

文章编号: 1001-2486(2008)02-0022-06

## SiO<sub>2</sub> 溶胶不同掺杂方式对含氟聚丙烯酸酯/SiO<sub>2</sub> 杂化涂层性能的影响\*

钱斯文, 王建方, 吴文健, 刘长利

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘要:** 用酸催化溶胶-凝胶法制得 SiO<sub>2</sub> 溶胶, 分别采用共混法和原位聚合法制备含氟聚丙烯酸酯/SiO<sub>2</sub> 纳米杂化涂层。利用红外光谱、扫描电镜等表征了杂化涂层的结构、形态及 SiO<sub>2</sub> 相的分散性; 研究了 SiO<sub>2</sub> 含量、分布和界面状况等与杂化涂层的表面性能和力学性能的关联与影响。结果表明, SiO<sub>2</sub> 在两种方法制备的杂化涂层中均以 Si-O 网络的形式存在, 原位聚合法中 SiO<sub>2</sub> 相的分散性优于共混法; 含氟聚丙烯酸酯涂层中引入 SiO<sub>2</sub> 相后, 涂层性能明显提高, 共混法的疏水性优于原位聚合法; 二者的力学性能随 SiO<sub>2</sub> 相含量变化的趋势相同, 原位聚合法略优于共混法。

**关键词:** 含氟聚丙烯酸酯; 溶胶-凝胶; SiO<sub>2</sub> 网络; 纳米杂化材料; 性能

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A

## Effects of Different Silica Sol Doping Methods on the Properties of Fluoro-acrylate Polymer/SiO<sub>2</sub> Hybrid Coatings

QIAN Si-wen, WANG Jian-fang, WU Wen-jian, LIU Chang-li

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** Silica sols were synthesized by an acid-catalyzed sol-gel process and fluoro-acrylate polymer/SiO<sub>2</sub> hybrid materials were prepared by the in-situ polymerization and blending method. The structure, morphologies of the hybrid coating and the dispersion of SiO<sub>2</sub> in coatings were characterized by FT-IR and SEM. The effects of content, distribution and interfacial conditions of inorganic disperse phase on the surface and mechanical properties of hybrid coatings were investigated. It was found that in the hybrid coatings, SiO<sub>2</sub> subsisted in networks, and covalent linked with organic components. The dispersion of SiO<sub>2</sub> in coats prepared by in-situ polymerization method was better than that by blending method. The water contact angles were enhanced with SiO<sub>2</sub> content for the coatings by the two methods, while in the same SiO<sub>2</sub> content, the properties for the coatings by blending method were slightly better than that by in-situ polymerization method. The hardness and adhesion of the hybrid coatings had the same trend with the increase of SiO<sub>2</sub> content, in-situ polymerization method was better than that by blending method.

**Key words:** fluoro-acrylate polymer; sol-gel process; SiO<sub>2</sub> network; hybrids; property

杂化材料体系中有有机与无机组分在纳米尺度上的结合往往产生独特的微观结构和优良的特性<sup>[1-2]</sup>, 因此在光、电、热、磁、催化、机械、生物、医学、环保等领域展现出广阔的应用前景<sup>[3-5]</sup>。溶胶-凝胶(sol-gel)法在体系混合均匀度等方面优势明显, 可以在温和的反应条件下合成微米级、纳米级甚至分子水平的材料, 反应条件容易控制, 因此被广泛应用于制备有机-无机杂化材料<sup>[6-8]</sup>。含氟丙烯酸酯聚合物具有优异的性质, 如双疏性、化学稳定性和耐候性; 纳米 SiO<sub>2</sub> 则具有极强的紫外吸收、红外反射、触变性及无机刚性等特点。将纳米 SiO<sub>2</sub> 引入含氟聚丙烯酸酯所制备的有机-无机杂化材料可以结合二者的优点, 进一步改善材料性能, 近年来成为杂化材料领域的新热点<sup>[9]</sup>。

采用不同的 sol-gel 工艺可以得到不同结构形态的杂化涂层, 在用酸催化 sol-gel 法制备的新型聚合

\* 收稿日期: 2007-11-20

基金项目: 国家部委资助项目

作者简介: 钱斯文(1980-), 女, 博士生。

物 SiO<sub>2</sub> 杂化材料体系中, SiO<sub>2</sub> 以 Si-O 网络的形式存在, 从而与聚合物的结合更为紧密<sup>[10]</sup>。然而, 向含氟聚丙烯酸酯中引入 SiO<sub>2</sub> 网络, 得到含氟聚丙烯酸酯杂化材料的报道目前很少。

