

苯丙聚合物/SiO₂ 复合超亲水涂层的制备与性能研究

林永安¹ 陈仕宏¹ 郑小娟¹ 郑少娜² 叶领云² 赵莉丽¹ 廖文波^{1*}

(1.东莞理工学院化学工程与能源技术学院,东莞 523808;

2.东莞理工学院基础化学实验教学中心,东莞 523808)

摘 要 采用 Pickering 乳液聚合工艺制备苯丙聚合物/SiO₂ (PSA/SiO₂) 复合乳液。透射电镜(TEM)和傅里叶红外光谱(FT-IR)分析显示复合乳胶粒为典型的草莓型结构,纳米 SiO₂ 通过静电吸附在乳胶粒表面。动态光散射(DLS)结果证实纳米 SiO₂ 作为 Pickering 乳化剂降低了复合乳液的平均粒径。X 射线光电子能谱分析(XPS)结果发现 Si—OH 亲水基团在复合涂层表面富集。原子力显微镜(AFM)图片显示纳米 SiO₂ 在涂层表面均匀分布且形成微细结构。水接触角(WCA)分析发现复合涂层的超亲水机理符合 Cassie 的复合接触角理论。

关键词 Pickering 乳液聚合, SiO₂, 微细结构, 超亲水

Study on the preparation and property of PSA/SiO₂ composite superhydrophilic material

Lin Yongan¹ Chen Shihong¹ Zheng Xiaojuan¹ Zheng Shaona² Ye Lingyun²
Zhao Lili¹ Liao Wenbo¹

(1.School of Chemical Engineering and Energy Technology,Dong Guan University of Technology,
Dongguan 523808;2.Basic Chemistry Experimental Teaching Center,Dong Guan University
of Technology,Dongguan 523808)

Abstract The poly (styrene-acrylate)/SiO₂ composite latexes(PSA/SiO₂) were prepared by pickering emulsion polymerization. Transmission electron microscopy (TEM) and fourier transform infrared (FT-IR) spectra results shown that raspberry-like composite latexes were obtained and SiO₂ particles were adsorbed on the surface of latexes. Dynamic light scattering (DLS) disclosed that the average particle size of composite latexes decreased which was attributed to the emulsification of SiO₂. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirmed that Si—OH hydrophilic groups were enriched on the surface of composite films. Atomic force microscope (AFM) indicated that SiO₂ particles were uniformly distributed and simultaneously formed the microstructure. Water contact angle (WAC) demonstrated that the superhydrophilic principle of composite films was according to the Cassie's law.

Key words Pickering emulsion polymerization, SiO₂, microstructure, superhydrophilicity

表面润湿性是固体表面的重要特征之一,其研究进展一直备受学者的关注与青睐。一般用接触角(CA)来表征液体对固体表面的浸润程度,当水和固体表面的接触角小于 5°时,则认为是超亲水表面,其亲水程度由涂层表面的结构及化学成分决定。超亲水表面因为具有良好的润湿性能,能使水瞬间铺展并迅速蒸发,防止水滴在表面粘结停留,广泛应用于自清洁、油水分离、防雾、防结霜和防覆冰等领域^[1-3]。

目前报道的超亲水涂层主要包括基于 TiO₂ 光

催化作用的超亲水薄膜、基于改善表面微结构的超亲水涂膜和涂覆表面活性剂的超亲水表面^[4-5]。单一组分的 TiO₂ 超亲水涂层撤去紫外灯照射后,不再呈现亲水性,表面活性剂容易流失,不耐擦拭和溶剂,有机高分子亲水涂层遇水溶胀,硬度和耐磨损性差。在亲水的有机涂层表面构筑粗糙结构,结合无机组分赋予的高硬度和研磨性,制备得到的有机-无机复合涂层呈现出优异的超亲水性和稳定性,但两相之间的亲和力和相容性问题仍然需要进一步探索和改进^[4]。

基金项目:国家自然科学基金(21446007);广东省自然科学基金(2015A030310088);东莞理工学院科技创新服务-迈科新能源有限公司博士工作站(186100030017);东莞理工学院大学生创新创业训练项目(2018111819405 和 2019111819359)

