

# 共溶剂对丙烯酸酯聚合物/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜性能的影响

廖文波 张妮 程文雪 叶伟成 王 慧 叶国健

(东莞理工学院化学与环境工程学院, 东莞 523808)

**摘 要** 通过共混法制备丙烯酸酯聚合物/SiO<sub>2</sub> (PA/SiO<sub>2</sub>) 杂化乳液, 成膜过程添加醇类共溶剂促进偶联改性的聚合物与硅溶胶(SiO<sub>2</sub>) 颗粒之间发生溶胶-凝胶反应。SEM 图证实, 无共溶剂的杂化涂膜 SiO<sub>2</sub> 颗粒趋于表面迁移及团聚, 而异丙醇作共溶剂时 SiO<sub>2</sub> 颗粒在杂化涂膜表面均匀分散。成膜过程中添加 15% 异丙醇, 杂化涂膜的耐化学品性和硬度等性能最佳。水接触角分析证实, 添加共溶剂的杂化涂膜具有更好的耐水性能。AFM 图表明, 无共溶剂的杂化涂膜表面存在高度为 217.9 nm 的团聚体; 添加异丙醇的杂化涂膜表面粒子高度为 65.97 nm, 略高于 SiO<sub>2</sub> 颗粒粒径, 说明 SiO<sub>2</sub> 颗粒均匀分散在杂化涂膜表面。

**关键词** 杂化涂膜, 共溶剂, 溶胶-凝胶, 团聚

## Effects of cosolvents on the property of polyacrylate/SiO<sub>2</sub> hybrid films

Liao Wenbo Zhang Ni Cheng Wenxue Ye Weicheng Wang Hui Ye Guojian

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808)

**Abstract** Polyacrylate/SiO<sub>2</sub> hybrid emulsions were prepared by directly mixing method. Sol-gel reactions were carried out between modified polyacrylate and colloidal silica by addition of cosolvent during film formation. Scanning electron microscope(SEM) confirmed that surface migration and aggregation of SiO<sub>2</sub> particles occurred during film-formation without addition of cosolvent. However, SiO<sub>2</sub> particles dispersed uniformly on the surface of hybrid films with addition of isopropanol during film-formation. The hybrid film exhibited the best chemical resistance and hardness at an isopropanol dosage of 15%. The results of water contact angle(WAC) confirmed that hybrid films with addition of isopropanol exhibited better water-resistance. Atomic force microscope(AFM) disclosed that aggregates with height 217.9 nm were observed without addition of cosolvent. Meanwhile, the height of particles on hybrid films with addition of isopropanol was 65.97 nm, slightly larger than SiO<sub>2</sub> particles, which shown that SiO<sub>2</sub> particles dispersed uniformly on the surface of hybrid films.

**Key words** hybrid film, cosolvent, sol-gel, aggregate

丙烯酸酯聚合物具有低 VOC 含量、优异的成膜性能及高透明度, 广泛应用于水性木器涂料。但是, 水性涂膜的低硬度和较差的耐化学品性能限制了其进一步发展和推广<sup>[1-2]</sup>。有机-无机杂化改性是弥补丙烯酸酯聚合物涂膜缺陷的有效方法, 在有机聚合物引入无机纳米粒子, 两相之间通过物理或化学键(共价键)作用, 形成纳米尺度的有机-无机杂化材料, 这种材料具备有机聚合物优异的成膜性能和透明度, 兼有无机材料的高硬度、耐化学品性、耐擦伤性和热稳定性等, 可望推动水性木器涂料的发展<sup>[3-5]</sup>。共混法是制备有机无机纳米杂化材料最简单的方法, 缺点是两相之间无物理或者化学作用, 无机纳米粒子在聚合物中容易团聚, 在成膜过程中容易出现相分离导致膜的透明度下降; 如果能够改善两相之间的相互作用力, 保证纳米粒子的分散, 将大大提高杂化涂膜的性能<sup>[6-8]</sup>。

本研究通过共混法制备丙烯酸酯聚合物/SiO<sub>2</sub> (PA/SiO<sub>2</sub>) 杂化乳液, 成膜过程添加醇类共溶剂促使偶联改性的聚合物与硅溶胶(SiO<sub>2</sub>) 颗粒之间发生溶胶-凝胶反应, 减少成膜过程中 SiO<sub>2</sub> 颗粒的团聚及构建两相之间的共价键作用。重点研