本文采用酸催化 sol-gel 法, 通过正硅酸乙酯 (TEOS) 和  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (TMSPM) 的水解缩合制备 SiO<sub>2</sub> 溶胶, 并采用原位聚合法和共混法将 SiO<sub>2</sub> 溶胶引入含氟聚丙烯酸酯中, 制备出含氟聚丙烯酸酯/SiO<sub>2</sub> 杂化材料。通过对这种聚合物/无机杂化材料微观结构、形态和相关性能的测试, 探讨了 SiO<sub>2</sub> 不同的掺杂方式及其含量对含氟聚丙烯酸酯材料性能的影响, 为含氟聚丙烯酸酯材料性能的优化提供了可行的思路和方法。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

TEOS, 分析纯; TMSPM, 工业级; 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 化学纯; 甲基丙烯酸丁酯 (BMA), 分析纯; 甲基丙烯酸异冰片酯 (IBOMA), 工业级; 甲基丙烯酸十二氟庚酯 (12F), 化学纯; 偶氮二异丁腈 (AIBN), 化学纯; 二甲苯, 分析纯; 乙酸丁酯, 分析纯。

### 1.2 硅溶胶的制备

将一定量的乙醇、TEOS、加入装有恒压漏斗的锥形瓶中, 室温下搅拌并滴加盐酸酸化过的乙醇/水的混合液,  $n_{\text{TEOS}}: n_{\text{H}_2\text{O}}: n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}: n_{\text{HCl}} = 1: 6: 6: 0.06$ , 滴完后继续反应 12h, 再滴加 TMSPM, 磁力搅拌均匀后陈化 24h 即得硅溶胶 (反应见图 1)。

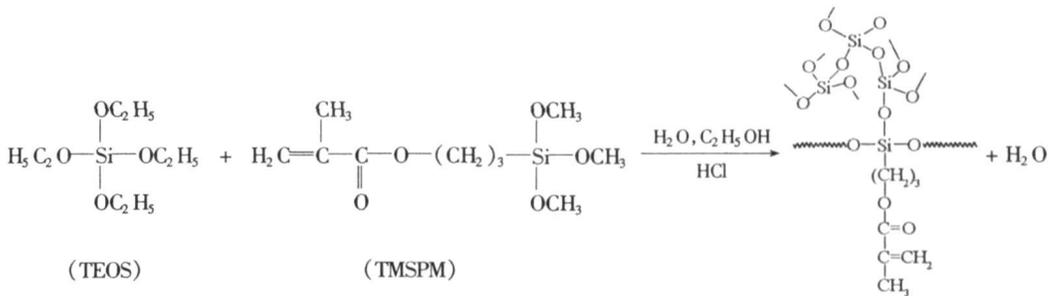


图 1 硅溶胶的合成反应

Fig. 1 Reaction scheme for preparing silica sol

### 1.3 含氟聚丙烯酸酯 (FPA) 的制备

将二甲苯和乙酸丁酯预混合成混合溶剂, 以 AIBN 作为引发剂 (用量为单体总量的 2%)。在三口烧瓶中加入混合溶剂及总用量 1/4 的引发剂 AIBN, 升温到 75~80℃。将 BMA、MMA、IBOMA ( $m_{\text{BMA}}: m_{\text{MMA}}: m_{\text{IBOMA}} = 6: 1: 1$ ) 预混合成混合单体; 与剩余的引发剂 AIBN 混合均匀后缓慢滴加入三口烧瓶中, 在 75~80℃ 下反应 2h。然后滴加含氟丙烯酸酯单体 12F ( $m_{12\text{F}}: m_{\text{MMA}} = 1: 1$ ), 继续搅拌反应 1h, 即得到 FPA。

### 1.4 原位聚合法制备 FPA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料

将一系列不同质量的 SiO<sub>2</sub> 溶胶 ( $w_{\text{TEOS}}\% = 2\%、5\%、8\%、10\%、15\%、20\%$ ) 与混合单体溶液超声混合后, 按照上述含氟聚丙烯酸酯的聚合工艺进行反应, 冷却后即得到原位聚合的不同 SiO<sub>2</sub> 含量 ( $w_{\text{SiO}_2}\% = 0.6\%、1.5\%、2.4\%、3\%、4.5\%、6\%$ ) 的 FPA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料 (反应见图 2)。

