活性剂用途广泛,可作为低表面能的防污耐侯耐久性涂料、模具脱模剂、涂料助剂、流平剂、颜料分散剂、塑料和橡胶等表面改性剂、金属清洗剂、防水剂、防油剂和防污剂等。含氟高分子表面活性剂最重要的应用之一是基于含氟聚合物的低表面能。含氟聚合物作用的机理就是在底材的外表面形成一层薄膜,使底材表面的表面张力显著降低,小于一般的液体,从而表现憎水、憎油和防污的功能。含氟聚合物既在大气中有良好的防污效果,一旦被沾污后,洗净又较容易。

## 2.1 含氟丙烯酸酯类聚合物

含氟丙烯酸酯和通常的非氟系丙烯酸酯单体一样有优良的均聚性及与其它单体的共聚性,并且用各种丙烯酸或丙烯酰卤与各种不同醇合成多种结构的单体,合成方法简单,所以是可以合成含氟或氟烷基的功能性聚合物的极有用的单体。这类含氟的聚合物有独特的表面性质,其均聚物和共聚物广泛应用于憎水、憎油剂。含氟丙烯酸酯聚合物比通常的氟树脂的溶解性好,透明性高。

含氟丙烯酸酯聚合物中有酯部分的醇是含氟的或主链中含氟或氟烷基的,最常用的是聚(甲基)丙烯酸氟烷基酯(PFM/PFA),玻璃化温度较高,在 $\alpha$ 位导入氟的聚-2-氟代丙烯酸氟烷基酯或烷基酯(PFF, PRF)和在 $\alpha$ 位导入氯的聚-2-氯代丙烯酸烷基酯(PFC)等也有不同的用途。含氟醇有多种不同的方法合成,因此可合成有多种不同结构的含氟丙烯酸酯聚合物。表1列出含氟醇的品种,可按用途选择含碳原子数不同、直链或支链的含氟醇。

表 1: 几种典型的含氟醇( $n=0\sim 5$ ,  $m=1\sim 6$ )

Table 1 Several typical fluorinated alcohols

直链型	$\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ , $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ , $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ , $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{CH}_2\text{OH}$
支链型	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ , $\text{C}(\text{CF}_3)_3\text{OH}$ , $\text{HC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ , $\text{FC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ , $\text{CH}_3\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$
其它	$\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ , $\text{HO}(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{OH}$

含氟丙烯酸酯的单聚物往往不能单独使用,一般情况下为赋予成膜性及与底材的接合性,采用乙烯基系单体的多元共聚,即由一种或几种氟代单体和一种或几种非氟代单体共聚而成。

含氟丙烯酸酯聚合物最重要的应用是基于氟烷基的低表面能,用做防污涂料、流平剂、分散剂、抗粘连剂等多种用途。荷兰EFKA公司的EFKA772、777是氟改性聚丙烯酸树脂,用作高分子消泡剂。含氟丙烯酸酯聚合物还可应用于一般树脂或涂料中做内部添加型表面改性剂,用做表面改性剂的性能的优劣决定于如何能使氟烷基部分偏移到与空气接触的表面。Witte等研究证明,含氟丙烯酸酯单体与非氟系丙烯酸酯单体的无规线型共聚物与嵌段共聚物两者相比,后一种共聚物用做表面改性剂较好<sup>[10]</sup>。

含氟烯烃与 $\alpha$ -甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的共聚反应已有报道。这一体系属无规共聚,但共聚性能很差,聚合物中很难导入含氟烯烃。一种好的方法是在(甲基)丙烯酸酯类单体中引入氟-碳键通过聚合形成含氟(甲基)丙烯酸酯类涂料(见图4(1))。

## 2.2 新型含氟单体

丙烯酸酯类憎水憎油剂由于氟烷基与聚合物主链之间形成酯键,故一般对酸、碱不稳定,且耐久性差。与此不同,由芳香族化合物直接用氟烷基置换而成的憎水憎油剂一般对酸、碱稳定。尺田英夫<sup>[11]</sup>合成了图4(2)结构的长链氟烷基苯单体,含有典型的亲油性基苯基和疏油性基长链氟烷基(图5(1)),这两种含氟单体均聚物的临界表面张力都远小于已知的含氟辛基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的临界表面张力(约10.5mN/m)。Lina等<sup>[12]</sup>发明了氟化脲烷单体(见图5(2)),由它共聚合成的聚合物在一般溶剂中显示出良好的溶解度,且具有极好的疏水、疏油性。

