

有机硅改性丙烯酸酯乳液制备超疏水涂料的试验研究

曾海燕*, 赵 苏#, 杨皓翔

沈阳建筑大学, 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2022年3月11日; 录用日期: 2022年6月3日; 发布日期: 2022年6月10日

摘 要

为了研究改性丙烯酸酯乳液的疏水性能, 制备出超疏水性能良好的涂料。本论文采用具有一定疏水性的甲基丙烯酸正丁酯(MMA)与苯乙烯为原料作为单体, 将乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)作为改性剂, 采用半连续混合法制备了有机硅丙烯酸酯乳液, 并以此作为成膜物质, 加入各种助剂制备超疏水自清洁涂料, 以FT-IR分析、SEM、稳定性分析、固含量测量、吸水量测量对乳液进行表征, 进一步研究乳化剂和引发剂的含量对丙烯酸酯乳液的影响, 测试了由丙烯酸酯乳液制备的涂料性能。结果显示, 当乳化剂、引发剂含量分别为7%、0.3%时, 有机硅丙烯酸酯乳液的固含量最优; 当乳化剂、引发剂含量分别为总体含量的5%、0.3%时, 有机硅丙烯酸酯乳液的吸水量最低, 乳液的稳定性最好, 以此有机硅改性丙烯酸酯乳液为成膜物质制备涂料, 其接触角达到 163° , 具有超疏水效果, 且涂料的其他性能均能满足相关规范要求。

关键词

涂料, 丙烯酸酯乳液, 超疏水, 有机硅

Experimental Study on Preparation of Superhydrophobic Coatings by Silicone Acrylate Emulsion

Haiyan Zeng*, Su Zhao#, Haoxiang Yang

School of Material, Shenyang Jianzhu University, Shenyang Liaoning

Received: Mar. 11th, 2022; accepted: Jun. 3rd, 2022; published: Jun. 10th, 2022

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 曾海燕, 赵苏, 杨皓翔. 有机硅改性丙烯酸酯乳液制备超疏水涂料的试验研究[J]. 有机化学研究, 2022, 10(2): 50-59. DOI: 10.12677/jocr.2022.102005

Abstract

In order to study the hydrophobicity of modified acrylate emulsion, a coating with good superhydrophobicity was prepared. In this paper, n-butyl methacrylate (MMA) and styrene are used as raw materials as monomers. The silicone acrylate emulsion was prepared by semi-continuous mixing method by adding VTES into the modifier, and it was used as a film-forming substance. The superhydrophobic self-cleaning coating was prepared by adding water-based additives. The emulsion was characterized by FT-IR analysis, SEM, stability analysis, solid content measurement and water absorption measurement. The influence of the content of emulsifier and initiator on acrylate emulsion was further studied, and the performance of coating prepared by acrylate emulsion was tested. The results showed that when the emulsifier and initiator contents were 7% and 0.3%, respectively, the solid content of the silicone acrylate emulsion was optimal; when the emulsifier and initiator contents were 5% and 0.3% of the total content, the organic silicone acrylate emulsion has the lowest water absorption and the best emulsion stability. The silicone-modified acrylate emulsion is used as a film-forming substance to prepare coatings. When its contact angle reaches 163° , it has a super-hydrophobic effect, and other properties of the coating can meet the requirements of relevant specifications.

Keywords

Organosilicone, Acrylate Emulsion, Super-Hydrophobic, Coating

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

最近几年, 由于超疏水表面在自清洁、防腐、光催化、生物医学、油水分离等领域有着巨大的应用前景, 关于超疏水表面制备方法也越来越多, 在涂料的制备方向也具有良好的研究前景[1]。

在制备超疏水涂料时, 乳液制备是必不可少的一部分, 乳化剂、溶剂、引发剂和单体一般称之为乳液聚合体系。庞薇薇[2]等以氟醇 $\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)为功能单体, 丙烯酸正丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体, 改性合成了氟硅共聚乳液。Rau [3]等采用预乳化半连续聚合法制备了氟化硅改性丙烯酸酯乳液。以有机氟、硅单体和丙烯酸酯类单体为原料, 并用作亚麻织物的防水测试产品。刘运学[4]等以丙烯酸酯类单体用作共聚单体, 改性剂是环氧树脂(EP), 加上苯乙烯和一些其他物质, 如 PH 调节剂和成膜助剂。结果表明, EP 的加入使乳液更耐水。周凤[5]等人采用半连续种子法合成环氧树脂改性丙烯酸酯乳液, 添加适量的环氧树脂改性剂, 其稳定性、耐水性、力学性能和粘接性能均有所提高[6]。

