

纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液的制备 与性能及聚合动力学研究*

姚 丽 杨婷婷 程时远**

(湖北大学材料科学与工程学院 武汉 430062)

摘 要 采用原位聚合法制备纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液,研究了其聚合反应动力学,并通过红外光谱(IR)、透射电子显微镜(TEM)、热失重(TGA)等方法表征所得产物的结构及形态、乳胶膜的耐热性能和表面性能. 研究结果显示,聚合反应的表现活化能为 83.15 kJ/mol,纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合粒子呈现出明显的核壳结构,纳米 SiO_2 粒子的引入不仅改善了聚合物的耐热性能,也在一定程度上提高了乳胶膜的抗水性. 对膜表面自由能的组成分析表明,与一般含氟乳胶膜的表面自由能的情况相反,该乳胶膜的表面能是由较大的极性部分和较小的色散部分组成.

关键词 含氟丙烯酸酯共聚物, SiO_2 , 原位聚合, 动力学

有机无机杂化纳米复合材料作为一种新材料已引起了人们的广泛关注,并越来越多地用于涂料、塑料、橡胶等的改性研究,用以提高材料的性能^[1, 2]. 含有全氟烷基侧链的丙烯酸酯类聚合物,由于氟原子核对电子及成键电子云的束缚作用较强,C—F键的可极化度低,聚合物分子间作用力较小,在保持丙烯酸酯类聚合物原有的特性(良好的成膜性、柔韧性、黏接性)的基础上,还具有特异的表面性能(拒水、拒油、抗沾污)和优异的光学、电学性能(低折射率、低介电常数和高绝缘性)^[3, 4]. 纳米 SiO_2 粒子成本低,来源广,将其作为一种功能性组分引入聚合物体系中,可提高涂层的耐洗刷性、耐候性、耐沾污性等,并赋予其抗菌、自洁等特殊功能^[5, 6]. 除了可使产物兼具两者的特性,还有可能利用两者的协同效应获得更优异的综合性能.

目前,有机无机杂化含氟聚合物的制备主要有以下几种方法. (1) Sol-Gel 法^[7~9],主要原料为含有多官能团的前驱物,如全氟烷基三烷氧基硅烷. 这种方法存在一个显著的问题,制备过程中需使用大量有机溶剂,对环境造成不利影响. (2) 以有机硅单体和有机氟单体为主要原料的聚合反应^[10~12],具体的实施方法可为溶液聚合、乳液聚合等,但两种特殊单体的昂贵售价极大的限制了其广泛的应用. (3) 将纳米 SiO_2 粒子引入含氟乳

液聚合反应. 由于乳液聚合是以水为介质,本身具有环境友好性,纳米 SiO_2 粒子的制备成本低,而价格相对较贵的含氟单体的用量少,表现为一种具有发展前景的制备方法. 目前这方面的研究大多为共混型包覆,两相间主要是较弱的氢键作用^[13~15]. 为了增强纳米 SiO_2 粒子与含氟丙烯酸酯之间的相互作用,将两相之间由氢键相互作用转变为共价键连接,可采用原子转移自由基聚合(ATRP),使聚合反应在纳米 SiO_2 粒子表面可控地进行,而这种聚合方法的实施比较复杂,相对成本较高;若能采用常规乳液聚合的方法使得纳米 SiO_2 粒子与含氟丙烯酸酯之间形成化学键连接,既可以降低成本,也有利于实际操作. 目前这方面的研究尚鲜见报道.

本文首先以 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)对纳米 SiO_2 粒子进行表面化学改性,然后在改性纳米 SiO_2 粒子存在的条件下,以含氟单体(FA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(*n*-BA)为原料,采用原位聚合法制备了纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液. 通过红外光谱(IR)、透射电子显微镜(TEM)、热失重分析(TGA)等方法对所得产物进行了表征,研究了聚合反应动力学的各种影响因素,得出了聚合速率方程和表现活化能,并探讨了乳胶膜的吸水性及表面性能.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

正硅酸乙酯(TEOS,天津市化学试剂一厂),化学纯 无水乙醇(上海振兴化工一厂)、氨水(25% ~ 28%,武汉联碱厂)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS,Aldrich Co. Ltd),均为分析纯。

含氟单体 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_2 - \text{C}_8\text{F}_{17}$ (FA),自制 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(*n*-BA),天津博迪化工有限公司,分析纯,用质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液洗涤至水层(下层)由红色变为无色,再用蒸馏水洗涤至 pH = 7,存放于棕色瓶中备用。

引发剂过硫酸铵(APS),洛阳化工厂,重结晶纯化 乳化剂为十二烷基苯磺酸钠(SDBS,上海英鹏添加剂化工有限公司试剂分公司)和脂肪醇聚氧乙烯基醚(OS-15,工业品)复配 去离子水。

Perkin-Elmer Spectrum one 型傅立叶红外光谱仪(美国);TEX-100SX 型透射电子显微镜(日本);DETLASERIES TGA7 型热重分析仪(美国);Krüss K12 型动态表面能分析仪(德国)。

1.2 纳米 SiO_2 粒子的制备及表面改性

采用 Stöber 方法^[16],在装有电动搅拌器、冷凝管及温度计的 500 mL 四颈瓶中,加入 240 mL 无水乙醇和 7.5 mL 氨水,混合均匀后升温至 40℃,以 3 mL/min 的恒定速率滴加 15 mL TEOS 和 60 mL 无水乙醇的混合液,反应 24 h,得到纳米 SiO_2

$$\text{转化率} = \frac{\text{烘干后的质量} - \text{称量瓶的质量}}{\text{乳液质量}} \times \frac{\text{投料总质量} - \text{投料中不挥发物质量}}{\text{投入单体总量}} \times 100\%$$

1.5 聚合速率(R_p)计算

参照文献,由线性回归法求得 $C-t$ (转化率-时间)曲线恒速阶段的斜率(dC/dt),计算聚合速率 R_p ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) = $[\text{M}_0] \cdot dC/dt$. 式中 $[\text{M}_0]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) = 单体物质的量/配方中水的体积。

