

醇类共溶剂对聚丙烯酸酯/SiO₂杂化涂层表面 形貌和性能的影响

廖文波¹, 程文雪¹, 张妮¹, 瞿金清²

(1. 东莞理工学院 化学与环境工程学院 广东 东莞 523808; 2. 华南理工大学 化学与化工学院 广东 广州 510640)

摘要:通过共混法制备了聚丙烯酸酯/SiO₂ (PA/SiO₂) 杂化乳液,在成膜过程中添加醇类共溶剂,驱使杂化乳液在成膜过程发生溶胶-凝胶反应;研究了醇类共溶剂种类对涂层性能的影响。结果显示,选用异丙醇作共溶剂时,交联度从65%提高到88%,而硬度从0.71提高到0.86,涂膜的综合性能最佳。采用傅里叶变换红外光谱、扫描电镜和原子力显微镜表征涂层表面结构时,发现功能聚合物与硅溶胶间发生溶胶-凝胶反应,并在涂层表面形成了聚合物-SiO₂和Si-O-Si交联骨架,使得SiO₂颗粒均匀分布于涂层中,提高了杂化涂层的热稳定性。

关键词:杂化涂膜;共溶剂;溶胶-凝胶;热稳定性

中图分类号: TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2015)02-0056-05

通过无机材料改性水性聚丙烯酸酯木器涂料,可提高涂膜的硬度和耐化学品性能^[1]。共混法是制备有机无机杂化材料的最简单方法,但存在无机材料在杂化体系中的团聚及相分离而影响杂化涂层的性能。通过聚合物或无机粒子的表面改性,以及氢键或共价键相互作用力,可实现有机和无机材料在分子水平的性能互补^[2~7]。Huang^[8,9]等利用共混法制备了聚甲基丙烯酸羟乙酯/硅杂化涂层,FT-IR和AFM均证实硅溶胶与聚合物之间存在氢键作用力而促使杂化涂膜的硬度和疏水性都有所提高;罗春晖^[10]等利用硅烷偶联剂在共溶剂的存在下对碱性硅溶胶进行改性,然后与聚丙烯酸酯乳液进行共混,制备出性能较好的杂化涂层。虽然这些方法都改善了无机相与有机相的相容性,但两相间的作用机理和性能调控规律还不清楚,无机相对涂层的耐热性能的提高还不明显。

本文通过共混法制备了聚丙烯酸酯/SiO₂ (PA/SiO₂) 杂化乳液,成膜过程中添加挥发速率适中的醇类共溶剂,目的在于促进杂化乳液在成膜过程发生聚合物与硅溶胶之间和硅溶胶本身之间的溶胶-凝胶反应,提高涂膜的耐化学品性和热稳定性。研究了醇类共溶剂对杂化涂膜的性能、表面溶胶-凝胶反应形成微观结构和涂层热稳定性的影响,旨在探明有机相与无机相的作用机理及性能调控规律,为开发高性能有机/无机

杂化涂膜提供参考。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

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: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;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):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;硅溶胶(粒径为30~50 nm,固含量为30%,pH=10):工业品,佛山南海中发水玻璃厂;γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570):化学纯,国药集团化学试剂有限公司;氨水:25%,化学纯,广州化学试剂厂;醇类共溶剂:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 PA/SiO₂杂化涂膜的制备

采用半连续种子乳液聚合工艺合成KH-570偶联改性丙烯酸酯乳液^[2,3]。设计单体总量为100 g,固含量为45.0%。水浴条件下,在装有温度计、冷凝管、搅拌桨和恒压滴滤漏斗的四口烧瓶中加入乳化剂(1 g OP-10 + 2 g SDS)、NaHCO₃和60 g去离子水,升

收稿日期:2014-07-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21446007);广东省大学生创新创业训练项目(1181913013)

