

# 氟碳树脂涂料 及施工应用

刘国杰 夏正斌 雷智斌 编著



中国石化出版社

中国氟硅有机材料工业协会涂料专业委员会组织编写

# 氟碳树脂涂料及施工应用

刘国杰 夏正斌 雷智斌 编著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书较系统地介绍了国内外已经开发应用的氟碳树脂涂料品种,每个品种内容包括氟碳树脂合成、氟碳树脂涂料的制造及施工应用。着重叙述了氟碳树脂涂料和通用树脂涂料相互配合与改性的应用情况,内容上突出了以水性氟碳树脂涂料为代表的环境友好型品种。全书理论叙述和配方与工艺相结合,涂料生产与施工应用相结合,叙述的内容、列举的实例、使用的术语贴近涂料行业的实际,不失为一本有实际启迪作用的氟碳树脂涂料技术参考书。本书可供氟碳树脂涂料与涂装专业科研人员、技术与经营的管理人员、技术工人,以及高校有关专业的教师和学生参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

氟碳树脂涂料及施工应用/刘国杰,夏正斌,雷智斌编著.  
—北京:中国石化出版社,2005  
ISBN 7-80164-689-4

I. 氟… II. ①刘… ②夏… ③雷… III. 全氟代烃-树脂-涂料 IV. TQ633

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 132257 号

责任编辑:赵以新 封面设计:王国红 责任校对:何玉华

## 中国石化出版社出版发行

地址:北京东城区安定门内大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

850×1168 毫米 32 开本 15.625 印张 418 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月第 1 次印刷

定价:32.00 元

# 前 言

被人们誉为“塑料王”的聚四氟乙烯(PTFE)是1964年由DuPont公司以牌号Teflon商品化的,此后不久,国外涂料科技人员开始了氟碳树脂涂料的研发工作,并获得了成功。氟碳树脂涂料几乎显示了氟塑料的卓越性能,有关研发与应用的文章与专利在美、日等国竞相发表,对氟碳树脂涂料优异的性能,好评如潮。20世纪80年代中期,上海有机氟材料研究所率先研究成功四氟乙烯-六氟丙烯(TFE-HEP)共聚物为基础的氟碳树脂粉末涂料及其静电喷涂工艺,用作防粘涂料和防腐蚀涂料,开创了我国开发氟碳树脂涂料的先河。随着投身此项工作的单位增多,逐渐在杭州、大连、上海、青岛、常熟、广州、深圳、珠海等地形成一批开发与应用氟碳树脂涂料的新兴涂料企业,成为我国业内推广应用氟碳树脂涂料的骨干。

20世纪90年代开始,国内发表有关氟碳树脂涂料文章逐渐增多,有综评,有研究与应用报告,也有专利申请,涂料学术界对氟碳树脂涂料的开发与应用日益活跃。从2000年5月开始,常州涂料化工研究院、全国涂料工业信息中心组织氟树脂及氟涂料技术研讨会,至今已历5届,把氟碳树脂涂料学术交流气氛推向了高潮,对我国氟碳树脂涂料的发展无疑起了推动作用。

20世纪90年代初,由于我负责单位科技管理工作的需要,开始收集氟碳树脂涂料的信息,先后写过文献总结、发表过综评。1996年随当时化工部技术考察团赴德、美有关涂料公司考察氟碳树脂在卷材涂料中的应用情况,对氟碳树脂涂料的发展趋势有了一定的认识。2002年开始,中国氟硅有机材料工业协会(以下简称“氟硅协会”)技术部大力推动氟硅材料在涂料中应用,筹备成立了氟硅协会下属的第一个以应用氟硅材料单位为主的二

