DOI: 10.19289/j.1004-227x.2025.04.019

含氟单体对磷酸酯改性丙烯酸涂层性能的影响

杜娟娟[1]，梁红[2]，李乐[2]，李树华[2,*]

1. 广州康大职业技术学院，广东 广州 511363
2. 广州大学化学化工学院，广东 广州 510006

摘要：[目的]为提高丙烯酸涂层的耐蚀性，考察了含氟单体对自制磷酸酯改性丙烯酸涂层性能的影响。**[方法]**以含氟单体、自制磷酸酯单体和丙烯酸酯类单体为原料，在偶氮二异丁腈的引发下，采用连续滴加法，与溶剂乙二醇丁醚进行溶液聚合，制得氟改性丙烯酸树脂，并与氨基树脂制成水性防锈漆。考察了含氟单体种类及用量，磷酸酯和丙烯酸用量，以及聚合温度对涂层性能的影响。**[结果]**以甲基丙烯酸六氟丁酯作为含氟单体，在聚合温度 105 ℃ 之下，含氟单体用量（相对于单体总质量，后同）1.0%，磷酸酯用量 9.0%，丙烯酸用量 20.0%时，所制涂层耐 3%盐酸溶液浸泡腐蚀的时间长达 192 h，铅笔硬度 H，附着力 0 级，柔韧性 2 mm，耐冲击性（1 kg）可达 50 cm。**[结论]**含氟单体提升了丙烯酸酯涂层的耐酸性。

关键词：水性防锈漆；氟；丙烯酸酯；改性；耐酸性

中图分类号：TQ630.7 **文献标志码：**A **文章编号：**1004 – 227X (2025) 04 – 0136 – 05

Effect of fluorinated monomer on properties of phosphate-modified acrylic coating

DU Juanjuan[1], LIANG Hong[2], LI Le[2], LI Shuhua[2,*]

1. Guangzhou Kangda Vocational Technical College, Guangzhou 511363, China

2. Chemistry and Chemical Engineering College, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

Abstract: ***[Objective]*** Aiming to improve the corrosion resistance of acrylic coating, the effect of the fluorinated monomer on the properties of a home-developed phosphate-modified acrylic coating was studied. ***[Method]*** A fluorine-modified acrylic resin was synthesized via solution polymerization in ethylene glycol butyl ether using fluorinated monomers, home-made phosphate monomer, and acrylate monomers as raw materials, initiated by azobisisobutyronitrile under continuous dropwise addition. The resin was then formulated into waterborne anticorrosive varnish with amino resin as curing agent. The effects of fluorinated monomer type and amount, phosphate monomer amount, acrylate monomer amount, and polymerization temperature on the properties of coating were evaluated. ***[Result]*** When using hexafluorobutyl methacrylate as the fluorinated monomer (1.0% with respect to total mass of monomers), with phosphate monomer 9.0% and acrylic acid 20.0%, by polymerization at 105 °C, the resulting coating showed outstanding performance: resistance to 3% HCl solution immersion for 192 hours, pencil hardness of H, adhesion grade of 0, flexibility of 2 mm, and failure height at least 50 cm for1 kg impact. ***[Conclusion]*** The incorporation of fluorinated monomers greatly improves the acid resistance of acrylate coating.

Keywords: waterborne antirust varnish; fluorine; acrylate; modification; acid resistance

金属腐蚀是各国面临的一个严重问题，腐蚀破坏造成的经济损失涉及医药、工业、建筑、汽车等各领域。探索防腐蚀的方法早已迫在眉睫。其中涂层防腐是最有效、最常用的方法。随着人们生活水平的提高，以及各国环保法规的相继出台，防腐蚀涂料的水性化成为近年来的研究热点。

由于丙烯酸树脂有着良好的性能，其所制涂层在金属防腐蚀中占有重要地位。但单纯的水性丙烯酸涂料满足不了人们改善及解决金属腐蚀问题的迫切需求。因此各种改性丙烯酸树脂的开发和研究备受关注。

本课题组前期合成了一种功能性磷酸酯单体[1]，并将其与丙烯酸、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的混合物进行自由基聚合反应，得到磷酸酯改性丙烯酸树脂，所制涂层能耐 5% NaCl 溶液浸泡 30 d。而相关文献[2-5]显示含氟单体可与丙烯酸类单体发生自由基聚合反应，合成的有机氟改性丙烯酸聚合物具有优良的特性。

收稿日期：2024–09–11 **修回日期：**2025–01–14

第一作者：杜娟娟（1981–），女，硕士，研究方向为功能涂层。

通信作者：李树华（1979–），硕士，实验师，研究方向为精细化工。

引用格式：杜娟娟，梁红，李乐，等. 含氟单体对磷酸酯改性丙烯酸涂层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2025, 44 (4): 136-140.

