

高性能纳米 SiO₂/含氟丙烯酸酯 复合乳液的合成及性能研究

冯依文, 钱军*, 王传鑫, 李黎明

(华东理工大学特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要:以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)为基础原料,同时引入甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)改性硅溶胶和含氟单体全氟己基乙基丙烯酸酯(FHEA),乳液聚合法合成了一系列不同配比的纳米 SiO₂/含氟丙烯酸酯乳液(FMBA/GMA-SiO₂),并利用红外光谱、TG、DSC、EDS 等方法对乳液结构和乳胶膜性能进行了表征。结果表明:当 SiO₂ 质量分数为 7.2%, 氟质量分数为 12.0%, GMA 质量分数为 4.0% 时,可制得稳定性良好的纳米 SiO₂/含氟丙烯酸酯乳液,且涂膜耐水性和热稳定性优异,玻璃化转变温度和力学性能显著提高,具有自分层效果。

关键词:甲基丙烯酸缩水甘油酯;硅溶胶;全氟己基乙基丙烯酸酯;乳液聚合;丙烯酸酯

中图分类号:TQ630.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)09-0113-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.027

Synthesis and properties of nano-SiO₂/fluorinated polyacrylate composite emulsion

FENG Yi-wen, QIAN Jun*, WANG Chuan-xin, LI Li-ming

(Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of the Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Nano-SiO₂/fluorinated polyacrylate composite emulsion (FMBA/GMA-SiO₂), consisting of methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), 2-perfluorohexyl ethyl acrylate (FHEA) and glycidyl methacrylate (GMA) modified silica sol, is successfully synthesized by emulsion polymerization. The latex films are characterized by FT-IR, TG, DSC and EDS. The results indicate that, when the content of SiO₂, F and GMA are 7.2%, 12.0% and 4.0%, respectively, the obtained FMBA/GMA-SiO₂ emulsion possesses good stability. The resulting hybrid film exhibits excellent water resistance, thermostability, remarkably enhanced T_g and mechanical properties. It also has the self-stratifying effect.

Key words: glycidyl methacrylate; silica sol; 2-(perfluorohexyl) ethyl acrylate; emulsion polymerization; acrylate

丙烯酸酯乳液因具有环保无污染、原料来源广以及涂膜具有良好的耐碱、耐候性和透明度等优点,被广泛应用于水性涂料中,但由于其柔韧性差,耐热、耐水性差,硬度低及高温发黏低温发脆等缺点,在高性能领域的发展中受到了限制^[1-3]。为克服上述缺陷,需要对丙烯酸酯乳液进行改性,有机无机杂化改性技术已成为近年来该领域的研究热点^[4-5],利用硅溶胶和氟聚合物分别对丙烯酸酯改性也有相关报道^[6-8]。笔者以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、含氟单体全氟己基乙基丙烯酸酯(FHEA)等为原料,同时引入甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)改性硅溶胶进行乳液聚合,研究了氟硅配比和 GMA 质量分数对乳液及乳胶膜性能的影响,旨在有效地结合氟硅元素两者的优点,最终制备出性能优良的纳米 SiO₂/含氟丙烯酸酯乳液。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA):分

析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;硅溶胶(R900):工业品, SiO₂ 质量分数为 30%,拜耳材料科技有限公司生产;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA):分析纯,苏州南航化工有限公司生产;全氟己基乙基丙烯酸酯(FHEA):化学纯,阜新恒通氟化学有限公司生产;烯丙氧基脂肪醇氧乙醚硫酸铵(SR-10),分析纯,罗地亚有限公司生产;过硫酸钾(KPS)、碳酸氢钠(NaHCO₃):分析纯,广东光华化学厂有限公司生产。

德国 Bruker 公司生产的 NICOLET 5700 型傅里叶红外光谱仪;德国生产的 NETZSCH4 TG 型综合热分析仪;美国 TA 公司生产 DIAMOND 型 DSC 差示扫描量热分析仪;德国布鲁克斯 AXA 公司生产的 QUANTAX400-30 型光电子能谱仪。

