

有机氟材料的结构与性能及其在涂料中的应用

胡 杰, 刘白玲^{*}, 汪地强

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

摘要:高性能、低(无)污染是当今涂料发展的主要趋势, 氟树脂独特的结构特点使它具有很高的耐热性、耐化学性和耐候性, 独特的电学性能, 优良的表面性能和光学特性, 从而使其成为可能同时具有这两项要求的材料之一。本文着重介绍了目前几种最主要的氟树脂的结构与性能, 如聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、氟烯烃/乙烯基醚共聚树脂(FEVE)及全氟聚醚(PFPE)等。另外还对当前国内、外含氟高聚物在涂料应用上的研究进展作了一些介绍。

关键词:氟树脂; 结构与性能; 环保材料; 涂料

随着科学及人类生活的进步和改善, 涂料越来越多的被应用于高温、腐蚀性强、污染度高等恶劣环境中, 因而人们对涂料性能的要求也越来越高。氟系涂覆材料由于其优异的耐候性、耐腐蚀性、耐热性、耐化学品性、防污性、斥水斥油性及低摩擦性等优良特性, 而成为化工设备、海上平台、大型船舶防护等极端恶劣环境中使用的最高技术涂料。特别是近年末, 出现了可保持光泽 10 年以上的交联型氟树脂涂料, 使氟涂料正在建筑、重防腐、汽车涂装等领域取得惊人的发展, 并由此引发了涂料市场的巨大变革, 开始实现超长耐候性(可达 30 年)及大型被涂物的免维修等目标。

1 氟材料的结构特点

氟涂料的优异性能, 从分子结构而言, 一般聚烯烃分子的碳链呈锯齿形, 如将氢原子换成氟原子, 由于氟原子电负性大, 原子半径小, C—F 键短, 键能高达 500KJ/mol, 而且由于相邻氟原子的相互排斥, 使氟原子不在同一平面内, 主链中 C—C—C 键角由 112°变为 107°, 沿碳链作螺旋分布, 故碳链四周被一系列性质稳定的氟原子所包围。由于是对称分布, 整个分子呈非极性; 又因氟原子极化率低, 碳氟化合物的介电常数和损耗因子均很小, 所以其聚合物是高度绝缘的, 在化学上突出的表现是高热稳定性和化学惰性。另外, 通常太阳能中对有机物起破坏作用的是可见光-紫外光部分, 即波长为 700~200nm 之间的光子, 而全氟有机化合物的共价键能达 544KJ/mol, 接近 220nm 光子所具有的能量。由于太阳光中能量大于 220nm 的光子所占比重极微, 所以氟系涂料耐候性极好。全氟碳链中, 两个氟原子的范德华半径之和为 0.27nm, 基本上将 C—C—C 键包围填充。这种几乎无空隙的空间屏障使任何原子或基团都不能进入而破坏 C—C 键。因此, 其耐化学性极好。

2 含氟树脂涂料的发展过程及主要品种

氟树脂的历史始于 1938 年, 美国的 Plunket 博士发现四氟乙烯室温下聚合生成白色粉末。50 年代, 工业上开始大量生产牌号为 Teflon 的聚四氟乙烯。氟树脂在涂料上的应用研究也由此开始。但四氟乙烯的熔点高达 300℃, 且不溶于溶剂, 一般只能采用火焰喷涂技术使其成膜, 施工条件苛

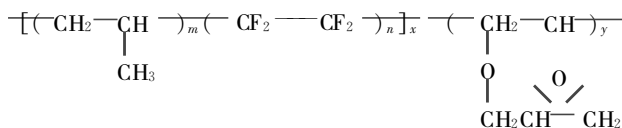
作者简介:胡杰(1975—), 男, 重庆人, 中国科学院成都有机化学所博士研究生, 主要从事功能高分子材料的研究

