

## 含氟硅低表面能共聚物的制备与表征

张良俊, 廖翌溢, 林苏娟, 蔡建坤, 谢 聪, 许一婷, 戴李宗

(福建省防火阻燃材料重点实验室, 福建省固体表面涂层材料技术开发基地, 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 将丙烯酸六氟丁酯和  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷与(甲基)丙烯酸(酯)进行共聚, 合成含氟硅共聚物。用红外光谱(FT-IR)、X 射线光电子能谱(XPS)和热重分析(TGA)对共聚物的结构和性能进行表征, 并测试了共聚物膜的吸水率及对水和油的接触角。XPS 结果表明, 共聚物膜表面的 F 和 Si 元素相对物质的量明显高于 150 nm 深处, 同时共聚物膜对水和油的静态接触角分别达到 110° 和 80° 以上, 说明 F、Si 元素自组装迁移, 形成了低表面能表面; TGA 研究结果表明, 共聚物膜的热分解温度从 195 °C 提高到 226 °C, 升温过程中分解速率明显降低。该含氟硅共聚物具有良好的热稳定性、低的吸水率和良好的疏水防污性。

**关键词:** 氟硅共聚物; 接触角; 热稳定性; 吸水率

中图分类号: TQ316.342

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2011)05-0177-05

润湿性是固体表面的重要特征之一。润湿性主要受固体表面化学组成和结构影响<sup>[1]</sup>。氟原子与碳原子组成共价键时, C-F 键长短, 键能大, 且由于 F 原子间的排斥作用, 形成螺旋结构排列, 对主链碳原子和碳链骨架形成有效屏蔽作用, 故氟碳化合物表现出卓越的低表面能、化学稳定性、耐腐蚀等性能<sup>[2]</sup>。含硅聚合物具有优良的耐高低温、耐紫外线、耐氧化降解等性能<sup>[3]</sup>。因此, 通过含氟单体和有机硅单体与(甲基)丙烯酸(酯)共聚, 即能获得既具有低表面能, 又具有耐高低温、耐化学腐蚀等优点的含氟硅共聚物<sup>[4]</sup>。

本文以丙烯酸六氟丁酯(Actyflor G01 或 HFBA)、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)与(甲基)丙烯酸(酯)共聚; 测试了共聚物膜的疏水性、吸水率及膜表面的元素相对百分含量; 并研究了共聚物的热稳定性。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸(MAA): 均为分析纯, 中国医药集团上海化学试剂厂, 使用前用 5% 氢氧化钠水溶液洗涤, 除去阻聚剂; HFBA: 哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司; KH-570: 湖北德邦新材料有限公司; 甲苯、乙酸乙酯、甲醇: 均为分

析纯; 过氧化苯甲酰(BPO): 重结晶提纯。

Nicolet Avatar 360 红外光谱仪: Nicolet 公司; NETZSCH STA 409EP 热分析仪: 德国 NETZSCH 公司; PHI Quantum 2000 电子能谱仪(XPS): 美国 PHYSICAL ELECTRONICS PHI 公司; JC2000A 接触角测试仪: 东华大学。

#### 1.2 含氟硅丙烯酸酯共聚物的合成

在装有机械搅拌器、温度计、冷凝管和气体通入管的四口烧瓶中加入部分甲苯和乙酸乙酯混合溶液, 通氮气, 搅拌下水浴加热, 温度上升到 50 °C~60 °C 时, 加入 MMA、MAA、部分 BA、KH-570 和部分引发剂; 30 min 后滴加 HFBA、剩余 BA 和部分引发剂的混合物, 滴加时间控制在 1 h~2 h; 滴加完 10 min~30 min 后补加剩余引发剂, 升温至 70 °C~80 °C, 反应 6 h~8 h, 停止加热, 搅拌至室温出料。搅拌下将共聚物液体滴入 10 倍甲醇中沉淀, 过滤, 洗涤, 得纯化共聚物。