1.2 硅溶胶的表面改性

取一定量酸性硅溶胶 R900、去离子水和 GMA,在 55℃ 下反应 5 h;然后调节 pH 至 7~8,继续搅拌 30 min,得到改性硅溶胶(记作 GMA-SiO₂),待用。

收稿日期:2015-03-21

作者简介:冯依文(1989-),女,硕士生,ringshine@163.com;钱军(1965-),男,博士,副教授,研究方向为聚酯、丙烯酸酯和聚氨酯等树脂的应用,通讯联系人,qianjun@ecust.edu.cn。

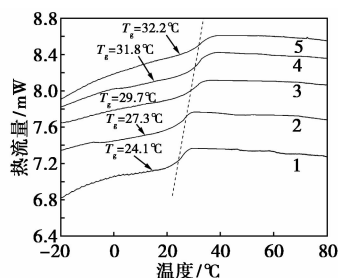
表1 不同氟硅质量分数乳液的稳定性和粒径

复合乳液	w(SiO ₂)/ %	w(F)/ %	3000 r/min 离心 15 min	Z 均粒 径/nm	PDI
PMBA/GMA-SiO ₂ -a	3.6	0	不沉淀	91.43	0.035
PMBA/GMA-SiO ₂ -b	5.4	0	不沉淀	97.79	0.017
PMBA/GMA-SiO ₂ -c	9.0	0	少许沉淀	122.8	0.197
FMBA/GMA-SiO ₂ -1	7.2	0	不沉淀	104.1	0.047
FMBA/GMA-SiO ₂ -2	7.2	4.0	不沉淀	112.8	0.050
FMBA/GMA-SiO ₂ -3	7.2	8.0	不沉淀	120.3	0.054
FMBA/GMA-SiO ₂ -4	7.2	12.0	不沉淀	133.6	0.039
FMBA/GMA-SiO ₂ -5	7.2	16.0	少许沉淀	125.1	0.096

从表1可以看出,除 PMBA/GMA-SiO₂-c 和 FMBA/GMA-SiO₂-5 外所有乳液都能稳定储存。随着 SiO₂ 质量分数的增加,乳液粒径增大。FMBA/GMA-SiO₂(1~4)系列乳液粒径则随着氟质量分数的增大而增加。这是由于氟为憎水性原子,比重大且表面能低,在水相形成乳胶粒子的过程中,氟原子趋于钻进到乳胶粒子中去,故乳液粒径增大。氟质量分数过高时,由于含氟侧链之间的疏水相互作用,部分或较多的氟单体此时主要以液滴形式存在于体系中,很难在水相中扩散,乳胶粒分散性变差,乳液产生聚并和失稳。

2.2.2 SiO₂ 质量分数对乳胶膜玻璃化转变温度 T_g 的影响

不同质量分数 SiO₂ 复合乳液涂膜的 DSC 曲线如图3所示。



1—0% SiO₂; 2—3.6% SiO₂; 3—5.4% SiO₂;
4—7.2% SiO₂; 5—9.0% SiO₂

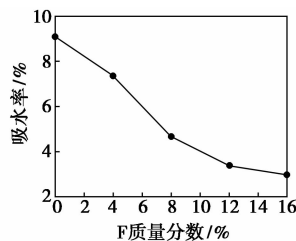
图3 不同 SiO₂ 含量复合乳液涂膜的 DSC 曲线

由图3可见,随着 SiO₂ 质量分数的增大,涂膜 T_g 不断上升,加入质量分数为 7.2% 的 SiO₂ 后 T_g 由 24.1°C 明显提高为 31.8°C,但继续增加 SiO₂ 质量分数, T_g 升高不明显。说明硅溶胶可以提高复合乳液涂层的耐热性。这是由于往体系参加的 SiO₂ 粒子使得体系中的交联点增加,起到约束聚合物自由链段的作用,从而使体系的 T_g 升高,有利于乳液在高

