

有机硅改性三氟氯乙烯氟树脂乳液的研究

李盛鹏¹ 蔡宗鹏¹ 刘观日² 房鑫¹ 刘长志² 王智¹ 王会平²
范书群² 侯传金¹ 刘彦军^{1*}

(1.大连工业大学轻工与化学工程学院,大连 116034;2.北京宇航系统工程研究所,北京 100076)

摘 要 以乙烯基三乙氧基硅烷(ETOS)、三氟氯乙烯(CTFE)、十一烯酸(UA)、羟丁基乙烯基醚(HBVE)、丁基乙烯基醚(BVE)、环己基乙烯基醚(CHVE)为原料,通过溶液聚合后乳化的方法制备了高性能可常温固化的有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液。研究了单体、乳化剂对有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液性能的影响,对有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液膜的硬度、附着力、冲击强度以及耐沸水煮性进行分析,并对其进行了 FT-IR、DSC、TGA 和 SEM 表征。结果表明,有机硅改性 CTFE 氟树脂中 BVE 和 CHVE 摩尔比为 1:1、ETOS 用量为 5%(wt,质量分数)时,乳化后有机硅改性 CTFE 氟树脂拥有良好的性能,成膜后硬度为 2H、附着力为 0 级、冲击强度高于 50kg·cm,耐沸水煮性良好,玻璃化转变温度为 28.66℃。

关键词 有机硅改性,三氟氯乙烯,氟树脂,乳化

Study on silicone modified CTFE fluoro-resin emulsion

Li Shengpeng¹ Cai Zongpeng¹ Liu Guanri² Fang Xin¹ Liu Changzhi² Wang Zhi¹
Wang Huiping² Fan Shuqun² Hou Chuanjin¹ Liu Yanjun¹

(1.College of Light Industry and Chemical Engineering,Dalian Polytechnic University,
Dalian 116034;2.Beijing Institute of Aerospace Systems Engineering,Beijing 100076)

Abstract A high performance and ambient-curable silicone modified CTFE fluoro-resin emulsion was prepared by emulsification after solution polymerization method using vinyl triethoxysilane (ETOS), chlorotrifluoroethylene (CTFE), undecylenic acid (UA), hydroxybutyl vinyl ether (HBVE), *n*-butyl vinyl ether (BVE) and cyclohexyl vinyl ether (CHVE) as raw materials. The effects of monomer and emulsifier on the properties of emulsion were studied. The hardness, adhesion, impact strength and boiling resistance of fluoro-resin emulsion film were analyzed, and the emulsion film was analyzed by FT-IR, DSC, TGA and SEM. Results showed that the resin with better performance can be achieved under the following conditions: 1:1 the molar ratio of BVE to CHVE and 5% (wt, quality score, the same below) mass fraction of ETOS. After curing, the emulsion coating had 2H hardness, 0 level adhesion, more than 50kg·cm impact strength, high boiling resistance ability, and the glass transition temperature was 28.66℃.

Key words silicone modification, chlorotrifluoroethylene, fluoro-resin, emulsification

氟树脂具有耐候性、耐久性、拒水拒油性、耐化学药品性、防腐蚀性、非粘附性、耐污染性等优良特征^[1-3],在耐候性建筑涂料、防腐蚀及重防腐蚀涂料和功能涂料等领域有着广泛的应用前景^[4-7]。但氟树脂的耐热性和耐低温性较差,因此,对氟树脂进行改性成为研究重点^[8-11]。有机硅既有无机物二氧化硅的化学稳定性和生理惰性等优点,又有有机基团柔韧性好等典型特点,所以采用有机硅改性的氟树脂可有效提高热稳定性和化学稳定性^[12-13]。氟硅改性材料兼具有机氟和有机硅的优异特性^[14-15],又弥

补了有机氟耐高低温性差和有机硅成膜性差、对基材附着力差的缺点^[16-17],受到越来越多专家学者的关注。本研究以乙烯基三乙氧基硅烷(ETOS)、三氟氯乙烯(CTFE)与醚类单体共聚,制备了有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液,并对其性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:CTFE(工业级),大连大特气体有限公司;ETOS(工业级),江汉精细化工有限公司;十一

