

相分离法制备多孔聚合物超疏水涂层

刘建峰, 肖新颜, 蔡锡松

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要:以 1,4-丁二醇(BDO)和环己醇为致孔剂, 甲基丙烯酸丁酯(BMA)为反应性单体、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)为交联单体, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂进行原位自由基聚合, 利用相分离法制备了具有超疏水性能的多孔聚合物涂层。考察了 EDMA 和 BDO 用量对涂层性能的影响。通过接触角(CA)、扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对涂层的疏水性和结构进行了表征。结果表明, 涂层的疏水性分别随着 EDMA 和 BDO 用量的增加先升高后下降, 当 $\omega(\text{EDMA})=25\%$ 及 $\omega(\text{BDO})=25\%$ 时, 涂层表面具有微/纳米复合结构, 其静态水接触角(CA)和滚动角(SA)分别为 153.8° 和 4° , 不同 pH 条件下涂层均显示良好的耐酸碱盐效果。

关键词:超疏水; 多孔聚合物; 相分离; 致孔剂; 接触角

中图分类号: TQ316.33

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2013)10-0113-05

超疏水表面是指静态水接触角大于 150° 的表面, 由于其具有防水、自清洁等特殊的功能, 在工业生产和日常生活中具有广范的应用前景(如油水分离、天线的防雪、微流体的无损转移等), 近年来越来越受到重视^[1]。其制备方法主要包括: 模板法、溶胶凝胶法、相分离法^[2]等。其中, 相分离法作为制备多孔聚合物超疏水涂层最为简单有效, 在制备过程中不需含氟硅等低表面能物质进一步修饰, 且涂层均匀、重现性好, 引起了研究者的关注^[3,4]。

本文以甲基丙烯酸丁酯(BMA)和乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)的自由基聚合产物为基本的涂层结构, 利用致孔剂 1,4-丁二醇(BDO)和环己醇在聚合过程中导致的相分离赋予涂层的多孔性, 通过调节反应混合物的组成制备了多孔聚合物超疏水涂层; 研究了 EDMA 及 BDO 用量对聚合过程中相分离行为和涂层微观结构及疏水性的影响。其研究结果可为超疏水涂层表面的制备及生产应用提供实验依据。

1 实验部分

1.1 实验原料

甲基丙烯酸丁酯(BMA): 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA): 化学纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 1,4-丁二醇

(BDO): 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 环己醇: 化学纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 偶氮二异丁腈(AIBN): 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 甲醇: 分析纯, 广州市东红化工厂; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅(KH-570): 工业级, 广州市聚成兆业有机硅原料有限公司。

1.2 涂层的制备

将一定计量比的 BMA、EDMA、BDO、环己醇和 2% AIBN(相对于 BMA 和 EDMA 的总质量)的混合物于烧杯加盖密封, 超声分散 15 min。然后将适量混合物注入到聚四氟乙烯板(50 mm \times 115 mm \times 3 mm)和经酸、碱及 KH-570 预处理过的玻璃基片^[5]之间(该过程不能有气泡产生), 然后用聚四氟乙烯矩形条将玻璃基片四周密封, 在 75°C 反应 20 h。反应结束后将玻璃基片和聚四氟乙烯板剥离开, 会观察到在玻璃基片上附着的涂层。用甲醇冲洗涂层 20 min, 以除掉未反应的单体和致孔剂。将涂层置于室温使甲醇挥发完全, 即得到多孔聚合物涂层。

1.3 涂层的表征

采用视频光学接触角测定仪(OCA20, 德国 DATAPHYSICS 公司)测定涂层的接触角(CA)和滚动角(SA), 常温, 取 $8\ \mu\text{L}$ 去离子水在涂层上 5 个不同位置进行测试, 取其平均值; 用扫描电镜(SEM)(LEO

1530 VP, 德国 LEO 公司)观测涂层表面的微观结构, 测试前在涂层表面喷一层金膜以使其具有导电性, 加速电压为 5.00 kV; 用原子力显微镜 (AFM) (CSPM2003, 本原纳米仪器公司)以轻敲模式 (Tapping Mode) 在常温常压下观测涂层表面的三维形貌。