#### 1.3 结构与性能测试

**1.3.1 固含量及转化率:** 准确称取 2 g 以上的聚合物液体于培养皿中, 加入 0.1 mL 2% 对苯二酚乙醇溶液为阻聚剂, 在 70 °C~80 °C 烘干至质量恒定不变。固含量( $X$ )及转化率( $Y$ )分别通过下式计算。

$$X = (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0)$$

收稿日期: 2010-02-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50873082); 福建省科技创新平台计划项目(2009J1009); 福建省科技重点项目(2008H0033)资助

通讯联系人: 戴李宗, 主要从事高分子化学与物理研究, E-mail: lzdai@xmu.edu.cn

式中:  $W_0$ ——培养皿+阻聚剂质量;  $W_1$ ——培养皿+聚合物液体+阻聚剂质量;  $W_2$ ——培养皿+聚合物干体+阻聚剂质量。

$$Y = (W_3 \times X) / W_m$$

式中:  $W_3$ ——每次聚合加入烧瓶的原料总质量;  $W_m$ ——单体的总质量。

**1.3.2 红外光谱(FT-IR)分析:** 将经纯化的共聚物在  $60\text{ }^\circ\text{C} \sim 70\text{ }^\circ\text{C}$  烘干至恒量, 研磨成粉与 KBr 均匀混合, 压片, 采用 Nicolet Avatar 360 红外光谱仪测试。

**1.3.3 XPS 能谱分析:** 取少量共聚物膜置于 XPS 样品室, 在单色化  $\text{Al K}\alpha_{1,2}$  ( $1486.6\text{ eV}$ ) X 射线和样品室真空度  $\leq 1.33 \times 10^{-7}\text{ Pa}$  的条件下测试氟硅共聚物膜表面和经氦离子刻蚀  $150\text{ nm}$  后表面各组成元素的相对物质的量分数。

**1.3.4 共聚物膜吸水率测试:** 准确称取一定量的共聚物膜  $m_0$ , 在室温下置于蒸馏水中浸泡  $48\text{ h}$  后取出, 迅速用滤纸吸干膜表面的水, 称其质量为  $m_1$ , 吸水率通过下式计算:  $S_w = (m_1 - m_0) / m_0$ 。

**1.3.5 共聚物膜接触角的测试:** 取共聚物液体在  $25.4\text{ mm} \times 76.2\text{ mm}$  的载玻片上均匀涂膜, 干燥, 测试。接触角通过将体积为  $4\text{ }\mu\text{L}$  的液滴滴在固体膜表面, 用座滴法测量而得, 每个样品选取 5 个不同的点测量, 取其平均值为固体表面的接触角。

**1.3.6 共聚物膜热性能分析:** 准确称取  $5\text{ mg} \sim 10\text{ mg}$  乳胶膜, 用 STA 409EP 型 TG-DSC 热分析仪对试样进行热性能测试。

(1) 差示扫描量热分析(DSC): 温度范围  $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速度  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 氮气气氛。

(2) 热重分析(TGA): 温度范围为室温至  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空气气氛。

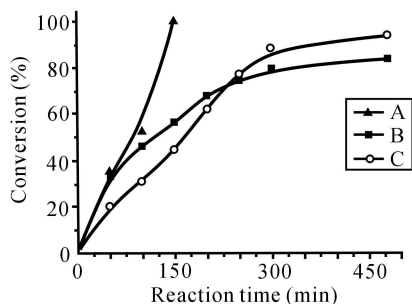


Fig. 1 Influence of the Initiator Joined Way on Conversion

(A): addition initiator once; (B): supplement initiator once; (C): supplement initiator twice

## 2 结果与讨论

### 2.1 引发剂的加入方式

以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 研究其添加方式对聚合反应的影响。对同一单体配比, 分别采用一次加料法、半连续滴加法(补加一次引发剂; 补加两次引发剂), 观察引发剂加入方式对聚合反应的影响, 并测定单体转化率随时间的变化。

