

原位聚合法制备纳米 SiO₂/PTFE 改性丙烯酸酯复合乳液研究

陈 静¹ 杨建军^{1*} 付立兵² 吴庆云¹ 吴明元¹ 张建安¹ 王 雷² 丁朝阳²

(1.安徽大学化学化工学院与安徽省绿色高分子重点实验室,合肥 230601;

2.安徽华辰造纸网股份有限公司,芜湖 241009)

摘 要 以三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、丙烯酸正丁酯(BA)、2-甲基-2-丙烯酸十三烷基酯(TDMA)、硅酸乙酯(TEOS)和 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(MPS)为反应单体,聚四氟乙烯(PTFE)分散液作种子,通过原位聚合法和种子乳液法制备出纳米 SiO₂、PTFE 协同改性的丙烯酸酯(SiO₂/PTFE/PA)复合乳液。利用傅里叶变换红外光谱仪、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、热重分析仪和接触角/界面张力测量仪对复合乳液的结构与性能进行了表征和测试。结果表明:当 PTFE 占体系中丙烯酸酯类单体总质量 16%、纳米 SiO₂ 用量为 2.4%(质量分数)时,复合乳液平均粒径为 151nm,胶膜表面水接触角为 112.3°,吸水率为 3.8%;在热失重 5%和 10%条件下,纳米 SiO₂/PTFE/PA 胶膜热分解温度分别为 347.7℃和 375.5℃,相比改性丙烯酸酯胶膜热分解温度分别提高了 59.6℃和 27.7℃,疏水性和耐热性均有显著提高。

关键词 原位聚合法,聚四氟乙烯,疏水性,耐热性

Preparation and property of SiO₂/PTFE modified acrylate composite emulsion by in-situ polymerization

Chen Jing¹ Yang Jianjun¹ Fu Libing² Wu Qingyun¹ Wu Mingyuan¹
Zhang Jian'an¹ Wang Lei² Ding Chaoyang²

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering of Anhui University & Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials of Anhui Province,Hefei 230601;

2.Anhui Huachen Paper-Makeing Net Co.,Ltd.,Wuhu 241009)

Abstract The nano-SiO₂/PTFE modified acrylate emulsion was prepared by in-situ polymerization and seed emulsion polymerization with trihydroxymethylpropyl trimethylacrylate (TMPTA), methyl methacrylate (MMA), styrene(St), butyl acrylate(BA), tridecyl methacrylate(TDMA), ethyl silicate(TEOS) and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) as monomer, and PTFE dispersion liquid as seeds. The structure and properties of polymers were characterized and tested by FT-IR, TEM, SEM, TG and water contact angle measurement. The results showed that when the amount of PTFE dispersion was 16% and nano-SiO₂ content was 2.4%, the average particle size of emulsion was 151nm and the surface water film contact angle was 112.3°, the water absorption rate was 3.8%, the characteristic decomposition temperature at 5% and 10% weight loss were 347.7℃ and 375.5℃, compared with the pure acrylate decomposition temperature increased by 59.6° and 27.7° respectively. The hydrophobic resistance and heat resistance were significant to improve.

Key words in-situ polymerization, polytetrafluoroethylene, hydrophobicity, heat resistance

含氟丙烯酸酯具有耐化学性、耐热性、拒水拒油性等特征,在纺织、印刷、涂料等行业具有广阔的应

用前景^[1]。传统的含氟丙烯酸酯制备方法是通过乳液聚合引入含氟单体,在成膜过程中含氟链段向表

基金项目:安徽省 2017 年度科技计划重点项目(1704a0902018);安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2016A792)资助

作者简介:陈静(1992-),男,硕士研究生,从事水基高分子材料研究。

联系人:杨建军(1960-),男,教授,博士生导师,从事水基高分子材料研究。

面迁移富集,使其表面具有低表面能,但制备过程中含氟单体易聚合不完全,引起丙烯酸酯乳液含氟量低,使其应用受到一定限制^[2]。聚四氟乙烯(PTFE)分散液因表面能低、耐化学性、抗湿性等优异性能,在疏水拒油材料领域受到关注。PTFE 本身具有低表面能,与丙烯酸酯复合能够达到理想的疏水效果^[3-4]。通过向体系中引入纳米 SiO₂ 在其膜表面构建一种纳-微米粗糙结构,类似于自然界荷叶的表面结构,而达到疏水效果^[5]。采用原位聚合法能够增强聚合物间的相容性,通过设计将某方面性能优异的材料与丙烯酸酯复合,以满足多功能型环保产品的需求^[6-7]。

