

涂料用含氟聚合物乳液的研究和应用

余樟清

(苏州大学 化学化工系,苏州 215006)

摘要: 含氟聚合物乳液因具有优异的表面特性、耐候性和环境友好性,可望在高耐候涂料和特殊性能涂料领域获得广范的应用。本文对含氟聚合物乳液的制备、性能、应用以及聚合物结构与性能间的关系进行了较详细的综述。

关键词: 含氟聚合物乳液;乳胶涂料;耐候性

自 60 年前美国杜邦公司和 3M 公司发明了聚四氟乙烯 (PTFE)和聚三氟氯乙烯 (PCTFE)之后,这类具有优异性能的聚合物已在塑料、涂料和弹性体等多个领域获得了广范应用。目前,各种各样的含氟聚合物已被用作不粘涂料、卷材涂料和高耐候涂料的粘结剂。但由于大部分含氟涂料为水性或溶剂性分散体,须将其加热到熔点以上才能使其成膜;另外,由于含氟聚合物在熔融状态的流动性低,形成的涂膜光泽较低,装饰性较差^[1],这在一定程度上限制了它的应用范围。

80 年代初发明的可溶于传统涂料用溶剂的含氟聚合物,提高了含氟涂料的使用简易性和装饰性,从而拓宽了含氟涂料的应用范围^[2]。此后不久,环境友好型含氟聚合物乳液涂料的专利开始相继出现,其中有些已获得了工业应用^[3-5]。本文较详细地综述了含氟聚合物乳液的制备和应用研究现状。

1 含氟聚合物的特性和分类

氟是迄今所知的电负性最大的元素,它的原子半径仅比氢原子稍大,而比同一主族的氯原子和溴原子要小得多。氟原子与碳原子形成的 F—C 键的键能比 Cl—C 键和 Br—C 键能大得多,也比 C—H 键要强(表 1)。在含氟聚合物分子中,由于 C—F 键的键能比 C—H 键大,而且氟原子的电子云对 C—C 键的屏蔽作用较 H 原子强,因而氟原子可以保护 C—C 键免受紫外线和化学物品的危害,使得含氟聚合物具有优异的耐久性和抗化学品性能。

表 1 相关化合物的物化数据^[6]

化合物	键长 /nm	范德华原子半径 /nm	键能 /kJ·mol ⁻¹
H ₃ C—H	0.111	0.120	422
H ₃ C—F	0.1385	0.135	447
F ₃ C—F	0.1617	—	485
H ₃ C—Cl	0.178	0.180	339
H ₃ C—Br	0.193	0.195	280

另外,由于氟原子核对其核外电子及成键电子云的束缚作用较强,C—F 键的可极化性低,含有 C—F 键的聚合物分子间作用力较低^[7](如 PTFE 的分子间作用力为 3.2 kJ·mol⁻¹,而大多数聚合

作者简介:余樟清(1962—),副教授,1997 年 9 月在浙江大学聚合反应工程国家重点实验室获博士学位,同年到华南理工大学做博士后。1999 年 12 月开始在苏州大学化工系工作,目前主要从事于乳液聚合和接枝聚合方面的理论和应用研究。

物的分子间作用力在 $4 \sim 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),因而具有特异的表面性能(耐水性、耐油性和耐沾污性)和优异的光学和电学性能(低折射率、高绝缘性和低介电常数)

根据成膜过程中是否发生交联反应,可将含氟聚合物乳液分为热固性乳液和热塑性乳液。热塑性含氟聚合物乳液通常由含氟单体和不含官能团的烯类或烷基乙烯基醚类单体通过乳液共聚合得到;而热固性含氟聚合物乳液所用的烯类或烷基乙烯基醚类中,则含有部分可交联的官能团单体。在有交联剂存在和一定的条件下,官能团之间可发生交联反应形成具有三维网状结构的涂膜,使其硬度、耐溶剂性和耐沾污性得到提高^[3,8]。

2 含氟聚合物乳液的制备

制备含氟乳液的常用单体除了四氟乙烯(TFE)、三氟氯乙烯(CTFE)、氟乙烯(VF)和偏氟乙烯(VDF)等烯类单体外,还有(甲基)丙烯酸氟烷基酯类和氟烷基乙烯基醚类单体。当采用烯类含氟单体时,乳液聚合过程往往要在高压下完成,而采用含氟烷基酯或醚类单体时,则可采用常压操作。

将含氟单体与一般(甲基)丙烯酸酯类或烷基乙烯基醚类单体进行乳液共聚合是制备含氟聚合物乳液的常用方法^[3,9~11]。其制备过程与丙烯酸乳液相似,主要差别在于采用的乳化剂。大多数研究者采用含氟表面活性剂(如全氟辛酸铵)^[11~14],但也有采用常规乳化剂制备含氟聚合物乳液的报道^[9~11,16]。