1.6 纳米 SiO_2 粒子和复合乳胶粒的粒径与形态

将纳米 SiO_2 粒子的水分散液适当稀释后,沾于铜网上自然干燥,用透射电子显微镜观察纳米 SiO_2 粒子的形态。类似地,将乳液样品稀释均匀,用磷钨酸(pH = 6.4)染色,沾于铜网上自然干燥后观察乳胶粒形态。

1.7 热失重分析

准确称取 10 ~ 15 mg 乳胶膜,在 DETLASERIES TGA7 型热失重仪上进行热失重分析,升温速

度为 20 K/min,升温范围为室温至 800℃,流动介质为氮气。

粒子的乙醇分散液。
在纳米 SiO_2 粒子的乙醇分散液中加入 22.5 μL MPS,室温下反应过夜,升温至 80℃反应 1.5 h,得到 MPS 改性的纳米 SiO_2 粒子的乙醇分散液,用去离子水渗析至 pH = 7. 其改性密度可通过下式计算:

$$\text{SiO}_2 \text{ 表面改性密度} (\text{mol}/\text{m}^2) = \frac{\frac{\rho(\text{MPS}) \times V(\text{MPS})}{M(\text{MPS})}}{\frac{\rho(\text{TEOS}) \times V(\text{TEOS})}{M(\text{TEOS})} \times M(\text{SiO}_2) - \frac{\rho(\text{SiO}_2) \times V(\text{SiO}_2)}{S(\text{SiO}_2)}} \quad (1)$$

其中, ρ 为密度, V 为体积, M 为物质的摩尔质量, S 为表面积, N_A 为阿伏加德罗常数。

1.3 纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液的制备

在装有电动搅拌器、冷凝管、 N_2 导入管及温度计的 250 mL 四颈瓶中,加入适量 MPS 改性的纳米 SiO_2 粒子的水分散液、SDBS、OS-15、MMA、*n*-BA、FA 和去离子水,通入 N_2 保护,40℃预乳化 30 min,加入 APS,升温至 75℃引发,保温反应 2 h 以上。待反应完全后,停止加热,继续搅拌直至乳液冷却至室温,用氨水调 pH = 7,倒出存放。

1.4 转化率的测定

称取约 1.5 g 的乳液,加入质量分数为 2.0% 的对苯二酚水溶液作为单体阻聚剂,在 120℃下烘干过夜。每次平行测样 2 次。

度为 20 K/min,升温范围为室温至 800℃,流动介质为氮气。

1.8 接触角测试

将乳液成膜后剪成长方形置于夹套中,先以正己烷为溶剂测出其润湿周长,再分别以水和二碘甲烷为溶剂测量其对水相和油相的接触角。综合 H_2O 、 CH_2I_2 在膜表面的接触角数据,根据 Owens 和 Wendt 半经验方程^[17] 计算乳胶膜的表面自由能,即:

$$\gamma_{\text{solid}} = \gamma_{\text{solid}}^{\text{d}} + \gamma_{\text{solid}}^{\text{p}}$$

$$\gamma_{\text{liquid}} (\cos \theta + 1) = 2(\gamma_{\text{solid}}^{\text{d}} \gamma_{\text{liquid}}^{\text{d}})^{1/2} + 2(\gamma_{\text{solid}}^{\text{p}} \gamma_{\text{liquid}}^{\text{p}})^{1/2}$$

式中 θ 为接触角, γ^{d} 、 γ^{p} 分别为表面张力的色散部分和极性部分。选用 H_2O 和 CH_2I_2 做润湿试剂,

其中 H₂O 的 γ 、 γ^d 和 γ^p 分别为 72.8、21.8 和 51.0 mN/m, CH₂I₂ 的 γ 、 γ^d 和 γ^p 分别为 50.8、48.5 和 2.3 mN/m.

1.9 吸水性测试

将乳胶膜在 50℃ 真空下干燥 72 h, 然后室温放置 24 h. 参照 GB-1034286, 将尺寸为 2.0 cm × 1.5 cm × 0.60 cm 的共聚物膜在室温下置于去离子水中浸泡 72 h 后取出, 迅速用滤纸吸干膜表面的水, 称重.

乳胶膜吸水率(%) =
$$\frac{\text{浸水后试样质量} - \text{浸水前试样质量}}{\text{浸水前试样质量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 粒子的制备及表面改性

图 1 是采用 Stöber 方法制备的纳米 SiO₂ 粒子的透射电子显微镜照片. 由图中可以看出, 其粒径约为 20 nm, 分布比较均一.

纳米 SiO₂ 粒子与有机聚合物的物理化学性质差别较大, 两者界面之间缺乏足够的亲和性. 通过对纳米 SiO₂ 粒子进行表面处理, 可以将其表面

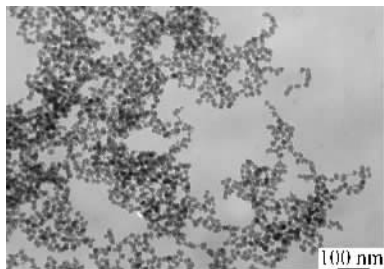
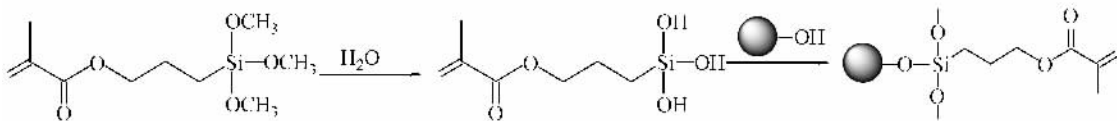


Fig. 1 TEM image of silica nanoparticles

由亲水性变为疏水性, 有效地提高与聚合物部分的亲和性. 硅烷偶联剂 MPS 是一种具备双反应功能的化学物质, 分子中的烷氧基水解形成具有 Si—OH 官能团的产物, 在一定条件下能够与纳米 SiO₂ 粒子表面的羟基发生反应, 脱水缩合. 一方面增大了粒子间的空间位阻作用, 使其能够均匀地分散在体系中; 另一方面增大了与聚合物单体的相容性, 使其能够顺利地扩散入增溶胶束内参与聚合反应; 同时, 在纳米 SiO₂ 粒子表面引入可反应的 C=C 官能团, 能通过接枝、共聚等反应与聚合物紧密连在一起, 形成核壳型复合乳液. 其改性机理如示意式 1 所示.



