

聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲胺基乙酯-*b*- 聚甲基丙烯酸十二氟庚酯嵌段共聚物的合成 及其在疏水涂层的应用

朱冠南 李 宁 程小雨 赵 靛 王海涛 税粒珂 李 坚* 汪称意 任 强

(常州大学材料科学与工程学院,常州 213164)

摘 要 采用电子转移再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET-ATRP)法合成了聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲胺基乙酯-*b*-聚甲基丙烯酸十二氟庚酯嵌段共聚物(PDMAEMA-*b*-PDFHMA),并将该含氟嵌段共聚物应用于疏水涂层的制备。结果表明:采用 ARGET-ATRP 法成功制备了结构明确、分子量分布较窄的 PDMAEMA-*b*-PDFHMA。将 SiO₂ 颗粒与含氟嵌段共聚物复合后可制备得到疏水 SiO₂ 颗粒,用市售的聚丙烯酸酯树脂与疏水 SiO₂ 颗粒混合后,可制得疏水涂层。当丙烯酸树脂与疏水 SiO₂ 的质量比为 5.5:4.5 时,疏水性和漆膜性能较佳,涂层静态水接触角在测量水滴体积为 12μL 时可达 120°,并且漆膜附着力可达 1 级,铅笔硬度 2H,冲击强度 70cm。

关键词 电子转移再生催化剂原子转移自由基聚合,聚合物,纳米粒子,涂层,疏水

Synthesis of poly [2-(dimethylamino) ethyl methacrylate]-*b*- poly [1H,1H,7H-dodecafluoroheptyl methacrylate] block copolymer for hydrophobic coating

Zhu Guannan Li Ning Cheng Xiaoyu Zhao Liang Wang Haitao Shui Like
Li Jian Wang Chenyi Ren Qiang

(Faculty of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract Poly[2-(dimethylamino) ethyl methacrylate]-*b*-Poly[1H,1H,7H-dodecafluoroheptyl methacrylate] (PDMAEMA-*b*-PDFHMA) block copolymers were synthesized via activators regenerated by electron transfer atom transfer radical polymerization (ARGET ATRP), and the fluoro block copolymers were applied to the preparation of hydrophobic coatings. Results showed that the PDMAEMA-*b*-PDFHMA block copolymers with controlled structure were successfully synthesized via ARGET ATRP. Hydrophobic SiO₂ particles were formed by mixing the block copolymers with the SiO₂. Hydrophobic coatings were prepared by blending the hydrophobic SiO₂ particles with acrylic resin. When the weight ratio of acrylic resin to hydrophobic SiO₂ was 5.5:4.5, the coating had water contact angle of 120°(12μL of the droplets), adhesion level of 1 grade, pencil hardness of 2H and impact strength of 70 cm.

Key words ARGET-ATRP, polymer, nanoparticle, coating, hydrophobicity

疏水涂料指对静态水接触角大于 90°的低表面能涂料;超疏水涂料是指固体涂层对水接触角大于 150°,并且对水接触角滞后小于 5°;它们具有防水、防污染和自清洁等重要特点,具有极为广泛的应用前景^[1]。

制备疏水/超疏水涂层需要微观粗糙的表面结构和低表面能物质协同作用。Zhang 等^[2]将聚二烯丙基二甲基氯化铵与硅酸钠交替层-层沉积在有微

米尺度 SiO₂ 球体涂覆的基材上,经过含氟硅烷偶联剂的修饰后,获得静态接触角为 157.1°、滚动角为 3°的超疏水表面。Javier 等^[3]以三乙氧基硅基封端的氟化聚甲基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷的混合物为成膜树脂,与纳米 TiO₂ 粒子复合,采用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷为固化剂,在室温下制备了力学性能优异的超疏水涂层。制备超疏水表面必须构建微-纳米微观粗糙结构;然而,目前制备低表面能粗

作者简介:朱冠南(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为功能涂料。

联系人:李坚。

糙结构表面的涂层大多存在对设备和工艺要求过高等问题,不适合大面积疏水涂层的制备,这些因素限制了超疏水涂料的工业化应用^[4]。

本研究采用电子转移再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET ATRP)^[5]法合成了聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯-*b*-聚甲基丙烯酸十二氟庚酯嵌段共聚物,然后与微纳米无机材料进行复合,形成具有低表面能的微纳米颗粒;将所制得的疏水微纳米颗粒与市售双组分聚丙烯酸酯树脂混合,得到漆膜性能较好的疏水涂层。