目前的丙烯酸共聚物中的含氟烷基很难完全垂直于底材,影响了其性能的发挥。Shen等<sup>[13]</sup>提出用聚氨酯连接丙烯酸类骨架和含氟基团将含氟单体改性(见图5(3))。聚氨酯基团的强粘附性使整个垂直链能以固定的形式排列,在不同的环境中比如加热,仍能保持排列的方向,不使防水防油性有所降低。

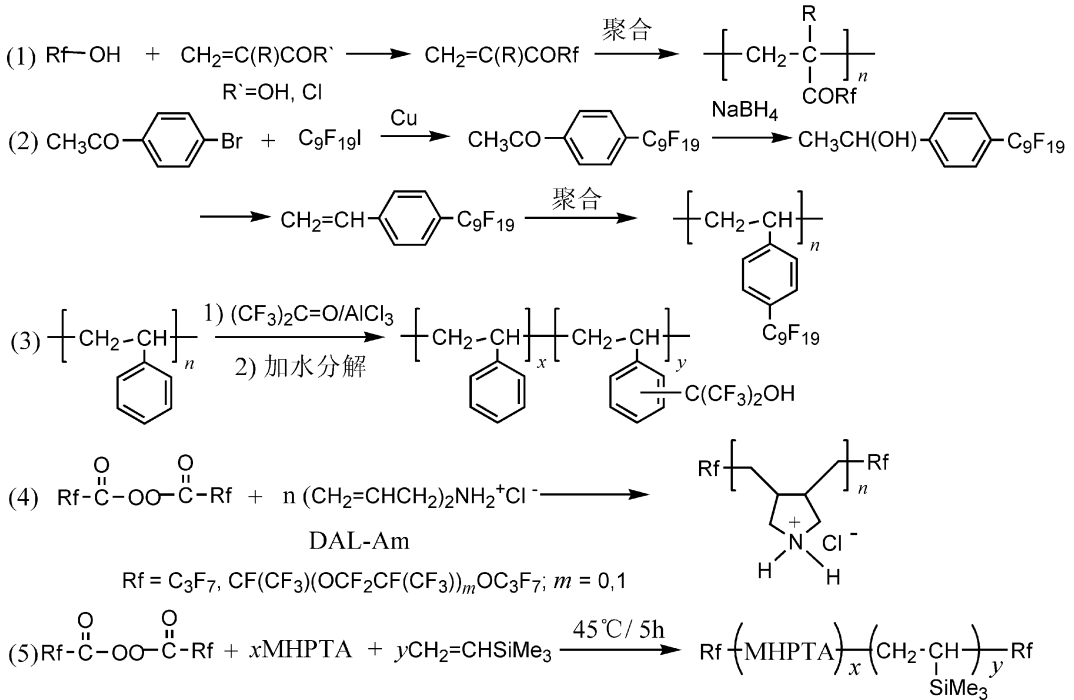


图 4 几种典型的含氟聚合物表面活性剂的制备

Figure 4 Syntheses of several representative fluorinated polymer surfactants

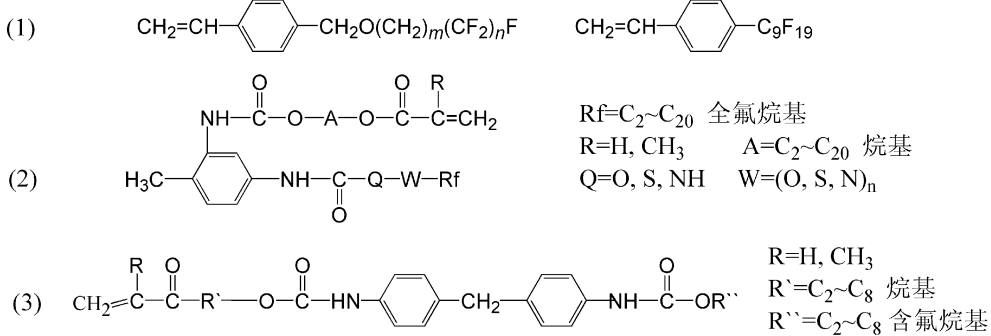


图 5 长链氟烷基苯 (1)、氟化脲烷单体(2)、改性含氟单体(3)

Figure 5 Fluorinated long chain alkyl benzene (1),

fluorinated urine alkyl monomer (2), monomer containing fluorine (3)