本研究以 PTFE 分散液作种子,以硅酸乙酯(TEOS)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、丙烯酸正丁酯(BA)、2-甲基-2-丙烯酸十三烷基酯(TDMA)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)为反应单体,采用烷基酚醚硫酸铵盐(CO-458)和聚氧乙烯辛基苯酚醚(OP-10)作为复合乳化剂,通过乳液原位聚合法和种子乳液法制备出纳米 SiO₂/PTFE 协同改性的丙烯酸酯(SiO₂/PTFE/PA)复合乳液。研究了纳米 SiO₂ 用量对乳液及胶膜性能的影响,确定了制备复合乳液的最佳条件。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PTFE 分散液,固含量 60%,工业级,广州松柏化工有限公司;TEOS,化学纯,天津市光复精细化工研究所;TMPTA、MMA、St、BA、TDMA、三乙胺(TEA),均为化学纯,天津市大茂化学试剂厂;MPS、过硫酸钾(KPS)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、均为分析纯,南京裕德恒精细化工有限公司;OP-10,化学纯,天津市致远化学试剂有限公司;CO-458,化学纯,广州市卓能化工有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 PTFE/PA 复合乳液的制备

称取 MMA、TMPTA、TDMA、BA、St 质量比为 13:0.5:2:11.5:1 的单体,加入烧杯中得到单体混合溶液;将计量的去离子水和 2.8g 乳化剂(CO-458 与 OP-10 质量比为 2:1)置于三口烧瓶中混合,超声处理得到均相溶液。

将 17.8g PTFE 分散液用去离子水稀释至 PTFE 固含量为 10%,在带有搅拌器、温度计、恒压

滴液漏斗的三口烧瓶中加入 0.25g KPS,再加入 5%预乳液 A(MMA、TMPTA、TDMA、BA、St 的混合乳液),在搅拌作用下逐渐升温至 78℃,当乳液体系呈现出淡蓝相,保温 30min,剩余预乳液 A 在 2~3h 完成滴加,滴加完毕将温度升至 85℃保温 1.5h,冷却至室温,即可获得 PTFE/PA 复合乳液。

1.3 纳米 SiO₂/PTFE/PA 复合乳液的制备

称取 MMA、TMPTA、TDMA、BA、St、TEOS、MPS 质量比为 13:0.5:2:11.5:1:2.4:0.3 的单体加入烧杯中得到单体混合溶液;将计量的去离子水和 2.8g 乳化剂(CO-458 与 OP-10 质量比为 2:1)置于三口烧瓶中混合,超声处理得到均相溶液,在快速搅拌作用下,将 2 种溶液进行混合,滴加 0.1g TEA,升温至 55℃,恒温反应 2h,制得预乳液 B(在 MMA、TMPTA、TDMA、BA、St、TEOS、MPS 单体混合乳液中添加纳米 TEOS 水解生成纳米 SiO₂,接着用 MPS 改性,之后发生原位聚合反应)。

将 17.8g PTFE 分散液用去离子水稀释至 PTFE 固含量为 10%,在带有搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗的三口烧瓶中加入 0.25g KPS,再加入 5%预乳液,在搅拌作用下逐渐升温至 78℃,当乳液体系呈现出淡蓝相,保温 30min,剩余预乳液 B 在 2~3h 完成滴加,滴加完毕将温度升至 85℃保温 1.5h,冷却至室温,即可获得纳米 SiO₂/PTFE/PA 复合乳液。

1.4 胶膜的制备

将制备的复合乳液倒入模板中,室温下晾干,然后将其放置在真空干燥箱 60℃干燥 24h 后得到胶膜。

1.5 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nexus-870 型,德国布鲁克公司)对胶膜的结构进行分析,扫描范围 500~4000cm⁻¹;采用扫描电子显微镜(SEM, JEM2100 型,日本日立公司)对胶膜表面形貌进行分析,观察胶膜表面的微观结构;采用透射电镜电子显微镜(TEM, JME 型,日本日立公司)在氮气抽真空条件下观察乳液粒子的结构;采用激光粒度仪(Zetasizer Nano-zs90 型,英国 Malvern 公司)测定复合乳液粒子的粒径及其分布,乳液经过稀释,扫描 3 次,选取最佳峰值;采用接触角/界面张力测量仪(DSA10MKZ 型,德国 KRÜSS 公司)于室温下测定胶膜的水接触角;采用热重分析仪(TG, 449F3 型,德国 Netzsch 公司)在氮气氛围下测试胶膜热失

