

水性氟碳涂料的制备及其 用于混凝土防腐研究

陈彤丹¹ 文一平² 宋莉芳¹ 夏慧芸¹ 徐 鹏^{1,3} 陈华鑫¹

(1.长安大学材料科学与工程学院,西安 710061;2.海南省公路管理局,海口 570125;
3.西安公路研究院,西安 710065)

摘 要 通过半连续乳液聚合法,以甲基丙烯酸十二氟庚酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯为单体,在聚氧乙烯辛基苯酚醚-10(OP-10)和十二烷基硫酸钠(SDS)复合乳化剂的作用下,以过硫酸氢氨(APS)为引发剂合成了水性含氟丙烯酸乳液,综合乳液性状、粒径及分布、红外光谱结果确定水性含氟丙烯酸乳液的最佳制备工艺。将水性含氟丙烯酸乳液配以功能性助剂,制备高耐候、环保的水性氟碳涂料,考察了其对于混凝土耐酸碱、吸水率、抗氯离子渗透性和耐候性的影响。结果表明:当复合乳化剂质量分数为 2.1%(wt,质量分数,下同)、引发剂用量为 0.4%、含氟单体用量为 8.4%时,制备的水性含氟乳液离心稳定性好,固含量为 48.2%,转化率为 97.6%,平均粒径为 136.2nm,涂装水性氟碳涂料的混凝土试块的综合防腐效果较好。

关键词 含氟乳液,乳液聚合,水性氟碳涂料,混凝土防腐

Preparation of waterborne fluorocarbon coating and application on concrete anticorrosion

Chen Tongdan¹ Wen Yiping² Song Lifang¹ Xia Huiyun¹ Xu Peng^{1,3} Chen Huaxin¹

(1.School of Materials Science and Engineering,Chang'an University,Xi'an 710061;
2.Highway Administration of Hainan,Haikou 570125;3.Xi'an Highway Institute,Xi'an 710065)

Abstract The fluoroacrylate emulsion was prepared by stepwise emulsion polymerization, in which dodecafluoroheptyl methacrylate (DEMA), butyl acrylate (BA), methacrylic acid (MAA) and methyl methacrylate (MMA) as monomers, ammonium persulfate (APS) as initiator. The optimal preparation process was determined by the emulsion appearances, particle size distribution and infrared spectrum. The results shown that when the amount of emulsifier was 2.1wt%, the amount of initiator 0.4wt% and the amount of monomer DEMA 8.4wt%, the prepared waterborne fluoroacrylate emulsion had concentrated particle size. The average particle size was 136.2nm nearly light blue color. The solid content was 48.2%. The monomer conversion rate was 97.6%. The waterborne fluoroacrylate coating was prepared with fluoroacrylate emulsion and functional additives to provide a long-term protection for concrete by reducing water absorption, improved corrosion resistance and weatherability.

Key words fluoroacrylate emulsion, emulsion polymerization, waterborne fluoroacrylate coating, concrete anticorrosion

氟碳涂料问世以来,因其具有优异的热稳定性、耐酸碱腐蚀性、耐候性以及耐沾污性^[1-3],在公路工程领域中,已被逐步应用于混凝土和钢结构防腐^[4-5]。混凝土表面粗糙,具有多孔结构,容易因环境中的 CO₂、水和盐离子等侵蚀^[6],产生裂缝和碳化,严重缩短其使用寿命^[7]。涂层防护是混凝土防护的有效手段之一,能有效地提高混凝土结构的耐

久性^[8]。含氟丙烯酸酯类共聚物既包含丙烯酸树脂良好的成膜性和对基体的附着力,又兼具含氟聚合物优良的耐老化性及憎水性能,是用作混凝土防腐涂料的理想材料。近年来,随着国家对环保问题的重视,有机涂料在朝着无污染、环保型的水性涂料方向发展,混凝土防腐用水性氟碳涂料的研究成为热点之一^[9-11]。

基金项目:国家自然科学基金青年项目(51502021);陕西省工业科技攻关项目(2016GY222);海南省交通科技项目(201702)

