

含氟硅聚合物的合成及应用

易昌凤, 郭均平, 高 庆, 徐祖顺*

(湖北大学化学与材料科学学院, 湖北 武汉 430062)

摘要:含氟硅聚合物作为一种新型材料, 有机结合了含氟聚合物和含硅聚合物的优点, 成为材料领域研究开发的热点之一。本文综述了含氟硅聚合物合成的研究进展, 介绍了其应用情况。

关键词:含氟硅聚合物; 含氟聚合物; 含硅聚合物; 合成

含氟材料一般为长链碳氟化合物, 碳氟键的键能较大, 比较稳定, 氟原子不但与碳原子结合牢固, 而且在碳骨架外层排列十分紧密, 有效地防止了碳原子和碳链的暴露, 故碳氟化合物表现出卓越的化学稳定性、耐候性、耐腐蚀性、抗氧化性等性能^[1]。有机硅材料兼有无机物和有机物的性能, 具有优良的耐高低温($-60\sim 310^{\circ}\text{C}$)、耐紫外线、耐氧化降解等性能^[2~4]。因此, 有机氟和有机硅材料以其优异的性能被广泛地应用于汽车、航天、电子、机械、建筑、装饰装潢、医药、生化、纺织、食品等工业领域。但随着工业技术的不断发展, 有机氟材料逐渐暴露出耐低温性差的缺点, 有机硅材料存在耐化学介质差等缺陷。含氟硅聚合物作为一种新型材料, 有机结合了有机硅与有机氟化合物的优点, 成为材料领域的一个新的热点。20 世纪 50 年代初, Dow Corning 公司巧妙地将有机氟材料与有机硅材料优势互补, 开发了氟硅系列产品^[5]。氟硅聚合物大多是以 Si-O 为主链, 氟烷基为侧链的含氟聚硅氧烷, 由于主链是有机硅结构, 它在保持有机硅材料耐热性、耐寒性的同时, 兼具耐候耐老化、耐溶剂和油等优异性能和具有更低的表面能性能, 可广泛应用于航天、航空、汽车、电子、纺织、机械及建筑等领域中^[6]。本文主要介绍含氟硅聚合物的合成及应用。

1 含氟硅聚合物的合成^[7~11]

目前合成氟硅聚合物的常用含氟单体主要有(甲基)丙烯酸氟烷基酯类、氟烷基乙烯基醚类和氟烯烃等单体。含硅化合物主要有含硅烷基丙烯酸酯类、乙烯基硅烷类、环硅氧烷类等单体; 聚烷基氢硅氧烷聚合物或大分子。合成含氟硅聚合物的思路一般是: (1) 分别选择合适的含氟单体、含硅单体和其它丙烯酸酯类或其它乙烯类单体共聚; (2) 含氟单体与聚烷基氢硅氧烷聚合物或大分子聚合; (3) 含氟硅单体均聚; (4) 含氟硅单体与其它硅氧烷或丙烯酸酯类共聚。上述思路大部分通过自由基聚合, 采用乳液聚合、溶液聚合、本体聚合等传统聚合方法实施, 可以达到引入碳氟键(C-F) 不多却具较好性能的目的。所用引发剂大多数是水溶性引发剂, 如过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、过硫酸钾 $(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 、过硫酸钠 $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 和过硫酸钠-亚硫酸氢钠 $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3)$; 也可用油溶性引发剂, 如偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化二苯甲酰(BPO); 或用偶氮大分子作为引发剂。除自由基聚合以外, 也可通过氢化硅烷化反应来制备含氟硅聚合物, 即由 SiH 加到不饱和双键上得到。

1.1 乳液聚合

乳液聚合法是制备氟硅聚合物乳液的常见方法。Yamaguchi 及 Robert 等^[12,13]将含氟烷基丙烯酸酯 $(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{F})$ 、含硅烷基甲基丙烯酸酯 $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}(\text{Et})_3)$ 、甲基丙烯酸酯(甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸羟乙酯)等, 通过乳液共聚合制得了防水、防油性能优异的含

基金项目:武汉市科技攻关基金;