重,升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温区间为室温至 600°C 。

机械稳定性测试:将乳液置于 10mL 离心管中,以转速 $3000\text{r}/\text{min}$ 离心 5min,取出观察是否出现沉淀。

胶膜吸水率测试:将 $50\text{mm}\times 20\text{mm}$ 胶膜分别置于去离子水、酸、碱溶液中,浸泡 24h 后取出,用滤纸吸干表面水分,吸水率按公式(1)计算:

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, Q 为吸水率, $\%$; m_1 为测试后胶膜质量,g; m_0 为测试前胶膜质量,g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 表征

图 1 为纳米 SiO_2 、PTFE/PA 胶膜和纳米 SiO_2 /PTFE/PA 胶膜的 FT-IR 谱图。由图可知,纳米 SiO_2 在 1086cm^{-1} 处出现强而宽的吸收峰,该吸收峰为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的对称伸缩振动,该振动峰体现了纳米 SiO_2 的特征^[8]。由 PTFE/PA 胶膜的 FT-IR 谱图可以看出: 2952cm^{-1} 处为饱和 $\text{C}-\text{H}$ 键的特征吸收峰; 1728cm^{-1} 处为酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 键的吸收峰;而在 $1680\sim 1820\text{cm}^{-1}$ 之间未出现 $\text{C}=\text{C}$ 键的特征吸收峰,证明了体系中含有乙烯基团的单体已经反应完全;在 769cm^{-1} 处出现了 $\text{C}-\text{F}$ 键的摇摆伸缩振动峰,说明体系中单体通过乳液聚合方式以化学键形式接在了聚合物分子链上^[9]。从图还可以看出:纳米 SiO_2 /PTFE/PA 胶膜的曲线形状与 PTFE/PA 胶膜大致相似,同时在 $1127\sim 1219\text{cm}^{-1}$ 处有 PTFE 的 $\text{C}-\text{F}$ 键特征吸收峰,在 1086cm^{-1} 处 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键吸收峰发生了红移。这是纳米 SiO_2 与 PTFE 通过共聚接在 PA 分子链上发生了相互作用造成的^[10],表明成功制备纳米 SiO_2 /PTFE/PA

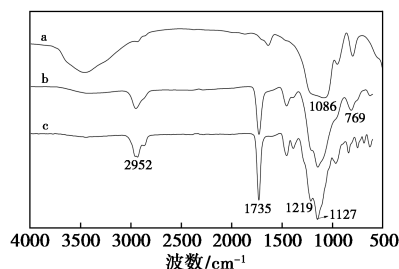


图 1 纳米 SiO_2 、PTFE/PA 胶膜和纳米 SiO_2 /PTFE/PA 胶膜的 FT-IR 谱图

(a: 纳米 SiO_2 ; b: PTFE/PA; c: 2.4% 纳米 SiO_2 /PTFE/PA)

复合乳液。

2.2 粒径及其分布分析

利用激光粒度仪测试复合乳液粒子的粒径及其分布,结果见图 2。由图可知:不加纳米 SiO_2 时,乳液粒子的平均粒径为 132nm ,乳液粒子大小一致,分布较均匀;当纳米 SiO_2 用量为 2.4% (wt, 质量分数,下同) 时,乳液粒子的平均粒径为 151nm ;当纳米 SiO_2 用量为 2.6% 时,乳液粒子的平均粒径在 255nm 。说明随着纳米 SiO_2 用量的增加,乳液粒子的粒径不断增大,乳液粒径分布变宽,分布不均匀。这是由于以 PTFE 分散液作种子,聚合过程中壳层逐渐增厚,随着纳米 SiO_2 用量增加,体系可能存在部分纳米粒子未经硅烷偶联剂表面改性,未改性的纳米粒子分散在乳液中不能参与聚合,使得聚合反应速度变得迟缓,且纳米粒子发生聚集直接导致乳液的粒径变大、分布变宽,从而引起乳液聚合效果不佳。