作者简介:林永安(1996-),男,本科,主要从事精细化学品的研究。

联系人:廖文波(1982-),男,博士,副教授,主要从事精细化学品的研究。

近年来,纳米 SiO₂ 由于具有较高的比表面积、表面活性、增强性、热稳定性和良好的生物相容性,被广泛应用于 Pickering 乳液聚合,制备过程中 SiO₂ 颗粒吸附在油滴表面,可以有效地将有机和无机的属性结合起来^[6]。本研究利用表面活性剂与纳米 SiO₂ 协同乳化体系,采用 Pickering 乳液聚合工艺制备苯丙聚合物/SiO₂ (PSA/SiO₂) 复合乳液,纳米 SiO₂ 通过静电吸附在乳胶粒表面,形成典型的草莓型复合结构。成膜过程纳米 SiO₂ 在涂层表面均匀分布,提供亲水表面和微细结构,制备有机-无机复合超亲水涂层。考察了 PSA/SiO₂ 复合超亲水材料的微观形态、表面形貌和亲水性能,建立一种简单有效大面积制备超亲水涂膜的方法,促进亲水涂层的应用。

1 实验部分

1.1 试剂

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,化学纯),上海阿拉丁生化有限公司;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(NaHCO₃),均为分析纯,天津市福晨化学试剂厂;硅溶胶(SiO₂,粒径为 20~50nm,固含量为 30.0%,pH=10,工业品),佛山南海中发水玻璃厂;过硫酸钾(KPS,化学纯),天津市百世化工有限公司;氨水(25%,wt,质量分数,下同)、无水乙醇,均为化学纯,广州化学试剂厂;成膜助剂 2-丙二醇甲醚(WK05)、2-丙二醇丁醚的混合物(WK09),均为化学纯,上海阿拉丁生化有限公司;分散剂 DISPERBYK 161(化学纯),广州松尾贸易有限公司。

1.2 PSA/SiO₂ 复合乳液及超亲水涂层的制备

采用 Pickering 乳液聚合工艺合成 PSA/SiO₂ 复合乳液。设计单体总量为 100g,固含量为 45.0%,SiO₂ 加入量为 0~30%。

(1)核/壳单体预乳化。按照表 1 配方中核/壳单体比例混合后,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,其中核壳单体比例为 71.5:28.5, SiO₂ 全部与核单体一起预乳化。

(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)、0.3g NaHCO₃、0.17g

KPS 和 40g 去离子水,升至 80℃,加入 25g 的核预乳化核单体,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 内滴完。保温 0.5h 后,1h 内滴加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,用氨水调节 pH=8,过滤出料,得到苯丙聚合物/SiO₂ (PSA/SiO₂) 复合乳液。利用相同制备工艺,在核单体中不添加 SiO₂,制备空白苯丙乳液(PSA)。

定量称取上述制备的 PSA 复合乳液,加入计量的成膜助剂和润湿分散剂,磁力搅拌 10min 后,倒置于聚四氟乙烯(PTFE)瓶盖($\Phi=7\text{cm}$),室温下放置 7d 得到超亲水涂层。

表 1 PSA/SiO₂ 的合成配方

单体	AA	HPMA	MMA	BA	St	SiO ₂
核单体/g	2	3	25.5	24.5	16.5	0~30
壳单体/g	0	0	10	10	8.5	0
总计/g	2	3	35.5	34.5	25	0~30

1.3 测试与表征

采用高分辨场发射透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F 型,日本电子株式会社)观察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,在铜膜上进行测定分析;利用 Avata 360 红外光谱分析仪(FT-IR, Avata 360 型,美国 Nicolet 公司)对制备的复合涂层进行表征,扫描范围 4000~500cm⁻¹,扫描次数为 32 次,分辨率 0.9cm⁻¹;采用马尔文纳米粒度分析仪(DLS, ZS Nano S 型,英国 Malvern 仪器有限公司)分析复合乳液的粒径分布情况,将样品用去离子水稀释至质量分数为 0.01%,超声波振荡分散 0.5h,测量范围 0.6~6000nm,温度为 25±0.5℃;采用原子力显微镜(AFM, CSPM 5500 型,本原纳米仪器公司)观察复合涂层的表面形貌;采用接触角测定仪(WCA, JCY 系列,上海方瑞公司)对制备的薄膜进行测试,每个样品测试 5 次,取平均值;采用多功能 X 射线能谱仪[XPS, Kratos Axis Ultra (DLD)型,日本岛津/KRATOS 公司)对涂膜表面的元素进行分析,扫描尺寸为 700μm×300μm。