究共溶剂对杂化涂膜的耐化学品性、硬度、疏水性以及涂膜表面形貌的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

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; 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、碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>), 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; 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;  $\gamma$ -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; 乙醇、异丙醇、异丁醇、异戊醇, 均为分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

基金项目: 东莞理工学院大学生创新创业训练项目(1181912024, 1181913013)

作者简介: 廖文波(1982-), 男, 博士, 讲师, 主要从事精细化学品的研究。

## 1.2 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜的制备

参考文献[2,9]采用半连续种子乳液聚合工艺合成 KH570 偶联改性丙烯酸酯乳液。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计量的乳化剂、NaHCO<sub>3</sub> 和去离子水,升至 80℃,然后加入 1/3 的 KPS 水溶液,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,当单体的转化率达到 70% 时,取适量 KH570 与剩余的单体均匀混合,然后再继续与 KPS 水溶液一起滴加,用 5% 的 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液严格控制体系 pH=6.5~7.5,滴加完毕后,升温至 82℃,并补加适量的引发剂,熟化 1 h 后降温,过滤出料。取上述制备 KH570 偶联改性丙烯酸酯乳液,加入硅溶胶、共溶剂、pH 调节剂及成膜助剂,室温下搅拌 6 h,室温下成膜,制备 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜。

## 1.3 样品的性能与表征

### 1.3.1 涂膜耐介质性能测试

干燥薄膜制成尺寸为 60 mm×60 mm×1 mm 的试样,分别将涂膜置于去离子水浸泡 3 d 或 95% 乙醇 24 h,擦干表面水或者乙醇后分别按式(1)测定胶膜的吸水质率( $W_{A/E}$ )和耐介质失重率( $W_{X/Y}$ )。

$$W_{A/E} \% = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100\% \quad (1)$$

$$W_{X/Y} \% = \frac{W_0 - W_2}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

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

### 1.3.2 涂膜交联度测试

初始质量为  $W_3$  的干燥涂膜用滤纸包覆好,在索氏(Soxhlet)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(2)计算交联度( $C_r$ ),连续进行 3 次并行测试后取其平均值为最终结果。

$$C_r = \frac{W_4}{W_3} \times 100\% \quad (2)$$

### 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 水接触角分析(WCA)

采用德国 Dataphysics 公司的 OCA15 接触角测角仪对制备的杂化涂膜进行水接触角测试,每个样品测试 5 次,取平均值。

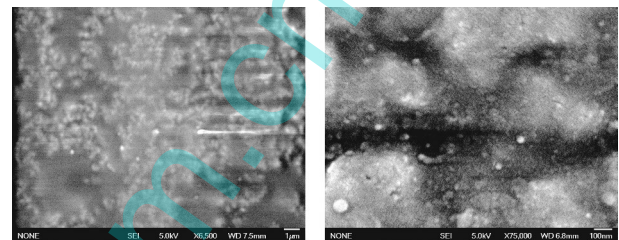
### 1.3.5 涂膜的表面形态分析

将乳液用胶头滴管挤滴在载玻片上,振动让其流平。30℃ 下烘干 30 min,然后在 80℃ 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, BY-1000,本原纳米仪器公司)观察涂膜的表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共溶剂对 SiO<sub>2</sub> 颗粒在 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂层表面分布的影响

利用 SEM 考察了成膜过程中共溶剂对 SiO<sub>2</sub> 颗粒在 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂层表面分布的影响,结果见图 1 所示。图 1(a)显示,未加入共溶剂时,纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒由于低表面能在成膜过程趋向于涂膜表面迁移,受纳米粒子之间的引力作用,在杂化涂膜表面团聚;加入异丙醇作为共溶剂后,团聚现象得到缓解,两相之间的界面模糊, SiO<sub>2</sub> 颗粒均匀地嵌入丙烯酸聚合物涂层的表面,见图 1(b)所示。可能的原因:KH570 偶联改性丙烯酸酯乳液,在聚合物侧链引入 Si-OH 并与加入的硅溶胶(表面富含 Si-OH)在成膜过程中发生溶胶-凝胶反应,结果是硅溶胶与聚合物之间通过共价键(polymer-O-SiO<sub>2</sub>)相连,约束硅溶胶颗粒在成膜过程的自由运动,减少 SiO<sub>2</sub> 颗粒在涂层表面的团聚<sup>[10-13]</sup>。