通讯联系人:廖文波,主要从事精细化学品的开发与应用研究,E-mail:liaowenbo110@163.com

温至 80 °C; 然后加入 1/3 的 KPS 水溶液(0.5 g KPS + 50 g H₂O), 保温 20 min 后开始滴加 10% 的单体制备种子乳液, 待体系呈蓝相后稳定 20 min, 继续滴加剩余的单体与引发剂水溶液, 待单体的添加量达到 70% 时 3 g KH-570 与剩余单体混合均匀, 然后再继续与 KPS 水溶液一起滴加, 用 5% (质量分数) 的 NaHCO₃ 水溶液严格控制体系 pH = 6.5 ~ 7.5, 滴加完毕后, 升温至 82 °C, 并补加适量的引发剂, 熟化 1 h 后降温, 过滤出料。

取 100 g 上述制备的 KH-570 偶联改性聚丙烯酸酯乳液, 加入 50 g 硅溶胶、5 g 醇类共溶剂、适量的 pH 调节剂及成膜助剂, 室温搅拌 6 h, 倒置塑料瓶盖内, 室温成膜, 制备 PA/SiO₂ 杂化涂膜。

1.3 分析与测试

1.3.1 涂膜耐介质性能测试: 将干燥薄膜制成尺寸为 60 mm × 60 mm × 1 mm 的试样, 分别置于不同的介质进行耐介质性能测试。先分别将涂膜置于去离子水中浸泡 3 d 或 95% 乙醇中 24 h, 擦干表面水或者乙醇后再分别按式(1)或式(2)计算胶膜的吸介质率($W_{A/E}$)和耐介质失重率($W_{X/Y}$)。

$$W_{A/E} = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \quad (1)$$

$$W_{X/Y} = \frac{W_0 - W_2}{W_0} \quad (2)$$

式中: W_0 , W_1 和 W_2 ——胶膜的初始质量、擦干表面介质后的质量以及充分干燥脱除介质后的质量; $W_{A/E}$ ——胶膜吸水率或吸乙醇率; $W_{X/Y}$ ——胶膜在水中或者乙醇中的失重率。

1.3.2 涂膜交联度测试: 将初始质量为 W_3 的干燥涂膜用滤纸包覆好, 在索氏抽提器中用四氢呋喃(THF)连续抽提 24 h, 干燥后得到涂膜质量为 W_4 , 按式(3)计算交联度(C_r), 连续进行 3 次平行测试后取其平均值为最终结果。

$$C_r = \frac{W_4}{W_3} \quad (3)$$

1.3.3 涂膜硬度测试: 采用天津市材料试验机厂的 QBY 型摆杆式漆膜硬度计, 依据 GB/T1730-93 测试涂膜硬度。

1.3.4 红外分析: 利用 Avata360 红外光谱分析仪(美国 Nicolet 公司)对杂化涂膜进行表征, 扫描波数范围 4000 ~ 375 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次, 分辨率 0.9 cm⁻¹。

1.3.5 涂膜的表面形态分析: 将乳液用胶头滴管挤滴在载玻片上, 振动让其流平。30 °C 烘干 30 min, 然

后在 80 °C 熟化 1 h, 使用扫描电镜(SEM, JSM-6701FJEOL1, 日本电子株式会社)和原子力显微镜(AFM, CSPM5500, 本原纳米仪器公司)观察涂膜的表面形貌。

1.3.6 涂膜的热稳定性测试: 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。测温范围 25 ~ 650 °C。样品用氮气保护, 在空气中燃烧, 升温速率分为 2 个阶段, 25 ~ 100 °C 为 10 °C/min, 在 100 °C 恒温 5 min, 然后再以 15 °C/min 速率升至 650 °C。

2 结果与讨论

2.1 PA/SiO₂ 杂化涂层表面溶胶-凝胶反应

KH-570 偶联改性聚丙烯酸酯在聚合物侧链引入的 Si(OMe)₃ 基团易发生水解反应, 且与硅溶胶颗粒(表面富含 SiOH)均由于硅元素低表面能作用, 趋于涂层表面分布和聚集。杂化乳液成膜过程中添加醇类共溶剂和 pH 调节剂, 可调控聚合物与硅溶胶和硅溶胶本身之间的溶胶-凝胶反应, 并在涂层表面可能形成聚合物-SiO₂ 和 Si-O-Si 的交联骨架(Fig. 1), 促使硅