Shunichi等人^[9,10]采用 HLB 值为 12~18 的非离子乳化剂十二烷基聚氧乙烯醚,制得了稳定的三氟氯乙烯和多种乙烯基醚的共聚物乳液。如果将十二烷基硫酸钠或含氟乳化剂全氟辛酸铵与十二烷基聚氧乙烯醚配合使用,则可明显提高所得乳液的稳定性。

在水溶性的含氟聚合物稳定剂存在下,进行丙烯酸酯类单体和/或其他乙烯类单体的乳液共聚合是制备含氟聚合物乳液的另一常用方法^[13,17~20]。Tetsuo^[19]将 CTFE、环己基乙烯基醚、羟丁基乙烯基醚和氟乙炔氧基六氟丁酸($\text{CF}_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$)溶解在丁基溶纤剂中并进行溶液聚合,所得共聚物用三乙胺中和后用作苯乙烯和甲基丙烯酸酯类单体乳液聚合的乳化剂,得到了稳定的可交联含氟聚合物乳液。

含有全氟烷基的甲基丙烯酸酯和不饱和羧酸的共聚物,用三乙胺中和后的产物也曾被用作苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸等混合单体乳液聚合的乳化剂,用以制备含氟聚合物乳液^[20]。George 和 Christopher^[18]则直接将含有悬挂分散性基团的功能化含氟聚合物,在二甲苯中与琥珀酸酐反应,产物经脱除二甲苯并用三乙胺中和后,用作 MMA 和 BA 乳液聚合的乳化剂,得到了粒径为 49nm,最低成膜温度为 21.4°C ,具有高透明涂膜的含氟聚合物乳液。曾被用作聚合体系乳化剂的还有 2-(2-三氟甲基-2-五氟烯丙氧基)四氟丙酸($\text{CF}_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$)与 VDF、TFE 和 CTFE 共聚后的中和产物^[17]。

多段乳液聚合也是制备具有核壳结构的含氟聚合物乳液的有效方法。Hiroo 等人^[21]曾用多段乳液聚合方法,得到了以乙烯、己二烯和醋酸乙烯酯的共聚物为核,CTFE、巴豆酸和新癸酸乙烯酯共聚物为壳的核壳型含氟聚合物乳液。大金公司^[15]则以全氟辛酸铵为分散剂,首先获得含有羧基的 VF、TFE 和 CTFE 共聚物水性分散体,并在水性分散体存在下,以 APS 为引发剂,使甲基丙烯酸甲酯和含有活性羧基的甲基丙烯酸双丙酮基乙酯进行乳液共聚合,得到了可用己二酰肼交联的含氟聚合物乳液。

过硫酸铵(钾)是制备含氟聚合物乳液常用的引发剂,但也有采用氧化还原体系或油溶性引发

剂制备得到高性能含氟聚合物乳液的报道^[16,22]。在聚合介质水中加入二醇醚类溶剂,则可获得高闪点的含氟聚合物乳液^[11,23]。

3 含氟聚合物乳液的结构与性能

由于氟原子的高负电性和小原子半径,无论是从含氟烷基酯还是从含氟烷基乙烯基醚类单体制备的含氟聚合物乳液均具有优异的耐水性、耐油性和耐候性。

在含氟单体与丙烯酸酯、乙烯基醚或乙烯基酯形成的共聚物乳液中,含氟单体赋予涂膜以耐久性和耐候性,不同结构的烯烃、烯醚或烯酯类单体可用以控制乳液的最低成膜温度和涂膜柔韧性,而配方中的含羟基或羧基单体则用以提高乳液的稳定性、颜料分散性和为成膜过程提供交联点。由于含氟烯烃与烷基乙烯基醚易形成交替结构的共聚物乳液,在共聚物主链中,每个乙烯基醚单元间隔着氟代烯烃单元,它较好地保护着相对不稳定的乙烯醚结构单元中的叔碳氢和醚键免受化学品的攻击,因而具有较高的耐候性和耐化学品性能^[1]。

Ciardelli 等人^[24]研究发现,具有不同含氟量和氟原子沿主链不同分布的氟烷基甲基丙烯酸酯单体,在与 2-乙基己基乙烯基醚单体共聚时,形成了交替程度不同的含氟聚合物,氟原子离双键越近,形成交替共聚物的倾向越大;而当这些含氟单体与一般丙烯酸酯类单体共聚时,则倾向于形成无规结构的共聚物。聚合物组成中引入具有长链烷基的乙烯基醚单体,可提高含氟甲基丙烯酸烷基酯的成膜性,并且由于醚键的耐水性较强和缺少发色基团,可使涂膜具有较高的稳定性。

