



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110790858 A

(43)申请公布日 2020.02.14

(21)申请号 201910949003.2

(22)申请日 2019.10.08

(71)申请人 武汉长骏新材料有限公司

地址 430000 湖北省武汉市东湖新技术开发区高新大道666号生物创新园C6栋C6223室

(72)发明人 邵玮

(74)专利代理机构 武汉智嘉联合知识产权代理事务所(普通合伙) 42231

代理人 赵泽夏

(51)Int.Cl.

C08F 220/24(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C09D 5/16(2006.01)

C09D 133/16(2006.01)

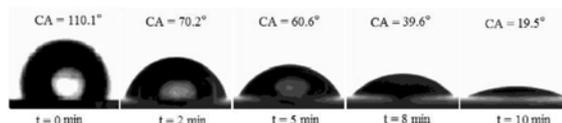
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种环境响应型涂料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种环境响应型涂料,按重量份数计,聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液50~80份;溶剂15~20份;成膜助剂1~2份;疏水改性丙烯酸乳液类增稠流变剂0.1~1份;矿物油与蜡的混合物类消泡剂0.1~0.5份;小分子改性聚硅氧烷类润湿流平剂0.1~0.5份;防腐防霉剂0.1~0.5份;增稠剂0.1~0.3份;氨水0.1~0.2份;该环境响应型涂料为在含全氟烷基丙烯酸酯类聚合物的主链结构不变的前提下,将共聚单体换成亲水型单体,由此得到的聚合物形成的涂层在与不同介质接触时实现疏水-亲水转换功能。



1. 一种聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液,其特征在于,所述乳液的原料按重量份数计包括如下组份:

去离子水85~95份,乳化剂0.8~1份,十二烷基磺酸钠0.7~0.9份,氟碳非离子表面活性剂0.08~0.1份,全氟烷基丙烯酸酯单体20~25份,丙烯酸单体20~25份,引发剂0.7~1份,丙酮溶液40~60份;且所述全氟烷基丙烯酸酯单体与丙烯酸单体的重量比为1:1。

2. 如权利要求1所述的聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液,其特征在于,所述乳化剂包括科莱恩的非离子型乳化剂Sapogenat T 110、Sapogenat T 500、Sapogenat T 180中的一种;所述氟碳非离子表面活性剂包括杜邦FS0-100、FSN-100、FS-3100中的一种;所述引发剂包括过硫酸铵。

3. 一种如权利要求1-2任一所述的聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

S1、氮气保护下,先将去离子水85~95份、乳化剂0.8~1份、十二烷基磺酸钠0.7~0.9份及氟碳非离子表面活性剂0.08~0.1份按所述配比在反应釜中搅拌均匀得到混合溶液;

S2、将所述全氟烷基丙烯酸酯单体20~25份与丙烯酸单体20~25份按照重量比为1:1的比例溶解在所述丙酮溶液中,得到含有全氟烷基丙烯酸酯单体和丙烯酸单体的丙酮溶液;

S3、在步骤1所得的混合溶液中加入一部分步骤2所得的含有全氟烷基丙烯酸酯单体和丙烯酸单体的丙酮溶液,升温到45~55℃预乳化1~1.5h;

S4、升温到60~80℃滴加所述引发剂0.7~1份引发共聚后,再在所述温度基础上升温10℃~15℃后,滴加剩余的所述含有全氟烷基丙烯酸酯单体和丙烯酸单体的丙酮溶液,滴加结束后反应2~4h,冷却至室温,出料即得。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述S3中预乳化温度为50℃。

5. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述S4中共聚温度为70℃。

6. 一种环境响应型涂料,其特征在于,按重量份数计,所述环境响应型涂料的原料包括如下组份:

权利要求1-2任一所述的聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液50~80份;

溶剂15~20份;

成膜助剂1~2份;

疏水改性丙烯酸乳液类增稠流变剂0.1~1份;

矿物油与蜡的混合物类消泡剂0.1~0.5份;

小分子改性聚硅氧烷类润湿流平剂0.1~0.5份;

防腐防霉剂0.1~0.5份;

增稠剂0.1~0.3份;