^{*} 通讯联系人

刻,成本高。所以,仅有水分散型氟树脂涂料获得有限的应用。20 世纪 60 年代,成功开发出了可分散于有机溶剂的聚偏氟乙烯(PVDF)型树脂涂料,这种涂料由于可在 240℃烘烤固化,并具有传统涂料无法比拟的优越的耐候性,故开始广泛应用于高层建筑等要求苛刻的物件的涂覆。目前,这种涂料已占据高温型氟树脂涂料的主导地位。日本于 1982 年开发成功可溶性氟树脂涂料-氟乙烯/乙烯基醚的共聚物,其可广泛用做常温固化和热固化型、溶剂型和水溶型涂料。由于其烘烤温度降低到 140~170℃,故中温烘烤型在氟涂料中所占份额上升到 1/2。

2.1 聚四氟乙烯(PTFE)

由于 PTFE 主链的高度刚性及结晶性,而且不带任何功能基团,这使其加工性、溶解性和相容性都很差。所以 PTFE 在涂料领域的应用通常被限制在防粘和织物防水上,PTFE 薄膜层压织物是第一个使雨衣达到既防水、又透湿的产品。PTFE 也可用作船舶壳体的防污涂料,虽然其涂层的表面能很低,但出乎意料的是涂层会被海洋生物大量粘附,这是由于涂层不致密,存在大量孔洞的缘故。为了提高其主链的柔韧性,降低结晶度,可在聚合物中引入丙烯及缩水甘油乙烯基醚进行改性。其化学结构如下:



其中四氟乙烯与丙烯链节交替排列,主链上无规的分布着一些缩水甘油乙烯基醚链段。分子中丙烯链段赋予柔韧性,而缩水甘油乙烯基醚链段则提供固化点。这类聚合物可溶于有机溶剂中。Vecellio 对四氟乙烯与全氟烷氧基乙烯基醚的共聚改性产物的优异性能作了较为详细的介绍^[1]。John 等用 TFE 与 PMVE(全氟甲基乙烯基醚)进行辐射共聚改性,得到了一种新的含氟聚合物^[2]。而 Lunkwitz 等用电子束对 PTFE 进行处理,使其表层区域水解产生羧基,改善了表面的亲水性及与其它材料的相容性^[3]。Combellas 等对 PTFE 进行了溶剂化电子改性,大大提高了 PTFE 的粘着力^[4]。为了提高氟材料的表面能,从而增大其表面的可润湿性及粘着性,Coupe 等采用一种在四氟乙烯和六氟丙烯共聚物上进行聚乙烯醇吸附处理的新方法,取得了较好的效果^[5]。

2.2 聚偏二氟乙烯系树脂(PVDF)

2.2.1 常规 PVDF 树脂 1961 年,PVDF 首先在建筑领域被商品化。迄今,PVDF 树脂的优良性能已被三、四十年的室外应用所证明^[6~9]。20 世纪 80 年代末,氟树脂涂料开始进入中国民用行业。以 PVDF 为原料的高温烘烤型氟涂料,因其无与伦比的耐候性而被广泛应用于建筑用金属材料表面。其熔点 160℃,是一种高分子量、半结晶性的氟聚合物。PVDF 涂料通常由乳液聚合而得,粒子大小为 200~300nm。应用时,通常将其与高极性的酮或酯等溶剂混合,形成分散液或有机溶胶。但其中的聚合物通常只是软化溶胀,而并不溶解。将之涂布在物件上后,在炉中于 230~240℃下烧结,使 PVDF 乳胶粒相互渗透结合,形成均一的涂层。其优良性能主要表现为:

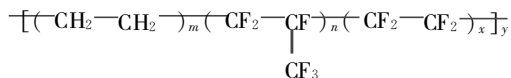
- (1) 极佳的耐化学品性和耐渗透性;
- (2) 优良的热稳定性,连续暴露在 150℃下,两年内不分解;
- (3) 很好的耐候性和耐久性;
- (4) 很高的抗张强度和耐冲击强度,并同时具备优良的耐磨性、刚度及韧性。