由 Fig. 1 知, 半连续滴加法(Fig. 1B)反应初期, 单体转化率相对较高, 反应一段时间后, 单体转化率增加趋于平缓, 会导致聚合不均匀。半连续滴加法(Fig. 1C), 单体转化率较高, 同时, 补加完毕之后的长时间恒温反应, 有利于减少树脂中的游离单体。而一次加料法(Fig. 1A)反应初期, 引发剂分解出的自由基较多, 单体转化率迅速达到  $100\%$ , 这种情况易引起溶液的黏度迅速升高, 反应热聚集, 反应速率增大, 发生凝胶现象。

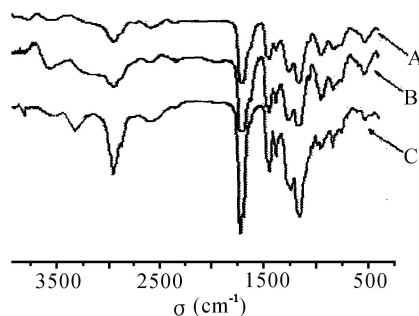


Fig. 2 FT-IR Spectrograms of the Copolymer

(A): acrylate copolymer; (B): fluorine containing acrylate copolymer; (C): acrylate copolymer containing fluorine silicon

### 2.2 共聚物膜的红外分析

Fig. 2 中谱线 A 是不添加氟/硅单体的共聚物的 FT-IR 图谱, 其中,  $2957\text{ cm}^{-1}$  是  $-\text{CH}_2$  的非对称伸缩振动吸收峰,  $2871\text{ cm}^{-1}$  是  $-\text{CH}_2$  的对称伸缩振动吸收峰,  $1066\text{ cm}^{-1}$  和  $1162\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动吸收峰。  $1388\text{ cm}^{-1}$  和  $1450\text{ cm}^{-1}$  分别是  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  变形振动吸收峰。谱线 B 是只含氟共聚物的 FT-IR 图谱,  $543\text{ cm}^{-1}$  和  $753\text{ cm}^{-1}$  出现  $\text{C}-\text{F}$  的变形振动吸收峰, 由于受  $\text{C}-\text{F}$  伸缩振动及氟碳链的影响, 谱线 B 中  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动吸收峰蓝移至  $1168\text{ cm}^{-1}$ , 且吸收带变宽, 强度增大。  $2347\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{CF}_2$  的倍频特征峰。谱线 C 是含氟硅共聚物的 FT-IR 图谱, 在  $1000\text{ cm}^{-1} \sim 1100\text{ cm}^{-1}$  出现了  $-\text{Si}-\text{O}$  的特征吸收峰, 由于  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  的含量较高, 所以  $2957\text{ cm}^{-1}$ 、 $2875\text{ cm}^{-1}$  和  $839\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰增强。

### 2.3 XPS 能谱分析

本文通过 XPS 分析共聚物膜表面和刻蚀 150 nm 后表面组成元素的相对物质的量分数。从 Fig. 3 和 Fig. 4 知, 共聚物膜表面组成元素的相对物质的量比为: C(1s): O(1s): F(1s): Si(2p) = 55.59: 21.44 10.77 : 12.20; 经刻蚀 150 nm 后, 组成元素的相对物质的量比为: C(1s): O(1s): F(1s): Si(2p) = 79.80: 17.42:

1.73: 1.05。

可见共聚物膜表面的 F 和 Si 元素的相对物质的量明显高于膜层基体 150 nm 处, 表明 F 原子由于自组装效应, 向膜表面迁移<sup>[5]</sup>; Si 原子组成的无机结构与有机基体部分发生了微观相分离<sup>[6]</sup>, 在二者的共同作用下形成了低表面能表面。