氨水0.1~0.2份。

7. 如权利要求6所述的环境响应型涂料,其特征在于,按重量份数计,所述环境响应型涂料的原料包括如下组份:

聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液78份;

溶剂19.2份;

成膜助剂1份;

疏水改性丙烯酸乳液类增稠流变剂0.5份；
矿物油与蜡的混合物类消泡剂0.3份；
小分子改性聚硅氧烷类润湿流平剂0.3份；
防腐防霉剂0.5份；
增稠剂0.1份；
氨水0.1份。

8. 如权利要求6所述的环境响应型涂料,其特征在于,所述的溶剂为去离子水;所述的填料包括低聚倍半硅氧烷;所述的成膜助剂为十二醇酯;所述的疏水改性丙烯酸乳液类增稠流变剂包括德谦RHEOLATE 150、RHEOLATE 175;所述的矿物油与蜡的混合物类消泡剂包括德谦DAPRO AP 7010。

9. 如权利要求6所述的环境响应型涂料,其特征在于,所述的小分子改性聚硅氧烷类润湿流平剂包括德谦Levelol w-469、Levaslip w-461中的一种;所述的防腐防霉剂包括陶氏skana M-8;所述的增稠剂包括羟乙基纤维素。

10. 一种如权利要求1-9任一所述的环境响应型涂料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:将上述配比的原料采用高速分散机使其分散均匀混合,再使用砂磨机研磨20~50min,过滤,制得环境响应型涂料。

一种环境响应型涂料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子复合材料制造领域,尤其涉及一种环境响应型涂料及其制备方法。

背景技术

[0002] 含氟化合物由于具有较低的表面自由能、良好的化学稳定性和热稳定性被广泛应用于疏水、疏油等表面处理。聚丙烯酸酯乳液具有柔韧、耐候、黏性好等特点,且以水为介质,成本低、污染少,在乳液聚合研究及生产领域中占有重要地位。目前,含全氟烷基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物是由含长链的全氟烷基侧链、聚合物主链及其他基团组成。

[0003] 通常这些具有低表面自由能的材料不易吸附环境中的尘埃或污物粒子。但是一旦液状水不溶性污物(主要为油脂类和脂肪类物质)固着在这类材料上,尘埃或污物粒子就可通过毛细作用黏附在此类材料上,造成具有低表面能的含氟聚合物材料被沾污。而且,含氟聚合物的高疏水性使此类材料沾污后很难用水清洗。含氟聚合物的这个不足,使它们在实际应用中受到了一些限制。弥补这个不足的方法重点就在于如何制备一种环境响应型涂料,由这种环境响应型涂料处理的表面能够进行疏油/疏水-亲水性能的转换。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术之缺陷,提供了一种环境响应型涂料及其制备方法,该环境响应型涂料为在含全氟烷基丙烯酸酯类聚合物的主链结构不变的前提下,将共聚单体换成亲水型单体,由此得到的聚合物形成的涂层在与不同介质接触时实现疏水-亲水转换功能即:在空气中它具有低表面能,有疏水疏油的效果,能够防止污物沉积到材料表面上,与水接触后这种智能表面就逐渐变成亲水性,使污染的表面容易清洗干净。

[0005] 本发明是这样实现的:

[0006] 本发明目的之一在于提供一种聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液,所述乳液的原料按重量份数计包括如下组份:

[0007] 去离子水85~95份,乳化剂0.8~1份,十二烷基磺酸钠0.7~0.9份,氟碳非离子表面活性剂0.08~0.1份,全氟烷基丙烯酸酯单体20~25份,丙烯酸单体20~25份,引发剂0.7~1份,丙酮溶液40~60份;其中所述全氟烷基丙烯酸酯单体与丙烯酸单体的重量比为1:1。

[0008] 本发明目的之二在于提供所述的聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

[0009] S1、氮气保护下,先将去离子水85~95份、乳化剂0.8~1份、十二烷基磺酸钠0.7~0.9份及氟碳非离子表面活性剂0.08~0.1份按所述配比在反应釜中搅拌均匀得到混合溶液;

[0010] S2、将所述全氟烷基丙烯酸酯单体20~25份与丙烯酸单体20~25份按照重量比为1:1的比例溶解在所述丙酮溶液中,得到含有全氟烷基丙烯酸酯单体和丙烯酸单体的丙酮溶液;