温成膜获得优良的硬度及耐划性能。综合稳定性分析可得,体系 SiO₂ 最优质量分数应为 7.2%。

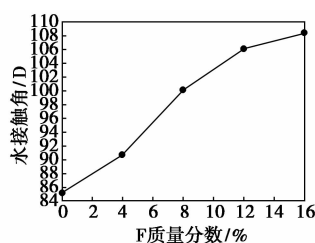
2.2.3 氟质量分数对乳胶膜耐水性的影响

复合乳液中引入氟烷基侧链,使得 FMBA/GMA-SiO₂ 乳胶膜具有含氟聚合物独特的表面性能(疏水、疏油)^[9]。不同氟质量分数对 FMBA/GMA-SiO₂ 乳胶膜吸水率的影响如图4所示。

图4 不同氟质量分数对 FMBA/GMA-SiO₂ 乳胶膜吸水率的影响

从图4可以看出,随着氟质量分数的增加,吸水率显著下降,乳胶膜涂层的耐水性大幅度增强。

水接触角是评价固体表面疏水性能的基本依据,不同氟质量分数对 FMBA/GMA-SiO₂ 乳胶膜表面水接触角的影响如图5所示。随着氟质量分数的增加,涂膜表面的水接触角逐渐增大,但增大趋势变小。这说明含氟单体能有效改善涂膜表面的耐水性,但当质量分数达到一定程度,涂膜表面的水接触角趋于恒定。结合前面的乳液稳定性分析,宜选择体系氟质量分数为 12.0% 的纳米 SiO₂/含氟丙烯酸酯乳液。

图5 不同氟质量分数对 FMBA/GMA-SiO₂ 乳胶膜表面水接触角的影响

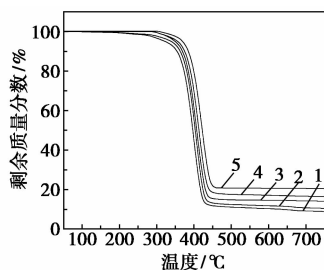
2.3 GMA 质量分数对乳胶膜性能的影响

2.3.1 热稳定性

在不同 GMA 用量条件下制备系列氟硅丙烯酸酯乳液,保持硅溶胶和含氟单体质量分数不变。不同 GMA 质量分数乳胶膜的 TG 曲线如图6所示。

从图6可以看出,体系引入 GMA 后,乳胶膜的热重曲线整体向高温方向移动,且随着 GMA 质量分数的增加,热分解温度(质量失重 5% 的温度)从 323.68°C 升高至 380.10°C,表明经 GMA 改性的纳

米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯乳液具有更好的热稳定性。这是由于 GMA 和纳米 SiO_2 之间以化学键的形式结合, GMA 质量分数增加, 两者的接枝率也随之提高; 同时未反应 GMA 存在环氧基团的交联效应, 使线性的聚合物交联形成体形结构^[10], 以上均导致乳胶膜的结构更加致密, 耐热性能提高。



1—0% GMA; 2—2.0% GMA; 3—3.0% GMA;
4—4.0% GMA; 5—5.0% GMA

图 6 不同 GMA 用量乳胶膜的 TG 曲线

2.3.2 力学性能

不同 GMA 质量分数对乳胶膜力学性能的影响如表 2 所示。

表 2 不同 GMA 质量分数对乳胶膜力学性能的影响

$w(\text{GMA})/\%$	0	2.0	3.0	4.0	5.0
拉伸强度/MPa	2.16	4.17	5.32	5.71	5.97
断裂伸长率/%	359.96	306.02	261.94	220.70	207.16
最大力/N	12.97	17.56	24.80	31.92	34.22