本研究采用具有一定疏水性的甲基丙烯酸正丁酯(MMA)与苯乙烯为原料作为单体, 将乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)作为改性剂, 采用半连续混合法制备有机硅丙烯酸酯乳液, 并以此作为成膜物质, 拟制备出超疏水涂料[7]-[12]。由于 VTES 具有较好的拒水性, 以此有机硅改性剂能有效改善涂膜表面的微纳结构, 使得丙烯酸酯乳液达到超疏水效果。丙烯酸酯乳液常用于制备涂料的有机成膜物质, 超疏水涂料主要通过对涂料形成纳米结构表面层从而达到超疏水效果[13]。

超疏水涂料的研究对整个社会的涂料发展具有重大意义, 也让自清洁技术得到了大量的推广。超疏

水涂料有低碳环保等一些的优势,且成本较低,因此在涂料领域中有着较大的潜力[14][15]。

1.1. 实验仪器与试剂

主要仪器:

烧瓶、回流冷凝管、恒压漏斗、恒温水浴锅、分析天平(JJ224BF)、101-1AB型电热鼓风干燥箱、TGL-16台式高速离心机、S-4800型扫描电镜SEM、EDS能谱仪、FTA科研型接触角测量仪、MS-T3001球-盘摩擦磨损测试仪、超声波清洗机、JJ-1B电动搅拌器。

主要实验试剂:

苯乙烯:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;丙烯酸正丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA):分析纯,麦克林化学试剂厂;过硫酸钾(KPS):分析纯,恒新试剂厂;烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、十二烷基硫酸钠(SDS)、乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS):分析纯,国药集团有限公司;纳米二氧化硅、各种涂料助剂(消泡剂、润湿分散剂等):工业级,国药集团试剂有限公司[16]。

1.2. 实验步骤

1.2.1. 实验方法

1) 有机硅丙烯酸酯乳液的合成

以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为共聚单体,以乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)为功能单体改性剂,烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)和十二烷基硫酸钠(SDS)作为复合乳化剂,以过硫酸钾(KPS)为引发剂,加入去离子水,在80℃下进行聚合反应1.5h。

2) 超疏水涂料的制备

将有机硅改性丙烯酸酯乳液、去离子水、分散助剂、固化剂与纳米二氧化硅等按照比例混合均匀,放入搅拌速度为1000 r/s的高速匀浆机中搅拌至涂料成型。涂料的配比如表1所示[17]:

Table 1. Basic formulation of paint
表 1. 涂料的基础配方

原料	含量(m/g)
有机硅乳液	55
纳米二氧化硅	20
去离子水	20~25
固化剂/分散剂/消泡剂	适量

1.2.2. 性能测试

1) 乳液机械稳定性测试

将乳液样品过滤,取其滤液4ml,将其放入离心管内,在4000 r/min的速率下离心30min,观察乳液是否分层,是否出现悬浮液。实验结果表明,丙烯酸酯乳液的力学性能非常稳定。未出现分层,并无悬浮物出现。取上层乳液继续做固化,求固含量进一步证明机械稳定。

2) 固化率的测量

根据国家标准GB-1725-79,用分析天平称量干净的玻璃皿,记录为 M_0 ,称重样品,记录样品的质量为 M_1 ,120℃干燥120min,冷却45min,称重得到 M_2 即可计算出固化率[18]。乳液固含量的公式为:

$$W(\%) = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \times 100\%$$

式中： W ——为乳液的固化率，%； M_1 ——样品与玻璃皿干燥前的质量，g； M_2 ——干燥后样品与玻璃皿的质量，g； M_0 ——玻璃皿的质量，g。

3) 涂膜吸水率的测量

吸水性是指将乳液涂膜涂在玻璃皿上，烘干。烘干之后的质量为 M_0 ，将干的涂膜完全浸入水中 24 h，擦拭表面水分并称量以获得 M_1 。计算吸水率。

$$W = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100\%$$

式中： W ——封护后石样的吸水率，%； M_1 ——封护后石样吸水饱和后的质量，g； M_0 ——封护后石样干燥状态下的质量，g。

4) 乳液单体转化率的测量[19]