1 实验部分

1.1 试剂及材料

α -溴代异丁酸乙酯(EBiB,纯度 $\geq 90\%$),盐城胜达化工有限公司;溴化铜(CuBr_2 ,化学纯),上海润捷化学试剂有限公司;五甲基二乙烯三胺(PMDETA,工业级),溧阳雨田化工有限公司;甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEMA,分析纯)、1-甲基-吡咯烷酮(NMP,分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA,分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFHMA,工业级),哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司;二氧化硅(SiO_2 ,粒径 $3.0\mu\text{m}$),市售;辛酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{EH})_2]$ 、四氢呋喃(THF)、甲苯、乙酸乙酯,国药集团化学试剂有限公司;羟基丙烯酸树脂(OH:2.5%,固含量60%,工业级)、固化剂(工业级,NCO:19.6%),上海振华重工(集团)常州油漆有限公司。

1.2 含氟嵌段聚合物的合成及疏水涂层的制备

1.2.1 聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯-*b*-聚甲基丙烯酸十二氟庚酯(PDMAEMA-*b*-PDFHMA)嵌段共聚物的制备

称取0.1mol DMAEMA、0.0115mol HEMA、0.1mol 甲苯、 5.0×10^{-5} mol CuBr_2 和 5.0×10^{-4} mol PMDETA 的混合溶液,将0.3827g 引发剂 1.962×10^{-3} mol EBiB、 5×10^{-4} mol 还原剂 $\text{Sn}(\text{EH})_2$ 加入到250mL 三口烧瓶中。在氮气下,80℃反应5h,间隔取样,测定DMAEMA的转化率。转化率大于80%后,加入4.0g(0.01mol)DFHMA,继续反应5h,得到PDMAEMA-*b*-PDFHMA 共聚物粗产物,反应结束后除去催化剂,采用石油醚沉淀并烘干得PDMAEMA-*b*-PDFHMA 嵌段共聚物,产率为62%。

1.2.2 疏水微纳米颗粒的制备

将微纳米颗粒与嵌段共聚物混合,利用嵌段共聚物与微纳米颗粒间的静电作用,制备具有低表面能的疏水微纳米颗粒。将0.5g SiO_2 颗粒加入到9.5g NMP 中,超声分散10min。将0.6g PDMAEMA-*b*-PDFHMA 嵌段共聚物加入到11.4g NMP 中溶解。将两种溶液混合,常温下搅拌0.5h。得到疏水微纳米颗粒分散液,固含量为5%(wt,质量分数,下同)。

1.2.3 疏水涂层的制备

将12.31g 疏水微纳米颗粒分散液加到0.918g 羟基丙烯酸树脂中,混合均匀后,再加入0.336g 固化剂,得到疏水涂料。将疏水涂料喷涂于马口铁片上,控制厚度 $15\mu\text{m}$ 左右,120℃下烘焙1h,并于常温下放置4d,得到疏水涂层,并测定其性能。

1.3 测试与表征

采用气相色谱仪(GC1690型,杭州科晓化工仪器设备有限公司)进行单体转化率测试,THF 为溶剂,甲苯为内参;采用凝胶渗透色谱仪(GPC, WATERS 1515型,美国WATERS公司)测定产物分子量和分子量分布,以THF 作溶剂,以聚苯乙烯作标样,流速为1mL/min,常温测试;采用核磁氢谱仪(ARX-400型,瑞士布鲁克公司)测定产物分子结构,以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标,常温测定;采用接触角测定仪(JC2000D1型,上海中晨数字技术设备有限公司)在常温下测定接触角;采用漆膜附着力测定仪(QFZ型,天津市精科材料试验机厂)测定附着力,依据GB/T 9286—1998标准测量马口铁片上漆膜涂层的附着力;采用铅笔硬度计(PPH-1型,上海现代环境工程技术有限公司)测定硬度,依据GB/T 6739—1996标准测量马口铁片上漆膜涂层的硬度;采用重型冲击试验器(ZCJ型,上海现代环境工程技术有限公司)测定漆膜冲击性能,依据GB/T 1732—1993标准测量马口铁片上漆膜的耐冲击性能。

2 结果与讨论

以带有胺基基团的DMAEMA 和含氟基团的DFHMA 为单体,制备带有胺基基团的含氟聚丙烯酸酯嵌段共聚物;利用聚合物中的胺基与颗粒间的相互作用,使PDMAEMA 链段固定在颗粒表面,制得具有低表面能的疏水微纳米颗粒。再将其加入到聚丙烯酸酯树脂中制备疏水涂层。

2.1 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物的合成

采用 ARGET ATRP 法可以得到预期结构且分子量分布较窄的含氟聚丙烯酸酯嵌段共聚物,并且能够使用较少的含氟单体而得到优异的性能^[6]。

采用二步法,设计合成分子量为 12000,分子量分布较窄的 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物。PDMAEMA 和 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物的动力学曲线见图 1。由图可知,两者的半对数曲线都呈现较好的线性关系。这表明在制备 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物的过程中,链增长自由基的浓度保持恒定,聚合过程符合一级动力学关系,即符合活性聚合的一般特征^[7]。