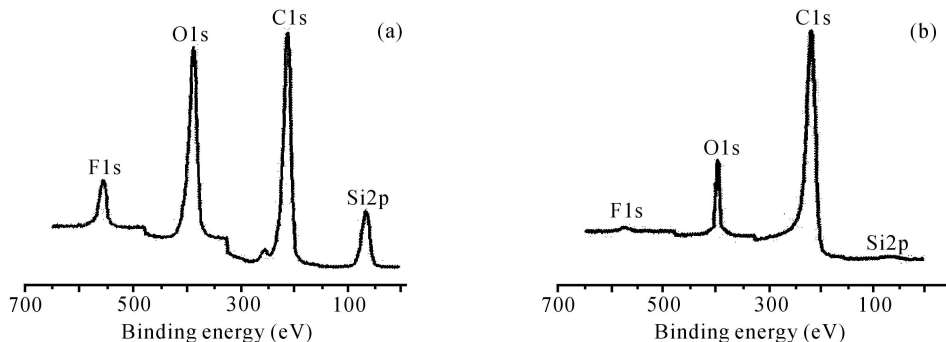


Fig 3 XPS Spectrum of the Copolymer Containing Fluorine Silicon

(a): spectrum for the film air interface; (b): spectrum for the film about the depth of 150 nm

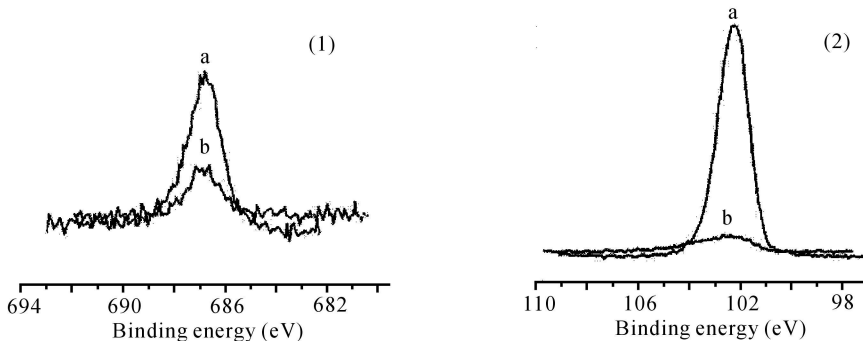


Fig. 4 XPS Data of the Copolymer Containing Fluorine Silicon

(1): F1s signals (a), for the film air interface (b), for the depth of 150 nm; (2): Si2p signals (a), for the film air interface (b), for the depth of 150 nm

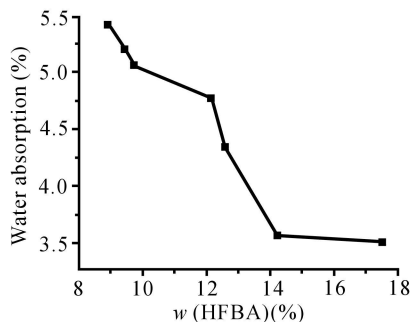


Fig. 5 Influence of the Dosage of HFBA on the Water Absorption of Film

### 2.4 共聚物膜的吸水率

从 Fig. 5 可以看出, 随着 HFBA 含量的增加, 聚合

物膜的吸水率明显降低。当 HFBA 的含量达到 14% 后, 聚合物膜的吸水率趋于稳定, 这是因为当聚合物中氟含量达到一定后, 共聚物膜表面的碳链骨架已经完全被氟原子覆盖<sup>[5]</sup>, 含氟量饱和, 继续增加 HFBA 的用量, 并不能增加共聚物膜表面的氟原子量, 因此, 聚合物膜的吸水率变化不大。

### 2.5 共聚物膜的接触角

静态接触角是反映和测量固体表面润湿性的重要方法之一。固体表面要获得良好的双疏性, 表观上必须获得较大的静态接触角<sup>[7]</sup>。Fig. 6 显示, 氟硅共聚物膜对蒸馏水和自来水的静态接触角分别为 114.5° 和 113.5°, 对玉米油和大豆油的静态接触角分别为 85.5° 和 83.5°, 说明氟硅改性(甲基)丙烯酸(酯)共