共聚单体的转化率是聚合乳液的固体含量与理论固体含量之比。

其计算公式如下：

$$w = \frac{W}{\frac{m_1}{m_1 + m_2}} \times 100\%$$

式中： w ——为单体总转化率，%； W ——乳液实际固含量，g； m_1 ——总质量，g； m_2 ——其他介质的质量，g。

5) 涂层表征

涂层光泽按照 GB/T 9754-2007 进行测定；涂层附着力按照 GB/T 1720-1979 进行测定；涂层耐水性按照 GB/T 1733-1993 进行测定；涂层粘度按照 GB/T 1723-1993 进行测定；涂层硬度根据 GB/T 6739-2006 表征。涂层的抗冲击性根据 GB/T 1732-1993 表征。

2. 结果与讨论

2.1. 乳化剂掺量对有机硅改性丙烯酸酯乳液的影响

2.1.1. 乳化剂掺量对有机硅改性乳液固含量的影响

在温度 80℃ 条件下，丙烯酸酯乳液中引发剂掺量为 0.3%，探讨乳化剂掺量对固含量的影响，结果见图 1。

由图 1 可知，有机硅改性之后的丙烯酸酯乳液固含量，乳化剂的含量在 3% 到 7% 之间保持上升趋势，这是由于当乳化剂含量较低时 乳化效果不够明显，致使反应聚合不够完全。直到当乳化剂含量达到 7% 时，加入的有机硅 VTES 与丙烯酸酯乳液能够聚合完全，此时有机硅丙烯酸酯乳液的稳定性最好。随着乳化剂含量越来越多，反应继续进行使得高分子聚合不够稳定，导致固化率逐渐下降。

2.1.2. 乳化剂掺量对有机硅改性乳液涂膜吸水量的影响

丙烯酸酯乳液中引发剂掺量 0.3%，在温度 80℃ 的条件下，探讨乳化剂掺量对有机硅改性丙烯酸酯乳液的吸水量的影响，结果见图 2。

由图 2 可知，经过 24 h 的吸水实验，随着乳化剂的增加吸水量明显减小，当乳化剂含量是总体含量的 5% 时，吸水量是最低的，说明在乳化剂含量为 5% 时，聚合反应充分发生，使得暴露在外的亲水基团