基金项目:国家自然科学基金项目(21403022);辽宁省高等学校基本科研项目(2017J027)

作者简介:李盛鹏(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为功能高分子精细化学品的合成与应用。

联系人:刘彦军(1965-),男,教授。

烯酸(UA,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;羟丁基乙烯基醚(HBVE,工业级),湖北新景新材料有限公司;丁基乙烯基醚(BVE,工业级),湖北新景新材料有限公司;环己基乙烯基醚(CHVE,工业级),湖北新景新材料有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN,化学纯),国药集团化学试剂有限公司;甲基异丁基酮(MIBK,分析纯),天津市光复精细化工研究所;乙酸丁酯(BAC,分析纯),天津市光复精细化工研究所;十二烷基苯磺酸钠(SDBS,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;O-9(工业级),江苏省海安石油化工厂。

仪器:傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Spectrum Two 型),美国 Perkin Elmer 公司;差热分析仪(DSC,DSC-Q2000 型),美国 TA 公司;热重分析仪(TGA,TGA-Q50 型),美国 TA 公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6460LV 型),日本电子株式会社;冲击试验机(QCJ-120 型),天津市森日达试验设备有限公司。

1.2 有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液的制备

1.2.1 有机硅改性 CTFE 氟树脂的制备

在 500mL 带有搅拌器的不锈钢高压釜中,加入 UA 6g、AIBN 4g、ETOS 7.5g、HBVE 23g、BVE 32g、CHVE 13g、MIBK 79g 和 BAC 79g,氮气置换后通入 CTFE 85g,在 80℃下反应 10h 得有机硅改性 CTFE 氟树脂。

1.2.2 有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液的制备

在 250mL 的三口烧瓶中,加入上述制备的有机硅改性 CTFE 氟树脂 50g,升温到 70~80℃;减压除去溶剂后加入 O-9 和 SDBS,滴加去离子水 34g;高速搅拌 0.5h,得到乳白色泛蓝光的有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液。该有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液固含量为(44±1)%(wt,质量分数,下同),黏度为 180~200mPa·s,氟含量为(20±2)%,羟值为 60±5mgKOH/g,酸值为 10±2mgKOH/g。

2 结果与讨论

2.1 有机硅改性 CTFE 氟树脂 FT-IR 表征

对有机硅改性 CTFE 氟树脂进行了 FT-IR 表征,结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,在 3435.9cm⁻¹处出现了吸收宽峰,这是 O—H 的伸缩振动,说明有机硅改性 CTFE 氟树脂有大量羟基存在,有利于与固化剂固化交联;在 2939.2cm⁻¹和 2875.4cm⁻¹处出现强而尖的吸收峰,为甲基、亚甲基 C—H 伸缩振动峰;在

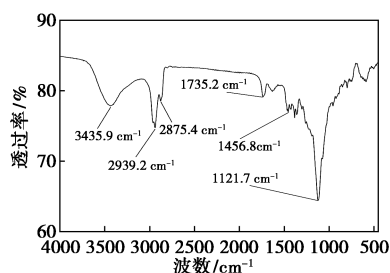


图1 有机硅改性 CTFE 氟树脂 FT-IR 谱图

1735.2cm⁻¹处出现羧基的 C=O 伸缩振动吸收峰;在 1456.8cm⁻¹处出现环己基伸缩振动吸收峰;在 1121.7cm⁻¹处出现明显的 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰,说明有机硅已经以共价键的形式牢牢结合在改性分子中。FT-IR 谱图表明各单体之间发生了聚合反应。

2.2 单体比例对涂膜性能的影响

通过改变聚合反应过程中 CHVE 与 BVE 的摩尔比(CHVE:BVE),制备了一系列有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液,成膜后对膜的性能进行测试,结果如表 1 所示。