### 1.5 共混法制备 FPA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料

将不同质量的 SiO<sub>2</sub> 溶胶直接与制备好的含氟聚丙烯酸酯溶液混合, 搅拌并加热到 100℃ 蒸发溶胶中的乙醇、水, 冷却后即得到用共混法制备的不同 SiO<sub>2</sub> 含量的 FPA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料。

### 1.6 产物表征及性能测试

利用 Nicolet-Avatar360 型 FT-IR 红外光谱仪定性分析杂化聚合物的结构; 用 Philips XL-30 型扫描电



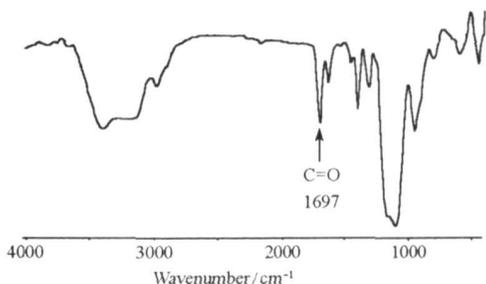


图3 硅溶胶的红外光谱  
Fig.3 FT-IR spectra of silica sol

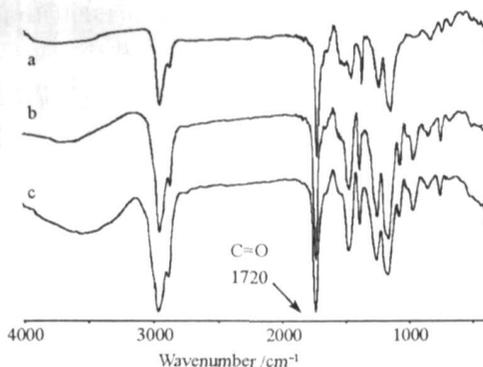


图4 纯 FPA(a),原位聚合法(b)和共混法(c)制备的 FPA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的红外光谱  
Fig.4 FT-IR spectra of FPA (a), FPA/SiO<sub>2</sub> hybrids made by in-situ polymerization (b) and blending (c)

胶后,产物体系中确实生成了纳米尺度的 SiO<sub>2</sub>,杂化材料表面出现了一些无明显边界的 SiO<sub>2</sub> 突起。这是由于具有开放结构的 Si-O 网络易与聚丙烯酸酯相互贯穿、交联,随着 Si-O 网络的进一步聚集,致密度和尺寸的增大使其与聚合物穿插困难,形成了一些无规的 SiO<sub>2</sub> 富集相。杂化材料中无机组分的形态、大小和团聚情况会在极大程度上影响材料的性质。随无机组分含量的增加,杂化体系中无机相的团聚程度和尺寸增大。