[0011] S3、在步骤1所得的混合溶液中加入一部分步骤2所得的含有全氟烷基丙烯酸酯单体和丙烯酸单体的丙酮溶液，升温到45~55℃预乳化1~1.5h；

[0012] S4、升温到60~80℃滴加所述引发剂0.7~1份引发共聚后，再滴加剩余的所述含有全氟烷基丙烯酸酯单体和丙烯酸单体的丙酮溶液，滴加结束后反应2~4h，冷却至室温，出料即得。

[0013] 本发明目的之三在于提供一种环境响应型涂料，按重量份数计，所述环境响应型涂料的原料包括如下组份：

[0014] 聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液50~80份；

[0015] 溶剂15~20份；

[0016] 成膜助剂1~2份；

[0017] 疏水改性丙烯酸乳液类增稠流变剂0.1~1份；

[0018] 矿物油与蜡的混合物类消泡剂0.1~0.5份；

[0019] 小分子改性聚硅氧烷类润湿流平剂0.1~0.5份；

[0020] 防腐防霉剂0.1~0.5份；

[0021] 增稠剂0.1~0.3份；

[0022] 氨水0.1~0.2份。

[0023] 本发明的目的之四在于提供一种所述的环境响应型涂料的制备方法，所述方法包括：将上述配比的原料采用高速分散机使其分散均匀混合，再使用砂磨机研磨20~50min，过滤，制得环境响应型涂料。

[0024] 与现有技术相比，本发明具有如下优点和效果：

[0025] 本发明提供了一种环境响应型涂料，采用丙烯酸(AA)作为亲水型单体来改性全氟烷基丙烯酸酯单体(PFAA)，在引发剂作用下进行共聚反应，所得聚合物既具有全氟烷基这种极低表面能的疏水链段，又具有-OH、-COOH这种亲水链段，使得涂层能够在自然环境中进行亲水-疏水间转换，解决了户外耐污涂料实际应用中吸附灰尘严重、难洗净的问题。接触角检测实验显示，水滴到涂层上刚开始时接触角比较大，为110.1°，这表明聚合物涂层在刚开始时表现出疏水性。但随着时间的延长，水在涂层上的接触角逐渐减小，在10min内由110.1°急剧降低到19.5°，表现出亲水性。并且完全烘干样板后，静态水接触角又可达到110°，呈现疏水的特性。

附图说明

[0026] 图1为实验例1提供的不同时间下(0min、2min、5min、8min、10min)水滴到本发明的环境响应型涂料形成的涂层上的接触角图；

[0027] 图2为实施例1制备得到的聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液的红外光谱图。

具体实施方式

[0028] 实施例1

[0029] 1、一种聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液，所述乳液的原料按重量份数计包括如下组份：

[0030] 去离子水85，乳化剂1份，十二烷基磺酸钠0.9份，氟碳非离子表面活性剂0.1份，全

氟烷基丙烯酸酯单体20份,丙烯酸单体的丙酮溶液20份,引发剂0.7份,丙酮溶液40份;

[0031] 所述乳液的制备方法为:

[0032] 氮气保护下,先将去离子水、乳化剂、十二烷基磺酸钠及氟碳非离子表面活性剂在反应釜中搅拌均匀,再加入全氟烷基丙烯酸酯单体和丙烯酸单体的丙酮溶液,升温到50℃预乳化1h,然后升温到60℃滴加引发剂引发共聚后升温至70℃,再滴加等量的上述全氟烷基丙烯酸酯单体和丙烯酸单体的丙酮溶液,滴加结束,继续反应后停止,冷却至室温,出料即得。

[0033] 2、本实施例提供一种环境响应型涂料按重量份数计,所述环境响应型涂料的原料包括如下组份:

[0034] 聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液78份;

[0035] 溶剂19.2份;

[0036] 成膜助剂1份;

[0037] 疏水改性丙烯酸乳液类增稠流变剂0.5份;

[0038] 矿物油与蜡的混合物类消泡剂0.3份;

[0039] 小分子改性聚硅氧烷类润湿流平剂0.3份;