级机构——氟硅协会涂料专业委员会，2002~2004年先后组织了三届氟硅材料在涂料中应用——高性能涂料 R&D 技术研讨会，交流论文 100 多篇，有关氟碳树脂涂料发展的论文占多数，收效甚好。在氟硅协会技术部开展的技术交流和筹组涂料专委会的活动中，我有幸参与并具体组织领导。涂料专委会按氟硅协会统一部署，根据工业协会的职责与义务，从氟硅材料与涂料紧密结合的层面上开展为业内企业服务，决心为氟硅树脂涂料健康而迅速发展做些促进工作。2004 年 6 月氟硅协会涂料专委会在深圳摩天氟碳科技公司举办了行业第一次“氟碳树脂涂料外墙涂装施工培训班”。由我和夏正斌、雷智斌二位同仁一道编写了技术培训讲义并授课。在氟硅协会支持下，涂料专委会组织对培训讲义进行了大量补充修改工作，定名为“氟碳树脂涂料及施工应用”正式出版，以飨读者。

将氟碳树脂涂料独特性能和业内熟知的合成树脂涂料的优良成膜性能、广为接受的性价比、广泛的应用范围相结合，是氟碳树脂涂料开发与应用的重要方向。近几年呼声最高的常温和中低温固化的热固性氟碳树脂涂料，就是氟化改性聚氨酯涂料和氨基树脂涂料。并且是集中于氟化改性树脂多元醇，如氟乙烯与烷烯基醚的共聚物多元醇(FEVE)、全氟聚醚多元醇、氟化丙烯酸酯多元醇等。将热塑性的聚偏二氟乙烯(PVDF)和热塑性聚丙烯酸酯结合制成贮存稳定、成膜性能好、性能优异的氟碳树脂涂料，得到了推广应用。就是最早问世的 Teflon 防粘涂料，只有和早已传世的底漆(如聚苯硫醚等底漆)配合，才能作金属涂装之用。我们在编写过程中，如何使这些结合最佳化，都予以着重介绍。只有上述的结合，氟碳树脂和现有合成树脂优势互补，才能使氟碳树脂涂料健康发展，并带动普通合成树脂质量改进，使涂料的主体产品真正跻身化工新材料之列。这是本书的第一个特点。

本书较为系统地介绍了国内外已开发应用的氟碳树脂涂料的主要品种，内容采取理论和实际相结合、涂料制造和施工应用相结合、现有产品优势与不足的改进展望相结合等方法叙述；重点

突出施工应用，不仅体现每个品种的应用“落足”点，而且全书对国内当前建筑装饰装修中的一个热点——仿铝板效果的氟碳涂料的施工，对如何防止面漆膜开裂和达到希望的平整度，将作具体深入地阐述(第九章)。这是本书另一特色，以期对业内同仁能起实质性参考作用。

本书第三个特点是对环境友好型氟碳树脂涂料刻意着墨，特别是水性氟碳树脂涂料，除第七、八章专述外，其他各章都有涉及，占全书总篇幅在一半以上。水性氟碳树脂涂料，尽管目前在某些方面尚不如溶剂型氟碳树脂涂料成熟，但因为是发展方向，故对其进展作较详细的介绍，以期引起读者重视。

本书共分九章，第一至第六章由刘国杰编写，第七、第八章由夏正斌编写，第九章由雷智斌编写。全书由刘国杰统稿、修改与编辑。在成书过程中，现代涂料与涂装网负责人刘启斌工程师协助统稿、编排整理。

氟硅协会及其涂料专委会对编写本书给予了大力支持，在此表示感谢。

本书另外两位编著者，一位正在锐意探求氟碳树脂涂料水性化等新技术，一位正在氟碳树脂涂料应用开发中奋力创新，本来都无暇他顾，但仍然集中研讨编写提纲与内容，并在培训班上相互听课和讨论。内容的侧重、实例的选择、术语的使用，尽量贴近行业的实际，想尽力提高编著水平。但本书内容涉及多专业的交叉，又因作者水平和时间所限，不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