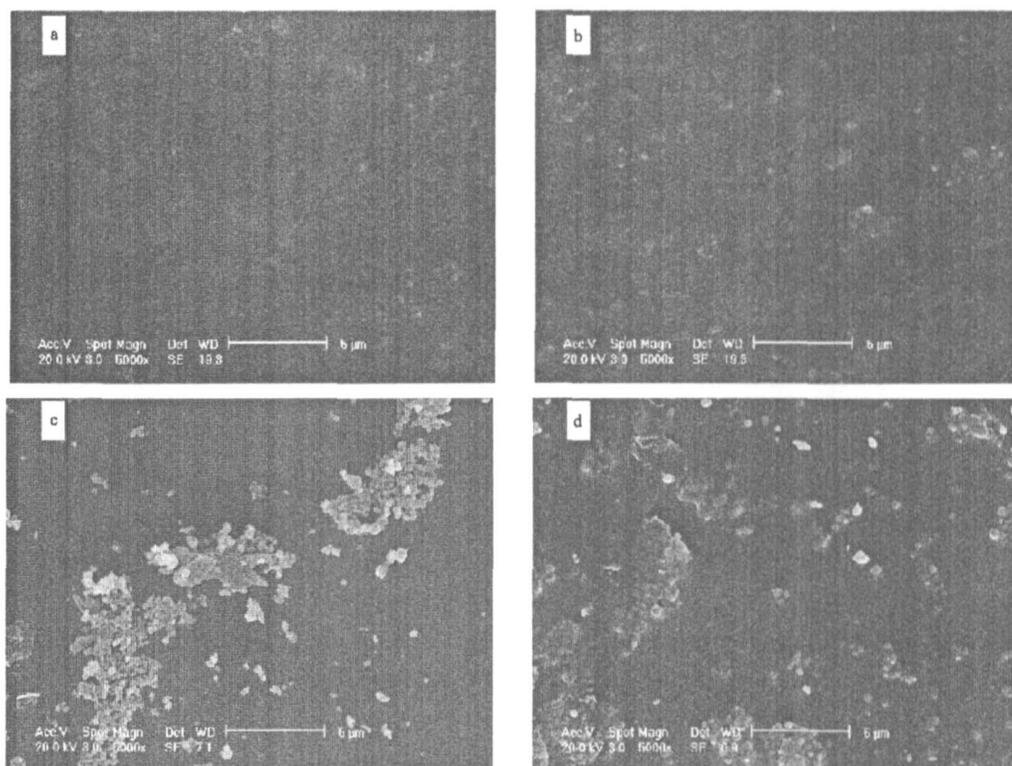


图5 原位聚合法 3 wt.-% SiO<sub>2</sub>(a),原位聚合法 6 wt.-% SiO<sub>2</sub>(b),  
共混法 3 wt.-% SiO<sub>2</sub>(c) 和共混法 6 wt.-% SiO<sub>2</sub>(d) 杂化涂膜的扫描电镜照片

Fig.5 SEM images of the FPA/SiO<sub>2</sub> hybrids prepared by in-situ polymerization with 3 wt.-% of SiO<sub>2</sub>(a), in-situ polymerization with 6 wt.-% of SiO<sub>2</sub>(b), blending with 3 wt.-% of SiO<sub>2</sub>(c) and blending with 6 wt.-% of SiO<sub>2</sub>(d)

由图5可以看出,在 SiO<sub>2</sub> 相含量相同的情况下,用原位聚合法制备的杂化材料中 SiO<sub>2</sub> 相的分散性优于用共混法。采用原位聚合法时,大部分 SiO<sub>2</sub> 相可以达到纳米级分散(< 100nm),团聚体的最大尺寸

可至微米级。采用共混法时,  $\text{SiO}_2$  相的分散情况稍差, 团聚体尺寸较大。这是因为硅溶胶在混合单体中分散时粘度小, 且用超声波分散能够作用到较小的体积单元, 在有机网络形成的同时, 无机网络进一步聚集, 使交联度增大; 然而采用共混法, 硅溶胶加入时, 有机网络已基本形成, 无机网络在其中穿插较困难, 因此在用共混法制备的杂化材料中  $\text{SiO}_2$  相分散的均匀性较差。

#### 2.4 FPA/ $\text{SiO}_2$ 杂化材料的表面润湿性

图 6 是不同  $\text{SiO}_2$  含量对用原位聚合法和共混法制备的 FPA/ $\text{SiO}_2$  杂化材料表面润湿性的影响。通常丙烯酸酯聚合物的接触角为  $60^\circ$  左右, 图中显示, 在丙烯酸酯聚合物中引入较低含量的含氟单体 (为单体总量的 11%), 接触角即由  $60^\circ$  提高到  $75^\circ$ 。同时, 随着  $\text{SiO}_2$  含量的提高, 其接触角不断增大,  $\text{SiO}_2$  含量 6.0% 时, 用原位聚合法制备的杂化材料接触角为  $110^\circ$ , 用共混法甚至高达  $120^\circ$ 。图 6 中曲线表明, 相同  $\text{SiO}_2$  含量时, 用共混法制备的杂化材料接触角高于用原位聚合法。

由 Wenzel<sup>[12]</sup> 模型可知, 材料表面的润湿性能是由表面的化学组成和微观几何结构共同决定的。因此, 要从这两个方面解释  $\text{SiO}_2$  溶胶两种不同的掺杂方式对材料表面润湿性的影响。首先, 低表面能的氟烷基团在杂化聚合物膜表面的富集, 导致薄膜表面含氟量大大高于内部, 从而使材料的表面能降低, 接触角增大。由图 7 所示的用原位聚合法和共混法制备的杂化材料涂层表面的 XPS 谱图可以证实。从图中可见, 用两种方法制备的杂化材料涂层表面存在的主要元素均为 C、O、F 和 Si, 其中, 用共混法制备的杂化材料表面 F 元素在所有元素中所占比例明显高于原位聚合法。定量分析结果表明, 用原位聚合法制备的涂层表面 F 元素含量为 18.53%, 用共混法制备的涂层表面 F 元素含量则为 35.73%, 二者相差近一倍。这主要是由于用共混法制备的杂化材料中  $\text{SiO}_2$  网络与聚合物网络之间的交联度较低, 含氟链段易于向表面移动。