Scheme 1 Surface modified mechanism of nano-silica

结合 MPS 的加入量和纳米 SiO₂ 粒子的粒径, 由式(1)可计算得出纳米 SiO₂ 粒子的表面改性密度为 0.1716 μmol/m².

FT-IR 主要提供了基团及化学键信息, 其特征吸收频率是定性鉴别和结构分析的依据. 图 2 为 MPS 改性前后的纳米 SiO₂ 粒子的 IR 图谱, 其中 MPS 改性纳米 SiO₂ 粒子经无水乙醇洗涤、重复离心—分散多次, 除去游离的 MPS, 真空干燥, 然后进行 IR 测试. 对比(a) (b)可以看出, 改性后图(b)中在 2800 ~ 3000 cm⁻¹ 范围出现 MPS 中 C—H 伸缩振动吸收峰; 1721 cm⁻¹ 处出现 C=O 伸缩振动峰; 1080 cm⁻¹ 处 Si—O—Si 键的横向和纵向对称收缩振动峰、796 cm⁻¹ 处 Si—O—Si 的对称收缩振动峰和 474 cm⁻¹ 处 Si—O—Si 的弯曲振动峰仍然存在. 3439.89 cm⁻¹ 处仍有一 OH 振动峰存在, 但强度减弱, 说明并不是纳米 SiO₂ 粒子表面所有

的硅羟基都参与形成 Si—O—Si 键, 还有部分的硅羟基残存在纳米 SiO₂ 粒子的表面上.

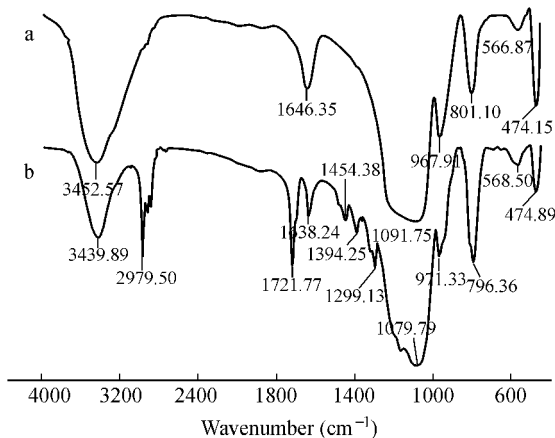


Fig. 2 FT-IR spectra of silica (a) before and (b) after modification by MPS

2.2 纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液的表征

图 3 分别为聚丙烯酸酯(a)、含氟丙烯酸酯(b)和 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物(c)的 IR 图谱。图中 1640 cm^{-1} 处碳碳双键吸收峰明显消失,说明单体已经聚合。在 1385 cm^{-1} 处的吸收呈现了甲基丙烯酸甲酯的特征;在 962 cm^{-1} 及 942 cm^{-1} 处为丙烯酸丁酯的特征吸收; 1728 cm^{-1} 处有羰基的吸收;在 2957 cm^{-1} 和 2875 cm^{-1} 处出现了尖锐的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰;在 1452 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2-$ 的变形吸收峰; 1160 cm^{-1} 、 1068 cm^{-1} 处出现了一 CF_2 的特征吸收峰;图 C 中在 1107 cm^{-1} 、 474 cm^{-1} 处出现 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的弯曲振动峰; $1100\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 处峰形更宽,为 $\text{C}-\text{F}$ 键伸缩振动特征吸收峰、丙烯酸酯中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键伸缩振动吸收峰与 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的横向和纵向对称收缩振动峰重叠所致。

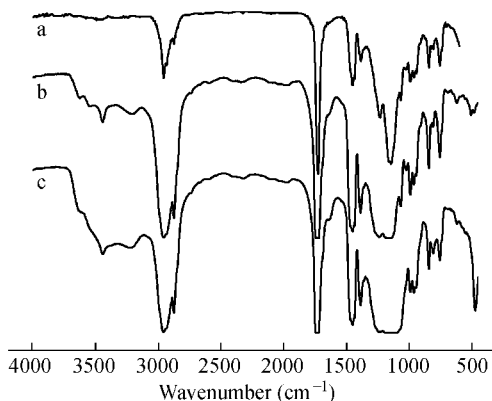


Fig. 3 FT-IR spectra of (a) polyacrylate, (b) poly(MMA-co-nBA-co-FA) and (c) silica/poly(MMA-co-nBA-co-FA) nanocomposites

图 4 为纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合粒子的透射电子显微镜照片。从图中可以清晰地看出,体系中单核与多核复合粒子共存,复合粒子的粒径约为 180 nm ,呈现为偏心的核壳结构,纳米 SiO_2 粒子被包覆于聚合物中。究其原因,是因为实验中所使用的纳米 SiO_2 粒子粒径仅为 20 nm 左右,具有极大的比表面积,表面能高,因此在反应过程中易于聚集,导致单核复合粒子与多核复合粒子共存。同时,这种发生在纳米 SiO_2 粒子固/液界面上的聚合反应是一种非均相反应,其反应效率取决于纳米 SiO_2 粒子固体表面上存在的 $\text{C}=\text{C}$ 的数目^[18]。小粒径纳米 SiO_2 粒子表面接枝的 MPS 较少,与单体共聚太少,当在其表面生长