较少, 因此吸水性最低。但随着乳化剂掺量越来越大, 导致合成的丙烯酸酯乳液发生团聚现象, 吸水量则变大。

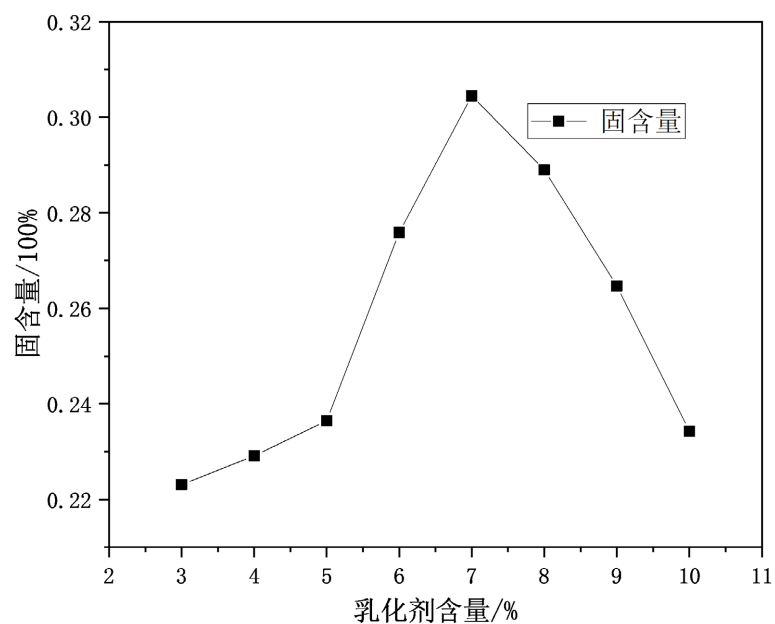


Figure 1. Influence of emulsifier content on emulsion

图 1. 乳化剂含量对乳液固含量的影响

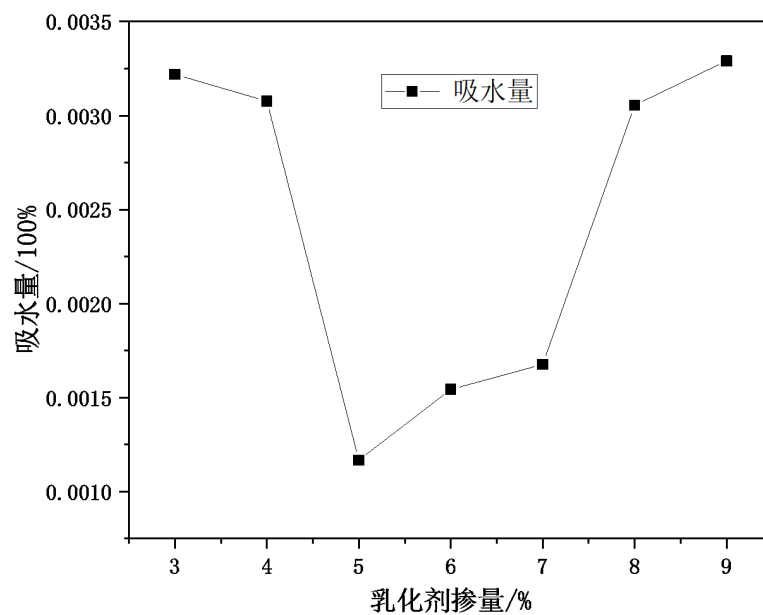


Figure 2. Influence of emulsifier on water absorption

图 2. 乳化剂对吸水量的影响

2.1.3. 乳化剂掺量对丙烯酸酯乳液涂膜的接触角的影响

丙烯酸酯乳液中引发剂掺量 0.3%, 在温度 80°C 的条件下, 研究乳化剂掺量对有机硅改性丙烯酸酯乳液接触角的影响, 结果见图 3。

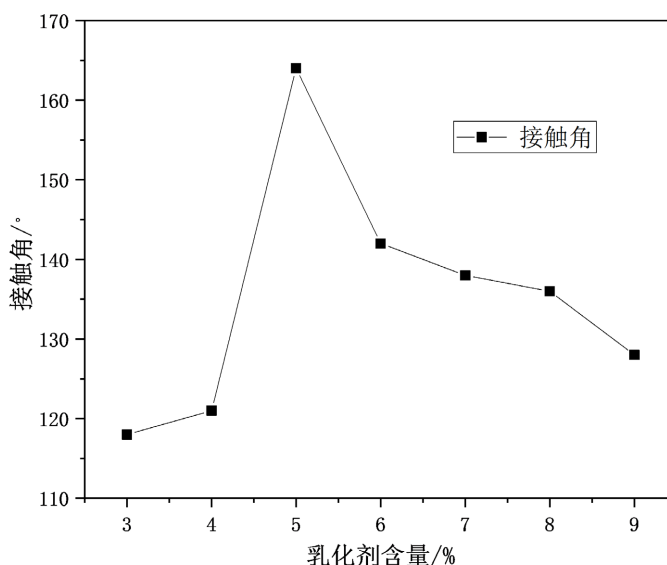


Figure 3. Effect of emulsifier on antenna

图 3. 乳化剂对接触角的影响

由图 3 可知, 不同乳化剂掺量对乳液接触角的影响是不同的。随着乳化剂的增加乳液的接触角越来越大, 当乳化剂含量为 5% 时, 合成的丙烯酸酯乳液接触角为 164° , 达到超疏水效果。但当乳化剂掺量持续增加, 则出现了接触角下降的趋势, 这是由于过量的乳化剂聚合导致有机硅改性丙烯酸酯乳液爆乳, 使得乳液的稳定性降低, 因此降低了丙烯酸酯乳液的疏水性。