刘国杰

2004年9月于北京

# 目 录

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| 第一章 绪论                   | ( 1 )  |
| 一、概述                     | ( 1 )  |
| 二、氟碳树脂涂料发展概况             | ( 4 )  |
| 三、氟碳树脂涂料发展的趋势            | ( 11 ) |
| 参考文献                     | ( 14 ) |
| 第二章 聚四氟乙烯系氟碳树脂涂料         | ( 16 ) |
| 第一节 以 PTFE 为基础的氟碳树脂涂料    | ( 16 ) |
| 一、以四氟乙烯为基础的氟碳树脂          | ( 16 ) |
| 二、不粘性氟碳树脂涂料              | ( 21 ) |
| 三、防腐蚀抗粘氟碳树脂涂料            | ( 35 ) |
| 四、防污、阻燃、耐候的建筑膜材用 PTFE 涂料 | ( 38 ) |
| 第二节 无定形氟碳树脂及涂料           | ( 40 ) |
| 一、Teflon 系列氟碳树脂涂料        | ( 40 ) |
| 二、Teflon AF 无定形透明氟碳树脂涂料  | ( 40 ) |
| 第三节 以 TFE 为基础的氟碳树脂涂料的涂装  | ( 50 ) |
| 一、以 TFE 为基础的氟碳树脂涂料的成膜过程  | ( 50 ) |
| 二、PTFE 系列氟碳树脂水分散体涂装与应用   | ( 52 ) |
| 三、PTFE 系列氟碳树脂粉末涂料的涂装     | ( 53 ) |
| 参考文献                     | ( 65 ) |
| 第三章 以偏氟乙烯(VDF)为基础的氟碳树脂涂料 | ( 67 ) |
| 第一节 涂料用的 PVDF 树脂         | ( 67 ) |
| 一、PVDF 化学结构              | ( 67 ) |
| 二、PVDF 优良的性能             | ( 68 ) |

|                             |         |
|-----------------------------|---------|
| 三、PVDF 发展史 .....            | ( 70 )  |
| 四、涂料用 Kynar 系列树脂 .....      | ( 71 )  |
| 第二节 PVDF 聚合物涂料及施工应用 .....   | ( 73 )  |
| 一、PVDF 聚合物涂料的设计 .....       | ( 73 )  |
| 二、PVDF 聚合物涂料的施工应用 .....     | ( 78 )  |
| 第三节 PVDF 聚合物涂料的性能评价 .....   | ( 83 )  |
| 一、PVDF 聚合物涂料的成膜机理和耐候性 ..... | ( 83 )  |
| 二、PVDF 聚合物涂料的稳定性 .....      | ( 89 )  |
| 三、PVDF 涂料的涂层中含氟量的测定 .....   | ( 96 )  |
| 四、PVDF 氟碳树脂涂料性能评价的结论 .....  | ( 97 )  |
| 第四节 聚氟乙烯(PVF)树脂涂料 .....     | ( 100 ) |
| 一、聚氟乙烯(PVF)树脂及涂料性能 .....    | ( 100 ) |
| 二、PVF 树脂涂料的应用 .....         | ( 103 ) |
| 参考文献 .....                  | ( 104 ) |

|                              |         |
|------------------------------|---------|
| 第四章 热固性 FEVE 型改性氟碳树脂涂料 ..... | ( 107 ) |
| 第一节 FEVE 氟碳树脂的结构与性能关系 .....  | ( 107 ) |
| 一、发展概况 .....                 | ( 107 ) |
| 二、FEVE 氟碳树脂性能与结构关系 .....     | ( 109 ) |
| 第二节 FEVE 氟碳树脂结构设计及验证 .....   | ( 115 ) |
| 一、设计 FEVE 树脂交替结构的思考与验证 ..... | ( 115 ) |
| 二、FEVE 氟碳树脂合成 .....          | ( 120 ) |
| 第三节 FEVE 氟碳树脂涂料的配制及应用 .....  | ( 129 ) |
| 一、涂料的组成 .....                | ( 129 ) |
| 二、FEVE 氟碳树脂涂料施工应用 .....      | ( 133 ) |
| 第四节 FEVE 树脂涂料的性能检测与评价 .....  | ( 143 ) |
| 一、FEVE 树脂涂料耐候性考察 .....       | ( 143 ) |
| 二、FEVE 氟碳树脂其他性能 .....        | ( 149 ) |
| 参考文献 .....                   | ( 153 ) |