DU J J, LIANG H, LI L, et al. Effect of fluorinated monomer on properties of phosphate-modified acrylic coating [J]. Electroplating & Finishing, 2025, 44 (4): 136-140.

本文在磷酸酯改性丙烯酸树脂中引入含氟单体，考察了含氟单体对涂层性能的影响，并采用控制变量法探索了反应条件对合成树脂的影响。

1 实验

1.1 材料与仪器

丙烯酸六氟丁酯(G01)、甲基丙烯酸六氟丁酯(G02)、甲基丙烯酸十二氟庚酯(G04)：工业品，哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司；五氧化二磷、丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、乙醇胺：AR，天津市大茂化学试剂厂；甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丙酯：AR，上海麦克林生化科技有限公司；引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)：AR，上海清新贸易有限公司；溶剂乙二醇丁醚：AR，天津市致远化学试剂有限公司；无水乙醇：AR，广州化学试剂厂；氨基树脂：AR，西润化工科技有限公司。

TENSOR II 傅里叶变换红外光谱仪：布鲁克(北京)科技有限公司；QTY-10A 漆膜弯曲试验器：天津永利达材料试验机有限公司；QCJ-50 漆膜冲击器：上海乐傲试验仪器有限公司；QHQ 台式铅笔硬度计：上海魅宇仪器设备有限公司；DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器：巩义市予华仪器有限公司；JA5003 电子天平：上海蒲春计量仪器有限公司；DZF-6050 真空干燥箱：上海恒科有限公司。

1.2 磷酸酯单体的制备

称取 50.00 g 甲基丙烯酸羟丙酯于三口烧瓶中，在 100 r/min 的搅拌下，缓慢添加 24.52 g 五氧化二磷，然后快速升温至 75 °C，反应 3.5 h。反应结束后，加入 2.98 g 水进行水解，升温至 90 °C，保温 2 h。

1.3 有机氟改性树脂的合成

利用自由基聚合原理，取 27.46 g 乙二醇丁醚于三口烧瓶中，升温至 100 °C，在搅拌(50 r/s)下连续滴加溶有 2.0%引发剂设定量(指相对于单体的质量分数，后同)的自制磷酸酯单体、设定量的含氟单体、35.0% MMA、35.0% BA 和设定量的 AA 的混合单体，调节滴加速率，控制在 1.5 h 内滴完，并保温反应 1 h。降温至 50 °C 左右后，加入乙醇胺调节 pH 至 7～8，调节固含量至 65.0%，装瓶待测。

1.4 水性防锈漆的配制

水性防锈漆由 3.00 g 自制树脂、2.00 g 水及 0.60 g 氨基树脂固化剂混合而成。

1.5 涂层的制备

用酒精清洗马铁口板并晾干，采用刮涂法将防锈漆均匀涂覆在其表面，再在 160 °C 下烘 30 min 即可。膜厚控制在 50～70 μm。

1.6 表征与性能测试

1.6.1 树脂

取适量树脂于已称重的锡箔纸上，放入烘箱烘至恒重。根据式(1)计算树脂的固含量 M。

$$M=\frac{m_3-m_1}{m_2-m_1}\times 100\% \quad (1)$$

其中 m_1 为锡箔纸的质量；m_2 为未烘前树脂与锡箔纸的总质量；m_3 为恒重后树脂与锡箔纸的总质量。

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对树脂进行红外光谱分析，采用 KBr 制样。

1.6.2 涂层

肉眼直接观察涂层是否平滑及其颜色等状态。

分别按国标 GB/T 1731–2020《漆膜、腻子膜柔韧性测定法》、GB/T 1732–2020《漆膜耐冲击测定法》和 GB/T 6739–2022《色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》测定涂层的柔韧性、耐冲击性和铅笔硬度。

利用浸泡法测定涂层的耐水性，将涂层的 2/3 浸泡于 80 °C 的水中，1 h 后取出并擦干，观察涂层是否完好或发生变色、起皱、脱落等情况。

利用浸泡法测试涂层的耐酸性和耐碱性。将涂层的 2/3 分别浸泡于 3%盐酸和 3% NaOH 溶液中，记录涂层出现异常现象的时间或者浸泡 24 h 后取出涂层观察是否完好、变色、起皱或脱落。