2.2. 引发剂掺量对有机硅改性乳液的结果与讨论

2.2.1. 引发剂掺量对乳液固含量的影响

在丙烯酸酯乳液中乳化剂掺量为 7%, 温度为 80°C 的条件下, 研究引发剂掺量对有机硅改性丙烯酸酯乳液的固含量的影响, 结果见图 4。

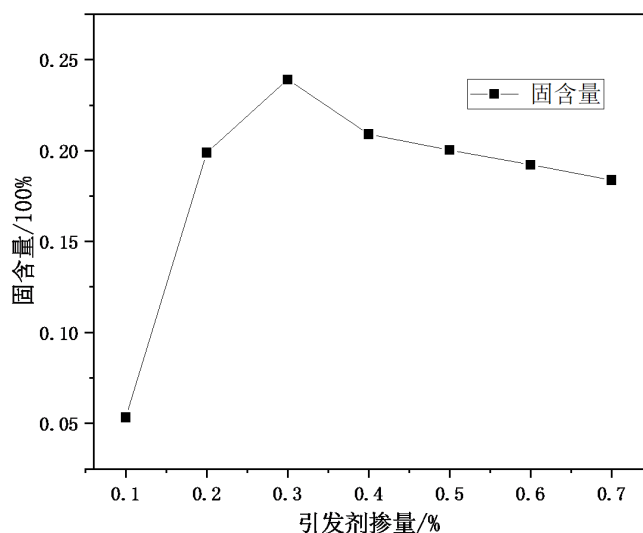


Figure 4. Influence of initiator dosage on solid content

图 4. 引发剂掺量对乳液固含量的影响

由图4可知,当引发剂掺量为0.3%时,有机硅改性丙烯酸酯乳液固化率最好。当引发剂掺量为0.1%时,由于引发剂含量较低,双键断裂效果不够明显,使得反应聚合不够完全。直到引发剂掺量为0.3%时,乳液聚合反应完全,此时乳液的稳定性最好,固化率最高。但当引发剂掺量越来越多,随着反应继续进行,部分多余的双键继续断裂,使得聚合物极其不稳定,因而导致固化率有所下降。

2.2.2. 引发剂掺量对乳液吸水量的影响

丙烯酸酯乳液中乳化剂掺量7%,在温度80℃条件下,研究引发剂掺量对有机硅改性丙烯酸酯乳液的吸水量的影响,结果见图5。

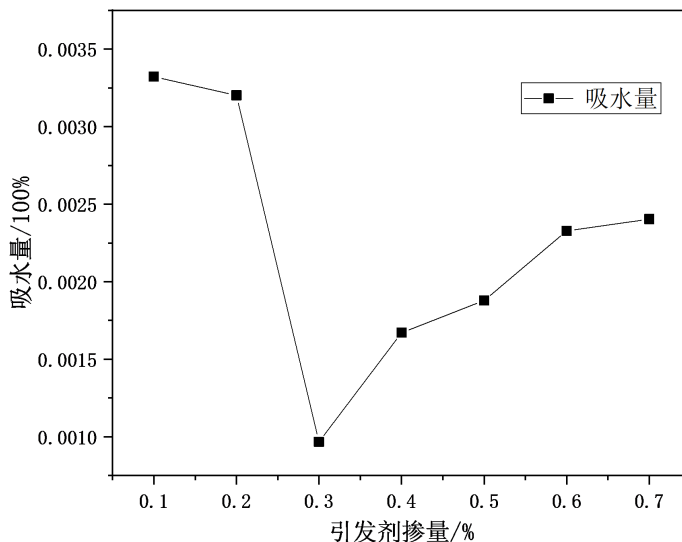


Figure 5. Influence of initiator dosage on water absorption
图5. 引发剂掺量对吸水量的影响

由图5可知,不同引发剂的掺量导致乳液涂膜的吸水性不同,当引发剂掺量为0.3%时,此时乳液涂膜的吸水性是最低的。随着引发剂的含量越来越大,乳液涂膜的吸水性逐渐增加,这是由于引发剂掺量为0.3%时,反应进行完全使得暴露在外的亲水基团减少,因此吸水率最低。然而当引发剂掺量越来越大时,聚合反应过度,导致丙烯酸酯乳液中的亲水基团暴露在外,增强了其吸水性,则吸水量变大。