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| <b>第五章 氟化单体改性合成树脂涂料</b> .....       | (156) |
| <b>第一节 氟化聚氨酯树脂涂料</b> .....          | (156) |
| 一、概述.....                           | (156) |
| 二、氟化聚氨酯树脂涂料的原料.....                 | (159) |
| 三、氟化聚氨酯涂料及其应用.....                  | (167) |
| <b>第二节 氟化丙烯酸酯树脂涂料</b> .....         | (175) |
| 一、丙烯酸酯树脂的氟化改性.....                  | (175) |
| 二、氟烷基(甲基)丙烯酸酯聚合物的结构和性能.....         | (179) |
| 三、氟化(甲基)丙烯酸酯共聚物涂料及应用.....           | (184) |
| <b>第三节 氟化有机硅树脂涂料</b> .....          | (188) |
| 一、引入氟碳键改进有机硅涂料性能.....               | (188) |
| 二、氟化聚硅氧烷性能及其涂料应用.....               | (191) |
| <b>参考文献</b> .....                   | (197) |
| <br><b>第六章 氟碳弹性体涂料</b> .....        | (200) |
| <b>第一节 氟碳弹性体涂料的重要性</b> .....        | (200) |
| 一、概述.....                           | (200) |
| 二、氟碳弹性体涂料的重要性.....                  | (203) |
| <b>第二节 涂料用氟碳弹性体的合成、固化与性能</b> .....  | (205) |
| 一、涂料用氟碳弹性体的合成与固化反应.....             | (205) |
| 二、涂料用氟碳弹性体的特性.....                  | (211) |
| <b>第三节 氟碳弹性体涂料的制造与应用</b> .....      | (218) |
| 一、氟碳弹性体涂料的制造.....                   | (218) |
| 二、氟碳弹性体涂料施工应用.....                  | (222) |
| 三、氟碳弹性体涂料的进展.....                   | (226) |
| <b>参考文献</b> .....                   | (230) |
| <br><b>第七章 氟碳树脂水分散体——所用单体、助剂、合成</b> |       |
| <b>方法和分析测试</b> .....                | (231) |
| <b>第一节 氟碳树脂水分散体可用的单体</b> .....      | (231) |

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| 一、概述                  | (231) |
| 二、氟烯烃类单体              | (233) |
| 三、非氟烯烃类的含氟单体          | (249) |
| 第二节 氟碳树脂水分散体的乳化剂及其他助剂 | (257) |
| 一、含氟乳化剂               | (258) |
| 二、非氟乳化剂和反应性乳化剂        | (264) |
| 三、氟碳树脂水分散体制备过程的其他助剂   | (267) |
| 第三节 氟碳树脂水分散体制备方法      | (268) |
| 一、乳液聚合                | (269) |
| 二、乳液聚合进展              | (288) |
| 三、后乳化法                | (296) |
| 四、悬浮聚合                | (305) |
| 第四节 氟碳树脂水分散体控制指标与方法   | (307) |
| 一、氟碳树脂水分散体控制指标        | (307) |
| 二、氟碳树脂水分散体涂膜性能及其控制技术  | (323) |
| 参考文献                  | (327) |

## 第八章 氟碳树脂水分散体涂料的制造及应用 (337)

### 第一节 氟碳树脂水分散体涂料的组成及制造工艺 (337)

一、热塑性水性含氟聚合物涂料 (337)

二、热固性水性含氟聚合物涂料 (341)

三、原材料专用性要求及涂料体系配套性 (351)

### 第二节 水性氟碳树脂涂料应用概述 (356)

一、建筑、运输行业 (357)