2 结果与讨论

2.1 含氟单体种类对涂层性能的影响

含氟单体的含氟量、结构及玻璃化温度不同，对树脂合成的影响就不同。其用量也应适中，太多会导致涂层的疏水疏油性、耐溶剂性、耐候性等大幅降低，而太少会导致涂层的附着力、水溶性、黏度等降低。由表 1 可知，当含氟单体加入量为 1.0%，磷酸酯单体加入量为 9.0%，AA 加入量为 20.0%，聚合温度为 105 °C 时，是否含有氟单体对涂层的附着力、柔韧性和耐冲击性都没有明显的影响，所有涂层的测试结果相同。但加入氟单体后，涂层的硬度明显提升，耐水性和耐酸性均有所改善。这是由于氟原子有着极强的电负性，原子半径仅次于氢，氟原子取代 C—H 键上的 H 后形成的 C—F 键具有较低的表面能。在乳液成膜的过程中，含氟基团倾向于伸向涂膜表面，对主链及内部分子形成“屏蔽保护”作用，使得氟改性后的涂层有着较高的硬度，以及较好的耐水性和耐酸性[6]。

表 1 氟单体种类对涂层性能的影响

Table 1 Effects of different fluorine-containing monomers on properties of coating

氟单体	固含量/ %	外观	铅笔硬度	附着力/ 级	柔韧性/ mm	耐冲击性(1 kg)/ cm	耐水性	耐酸性/ h	耐碱性
无氟	64.90	平滑透明	3B	0	2	50	脱落	48	脱落
G01	64.59	平滑透明	H	0	2	50	完好	60	变色、起皱
G02	64.80	平滑透明	H	0	2	50	完好	72	变色、起皱
G04	65.33	平滑透明	H	0	2	50	发白	60	脱落

总体上，G01 和 G02 改性后涂层的性能在耐水、耐酸、耐碱等方面好于 G04。在加入等量氟元素的前提下，G01 与 G02 的加入量比 G04 多，且在反应时能较均匀地分布在分子链段中，而 G04 的氟原子较多分布在支链上(见图 1)，反应时氟原子大多也分布在聚合物的支链上，由于角度的旋转，因此涂层的稳定性不高。G02 和 G01 的区别在于前者的结构中有甲基和叔碳原子，且加入量更大，导致聚合物的碳链较长，因而涂层的化学性质更稳定。由以上实验结果可确定，含氟单体以 G02 为宜。

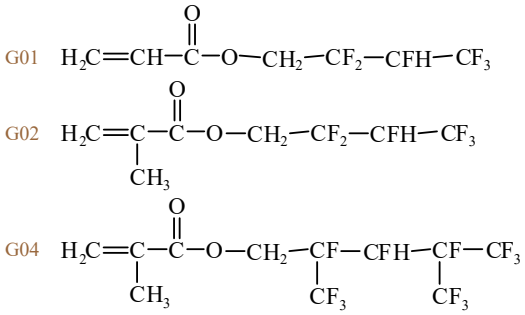


图 1 不同有机氟单体的结构式

Figure 1 Structural formulas of different organofluorine monomers

2.2 含氟单体加入量对涂层性能的影响

以 G02 为含氟单体，磷酸酯单体加入量为 9.0%，AA 加入量为 20.0%，聚合温度为 105 °C 时，由表 2 可知，含氟单体的用量不同，涂层的附着力、柔韧性、耐冲击性、耐水性及耐碱性基本相同。耐酸性受到的影响相对明显，即随着含氟单体加入量增加，耐酸时间呈现先长后短的趋势。这是因为：含氟量太少时，可能会因为反应不完全，共聚物的化学性质不够稳定；而含氟量过多时，反应有残留，也会影响涂层性能。综合考虑后确定含氟单体的适宜加入量为 1.0%。

2.3 磷酸酯单体加入量对涂层性能的影响

以 G02 为含氟单体，其加入量为 1.0%，AA 加入量为 20.0%，聚合温度为 105 °C 时，由表 3 可知，各涂层在除了铅笔硬度和耐酸性之外的性能表现上差别不大。随着磷酸酯单体含量增加，涂层的耐酸性越来越好。这是因为含磷酸酯单体的涂层与底材形成一层磷化膜，加入量越多，形成的磷化膜就越致密，涂层的耐酸性自然越来越好[1]。但是涂层的耐碱性不佳，需要进一步改善。综合考虑后决定选择磷酸酯单体加入量为 9.0%。