2.2.3. 引发剂掺量对丙烯酸酯乳液的接触角的影响

丙烯酸酯乳液中乳化剂掺量7%,在温度80℃条件下,研究引发剂掺量对有机硅改性丙烯酸酯乳液的接触角的影响,结果见图6。

由图6可知,随着引发剂掺量增加,乳液的疏水性逐渐增强,接触角逐渐增大。引发剂含量为0.3%时,接触角达到156°,此时乳液的疏水性最好。而当引发剂含量过多时会降低接触角,减小乳液的疏水性。这是因为当引发剂含量不足时,两个功能单体发生反应有限,导致生成的聚合物较少,因此接触角偏小。而大量的引发剂则会使得加入功能单体自身形成聚合,从而得到无效的乳液,导致接触角降低,疏水性减小。

2.3. 有机硅丙烯酸酯乳液表征

2.3.1. 红外光谱

在乳化剂含量为5%,引发剂含量为0.3%时,有机硅改性丙烯酸酯乳液的红外光谱图如图7所示。

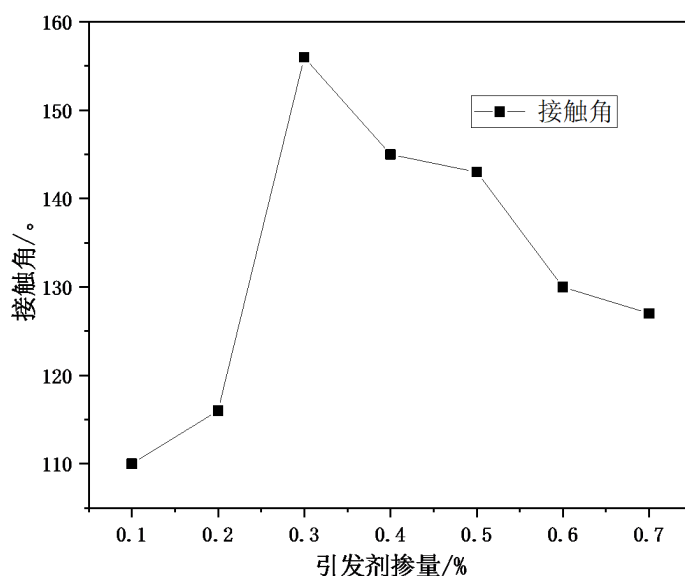


Figure 6. Influence of initiator content on antenna

图 6. 引发剂掺量对接触角的影响

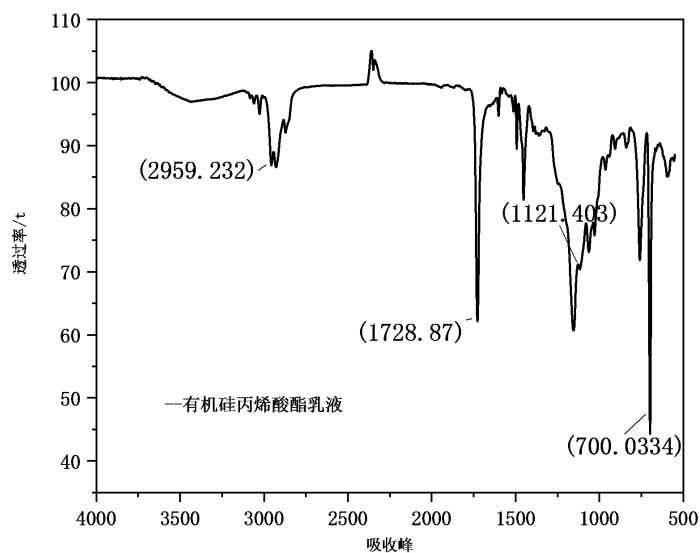


Figure 7. Infrared analysis of emulsion

图 7. 乳液的红外分析图

由图 7 可知, 在 $1800\text{ cm}^{-1}\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 处无明显吸收峰, 说明无末端乙烯基; 在 $1600\text{ cm}^{-1}\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 之间无明显吸收峰, 说明无 $\text{C}=\text{C}$ 双键。与丙烯酸酯乳液的红外光谱图相比, 除了在 700 cm^{-1} 和 1121 cm^{-1} 附近有酯键中 $\text{C}-\text{O}$ 键的吸收峰, 1728 cm^{-1} 处有羰基 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 2900 cm^{-1} 左右有甲基吸收峰, 2850 cm^{-1} 处有亚甲基的吸收峰以外, 在 1024 cm^{-1} 处出现有机硅聚合物中硅的特征吸收峰, 说明有机硅乙烯基三乙氧基硅烷与丙烯酸酯单体发生共聚反应。

2.3.2. SEM 分析

图 8 为有机硅改性丙烯酸酯乳液的 SEM 图, 反应条件为乳化剂含量为 5%, 引发剂含量为 0.3%, 温度为 80°C , 其他条件不变。