二、轻工行业 (359)

三、防腐、防污 (361)

四、功能性水性氟碳树脂涂料 (365)

### 第三节 水性氟碳树脂涂料应用实例 (369)

一、塑料表面保护涂层的制备 (369)

二、常温交联的单组分水性氟碳树脂涂料的制备 (372)

|                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| 三、水性氟碳树脂皮革涂饰剂的制备·····                 | (374) |
| 四、丙烯酸改性氟聚合物(AMF)水分散体涂料的<br>制备·····    | (375) |
| 五、水性含氟聚合物自分层涂料·····                   | (377) |
| 六、水性含氟聚合物自洁涂料·····                    | (380) |
| 第四节 性能检测·····                         | (384) |
| 一、使用性能·····                           | (384) |
| 二、结构和组成·····                          | (395) |
| 三、表面形态·····                           | (403) |
| 参考文献·····                             | (405) |
| <br>第九章 仿铝板氟碳涂料体系及其性能指标·····          | (412) |
| 第一节 外墙基面处理所用的腻子材料·····                | (414) |
| 一、新墙抗裂处理与旧墙界面处理·····                  | (414) |
| 二、基面找平材料·····                         | (419) |
| 三、基层抛光材料·····                         | (425) |
| 四、其他材料·····                           | (433) |
| 第二节 仿铝板效果涂装用的底漆和面漆·····               | (435) |
| 一、氟碳涂料喷涂专用封闭底漆·····                   | (435) |
| 二、专用中涂漆·····                          | (436) |
| 三、氟碳涂料·····                           | (437) |
| 四、仿铝板氟碳涂料的科普宣传·····                   | (453) |
| 第三节 仿铝板氟碳涂料施工工艺·····                  | (455) |
| 一、仿铝板氟碳涂料施工工艺概述·····                  | (455) |
| 二、MT 铝板效果外墙氟碳涂装施工工艺 ·····             | (462) |
| 三、旧墙翻新仿铝板氟碳涂料施工工艺·····                | (480) |
| 附录一 外墙铝板效果氟碳涂装对墙面基底的要求<br>(企业标准)····· | (485) |
| 附录二 《交联型氟碳树脂涂料》建议标准·····              | (486) |
| 附录三 缩写符号·····                         | (487) |

# 第一章 绪 论

刘国杰

## 一、概述

### 1. 氟碳树脂涂料“异军突起”

凡分子主链或侧链含有氟碳键(F—C)的聚合物称为氟碳树脂,以它为基础制成的涂料称为氟碳树脂涂料(Fluorocarbons resin Coatings);也有简称氟碳涂料(Fluorocarbons Coatings);日本称为氟树脂涂料(フッ素树脂涂料);国内也有“氟碳树脂”、“含氟涂料”的提法<sup>[1~5]</sup>。

氟碳树脂涂料为什么能迅速地“异军突起”?主要是由其独特性能所决定的。首先有一个“塑料王”的好出身,自它们问世以来,就引起国外涂料业界高度关注,一些学者以极大热情对氟碳树脂涂料的性能给予了前所未有的最高评价,诸如“优秀的(excellent)”、“杰出的、卓越的(outstanding)”、“独一无二的性能(unique properties)”<sup>[1,3]</sup>、日本的“超高耐候性涂料”<sup>[6]</sup>等等。

和传统合成树脂涂料相比,氟碳树脂涂料具有以下独特性能:

- 超高耐候性
- 抗紫外线辐射
- 高化学稳定性
- 抗核辐射
- 高机械强度和韧性
- 耐热性好(最高使用温度 260℃)
- 抗湿性、抗菌性好
- 低表面能
- 低摩擦系数
- 低折光指数
- 防粘性、抗沾污性强