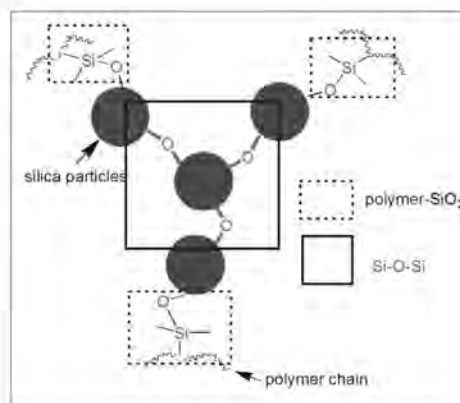


Fig. 1 Crosslinking structures on the surface

溶胶颗粒在涂层表面均匀分布, 构筑两相之间的共价键作用, 提高杂化涂膜的性能^[2,7]。Fig. 2 中 a, b, c 谱线为纯丙烯酸酯涂膜、异丙醇作共溶剂的杂化涂膜和无共溶剂的杂化涂膜的 FT-IR 图。无醇类共溶剂的杂化涂膜, 成膜过程由于硅溶胶本身的聚集发生溶胶-凝胶反应, 在 1146 cm⁻¹ 属于丙烯酸聚合物链上 -O-C 基团的伸缩振动吸收峰消失, 在 804 cm⁻¹ 和 1111 cm⁻¹ 出现 Si-O-Si 特征吸收峰^[2]; 加入异丙醇作共溶剂后, 聚合物与硅溶胶和硅溶胶本身之间的溶胶-凝胶反应形成 polymer-SiO₂ 和 Si-O-Si 的双重结构, 使 Si-O-Si 交联结构在 1111 cm⁻¹ 吸收峰变宽, 在 804 cm⁻¹ 特征吸收峰加强。

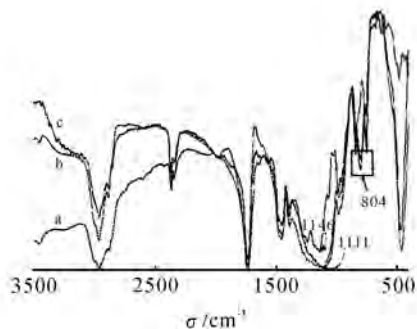


Fig. 2 FT-IR spectra of hybrid films
 a: pure polyacrylate; b: PA/SiO₂ (isopropanol as co-solvent); c: PA/SiO₂ (no co-solvent)

2.2 醇类共溶剂对杂化涂膜表面形貌的影响

SEM(Fig. 3) 分析显示: 无共溶剂时, 由于硅溶胶颗粒本身的聚集和凝胶-反应导致杂化涂层表面形成聚集体; 异丙醇作共溶剂时, 硅溶胶颗粒在涂层表面分散均匀, 杂化涂层表面没有观察到聚集体; 以异戊醇作溶剂时, 杂化涂层表面存在 2 种结构, 一种是硅颗粒本身的聚集体(Structure 1), 另一种可能是功能聚合物与硅溶胶颗粒发生溶胶-凝胶反应的结构(Structure 2)。AFM(Fig. 4 和 Fig. 5) 分析证实, 无共溶剂时, 杂化涂膜表面出现较大面积的硅溶胶颗粒聚集体, 颗粒高度分布在 58 ~ 191 nm, 高于硅溶胶颗粒原生直径, 平均粗糙度(S_a) 和均方粗糙度(S_q) 高达 17.1 nm 和 22.9 nm; 异丙醇作共溶剂时, 杂化涂膜表面无聚集体, 颗粒高度分布在 15 ~ 50 nm 相当于