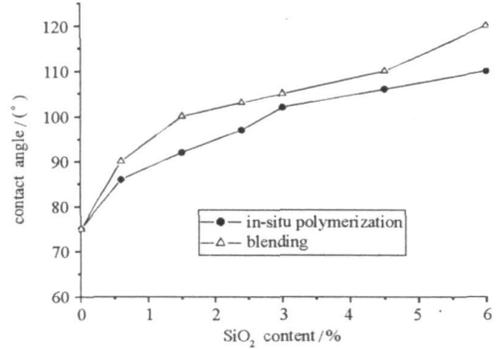


图 6  $\text{SiO}_2$  含量对原位聚合法和共混法制备的 FPA/ $\text{SiO}_2$  杂化涂膜表面接触角的影响

Fig. 6 Effect of  $\text{SiO}_2$  content on the contact angles of FPA/ $\text{SiO}_2$  hybrids prepared by in-situ polymerization and blending

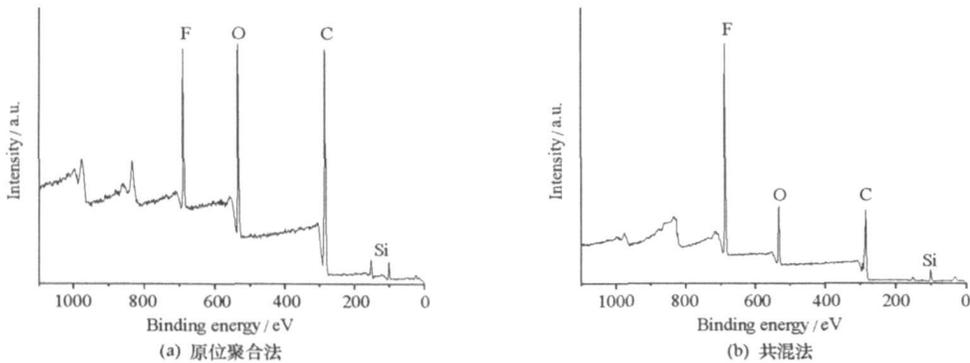


图 7 原位聚合法 (a) 和共混法 (b) 制备的杂化涂膜表面的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of FPA/ $\text{SiO}_2$  hybrids prepared by in-situ polymerization (a) and blending (b)

其次, 杂化材料的表面润湿性与材料表面的微观形貌密切相关。由 Wenzel 模型可知, 表面粗糙结构有利于提高疏水表面的疏水性。扫描电镜照片显示 (图 5), 用原位聚合法制备的杂化材料中  $\text{SiO}_2$  相分散性较好, 表面起伏不明显; 相反, 用共混法制备的杂化材料  $\text{SiO}_2$  相的分散性较差, 团聚体在表面形成较均匀的粗糙结构, 从而, 更有利于实现较高的接触角。

因此, 杂化材料表面接触角的提高是氟烷基在材料表面的聚集与  $\text{SiO}_2$  引起的表面形貌的改变共同作用的结果。氟烷基降低了材料表面的自由能, 而  $\text{SiO}_2$  组分在杂化体系表面形成了细小的岛状物且分

布比较均匀,粗糙结构可以提高疏水表面的疏水性,从而使杂化材料表面的疏水性得到明显提高,且 SiO<sub>2</sub> 含量相同时,用共混法制备的 FPA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料接触角高于用原位聚合法。

## 2.5 FPA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的力学性能

表 1 为不同 SiO<sub>2</sub> 含量对 FPA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的铅笔硬度和附着力的影响。实验结果表明, FPA 体系中引入硅溶胶后,同 FPA 比较,膜的硬度有显著提高。随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, FPA/SiO<sub>2</sub> 杂化体系膜的硬度也随之增大。用原位聚合法与共混法制备的 FPA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料涂膜的铅笔硬度变化规律一致,且绝对值也比较接近,这是由于无机网络与有机相通过 G-Si 键相连,使二者之间形成的网络杂化材料结合了聚合物的柔韧性和无机物的刚性,从而提高了杂化材料的硬度。

