

# 含氟苯丙聚合物/二茂铁复合涂层疏水性能调控

郑少娜 马冠豪 郑杭冰 胡光杰 周 杨 王海林 廖文波\*

(东莞理工学院化学工程与能源技术学院, 东莞 523808)

**摘 要** 通过共混法制备含氟苯丙聚合物/二茂铁(FPSA/Fc)复合涂层。利用二茂铁氧化还原特性,对 FPSA/Fc 复合涂层进行氧化,在复合涂层表面形成囊泡;再对氧化涂层进行加热干燥,在水分挥发及表面张力作用下,囊泡被破坏,在复合涂层表面形成微孔,提高了涂层的粗糙度,从而提高复合涂层的疏水性能。透射电镜(TEM)和粒径测试结果证实,制备的复合乳液存在着二茂铁聚集体和表面吸附了二茂铁的乳胶粒两种形态,二茂铁的加入降低了复合乳液的粒径。扫描电镜(SEM)测试结果证实了氧化反应促使涂层表面囊泡的形成和破坏。水接触角(WCA)和热重分析(TGA)测试结果显示,氧化反应提高了复合涂层的疏水性能及热稳定性能。

**关键词** 二茂铁,氧化反应,疏水性,热稳定性

## Hydrophobicity control of fluorine containing FPSA/Fc composite material

Zheng Shaona Ma Guan hao Zheng Hangbing Hu Guangjie Zhou Yang  
Wang Hailin Liao Wenbo

(School of Chemical Engineering and Energy Technology, Dongguan University of Technology,  
Dongguan 523808)

**Abstract** The fluorine containing poly(styrene-acrylate)/ferrocene (FPSA/Fc) composite materials were prepared by directly mixing method. The vesicles were formed after the oxidation of composite film and destroyed after heating, resulted in the formation of micropore on the surface of composite film, then increasing the roughness and hydrophobicity of composite film. The transmission electron microscopy (TEM) and particle size results confirmed that ferrocene aggregates and latexes existed in composite emulsions and the particle size were reduced after the addition of ferrocene. The scanning electron microscope (SEM) photos indicated that the formation and damage of vesicles were induced by oxidation. The water contact angle (WCA) results and thermogravimetric analysis (TGA) curves demonstrated that the hydrophobicity and thermal stability were improved because of the oxidation.

**Key words** ferrocene, oxidation, hydrophobicity, thermal stability

二茂铁又叫双环戊二烯基铁,双环戊二烯与一个亚铁离子形成的夹心状分子结构赋予了二茂铁独特的氧化还原、电、磁等性能,可广泛应用于电极修饰、功能材料、生物传感、催化剂、液晶材料、磁性材料等多个领域<sup>[1-2]</sup>。已有的研究表明,通过将二茂铁引入高分子链,控制二茂铁中铁离子的氧化还原状态,可实现该基团的亲水-疏水改变<sup>[3]</sup>。另外,将二茂铁衍生物制备成表面活性剂后,可利用化学与电化学的方法对其形成的胶束或囊泡等自组装体的形成和破坏进行氧化还原调控<sup>[4-5]</sup>。所以,将二茂铁及其衍生物引入聚合物体系的研究将有利于构建

具有新颖结构和性质的复合材料。

疏水涂层可同时满足表面具有合适的微纳米复合粗糙结构和涂层的低表面能。因此,制备超疏水涂层可以首先构筑粗糙结构表面,再用低表面能物质处理,可采用物理、化学沉积法、刻蚀法、溶胶-凝胶法、电沉积法、模板法、自组装等方法;或在低表面能物质表面构筑粗糙结构达到疏水效果,比如采用激光法、电纺丝法、纳米粒子法等。其中构筑合适的粗糙结构是制备疏水涂层的关键技术难题。近年来,疏水材料发展迅速,各类技术和产品层出不穷,但是在实际工程应用方面因为存在制备成本高、难