### 2.3 氟碳过氧化物引发剂

由氟碳过氧化物引发聚合的聚合物不仅具有优异的表面活性,而且具有易溶于各种溶剂的性能<sup>[14]</sup>。Hideo 等用全氟过氧化物引发烯丙基或双烯丙基铵氯 (DAL-Am) 聚合反应(见图 4(4))、N-乙基吡咯烷酮和丙烯酸共聚、主链含吗啉的丙烯酰胺共聚、MHPTA (3-methacryloxy-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride) (见图 4(5)) 和 HOPPA(2-hydroxy-2-[1-oxoprop-2-enylamino] acetic acid) 共聚<sup>[15~18]</sup> 得到含氟端基的聚合物,不但易溶于水,而且易溶于甲醇、乙醇、二甲基亚砜、乙酸乙酯等极性溶剂中,其在 25 °C 能将水的表面张力降至 10~16mN/m,是性能优良的高分子表面活性剂。

### 2.4 含氟聚氨酯

含氟聚氨酯表面活性剂是将图 6 中的含氟化合物接枝到含有活性基团的聚合物主链上。氟代聚氨酯涂料是较早的氟碳树脂防污涂料,具有低表面能,易去除污染物。

### 2.5 含氟聚醚

将功能性有机氟表面活性剂与聚醚反应,可得到含氟聚醚型高分子表面活性剂(图 7 中 Scheme 1); 或将全氟烷醇或氧杂化全氟烷醇与聚乙二醇、环氧乙烷等反应,得到长链大分子,产物可呈水乳性甚至水

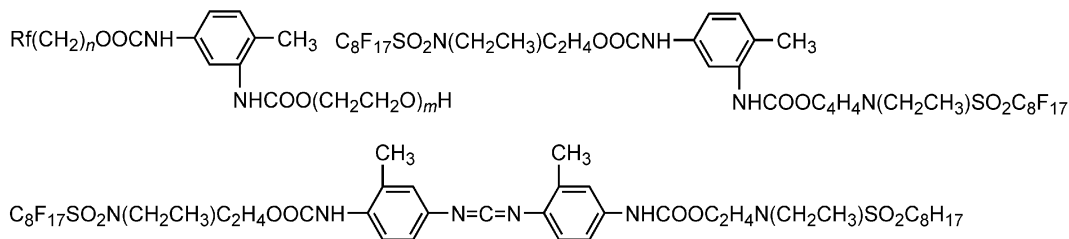


图 6 含氟聚氨酯衍生物

Figure 6 Fluorinated polyurethane derivatives

溶性(图 7 中 Scheme 2)。

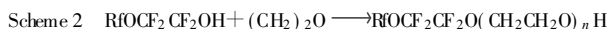


图 7 含氟醇的制备方法

Figure 7 Preparation of fluorinated alcohols

### 3 氟硅聚合物

含氟硅氧烷高分子表面活性剂(见图 8)综合了含氟、含硅化合物的特点,具有优异的高效性和稳定性,可用作防水、防污、防油处理和涂料工业的助剂。即使在很低的浓度下,它也能够改善许多涂料、清漆和胶粘剂的性能。Dow Corning 公司制备的含硅氟高分子高效表面活性剂( Form. 2) 用量为 ppm 级时便可消泡。一般含氟硅高分子表面活性剂的结构为长 Rf 的为硅氧链侧基的高分子或长 Rf 为硅氧链端基的高分子。Tego Airex930 是氟化硅酮,作为涂料用的消泡剂具有很好的效果<sup>[9]</sup>。氟硅高分子表面活性剂还能够降低或消除蒸发阶段的表面张力梯度而改善涂料的流平性,从而得到更均匀的涂膜。

氟代聚硅氧烷(图 8)是一种新型的低表面能防污涂料,如 PNFHMS( polynonafluorohexylmethoxysiloxane) 及 PTFPMS[ poly( trifloropropylmethoxysiloxane) ]。线型的聚硅氧烷骨架上带有氟碳侧基, -CF<sub>3</sub> 在涂膜中将取向表面,即吸取了线型聚硅氧烷的高弹性及高流动性,又吸取了氟碳基团的超低表面能特性, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 一是增加分子对水及热的稳定性, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- 偶极子被限制在表面之下,对防污不利而对增加附着力有利。