2 结果与讨论

2.1 PSA/SiO₂ 的制备及微观形态分析

SiO₂ 颗粒可以用作 Pickering 乳化剂制备聚合

物/ SiO_2 复合微球,在聚合过程中,纳米 SiO_2 通过硅羟基负电荷与引发剂碎片正电荷之间的吸附作用吸附到聚合物表面,形成典型的草莓型形态,由于 SiO_2 与表面活性剂二者之间存在协同稳定乳液的能力,保证了无机颗粒 SiO_2 在复合乳液的分散性^[6-7]。

图 1 为 PSA/ SiO_2 复合乳液的 TEM 图。由图可见,所有 PSA 粒子(浅色部分)分散性好,粒径非常均一,形态规整, SiO_2 (深色部分)粒子吸附在苯丙聚合物的表面,呈草莓型结构。

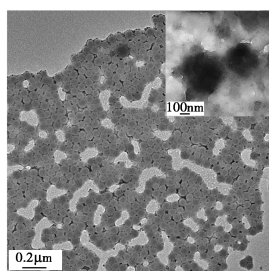


图 1 PSA/ SiO_2 复合乳液的 TEM 图(插图为高倍率下)

2.2 复合涂层的结构分析

图 2 为 PSA 和 PSA/ SiO_2 复合涂层的 FT-IR 谱图。由图可见,在 PSA 的 FT-IR 谱图中, 3466cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰, 2947cm^{-1} 和 2866cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰, 1724cm^{-1} 处为苯丙聚合物上酯基特殊吸收峰, 1603cm^{-1} 和 1500cm^{-1} 处为苯环特征吸收峰, 1453cm^{-1} 和 1384cm^{-1} 分别为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动吸收峰, 1159cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰。在 PSA/ SiO_2 的 FT-IR 谱图中,由于 SiO_2 颗粒均匀吸附在乳胶粒表面, SiO_2 颗粒内部 $\text{Si}-\text{O}$ 骨架导致在 1165cm^{-1} 和 1113cm^{-1} 处的特征吸收,羟基吸收强度基本不变,在 960cm^{-1} 附近未出现 SiO_2 颗粒团聚产生的 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰。FT-IR 结果进一步证实得到的乳胶粒子为草莓型形态, SiO_2 颗粒均匀地吸附在乳胶粒表面,未出现团聚现象。

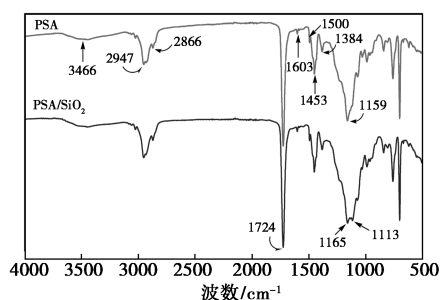


图 2 PSA 和 PSA/ SiO_2 复合涂层的 FT-IR 谱图

2.3 复合乳液的平均粒径分析

PSA 和 PSA/ SiO_2 复合乳液的平均粒径分布情况见图 3。有研究证实, SiO_2 颗粒在聚合过程中可以延缓乳胶粒的形成,会降低聚合速度,同时增加了乳化剂的浓度,导致制备的复合乳液平均粒径变小^[8]。由图可见, PSA 乳液的平均粒径为 82nm , PSA/ SiO_2 复合乳液的平均粒径稍微下降(78nm),出现双峰分布,且粒径分布较 PSA 窄。平均粒径的测试结果说明复合乳液体系中 SiO_2 未出现团聚现象,稳定性良好,由于 SiO_2 颗粒作为 Pickering 乳化剂,增加了乳化剂浓度,降低了聚合速度,从而导致 PSA/ SiO_2 复合乳液的粒径下降。