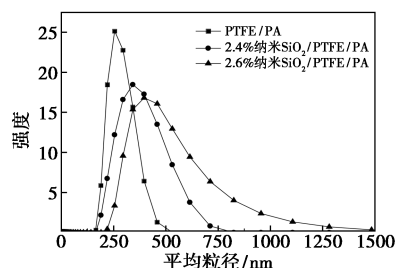


图 2 复合乳液粒子的粒径分布曲线图

2.3 TEM 分析

在 PTFE 占体系中丙烯酸酯类单体总质量 16% 条件下,2.4% 纳米 SiO_2 /PTFE/PA 复合乳液粒子的 TEM 图见图 3。由图可知,当纳米 SiO_2 用量为 2.4% 时,复合乳液粒子呈球形,具有清晰的核壳结构,但乳液粒子堆积紧密,有粘连现象,平均粒径在 151nm 左右,与激光粒度仪所测结果基本吻合。

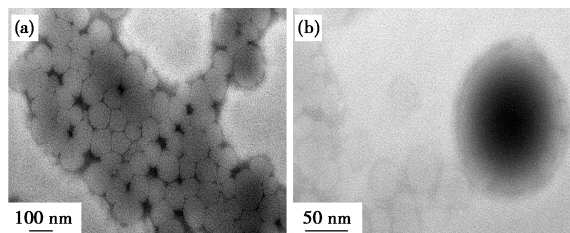


图 3 2.4% 纳米 SiO_2 /PTFE/PA 复合乳液粒子的 TEM 图

[(a) 放大 2000 倍; (b) 放大 8000 倍]

2.4 SEM 分析

在 PTFE 占体系中丙烯酸酯类单体总质量 16% 条件下, 纳米 SiO_2 用量不同的纳米 SiO_2 /PTFE/PA 胶膜的 SEM 图见图 4。由图可以看出: 随着纳米 SiO_2 用量的增加, 胶膜表面颗粒增多, 表面粗糙度更加明显; 当纳米 SiO_2 用量为 2.4% 时, 可清晰地看见纳米颗粒均匀分布在胶膜表面, 凸起较为明显。这是由于乳液聚合过程中, 随着纳米 SiO_2 粒子的引入, 当乳液成膜时会在胶膜表面构建出一种纳-微米级粗糙结构, 水滴在胶膜表面时, 由于纳米颗粒之间造成的空隙, 类似形成一层气垫能有效防止水滴在膜表面铺展, 而达到疏水的效果^[11]。当纳米 SiO_2 用量过大时, 会引起部分纳米粒子在体系

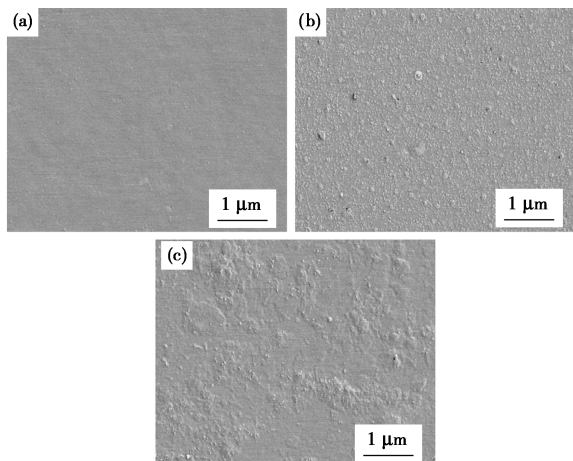


图 4 纳米 SiO_2 用量不同的纳米 SiO_2 /PTFE/PA 胶膜的 SEM 图

[(a) 纳米 SiO_2 用量 0%; (b) 纳米 SiO_2 用量 2.4%; (c) 纳米 SiO_2 用量 2.6%]

2.5 胶膜吸水率和水接触角研究

图 5 为 PTFE 占体系中丙烯酸酯类单体总质量 16% 时, 纳米 SiO_2 用量对纳米 SiO_2 /PTFE/PA 胶膜吸水率和水接触角的影响。由图可以看出: 随着纳米 SiO_2 用量的增加, 胶膜吸水率逐渐降低, 水接触角逐步增大; 当纳米 SiO_2 用量从 0% 增加到 2.4% 时, 胶膜的吸水率从最初的 12.8% 降低到 3.8%, 水接触角从 79.5° 提高到 112.3°。说明引入纳米 SiO_2 使得胶膜的耐水性显著增强, 一方面是改性的纳米 SiO_2 粒子由亲水性变为疏水性, 接枝在聚合物分子链上; 另一方面纳米 SiO_2 粒子复合在 PTFE/PA 聚合物表面构建出粗糙结构, 增强了聚合物的耐疏水性^[12-13]。但继续增加纳米 SiO_2 用量时, 胶膜吸水率和水接触角变化不明显, 从聚合物综合性