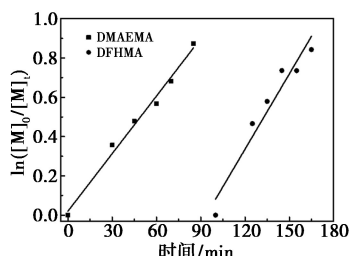


图 1 ARGET ATRP 法合成 PDMAEMA 和 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物的动力学曲线图

PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物的 GPC 曲线见图 2。由图可知, GPC 曲线为明显的单峰,未出现肩峰,说明聚合物单一^[8],重均分子量(M_w)及分子量分布(PDI)分别为 13700 和 1.37,而设计的分子量为 12000。说明合成的聚合物与预定聚合物的分子量相差不大且分子量分布相对较窄。

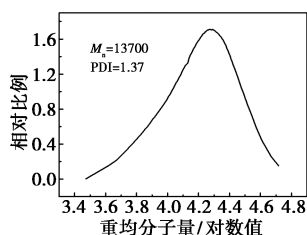


图 2 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物的 GPC 曲线图

图 3 为 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物的核磁氢谱图。如图所示,化学位移 $\delta = 4.18 \times 10^{-6}$ 处的 b 峰为 PDMAEMA 中 CH_2 的氢质子峰, $\delta = 5.50 \times 10^{-6}$ 处的 a 峰为 PDFHMA 链段中 CH_2 的 H 质子峰。设 a 峰的积分面积为 1,则 b 峰的积分面积为 10.34。可计算出 PDFMHA 链段和 PDMAEMA 链段的嵌段摩尔比值为 $(S_a)/(S_b) = 1.00/10.34$ ^[9],与理论嵌段摩尔比 1.00/10.00 相差不大。

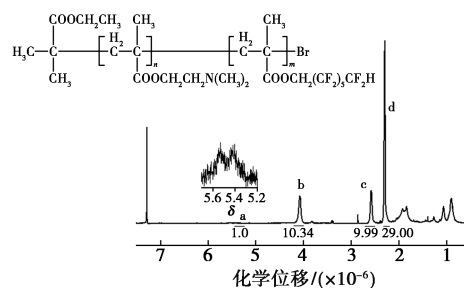


图 3 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物的核磁氢谱图

以 GPC、核磁氢谱对制备的含氟聚丙烯酸酯进行表征,结果表明,以 ARGET ATRP 法成功地制备了分子量为 13700,分子量分布较窄、两链段比例为 1:10 的结构明确的 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物。

2.2 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物/微纳米颗粒复合物的疏水性能分析

降低表面自由能的材料选择较多,以含氟材料等低表面能材料为基体,在其表面构造微纳米结构成为制备超疏水材料的一个重要发展方向^[10]。利用物质间的静电作用,制备并研究了嵌段共聚物与 SiO_2 质量比对疏水粒子性能的影响。

2.2.1 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物和 SiO_2 质量比对疏水颗粒性能的影响

PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物与 SiO_2 以不同质量比混合时,会形成不同的表面形貌,其表面能及粗糙度会有所差异,从而疏水效果发生改变^[11]。

图 4 为 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物和 SiO_2 质量比对疏水颗粒接触角的影响。由图可知,随着 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物和 SiO_2 质量比增加时,接触角先增大后减小。当 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物和 SiO_2 的质量比为 1.2:1 时,疏水性能最佳,在测定水滴大小为 $12\mu\text{L}$ 时接触角可达 149° 。

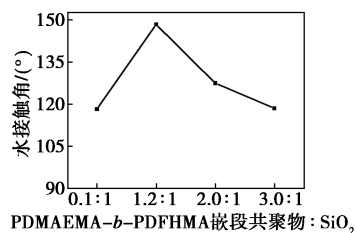


图 4 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物和 SiO_2 质量比对疏水颗粒接触角的影响

PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物和 SiO_2 质量比对疏水颗粒表面形貌的影响见图 5。由图可

知,疏水颗粒的表面均不平整,具有明显的粗糙结构;对比图 5(a)和图 5(b),发现粗糙度相差不大,因此,PDMAEMA-b-PDFHMA 含量的增加使得涂层的表面能降低,疏水性增强,因此接触角增大。对比图 5(b)和图 5(c),发现含氟聚合物用量虽然增加,但表面粗糙度减小,因此接触角减小。