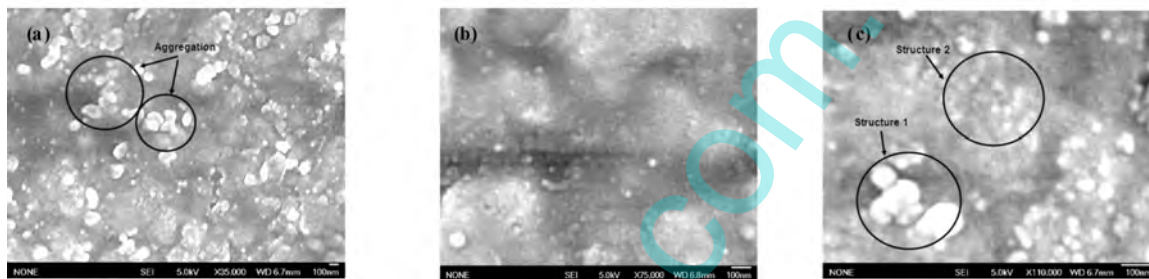


Fig. 3 Effects of alcohol co-solvent on surface structures of PA/SiO₂ hybrid films
 (a) : no co-solvent; (b) : isopropanol; (c) : isopentanol

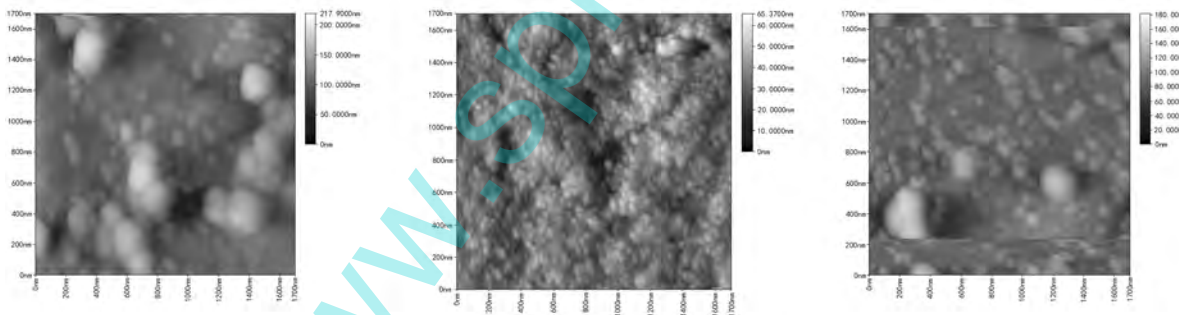


Fig. 4 Effects of alcohol co-solvents on surface roughness of PA/SiO₂ hybrid films
 (a) : no co-solvent; (b) : isopropanol; (c) : isopentanol

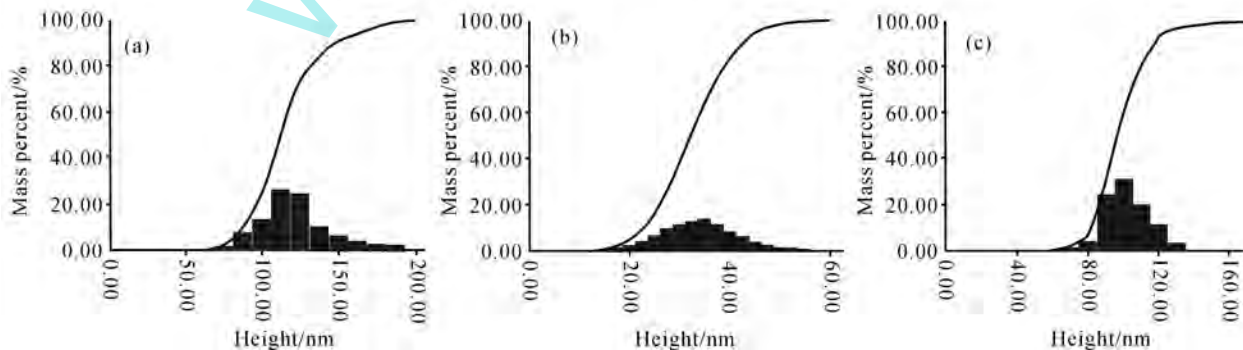


Fig. 5 Effects of alcohol co-solvents on distribution of particle height of PA/SiO₂ hybrid films
 (a) : no co-solvent; (b) : isopropanol; (c) : isopentanol