聚物具有较低的表面能。

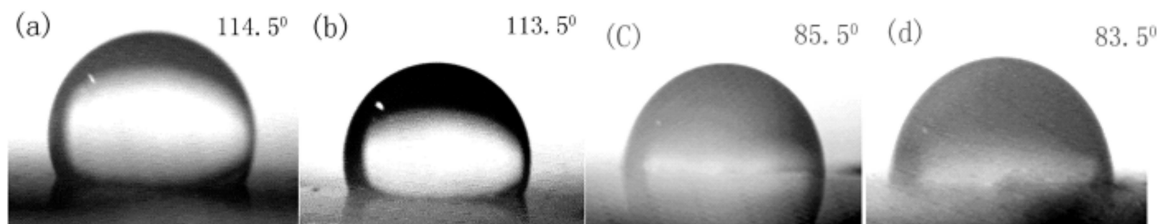


Fig. 6 The Contact Angles of Different Droplet on the Film of Copolymer Containing Fluorine Silicon

(a): distilled water; (b): tap water; (c): corn oil; (d): soybean oil

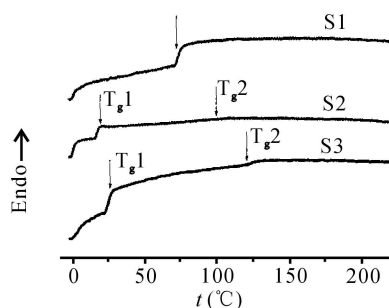


Fig. 7 DSC Curves of the Copolymer

(s1): fluorine containing acrylate copolymer; (s2, s3): acrylate copolymer containing fluorine silicon

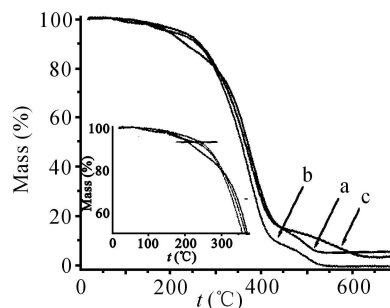


Fig. 8 TGA Curves of Copolymer

(a): acrylate copolymer; (b): fluorine containing acrylate copolymer; (c): acrylate copolymer containing fluorine silicon

## 2.6 共聚物膜的热性能

**2.6.1 差示扫描量热分析(DSC):**从 Fig. 7 的 DSC 曲线可知,含氟共聚物(s1)只有一个玻璃化转变温度( $T_g$ ),说明各单体之间发生了无规共聚。引入含硅单体后,含氟/硅共聚物(s2,s3) DSC 曲线上有两个  $T_g$ 。可认为含氟/硅共聚物中含 Si 无机结构与其他有机结构之间发生了微相分离,较低的  $T_{g1}$ 属于有机结构引起,较高的  $T_{g2}$ 属于包含无机结构的有机结构引起。含氟/硅共聚物的含硅结构部分的  $T_{g2}$ 比含氟共聚物的  $T_g$ 提高了近 25 °C。

**2.6.2 热重分析(TGA):**将共聚物失重 5% 时的温度设定为热分解温度( $T_d$ )。从 Fig. 8 可以看出,只添加氟单体对(甲基)丙烯酸(酯)共聚物  $T_d$  提高较小,从 195 °C 提高到 199 °C。而同时添加氟单体和有机硅单体可显著提高(甲基)丙烯酸(酯)共聚物  $T_d$ ,从 195 °C 提高到 226 °C,同时升温过程中共聚物分解速率明显降低。这说明有机硅单体在提高共聚物热稳定性上有显著作用。