2.4 AA 加入量对涂层性能的影响

本实验选用的 AA 和 MMA 属于硬单体，BA 属于软单体。AA 可赋予聚合物水溶性，MMA 与 BA 可以调节聚合物的软硬度。

表 2 含氟单体加入量对涂层性能的影响

Table 2 Effect of fluorine-containing monomer amount on properties of coating

w(含氟单体)/ %	固含量/ %	外观	铅笔硬度	附着力/ 级	柔韧性/ mm	耐冲击性(1 kg)/ cm	耐水性	耐酸性/ h	耐碱性
0.0	64.90	平滑透明	3B	0	2	50	脱落	48	脱落
0.5	64.42	平滑透明	2H	0	2	50	完好	60	变色、起皱
1.0	64.80	平滑透明	H	0	2	50	完好	72	变色、起皱
1.5	65.38	平滑透明	H	0	2	50	完好	60	变色、起皱
2.0	65.21	平滑透明	HB	0	2	50	完好	24	变色、起皱

表 3 磷酸酯单体加入量对涂层性能的影响

Table 3 Effect of phosphate monomer amount on properties of coating

w(磷酸酯)/ %	固含量/ %	外观	铅笔硬度	附着力/ 级	柔韧性/ mm	耐冲击性(1 kg)/ cm	耐水性	耐酸性/ h	耐碱性
1.0	65.25	平滑透明	2H	0	2	50	完好	24	变色、起皱
3.0	64.21	平滑透明	2H	0	2	50	完好	24	变色、起皱
5.0	64.80	平滑透明	H	0	2	50	完好	72	变色、起皱
7.0	64.30	平滑透明	2H	0	2	50	完好	84	变色、起皱
9.0	65.14	平滑透明	2H	0	2	50	完好	96	变色、起皱

当含氟单体 G02 加入量为 1.0%，磷酸酯单体加入量为 9.0%，聚合温度为 105 °C 时，由表 4 可知，AA 的含量不同，涂层的附着力、柔韧性、耐冲击性、耐水性和耐碱性相差不大，而涂层的铅笔硬度随 AA 含量增加而有所改善，耐酸时间则呈现先延长后缩短的趋势。这可能是因为适量的 AA 有利于形成致密的涂层，过多的 AA 反而令涂层容易溶胀，导致腐蚀性介质更容易渗入。因此，AA 加入量以 20.0%为宜。

2.5 聚合温度对涂层性能的影响

含氟单体 G02 加入量为 1.0%，磷酸酯单体加入量为 9.0%，AA 加入量为 20.0%时，由表 5 可知，在聚合温度较低的情况下，所得涂层的性能比更高温度所得涂层的性能略差。耐酸时间在 105 °C 时达到最长。其原因是温度过低，反应不完全，所得涂层不够致密；而温度过高，副反应增多，涂层的性能受到影响。根据实验结果，最佳聚合温度定为 105 °C。

2.6 最优制备条件下产物的红外光谱分析

从图 2 可见，2 950 cm^{-1} 左右处的吸收峰是甲基上 C—H 的不对称振动吸收峰。1 738 cm^{-1} 左右处为羰基的伸缩振动吸收峰[7]。1 334 cm^{-1} 左右处的吸收峰缘自 C—F 伸缩振动，而 690 cm^{-1} 左右处出现含氟基团的特征峰[6]，说明产物中引入了含氟单体。以上结果证明含氟单体与丙烯酸酯单体发生了共聚。

3 结论

将含氟单体、自制磷酸酯单体及 AA、MMA、BA 等丙烯酸单体与引发剂偶氮二异丁腈滴加至溶剂乙二醇丁醚中，通过聚合反应得到氟改性丙烯酸树脂。然后搭配氨基树脂固化剂，制得水性防锈漆。引入含氟单体改善了丙烯酸涂层的硬度、耐水性和耐酸性，其中以甲基丙烯酸六氟丁酯(G02)改性的丙烯酸涂层性能最优。

在其他原料加入量相同的情况下，当含氟单体 G02 加入量占单体总量 1.0%，磷酸酯单体占 9.0%，AA 占 20.0%时，在 105 °C 下聚合所得涂层耐 3%盐酸溶液腐蚀的时间长达 192 h，铅笔硬度 H，附着力 0 级，柔韧性 2 mm，耐冲击性(1 kg)达 50 cm，但耐碱性较差，还需进一步改善。