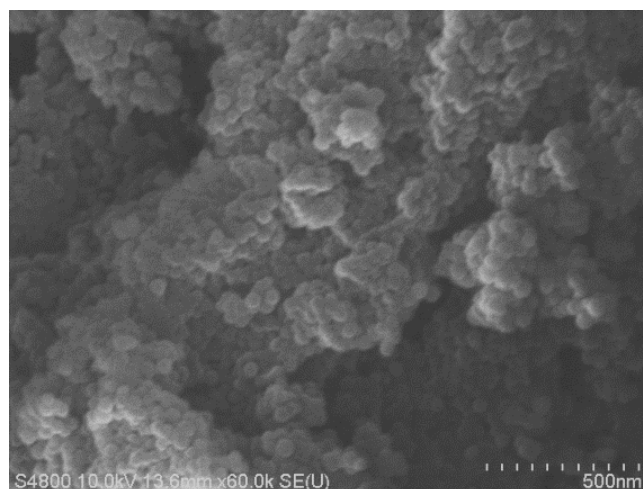


Figure 8. SEM image of organosilicon modified acrylate emulsion
图 8. 有机硅改性丙烯酸酯乳液的 SEM 图

可以看出图中的乳液粒径分布均匀，表面形成了微小的纳米结构，这些纳米结构改变了乳液的超疏水性能，因此合成乳液具有超疏水效果。

2.4. 涂料的性能检测

在引发剂掺量为 0.3%，温度为 80℃，乳化剂掺量为有机硅乳液总质量的 5% 时合成有机硅改性丙烯酸酯乳液，按 1.2.1.1 中方法 2) 制备出涂料，其基本性能测试结果见表 2 所示：

Table 2. Basic performance testing of coatings

表 2. 涂料的基本性能检测

检测项目	检测结果	检测方法	标准
硬度	6H	GB/T6739-2006	≥HB
耐盐性	48 h 无异常	GB/T 1763-89	48 h 无异常
耐碱性	48 h 无异常	GB/T 9265-2009	48 h 无异常
耐酸性	48 h 无异常	GB/T 1763-89	48 h 无异常
耐水性	96 h 无异常	GB/T 1733-1993	96 h 无异常
附着力	1 级	GB/T1720-1979	≤2 级
干燥时间	2 h	GB/T1728-1979	≤2 h
疏水性	163°	接触角测量仪	≥150°

结果显示，用有机硅改性丙烯酸酯乳液制备的涂料接触角达到 163°，具有超疏水性。涂料的硬度为 6H，耐酸碱盐性良好，附着力 1 级，均满足相关规范要求。

3. 结论

1) 以苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯(MMA)作合成单体。利用半连续混合法制备丙烯酸酯乳液，以乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)作为改性剂加入到乳液中，制得了有机硅丙烯酸酯乳液。

2) 在乳化剂掺量为总体含量的 7%，引发剂为 0.3%，温度 80℃ 条件下，制得的有机硅丙烯酸酯乳液固含量最高。

3) 当乳化剂掺量为总体含量的 5%，引发剂为 0.3% 时，在 80℃ 条件下，此时的有机硅改性丙烯酸酯乳液的吸水量最低，且接触角最大，达到了 156°。

4) 在引发剂掺量为 0.3%，温度为 80℃，乳化剂掺量为有机硅乳液总质量的 5% 时合成有机硅改性丙烯酸酯乳液，以此乳液制备的超疏水涂料，疏水角达到 163°，具有超疏水效果，且涂料的其他性能均能满足相关规范要求。