PVDF 涂料由于其优异的性能,而在建筑铝材及金属卷材方面获得广泛的应用,如可被用作装饰性和保护性的罩面漆。

2.2.2 功能化 VDF 共聚物 常规 PVDF 的主要缺点是光泽度低(60°光泽度为 30),仅为丙烯酸树

脂涂层的1/2。另外,不能常温固化,在大多数溶剂中的溶解性及颜料润湿性差,涂料组成中有机溶剂的含量高,并有形成针眼的倾向。

通过VDF与其它功能性单体共聚,可实现减少结晶度并提高溶解性。Altochem、Ausimont 等大公司开发了PVDF三元共聚物,如Kynar ADS、Fluorobase T等。这两个牌号的共聚物一般是偏二氟乙烯、四氟乙烯及六氟丙烯以不同配比,在一定条件下聚合而成的,通式常可表示为:



这类涂料涂层有弹性且具有好的热稳定性和耐化学品性等优良特性。Silagy^[10]研究了Kynar牌号PVDF涂层的优良耐候性和耐化学品性,提出运用多层膜技术可将之涂布于常规塑料基材表面,以提高其使用价值和商业价值。而Pianca等概述了用IR及NMR确定含氟聚烯烃端基的方法^[11]。

Altochem公司新推出的功能化PVDF共聚物,是对Kynar做进一步改性的产物。它以VDF为单体,与三氟氯乙烯、四氟乙烯或六氟丙烯及其它含功能基团的单体,如N-羟甲基丙烯酰胺等在一定压力下,经溶液聚合而成。此种共聚物在常规有机溶剂,如在大多数的酮或酯类极性溶剂中都表现出良好的溶解性,在烃类非极性溶剂中也能部分溶解。施铭德等人^[12]将偏二氟乙烯/四氟乙烯/六氟丙烯共聚物按合适的比例溶于酮与酯的混合溶剂中,然后与环氧树脂、固化剂及聚酯混合形成一四组分混合体系,发现环氧/聚酯/固化剂交联成网络,而氟聚合物大分子缠结于网络中,形成半互穿聚合物网络结构。改性后的氟树脂具有良好的附着力和耐溶剂性。

此外,还可采用丙烯酸酯与PVDF树脂混合来改善涂料的粘附性和对颜料的亲和性。但由于二者仅以物理方式混合,改性效果并不理想,目前在PVDF涂料中占据重要地位的HylarTM5000及KynarTM500都属这类产品。最近Iezzi^[13]提出了一种以丙烯酸酯类化合物改性PVDF的新途径。该法采用两步种子乳液聚合法,合成含不同PVDF/丙烯酸酯比例的、高固分的核-壳结构乳液(AMF)。使PVDF与丙烯酸酯结构单元在微观水平上紧密结合,从而大大提高了性能。这种乳液为低有机溶剂挥发量的水性涂料,既可室温固化成膜,也可用于卷涂和喷涂烘烤固化成膜。与传统的溶剂型PVDF涂料相比,它在固化条件、光泽度、硬度、附着力等各方面都有很大提高。如果以PVDF为基础的AMF聚合物中共聚进六氟丙烯或四氟乙烯等另外一些含氟单体,预计性能还会有进一步的提高。

2.3 氟烯烃/乙烯基醚共聚树脂(FEVE)

1982年,日本旭硝子公司首先推出了名为Lumiflon的FEVE树脂,解决了氟树脂在常规溶剂中难以溶解的难题,实现了常温固化。

FEVE树脂一般是由三氟氯乙烯与不同的乙烯基醚共聚而成的。氟烯烃与乙烯基醚严格交替排列的结构,使化学性能稳定的氟烯烃单元形成空间屏障,保护了乙烯基醚中叔碳原子上的氢和醚键免受酸、碱的化学作用。另外,氟烯烃单元还提供了必需的硬度及耐候性、耐久性等。侧链烷基的引入提供了挠曲性能,增大了分子链的柔韧性;侧链上环烷基的引入,大大降低了树脂的结晶性。实际上,此类树脂一般都是无定形的,在室温下可溶于大多数溶剂,透明性好;侧链羧基的存在则提高了树脂对颜料的润湿性,可增加其对固化剂、有机颜料的相容性;而羟烷基的引入则给树脂带来了固化点,使树脂可在常温下与异氰酸酯、在高温下与三聚氰胺树脂固化交联,从而使树脂具有可在广阔温度范围内固化的性能^[14,15]。