表1 单体比例对涂膜性能的影响

CHVE:BVE	硬度/ H	附着力/ 级	抗冲击性/ (kg·cm)	耐沸水煮
1:3	<1	1	40	脱落
1:2	1	0	≥50	无变化
1:1	2	0	≥50	无变化
2:1	3	1	47	少量脱落
2:1	3	2	40	少量脱落

由表 1 可以看出,CHVE:BVE 对有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液膜的性能影响较大。随着 CHVE 用量的增加,乳液成膜后硬度逐渐升高,当 CHVE:BVE=2:1 时,膜的硬度为 3H;再继续增加 CHVE 用量,膜的硬度不再提高。随着 CHVE 用量的增加,乳液成膜后的附着力逐渐升高,当 CHVE:BVE=1:1 时,膜的附着力为 0 级;再继续增加 CHVE 用量时,膜的附着力降低。随着 CHVE 用量的增加,乳液成膜后的冲击强度先逐渐升高,当 CHVE:BVE=1:1 时,乳液成膜后的冲击强度高于 50 kg·cm;再继续增加 CHVE 用量,膜的冲击强度下降。随着 CHVE 用量的增加,乳液成膜后的耐水煮性先逐渐增强,当 CHVE:BVE=1:1 时,膜经水煮后无明显变化;再继续增加 CHVE 用量,膜的耐水煮性减弱。

可见,CHVE 的引入增加了有机硅改性 CTFE

氟树脂乳液的刚性,当 CHVE:BVE 超过 1:1 时,乳液的机械性能开始下降,耐沸水煮性也有所下降。综合考虑,CHVE:BVE=1:1 时,合成的有机硅改性 CTFE 氟树脂乳化后制得的乳液成膜后性能较好,硬度为 2H、附着力为 0 级、冲击强度高于 50kg·cm,耐沸水煮性良好。

2.3 ETOS 含量对涂膜性能的影响

通过改变 ETOS 的含量,制备了一系列有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液,成膜后对膜的性能进行测试,结果如表 2 所示。

表 2 ETOS 含量对涂膜性能的影响

用量/ %	硬度/ H	附着力/ 级	抗冲击性/ (kg·cm)	耐沸水煮
2	1	0	≥50	无变化
5	2	0	≥50	无变化
8	3	1	40	少量脱落

表 3 乳化剂的对比对有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液性能的影响

O-9:SDBS	贮存稳定性	机械稳定性	钙离子稳定性	冻融稳定性
50:50	无硬块、无絮凝,无明显分层	不破乳,无明显絮凝物	有沉淀,有絮凝物	无异常
55:45	无硬块、无絮凝,无明显分层	不破乳,无明显絮凝物	有沉淀,有絮凝物	无异常
60:40	无硬块、无絮凝,无明显分层	不破乳,无明显絮凝物	有沉淀,有絮凝物	无异常
65:35	无硬块、无絮凝,无明显分层	不破乳,无明显絮凝物	48h 无分层,无沉淀,无絮凝	无异常
70:30	明显分层	破乳,有絮凝物	有沉淀,有絮凝物	明显分层

由表 3 可以看出,不同配比的乳化剂对有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液的性能影响较大。当 O-9:SDBS=50:50 时,乳液除钙离子稳定性较差,其他性能均良好;继续增加 O-9 的用量,当 O-9:SDBS=60:40 时,乳液性能无提高;继续增加 O-9 的用量,当 O-9:SDBS=65:35 时,乳液钙离子稳定性明显提高,其他性能依旧良好;继续增加 O-9 的用量,当 O-9:SDBS=70:30 时,乳液性能下降。