以大面积使用等缺点而受到限制,如何利用简单有效的方法构造和调控涂膜的粗糙结构,已成为该领域研究的热点和难点<sup>[6-8]</sup>。

本研究将含氟苯丙聚合物与二茂铁乙醇溶液进行物理共混,制备含氟苯丙聚合物/二茂铁(FPSA/Fc)复合涂层,再将复合涂层进行氧化和干燥加热。复合涂层表面伴随着囊泡的产生和破裂,形成微观结构,提高了涂层的粗糙度,从而增强了复合涂层的疏水性能。进一步研究了二茂铁对 FPSA/Fc 复合涂层微观形态的影响;探究了氧化反应对囊泡的形成机理及疏水性能的影响机制,旨在建立一种简单有效的方法构造和调控涂膜的粗糙,促进疏水涂层的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及仪器

原料:二茂铁(Fc,分析纯),大茂化工有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA,化学纯),上海凌峰化学试剂有限公司;丙烯酸正丁酯(BA)、丙烯酸,均为化学纯,天津市福晨化学试剂厂;甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA,97%),上海晶纯实业有限公司;甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA,化学纯),上海阿拉丁生化有限公司;甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFMA,化学纯),哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司;壬基酚聚乙氧基醚(OP-10,化学纯),天津市富宇精细化工有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS)、碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ ),均为分析纯,天津市福晨化学试剂厂;过硫酸钾(KPS,化学纯),天津市百世化工有限公司;氨水(25%)和无水乙醇,均为化学纯,广州化学试剂厂; $\text{H}_2\text{O}_2$ (分析纯),广州建兴化学品公司;成膜助剂为醚类混合物(化学纯),上海阿拉丁生化有限公司。

仪器:强力电动搅拌机(JJ-1-200W),常州恩培仪器有限公司;恒温水浴锅(HH-1),常州澳华仪器有限公司;磁力搅拌器(78-1),常州澳华仪器有限公司;电子天平(YP5002),上海越平科学仪器制造厂;鼓风干燥箱(DHG-9240),上海恒科学仪器有限公司。

### 1.2 FPSA/Fc 复合涂膜的制备及氧化

采用预乳化乳液聚合工艺合成含氟苯丙乳液<sup>[6]</sup>。设计单体总量为 100g,固含量为 45.0%(wt,质量分数,%下同),DFMA 含量为 0~10.0%。具体步骤如下:(1)核/壳单体预乳化。将一定比例的单体混合后,在磁力搅拌条件下,用恒压漏斗 10min

内滴加到乳化剂水溶液中,搅拌 0.5h;其中核壳单体质量比例为 71.5:28.5,DFMA 全部与壳单体一起预乳化。(2)乳液共聚。水浴条件下,在装有温度计、冷凝管、搅拌桨和恒压漏斗的四口烧瓶中加入乳化剂(0.5g OP-10+1g SDS)、 $\text{NaHCO}_3$ 、0.17g KPS 和 40g 去离子水,升温至 80℃,加入 25g 的核预乳化核单;待体系出现蓝光时,保温 0.5h,剩余的核预乳化单体和引发剂溶液(0.17g KPS+20g 去离子水)分别在 2h 内滴加完成;保温 0.5h 后,1h 内滴加含有 DFMA 的壳预乳化单体和引发剂溶液(0.17g KPS+20g 去离子水);滴加完毕后,升温至 82℃,并补加适量的引发剂,熟化 1h 后降温,调节 pH=7,过滤出料,得到含氟苯丙聚合物(FPSA)乳液。

取计量的含氟苯丙聚合物(FPSA)乳液,磁力搅拌下,在 30min 内缓慢滴加 2.0%的二茂铁乙醇溶液,其中复合材料中二茂铁的干基含量控制在 1.0%~5.0%;然后再补充滴加成膜助剂,室温下搅拌 2h,倒至塑料瓶盖内,室温下成膜,制备 FPSA/Fc 复合涂膜。

磁力搅拌下,将制备的 FPSA/Fc 复合涂膜浸泡在  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液(5.0%~15.0%)中进行氧化反应,控制氧化反应时间为 10~60s;反应结束后,用滤纸吸干表面的溶液,置于烘箱 60℃下干燥 1h,备用。

### 1.3 分析与测试

#### 1.3.1 微观形态分析

采用日本电子株式会社的 JEM-2100F 型高分辨场发射透射电子显微镜(TEM)观察 FPSA/Fc 复合乳胶粒的微观形态,将样品用去离子水稀释至固含量为 0.1%左右,超声波振荡分散 0.5h,在铜网碳膜上进行测定分析。