能考虑, 确定纳米 SiO_2 最佳用量为 2.4%。

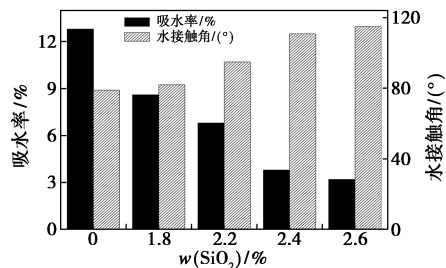


图 5 纳米 SiO_2 用量对纳米 SiO_2 /PTFE/PA 胶膜吸水率和水接触角的影响

2.6 TG 分析

图 6 为改性丙烯酸酯(PA)胶膜、PTFE/PA 胶膜及 2.4% 纳米 SiO_2 /PTFE/PA 胶膜的 TG 曲线图。由图可知, PA 胶膜、PTFE/PA 胶膜及 2.4% 纳米 SiO_2 /PTFE/PA 胶膜降解趋势大致相同, 说明胶膜的降解机理并未改变。

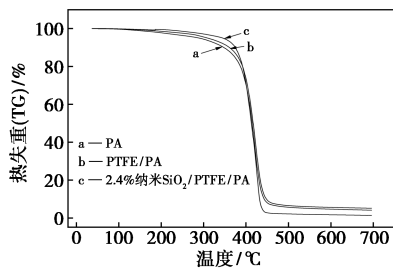


图 6 PA 胶膜、PTFE/PA 胶膜及 2.4% 纳米 SiO_2 /PTFE/PA 胶膜的 TG 曲线图

表 1 为胶膜样品在不同失重条件下的热分解温度。由表可以看出, PTFE/PA 胶膜在热失重为 5% ($T_{5\%}$) 和 10% ($T_{10\%}$) 时, 热分解温度分别为 309.6℃ 和 361.2℃, 相比 PA 胶膜分解温度分别提高了 21.5℃ 和 13.4℃。这主要是因为 C—F 键的键能大于 C—C 键和 C—O 键, 破坏 C—F 键需要的能量更多, 故胶膜的稳定性得到提升^[13]; 在 $T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 条件下, 2.4% 纳米 SiO_2 /PTFE/PA 胶膜热分解温度分别为 347.7℃ 和 375.5℃, 相比 PA 胶膜热分解温度分别提高了 59.6℃ 和 27.7℃, 说明体系中纳米 SiO_2 经硅烷偶联剂改性后, 键合在丙烯酸酯分

表 1 在不同失重条件下胶膜样品的热分解温度

胶膜样品	热分解温度/℃	
	($T_{5\%}$)	($T_{10\%}$)
PA	288.1	347.8
PTFE/PA	309.6	361.2
2.4% 纳米 SiO_2 /PTFE/PA	347.7	375.5

子链,彼此间形成互穿网络结构,限制了分子链段的热运动,因此提高了胶膜热分解温度,且适量纳米 SiO₂ 和 PTFE 的加入,提高了胶膜的热稳定性^[14]。

2.7 纳米 SiO₂/PTFE/PA 复合乳液性能分析

在 PTFE 占体系中丙烯酸酯类单体总质量 16% 时,纳米 SiO₂ 用量对纳米 SiO₂/PTFE/PA 复合乳液性能及胶膜吸水率的影响见表 2。由表可知:当纳米 SiO₂ 用量低于 2.4% 时,以转速 3000 r/min 离心 15min 后,该乳液未出现沉淀,说明乳液稳定性较好,能在室温下贮存 6 个月;当纳米 SiO₂ 用量为 2.6% 时,乳液出现少量的沉淀。随着纳米 SiO₂ 用量的不断增加,纳米 SiO₂/PTFE/PA 胶膜在 5% HCl 溶液和 5% NaOH 溶液中浸泡 24h 的吸水率明显降低,说明纳米 SiO₂ 的引入能够提高胶膜的耐酸性和耐碱性。

表 2 纳米 SiO₂ 用量对纳米 SiO₂/PTFE/PA 复合乳液性能及胶膜吸水率的影响

$w(\text{SiO}_2)/\%$	外观	离心 稳定性	胶膜吸水率/%	
			(浸泡在 5% HCl 溶液)	(浸泡在 5% NaOH 溶液)
0	乳白半透明	无沉淀	13.6	12.0
2.2	乳白色	无沉淀	7.2	9.2
2.4	乳白色	无沉淀	4.1	6.6
2.6	乳白色	少量沉淀	3.7	5.8