阴离子型乳化剂 SDBS 具有较高的乳化能力,SDBS 离子带电,胶粒之间因静电作用互相排斥,乳液具有一定的稳定性,但单独使用,又会因胶乳与胶粒之间的静电斥力,影响乳液的稳定性。所以,SDBS 一般与非离子型乳化剂搭配使用,两种乳化剂在胶粒表面交错吸附,有效地降低了胶粒表面的静电张力,增大了乳化剂在胶粒上的吸附度,提高了乳液的稳定性^[18-19]。实验结果表明,当复合型乳化剂用量为 3%,其中阴离子型乳化剂 SDBS 占复合型乳化剂用量的 35%,非离子型乳化剂 O-9 占复合型乳化剂用量的 65%时,乳化后的有机硅改性氟树脂乳液各项性能均良好。

由表 2 可以看出,不同含量的 ETOS 对有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液膜的性能影响较大,当 ETOS 含量为 2% 时,乳液成膜后性能一般;增加 ETOS 含量到 5% 时,乳液成膜后硬度提高到 2H;再增加 ETOS 含量到 8% 时,乳液成膜后硬度虽提高至 3H,但其他性能均有所下降。结果表明,ETOS 的含量为 5% 时,可以明显地提高有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液成膜后的硬度。

2.4 乳化剂对有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液性能的影响

采用 O-9 和 SDBS 两种乳化剂作为复合型乳化剂,复合型乳化剂总用量为 3%,改变两种乳化剂的质量比例(O-9:SDBS),将有机硅改性 CTFE 氟树脂进行后乳化,研究了该复合型乳化剂的对比对有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液性能的影响。结果如表 3 所示。

2.5 有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液成膜后 SEM 分析

对有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液成膜后进行了 SEM 分析,结果如图 2 所示。

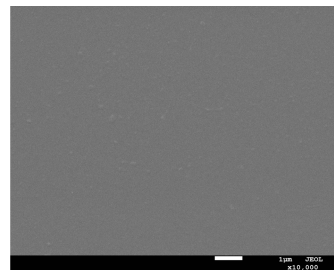


图 2 有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液成膜后 SEM 图

从图 2 可以看出,涂覆在金属板表面的有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液形成了一层光滑、致密、均匀、连续的膜,具有很好的平整性。

2.6 有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液膜 DSC 分析

对有机硅改性 CTFE 氟树脂乳液膜与未改性 CTFE 氟树脂乳液膜进行了 DSC 表征,结果如图 3 所示。

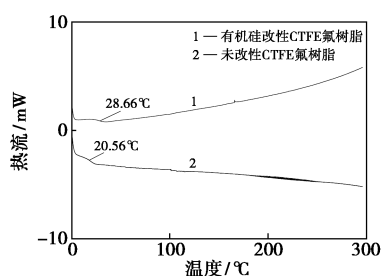


图3 有机硅改性与未改性CTFE氟树脂乳液膜DSC曲线图

由图3可以看出,未改性的CTFE氟树脂乳液膜的玻璃化转变温度为20.56℃,有机硅改性的CTFE氟树脂乳液膜的玻璃化转变温度明显提高,为28.66℃,说明硅氧键对CTFE氟树脂交联作用明显。

2.7 有机硅改性CTFE氟树脂乳液膜TGA分析

对有机硅改性CTFE氟树脂乳液膜进行了TGA分析,结果如图4所示。

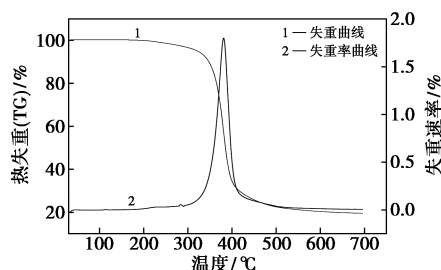


图4 有机硅改性CTFE氟树脂乳液膜TGA曲线图

由图4可以看出,温度从30~311℃时,有机硅改性CTFE氟树脂膜大约失重5%,此时有机硅改性CTFE氟树脂乳液膜并未开始分解,主要是少量溶剂、水的挥发,说明经过有机硅改性的CTFE氟树脂乳液成膜后具有较好的耐高温性。在温度从311~485℃时,有机硅改性CTFE氟树脂乳液膜大约失重77%,主要是C—H和支链上Si—O—Si,以及有机硅改性CTFE树脂骨架的断裂造成的。