由于能将这些独特性能“集于一身”,在合成树脂涂料中无与伦比,给氟碳树脂涂料戴上那么多的“美誉桂冠”,它们确是受之无愧。

## 2. 独特的性能源于特殊的分子结构

氟碳树脂卓越的性能源于它的分子结构。F 是元素周期表中电负性(成键性)最强的元素, 电负性 4.0, 次强的氯原子电负性是 3.0; F 原子半径小(范德华半径 0.135nm), 仅次于 H 原子半径(0.120nm)。由于原子半径小, 电负性(成键性)又最强, 因此氟与碳原子形成 C—F 键是有机化合物共价键中键能最大的<sup>[4,7]</sup>(图 1-1)。

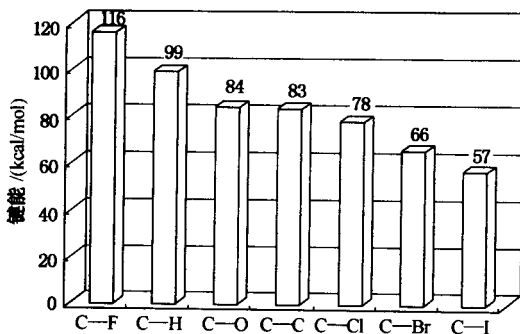


图 1-1 碳原子和其他原子成键的键能<sup>[8]</sup>

1cal = 4.18J

F—C 键能 485kJ/mol, 太阳光中的紫外光区(200 ~ 380nm)的中长波氟碳树脂可透过 95% 以上, 因而没有影响, 只有其中短波的紫外线能离解 C—F 键, 但太阳光中这些短波紫外线易被大气圈外臭氧层吸收, 能到达地面的极少。所以氟碳树脂能抗大气中紫外线袭击, 是其耐候性优异的重要条件。太阳光线能量和原子间键能比较见图 1-2<sup>[4]</sup>。

F—C 键能大, 极性小, 内聚能低, 显化学惰性, 耐高温性好。

由于 F—C 键极性小, 使氟碳聚合物具有低表面能, 和其他树脂相比, 氟碳树脂临界表面张力最低(表 1-1), 是氟碳树脂具有优良抗粘性、防沾污性的结构原因, 是制备不粘性氟碳树脂涂料、自洁性氟碳树脂涂料、低摩擦系数润滑涂料的重要前提。含氟取代基和其他取代基相比, 具有很低的表面自由能(液体的

表面能和表面张力相同)<sup>[9]</sup>。这为改变氟碳树脂结构、进一步降低表面张力、开发新的特种涂料(如海洋舰船防污涂料、自洁涂料、人造血管、器官内壁涂层等)提供新思路<sup>[5,9,10]</sup>。

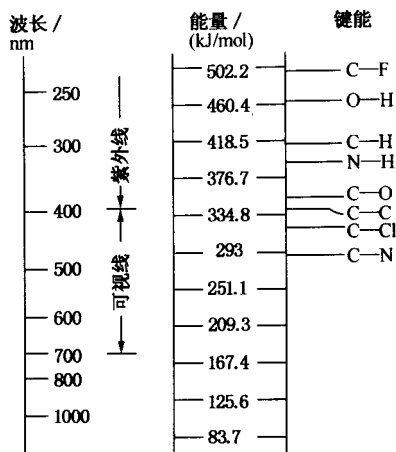


图 1-2 太阳光线能量和原子间键能比较

表 1-1 氟碳树脂和其他树脂表面自由能

| 名 称                    | 临界表面张力/ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ |
|------------------------|-----------------------------------------|
| 四氟乙烯-全氟乙烯基烷氧基醚共聚物(PFA) | 17.8                                    |
| 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)      | 17.8                                    |
| 聚四氟乙烯(PTFE)            | 18.5                                    |
| 乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)       | 22.1                                    |
| 聚偏氟乙烯(PVDF)            | 25.0                                    |
| 聚氟乙烯(PVF)              | 28.0                                    |
| 聚三氟氯乙烯(PTFE)           | 31.0                                    |
| 聚甲基丙烯酸正丁酯              | 32                                      |
| 聚醋酸乙烯酯                 | 36                                      |
| 聚氯乙烯                   | 39                                      |
| 三聚氰胺树脂                 | 39                                      |
| 聚甲基丙烯酸甲酯               | 41                                      |
| 环氧树脂                   | 47                                      |
| 脲醛树脂                   | 61                                      |