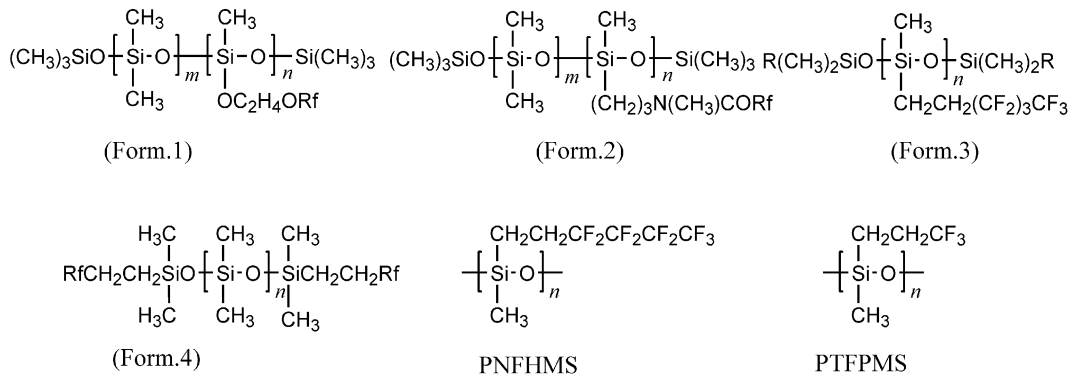


图 8 氟硅高分子表面活性剂分子结构

Figure 8 Molecule structure of polymer surfactants containing fluorine and silicon

### 4 结束语

高分子界面活性剂作为精细化学品在建筑领域中有着广泛的应用,有机硅氟聚合物作为特殊的高分子表面活性剂在新型建材中的应用研究也已引起人们的重视。含氟表面活性剂,含氟和无氟表面活性剂

的复配,特别是高分子量的氟烃高分子表面活性剂的合成和应用,还刚刚起步,正亟待开发。由于它的功能作用及无毒、无二次公害的特性,伴随着人们对它认识的提高,其发展前景必然相当广阔。

### 参考文献:

- [ 1 ] Hancock R I, Tadros T F. Eds. in *Surfactant*, London: Academic Press Inc, 1984: 287~291.
- [ 2 ] Henri S, Guy V. UKP 2039512, 1980.
- [ 3 ] Bela P, Bernard K. USP 4022722, 1977.
- [ 4 ] 沈一丁. 高分子表面活性剂. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [ 5 ] Maeda Y, Azuma T. 特开平5-154369.
- [ 6 ] Higuchi T, et al. 特公昭 56-97534.
- [ 7 ] Kilgour et al. USP 4690955, 1987.
- [ 8 ] Blevins C H, Greene G H. EP 368195, 1990.
- [ 9 ] 郭彩云,等. 有机硅材料及应用, 1997, 11(4): 9~12.
- [ 10 ] Witte J D, Piessens G, Dans R. *Surfactants and Their Use in Coatings*, Surface Coatings International, 1995, (2): 58~64.
- [ 11 ] 尺田英夫. 油化学, 1989, 38(12): 1~10.
- [ 12 ] Lina M J, Demi T L, Clemons A D. USP 5144056, 1992.
- [ 13 ] Shen Y X. USP 5446118, 1995.
- [ 14 ] Zhao C X, Qu Y L, He H Y, et al. *J Org Chem*, 1982, 47(11): 2009~2013.
- [ 15 ] Hideo S, et al. *Polym Commun*, 1995, 36(10): 2103~2105.
- [ 16 ] Hideo S, Tokuzo K, Keiko Y. *Chem Commun*, 1996, (7): 827~828.
- [ 17 ] Hideo S, et al. *Chem Commun*, 1996, (2): 179~180.
- [ 18 ] Hideo S, et al. *Polym J*, 1998, 30: 797~804.
- [ 19 ] 涂料工艺编委会编. 涂料工业(第3版,上册). 北京: 化学工业出版社, 1997.

## Applications and Progress of Organic Silicon and Fluorinated Polymer Surfactants in Building Materials

HUANG Yue-wen, LIU Wei-qu, LUO Guang-jian

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** This paper reviewed the varieties and recent study progress of polymer surfactants of organic silicon, fluorinated polymers and silicon-fluorine polymers. Applications of these special polymer surfactants in coating industry and plastic industry in building materials field were introduced briefly.

**Key words:** Organic silicon; Fluorinated polymer; Polymer surfactant