[0040] 防腐防霉剂0.5份;

[0041] 增稠剂0.1份;

[0042] 氨水0.1份。

[0043] 3、所述环境响应型涂料的制备方法包括如下:将上述配比的原料采用高速分散机使其分散均匀混合,再使用砂磨机研磨20~50min,过滤,制得环境响应型涂料。

[0044] 4、制得环境响应型涂料的漆膜性能检测如表1所示。

[0045] 表1

项目		性能指标
干燥时间 (h)	表干	≤1
	实干	≤24
铅笔硬度 (划破)		2H 未划破
划格试验, 级		1
耐冲击性, cm		50
柔韧性, mm		1
耐洗刷性, 次		1000
耐水性 (98h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐酸性(5%H ₂ SO ₄ , 98h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐碱性(5%NaOH, 98h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐机油性(24h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐汽油性 (24h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐霉菌性, 级		0
防涂鴉性	墨汁, 级	1
	油性记号笔, 级	1
抗反复粘贴 (20 次)	外观	无剥落、无明显失光、无胶残留物
	180°剥离强度, N/mm	0.20
耐磨性 (CS-10F 500g, 1000r)		≤0.02
有害物质检测		合格
耐中性盐雾性 (1000h)		划痕处单向锈蚀≤2.0mm, 未划痕区无起泡、生锈、开裂、剥落等现象
耐湿冷热循环 (20 次)		无异常
户外雨水痕迹试验(90d)		无起泡、无开裂、无剥落等现象, 耐沾污性≤5%, 无明显雨水痕迹
耐人工老化(1000h)		变色≤2; 失光≤1 级; 粉花 0 级; 不起泡、不开裂、不脱落、不生锈

[0046] [0047] 实施例2

[0048] 1、一种聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液, 所述乳液的原料按重量份数计包括如下组份:

[0049] 去离子水90份, 乳化剂0.9份, 十二烷基磺酸钠0.8份, 氟碳非离子表面活性剂0.09份, 全氟烷基丙烯酸酯单体22份, 丙烯酸单体的丙酮溶液22份, 引发剂0.8份, 丙酮溶液50份;

[0050] 所述乳液的制备方法为:

[0051] 氮气保护下, 先将去离子水、乳化剂、十二烷基磺酸钠及氟碳非离子表面活性剂在反应釜中搅拌均匀, 再加入全氟烷基丙烯酸酯单体和丙烯酸单体的丙酮溶液, 升温到45℃预乳化1h, 然后升温到70℃滴加引发剂引发共聚后升温至85℃, 再滴加等量的上述全氟烷基丙烯酸酯单体和丙烯酸单体的丙酮溶液, 滴加结束, 继续反应后停止, 冷却至室温, 出料即得。

[0052] 2、本实施例提供一种环境响应型涂料按重量份数计,所述环境响应型涂料的原料包括如下组份:

[0053] 聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液50份;

[0054] 溶剂15份;

[0055] 成膜助剂1.5份;

[0056] 疏水改性丙烯酸乳液类增稠流变剂0.1份;

[0057] 矿物油与蜡的混合物类消泡剂0.1份;

[0058] 小分子改性聚硅氧烷类润湿流平剂0.1份;

[0059] 防腐防霉剂0.1份;

[0060] 增稠剂0.3份;

[0061] 氨水0.2份。

[0062] 3、所述环境响应型涂料的制备方法包括如下:将上述配比的原料采用高速分散机使其分散均匀混合,再使用砂磨机研磨20~50min,过滤,制得环境响应型涂料。