作者简介:易昌凤(1964-), 女, 副教授, 现主要从事乳液聚合、分散聚合、功能高分子等领域的研究工作。

* 通讯联系人。

氟硅共聚物乳液。平栗泽一等^[14]采用乙烯基硅烷、氟烯烃、乙烯基醚共聚, 所得聚合物平均相对分子量为 16000, 产品用二丁基二月桂酸锡催化固化成膜, 涂膜耐候性、耐药品性、耐溶剂性、疏水性、耐热性、低摩擦性、透明性、附着性等性能优良。徐芸莉等^[15]以八甲基环四硅氧烷(D₄)、乙烯基双封头剂、三氟丙基环三硅氧烷合成氟硅预聚体; 以有机硅改性聚乙烯醇类乳化剂, 与聚氧乙烯基醚类非离子乳化剂和烷基苯基磺酸盐类阴离子型乳化剂配成复合乳化剂; 将预聚体作为丙烯酸酯的改性单体, 从而研制出具有良好性价比的新型聚合物乳液。李忠铭等^[16, 17]用 D₄、乙烯基环四硅氧烷、三氟乙烯丙烯酸酯共同作为苯丙乳液的改性单体, 所制备的乳液性能良好。房俊卓等^[18]报道了用乙烯三乙氧基硅烷和甲基丙烯酸氟烷基酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸等单体在引发剂(NH₄)₂S₂O₈ 引发下, 通过乳液聚合制得氟硅聚合物乳液。试验结果表明, 氟硅改性丙烯酸酯乳液既有优异的憎水性, 又保持了很好的附着力, 可作防污性好的外墙涂料。

1.2 溶液聚合

Kim 等^[19]在有链转移剂 CH₃(CH₂)₁₁SH (DT)的条件下, 于甲基乙基酮 (MEK) 溶剂中, 将全氟烷基丙烯酸酯(FA)分别与含硅单体 CH₂=CHSi(OCH₃)₃ (VTMS)、CH₂=CHSi(OCH₃)₃ (VTES)、CH₂=C(CH₃)CO₂(CH₂)₃Si(OSi(CH₃)₃)₃ (SiMA)共聚制得无规共聚物, 并比较了它们的分子量和表面自由能(表 1)。可能由于 PFA-*r*-PSiMA(结构见图 1(a))的含硅侧链比 PFA-*r*-PVTMS 和 PFA-*r*-PVTES 的要长, 因而 PFA-*r*-PSiMA 的表面自由能最低, 疏水性最好。说明单体的选择非常重要。

表 1 氟硅聚合物的表面自由能
Table 1 Surface Free Energies of Fluorosilicone Copolymers

氟硅共聚物	分子量		接触角 (degree)		表面自由能 (N/m ²)
	M _n	M _w	H ₂ O	CH ₂ I ₂	
PFA- <i>r</i> -PSiMA	5,320	10,179	117.9	99.6	0.895
PFA- <i>r</i> -PVTMS	8,699	18,470	117.2	96.7	0.998
PFA- <i>r</i> -PVTES	6,728	9,497	117.0	87.7	1.379

Kim 等^[20]还以 FA 与 SiMA 为基本原料制备了嵌段共聚物。首先将 FA 与 HOCH₂CH₂SH (MT)在引发剂 AIBN 作用下制备端羟基的大分子 PFAM, 然后与合成的大分子引发剂偶氮化物 ClCO(CH₂)₂C(CH₃)(CN)N=N(CN)(CH₃)C(CH₂)₂COCl (ACPC) 发生缩合反应生成 PFAMI, 最后在溶剂 (CH₃CO₂)₂Sn((CH₂)₃CH₃)₂ (DBTDA)中与 SiMA 共聚生成嵌段共聚物(PFA-*b*-PSiMA) (结构见图 1(b)), 分子量为 5000~6300(M_w), 聚合分散性为 1.13~1.20。此外, Kim 等^[10]以 FA, SiMA 和 TG(HSCH₂CH(OH)CH₂OH)在溶剂 MEK 中聚合制备二羟基大分子, 然后再与二异氰酸盐 TDI 在一定条件下聚合生成接枝共聚物(PFA-*g*-PSiMA) (结构见图 1(c))。且将所制备的三种共聚物分别作为添加剂对 PVC 改性, 能显著降低其表面自由能。周晓东等^[21]在溶剂甲基异丁基甲酮存在的条件下, 将含全氟基团的氟碳单体与(甲基)丙烯酸酯类单体在引发剂 AIBN 引发下进行自由基共聚制得氟碳树脂。当氟碳单体质量分数较低(5%), 加入质量分数为 2%~8%的甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570), 制得有机硅改性氟碳树脂共聚物, 具有硬度高、耐水、耐碱、耐溶剂、表面自洁及耐沾污等优良性能, 而且降低了成本, 为工业化生产和制备有机硅改性氟碳涂料创造了条件。颜立成等^[22]以八甲基环四硅氧烷(D₄)、三氟丙基-甲基环三硅氧烷(D₃F)、乙烯基-甲基环四硅氧烷(D₄^{CH=CH₂})为原料开环共聚制备了含氟有机硅, 然后与丙烯酸酯类单体在引发剂 BPO 引发下用溶液聚合的方法制备氟改性有机硅丙烯酸酯溶液。