硅溶胶单个颗粒原生直径 S_a 和 S_q 下降至 5.85 nm 和 7.42 nm。当共溶剂的挥发速率下降后(异戊醇作共溶剂时),杂化涂层表面局部形成团聚体,颗粒的高度、 S_a 和 S_q 又有所增加。以上的分析结果证实在挥发速率适中的醇类共溶剂作用下,功能聚合物与硅溶胶和硅溶胶本身之间的溶胶-凝胶反应促使硅溶胶颗粒在杂化涂层表面均匀分布。

2.3 醇类共溶剂对杂化涂膜性能的影响

考察了醇类共溶剂包括甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇和异戊醇对杂化涂膜性能的影响,结果见 Tab. 1。从 Tab. 1 可知,随着共溶剂挥发速率的降低,涂膜的各项性能都有上升的趋势,选用异丙醇作共溶剂时,交联度从 65.86% 提高到 94.73%,而硬度从 0.79 提高到 0.86,涂膜的综合性能最佳。

Tab. 1 Effects of alcohol co-solvents on properties of hybrid films^a

Co-solvent	$W_A / \%$	$W_X / \%$	$W_E / \%$	$W_Y / \%$	$C_r / \%$	Hardness
No ^b	28.43	11.54	89.56	24.85	16.35 ^c	0.76
Methanol	26.11	11.31	43.98	22.45	65.86	0.79
Ethanol	23.22	10.30	39.58	16.31	93.92	0.84
Isopropanol	21.99	9.97	35.66	16.59	94.73	0.86
Isobutanol	22.02	9.53	34.08	16.97	92.11	0.86
Isopentanol	26.45	9.16	35.41	17.96	93.01	0.85

^athe dosage of co-solvent is 10% of PA emulsion; ^bno co-solvent; ^csilica content in hybrid films

2.4 醇类共溶剂对杂化涂膜热稳定性的影响

Fig. 6 是醇类共溶剂对 PA/SiO₂ 杂化涂膜热稳定性影响的热失重曲线,定义质量失重为 5.0% 的温度为分解温度^[1-2]。Fig. 6 说明,无共溶剂时杂化涂膜的分解温度为 183 °C,异丙醇作共溶剂时,杂化涂膜的分解温度提高到 268 °C,添加异戊醇共溶剂时,分解温度又下降到 200 °C。可能的原因是在挥发速率适中的共溶剂作用下,杂化涂层表面形成的聚合物-SiO₂ 和 Si-O-Si 的交联骨架抑制了有机物分子链的运动,从而提高了涂膜的热稳定性。

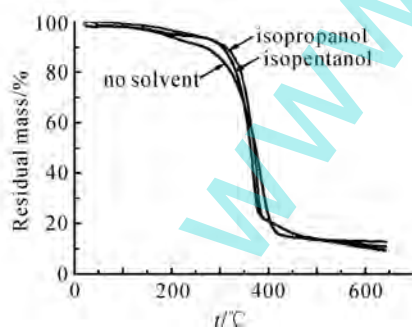


Fig. 6 Thermogravimetric analysis of PA/SiO₂ hybrid films

3 结论

通过共混法制备了聚丙烯酸酯/SiO₂(PA/SiO₂) 杂化乳液,成膜过程中添加醇类共溶剂,可调控杂化乳液在成膜过程中发生的溶胶-凝胶反应,提高杂化涂膜的综合性能。FT-IR、SEM 和 AFM 的结果分析证实,挥发速率适中的醇类共溶剂能促使功能聚合物与硅溶胶和