#### 1.3.2 粒度分析

采用英国 Malvern 仪器有限公司的马尔文纳米粒度分析仪(ZS Nano S)对复合材料粒径分布进行测试,样品的质量分数为 0.01%,测量范围:0.6~6000nm,温度为 25±0.5℃。

#### 1.3.3 涂膜的表面形貌分析

使用日本电子株式会社 JSM-6701FJEOL1 型扫描电镜(SEM),观察 FPSA/Fc 复合涂膜氧化前后的表面形貌。

#### 1.3.4 疏水性分析

采用上海方瑞公司的 JCY 系列接触角测定仪对制备的薄膜进行水接触角(WCA)测试,每个样品测试 5 次,取平均值。

### 1.3.5 涂膜的热稳定性分析

采用德国耐驰公司 NETZSCH STA 499C 热重分析仪对涂膜进行热重分析(TGA)。测温范围为 25~650℃。样品用氮气保护,在空气中燃烧,升温速率分为两个阶段:首先以 10℃/min 速率从 25℃ 升至 100℃,在 100℃ 恒温 5min 后,再以 15℃/min 速率升至 650℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FPSC/Fc 复合乳液的微观形貌观察

在 FPSC/Fc 复合乳液中,由于疏水作用,二茂铁部分会出现聚集体,大部分吸附在乳胶粒表面的乳化剂上面。自然干燥成膜后,二茂铁与乳化剂均匀分布在复合涂层表面;用  $H_2O_2$  氧化后, $Fe^{3+}$  与阴离子表面活性剂(SDS)协同作用形成囊泡<sup>[3-5,9]</sup>。将氧化后的复合涂层重新加热干燥时,由于囊泡内空气挥发及表面水分挥发引发表面张力的改变,囊泡被破坏,形成微孔,从而改变涂层表面的粗糙度,提高疏水性能。图 1 为 FPSC 乳液和 FPSC/Fc 复合乳液的 TEM 图。由图 1(a)可见,FPSC 乳胶粒呈规则球形,具有明显核壳结构,粒径在 70~80nm;由图 1(b)可见,在 FPSC/Fc 复合乳液中,一方面由于二茂铁聚集体(5~20nm)存在,导致光散射测定的粒径变小;另一方面由于二茂铁吸附在乳胶粒表面的乳化剂表面[图 1(b)中,黑色部分为 FPSC 乳胶粒,表面吸附的絮针状物为二茂铁],降低了共聚物大分子链与水的亲和性,使原来松散的大分子聚合物链紧密卷曲,导致粒径减小<sup>[10]</sup>。

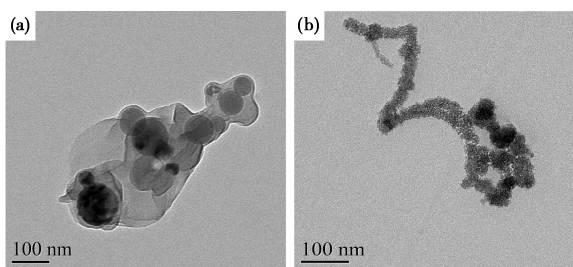


图 1 FPSC 乳液(a)和 FPSC/Fc 复合乳液(b)的 TEM 图

图 2 为 FPSC 乳液和 FPSC/Fc 复合乳液的粒径( $P_k$ )分布图。由图可见,FPSC 乳液呈单峰分布,其平均粒径约为 71nm。添加二茂铁溶液之后,由于二茂铁基的疏水作用,在 FPSC/Fc 复合乳液中出现团聚体,因体系中存在团聚体与表面吸附二茂铁的 FPSC 乳胶粒,故在 FPSC/Fc 复合乳液的粒径图中分别在 14nm 和 106.5nm 处出现双峰,其平