的聚合物链的尺寸远大于纳米 SiO_2 粒子的粒径后,聚合物链在纳米 SiO_2 粒子表面缠绕包覆,表现为缠绕包覆成核,因此得到的复合粒子是偏心的核壳结构。

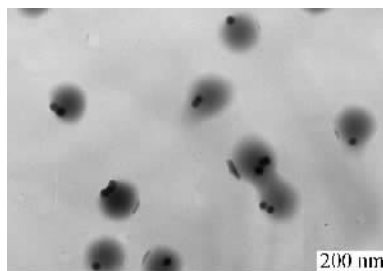


Fig. 4 TEM image of silica/poly(MMA-co-nBA-co-FA) nanocomposites

2.3 乳胶膜的耐热性能

图 5 为不同纳米 SiO_2 粒子含量的纳米复合物的热失重曲线。(a)曲线为含氟丙烯酸酯共聚物的热失重曲线,在 800°C 时已近分解完全;由(b)、(c)曲线中 800°C 时样品的残重可以计算出纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯纳米共聚物中 SiO_2 的含量,(b)曲线对应的样品 SiO_2 含量为 3.6% ,(c)曲线对应的样品 SiO_2 含量为 7.1% (其相对投料量分别为 b, 4.0% ; c, 8.0%)。显然,随着 SiO_2 的引入及其含量的增大,复合物的耐热性能提高。同等条件下,引入 4.0% 纳米 SiO_2 粒子的含氟丙烯酸酯纳米共聚物的起始分解温度相对于纯含氟丙烯酸酯共聚物上升了 5.1°C 。引入 SiO_2 含量为 8.0% 的样品比含 4.0% SiO_2 的复合物样品的起始分解的温度增加了将近 8.2°C 。这是因为纳米 SiO_2 粒子的引入起了众多物理交联点的作用,使得热分解温

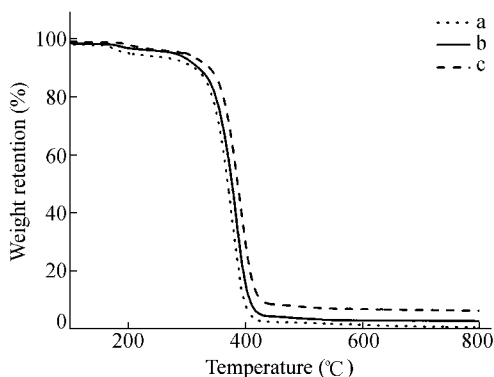


Fig. 5 TGA curves of SiO_2 /poly(MMA-co-nBA-co-FA) nanocomposite particles with different silica amount
a) 0; b) 4.0% ; c) 8.0%

Contents of silica is calculated with gross weight of MMA and n-BA as reference

度升高,同时,纳米 SiO₂ 粒子的表面处理剂在基体中起了架桥的作用,这种化学交联束缚了大分子的热运动,使热分解温度明显上升.

2.4 乳胶膜的表面润湿性及吸水性研究

接触角、表面张力、表面自由能是衡量固体表面润湿性的 3 个重要参数.接触角越大,表面张力越小,表面自由能越低,固体越不易被润湿.研究固体润湿性能的最常规的方法是测量附着在光滑固体表面上的纯液滴的接触角.根据所测得的接触角,再利用 Zisman、O/W 等方法可以计算出固体表面的临界表面张力、表面自由能.吸水性测试也可以从另一个方面反映出其可润湿性.

2.4.1 氟单体用量的影响 由表 1 可以看出,未加入氟单体时,乳胶膜对水和二碘甲烷的接触角分别为 61.2°和 72.1°,二者都可以润湿乳胶膜;随着氟单体含量的增加,乳胶膜对二者的接触角都增大,吸水率降低.少量氟单体的加入就使水的接触角明显增大到 90°以上.这是因为氟单体中碳

链上的氢原子被氟原子取代,锯齿状链变为螺旋状结构,碳链完全被电负性强的氟原子包围.在成膜过程中,聚合物侧链中的全氟烷基(CⁿF²ⁿ⁺¹)优先向表面迁移,使膜的憎水憎油性增强,表面能降低,吸水率下降.但是,当氟单体的用量增大到 15.0 wt% 时,吸水率反而有所增加.这可能有两方面的原因,第一,当氟单体用量增加到一定程度后,全氟烷基已经能够接近最大限度地覆盖乳胶膜表面,吸水率不大可能继续下降;第二,氟单体本身具有疏水疏油的特性,在氟单体浓度较高的情况下,更不容易进入胶束参与聚合,导致氟单体共聚效率下降,实际聚合产物中的氟含量低于理论值.值得一提的是,该聚合反应所得乳胶膜的表面自由能的色散部分较小,极性部分较大;与通常的含氟聚合物乳胶膜的表面自由能情况恰好相反^[19].这可能是与引入了纳米 SiO₂ 粒子以及纳米 SiO₂ 粒子在成膜时的形态分布有关.确切的原因仍有待进一步研究.

Table 1 Contact angle, surface-free energy and water absorption of latex films with different FA content *

Si (%)	FA (%)	Contact angle (°)		Surface-free energy (mN/m)			Water absorption ratio (wt%)
		Water	Diiodomethane	γ	γ ^d	γ ^p	
0	0	61.2	72.1	40.0	13.3	26.7	37.86
2.0	0	74.3	76.0	30.0	13.2	16.8	28.14
2.0	2.5	91.6	93.1	17.5	7.6	9.9	14.76
2.0	5.0	97.0	98.1	14.3	6.3	8.0	10.59
2.0	10.0	103.9	107.2	10.6	4.0	6.5	9.86
2.0	15.0	105.4	111.3	9.8	3.1	6.7	12.27

* MMA,0.67 mol·L⁻¹; n-BA,0.52 mol·L⁻¹

2.4.2 纳米 SiO₂ 粒子用量的影响 纳米 SiO₂ 粒子的引入在一定程度上也改善乳胶膜的表面润湿性.由表 2 可知,随着纳米 SiO₂ 粒子含量的增加,乳胶膜的表面能略有下降,吸水率降低;但当纳米 SiO₂ 粒子含量增加到 5.0% 以上后,乳胶膜的吸水率升高.究其缘由,是因为纳米 SiO₂ 粒子表面亲水性的羟基经表面处理后转变为疏水性较强的甲基丙烯酰氧基,同时 Si—O—Si 键也具有疏水作用;另外,经表面处理的纳米 SiO₂ 粒子的加入可以增加聚丙烯酸酯的交联程度.一方面,在纳米 SiO₂ 粒子表面高分子链缠结形成物理交联;另一方面,纳米 SiO₂ 粒子表面的 MPS 与单体聚合形成化学交联.因此,当纳米 SiO₂ 粒子质量分数小于 5.0% 时,含氟丙烯酸酯共聚物胶膜表面的接触角增大,吸水率降低;而当纳米 SiO₂ 粒子含量继续增加时,部分纳米 SiO₂ 粒子暴露于胶膜的