[0063] 4、制得环境响应型涂料的漆膜性能检测如表2所示。

[0064] 表2

项目		性能指标
干燥时间 (h)	表干	≤1
	实干	≤24
铅笔硬度 (划破)		2H 未划破
划格试验, 级		1
耐冲击性, cm		50
柔韧性, mm		1
耐洗刷性, 次		1000
耐水性 (98h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐酸性(5%H ₂ SO ₄ , 98h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐碱性(5%NaOH, 98h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐机油性(24h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐汽油性 (24h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐霉菌性, 级		0
防涂鴉性	墨汁, 级	1
	油性记号笔, 级	1
抗反复粘贴 (20 次)	外观	无剥落、无明显失光、无胶残留物
	180°剥离强度, N/mm	0.20
耐磨性 (CS-10F 500g, 1000r)		≤0.02
有害物质检测		合格
耐中性盐雾性 (1000h)		划痕处单向锈蚀≤2.0mm, 未划痕区无起泡、生锈、开裂、剥落等现象
耐湿冷热循环 (20 次)		无异常
户外雨水痕迹试验(90d)		无起泡、无开裂、无剥落等现象, 耐沾污性≤5%, 无明显雨水痕迹
耐人工老化(1000h)		变色≤2; 失光≤1 级; 粉花 0 级; 不起泡、不开裂、不脱落、不生锈

[0066] 实施例3

[0067] 1、一种聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液,所述乳液的原料按重量份数计包括如下组份:

[0068] 去离子水95,乳化剂1份,十二烷基磺酸钠0.9份,氟碳非离子表面活性剂0.08份,全氟烷基丙烯酸酯单体25份,丙烯酸单体的丙酮溶液25份,引发剂1份,丙酮溶液60份;

[0069] 所述乳液的制备方法为:

[0070] 氮气保护下,先将去离子水、乳化剂、十二烷基磺酸钠及氟碳非离子表面活性剂在反应釜中搅拌均匀,再加入全氟烷基丙烯酸酯单体和丙烯酸单体的丙酮溶液,升温到55℃预乳化1h,然后升温到80℃滴加引发剂引发共聚后升温至90℃,再滴加等量的上述全氟烷基丙烯酸酯单体和丙烯酸单体的丙酮溶液,滴加结束,继续反应后停止,冷却至室温,出料即得。

[0071] 2、本实施例提供一种环境响应型涂料按重量份数计,所述环境响应型涂料的原料

包括如下组份：

[0072] 聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸)乳液80份；

[0073] 溶剂20份；

[0074] 成膜助剂2份；

[0075] 疏水改性丙烯酸乳液类增稠流变剂1份；

[0076] 矿物油与蜡的混合物类消泡剂0.5份；

[0077] 小分子改性聚硅氧烷类润湿流平剂0.5份；

[0078] 防腐防霉剂0.3份；

[0079] 增稠剂0.3份；

[0080] 氨水0.2份。

[0081] 3、所述环境响应型涂料的制备方法包括如下：将上述配比的原料采用高速分散机使其分散均匀混合，再使用砂磨机研磨20~50min，过滤，制得环境响应型涂料。

[0082] 4、制得环境响应型涂料的漆膜性能检测如表3所示。

[0083] 表3

项目		性能指标
干燥时间 (h)	表干	≤1
	实干	≤24
铅笔硬度 (划破)		2H 未划破
划格试验, 级		1
耐冲击性, cm		50
柔韧性, mm		1
耐洗刷性, 次		1000
耐水性 (98h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐酸性(5% H_2SO_4 , 98h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐碱性(5% $NaOH$, 98h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐机油性(24h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐汽油性 (24h)		未起泡、未脱落、未起皱、未变色
耐霉菌性, 级		0
防涂鸦性	墨汁, 级	1
	油性记号笔, 级	1
抗反复粘贴 (20 次)	外观	无剥落、无明显失光、无胶残留物
	180°剥离强度, N/mm	0.20
耐磨性 (CS-10F 500g, 1000r)		≤0.02
有害物质检测		合格
耐中性盐雾性 (1000h)		划痕处单向锈蚀≤2.0mm, 未划痕区无起泡、生锈、开裂、剥落等现象
耐湿冷热循环 (20 次)		无异常
户外雨水痕迹试验(90d)		无起泡、无开裂、无剥落等现象, 耐沾污性≤5%, 无明显雨水痕迹
耐人工老化(1000h)		变色≤2; 失光≤1 级; 粉花 0 级; 不起泡、不开裂、不脱落、不生锈