同时, SiO<sub>2</sub> 的含量对杂化材料的附着力也有较大的影响。一定量的 SiO<sub>2</sub> 的存在可提高涂膜的附着力。处于溶胶状态的 SiO<sub>2</sub> 含有大量羟基,除易与聚合物中的官能团起键合作用外,也能与底材的表面形成远比界面的范德华力强的氢键,因此呈现出很强的对底材界面的初始附着力。当 SiO<sub>2</sub> 的含量继续增大时,其附着力反而下降。其原因可归纳为由于无机成分的增加及所形成的粒子的粒径及团聚程度增大,杂化材料与底材的结合不紧密,甚至产生微裂纹,导致附着力下降。用共混法制得的杂化材料涂膜的附着力变化规律与原位聚合法基本一致,但当 SiO<sub>2</sub> 相含量较高时,用原位聚合法涂膜的附着力略优于用共混法,其原因可能是用原位聚合法制备的杂化材料 SiO<sub>2</sub> 相的分散性较好,团聚体粒径较小。

表 1 SiO<sub>2</sub> 含量对用原位聚合法和共混法制备的 FPA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料力学性能的影响

Tab. 1 Effect of SiO<sub>2</sub> content on the physical properties of FPA/SiO<sub>2</sub> hybrids prepared by *in situ* polymerization and blending

SiO <sub>2</sub> content (w%)	Pencil hardness		Adhesion (grade)	
	<i>In situ</i> polymerization	Blending	<i>In situ</i> polymerization	Blending
0	2H	2H	4	4
0.6	3H	3H	3	3
1.5	4H	3H	2	2
2.4	4H	4H	0	1
3.0	4H	4H	1	0
4.5	4H	4H	1	2
6.0	4H	4H	2	3

## 3 结论

采用酸催化 sol-gel 法,通过 TEOS 和 TMSPM 的水解缩合制备 SiO<sub>2</sub> 溶胶。分别采用共混法和原位聚合法制备含氟聚丙烯酸酯/SiO<sub>2</sub> 纳米杂化涂层。利用红外光谱、场发射扫描电镜等表征了杂化材料的结构、形态及 SiO<sub>2</sub> 相的分散性;研究了 SiO<sub>2</sub> 含量、分布和界面状况等与杂化材料的表面性能和力学性能的关联及影响。结果表明,含氟聚丙烯酸酯涂层中引入纳米 SiO<sub>2</sub> 相后,涂层性能明显提高; SiO<sub>2</sub> 在用两种方法制备的杂化体系中均以 Si-O 网络的形式存在,并与有机相之间有良好的键合;由于用共混法 SiO<sub>2</sub> 网络生成不完全,有机链段与无机网络之间的交联度较低,故用原位聚合法 SiO<sub>2</sub> 相的分散性优于用共混法;采用原位聚合法制备的杂化涂层的疏水性和硬度随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加逐渐增强,附着力则先增大后减小,在 2% SiO<sub>2</sub> 含量附近达到最大;采用共混法制备的杂化涂层的性能变化规律与采用原位聚合法基本一致,相同 SiO<sub>2</sub> 用量时用共混法涂层疏水性略优于用原位聚合法,硬度和附着力则相等或略差,附着力在 3% SiO<sub>2</sub> 含量附近达最佳。