参考文献

- [1] 刘倩, 安秋风, 胡晶晶. 有机硅改性丙烯酸树脂的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2020, 50(12): 37-42.
- [2] 庞薇薇, 杜宗良. 氟硅改性水性丙烯酸酯乳液的合成及其对胶膜的影响[J]. 塑料工业, 2016, 44(6): 123-127.
- [3] Ramis, R.S. and Vengadaesvaran, B. (2014) Synthesis, Film Morphology and Hydrophobicity of Novel Fluorinated Acrylate Emulsion and Solution on Silicon Wafer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **396**, 83-89. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.045>
- [4] 刘运学, 唐元亮. 环氧树脂改性丙烯酸酯乳液的制备与性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2016, 25(11): 13-16.
- [5] 周风, 郑水蓉, 汪前莉, 王敏. 环氧树脂改性丙烯酸酯乳液胶粘剂的制备及性能表征[J]. 中国胶黏剂, 2013, 22(10): 35-38.
- [6] 章翠凤. 改性丙烯酸酯乳液的制备及其在涂料中的应用研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2018.
- [7] 石彦龙, 冯晓娟, 杨武, 王永生. 超疏水二氧化钛薄膜的制备及其经紫外光照射引发的超亲水性研究[J]. 无机化学学报, 2010, 26(12): 2209-2214.
- [8] 李连惠, 郑晨. 我国耐沾污自清洁涂料的发展现状[J]. 涂料技术与文摘, 2014, 35(7): 23-28.
- [9] 王冠, 张德远, 陈华伟. SiO₂-PTFE 超疏水复合涂层的制备与分析[J]. 功能材料, 2014, 45(22): 22013-22016.
- [10] Barthlott, W. and Neinhuis, C. (1997) Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. *Planta*, **202**, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s004250050096>
- [11] Sheen, Y.T., Chen, Y.Y. and Sheen, M.C. (2020) Case Report of a Huge Lower Lip Cancer Successfully Treated with Intra-Arterial Infusion Chemotherapy. *International Journal of Surgery Case Reports*, **71**, 82-84. <https://doi.org/10.1016/j.ijscr.2020.04.034>
- [12] 薛朝华, 张明明, 贾顺田. 聚丙烯腈纳米纤维空气过滤膜的制备及其性能[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(1): 1-6.
- [13] 张莹娇, 陈姚, 于欣伟, 王步华, 秦中海, 蔡晓敏. 硅溶胶/有机硅改性丙烯酸树脂复合材料的制备[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(2): 66-69.
- [14] 潘超, 张力, 张瑞甫, 逯静洲. 减震装置的移位原理及其在黏滞阻尼减震结构设计中的应用[J/OL]. 建筑结构学报, 2022, 43(2): 21-28. <https://doi.org/10.14006/j.jzjgxb.2019.0843>
- [15] Mayumi, K., Malinda, S., Benjamin, R., Paul, A. and Takada, Y. (2020) Best Practice for Evacuation Centres Accommodating Vulnerable Populations: A Literature Review. *International Journal of Disaster Risk Reduction*, **46**, Article ID: 101497. <https://doi.org/10.1016/j.ijdrr.2020.101497>
- [16] 朱华伟. 环氧改性苯丙乳液及其涂料的制备与表征[D]: [硕士学位论文]. 镇江: 江苏科技大学, 2011.
- [17] Chai, X., Liu, J.Q., He, Q., Peng, G.B. and Yang, C.S. (2011) Synthesis and Characterization of Parylene C/Nanosilica Composite Film. *Applied Surface Science*, **257**, 10771-10774. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.095>
- [18] 王丽. 改性 TiO₂ 微/纳米二级结构超疏水涂层的制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东轻工业学院, 2012.
- [19] 商武. 有机硅改性水性丙烯酸防锈乳液的合成与应用研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2014.