表面,而并非完全改性的纳米 SiO₂ 粒子表面仍有部分羟基存在,从而使接触角降低,吸水率增大.Yu 等^[13]曾报道表面纳米 SiO₂ 粒子的存在会在一定程度上限制含氟烷基向表面的迁移,因此当纳米 SiO₂ 粒子含量增大到一定程度后,在成膜过程中对含氟基团迁移性的阻碍作用也可能导致接触角的降低,吸水率的增大.

2.5 聚合动力学

2.5.1 含氟单体用量的影响 保持 MMA、n-BA 用量不变,改变 FA 投料量.由图 6 所示,随着氟单体用量的增加,反应聚合速率略有增加.由于全氟丙烯酸酯单体与丙烯酸酯单体的区别仅限于侧基的变化,活性基团不变,其反应活性比碳氢系丙烯酸酯略低,而实验中氟单体的用量较少,因此对转化率影响不大.图 7 是 lnR_p 与 ln[FA] 的关系图,线性回归所得的直线斜率为 0.25,线性相关

Table 2 Contact angle, surface-free energy and water absorption of latex films with different silica content^{*}

FA (%)	Si (%)	Contact angle(°)		Surface-free energy (mN/m)			Water absorption ratio (wt %)
		Water	Diiodomethane	γ	γ ^d	γ ^p	
0	0	61.2	72.1	40.0	13.3	26.7	37.86
2.5	0	82.9	87.8	23.1	8.8	14.4	23.21
2.5	1.0	86.8	93.7	20.3	6.8	13.5	18.77
2.5	2.0	91.6	93.1	17.5	7.6	9.9	14.76
2.5	4.0	91.4	92.7	17.7	7.8	9.9	14.77
2.5	6.0	91.5	93.2	17.6	7.6	10.0	14.55
2.5	8.0	87.5	88.7	20.3	9.0	11.3	17.88

^{*} MMA,0.67 mol·L⁻¹ ;*n*-BA,0.52 mol·L⁻¹

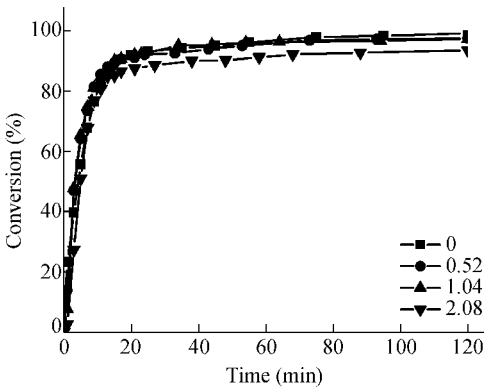


Fig. 6 Conversion versus time curve at various [FA] (×10⁻²) (mol·L⁻¹)

SiO₂:4.4×10⁻² mol·L⁻¹ ; APS:2.92×10⁻³ mol·L⁻¹ ; Emulsifiers:2.7×10⁻³ mol·L⁻¹ ; T=75℃

系数为 0.986,因此 $R_p \propto [FA]^{0.25}$.

2.5.2 纳米 SiO₂ 粒子用量的影响 由图 8 所示,聚合反应速率随纳米 SiO₂ 粒子用量的增加先增大后减小.一方面,由于纳米 SiO₂ 粒子表面为 MPS 部分改性,在一定程度上增加了反应活性点的数目,使得聚合速率增大.另一方面,引发剂所产生的自由基可与纳米 SiO₂ 粒子表面的过剩电荷反应,且小粒径 SiO₂ 表面积大,易吸附一些单体,被吸附的单体量和被消耗的引发剂与纳米 SiO₂ 粒子用量成正比,即粒子表面引发剂浓度和单体浓度下降,使聚合反应速率下降.两者共同作用使得:当纳米 SiO₂ 粒子用量小于 4.0% 时,聚合速率随其用量增大而增大;当纳米 SiO₂ 粒子用量大于 4.0% 后,聚合速率随其用量的增大而减小.图 9 是 $\ln R_p$ 与 $\ln[SiO_2]$ 的关系图.当 $[SiO_2] < 8.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,线性回归所得的直线斜率为 0.31,线性相关系数为 0.99425, $R_p \propto [SiO_2]^{0.31}$;当 $[SiO_2] > 8.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,线性回归所得的直线斜率为 -1.33,线性相关系数为 0.98977, $R_p \propto [SiO_2]^{-1.33}$.

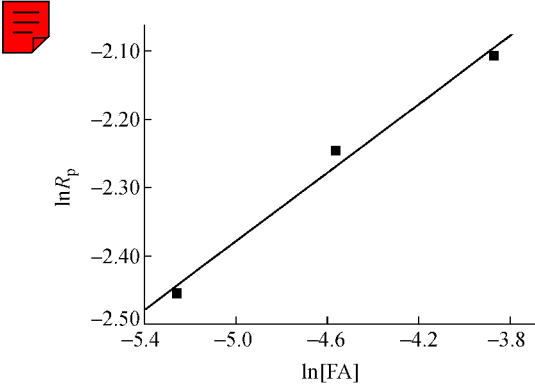


Fig. 7 The relationship between $\ln R_p$ and $\ln[FA]$

2.5.3 引发剂用量的影响 由图 10 可知,随着引发剂用量的增加,反应聚合速率增大,转化率提高.对恒速段进行线性回归,以 $\ln R_p$ 对 $\ln[I]$ 作图,其关系如图 11 所示,该直线斜率为 0.66,线性相关系数为 0.99,由此可得 $R_p \propto [I]^{0.66}$.引发剂用量提高时,分解产生的活性中心 $R \cdot$ 增多;一方面,导致反应初期自由基在水相胶束中扩散的速率增大,另一方面,也导致在水相中按低聚物机理成核速率增大.这两种情况都会引起乳胶粒数目增大,聚合反应速率增大转化率提高.但 APS 用量过大,容易使体系形成凝胶.