均粒径为 63nm,说明二茂铁的存在降低了复合乳液的平均粒径,与 TEM 测试得到的结果一致。

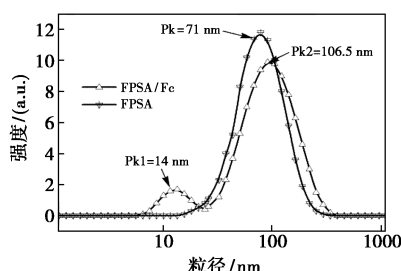


图 2 FPSC 乳液和 FPSC/Fc 复合乳液的粒径分布图

### 2.2 氧化反应对复合涂膜表面形貌的影响分析

二茂铁由于具有疏水作用,成膜过程中趋于向表面迁移,与乳化剂一起均匀分散在复合涂膜表面,见图 3(a)所示;用  $H_2O_2$  氧化之后,由于  $Fe^{3+}$  与阴离子表面活性剂(SDS)协同作用形成囊泡,见图 3(b)所示;将氧化后的 FPSC/Fc 复合涂膜重新加热干燥,由于囊泡内空气挥发及表面水分挥发引发表面张力的改变,囊泡被破坏,从而形成微孔,见图 3(c)所示。

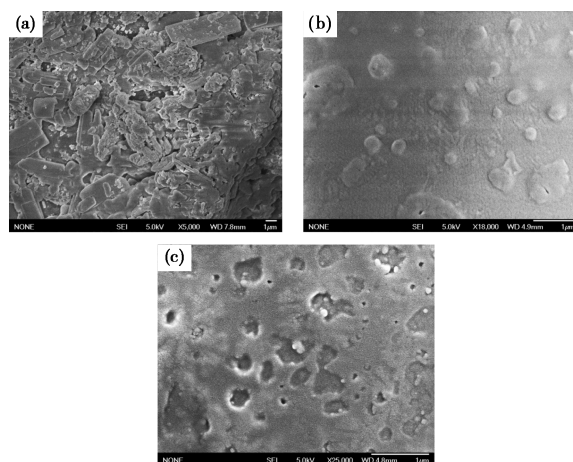


图 3 FPSC/Fc 复合涂膜的 SEM 图

[(a)氧化前;(b)囊泡,氧化后;(c)微孔结构,干燥加热]

### 2.3 氧化反应对复合涂膜表面疏水性能的影响分析

研究考察了氧化反应对 FPSC/Fc 复合涂膜表面疏水性能的影响,结果见图 4 所示。由图 4(a)可见,FPSC 涂膜的水接触角为 56°;加入疏水二茂铁后,FPSC/Fc 复合涂膜的水接触角上升到 66°[图 4(b)];氧化后形成囊泡,由于二茂铁氧化态( $Fe^{3+}$ )为亲水基团,故 FPSC/Fc 复合涂膜的水接触角下降到 45°[图 4(c)];对氧化后的 FPSC/Fc 复合涂膜进行加热干燥,囊泡破裂后,复合涂膜的水接触角又提升到 121°[图 4(d)],疏水性能较大幅度提高。这

是因为在低表面能表面形成的微孔增加了涂层的表面粗糙度。

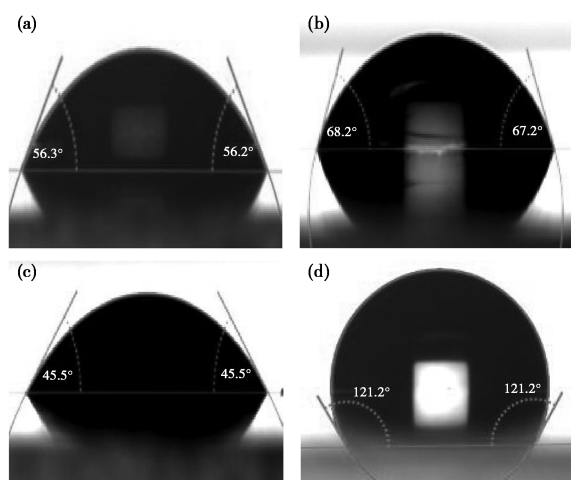


图 4 FPSA、FPSA/Fc 复合涂层的水接触角图  
[(a) FPSA, 56°; (b) FPSA/Fc, 氧化前, 66°; (c) FPSA/Fc, 氧化后, 囊泡, 45°; (d) FPSA/Fc, 氧化后, 干燥加热, 121°]