由表 2 可以看出, 未加入 GMA 改性的纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯乳胶膜拉伸强度低, 最大力较小, 断裂伸长率较大, 加入 4.0% ~ 5.0% 的 GMA 可以大幅度增强乳胶膜的力学性能。这是因为 GMA 的加入使纳米 SiO_2 成功接枝到含氟丙烯酸酯聚合物表面, 分子链的刚性增大, 柔性减弱, 不易产生变形。同时考虑 GMA 的交联性, 其质量分数超过 5.0% 时会导致体系黏度变大, 故 GMA 质量分数为 4.0% 时, 改性纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯乳液的综合性能最好。

2.4 乳胶膜的表面元素分析

选取 FMBA/GMA- SiO_2 -1 (不含氟元素) 和 FMBA/GMA- SiO_2 -4 (理论平均氟质量分数为 12%, 氟原子数质量分数为 8.91%) 2 种乳胶膜进行 EDS 扫描, 对其表面元素进行了选区域分析, 结果如表 3 所示。FMBA/GMA- SiO_2 -4 中表面氟原子数质量分数为 9.29%, 与膜平均氟原子数质量分数 8.91% 对比高出了 0.38%。同时, 比较 2 种乳液中表面硅原子数质量分数发现, 含氟乳液中的质量分数明显减

小。这是因为成膜过程中含氟链段在聚合物中表面能最低, 产生的自分层热力学行为必然使其向表面迁移^[11], 与此相对 C—C 结构与 C—Si 结构的聚合物向基层方向运动, 最终使得氟元素在膜的表面聚集。

表 3 乳胶膜的表面元素分析

	F 原子数质量分数/%	Si 原子数质量分数/%
FMBA/GMA- SiO_2 -1	0	2.96
FMBA/GMA- SiO_2 -4	9.29	0.97

3 结论

采用有机无机杂化改性技术制备了性能优良的 GMA 改性纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯乳液, 测试结果表明, 当 SiO_2 质量分数为 7.2%, 氟质量分数为 12.0%, GMA 质量分数为 4.0% 时, 乳液的综合性能最好, 玻璃化转变温度和热稳定性明显提高, 力学性能增强, 同时满足良好的稳定性和优异的耐水性能。EDS 分析结果可获得复合乳液的自分层效果, 为自分层涂层的进一步研究和应用提供了依据。

参考文献

- [1] 裴世红, 李燕, 靳晓丽, 等. 核壳型改性丙烯酸酯乳液研究进展[J]. 现代化工, 2013, 33(3): 25-28.
- [2] 刘亚楠, 魏铭. 硅烷偶联剂改性丙烯酸酯乳液的合成及表征[J]. 涂料工业, 2012, 42(1): 6-9.
- [3] 王宇航. 丙烯酸酯乳液改性方法的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2013, 22(9): 51-54.
- [4] Daniel K, Patrick T. Synthesis of functional inorganic-organic hybrid polymers based on poly(silsesquioxanes) and their thin film properties[J]. Macromolecules, 2008, 41(14): 5237-5244.
- [5] 卞清, 夏鸿雁, 胡晓钧, 等. 有机-无机纳米复合涂料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(12): 9-11.
- [6] 高明志, 鲍俊杰, 许戈文. 有机硅改性水性聚氨酯-丙烯酸酯乳液的制备及性能[J]. 中国涂料, 2012, (1): 20-23.
- [7] Chen L J, Shi H X, Wu H K, et al. Preparation and characterization of a novel fluorinated acrylate resin[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2010, 131(6): 731-737.
- [8] 刘宁, 冯泽峰, 谭业邦, 等. 含全氟己基基团的甲基丙烯酸酯共聚物的合成及性能对比[J]. 现代化工, 2012, 32(2): 33-35, 37.
- [9] 杨晨, 李小瑞, 李培枝, 等. 含氟水性聚氨酯-丙烯酸酯涂料的制备及其成膜强度和耐水性的研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(8): 55-59.
- [10] 沈桥, 强西怀, 张辉. 室温自交联型硅丙乳液的制备及涂膜性能研究[J]. 精细石油化工, 2014, 31(2): 33-37.
- [11] Elif A, Mark D S. Acrylate-based fluorinated copolymers for high-solids coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(3): 213-224. ■