## 参考文献:

- [1] Rekhter Y, Li T. Border Gateway Protocol 4, RFC 1771[S]. SRI Network Information Center, July 1995.
- [2] Tao Y, Kaur H, Kalyanaraman S. Large-scale Network Parameter Configuration Using an On-line Simulation Framework[R]. Technical Report, ECSE Department, Rensselaer Polytechnic Institute, 2002.
- [3] Uhlig S. A Multiple-objectives Evolutionary Perspective to Interdomain Traffic Engineering[C]//Workshop on Nature Inspired Approaches to Networks and Telecommunications(NIANI) in PPSN04, Birmingham, UK, September 2004.
- [4] Bressoud T, Rastogi R, Smith M. Optimal Configuration for BGP Route Selection[C]//Proceedings of IEEE INFOCOM, 2003.
- [5] Teixeira R, Griffin T, Resende M, et al. TIE Breaking: Tunable Interdomain Egress Selection[R]. Technical Report TD- 69EJBE, AT&T Labs Research, February 2005.
- [6] Elwalid A, Chen J, Low S, et al. MATE: MPLS Adaptive Traffic Engineering[C]//Proc. of IEEE INFOCOM'01, April, 2001.
- [7] Kandula S, Katabi D. TeXCP: Responsive Yet Stable Traffic Engineering[C]//Proc. of ACM SIGCOMM, August 2005.
- [8] Ericsson M, Resende M, Pardalos P. A Genetic Algorithm for the Weight Setting Problem in OSPF Routing[J]. Journal of Combinatorial Optimization, 2002, 6: 299- 333.
- [9] Buriol L, Resende M, Ribeiro C, et al. A Hybrid Genetic Algorithm for the Weight Setting Problem in OSPF/IS- IS Routing[R]. Technical Report TD-5NTNSG, AT&T Labs Research, 2003.
- [10] Teixeira R, Shaikh A, Griffin T, et al. Network Sensitivity to Hot-potato Disruptions[C]//Proc. of SIGCOMM2004, Aug-Sep, 2004, USA.
- [11] Abilene Backbone Network[Z]. <http://abilene.internet2.edu/>.
- [12] TOTEM Project Toolbox for Traffic Engineering Methods[Z]. <http://totem.run.montefiore.ulg.ac.be/download.html>, 2005.

---

(上接第 27 页)

## 参考文献:

- [1] Chen G D, Zhou S X, Gu G X, et al. Acrylic-based Polyurethane/Silica Hybrids Prepared by Acid-catalyzed Sol-gel Process: Structure and Mechanical Properties[J]. Macromol. Chem. Phys., 2005, 206: 885- 892.
- [2] Silva N J O, Amaral V S, Bemudez V D, et al. Matrix Assisted Formation of Ferrhydrite Nanoparticles in a Siloxane/Poly (Oxyethylene) Nanohybrid[J]. J. Mater. Chem., 2005, 15(4): 484- 490.
- [3] Giulio M, Akko P, Marco S, et al. Hybrid Nanocomposites Containing Silica and PEO Segments: Preparation Through Dual-curing Process and Characterization[J]. Polymer, 2005, 46(9): 2872- 2879.
- [4] Fu Y Q, Ni Q Q, Masaharu I, et al. Interaction of PMMA-silica in PMMA-silica Hybrids under Acid Catalyst and Catalyst-less Conditions[J]. J. Non-Crystalline Solids, 2005, 351(8- 9): 760- 765.
- [5] Xu P, Wang H T, Tong R, et al. A Two-dimensional Infrared Correlation Spectroscopic Study on the Thermal Degradation of Poly(2-hydroxyethyl acrylate)-*co*-Methyl Methacrylate/SiO<sub>2</sub> Nanohybrids[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 1522- 1529.
- [6] Sunajadevi K R, Sugunan S. Preparation and Characterization of Nanocrystalline Transition Metal-loaded Sulfated Titania through Sol-Gel Method[J]. Materials Letters, 2004, 58(26): 3290- 3296.
- [7] 张玲, 曾兆华, 杨建文, 等. 溶胶-凝胶法制备光固化聚氨酯丙烯酸酯杂化材料的研究[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(3): 442- 446.
- [8] Uhlmann D R, Teowee G. Sol-gel Science and Technology: Current State and Future Prospects[J]. J. Sol-gel Sci. and Tech., 1998, 13: 153- 162.
- [9] 贾正锋, 周静芳, 张治军, 等. 纳米复合含氟聚合物的制备及其涂层性能研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(2): 36- 38.
- [10] Tsujimoto T, Uyama H, Kobayashi S. Green Nanocomposites from Renewable Resources: Biodegradable Plant Oil-silica Hybrid Coatings[J]. Macromol. Rapid. Comm., 2003, 24(12): 711- 714.
- [11] Huang Z H, Qiu K Y. The Effects of Interactions on the Properties of Acrylic Polymers/Silica Hybrid Materials Prepared by the In-situ Sol-gel Process[J]. Polymer, 1997, 38(3): 521- 526.
- [12] Wenzel R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Ind. Eng. Chem., 1936, 28(8): 988- 994.