#### 2.4 氧化反应对复合涂膜热稳定性的影响分析

图 5 为氧化反应对 FPSA/Fc 复合涂膜热稳定性影响的热失重曲线图, 定义质量失重为 5.0% 的温度为分解温度。由图 5 可见, FPSA 涂膜的分解温度为 197℃; 加入热稳定性良好的二茂铁后, 得到的 FPSA/Fc 复合涂膜分解温度提高到 212℃; 将 FPSA/Fc 复合涂膜进行氧化后, 分解温度提高到 242℃。可能的原因是氧化反应导致二茂铁呈亲水态, 减少了与聚合物有机组分的相分离程度, 从而改善了两相之间相互作用力, 提高了 FPSA/Fc 复合涂膜的热稳定性<sup>[6]</sup>。从热失重的数据发现, 氧化前, 二茂铁在复合涂层的干基含量为 2.60%, 氧化后下降到 0.25%, 这是因为二茂铁在氧化过程中一部分溶解在氧化剂溶液中, 另一部分是在干燥过程中囊泡破坏导致二茂铁损失。

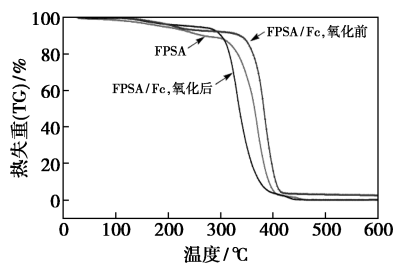


图 5 氧化反应对 FPSA/Fc 复合涂膜热稳定性影响的热失重曲线图

### 3 结论

本研究通过共混法制备了 FPSA/Fc 复合涂层。利用二茂铁氧化还原特性, 对 FPSA/Fc 复合涂层进行氧化, 在复合涂层表面形成囊泡; 在干燥过程中, 由于水分挥发及表面张力作用下, 囊泡被破坏, 在复合涂层表面形成微孔, 提高了涂层的粗糙度, 从而增加了复合涂层的疏水性能。研究得到一种简单调控苯丙涂层表面润湿性能的方法, 易于大面积使用, 促进疏水涂层的推广和应用。但是二茂铁与有机聚合物之间弱的相互作用力可能影响到复合涂层的物理和化学性能, 如何改善两相之间的相互作用力是将来的研究重点。

#### 参考文献

- [1] 金享到, 王立, 俞豪杰, 等. 主链或侧链含二茂铁的聚合物的合成和应用[J]. 化学进展, 2016, 28(1): 51-57.
- [2] 关德龄, 高睿, 高明. 含二茂铁结构单元的新型共聚物乳液的合成及性能研究[J]. 现代涂料与涂装, 2008, 11(10): 4-6.
- [3] 罗淑婧, 金磊, 孙一新, 等. 二茂铁疏水改性支化聚乙烯胺水溶液的聚集结构与流变行为[J]. 高分子学报, 2013, 10: 1350-1355.
- [4] 王琳, 乔卫红, 曹翠. 二茂铁氧化还原表面活性剂制备及应用在进展[J]. 日用化学工业, 2007, 37(5): 317-320.
- [5] 李秋红. 二茂铁衍生物超分子聚焦体的构建入调控[D]. 济南: 山东大学, 2011.
- [6] Huang X X, Liao W B, Ye L Y, et al. Fabrication of hydrophobic composite films by sol-gel process between POSS-containing fluorinated polyacrylate latexes and colloidal silica particles[J]. Micropor Mesopor Mat, 2017, 243: 311-318.
- [7] Li K Q, Zeng X R, Li H Q, et al. Fabrication and characterization of stable superhydrophobic fluorinated-polyacrylate/silica hybrid coating[J]. Appl Surf Sci, 2014, 298: 214-220.
- [8] Xue C H, Ma J Z. Long-lived superhydrophobic surfaces[J]. J Mater Chem A, 2013, 1: 4146-4161.
- [9] Aydogan N, Abbott N. Comparison of the surface activity and bulk aggregation of ferrocenyl surfactants with cationic and anionic headgroups[J]. Langmuir, 2001, 17(19): 5703-5706.
- [10] 廖文波, 瞿金清, 李忠, 等. 羟基驱使苯丙聚合物/SiO<sub>2</sub> 杂合乳液的合成与成膜[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(11): 4-8.

收稿日期: 2018-06-04