作者简介:陈彤丹(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为桥梁混凝土防腐涂料。

以含氟丙烯酸酯和丙烯酸类单体共聚制备乳液是文献中报道较多的一种制备水性含氟丙烯酸乳液的方法。何游等^[12]采用甲基丙烯酸十三氟辛酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸丁酯和 2,4-甲苯二异氰酸酯为原料,合成了一种新型的水性可光固化含氟丙烯酸乳液。当甲基丙烯酸含量达到 6% 时,乳液粒径分布及稳定性较好。徐莹莹等^[13]采用核壳乳液聚合法制备了氟单体用量为 5% 的含氟丙烯酸酯乳液,发现含氟单体及磷酸酯单体的加入使制备的水性防锈涂料具有优异的耐候性,耐盐雾性能良好能超 200h。马丽等^[14]采用半连续种子乳液共聚法,以丙烯酸丁酯、苯乙烯及 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷与甲基丙烯酸十二氟庚酯合成了水性核壳型含氟硅聚酯乳液,并添加了纳米 TiO_2 后制备的涂料具有较好的自清洁性。

本研究采用半连续乳液聚合法制备了水性含氟乳液,设计三因素六水平的均匀试验,通过乳液外观分析、粒径分布、红外光谱相结合的方式,确定了含氟乳液的最佳制备工艺。并将得到的水性含氟丙烯酸乳液配以功能性助剂,制成了一种高耐候、环保的水性氟碳混凝土防腐涂料,考察了其对于混凝土耐碱性、吸水率、抗氯离子渗透性和耐候性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFMA,分析纯),广州翁江化学试剂有限公司;丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、十二烷基磺酸钠(SDS),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;碳酸氢钠(NaHCO_3)、聚氧乙烯辛基苯酚醚-10(OP-10)、过硫酸铵(APS),均为分析纯,天津河东区红岩试剂厂;钛白粉,美国杜邦公司;分散剂 5040、偶联剂 KH-550、聚氨酯碱溶胀型增稠剂、成膜助剂醇酯十二、消泡剂 110、多功能助剂 2-氨基-2-甲基-1-丙醇,均为工业级,广州市汇翔化工有限公司。

1.2 含氟乳液的合成

在装有冷凝管、温度计和氮气导管的四口烧瓶中加入 OP-10/SDS(2:1)复合乳化剂,pH 调节剂 NaHCO_3 和适量的去离子水,搅拌均匀。用恒压滴液漏斗逐滴加入一定比例的 MAA、MMA 和 BA 混合单体溶液,在 3h 内滴加完成。将预乳化好的单体取出一半后升温至 70℃,并按照比例逐滴加入第一部分 APS 水溶液,当混合液呈现淡蓝色时,开始加

入取出的预乳化好的单体和 DFMA,并逐滴加入第二部分 APS 水溶液,控制乳液和引发剂的滴加速度,使体系保持淡蓝色并恒温 1.5h。滴加完毕后,缓慢升温到 80℃ 继续反应 2h,将得到的淡蓝色乳液冷却降温,调节 pH 至 7 左右过滤得到含氟丙烯酸乳液,密封备用。

1.3 氟碳涂料的制备

按照表 1 配方配制涂料,将钛白粉和滑石粉加入到乳液中,高速分散直至均匀。将聚氨酯碱溶胀型增稠剂、分散剂 5040 和偶联剂 KH-550 在适量去离子水中分散后加入到乳液中分散。最后依次加入成膜助剂醇酯十二、消泡剂 110 和多功能助剂 2-氨基-2-甲基-1-丙醇,用去离子水调节乳液黏度并分散均匀。

表 1 水性氟碳涂料的基本配方

原料名称	质量分数/%	原料名称	质量分数/%
含氟丙烯酸乳液	46.0	增稠剂	1.5
钛白粉	20.0	成膜助剂	4.0
滑石粉	6.0	消泡剂	0.2
分散剂	0.4	多功能助剂	0.3
偶联剂	0.6	去离子水	21.0