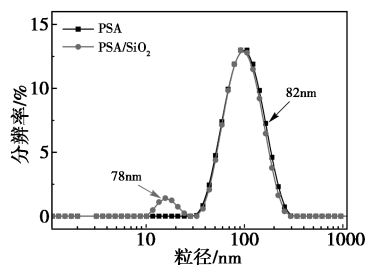


图 3 PSA 和 PSA/ SiO_2 复合乳液的平均粒径分布图

2.4 复合涂层的表面元素分析

采用 XPS 对 PSA 和 PSA/ SiO_2 复合涂层的表面组成及元素进行分析,见图 4 和表 2。由图可见,其中结合能 532eV 和 285eV 处分别属于 O_{1s} 和 C_{1s} 的结合能,相比 PSA, PSA/ SiO_2 复合涂层在 102eV 处出现了属于 Si_{2p} 的结合能,这是来源于加入的纳米 SiO_2 内部骨架的 $\text{Si}-\text{O}$ 结构。由表 2 可见,相比 PSA 涂层, PSA/ SiO_2 复合涂层的硅、氧元素含量分别从 0 和 13.53% 增加至 1.50% 和 24.75% ,这可能是由于纳米 SiO_2 颗粒起 Pickering 乳化剂的作用,其与 PSA 乳胶粒表面的吸附作用,减缓了在成

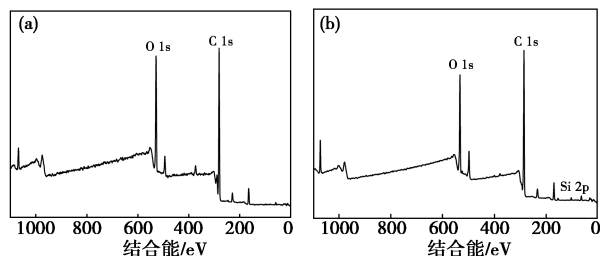


图 4 PSA(a)和 PSA/ SiO_2 复合涂层(b)的 XPS 全谱图

表 2 PSA 和 PSA/ SiO_2 复合涂层的表面元素分析

样品				样品			
PSA				PSA/SiO ₂			
元素	C	O	Si	元素	C	O	Si
含量/%	79.35	13.53	0	含量/%	73.75	24.75	1.50

膜过程中的团聚现象,保证 SiO₂ 颗粒在涂层表面的均匀分布,使亲水基团(Si—OH)在复合涂层表面富集。

2.5 复合涂层的表面形貌分析

图5为PSA和PSA/SiO₂复合涂层的表面形貌AFM图。由图可见,PSA涂膜表面较为平整致密,平均粗糙度(R_a)和均方粗糙度(R_q)仅为0.849nm和1.10nm。加入纳米SiO₂后,如前所述,纳米SiO₂在涂层表面均匀分布,无团聚现象,故复合涂层表面颗粒最大高度与纳米SiO₂的尺寸基本相同,同时为复合涂层表面提供微细结构,即提高了粗糙度,PSA/SiO₂复合涂膜的 R_a 和 R_q 分别增加至1.59nm和2.01nm。

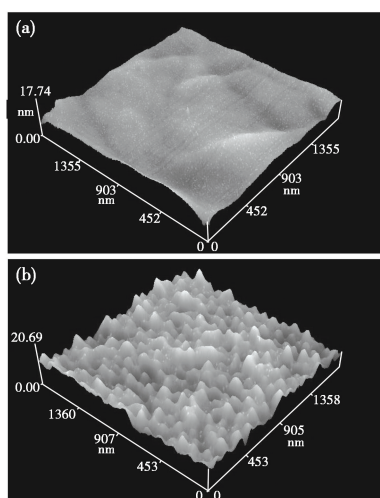


图5 PSA(a)和PSA/SiO₂复合涂层(b)的AFM图

2.6 复合涂层的亲水性能分析

PSA和PSA/SiO₂复合涂层的水接触角(WCA)见图6。由图可见,PSA的WCA为45°。根据Cassie的复合接触角理论,微细结构化了了的表面可以看作是一种多孔材料,当表面具有较好的亲水性能时,表面结构易产生毛细作用而使液体易渗入并堆积于表面结构中,产生吸液现象,形成一层液膜,呈现超亲水性能^[9-12]。PSA涂层由于引入了HPMA亲水单体而呈现一定的亲水性,PSA/SiO₂复合涂层表面富集的Si—OH亲水基团,进一步提升了复合涂层的亲水性,同时由于SiO₂颗粒在涂层