3 结论

(1) 当纳米 SiO₂ 用量为 2.4% 时,纳米 SiO₂/PTFE/PA 复合乳液粒子具有清晰的核壳结构,平均粒径为 151nm;纳米 SiO₂ 粒子均匀分布在纳米 SiO₂/PTFE/PA 胶膜表面,凸起较为明显。

(2) 在 PTFE 占体系中丙烯酸酯类单体总质量 16% 条件下,不加纳米 SiO₂ 时,纳米 SiO₂/PTFE/PA 胶膜的吸水率为 12.8%,水接触角为 79.5°,随着 SiO₂ 用量的增加,胶膜吸水率降低,水接触角增大;当纳米 SiO₂ 用量增加到 2.4% 时,胶膜的吸水率为 3.8%,水接触角为 112.3°,说明纳米 SiO₂ 的引入使得胶膜的疏水性显著增强。

(3) 在 $T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 条件下,纳米 SiO₂/PTFE/PA 胶膜的热分解温度分别为 347.7℃ 和 375.5℃,相比 PA 胶膜热分解温度分别提高了 59.6℃ 和

27.7℃,说明纳米 SiO₂/PTFE/PA 胶膜的耐热性得到一定程度提高,所制备的胶膜具有优异的耐热和疏水性,在疏水材料领域应用前景广阔。

参考文献

- [1] Qin Z, Tu W. Preparation and surface property of core-shell particles containing fluorinated polymer in shell[J]. Pigment & Resin Technology, 2010, 39(1): 36-41.
- [2] 余琴,邓炳耀,刘庆生,等.纳米 SiO₂/PTFE 乳液整理对聚苯硫醚滤料性能的影响[J].纺织学报, 2013, 34(11): 77-81.
- [3] 刘杉杉,李举豹,陈玉清.聚四氟乙烯超疏水薄膜的制备和表征[J].化工进展, 2012, 31(3): 604-606.
- [4] Murali K P, Rajesh S, Prakash O, et al. Preparation and properties of silica filled PTFE flexible laminates for microwave circuit applications[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(8): 1179-1185.
- [5] 郑燕升,何易,青勇权,等.SiO₂/聚四氟乙烯杂化超疏水涂层的制备[J].化工进展, 2012, 31(7): 1562-1566.
- [6] 闰彦玲,杨建军,吴庆云,等.乙二胺氧化石墨烯改性超支化聚氨酯-含丙烯酸酯复合乳液的制备与表征[J].高分子材料科学与工程, 2017, 33(9): 112-119.
- [7] Zhang Jianguo. The mechanical properties of oxygen plasma-treated carbon nanotube and silicon dioxide-reinforced polytetrafluoroethylene composite film[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2016, 29(6): 791-798.
- [8] 冯依文,钱军,王传鑫,等.高性能纳米 SiO₂/含氧丙烯酸酯复合乳液的合成及性能研究[J].现代化工, 2015, 35(9): 113-116.
- [9] Aderikha V N, Shapovalov V A. Effect of filler surface properties on structure, mechanical and tribological behavior of PTFE-carbon black composites[J]. Wear, 2010, 268(11): 1455-1464.
- [10] 唐文静,傅和青,毛淑才,等.聚四氟乙烯改性的丙烯酸酯复合乳液[J].涂料工业, 2007, 37(5): 36-39.
- [11] 王冠,张德远,陈华伟. SiO₂-PTFE 超疏水复合涂层的制备与分析[J].功能材料, 2014, 45(22): 22013-22016.
- [12] Mazrouei-Sebdani Z, Khoddami A, Mallakpour S. Improvement in hydrophobicity of polyester fabric finished with fluorochemicals via aminolysis and comparing with nano-silica particles[J]. Colloid and Polymer Science, 2011, 289(9): 1035-1039.
- [13] 权利军,安秋凤,荆晶晶. 纳米 SiO₂ 杂化环氧基氟树脂涂层的制备与性能[J].精细化工, 2017, 34(1): 34-39.
- [14] Jia Z, Yang Y, Chen J, et al. Influence of serpentine content on tribological behaviors of PTFE/serpentine composite under dry sliding condition[J]. Wear, 2010, 268(7): 996-1001.

收稿日期: 2018-01-31

修稿日期: 2019-03-02