1.4 测试与表征

凝聚率($P, \%$)按式(1)计算,将乳液过滤,残留物用水洗净后在烘箱中烘干至恒重,质量为 $W_1(\text{g})$,聚合物单体质量为 $W_0(\text{g})$ 。

$$P = W_1 / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

固含量($S, \%$)按式(2)计算,称取质量为 $M_0(\text{g})$ 的乳液至已干燥至恒重的培养皿,在 105℃ 下加热至恒重 $M_1(\text{g})$ 。

$$S = M_0 / M_1 \times 100\% \quad (2)$$

转化率($Y, \%$)按式(3)计算, $W_2(\text{g})$ 为投料总质量, $W_3(\text{g})$ 为投料总挥发物的含量, $W_4(\text{g})$ 为单体投料总量。

$$Y = [W_2 \times S - W_3] / W_4 \times 100\% \quad (3)$$

将乳液在离心机中用 3000r/min 的转速离心 20min,观察乳液是否出现分层,考察乳液的离心稳定性;采用动态光散射粒度分析仪测试乳液平均粒径及粒径分布;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,EQUINOX 55 型,德国布鲁克光谱仪器公司)表征含氟乳液官能团结构,KBr 片涂膜法制样。

1.5 氟碳混凝土防腐涂层的制备与测试

混凝土防腐涂料一般为双层或三层,考察自制水性氟碳涂料为面漆组成的双层体系对混凝土的防

护性能。依据 JTT 695—2007《混凝土桥梁结构表面涂层防腐技术条件》，分别在马口铁试板，无石棉纤维水泥加压板和 100mm×100mm×100mm 的混凝土试块，按照相应测试要求制备氟碳混凝土防腐涂层。

涂膜柔韧性测试按照 GB/T 1731—1993；涂膜耐冲击性测试按照 GB/T 1732—1993 规定；涂层附着力（拉开法）使用拉拔附着力测定仪（AT-A 型，美国 DeFelsko 公司）；耐酸性测试在 10% H_2SO_4 中浸泡 10d，参考规范 GB/T 1733—93；耐碱性测试在饱和氢氧化钙溶液中浸泡 30d，参考规范 JTT 695—2007；抗氯离子渗透性使用涂层渗透性试验仪（T-A 型，上海乐傲试验仪器有限公司）测试，参考规范 JTT 695—2007；涂层吸水率测试参考 HG/T 3344—2012；耐老化性测试使用紫外线老化箱（LX-2130 型，上海志幸科学仪器有限公司）（1000h），参考规范 JTT 695—2007。

2 结果与讨论

2.1 含氟乳液的制备工艺

按照三因素六水平均匀试验设计方案制备含氟乳液，根据相关文献报道，含氟乳液的乳化剂用量在 3% 左右，引发剂用量在 0.18%~0.27% 之间，含氟单体用量 12%~14%。6 种方案具体的实验用量及测试指标结果见表 2。

表 2 制备含氟乳液的三因素六水平均匀试验方案及乳液性质

序号	乳化剂/%	引发剂/%	含氟单体/%	凝聚率/%	固含量/%	转化率/%	离心稳定性	外观
1	0.5	0.16	10.8	11.0	48.2	96.7	分层	乳白色乳液，泛蓝色
2	1.3	0.28	18.0	7.3	43.9	81.7	稳定	乳白色乳液，泛蓝色
3	2.1	0.40	8.4	2.8	48.2	97.6	稳定	淡蓝色乳液
4	2.9	0.10	15.6	—	31.1	58.1	稳定	黏稠乳胶
5	3.7	0.22	6.0	8.5	46.6	94.7	分层	乳白色乳液
6	4.5	0.34	13.2	28.1	48.0	90.2	分层	乳白色乳液