(a) 无共溶剂

(b) 异丙醇

图 1 共溶剂对 SiO<sub>2</sub> 颗粒在涂层表面分布的影响

### 2.2 共溶剂对 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜性能的影响

考察了包括乙醇、异丙醇、异丁醇和异戊醇等共溶剂对 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜性能的影响,结果见表 1 所示。随着共溶剂挥发速率的降低,杂化涂膜的各项性能都有上升的趋势,选用异丙醇作为共溶剂时,杂化涂膜的综合性能最佳,交联度从 78.91% 提高到 94.73%,而硬度从 0.76 提高到 0.86,可能的原因如下:成膜过程中,水与共溶剂共同挥发,但是低极性的共溶剂具有更低的挥发速率,导致残余溶剂体系中共溶剂浓度较高,增加两相之间接触的机会,促使溶胶-凝胶反应的发生。但是,如果共溶剂挥发速率太慢, SiO<sub>2</sub> 颗粒之间的溶胶-凝胶反应加剧,导致涂层表面硅溶胶颗粒的团聚,影响涂膜的性能。

实验还考察了异丙醇用量对 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜性能的影响,见表 2 所示,结果显示,随着异丙醇用量的增加,杂化涂膜性能略有上升,当异丙醇用量超过 15% 时,杂化涂膜性能反而下降。

表 1 共溶剂种类对 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜性能的影响<sup>a</sup>

共溶剂	$W_A$ /%	$W_X$ /%	$W_E$ /%	$W_Y$ /%	$C_r$ /%	硬度
无 <sup>b</sup>	28.43	11.54	89.56	24.85	78.91	0.76
乙醇	23.22	10.30	39.58	16.31	93.92	0.84
异丙醇	21.99	9.97	35.66	16.59	94.73	0.86
异丁醇	22.02	9.53	34.08	16.97	92.11	0.86
异戊醇	26.45	9.16	35.41	17.96	93.01	0.85

<sup>a</sup> 共溶剂加入量为 PA 乳液的 10% (质量分数); <sup>b</sup> 成膜过程无添加共溶剂

表 2 异丙醇用量对 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜性能的影响

用量 /%	$W_A$ /%	$W_X$ /%	$W_E$ /%	$W_Y$ /%	$C_r$ /%	硬度
5	28.68	11.76	21.09	23.78	84.76	0.85
10	21.99	9.97	35.66	16.59	94.73	0.86
15	20.34	8.90	28.76	14.78	93.21	0.86
20	23.56	9.22	29.44	15.45	91.19	0.84

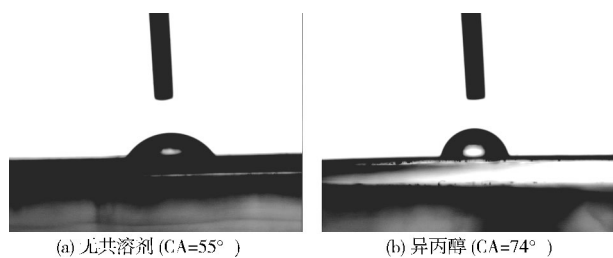


图 2 共溶剂对 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜水接触角的影响

### 2.3 共溶剂对 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜水接触角的影响

图 2 是共溶剂对 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜的水接触角的影响,结果证实,成膜过程中加入异丙醇作共溶剂的水接触角比无溶剂制备的杂化涂膜的水接触角大约 20°,具有更好的耐水性能。这可能的原因是:无溶剂时,硅溶胶颗粒在杂化涂层表面聚集,硅溶胶表面的硅羟基导致杂化涂膜呈亲水状态;加入共溶剂后,促使杂化涂膜表面溶胶-凝胶反应的,生成耐水性良好的 Si-O 键,提高了耐水性能。

### 2.4 共溶剂对 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜表面形貌的影响

图 3 是共溶剂对 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜的表面形貌影响的 AFM 图。图 3(a)证实,无溶剂的杂化涂膜表面可观察到高度为 217.9 nm 颗粒,远高于硅溶胶颗粒直径,说明是 SiO<sub>2</sub> 和团聚体;以异丙醇作共溶剂时,涂膜表面颗粒的高度仅为 65.97 nm,略高于硅溶胶原生粒径,说明硅溶胶颗粒均匀分散在涂膜表面,无团聚体,见图 3(b)。AFM 图证实了共溶剂促使杂化涂膜表面溶胶-凝胶反应的进行,减少硅溶胶颗粒的团聚,促使其在涂膜表面均匀分布。