(a) 无规共聚物(Radom copolymer)

Rf Rs
(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn
CH₃(CH₂)₁₁S(CH₂ C HCH₂ C CH₃)_nH

(b) 嵌段共聚物(Block copolymer)

氟硅涂料具有优异的性能,同时抗紫外线和抗静电吸尘性优良;并具极高附着力,无泛黄褪色现象;常温固化,施工方便;且不含异氰酸酯类有害物质,对人体不造成伤害^[27]。王升等^[28]以(甲基)丙烯酸含氟酯、含烯基硅烷烷基的化合物及烯类单体共聚,所得乳液研制成水性涂料。这种含氟硅共聚物的水性涂料对各种基材有优异的粘结力,其涂膜具有优异的耐酸、耐碱和耐久性。王存孝等^[29]将含氟醇与(甲基)丙烯酰氯或(甲基)丙烯酸酐反应得氟烷基(甲基)丙烯酸酯。然后将其以添加量为1%~3%和添加量为2%~8%的含烯基或含烷氧基硅烷,与烯类单体进行共聚,制备的涂料发挥了含氟丙烯酸共聚物和含硅丙烯酸共聚物涂料的优点,具有高耐污性、耐候性、耐水性、耐碱性,是机械性能优良、光泽性优良的单组分常温固化涂料。

用硅树脂或氟树脂作脱模剂或疏水剂时,对基团的附着力一般较差;而使用氟硅聚合物,则可有效改善其对各种基材的粘接性。卿凤翎等^[30]以含硅氢键的聚硅氧烷大分子与含氟烯烃聚合得到含氟硅共聚物,该方法具有反应条件温和、流程短、工艺简单,并且聚合物中含氟量可控等优点。可广泛用作纺织品、纸张、金属、玻璃、塑料、橡胶、陶瓷等表面的防水防油处理,以及塑料、橡胶的脱膜剂。

氟硅聚合物用作织物、皮革、纸张的整理剂,除防水防油外,还具有拒油拒溶剂性。一般来说,含8~10个全氟碳原子的烷基链才能达到最大的防水防油效果。对于碳原子数目相同的含氟有机硅聚合物,直链聚合物的防水防油性比支链聚合物更有效。三氟丙基硅油是最早用作织物、皮革、纸张整理剂的含氟有机硅化合物。之后陆续开发出一系列长链的含氟烷基硅油、含氟醚烷基硅油等^[31]。Franez等^[32]用烯丙基硅氧烷与含氟硫醇在引发剂AIBN存在下,于温度100~105℃反应得到的产物作为棉织物的防水防油整理剂,整理后的织物经干洗、湿洗后,仍具有良好的防水防油效果。曾毓华等^[33]在研究织物的防水防油整理剂时,将含氟丙烯酸酯与含硅的丙烯酸酯共聚,获得既有拒水拒油功能,又具有良好柔软性的织物整理剂。

用作润滑剂的含氟硅烷或聚合物,可在基材的表面上通过化学吸附形成外层化学组成为 $-\text{CF}_3$ 、具有很高疏水疏油性的分子组装膜,并能大大降低基片的摩擦系数,使其在低负荷下具有良好的耐磨性^[34]。三氟丙基硅油用作润滑脂基础油时,可显著改善钢与钢的边界之间的润滑性^[35]。含氟硅聚合物亦能用于高温高压环境、运转时间又相当长的机械。对于钟表工业和微机械工业,由于这类化合物的表面自由能低达(0.02N/m),可降低表面摩擦系数,同样可用作高级润滑剂。

3 结束语

含氟硅聚合物具有优异的耐高低温性、耐候性、耐腐蚀性、化学稳定性、防水防油性,其应用已越来越受到人们的关注,应用领域也在不断扩大。国外在氟硅聚合物的合成、应用方面作了大量的工作,取得了长足的进步;而我国必须在现有的产品和所掌握的相关技术的基础上,借鉴国外经验,加强研究,在研究生产和应用上有所突破。

参考文献:

- [1] Matsumoto H. Fluorine Resin Coating. 1989, 37(7):55~59.
- [2] 阚成友,孔祥正,袁青,等. 高分子材料科学与工程, 2000, 4:1~4.
- [3] 王国建. 化学建材, 2000, 6:31~35.
- [4] 米普科. 涂料工业, 2002, 7:21~22.
- [5] 袁利兵,刘海梁. 有机氟工业, 2002, 2:31.
- [6] <http://www.capumit.org.cn>.
- [7] Liu F P, Gardner D J, Wolcott M P. Langmuir, 1995, 11:2674.
- [8] Uragami T, Doi T, Miyata T. Int J Adhes Adhes, 1999, 19:405~409.
- [9] 应圣康,张兆斌. CN 1,220,276, 1999.
- [10] Kim D K, Lee S B, Doh K S, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 74:2029~2038.
- [11] Reddy V S, Lancelotti B D, Cassidy P E, et al. Polymer, 1997, 38(1):703~706.
- [12] Yamaguchi K, Kinoshita H, Kobayashi N. JP 0,724,746,126, 1995.
- [13] Robert A H. USP 544,201,115, 1994.

- [14] 平栗泽一, 等. JP 3,212,464, 1991.
- [15] 徐芸莉, 倪勇. 新型建筑材料, 2003, 9:6~9.
- [16] 李忠铭, 陈卫航, 杜金萍. 郑州大学学报, 2004, 25(2):16~19.
- [17] 4 李忠铭, 万昆, 郑琦. 材料保护, 2004, 37(9):7~9.
- [18] 房俊卓, 徐崇福. 第五届氟树脂及氟涂料技术研讨会论文集, 2004, 75.
- [19] Kim D K, Lee S B, Doh K S. J Colloid Interface Sci, 1998, 05:417~422.
- [20] Kim D K, Lee S B. J Colloid Interface Sci, 2002, 247:490~493.
- [21] 周晓东, 孙道兴. 合成树脂及塑料, 2004, 3(21):69~72.
- [22] 颜立成, 来国桥, 鲍利华. 杭州师范学院学报(自然科学版), 2002, 2:39~43.
- [23] Kim D K, Lee S B, Doh K S, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 74:1917~1926.
- [24] Tsibouklis J, Stone M, Thorpe A A, et al. Int J Adhes Adhes, 2000, 20:91~96.
- [25] Furukawa Y, Yoneda T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41:2704~2714.
- [26] Fujiwara H, Narita T, Hamana H. J Fluorine Chem, 2004, 125:1279~1285.
- [27] 吴真洁, 徐国瑞. 辽宁化工, 2003, 32(2):75.
- [28] 王升, 王宝龙, 王存孝. CN 465,602, 2004.
- [29] 王存孝, 王升, 王宝龙. CN 1,432,613, 2003.
- [30] 卿凤翎, 韦昌青. CN 1,405,209, 2003.
- [31] 刘新烁, 张招贵, 黄婷, 等. 有机硅材料, 2003, 6(17):26~29.
- [32] 曾毓华. 氟碳表面活性剂. 北京:化学工业出版社, 2001, 45.
- [33] Franez M. EP 380,972, 1990.
- [34] 谷国团, 张志军, 党鸿辛. 摩擦学学报, 2002, 3:170.
- [35] 幸松民, 王一路. 有机硅合成工艺及产品应用. 北京:化学工业出版社, 2000, 445.

Preparation and Application of Fluorosilicone Polymer

YI Chang-feng, GUO Jun-ping, GAO-Qing, XU Zu-shun

(College of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Fluorosilicone polymer has many excellent properties, such as high and low temperature-resistant, climate-resistant, corrosion-resistant, water-and-oil-resistant, and chemical stability. Therefore, it attracts increasing attention from many scientists in recent years. In this paper, the preparation and application of the fluorosilicone polymer are introduced.

Key words: Fluorosilicone polymer; Fluorine-containing polymer; Silicon-containing polymer; Preparation

(上接第 76 页)

Progress in Studies of the Crystallization Behaviors of the Crystal Polymer in Two Components Blend

GONG ChangHua, SUN Hui, SHENG Jing

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: For the blends systems with two components including crystal polymer, the crystallization behaviors of the crystal polymer will be influenced by other component, the structure and properties of the materials will be changed finally. During improving the properties of the polymer blends including crystal polymer, the influence of blends on the crystallization behaviors, such as the crystallization rate, crystalline style and crystalline size, are reviewed in present article.

Key words: Blends; Crystal; Crystallization behaviors