对比 1 号、2 号和 3 号方案，可以看出合成条件中乳化剂和引发剂用量不断增加，含氟单体用量先增后减。从乳液性能指标结果可以发现，凝聚率逐渐下降，说明凝聚率主要与乳化剂用量及引发剂用量有关。而随着含氟单体用量的先增后减，固含量、转化率先减后增，趋势恰好相反，说明含氟单体用量主要影响固含量及转化率。

对比 1 号和 3 号方案，两者有相似的转化率和固含量，但在实际合成过程中，1 号试样的凝聚现象较为严重，这是由于 1 号试样的引发剂用量较低所致。

对比 4 号、5 号和 6 号方案，可以看出方案中的乳化剂和引发剂用量不断增加，含氟单体用量先减后增。在实际制备过程中，4 号样品出现大面积凝聚现象，所制备的样品已不具备基本乳液性状。这主要是由于该方案中引发剂用量过小所致。

通过以上分析可知，在合成含氟乳液的过程中，引发剂低用量会造成乳液凝聚率大，过低时甚至会导致乳液性状改变。含氟单体用量大时乳液固含量也大。综合经济性和乳液性状来看，3 号方案是制备水性含氟乳液的最佳配方。即乳化剂用量为 2.1%、引发剂用量为 0.4%、含氟单体甲基丙烯酸十二氟庚酯用量为 8.4% 时，得到的水性含氟乳液色泽均匀呈淡蓝色，固含量为 48.2%，转化率为 97.6%。

2.2 含氟乳液的粒径分布

对按照三因素六水平均匀试验方案制备的水性含氟乳液的粒径及粒径分布进行测试，乳液的平均粒径见表 3，粒径分布情况见图 1。

表 3 均匀试验方案得到的含氟乳液粒径

序号	1	2	3	4	5	6
平均粒径/nm	113.0	130.1	136.2	—	145.7	96.4

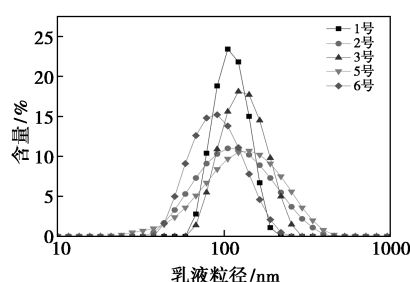


图 1 水性含氟乳液的粒径分布图

由图可知，对比 6 种方案制备的含氟乳液的平均粒径，不同合成条件下含氟乳液的粒径处于 100~150nm 之间。这可能是由于所用原材料为分析纯，原料分布较为均匀，且在几种合成方案中单体滴加均为逐滴加入，合成转速及温度均保持恒定，因而乳液的粒径相差不大。

由图还可知，1 号、3 号和 6 号的粒径分布较为集中，2 号和 5 号的粒径分布相对分散。其中 1 号乳液的粒径分布最为集中，3 号次之。结合试样的

宏观性状,3号乳液颜色泛蓝,粒径适中(136.2nm)。

2.3 FT-IR 分析

图2为3号所制含氟乳液的FT-IR谱图。

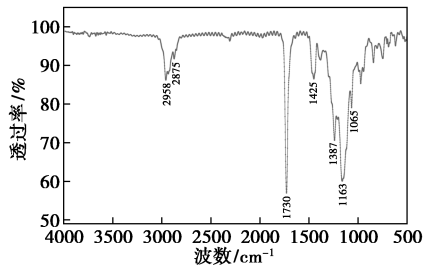


图2 3号所制含氟乳液的FT-IR谱图

由图可知,在C=C双键的伸缩振动特征频率区 $1680\sim 1620\text{cm}^{-1}$ 没有出现吸收峰,说明双键已完全参与聚合。在 1425cm^{-1} 处出现了一 CH_3 的特征吸收峰,在 2958cm^{-1} 、 2875cm^{-1} 和 1425cm^{-1} 处出现了一 CH_3 和一 CH_2 —的特征吸收峰,为甲基和亚甲基C—H键的伸缩和弯曲振动。在 1730cm^{-1} 处出现了强而尖的酯键中羰基的伸缩振动峰, 1387cm^{-1} 处为酯键中C—O键的伸缩振动峰。在 1163cm^{-1} 和 1065cm^{-1} 处出现了C—F的特征吸收峰,说明聚合物结构中含有含氟基团。