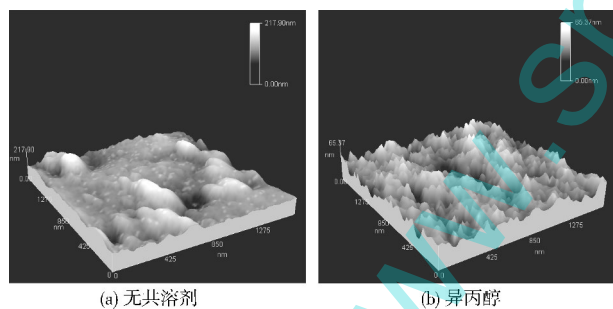


图 3 共溶剂对 PA/SiO<sub>2</sub> 杂化涂膜表面形貌的影响

## 3 结论

通过共混法制备丙烯酸酯聚合物/SiO<sub>2</sub> (PA/SiO<sub>2</sub>) 杂化乳液,成膜过程添加醇类共溶剂促进偶联改性的聚合物与硅溶胶(SiO<sub>2</sub>)颗粒之间发生溶胶-凝胶反应,减少成膜过程 SiO<sub>2</sub> 颗粒的团聚。

(1)SEM 图证实,无溶剂的杂化涂膜, SiO<sub>2</sub> 颗粒趋向于表面迁移及团聚;异丙醇作共溶剂时,团聚现象消失, SiO<sub>2</sub> 颗粒均匀分散在杂化涂膜表面。

(2)成膜过程中添加 15% 异丙醇,杂化涂膜的耐化学品性和硬度等性能最佳。

(3)水接触角分析证实,添加共溶剂的杂化涂膜具有更好的耐水性能。

(4)AFM 图证实,无溶剂的杂化涂膜表面,可观察到颗粒高度为 217.9 nm 的团聚体;异丙醇作共溶剂时,杂化涂膜表面粒子高度为 65.97 nm,略高于 SiO<sub>2</sub> 颗粒原生粒径,表明 SiO<sub>2</sub> 颗粒均匀分散在涂膜表面,无团聚。

### 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(9): 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] 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.
- [4] 罗春晖, 瞿金清, 陈焕钦. 助溶剂驱使溶胶-凝胶化 SiO<sub>2</sub>/聚丙烯酸酯复合涂层 [J]. 复合材料学报, 2010, 27(3): 29-35.
- [5] Zou M X, Zhao Q C, Nie J, et al. Preparation and characterization of polysiloxanepolyacrylates composite lattices by two seeded emulsion polymerization and their film properties [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 103(3): 1406-1411.
- [6] You B, Wen N G, Cao Y C, et al. Preparation and properties of poly [styrene-co-(butyl acrylate)-co-(acrylic acid)]/silica nanocomposite latex prepared using an acidic silica sol [J]. Polym Int, 2009, 58: 519-529.
- [7] 张国伟, 黄福明, 胡春圃, 等. 含 3nm 硅溶胶的苯丙杂化乳液的制备与性能研究 [J]. 胶体与聚合物, 2005, 23(1): 1-4.
- [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]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2005, 13(6): 816-823.
- [9] Ni K F, Shan G R, Bourgeat-Lami E, et al. Synthesis of hybrid core-shell nanoparticles by emulsion (co) polymerization of styrene and  $\gamma$ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane [J]. Macromolecules, 2005, 38: 7321-7329.
- [10] Yu Y, Chen C, Chen W. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and mono-dispersed colloidal silica [J]. Polymer, 2003, 44: 593-601.
- [11] 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 tetraethyloxysilane (TEOS) with PHEMA [J]. Polymer, 2005, 46(6): 1865-1877.
- [12] Watanabe M, Tamai T. Sol-Gel reaction in acrylate polymer emulsions: The effect of particle surface charge [J]. Langmuir, 2007, 23: 3062-3066.
- [13] 周建华, 张琳, 沈晓亮. 纳米 SiO<sub>2</sub>/有机硅改性聚丙烯酸酯复合材料性能研究 [J]. 功能材料, 2010, 41(Z): 176-179.

收稿日期: 2014-07-21