表 4 AA 加入量对漆膜性能的影响

Table 4 Effect of AA amount on properties of coating

w(AA)/ %	固含量/ %	外观	铅笔硬度	附着力/ 级	柔韧性/ mm	耐冲击性(1 kg)/ cm	耐水性	耐酸性/ h	耐碱性
10.0	65.46	平滑透明	HB	0	2	50	完好	36	变色、起皱
15.0	65.18	平滑透明	H	0	2	50	完好	48	变色、起皱
20.0	64.80	平滑透明	H	0	2	50	完好	96	变色、起皱
25.0	65.29	平滑透明	H	2	2	50	完好	72	变色、起皱
30.0	64.70	平滑透明	2H	0	2	50	完好	84	变色、起皱

表 5 聚合温度对涂层性能的影响

Table 5 Effect of polymerization temperature on properties of coating

聚合温度/ °C	固含量/ %	外观	铅笔硬度	附着力/ 级	柔韧性/ mm	耐冲击性(1 kg)/ cm	耐水性	耐酸性/ h	耐碱性
90	65.45	平滑透明	HB	2	2	50	完好	24	起皱、变色
95	64.89	平滑透明	H	1	2	50	完好	72	起皱、变色
100	64.80	平滑透明	H	0	2	50	完好	96	起皱、变色
105	65.12	平滑透明	H	0	2	50	完好	192	起皱、变色
110	64.78	平滑透明	2H	0	2	50	完好	144	起皱、变色

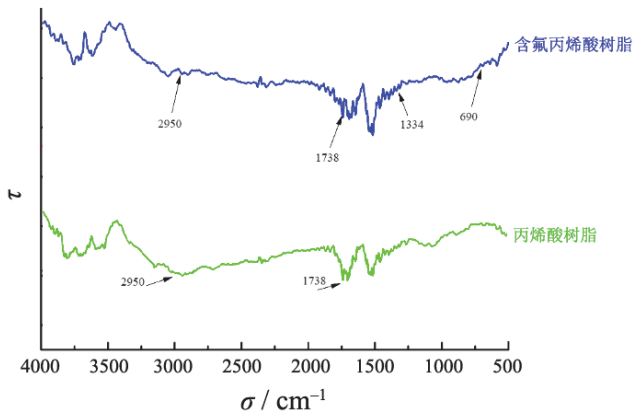


图 2 未改性的丙烯酸树脂及氟改性丙烯酸树脂的红外光谱图

Figure 2 Infrared spectra of unmodified and fluorinated acrylic resins

参考文献：

[1] 李树华, 杜娟娟, 邓天欣, 等. 磷酸酯改性丙烯酸水性防锈漆的制备[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37 (14): 611-614.
LI S H, DU J J, DENG T X, et al. Preparation of waterborne antirust phosphate ester-modified acrylic varnish [J]. Electroplating & Finishing, 2018, 37 (14): 611-614.

[2] 刘明生, 江煜, 俞健. 含氟丙烯酸聚合物制备研究进展[J]. 当代化工研究, 2023 (19): 29-31.
LIU M S, JIANG Y, YU J. Research progress on preparation of fluorinated acrylic polymers [J]. Modern Chemical Research, 2023 (19): 29-31.

[3] 张耀根. UV 固化含氟丙烯酸酯共聚物的合成及性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2012.
ZHANG Y G. Study on synthesis and properties of UV-curable fluorinated acrylate copolymers [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2012.

[4] 主雷. 水性含氟涂料改性和应用研究现状[J]. 山东化工, 2023, 52 (12): 90-92.
ZHU L. The modification and application research of waterborne fluorine coating [J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52 (12): 90-92.

[5] 孙中新, 孙立岩, 李继航. 氟单体改性丙烯酸树脂的研究[J]. 上海涂料, 2024, 62 (3): 6-12.
SUN Z X, SUN L Y, LI J H. The study of fluorine monomer modified acrylic resin [J]. Shanghai Coatings, 2024, 62 (3): 6-12.

[6] 党会茹. 多功能含氟丙烯酸酯型共聚物的合成及应用[D]. 西安: 西安工程大学, 2016.
DANG H R. Synthesis and application of multifunctional fluorine-containing acrylate copolymer [D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University, 2016.

[7] 梁鉴泉. 水性自干型有机氟硅改性丙烯酸酯树脂的合成与应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
LIANG J Q. Synthesis and application of water-borne and air-drying silicon-containing fluorinated acrylate resins [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.

【 编辑：温靖邦 】