硅溶胶本身之间的溶胶-凝胶反应发生,在杂化涂层表面形成聚合物-SiO₂ 和 Si-O-Si 的交联骨架,保证硅溶胶颗粒在涂层表面均匀分布,减少两相间的相分离,从而提高了杂化涂膜的耐化学品性及热稳定性。

参考文献:

- [1] Zou H, Wu S S, Shen J. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications [J]. Chem. Rev., 2008, 108: 3893-3957.
- [2] Liao W B, Qu J Q, Chen H Q, et al. Fabrication of chemically bonded polyacrylate/silica hybrid films with high silicon contents by the sol-gel method [J]. Prog. Org. Coat., 2011, 71: 376-383.
- [3] Liao W B, Qu J Q, Li Z, et al. Preparation of organic/inorganic hybrid polymer emulsions with high silicon content and sol-gel-derived thin films [J]. Chin. J. Chem. Eng., 2010, 18: 156-163.
- [4] 叶光宝, 瞿金清. 高硅含量水性木器涂料的制备与性能 [J]. 涂料工业, 2013, 43(4): 44-48.
Ye G B, Qu J Q. Preparation and properties of high silicon content waterborne wood coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(4): 44-48.
- [5] 王家卫, 章文贡. 溶胶-凝胶法合成有机/无机杂化材料进展-2. 组分间以次价力作用的有机/无机杂化材料 [J]. 高分子通报, 2001(2): 30-36.
Wang J W, Zhang W G. Progress on organic/inorganic hybrid materials by sol-gel process -2. Organic/inorganic hybrid materials with non-chemical bond interaction between phases [J]. Polymer Bulletin, 2001(2): 30-36.
- [6] Ni K F, Shan G R, Bourgeat-Lami E, et al. Synthesis of hybrid core-shell nanoparticles by emulsion (co) polymerization of styrene and γ -

- methacryloyloxypropyltrimethoxysilane [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 7321-7329.
- [7] Tamai T, Watanabe M. Acrylic polymer/silica hybrids prepared by emulsifier-free emulsion polymerization and sol-gel process [J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44: 273-280.
- [8] Huang F M, Zhang G W, Ying S K, *et al.* Preparation and characterization of hybrid aqueous dispersions composed of silica sol and poly (styrene-co-acrylate) [J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2005, 13: 816-823.
- [9] Huang S L, Chin W K, Yang W P. Structural characteristics and properties of silica/poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethoxysilane (TEOS) with PHEMA [J]. *Polymer*, 2005, 46: 1865-1877.
- [10] 罗春晖, 瞿金清, 陈焕钦. 助溶剂驱使溶胶-凝胶化 SiO₂/聚丙烯酸酯复合涂层[J]. *复合材料学报*, 2010, 27(3): 29-35.
- Luo C H, Qu J Q, Chen H Q. Co-solvents induced sol-gel-derived SiO₂/polyacrylate composite films [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2010, 27(3): 29-35.

Effects of Alcohol Co-Solvents on the Surface Morphology and Properties of Polyacrylate/SiO₂ Hybrid Films

Wenbo Liao¹, Wenxue Cheng¹, Ni Zhang¹, Jinqing Qu²

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China. 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: Polyacrylate/SiO₂ hybrid emulsions were prepared by directly mixing method. Sol-gel reactions were induced by addition of alcohol solvent during film-formation. The effects of alcohol solvent categories on the properties of hybrid films were studied. The results indicate that the hybrid films display better properties with addition of isopropanol, and the crosslinking degree and hardness are increased up to 88% and 0.86, respectively. The surface structure of hybrid films were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). It is found that the sol-gel reactions between colloidal silica and functionalized polyacrylate are carried out to build polymer-SiO₂ and Si-O-Si crosslinking networks on the surface and the thermal stability is improved.

Keywords: hybrid films; co-solvents; sol-gel; thermal stability