

耐沾污氟硅树脂的研究

Research on Antisoiling Fluoro-

郭希刚¹, 张景海¹, 李峰

(1. 济南华临化工有限公司, 济南 250033; 2. 济南

摘要: 用四氟乙烯、乙烯基硅氧烷为单体进行多元共聚生产室温固化四氟乙烯系氟硅树脂, 其表面具有超高拒水、拒油和不沾污性, 该涂膜水接触角较高, 可用于不粘性和自洁性涂料的生产。

关键词: 乙烯基硅氧烷低聚物; 四氟乙烯; 溶液聚合

0 引言

在日常生活中, 商业广告随处可见, 但充斥于其中的不法黑色广告已经成为社会的一大公害, 黑色广告随处可见, 它正在污染着人们的视觉。全国各地都饱受着黑色广告的困扰, 与创建“和谐”社会的愿望不符。各地有关人士围绕“野、黑广告”的污染治理问题召开专题会, 环卫城管、居委物业, 动用了大量的人力物力财力, 对黑色广告粘贴物进行不断的清理粉刷, 可是收效甚微。为彻底解决此类问题, 国内不少科技人员展开研究, 其中氟硅涂料具有较好的开发前景。

氟树脂有许多独特的优良性能, 低的表面能, 高的热稳定性和化学稳定性, 是迄今发现的耐候性最好的户外用涂料, 耐用年数在 20 a 以上(一般的高装饰性、高耐候性的丙烯酸聚氨酯涂料、丙烯酸有机硅涂料, 耐用年数一般为 5~10 a, 有机硅聚酯涂料最高也只有 10~15 a)。

有机硅树脂以 Si—O 键为主链, 其独特的结构, 兼备了无机材料与有机材料的性能, 具有表面张力低、粘温系数小、压缩性高、气体渗透性高等基本性质, 并具有耐高低温、抗氧化稳定性、难燃、耐腐蚀、无毒无味以及生理惰性优异特性, 广泛应用于航空航天、电子电气、建筑、运输、纺织、食品、轻工、医疗等行业, 其中有机硅主要应用于密封、粘合、润滑、涂层、表面活性、脱模、消泡、抑泡、防水、防潮、惰性填充等, 是治理城市野广告的良好选择。但有机硅树脂的成膜性能较差, 固化温度较高, 对底材的附着力

较差, 相比有机氟高聚物。而氟树脂的耐热性能、耐低温性能及疏水性尚不及有机硅高聚物。将氟和硅有机地结合在同一树脂中, 发挥各自的长处, 开发出综合性能优异的新材料, 能广泛用于治理“野广告”等领域, 成为材料领域新的热点课题。

1 实验部分

1.1 主要试验仪器和设备

四氟乙烯单体槽、冷凝器、模式泵 1 套; 2 L 不锈钢高压反应釜, 1 台; 1 L 不锈钢高压反应釜, 1 台; 烘箱, 1 台; 化学分析仪器若干; 称量仪器。

1.2 主要研究内容

(1) 乙烯基硅氧烷单体的筛选试验

试验方案:

将功能单体环己基乙烯基醚(A)、羟丁基乙烯基醚(C)、十一烯酸(M)、乙烯基硅氧烷单体、溶剂乙酸丁酯(S)和引发剂(I)加入到 2 L 压力釜中, 搅拌均匀后用模式泵加入四氟乙烯(F)单体, 升温至(72±2) °C, 反应 10~14 h 至压力釜压力不再降低; 降温至室温, 过滤出料。

为考察不同种类的乙烯基硅氧烷单体对合成氟硅树脂的影响, 按氟碳树脂合成配方为基本配方(表 1), 组成固定配方液(FC)。

表 1 基本配方 单位: g

环己基乙烯基醚 A	羟丁基乙烯基醚 C	十一烯酸 M	溶剂 S
145	25	10	300

根据配方中 A+C+M+F₀ 单体总量 10% 左右确定乙烯基硅氧烷单体用量(根据分子量不同略有不同), 按试验方案进行筛选试验。实验结果见表 2。

结论: 通过筛选对比试验结果得出直链型乙烯基硅氧烷低聚体较支链型和羟基乙烯基硅氧烷低聚体及乙烯基三乙氧基硅烷更适合作为氟硅树脂合成单体材料。乙烯基三乙氧基硅烷合成的氟硅树脂具有自交联性, 当硅烷单体的着力及不粘性均不如用异氰酸酯交联剂树脂涂层; 用量超