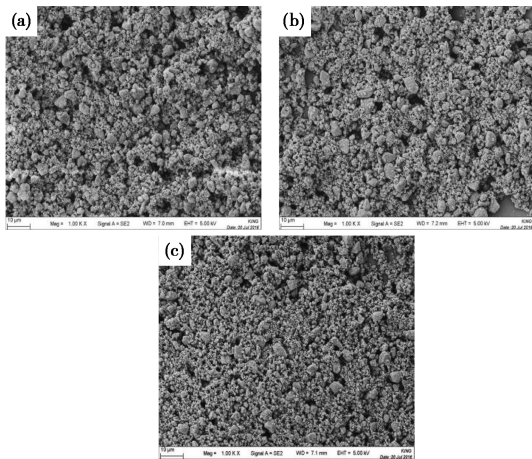


图 5 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物和 SiO₂ 质量比对疏水颗粒表面形貌的影响
[(a)0.1:1;(b)1.2:1;(c)3.0:1]

因此,PDMAEMA-b-PDFHMA/SiO₂ 的疏水性能较好;同时 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物和 SiO₂ 以不同质量比混合制备的疏水颗粒疏水效果存在较大差别,质量比为 1.2:1 时,疏水效果最佳,在测定水滴大小为 12μL 时,接触角可达 149°。

2.3 疏水涂层的制备及其性能分析

疏水性微纳米颗粒对基体的附着力较低,所得涂层的性能较差。为了提高涂层的综合性能,将所制疏水微纳米颗粒与双组分丙烯酸酯树脂^[12]混合,希望得到综合性能优异的疏水涂层。表 1 列出了疏水微纳米颗粒(PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物:SiO₂=1.2:1)与双组分丙烯酸酯树脂以不同质量比混合时的漆膜性能。

表 1 试样的漆膜性能

丙烯酸树脂: 疏水微纳米颗粒	对水接触 角/(°) ^①	对水接触 角/(°) ^②	铅笔 硬度	冲击强 度/cm	附着力
10.0:0	75±1	68±1	4H	100	0
6.0:4.0	129±1	112±1	2H	80	1
5.5:4.5	—	120±1	2H	70	1
4.7:5.3	—	127±1	2H	45	1
3.5:6.5	—	138±1	HB	5	1
2.0:8.0	—	146±1	B	2	1

注:①对水接触角:水滴体积为 4μL;②对水接触角:水滴体积为 12μL;—为水接触角无法测定。

由表可知,随着羟基丙烯酸酯树脂含量的增加,接触角在逐渐降低,即疏水性逐渐变差,这是由于丙烯酸树脂有较高的表面能并降低了涂层的表面粗糙度;但是涂层的铅笔硬度、冲击强度和附着力等漆膜性能在逐渐提高,这是由于丙烯酸树脂作为连续相固定了疏水颗粒,提高了涂层的漆膜性能^[13-14]。综合考虑,在丙烯酸酯与疏水 SiO₂ 颗粒的质量比为 5.5:4.5 时,漆膜性能和疏水性能综合最佳,接触角在测量水滴为 12μL 可达 120°,附着力为 1 级,铅笔硬度为 2H,冲击强度为 70cm。通过丙烯酸树脂与疏水 SiO₂ 颗粒复合,可达到较好的漆膜性能,这为疏水涂层的制备提供了一个可行性方案。

3 结论

采用 ARGET ATRP 法成功制备了分子量为 13700、分子量分布为 1.37、链段比为 10:1 的 PDMAEMA-b-PDFHMA 嵌段共聚物。

SiO₂ 颗粒与含氟嵌段共聚物复合后可制备性能较好的疏水 SiO₂ 颗粒,两者的比例对疏水 SiO₂ 颗粒的疏水性有很大的影响。双组分丙烯酸树脂与疏水微纳米颗粒复合能够得到漆膜性能较好的疏水涂层。双组分丙烯酸树脂与疏水微纳米颗粒的质量比为 5.5:4.5 时,漆膜综合性能最佳,接触角在测量水滴体积为 12μL 时可达 120°,附着力 1 级,铅笔硬度 2H,冲击强度 70cm。

参考文献

- [1] 黄月文.疏水涂料的研究与应用[J].化学建材,2007,24(1):1-4.
- [2] Zhang L B,Chen H,Sun J Q,et al.Layer-by-layer deposition of poly (diallyldimethylammoniumchloride) and sodium silicate multilayers on silica sphere coated substrate-facile method to prepare a superhydrophobic surface[J].Chem Mater, 2007,19(4):948-953.
- [3] Javier B,Lei Z,Wu Z Z,et al.Transparent super-hydrophobic films based on silica nanoparticles[J].Langmuir, 2007, 23(13):7293-7298.
- [4] 贺承相,李建,陈修宁,等.超疏水自洁涂料研究进展[J].有机硅材料,2015,29(3):256-259.
- [5] Magnus J,Daniel N,Ove N,et al.Surface modification of thermally expandable microspheres by grafting poly (glycidyl methacrylate) using ARGET ATRP[J].Eur Polym J,2009, 45:2374-2382.
- [6] 李光,白如科.活性聚合法合成结构精确的含氟嵌段共聚物[J].高分子通报,2007(7):1-7.

(下转第 244 页)