2.5.4 乳化剂用量的影响 如图 12 所示,随着乳化剂用量的增加,聚合反应速率增大,转化率增大.这是因为随着乳化剂浓度的增大,体系中胶束数和成核数增多,粒子数密度较高,聚合反应速率增大,聚合速率较快.在乳化剂浓度足以维持乳胶粒稳定的情况下,转化率变化不大.但是在乳化剂用量过低的情况下,有较多凝胶产生,转化率降低.对恒速段进行线性回归,以 $\ln R_p$ 对 $\ln[E]$ 作图,其关系如图 13 所示,该直线斜率为 0.757,线

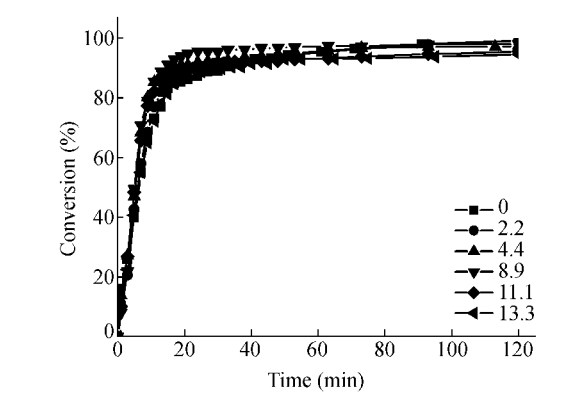


图 8 Conversion versus time curve at various $[SiO_2]$ ($\times 10^{-2}$) ($mol \cdot L^{-1}$)
FA $5.2 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$; APS $2.92 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$; Emulsifiers : $2.7 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$; $T = 75^\circ C$

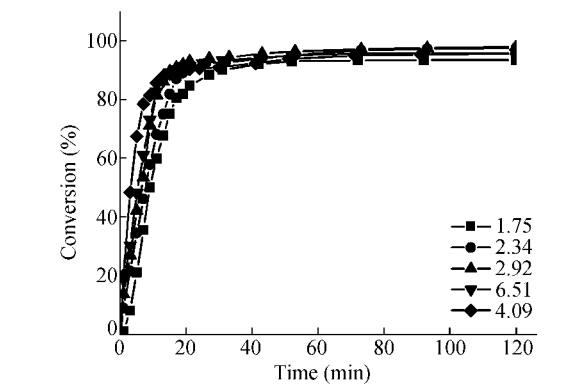


图 10 Conversion versus time curve at various $[I]$ ($\times 10^{-3}$) ($mol \cdot L^{-1}$)
FA : $5.2 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$; SiO_2 : $4.4 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$;
Emulsifiers : $2.7 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$; $T = 75^\circ C$

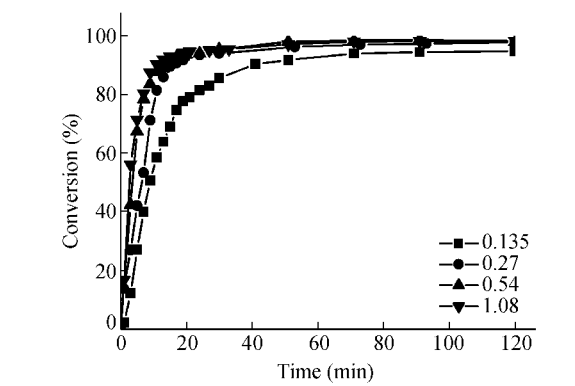


图 12 Conversion versus time curve at various $[E]$ ($\times 10^{-2}$) ($mol \cdot L^{-1}$)
FA : $5.2 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$; SiO_2 : $4.4 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$; APS : $2.92 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$; $T = 75^\circ C$

性相关系数为 0.99,由此可得 $R_p \propto [E]^{0.757}$.