表2 筛选试验结果

项目	No08-09	No12-4	No08-07	No11-2	No03-09
反应釜/L	2	2	2	1	1
(A+C+M+F ₂)/g	380	380	380	190	190
乙烯基硅单体	38(Si-A310)	38(Si-V)	438(Si-A2500)	20(Si-A1080)	21(A-151)
溶剂 s/g	300	300	300	150	150
F ₂ /g	200	200	200		
I/g	6	6	6		
固含量/%	49.39	53.66	47.51		
氟含量/%	33.26	29.20	27.54		
附着力/级	1	1	1		
耐冲击/kg·cm	50	50	40		
不粘性	优	良	优		
贮存期					

注: Si-A310: 直链型乙烯基硅氧烷低聚体; Si-A2500: 直链型乙烯基硅氧烷低聚体; Si-A1080: 支链型乙烯基硅氧烷低聚体; Si-V: 羟基乙烯基硅氧烷低聚体; A-151: 乙烯基三乙氧基硅烷; 固含量、氟含量测定参见企标(Q/0100JHL003—2009 四氯乙烯系氟硅树脂), 附着力、耐冲击、不粘性试验采用马口铁试板上喷涂 2 遍加有异氰酸酯交联剂的氟硅树脂稀释液, 80 °C 烘干 30 min。

过 10% 合成的树脂贮存期较短而无应用意义。

选用直链型乙烯基硅氧烷低聚体 Si-A310 进行四种不

(2) 氟硅树脂合成试验中乙烯基硅氧烷低聚体用量的同硅含量(5%、10%、15%、29%)的对比试验, 结果如表 3。确定

表3 直链型乙烯基硅氧烷低聚体用量的对比

项目	No12-1	No12-2	No12-3	No12-4
反应釜/L	2	2	2	2
(A+C+M+F ₂)/g	660	660	662	660
乙烯基硅单体/g	35(Si-A310)	70(Si-A310)	100(Si-A310)	180
溶剂 s/g	500	500	500	500
F ₂ /g	350	350	350	350
引发剂/g	6	5.2	5.5	6
固含量/%	49.97	50.37	50.06	51.3
氟含量/%	26.62	25.77	23.26	25.8
附着力/级	1	1	1	1
耐冲击/kg·cm	50	50	40	50
不粘性	优	优	良	良
黏度	适中	大	大	适中

结论: 使用直链型乙烯基硅氧烷低聚体的用量为总体量的 10%~15% 合成的氟硅树脂具有综合性能优异的树脂产品。

明显新增加 Si—O—Si 在 804 cm⁻¹ 处特征吸收峰, Si—CH₃ 在 1261 cm⁻¹ 处的峰, 1000~1100 cm⁻¹ 区域 Si—O 和 Si—C 在此区域都有吸收。

(3) 树脂涂膜的红外谱图测试

氟碳树脂的红外图谱见图 1。氟硅树脂的红外图谱见图 2。

(4) 氟硅树脂涂层耐酸碱及不粘性试验

以本公司生产的氟硅树脂和氟碳树脂在同样条件下进行对比试验, 结果见表 4。

由氟硅树脂的红外谱图中可见较氟碳树脂红外谱图

表4 氟硅树脂与氟碳树脂性能对比

性能	氟硅树脂	氟碳树脂
耐碱性, 10% NaOH 浸泡 7 d	无起泡、粉化和明显变色	无起泡、粉化和明显变色
耐酸性, 10% H ₂ SO ₄ 浸泡 7 d	无起泡、粉化和明显变色	无起泡、粉化和明显变色
耐墨汁沾污性	不粘附, 或极易清洗, 不留墨迹	较氟硅树脂差
耐不干胶性	不粘附, 或极易清除, 不留痕迹	较氟硅树脂差