Yamauchi^[3]等人的研究表明,在含氟聚合物乳液的配方中,增加非离子乳化剂十二烷基聚氧乙烯醚的用量,虽可提高氟烯烃和烷基乙烯基醚的交替共聚物乳液的耐化学品稳定性,但乳液的机械稳定性依然不足。若在聚合物分子链中引入具有聚氧乙烯链节的亲水性共聚单体(EO 链节数大于 10,用量在 1mol%),由于亲水性的 EO 链节锚定在乳胶粒表面,可明显提高乳液的机械和化学稳定性。乳胶粒表面的 EO 链节对成膜过程中的粒子形变没有影响,但它可以成为水分子的通路,增加涂膜的透水性。

当以含氟聚合物乳液为主成膜物质时,添加含有可水解硅烷和适量表面活性剂,可提高涂膜对基材的附着力^[25]。将等量的苯丙乳液和含氟聚合物乳液混合后,所得混合乳液的涂膜同样具有含氟聚合物乳胶膜的高耐水特性^[22]。

交联后的涂膜由于硬度增加和亲水性变化,可使它的耐沾污性和耐溶剂性得以改善。氨基树脂、聚氨酯和环氧树脂等高分子物质,以及胺、双酚、过氧化物、哌嗪衍生物和二酰肼类物质等均可作为含聚合物乳液的外加交联剂^[8,15,19,26,27]。Kuwanura 和 Hibi^[26]研究了以商品牌号为 Fluonate[®] 的含聚合物乳液配制的乳胶漆的涂膜性能后发现,含氟乳胶漆的光泽、耐水性和耐碱性很好,与纯丙乳液相似,但耐久性则要好得多。在成膜初期,含氟乳胶漆具有良好的耐沾污性,但 6 个月过后涂膜耐沾污性下降,若在含氟乳液中加入交联剂环氧-硅烷乳液,则可使耐沾污性大大提高。

4 含氟聚合物乳液的应用

由于含氟聚合物乳液具有优异的耐候性、耐水性和耐油性,以它为粘结剂的涂料已在金属和非金属建材涂装、纺织品、纸张和皮革涂饰等领域获得了较为广范的应用。

经含氟聚合物乳液处理的纺织品,其耐水性和耐油性均明显提高^[11,13,28]。Herbert 等人^[13]用碳原子数为 8~16 的含氟烷基乙烷基醚与丙烯酸酯的共聚物乳液涂饰纺织纤维,得到了耐水耐油的

纤维产品 含有高沸点溶剂的含氟聚合物乳液也曾被用来浸渍聚酯纤维,以提高它的斥水和斥油性^[11]。

以 *N*-甲氧基甲基丙烯酰胺和丙烯酸 1,1-二氢全氟己基共聚物乳液 (LFM)代替皮革涂料组成中的丙烯酸酯乳液,在不增加涂膜厚度的情况下,可使涂膜的拉伸强度从 35.0 MPa 提高到 (43.2~49.9) MPa,耐水性增加,光泽降低;但若以 LFM 代替组成中的酪蛋白,则使涂膜的拉伸强度降低到 19.1 MPa^[29]。

含氟聚合物乳液涂装钢板可提高其耐腐蚀性和耐摩擦性。Daria L 等^[30]将含氟弹性体乳液用碱中和后,与 PTFE 乳液、颜料和交联剂一起在球磨机中碾磨,所得涂料涂装在经喷砂的钢板上,得到了伸长率为 120%,拉伸强度为 7 MPa,在 80℃ 的浓硫酸中浸泡 8 天无失光的涂膜。将含有氨基的丙烯酸乳液和 PTFE 乳液及硅酸盐的混合物涂装镀铬钢板,并且在 510℃ 烧结,则可明显提高钢板的耐摩擦性能^[31]。

在玻璃或石材表面涂装含氟聚合物乳液涂料,其斥水性、耐候性和耐沾污性均有明显提高^[19,20,22,24]。Tetsuo^[19,20]利用含氟聚合物为乳化剂所制得的含氟聚合物乳液,以氨基树脂 CYMEL 301 为交联剂,所得乳液喷涂在玻璃板上并经烘烤后,涂膜在 WOM 暴露 2000h 后,光泽保持率大于 90%,而不含烷基氟单体的乳液涂膜,其光泽保持率不大于 30%。

用于水泥基材的含氟聚合物乳液涂料目前较少^[32,33]。Daria 和 Mario^[32]利用含有官能团(如过氧基)的全氟聚醚聚合物乳液,制得了可涂敷于石棉水泥板的建筑防污乳胶涂料。含有 CTFE 和甲基丙烯酸八氟丁酯的聚合物乳液,与颜料碾磨混合后涂于水泥板上,形成的交联涂膜可赋予其良好的耐化学品、耐候和抗热水性^[33]。