2.5.5 聚合反应温度的影响 温度是影响聚

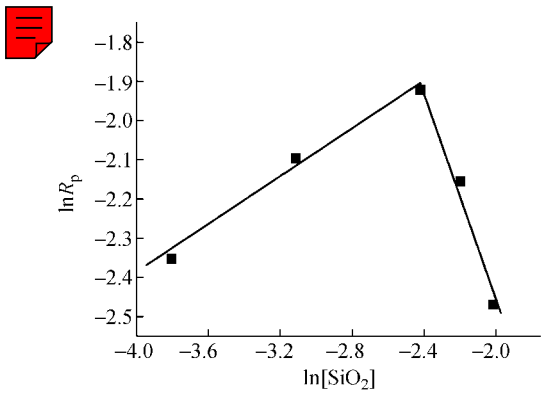


Fig. 9 The relationship between $\ln R_p$ and $\ln [SiO_2]$

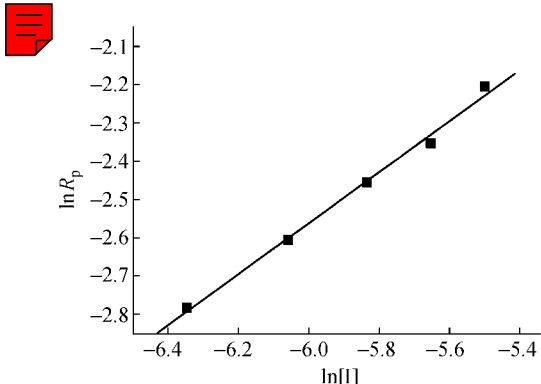


Fig. 11 The relationship between $\ln R_p$ and $\ln [I]$

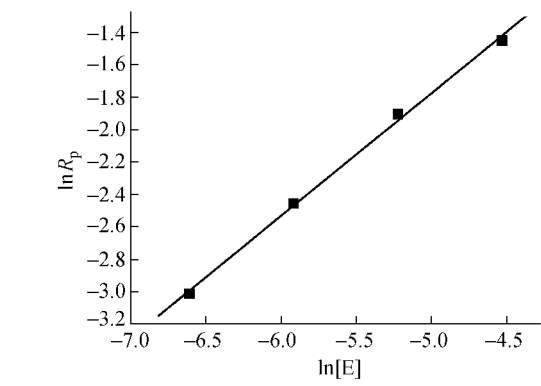


Fig. 13 The relationship between $\ln R_p$ and $\ln [E]$

合反应的一个重要因素.由图 14 所示,随着聚合反应温度的增加,诱导期逐渐缩短,聚合速率和转

化率提高. 虽然在 85℃ 时的聚合速率和转化率达到最大,但是所得乳液外观为乳白色,且贮存稳定性不佳,其原因为(1)反应体系采用热分解引发剂过硫酸铵,反应温度的高低决定引发剂的分解速率的快慢,反应温度越高,引发剂分解速率就越快,同时自由基和单体扩散速率增加,反应速率和

转化率也随之升高.(2)反应温度高,分子的布朗运动剧烈,粒子容易团聚,乳液体系不稳定.反之,反应温度越低,聚合速率越慢,反应完成所需的时间长,2 h 后的转化率相对较低.因此反应温度为 75℃ 最佳.

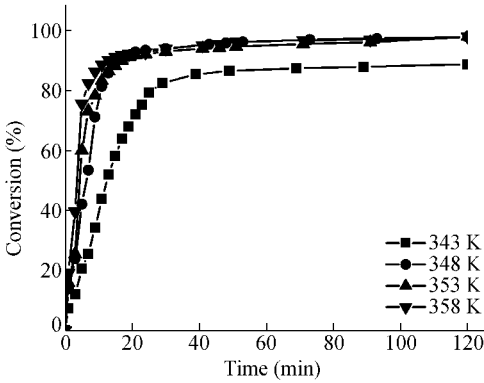


Fig. 14 Conversion versus time curve at various temperatures
FA $5.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; SiO_2 $4.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; APS $2.92 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Emulsifiers $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

根据 Arrhenius 公式,以 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图(图 15),线性相关系数为 0.99,由直线斜率求得的表现活化能 E_a 等于 83.15 kJ/mol.

综上所述,(1)通过 Stöber 方法制备了单分散性较好的纳米 SiO_2 粒子,以 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷对纳米 SiO_2 粒子进行改性,并确定其表面改性密度为 $0.1716 \mu\text{mol}/\text{m}^2$;(2)在改性纳米 SiO_2 粒子存在的条件下,通过原位乳液聚合的方法制备了纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液. IR 结果表明,纳米 SiO_2 粒子及含氟单体均参与了共聚反应;TEM 观察到纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合粒子呈现为偏心的核壳结构,

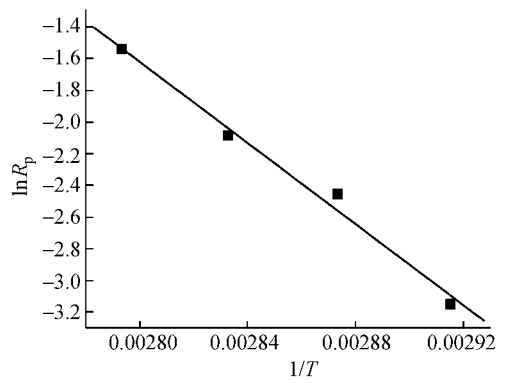


Fig. 15 The relationship between $\ln R_p$ and polymerization temperature

同时单核复合粒子与多核复合粒子共存;(3)纳米 SiO_2 粒子的引入,进一步改善了聚合物的耐热性能;(4)氟单体和纳米 SiO_2 粒子的引入可在不同程度上提高乳胶膜的抗润湿性,降低其表面能,最低可达 $9.8 \text{ mN}/\text{m}$.对膜表面自由能的组成分析表明,该乳胶膜的表面能是由较大的极性部分和较小的色散部分组成;(5)详细研究了该聚合反应的动力学特征,聚合反应的表现活化能为 83.15 kJ/mol,动力学方程 $R_p \propto [\text{FA}]^{0.25} [\text{SiO}_2]^{0.31} [\text{I}]^{0.66} [\text{E}]^{0.757}$ ($[\text{SiO}_2] < 8.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); $R_p \propto [\text{FA}]^{0.25} [\text{SiO}_2]^{-1.33} [\text{I}]^{0.66} [\text{E}]^{0.757}$ ($[\text{SiO}_2] > 8.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

REFERENCES

1 Wang G A, Wang C C, Chen C Y. Polymer, 2005, 46 5065 ~ 5074
2 Yu Y Y, Chen W C. Mater Chem Phys, 2003, 82 388 ~ 395
3 Lee J R, Jin F L, Park S J, Park J M. Surface and Coatings Technology, 2004, 180-181 650 ~ 654
4 Ravenstein L, Ming W, Grampel R D, Linde R, With G, Loontjens T, Thüne P C, Niemantsverdriet J W. Macromolecules, 2004, 37 408 ~ 413
5 Fabbri P, Singh B, Leterrier Y, Mäson J-AE, Messori M, Pilati F. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (24) 6706 ~ 6712
6 Zhang K, Ma J, Zhang B, Zhao S, Li Y P, Xu Y X, Yu W Z, Wang J Y. Mater Lett, 2007, 61 949 ~ 952
7 Sanchez C, Julián B, Belleville P, Popall M. J Mater Chem, 2005, 15 3559 ~ 3592
8 Fabbri P, Messori M, Montecchi M, Pilati F, Taurino R, Tonelli C, Toselli M. J Appl Polym Sci, 2006, 102 1483 ~ 1488
9 Fujiwara H, Narita T, Hamana H. Journal of Fluorine Chemistry, 2004, 125 1279 ~ 1285
10 Wu Wenli(吴文莉), Ni Yingyao(倪瀛尧), Liao Jianfeng(廖剑锋), Gan Kangming(甘康明), Ye Jiacan(叶家灿). Guang Zhou Chemical Industry and Technology(广州化工), 2005, 33 (6) 30 ~ 32