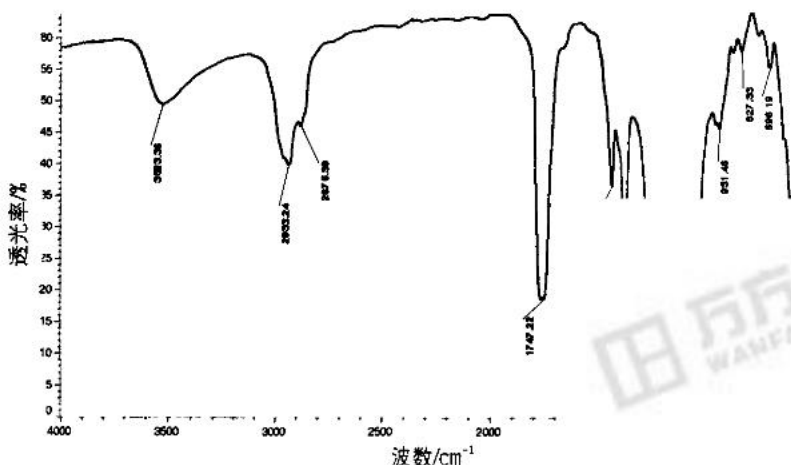


图1 氟碳树脂的红外图谱

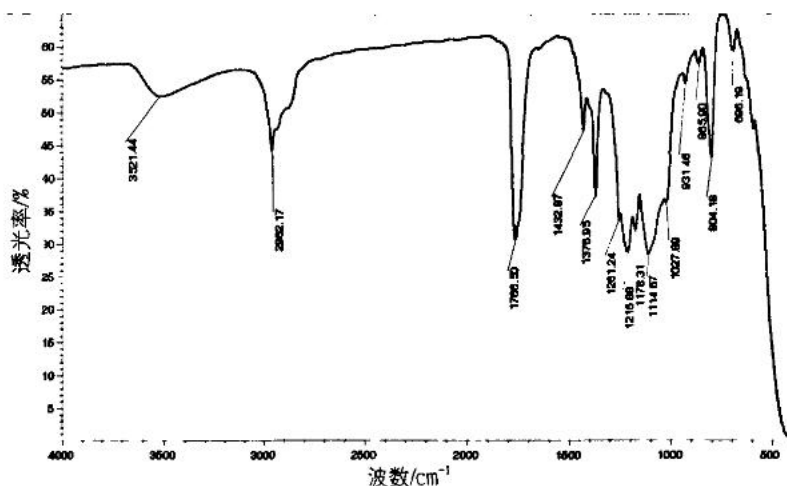


图2 氟硅树脂的红外图谱

(5) 制得涂膜的表面接触角测试

分别使用本氟硅树脂、本公司产四氟树脂、某公司产羟基丙烯酸树脂和缩二脲固化剂固化制得涂膜，各涂膜测得和水的接触角见表5。

表5 水接触角测试值			单位: (°)
氟硅涂膜	四氟涂膜	丙烯酸涂膜	
112	104	86	

从接触角测试结果可以看出本氟硅树脂所得涂膜的接触角明显大于四氟涂膜和丙烯酸涂膜，从而进一步证明本氟硅树脂涂膜具有优异的耐粘污性能。

(6) 氟硅树脂与氟碳树脂及有机硅树脂的相容性试验

氟硅树脂与氟碳树脂互溶性好，澄清透明，长时间放置不分层；氟硅树脂与有机硅树脂互溶，澄清透明，长时间放置不分层；氟碳树脂与有机硅树脂混溶，长时间放置分层。

3 结语

实验合成了含有功能性有机硅官能团的四氟乙烯系氟硅树脂，该树脂与氟树脂和硅树脂有很好的互溶性；氟硅树脂成膜后表面能低、自洁性强、摩擦系数低并保持了优良的附着力，具有卓越的耐候性、耐高低温性、防水性和防油性，为涂料工业、脱模剂和织物皮革纸张的整理提供了一种新的选择。

该氟硅树脂及改性有机硅树脂制品以其优异的热氧化稳定性、电绝缘性能、耐候性、防水、防盐雾、防霉菌、生物相容性等特性，广泛应用于国防军工、电气工业、皮革工业、轻工产品、橡胶塑料、食品卫生等行业，发挥着不可替代的作用。随着耐高温材料需求的不断提高，氟硅聚合物作为一类特色突出的材料，可以和有机树脂、无机材料进行改性和匹配，在高新技术产业和尖端领域应用前景十分广阔。

(下转第23页)

24 h, 然后脱模, 脱模以后继续在标准试验条件下养护(144 ± 4) h 后进行物理力学性能试验。

产品检验分为出厂检验和型式检验。出厂检验项目包括外观、固体含量、凝胶时间、表干时间、拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度、不透水性; 型式检验项目包括上述技术要求, 型式检验在新产品投产或产品定型鉴定时检验, 而正常生产情况下, 每年进行 1 次, 其中人工气候老化每 2 年进行 1 次, 此外在原材料、工艺等发生较大变化可能影响产品质量时、出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时以及产品停产 6 个月以上复产时都应进行型

式检验。检验时以同一类型 15 t 为一批, 不足 15 t 时也作为一批。

3 结语

聚氨酯涂料作为环保型高性能涂料产品具有非常广阔的市场, 随着人们生活水平的提高, 聚氨酯涂料的生产、应用及聚氨酯防水涂料市场



(上接第 9 页)

超过 100 家。而根据中国电力企业联合会的统计数 2009 年我国风电装机容量为 1 613 万 kW, 这意味着要完成国家发改委和能源局 2020 年装机规模 1~1.5 亿 kW 的目标, 未来 10 年间, 中国风机市场每年的增长空间均在 1 000 万 kW 以上, 同时风电装备出口也已逐步成为风电行业新的增长点之一。