一般用三聚氰胺固化可得到硬性膜,固化过程安全,且相容性好;用单体异氰酸酯固化通常得

到柔性膜,可室温固化、同化较快;而用嵌段的异氰酸酯固化,可得到光泽度高,加工性好和抗酸雨的涂膜。另外发现,用异氰酸酯固化的 FEVE 涂膜比用蜜胺固化耐候性更好。此外,含氟树脂的交联也可在辐射的条件下完成^[16]。氟烯烃与乙烯基酯通常形成无规共聚物,非严格交替共聚,氟烯烃结构单元不能有效保护乙烯基酯链段,因而其耐候性、耐化学品性等性能较差。

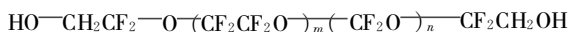
FEVE 树脂可室温固化的独特优点,使之可用于大型建筑物已有涂层的修复,而且 FEVE 树脂配制的常温固化清漆在钢材、铝材、玻璃及聚乙烯、聚碳酸酯等塑料表面均有良好的附着性,涂层耐二甲苯擦拭性达 200 次。与异氰酸酯交联形成的涂层铅笔硬度可达 3H。日本东燃公司开发了一种商品名为フロロハートの FEVE 新涂料,其中 FEVE 树脂与 Si-O 系无机高分子、特殊丙烯酸树脂及固化剂复合交联形成三维结构,涂膜硬度可高达 5H,并具有优良的耐溶剂性和耐化学品性。FEVE 树脂还可与多数商品固化剂相容。这些特性决定 FEVE 树脂是用于高性能涂料的理想树脂。

目前,我国氟涂料的应用研究也主要集中在可常温固化的问题上^[17,19]。已研制成功并投产的国内公司有大连明辰涂料公司及陕西加力涂料公司,主要是以三氟氯乙烯为基础的共聚涂料,价格为国际产品的一半,约 10~12 万元/吨。

FEVE 的分子量是决定涂料应用形式的重要因素。FEVE 聚合物的分子量通常较高,数均分子量约 2.2×10^4 ,这是固化时得到轮廓分明的网络必需的。因此,为得到所需的涂布粘度,就要用大量的溶剂稀释(溶剂量可占到总体系的 70%)。这无论是从降低涂料有机挥发量、节省资源,还是从降低成本而言都是不利的。在 FEVE 树脂中引入二官能团单体,如 1,2-二羟基烯丙基醚,可增加交联点,能在一定程度上降低分子量,减少有机溶剂的用量,但仍达不到环保要求。这是 FEVE 树脂类涂料的一个缺点。

2.4 端羟基全氟聚醚树脂(PFPE)

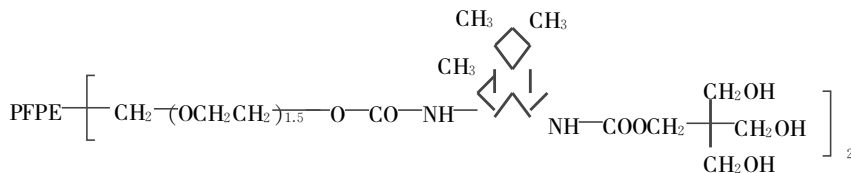
下面是一种可配制成具有自清洁功能涂料的 PFPE 树脂结构^[20]:



式中: $m, n = 0.6 \sim 1.2$

这类氟树脂的合成方法在有关文献中已作了详细的说明^[21,22]。其分子链中 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 及 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 链段随机分布。醚键使主链具有柔韧性,而每个醚键又被两个 CF_2 所包围,因此具有很高的化学稳定性。这种新树脂光泽度高,是 PVDF 树脂的两倍;在严酷的条件下也可保持很好的色泽;硬度和粘接性都较好;并且高浓度的全氟聚醚结构改善了涂料的可清洁性及表面润滑性等性能。另外,由于 PFPE 预聚物的分子量较低,仅为 2000~3000,甚至可低至 900~1200,因而在室温下是液体,既可做功能性组分,又可做载体。所以能配制成固含量很高的涂料,甚至可制成 100% 固体分,符合当今环保型涂料的要求^[9]。

Ausimont 公司新近开发了另一类全氟聚醚涂料,其典型结构如下:



此种聚合物所配成的涂料可室温固化,固含量高、光泽好,涂膜有优异的机械性能。

为进一步了解 PFPE 类涂料的优良表面特性,用 X 射线光电子光谱法(XPS)检测涂膜 1~5 nm 厚的外表面层^[23]。测试结果表明,涂膜外表面层中氟浓度高于膜内部氟浓度。这一事实说明

PEFE 有一定的迁移性,这样也能给 PEFE 涂料何以具有抗垢积性一个合理的解释。

与现阶段的其他氟树脂涂料相比,PEFE 型涂料的最大优点是具有自清洁功能,粘附的灰尘能被雨水冲刷掉,并可配制成符合环保要求的高固分涂料。因此,它代表了目前氟涂料的最高水平。

3 当前国内外氟树脂涂料的研究方向和热点

近年来,由于环保呼声的高涨,环保法规日趋严厉。因而,发展无毒低污染型涂料是目前涂料研究中的首要任务。高固分涂料、水性涂料、粉末涂料及光固化涂料等几类环保型涂料是目前研究开发的主流。

3.1 弱溶剂型氟树脂涂料

为符合环保要求,减少或不用强有机溶剂是氟涂料发展的一个方向。传统氟涂料采用芳香性的物质作溶剂,而脂肪烃类的溶剂比芳香性物质对大气的污染要小得多。并且对目前兴旺的重涂市场而言,脂肪烃类弱性溶剂不会象芳香性强溶剂那样溶解原先的旧涂层,因而也就不会引起重涂层缺陷。为使氟涂料,如 FEVE 能溶于弱性溶剂,可将其 OH 值从传统的 50(mgKOH/g 聚合物)降到 10,以促进聚合物溶解。但降低 OH 值后,不能双组分交联成膜,而只能以高分子量热塑性树脂形式配成单组分非交联涂料,因而其涂层的耐溶剂性及硬度等性能有所下降;另一个改性办法是在分子链中引入长支链,比较合适的是环己基和支链化烷基,它们可兼顾可溶性和涂膜硬度之间的平衡。这种改性后的 FEVE 共聚物中有足够的羟基可交联固化,使涂层仍能保持优良性能。日本氟涂料的研究已向注重采用石油系列溶剂,如异构烷烃,而不再采用二甲苯等强溶剂的方向发展,使施工性能大为改善。日本的恶臭防止法也已规定甲苯、二甲苯等 22 种物质是恶臭物质,要求现场涂装使用无臭溶剂。