- 11 Huang Yuewen(黄月文), Liu Weiqu(刘伟区), Kou Yong(寇勇), Luo Guangjian(罗广建). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2006, 22(1) 32 ~ 35
- 12 Li Tongxin(李同信), Liu Fei(刘非), Teng Gang(滕刚), Li Na(李娜), Liang Wentao(梁文涛). Paint & Coatings Industry(涂料工业), 2005, 35(10) 8 ~ 9
- 13 Yu Z G, Zhang Z B, Yuan Q L, Ying S K. Advances in Polymer Technology, 2002, 21(4) 268 ~ 274
- 14 Wang Yunpu(王云普), Gao Jingmin(高敬民), Li Yufeng(李玉峰), Gu Shengjiu(顾生玖), Zhang Fa'ai(张发爱). Paint & Coatings Industry(涂料工业), 2005, 35(3) 17 ~ 22
- 15 Gao Jingmin(高敬民), Nie Xiaoyan(聂小燕), Fang Ran(方冉), Song Hongyi(宋宏毅). Paint & Coatings Industry(涂料工业), 2003, 33(11) 1 ~ 6
- 16 Stöber W, Fink A, Bohn E. J Colloid Interf Sci, 1968, 26 962 ~ 69
- 17 Owens D K, Wendt R C. J Appl Polym Sci, 1969, 13 1741 ~ 1747
- 18 Huang Zhongbing(黄忠兵), Tang Fangqiong(唐芳琼). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (6) 835 ~ 838
- 19 Yang T T, Yao L, Peng H, Cheng S Y, Park I J. Journal of Fluorine Chemistry, 2006, 127 1105 ~ 1110

STUDY OF NANO-SILICA/FLUORINATED ACRYLATE COPOLYMER HYBRID EMULSION AND THE POLYMERIZATION KINETICS

YAO Li, YANG Tingting, CHENG Shiyuan

(School of Materials Science and Engineering, HuBei University, Wuhan 430062)

Abstract Perfluorinated polymers are of high scientific and technological interest owing to their unique characteristics. However, their utilization is limited due to their poor cohesiveness, film-forming properties and high cost. When perfluorinated polymers are incorporated with polyacrylate, remarkable properties are exhibited with higher performance price ratio; that is, oil and water repellency of the former is unmitigated while the mechanical strength and cohesiveness of the latter are retained. As an inexpensive functional component, incorporated silica can shield polymeric matrix from the UV, while reinforcement and improved thermal stability are achieved, as well as better rinse-resistance, perdurability and self-cleanness effects.

In this paper, nano-silica and poly(MMA-co-nBA-co-FA) were combined with covalent bonds. Not only extraordinary properties derived from each individual component were retained, but also a more intimate cooperation was provided between the twos, through an environment-friendly method.

At first, the monodisperse silica was prepared in ethanol according to the well-known Stöber procedure, followed by modification *via* addition of γ -methacryloxy propyltrimethoxysilane (MPS). Then, the nano-silica/poly(MMA-co-nBA-co-FA) hybrid emulsion was prepared via in-situ emulsion polymerization in the presence of MPS-grafted silica.

The chemical compositions and morphologies of both nano-silica and silica/poly(MMA-co-nBA-co-FA) nanocomposites (NPs) were characterized by Fourier-transform infrared (FT-IR) spectrometry and transmission electron microscopy (TEM), respectively. From TEM images, it was obvious that uniform spherical nano-silica was obtained, with average diameter of 20 nm. FT-IR effectively proved the occurrence of MPS-grafting reaction. According to the amount of MPS added, the MPS-grafted density of nano-silica was determined as 0.1716 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Off-centre core-shell structures of silica/poly(MMA-co-nBA-co-FA) NPs were confirmed by TEM images. Approximately 50% of NPs had more than one single core due to the congregating of smaller particles when the diameters of the core were not larger than 100 nm. Under a low MPS-grafted density, not all of monomers were polymerized and connected with MPS on the grafted silica, and most of the polymer chains were twisted and absorbed around the core particles, followed by copolymerization with polymer layer copolymerized with MPS, resulted in an off-centre core-shell structure ultimately.

Thermal stability of silica/poly (MMA-*co*-*n*BA-*co*-FA) NPs was studied *via* thermal gravimetric analysis (TGA). The results showed that higher initiative decompose temperature was achieved with more nano-silica incorporated, which implicated the successful encapsulation of silica into NPs, as well as enhanced thermal stability.

The surface properties of the latex films produced from silica/poly (MMA-*co*-*n*BA-*co*-FA) NPs were also investigated by contact angle method and water absorption measurements. Obviously, the incorporation of silica and FA contributed to degressive surface-free energy, with a minimum value of 9.8 mN/m. Similarly, water absorption ratio decreased with increasing contents of nano-silica and FA. What worth noting was the abnormal polar and disperse component of surface-free energy, which might be attributed to nano-silica's incorporation and distribution while film-forming.

Besides these, the kinetics of *in situ* emulsion polymerization, in which MPS-grafted silica with a low grafted density was introduced, had been investigated in details. The results can be summarized as follows: $R_p \propto [\text{FA}]^{0.25} [\text{SiO}_2]^{0.31} [\text{I}]^{0.66} [\text{E}]^{0.757}$ while $[\text{SiO}_2] < 8.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and $R_p \propto [\text{FA}]^{0.25} [\text{SiO}_2]^{-1.33} [\text{I}]^{0.66} [\text{E}]^{0.757}$ while $[\text{SiO}_2] > 8.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The overall activation energy of the polymerization was calculated to be 83.15 kJ/mol.

Keywords Poly(MMA-*co*-*n*BA-FA), Nano-silica, *in situ* Polymerization, Kinetics