5 展望

在人们的环境意识普遍提高的今天,随着高层建筑物的增多和维护费用的提高,对具有高性能和免维护的环境友好型涂料的需求将越来越大。随着氟化学工业和含氟聚合物乳液聚合技术的进一步发展,含氟单体和含氟聚合物乳液的选择余地也将越来越大。可以预见,具有高耐候性、耐水性和溶剂性的含氟聚合物乳液在水性涂料行业的应用将越来越多,这方面的研究开发工作须予以重视。

参考文献:

- [1] Munekata S. Progress in Organic Coatings, 1988, 16: 113.
- [2] Kojima G, Yamabe M, Yuki Gosei, 1984, 42(9): 841.
- [3] Yamauchi M, Hirono T, Kodama S, et al. Surface Coatings International, 1996, (7): 312.
- [4] Akihiko N, Tatsuo E, Tsuneo I. JP, 09, 302188. 1997.
- [5] Yukimitsu I, Toshio S, Masuo Y. JP, 03, 33148. 1991.
- [6] De Witte J, Piessens G, Dams R. Surface Coatings International, 1995, (2): 58.
- [7] Holloway J H. Surface Coatings International, 1995, (2): 50.
- [8] Poggio T, Lenti D, Masini L. Surface Coatings International, 1995, (7): 289.
- [9] Shunichi K, Masari Y, Takao H. JP, 06, 65336. 1994.
- [10] Shunichi K, Masari Y, Takao H. JP, 06, 65337. 1994.
- [11] Motonobu K, Kazunori H, Koji E. JP, 05, 263070. 1993.
- [12] Nobuyuki T, Yoshiki S. JP, 61, 231044. 1986.

(下转封 3)

Two Kinds of Judgement for Good Solvent and Poor Solvent of Polymers

HU Wen-bing

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract There are two kinds of judgement to goodness of the solvent in polymer solutions. One is $\chi = 1/2$, from the free energy of Flory-Huggins mean-field calculation and the second Virial coefficient in the expansion of the osmotic pressure for dilution solution; another is $\chi = 0$, from the mixing heat. The former occurs in the current textbooks about polymer physics in China, but the author prefers the latter and gives his reasons.

Key words Polymer solution; Good solvent; Poor solvent

(上接第 68页)

- [13] Herbert R, Maufred S Joachim L. DE, 3403880. 1985.
- [14] Motoi K, Toru I, Hiroshi W, et al. EP, 341716. 1989.
- [15] Dai-kin Industries. Ltd, Japan, JP, 09, 165490. 1997.
- [16] Kenjiro M, Yasuci K, Iakashi T, et al. JP, 62, 100511. 1987.
- [17] Nobuhiko T, Ryujv I, Yasushi Y, et al. JP, 08, 259773. 1996.
- [18] George Y S, Chritopher P J. EP, 320156. 1989.
- [19] Tetsuo A. JP, 63, 314202. 1988.
- [20] Tetsuo A. JP, 63, 314222. 1988.
- [21] Hiroo T, Shinichi K, Fumio Y. JP, 06, 56994. 1994.
- [22] Kazuo I. JP, 02, 191654. 1990.
- [23] Katsuj I, Takashi K. JP, 06, 17034. 1994.
- [24] Giardelli F, Aglietto M, di Mirabello L M, et al. Progress in Organic Coatings, 1997, 32 43.
- [25] Shinichi K, Hidetoshi T. JP, 10, 25446. 1998.
- [26] Kuwamura S, Hibi T. Surface Coatings International, 1997, (11): 525.
- [27] Dainippon Inks, Chemicals. Through Siber Hegner Ltd, Journal of Oil and Colour Chemist Association, 1993, (3): 122.
- [28] Carlhans S, Jutta R, Henning B, et al. EP, 345552. 1989.
- [29] Chursin V I, Soloveva V Yu, Tekhnol. Legk Promsti, 1986, 29(6): 34.
- [30] Daria L, Tiziana P, Luciano M. EP, 635535. 1995.
- [31] Yujiro M, Katsushi S. JP, 04, 320837. 1992.
- [32] Daria L Mario V. EP, 337312. 1989.
- [33] Yoshinobu D, Shinichi K, Tokio G, et al. JP, 04, 248821. 1992.

Research and Application of the Fluoropolymer Latex Used for Coatings

YU Zhang-qing

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

Abstract Fluoropolymer latex may acquire extensively use in coating because of its excellent surface property and weatherability. The paper with 33 references reviewed the preparation, property, applications, and the relationship between the composition and the properties of the fluoropolymer latex.

Key words Fluoropolymer latex; Latex coating; Weatherability