## 二、氟碳树脂涂料发展概况

### 1. 氟碳树脂涂料发展沿革

目前,世界公认最早的氟塑料是聚四氟乙烯(PTFE),是1938年美国 DuPont 公司的 R. J. Plunkett 发明的,以它优异的耐化学药品性、不粘性、耐候性、低摩擦系数和电气性能,很快就博得了人们的青睐。1964 年 PTFE 由杜邦公司加工成型,以特氟龙(Teflon)的牌号商品化,耐腐蚀性最为突出,很快获得了“塑料王”的美称,对现代工业发展起了重要作用。

随后陆续工业化的氟碳树脂品种已发展成系列产品,形成热塑性、热固性和氟弹性体三种基本类型的工程用氟塑料与氟橡胶。

从产量上看,1996 年世界氟碳树脂产量已达 6.6 万 t,2000 年达到 10 万 t,预计 2005 年可稳步增加到 12 万~14 万 t。其中以 PTFE 产量最大,约占 80%。主要生产氟碳树脂的厂家有美国杜邦、Ausimont、英国 ICI 公司、日本旭硝子和大金公司、德国 Hoechst 公司、意大利 Montefluns 公司等,它们的年生产能力为 3000t 至 20000t 不等<sup>[11~13]</sup>。

从氟塑料基础上发展起来的的最早的涂料品种是牌号为 Teflon 系列产品,用于制造炊具、食品加工机械的不粘性涂料及工业产品的表面涂层<sup>[5,14]</sup>,以及主要用于建筑涂料的聚偏氟乙烯(PVDF)树脂<sup>[4,5]</sup>。1995 年以后,杜邦公司开发氟弹性体(氟橡胶),以后又发展了液态(包括水性)氟碳弹性体,产生了溶剂型和水性氟弹性体涂料<sup>[15]</sup>。这些氟碳树脂涂料都具有氟塑料、氟橡胶原有的特殊性能,是高档涂料品种,但施工应用中存在不同的问题,不如普通涂料品种施工应用简便。

结合氟碳树脂优异性能和普通合成树脂涂料的成膜与施工简便性能,1982 年日本旭硝子公司推出 Lumiflon 牌号的热固性氟碳树脂(FEVE),由三氟氯乙烯(CTFE)和烷烯基醚共聚制得,其涂料可以常温及中温固化,光泽高<sup>[1]</sup>。至此,具有不同用途

的热塑性、热固性及弹性体的氟碳树脂涂料，品种齐全；溶剂型、水性、粉末的氟碳树脂涂料都在发展，拓宽了氟碳树脂涂料的应用领域。

全球 12 万 t 左右的氟碳树脂究竟有多大比例用作涂料未见报道。氟碳树脂涂料最大的应用是卷材涂料，包括以 PVDF 和 FEVE 氟碳树脂为基础的涂料在内。据欧洲卷涂协会 (ECCA) 统计，1998 年欧洲 (西欧) 消耗的卷材涂料 9 万 t，其中氟碳树脂涂料占 4% (0.36 万 t)<sup>[16]</sup>。全球 2000 年卷材涂料消耗 25 万 t 左右，其中氟碳树脂涂料占 5% ~ 10%，约 1.25 万 ~ 1.5 万 t。全球预涂装金属卷材产量每年增长率在 4% ~ 5%。超高层建筑增多，酸雨腐蚀加重，对氟碳树脂预涂金属板的用量增加，特别是亚洲的金属卷材增加较快。2003 年全球氟碳树脂卷材涂料消耗量在 3.0 万 ~ 5.0 万 t 左右。