2.4 水性氟碳涂料对混凝土的防护性能分析

采用3号制备含氟乳液,按照基本配方制得涂料,对涂料和涂膜的性能进行了研究,结果见表4。由表4可知,本实验制备的水性氟碳涂料及涂膜的综合性能均较好。混凝土结构是表面多孔结构,涂层防护能够有效阻止环境中的腐蚀性介质渗透到混凝土内部,造成腐蚀。如氯盐和硫酸盐在进入混凝土内部,干燥后因结晶膨胀等因素导致混凝土出现裂缝。

表4 含氟混凝土防腐涂层的综合性能

项目	结果	检测标准
漆膜外观	均匀平整	目测
表干时间/h	1.5	JTT 695—2007
柔韧性/mm	0.5	GB/T 1731—1993
附着力(拉开法)/MPa	2.97	JG/T 335—2011
耐冲击/cm	40	GB/T 1732—1993
耐酸性(10% H_2SO_4 , 10d)	无异常	GB/T 1733—93
耐碱性(饱和氢氧化钙, 30d)	无异常	JTT 695—2007
抗氯离子渗透性(28d)/ ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{m}^{-1}$)	3.5×10^{-4}	JTT 695—2007
涂层吸水率(48h)/%	1.3	HG/T 3344—2012
耐老化性(1000h)	无异常	JTT 695—2007

从实验结果可以看到,涂刷含氟乳液的混凝土试块的抗氯离子渗透性结果为 $3.5\times 10^{-4}\text{mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{m})$,远小于空白混凝土试块 $1.8\times 10^{-2}\text{mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{m})$ 。涂装含氟涂料的混凝土吸水率较低,仅有1.3%,能有效延缓混凝土结构的腐蚀破坏。在耐酸性、耐碱性测试条件下,涂装涂层的混凝土试块没有发生明显异常,具有较好的耐化学介质性能。

混凝土使用时受到太阳的长期照射,涂装的涂层应具有良好的耐候性才能持续发挥其防腐能力。表5列出了人工加速老化实验过程中间隔一定时间的光泽度和失光率。由表5可知,经2000h人工加速老化实验后,涂层没有出现粉化和脱落等现象。这由于结构中C—F键的键能高和极化率低,使得氟碳涂层的耐老化性好。

表5 含氟乳液涂层老化过程中的光泽度/失光度变化情况

耐老化性	0h	500h	1000h
光泽度/Gu	6.9	6.0	4.9
失光率/%	0.0	13.0	29.0

3 结论

(1)采用三因素六水平均匀试验设计方法优化水性含氟乳液的制备工艺,当乳化剂用量为2.1%、引发剂用量为0.4%、含氟单体甲基丙烯酸十二氟庚酯用量为8.4%时,得到的水性含氟乳液色泽均匀呈淡蓝色,固含量为48.2%,转化率为97.6%。

(2)水性含氟乳液的粒径分布结果表明6种实验方案得到的水性含氟乳液粒径在 $100\sim 150\text{nm}$ 之间,3号乳液粒径分布较集中。FT-IR谱图显示没有C=C的伸缩振动峰出现,表明双键已完全参与聚合。在 1163cm^{-1} 和 1065cm^{-1} 处出现C—F的特征吸收峰,说明含氟基团成功引入聚合物结构中。

(3)以最佳工艺下制备的含氟丙烯酸乳液为基料,添加必要的功能性助剂制得水性氟碳涂料。将该涂料用于混凝土防护,能有效地降低混凝土的吸水率和氯离子渗透性,提高其耐化学介质性,且具有较好的耐候性。这表明该水性涂料能对混凝土起到长效防腐保护作用,在道路、桥梁混凝土等交通工程领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 李敏风,韩利世.氟碳面漆在桥梁建造中的应用[J].电镀与涂饰,2018,37(6):263-267.

(下转第254页)