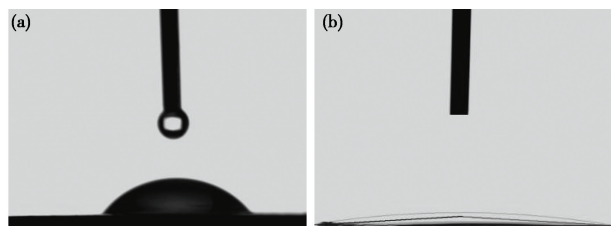


图6 PSA(a)和PSA/SiO₂复合涂层(b)的WCA图

的均匀分布,提供了微细结构,使PSA/SiO₂复合涂层的水接触角后达到3°(3s),呈现超亲水性。

3 结论

采用Pickering乳液聚合工艺制备了PSA/SiO₂复合乳液。TEM和FT-IR结果发现得到的复合乳胶粒为典型的草莓型结构,纳米SiO₂通过静电吸附在乳胶粒表面。粒径分析证实纳米SiO₂分散均匀且SiO₂颗粒作为Pickering乳化剂,降低了复合乳液的粒径。XPS结果分析发现Si—OH亲水基团在复合涂层表面富集。AFM结果证实了纳米SiO₂在涂层表面均匀分布,提高了复合涂层的粗糙度。WCA结果证实了复合涂层的超亲水机理符合Cassie的复合接触角理论,Si—OH亲水基团在表面富集提高了复合涂层的亲水性,而纳米SiO₂在涂层表面的均匀分布,提供了微细结构,使复合涂层呈现超亲水性。

参考文献

- [1] 杨聪强.超亲水涂层的应用研究进展[J].胶体与聚合物,2017,35(2):89-92.
- [2] 邵菲,郝红,樊安,等.超亲水性涂膜的研究及应用[J].材料导报,2014,28(21):63-67.
- [3] 席先锋,陈碧惠,裴勇兵,等.超亲水涂膜技术研究进展[J].杭州师范大学学报(自然科学版),2014,13(2):128-132.
- [4] 许洋,周强,刘小将,等.聚丙烯酸酯-聚乙二醇-纳米SiO₂超亲水涂层[J].材料科学与工程学报,2015,33(5):697-701.
- [5] 王强峰,张庆华,詹晓力.改性PAMAM超亲水聚合物的制备及其防覆冰性能研究[J].功能材料,2018,49(11):11168-11173.
- [6] 高党鸽,段颖,吕斌,等.纳米SiO₂稳定Pickering乳液的研究进展[J].印染,2015,41(4):50-54.
- [7] 张玉红,董正凤,王治国,等.Pickering乳液聚合制备草莓型PSt/SiO₂有机-无机复合微球[J].高分子材料科学与工程,2012,28(5):27-29,33.
- [8] 舒适,吉静,王欢.硅溶胶存在下的聚丙烯酸酯无皂乳液聚合[J].高分子材料科学与工程,2010,26(6):1-3,7.
- [9] 郑黎俊,乌学东,楼增,等.表面微细结构制备超疏水表面[J].科学通报,2004(17):1691-1699.
- [10] Li X, Shi B, Li M, et al. Synthesis of highly ordered alkyl-functionalized mesoporous silica by co-condensation method and applications in surface coating with superhydrophilic/antifogging properties[J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22(1): 201-210.
- [11] Yang L, Zhou S, Wu L. Preparation of waterborne self-cleaning nanocomposite coatings based on TiO₂/PMMA latex[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 85:208-215.
- [12] Dong H, Ye P, Zhong M, et al. Superhydrophilic surfaces via polymer-SiO₂ nanocomposites[J]. Langmuir, 2010, 26(19): 15567-15573.