3.2 水基型氟树脂涂料

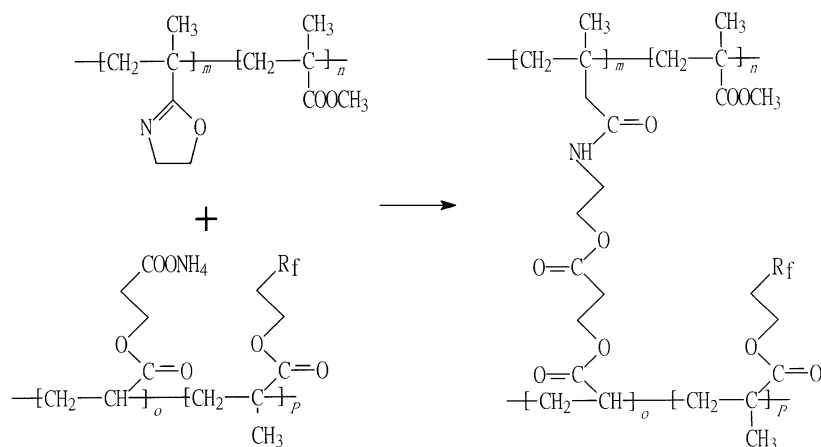
为进一步降低有机成分挥发量,制成可水分散的氟树脂涂料,可考虑将氟烯烃与含聚氧乙基链段的大单体共聚。聚氧乙基链段使大分子具有自乳化功能,可以分散于水相中形成稳定体系。在外加乳化剂时,通常加非离子表面活性剂比阴离子表面活性剂所得的乳液机械和化学稳定性要好一些,涂层的拒水性也更佳。可认为这是由于非离子表面活性剂在成膜过程中可扩散进入乳胶粒,而阴离子表面活性剂则只能保留在粒子表面,成膜后留在涂层表面,降低了涂层的拒水性。另外,Asakawa^[24]及 Iezzi^[13]分别研究了以种子乳液聚合合法用丙烯酸树脂改性 FEVE 和 PVDF 以制成低有机挥发分,水基常温固化的氟涂料,并对固化剂进行了筛选。与传统的溶剂型及物理共混改性型氟涂料相比,其涂层在光泽度、防污染性和抗划性等方面都有了很大的提高。

电泳涂料是一种典型的环保型水性涂料,有高效、优质、安全、环保、经济等优点。对建材用氟树脂电泳涂料的研究很早就已开始,现在已部分实用化。为使涂料能用于电泳涂装,必须使涂料在水溶液中带正电荷或负电荷。高温型 PVDF 树脂难以引进官能团,很难制成电泳涂料。故迄今仅对中温型 FEVE 树脂进行了电泳化的研究。铝门窗须进行阳极氧化处理后再电泳涂装。若用阳离子电泳涂装法有阳极氧化膜还原的问题,所以氟树脂电泳涂料要用阴离子电泳法涂装。为此在氟树脂中引入羧基,然后中和使之带负电,就可进行电泳涂装。

离子型氟表面活性剂与带相反电荷的聚电解质能自发形成结构明确的络合物。就电荷而言,1:1 的化学计量比和氟化链的分层排列使络合物具有良好的表面涂覆作用。应用聚电解质-表面活性剂络合物作结构材料是新颖的,可制得均匀、光学品质好并且机械性能也高的柔韧膜。

Lochhaas^[25]从理论上分析了此类络合物的微观相结构并以聚二烯丙基二甲基氯化铵为聚电解质,与已商品化的四种氟表面活性剂制备出络合物。分析这四种络合物所形成的薄膜的玻璃化温度、机械性能及微观结构,发现这四种络合物的玻璃化温度可由含氟表面活性剂调节,在 $-40^{\circ}\text{C}\sim 8^{\circ}\text{C}$ 之间变化; 150°C 下热稳定, 220°C 开始分解;表面能极低,仅为 $11\sim 14\text{mN/m}$;热稳定性和机械稳定性良好,容易形成薄膜;并且是在水相中反应,完全符合环保的要求。可以预计这将成为含氟涂料的一个极有潜力的发展方向。

已经知道,紧密堆积、取向排列的全氟烷基形成的表面具有最低的表面能。暴露在外的基团的润湿性按下式递增: $\text{CF}_3 < \text{CF}_2 < \text{CH}_3 < \text{CH}_2$;除了氟含量及氟基团种类以外,在最终固化涂层中氟化基团的取向和固定也很重要。为防止粘附物质,特别是海洋生物分泌的粘附性极强的物质的互扩散和防止其引起的涂层中分子链的重排导致的性能下降,分子的固定化是必须的。Schmidt等^[26]制得了一种 CF_3 基团在表面富集的涂层。方法是用(2-异丙基)-2-(噁唑啉)使活性全氟烷基聚合物表面活性剂交联,如下式所示:



式中: Rf ——全氟烷基。

实际上,这可看作前面提到过的聚电解质与含氟表面活性剂络合制备新型涂料的进一步深入研究,采用了聚合物级的氟表面活性剂,而不再是低分子。该氟表面活性剂在水介质中瞬间于空气-水界面定向自组合,在加热固化时,表面活性剂聚合形成共价键交联结构。由于涂层中交联密度高,取向含氟基团被固定,故能有效抵抗粘附性分子渗入,又能防止粘附物引起分子重排。需要指出的是,羧基官能性氟代脂肪族聚合物中氟代基团的大小,受到保持聚合物水溶性或水分散性这一要求的限制。为增大此种水性可交联氟化物中的氟含量,以获得更佳的性能,可在含噁唑啉基团的聚合物组分中也引入一氟化脂肪族基团。实际上这类聚合物的制备在20世纪90年代已有报道,但大多以专利形式出现^[27~29]。此类涂料的优点是:单组分水性涂料,符合环保要求;储存期长,固化条件较温和,固化温度一般在 $100\sim 130^{\circ}\text{C}$,配制成双组分体系,采用别种固化反应或组成不变而延长固化时间,也可室温固化;含噁唑啉基团的物质附着力强,能涂布于塑料,丙烯酸酯涂层及处理后的PTFE,对金属、皮革和玻璃表面也有良好的附着力。这类涂料目前是国外氟涂料研究的一个热点。

4 结束语

氟树脂性能优异,但价格高,比常用的丙烯酸树脂贵5~10倍。而氟树脂所具有的高耐候性、耐化学品性等优良性能呈现于涂膜时,无论从哪方面来说,都可以认为是表面的性质。可以推想,如果使涂膜表层氟树脂含量尽可能高,就可能兼顾性能和成本。同时,氟树脂涂料具有超常耐候性等优异性能,通常应用于对质量要求很高的场合,因此产品的质量和可靠性是基本要求。当今涂料的发展方向是环保化、高性能化和专业化,氟树脂涂料的研究开发也应符合这一潮流,要强调整体开发和系列化开发的观念,注重底漆、中间层及面漆的配套研究,以保证氟涂料的优异特性的发挥。

参考文献:

- [1] Vecellio M. Progress in Organic Coatings, 2000, 40: 225.
- [2] Forsythe S, Hill D J T, et al. Radiation Physics and Chemistry, 2001, 60(6): 609.
- [3] Lunkwitz K, Lappan U, Lehmann D. Radiation Physics and Chemistry, 2000, 57(3-6): 373.
- [4] Combellas C, Richardson S, Shanahan M E R, et al. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2001, 21(1): 59.
- [5] John Coupe B, Chem W. Macromolecules, 2001, 34(6): 1533.
- [6] Iezzi R A. Modern Fluoropolymers, New York: Wiley, 1997, 271.
- [7] Iezzi R A. Paint Coat Ind, July, 1998, 48.
- [8] Perillion J L, Bartoszek E J. Eur Coat J April, 1995, 277.
- [9] Scheirs J, Burks S, Locaspi A. Trends Polym Sci, 1995, 3(3): 74.
- [10] Silagy D, Bussi P, Marot G. Journal of Fluorine Chemistry, 2000, 104(1): 79.
- [11] Pianca M, Barchiesi E, Esposto G, et al. Journal of Fluorine Chemistry, 1999, 95(1-2): 71.
- [12] 施铭德, 童身毅, 张良均, 等. 上海化工, 1999, 5: 26.
- [13] Iezzi R A. Progress in Organic Coating, 2000, 40: 55.
- [14] Yamabe M, Higaki H, Kojima G. Org Coat, 1984, 7: 25.
- [15] Kimura I, Miyazaki N, Shikizai. Kyokaishi, 1994, 76(9): 555.
- [16] Forsythe J S, Hill D J T. Progress in Polymer Science, 2000, 25(1): 101.
- [17] 安静雯, 李顺龙, 潘敖龙, 等. 有机氟工业, 2000, 2: 7.
- [18] 苗国祥, 安静雯, 陈营祥, 等. 有机氟工业, 1999, 3: 5.
- [19] 邓海球. 涂料工业, 1999, 29(10): 32.
- [20] Temtchenko T, Marchetti R. Surface Coatings International, 1998, 81(9): 448.
- [21] Turri S, Scicchitano M, Tonelli C. Angewandte Mskromolekulare Chemie, 1995, 231: 47.
- [22] Matuszczak S, James Feast W. Journal of Fluorine Chemistry, 2000, 102(1-2): 269.
- [23] Temtchenko T, Marchetti R, Maccone P, et al. Fluorine in Coatings II, 17, Munich, February, 1997
- [24] Asakawa A, Unoki M, Hirono T, et al. Preprint of the Fluorine in Coatings III 1999: 15
- [25] Lochhaas K H, Thunemann A F. Surface Coatings International, 1999, 82(9): 451
- [26] Brady Jr R F, Bonafede S J, Schmidt D L. Surface Coatings International, 1999, 82(12): 582.
- [27] Schmidt, et al. US Patent, 4929666, 1990.
- [28] Schmidt, et al. US Patent, 5006624, 1991.
- [29] Moore, et al. US Patent, 5294662, 1994.

The Structures and Properties of Fluoropolymers and Their Application in Coatings

HU Jie, LIU Bai-ling, WANG Di-qiang

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Based on their unique structures fluoropolymers are provided with high thermal, chemical and weather resistance. They also possess the prominent electrical and optical properties, as well as excellent surface properties, etc. For fluoropolymers take the advantages of both high performance and low (or no) pollution, they have become one of ideal coatings used in many fields. This paper mainly introduces several kinds of fluorine-containing coatings, such as polyvinylidene fluoride, fluoro-olefine vinyl ether copolymer, polytetrafluoroethylene and perfluoropolyether. The attention is paid on the relationship between their structures and properties. The developing tendency of fluoropolymers is also presented here.

Key words: Fluoropolymers; Structure and properties; Environment-friendly materials; Coatings

(上接第 62 页)

- [41] Zachariasiewicz M. Plastic and Rubber International, 1986, 11(5); 36.
- [42] 高桥正比古, 柳尺明美, 山西信夫. 日特公昭, 64-14287(1989).
- [43] Robert D. Athey I. Progress in Organic Coatings, 1979, 7; 289.
- [44] 野村三郎, 佐野孝, 松崎胜夫, 等. 日特公平, 2-59483(1990).
- [45] 中村道夫, 村上敏则, 加藤繁道, 等. 日特公平, 1-188331(1989).
- [46] Huang S L, Lai J Y. J Membr Sci, 1995, 105; 137.
- [47] Huang S L, Lai J Y. J Appl Polym Sci, 1995, 58; 1913.
- [48] Yang J M, Lai C W, Lin H T. J Membr Sci, 2001, 183; 37.
- [49] Chen S H, Wu T H, Ruaan R C, Lai J Y. J Membr Sci, 1998, 141; 255.
- [50] Lee K R, Teng M Y, Hsu T N, et al. J Membr Sci, 1999, 162; 173.

Advance in the Studies on Polyurethane(UREA) Containing Polybutadiene

QUAN Yi-wu, CHEN Qing-min

(Department of Polymer Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: This paper reviewed structure and behavior of the polyurethane (urea) containing polybutadiene. The factors influencing behavior and the methods of modification are discussed, also the material application are introduced.

Key words: Hydroxyl-terminated polybutadiene; Polyurethane (urea); Structure and bulk; Modification; Application