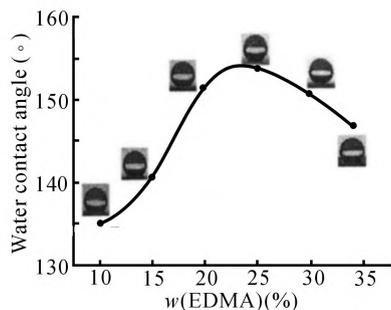


Fig. 1 The Effect of EDMA Content on the Contact Angle of the Porous Polymeric Coating Surface

inserts are water drops on the coating surface

2 结果与讨论

2.1 交联剂 EDMA 用量对涂层疏水性的影响

二乙烯基 (EDMA) 交联单体可为涂层提供较好的力学稳定性和硬度。保持 $\omega(\text{BDO})=25\%$ 和 $\omega(\text{环己醇})=25\%$ 不变的条件下, 研究 EDMA 用量对涂层疏水性的影响, 结果如 Fig. 1。由 Fig. 1 可看出, 随着 EDMA 用量的增加, 涂层的 CA 先增大后减小, 当 EDMA 的质量分数为 25% 时, CA 达 153.8°。杭德华等^[6]的研究表明, 交联剂用量越大, 相分离出现越晚, 平均孔径越小。当 EDMA 的质量分数低于 25% 时, 相分离出现较早, 分离出的聚合物团聚严重, 不能给涂层提供合适的粗糙结构; 当 EDMA 用量过少时, 涂层的交联度不够, 致使涂膜的硬度较差, 也会对其疏水性产生不利影响; 当 EDMA 的质量分数高于 25% 时, 相分离出现较晚, 涂层具有精细的微观结构, 涂层表面粗糙度下降, 导致其疏水性降低; 当 EDMA 的质量分数高于 34% 时, 涂层硬度较大, 容易开裂。因此, 交联剂 EDMA 合适的质量分数为 25%。

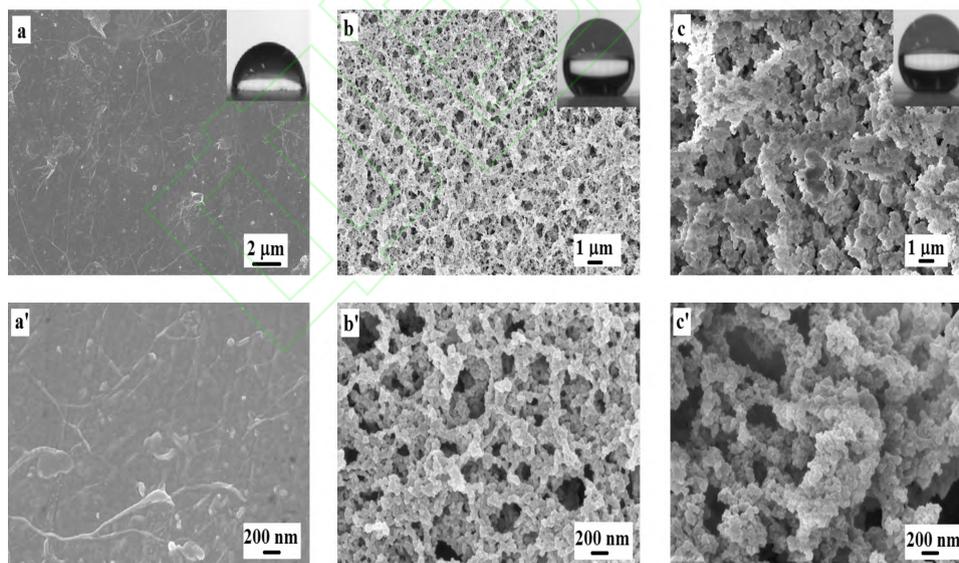


Fig. 2 SEM Images of Three Samples

a: M0; b: M1; c: M3; a', b' and c' are the magnification images of a, b and c, respectively; inserts are water drops on the coating surface