由于室温固化的 FEVE 氟碳树脂涂料的问世，在超高层建筑外墙和野外的钢铁构件、跨海与跨江河大桥及特殊地区的桥梁、隧道直接涂装中，氟碳树脂涂料用量大量增加。日本氟碳树脂涂料产量在 1991 年达到 0.5 万 t 以上，每年以 20% ~ 30% 增长<sup>[17]</sup>。近 10 年以来，日本经济虽然低迷，但氟碳树脂涂料仍快速增长，现场直接涂装的氟碳树脂涂料至今已超过 1 万 t。北美、西欧的现场涂装的建筑用氟涂料不会低于日本的用量。氟碳树脂的水性、粉末涂料品种也正在国内外涂料市场上大力推广。国外总的氟碳树脂涂料年消耗量在 6.0 万 ~ 8.0 万 t 左右，每年平均以 10% 以上的速率增长。

我国氟碳树脂涂料研究与应用始于 20 世纪 80 年代中期，上海有机氟材所先研制了四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物 (FEP) 为基础的氟碳树脂粉末涂料及其静电喷涂工艺，用于防粘涂料和防腐蚀涂料。随后广州电器科学院、浙江化工研究院等单位也开发氟碳树脂防腐、防粘涂料，主要是高温热熔融成膜的产品。进入 20 世纪 90 年代的中后期，大连塑料研究所开始研发热固性氟碳树脂涂料，1998 年大连振邦氟涂料公司开发出三氟氯乙烯 - 烷烯

基酯多元共聚氟碳树脂及其涂料,可以常温或中温交联固化。随后上海三爱富新材料股份公司开发了三氟氯乙烯-乙烯基醚多元共聚氟碳树脂及涂料,并在常熟中昊化工新材料公司工业化(生产能力 2000t/a)。2000 年辽宁省阜新氟化学公司开发成功四氟乙烯-乙烯基酯多元共聚氟碳树脂及涂料。2003 年,青岛宏丰集团建材公司建成年产 1500t 的三氟氯乙烯-乙烯基醚树脂及涂料。2004 年大连振邦氟涂料公司建成了年产万吨级的氟碳树脂涂料厂。国内 PVDF 涂料研究与生产主要集中在浙江化工研究院、上海衡峰氟涂料公司、上海三爱富公司和珠海特氟材料公司等单位。

2000 年国内建筑业消耗热塑性氟碳树脂涂料 1300 ~ 1500t,常温固化氟碳树脂外墙涂料 300 ~ 500t,每年以 30% 的速率增长。目前国内氟碳树脂涂料总用量不超过 1.0 万 t/a。以 PVDF 为基础的热塑性氟碳树脂涂料用的氟碳树脂多依赖进口,常温固化氟碳树脂涂料用 FEVE 氟碳树脂国内能生产,产能大于需求,但质量和国外品种(如日本旭硝子公司的 Lumiflon 树脂)相比仍有一定差距。

氟弹性体涂料国内只用于特殊防腐涂料<sup>[13]</sup>,通用氟弹性体涂料尚未见报道。水性氟碳树脂涂料在大连振邦氟涂料公司、上海湿克威公司等单位正在研究开发和小批量推广应用,热固性氟碳树脂粉末涂料国内未见报道。氟碳树脂的水性涂料、粉末涂料,日本、美国、西欧的涂料公司都有产品在国内涂料市场上推广。国内整个氟碳树脂涂料竞争形势比较严峻。

## 2. 氟碳树脂涂料分类

氟碳树脂涂料按其成膜方式可以分为热塑性、热固性、氟弹性体三大类型,简介如下。

### (1) 热塑性氟碳树脂涂料

热塑性氟碳树脂涂料有以四氟乙烯(TFE)为基础的系列树脂涂料和以偏氟乙烯(VF)为基础的系列树脂涂料。前已叙述,第一个工业化聚四氟乙烯,是 1938 年杜邦公司的 Roy Plunkett 合成