3 结论

当CHVE和BVE摩尔比(CHVE:BVE)为1:1、ETOS用量为5%时,乳化后制备的有机硅改性CTFE氟树脂乳液具有良好的贮藏稳定性、机械稳定性、钙离子稳定性以及冻融稳定性。可见,ETOS有效地提高了乳液成膜后的硬度,且其他性能依旧保持良好,具有相当可观的应用前景。研究中存在有机硅改性CTFE氟树脂长期储存易凝固的问题,下一步工作将主要围绕有机硅改性CTFE氟树脂储存

稳定性展开。

参考文献

- [1] 刘长亮,曹亚成,朱东.分散树脂对含氟树脂涂层耐QUV性能的影响[J].涂料工业,2010,40(10):12-14.
- [2] Legras Gaëlle, Gaertner J C. Assessing functional evenness with the FEve index: a word of warning[J]. Ecological Indicators, 2018, 90: 257-260.
- [3] 王梓,樊佑,王滨,等.一种新型多元共聚含氟丙烯酸树脂的制备及性能研究[J].高分子通报,2016(2):72-78.
- [4] 李运德.常温固化FEVE氟碳涂料的应用进展[J].涂料技术与文摘,2013,34(11):7-10.
- [5] 刘海涛.FEVE涂料的研究及其在新能源领域应用进展[J].中国建材科技,2017,26(4):58-60.
- [6] Kim J O, Sim S, Cho E B. Variation of UV resistance and film property based on crosslinking types of FEVE layer coated over PVDF layer[J]. Polymer Korea, 2017, 41(2): 301.
- [7] Li L, Guo X C, Zhou Y Y. The research of chemical resistance for air curing FEVE fluorocarbon coatings[J]. Advanced Materials Research, 2011, 239-242: 944-948.
- [8] Jeong E, Lee B H, Doh S J, et al. Multifunctional surface modification of an aramid fabric via direct fluorination[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2012, 141(141): 69-75.
- [9] 赵媛媛,罗源军,白鲸,等.影响FEVE型常温固化氟涂料防腐性能的多种因素[J].有机氟工业,2014(4):27-31.
- [10] Liu Y Q, Du X L, An Z L. Surface electrical properties of fluorinated epoxy resin and influence of ambient humidity[J]. Materials & Manufacturing Processes, 2015, 30(2): 189-193.
- [11] Damian C M, Vulcan M A, Zaharia A, et al. Advanced studies on synthesis and cure reaction of fluorinated epoxy resin[J]. High Performance Polymers, 2016, 28(10).
- [12] Liu Yaqiang, Li Liqiang. Effects of direct fluorination on surface conductivity of epoxy resin insulators[J]. Surface Review & Letters, 2014, 21(06): 1450084.
- [13] Liu X, Wang Z, Zhao C, et al. Synthesis, characterization and evaluation of a fluorinated resin monomer with low water sorption[J]. J Mech Behav Biomed Mater, 2018, 77: 446-454.
- [14] Liu X, Wang Z, Zhao C, et al. Preparation and characterization of silane-modified SiO₂ particles reinforced resin composites with fluorinated acrylate polymer[J]. J Mech Behav Biomed Mater, 2018, 80: 11-19.
- [15] Dou Y, Zhang T, Yao W, et al. Preparation and properties of fluorinated silicone modified epoxy resin composite[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(1): 50-56.
- [16] 许江武.氟碳涂料改性研究进展[J].炭素,2016(1):18-23.
- [17] Tanaka H, Suzuki Y, Yoshin F. Water dispersion of fluorine composite resin, preparation thereof and product coated therewith: JP, 11269238[P]. 1999-10-05.
- [18] 陈作璋.涂料最新生产技术与配方[M].北京:北京工业出版社,2015.
- [19] 朱章龙.有机硅改性聚三氟氯乙烯乳液的合成及其性能研究[D].上海:同济大学,2007.

收稿日期:2018-09-28

修稿日期:2018-11-29