2.2 致孔剂 BDO 用量对涂层疏水性的影响

致孔剂的极性是影响多孔聚合物微观结构的重要因素。通过增加 BDO 用量可提高混合致孔剂的极性。通常, 聚合物在高极性溶剂中的溶解能力较差, 相分离将发生在聚合过程的早期阶段, 为了降低表面能, 初期形成的聚合物微球将发生团聚, 而剩余的单体优先在聚合物界面进行反应, 这样就会形成尺寸较大的聚合物团聚体。Fig. 2 为 3 种不同致孔剂组成下涂层

的 SEM 图, 其中, Fig. 2a 为 $\omega(\text{BMA})=50\%$ 和 $\omega(\text{EDMA})=50\%$ 时, 无致孔剂涂层 (M0) 的 SEM 图, Fig. 2b 和 Fig. 2c 为 $\omega(\text{BMA})=25\%$ 和 $\omega(\text{EDMA})=25\%$ 时, BDO 的质量分数分别为 20% 时涂层 (M1) 和 25% 时涂层 (M3) 的 SEM 图, Fig. 2a', Fig. 2b' 和 Fig. 2c' 分别为其局部放大图。对比 Fig. 2b 和 Fig. 2c 可以看出, BDO 含量较高的 Fig. 2c 比 Fig. 2b 具有更大的孔径和聚合物团聚体。聚合物在低极性溶剂中具有

较高的溶解能力,相分离将发生在聚合过程的后期。在相分离开始时,反应混合物已具有较高的黏度,单体就不能够自由扩散,相分离将分别在局部进行,最终将形成较为精细的网络结构^[7],如Fig. 2b和Fig. 2b'。所以,通过增加 BDO 的含量,将导致涂层微观结构中平均孔径的增加。

Tab. 1 显示了在保持 $\omega(\text{BMA})=25\%$ 和 $\omega(\text{EDMA})=25\%$ 不变的条件下,BDO 用量对涂层 CA 和 SA 的影响。由 Tab. 1 可知,BDO 含量的变化对涂层疏水性的影响显著。随着 BDO 含量的增加,涂层 CA 先增大后减小。当 BDO 的质量分数由 20% 增加到 25% 时,涂层的 CA 由 139.6° 增加到 153.8°,增加了 14.2°。当 BDO 的质量分数超过 25%,涂层的 CA 开始减小,这可能是由于过多的 BDO 含量导致涂层的平均孔径过大,对涂层的疏水性造成了不利的影

Tab. 1 The Effect of BDO Content on the Hydrophobic Properties of the Porous Polymeric Coating Surface

Samples	$\omega(\text{BDO})(\%)$	CA ($^{\circ}$)	SA ($^{\circ}$)
M1	20.0	139.6	18
M2	22.5	148.8	9
M3	25.0	153.8	4
M4	27.5	145.9	13
M5	30.0	141.5	16

BDO: 1,4-butanediol; CA: contact angle; SA: sliding angle

Tab. 2 Roughness Parameters for Surface Coating Samples

Samples	S_a (Roughness average) (nm)	Average diameter of microreliefs (nm)	S_q (Root mean square) (nm)	Average height of microreliefs (nm)	S_y (Peak-Peak) (nm)
M0	9.31	57.1	11.9	61.6	107
M3	382	398.7	474	2583.6	2840

用 AFM 相关分析软件分别对 Fig. 3 进行定量分析,结果如 Tab. 2 所示。由 Tab. 2 可见,涂层 M0 和 M3 的平均粗糙度分别为 9.31 nm 和 382 nm,不加致孔剂时形成的涂层 M0 的粗糙度很小,这与 SEM 观察结果一致。从 Tab. 2 还可看出,涂层 M3 表面起伏峰的平均直径和高度分别为 398.7 nm 和 2.5836 μm ,起伏峰的平均间距为 2.840 μm 。可见,M3 涂层表面具有纳米和微米尺度的双级微观结构(与自然界中荷叶的结构类似),涂层的 CA 和 SA 分别为 153.8° 和 4°,显示了超疏水性。