定而广阔的市场空间。预计 2020 年前, 我国风电保护涂料的年均需求量将超过 1 万 t, 其中塔架防腐涂料需求超过 8 000 t/a, 叶片涂料需求超过 2 000 t/a。2010 年, 我国将推出《新能源产业振兴规划》, 这必然进一步推动风电装备产业的发展, 而我国风电涂料产业也将借此迎来新的发展机遇。

巨大的风电市场无疑为风电保护涂料开辟了一个稳



(上接第 14 页)

制成。该涂料环保、无污染。在户内 10 a 以上不会生锈, 配合中间漆和面漆后, 户外 15 a 以上不会生锈。

的发展和生产生活的需要, 该类涂料将在各个领域得到广泛的应用。

水性带锈涂料如 B06—8912, 常温干燥速度快, 粘接力强, 不使用有机溶剂, 无毒, 不燃, 能和多种面漆配用。

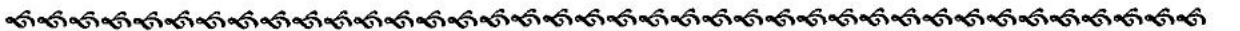
参考文献

6 结语

我国水性带锈涂料的发展一直很缓慢, 现有产品的缺点是大多数有效的锈转化剂和锈稳定剂如单宁酸和磷化液配制的锈转化剂、三聚磷酸铝颜料多为酸性, 很容易使胶乳体系不稳定, 限制了水性防锈涂料的发展。日本和美国在这方面的发展迅速, 产品更新快, 品种繁多且高效。

- [1] 杨振波, 李运德, 师华. 低表面处理涂料技术现状及发展趋势[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(1): 61-63.
- [2] 李伟华, 田惠文, 宗成中, 侯保荣, 等. 低表面处理涂料的配方设计和研究进展[J]. 涂料工业, 2008, 38(2): 50-53.
- [3] 刘会元, 王振荣. 带锈涂料及其技术的进展[J]. 涂料技术, 1990(3): 5-13.
- [4] 王家栋, 吴贤官. 带锈涂料应用评述[J]. 上海化工, 1993(3): 22-24.
- [5] 胡文阁, 彭冰. 带锈涂料的应用及发展前景[J]. 涂料工业, 2001, 31(8): 34-37.

总之, 水性带锈涂料环保、节约能源、改善了施工环境, 具有很高的实用价值, 市场前景广阔。随着科学技术



(上接第 17 页)

参考文献

- [1] 陆春华, 张秋平, 闵磊, 等. 碳纳米管/氟碳树脂符合材料的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2009, 39(7): 21-24.
- [2] 陈士昆, 徐博. 纳米氮化硅复合树脂的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(11): 1-3.
- [3] 李因文, 沈敏敏, 黄活阳, 等. 聚甲基苯基硅氧烷改性环氧

- 树脂的合成与应用[J]. 涂料工业, 2008, 38(11): 8-11.
- [4] 李运德, 左禹, 徐永祥, 等. 提高 FEVE 氟碳涂料常温固化层耐粘性方法的比较[J]. 材料保护, 2009, 42(4): 5-6.
- [5] 郭希刚, 张景海, 张书香, 等. 常温固化型四氟乙烯系氟碳涂料树脂及其制备方法: 中国, 200810138508.2[P]. 2009-01-09.

耐沾污氟硅树脂的研究

作者: 郭希刚, 张景海, 李峰
作者单位: 郭希刚,张景海(济南华临化工有限公司,济南,250033), 李峰(济南化工研究所,济南,250011)
刊名: 涂料技术与文摘
英文刊名: COATINGS TECHNOLOGY & ABSTRACTS
年,卷(期): 2010, 31(3)
被引用次数: 0次

参考文献(5条)

1. 陆春华,张秋平,闵磊,等. 碳纳米管/氟碳树脂符合材料的制备及性能研究[J]. 涂料工业,2009,39(7):21-24.
2. 陈士昆,徐博. 纳米氮化硅复合树脂的制备及性能研究[J]. 涂料工业,2008,38(11):1-3.
3. 李因文,沈敏敏,黄活阳,等. 聚甲基苯基硅氧烷改性环氧树脂的合成与应用[J]. 涂料工业,2008,38(11):8-11.
4. 李运德,左禹,徐永祥,等. 提高FEVE氟碳涂料常温固化层耐粘污性方法的比较[J]. 材料保护,2009,42(4):5-6.
5. 郭希刚,张景海,张书香,等. 常温固化型四氟乙烯系氟碳涂料树脂及其制备方法:中国,200810138508.2[P]. 2009-01-09.

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_tljsywz201003006.aspx

授权使用: 乐金电子(天津)电器有限公司(lejindianzi), 授权号: 05e7ce0e-cd2a-47c7-befc-9e3900b829db

下载时间: 2010年11月25日