[0084] 实验例1

[0086] 利用红外光谱对单体和聚合物的结构进行表征。图1为PFAA(全氟烷基丙烯酸酯), AA(丙烯酸), P(PFAA-AA)(聚(全氟烷基丙烯酸酯-丙烯酸))的红外光谱图。从P(PFAA-AA)的红外光谱中, 可以清楚地看到: 波数 3448cm^{-1} 处羟基O—H的伸缩振动吸收峰, 1743cm^{-1} 处C=O的特征吸收峰, $2860\sim 2965\text{cm}^{-1}$ 处脂肪族C—H的伸缩振动, 以及 1205cm^{-1} 和 1242cm^{-1} 处C—F伸缩振动的特征峰。另外, 1636cm^{-1} 处C=C特征吸收峰的消失证明了单体已经全部转化成了聚合物。

[0087] 实验例2接触角检测实验

[0088] 将实施例1制得的环境响应型涂料的涂层的接触角检测实验结果进行统计如图1所示。

[0089] 水滴到涂层上刚开始($t=0\text{min}$)时接触角比较大, 为 110.1° , 这表明聚合物涂层在刚开始时表现出疏水性。但随着时间的延长, 水在涂层上的接触角逐渐减小, 在10min内由

110.1°急剧降低到19.5°，表现出亲水性。并且完全烘干样板后，静态水接触角又可达到110°，呈现疏水的特性。

[0090] 所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包括在本发明的保护范围之内。

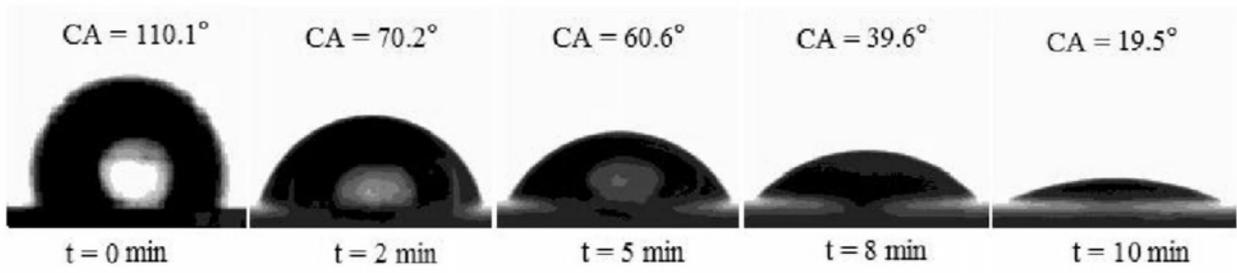


图1

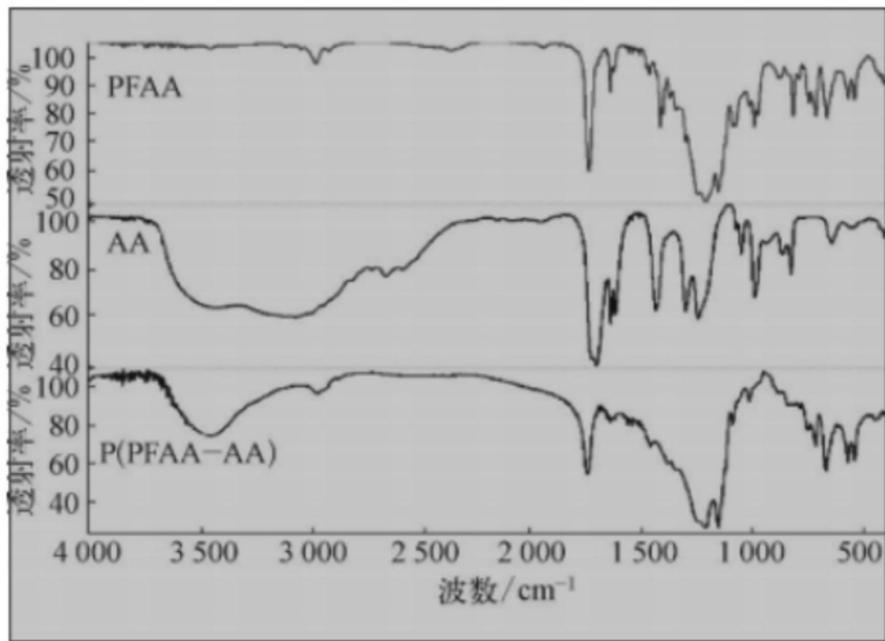


图2