采用 Cassie 模型对多孔聚合物涂层进行分析^[8]:

$$\cos\theta_y = f_1 \cos\theta - f_2 \quad (1)$$

式中: θ_y 和 θ ——涂层的表观接触角和本征接触角; f_1

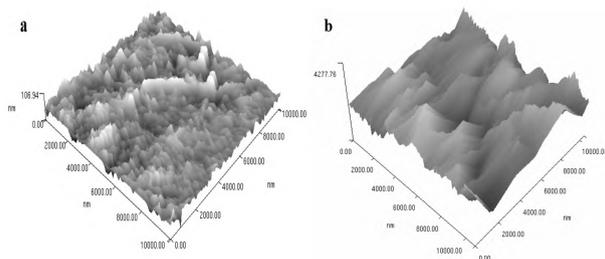


Fig. 3 AFM Images of Two Coating Samples

(a): M0; (b): M3

2.3 涂层的微观形貌及其理论分析

涂层的疏水性与其表面粗糙度有很大关系,增加表面粗糙度通常能够提高涂层的疏水性。涂层(M0)和超疏水涂层(M3)的 SEM 和 AFM 分别见 Fig. 2a 和 Fig. 2c 以及 Fig. 3a 和 Fig. 3b。对比 Fig. 2a 和 Fig. 2c 及其局部放大图可见,涂层(M0)表面平滑,没有明显凸起和孔隙存在,其 CA 仅为 85.8°;而涂层(M3)表面是由纳米级和微米级的聚合物团聚体和孔隙构成,其中部分微米级的聚合物团聚体表面分布着许多纳米级的聚合物微球,这种微/纳米相结合的微观结构给空气的截留提供了充足的空间。此外,比较 Fig. 3a 和 Fig. 3b 可以看出,涂层 M3 要比涂层 M0 粗糙得多,涂层 M3 由许多凹槽和凸起组成。

和 f_2 ——复合界面中固-液和气-液接触面所占比例($f_1 + f_2 = 1$)。将 $\theta = 85.8^{\circ}$ 和 $\theta_y = 153.8^{\circ}$ 代入方程(1),计算得到 $f_2 = 0.9043$,这就意味着水滴与涂层接触时,仅能实现点接触,使得涂层具有较高 CA,且水滴能够在涂层表面轻易滚动。

2.4 pH 对涂层疏水性的影响

考虑到涂层将应用于各种腐蚀性工业环境,实验考察了不同 pH 对涂层(M3)疏水性影响,结果见 Fig. 4,其中, a、b 和 c 分别对应 HCl 溶液(pH=1)、NaOH 溶液(pH=14)和 NaCl 溶液(pH=7)。发现不同 pH 值的酸碱盐溶液对聚合物涂层的疏水性影响很小,其中,酸和盐环境下涂层的 CA 均高于 150°,碱环境下涂层的 CA 稍低,为 149.5°。

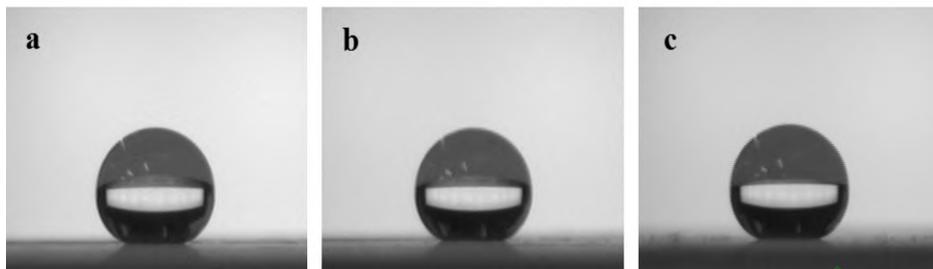


Fig. 4 Effect of pH on the Contact Angle of Surface Coating (M3)

(a): HCl, pH=1, CA=152.3°; (b): NaOH, pH=14, CA=149.5°; (c): NaCl, pH=7, CA=151.5°