## 3 结论

将丙烯酸六氟丁酯和  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三

甲氧基硅烷引入(甲基)丙烯酸(酯)共聚物中,可获得具有低吸水性良好热稳定性的涂层;共聚物膜具有良好的疏水防污性。

### 参考文献:

- [1] Abbott N L, Fokler J P, Whitesides G M. Manipulation of the wettability of surfaces on the 0.1- to 1- micrometer scale through micro machining and molecular self assembly [J]. Science, 1992, 257 (5075): 1380-1382.
- [2] Thomas R R. Films containing reactive mixtures of perfluoroalkylethyl methacrylate copolymers and fluorinated isocyanates: synthesis and surface properties [J]. Macromolecules, 1998, 31(14): 4595-4604.
- [3] Boutevin B, Youssef B. Synthesis of fluorinated polysiloxanes. 8. properties at low and high temperatures of polysiloxanes with fluorinated grafts [J]. Macromolecules, 1991, 24(3): 629-632.
- [4] Thomas R R, Lloyd K G, Sika K M L. Low free energy surfaces using blends of fluorinated acrylic copolymer and hydrocarbon acrylic copolymer latexes [J]. Macromolecules, 2000, 33: 8828-8841.
- [5] Thunemann A F, Schnöller U, Nuyken O, et al. Self-assembled complexes of diazulfonate polymers with low surface energies [J]. Macromolecules, 1999, 32(22): 7414-7421.
- [6] Ohshiro S, Chiyoda O, Maekawa K, et al. Design of Cr-oxide photocatalyst loaded on zeolites and mesoporous silica as a visible light sensitive photocatalyst [J]. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9(5)

6): 846-850.

water droplets on superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2002,

[7] Roura P, Fort J. Effects of the surface roughness on sliding angles of

18(2): 566-569.

## Preparation and Characterization of Copolymer Containing Fluorine Silicon with Low Surface Energy

Liangjun Zhang, Yifu Liao, Sujuan Lin, Jiankun Cai, Cong Xie, Yiting Xu, Lizong Dai

*(Key Laboratory of Fire Retardant Materials of Fujian Province, Fujian Provincial Technology Development Base of Solid Surface Coating Materials, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)*

**ABSTRACT:** In this paper, the copolymer containing fluorine silicon was prepared by solution polymerization with hexafluorobutyl acrylate,  $\gamma$ -(trimethoxysilyl) propyl methacrylate and acrylic monomers. The structure and properties of the copolymer were characterized by FT-IR, XPS and TG. Furthermore the contact angles of water and oil on the film of the copolymer containing fluorine silicon and its water absorption were tested. XPS analysis shows that the content of fluorine and silicon in the surface of film is more than that in the film about the depth of 150 nm. The contact angles of water and oil on the film of the copolymer are higher than  $110^\circ$  and  $80^\circ$ , respectively. TGA curves indicate the  $T_d$  of copolymers increases from  $195^\circ\text{C}$  to  $226^\circ\text{C}$  when fluorine and silicon are introduced into the acrylate copolymer. The results show that the copolymer containing fluorine silicon possesses good thermal stability, low water absorption and excellent water and oil resistant.

**Keywords:** fluorine silicon copolymer; contact angle; thermal stability; water absorption

(上接第 176 页。continued from p. 176)

## Optimization of Preparation Technology of Biodegradable PLA(Polylactic Acid) Containing Chinese Medicine Herbs

Wen Zhang, Xingxiang Zhang

*(Institute of Functional Fibers, Tianjin Municipal Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fibers, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)*

**ABSTRACT:** To explore the preparation method of microspheres containing total alkaloids of *Caulis Sinomenii* (CSA-MS), optimize the preparation techniques and prescription composition. Microspheres were prepared using emulsion solvent evaporation method. The process parameters involved were investigated by UV spectrophotometric method with respect to the encapsulation and drug loading. The surface morphologies were analyzed by scanning electronic microscopy. The mean particle size was analyzed by particle size analyzer. The release experiments in vitro were carried out. The microsphere was smooth and spherical, with mean particle size of  $(21.5 \pm 1.22) \mu\text{m}$ . Through orthogonal test, the preparation techniques of microspheres were optimized. The optimization parameters was 5% for polylactic acid (PLA), CSA/PLA (m/m) for 1/10, O/W (V/V) for 1/10. CSA-MS prepared by the optimizational techniques is suitable for the controlled drug release system.

**Keywords:** PLA; total alkaloids extracts from *Caulis Sinomenii*; release microsphere; optimization