3 结论

在原位自由基溶液聚合的基础上,采用简单的相分离法制备出了多孔聚合物超疏水涂层,其水接触角(CA)达153.8°,滚动角(SA)为4°。涂层的疏水性可通过改变反应混合物的组成来调节,其中致孔剂 BDO 用量对涂层的微观结构影响显著,随着 BDO 用量的增加,多孔聚合物涂层表面的平均孔径逐渐增大。采用 SEM 和 AFM 观测到聚合物涂层具有多孔特性及表面的纳/微米双重粗糙度结构。该涂层制备过程较简单、成本较低,且涂层在酸、碱、盐不同 pH 条件下均表现出良好的超疏水特性。

参考文献:

- [1] Zhang X, Shi F, Niu J, *et al.* Superhydrophobic surfaces: From structural control to functional application [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(6): 612-633.
- [2] Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, *et al.* Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface [J]. *Science*, 2003, 299(5611): 1377-1380.
- [3] Levkin P A, Svec F, Fréchet J M J. Porous polymer coatings: A versatile approach to superhydrophobic surfaces [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(12): 1993-1998.
- [4] Wei S, Lu D X, Sun J, *et al.* Solvothermal synthesis of highly porous polymers and their controllable transition from macro/mesoporosity to meso/microporosity [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 414: 327-332.
- [5] Yu C, Davey M H, Svec F, *et al.* Monolithic porous polymer for on-chip solid-phase extraction and preconcentration prepared by photoinitiated in situ polymerization within a microfluidic device [J]. *Anal. Chem.*, 2001, 73(21): 5088-5096.
- [6] 杭德华, 孙君坦, 何炳林. 二乙烯苯交联大孔聚甲基丙烯酸缩水甘油酯的合成及其结构性能的研究 [J]. *离子交换与吸附*, 1999, 15(4): 297-302.
Hang D H, Sun J T, He B L. Synthesis and properties of glycidyl methacrylate-divinylbenzene macroporous copolymers [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 1999, 15(4): 297-302.
- [7] Eeltink S, Herrero-Martinez J M, Rozing G P, *et al.* Tailoring the morphology of methacrylate ester-based monoliths for optimum efficiency in liquid chromatography [J]. *Anal. Chem.*, 2005, 77(22): 7342-7347.
- [8] 潘光, 黄桥高, 胡海豹, 等. 微观结构对超疏水表面润湿性的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(7): 163-166.
Pan G, Huang Q G, Hu H B, *et al.* Wettability of superhydrophobic surface through tuning microcosmic structure [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2010, 26(7): 163-166.

Preparation of Superhydrophobic Porous Polymeric Coating via Phase Separation

Jianfeng Liu, Xinyan Xiao, Xisong Cai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: In-situ free-radical polymerization of porous polymeric coatings with superhydrophobic property were carried out via the phase separation method, using 1,4-butanediol (BDO) and cyclohexanol as pore-forming agent, butyl methacrylate (BMA) as main monomer, ethylene dimethacrylate (EDMA) as cross-linking agent, and 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. The influences of contents of EDMA and BDO on the properties of the coatings were discussed. The hydrophobic property and structure of the coatings were characterized by contact angle (CA), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The experimental results indicate that, with the contents of EDMA and BDO increasing, the hydrophobicity of the coatings rises first and then declines. The hierarchical micro/nano-structures of the polymer coating can be observed by SEM and AFM when $\omega(\text{EDMA})$ and $\omega(\text{BDO})$ are 25% and 25%, respectively. The contact angle (CA) and sliding angle (SA) of the coating are 153.8° and 4°, respectively. Furthermore, the coating shows better resistance to acid, alkali or salt under different pH condition.

Keywords: superhydrophobic; porous polymer; phase separation; porogen; contact angle

(上接第 112 页。continued from p. 112)

[5] 贺倩, 郭文迅, 彭荡, 等. 淀粉基可降解高吸水性功能膜的制备及性能[J]. 石油化工, 2011, 40(6): 655-658.

He Q, Guo W X, Peng D, *et al.* Starch based biodegradable high water absorbability membrane preparation and properties of function[J]. Petroleum Chemical Industry, 2011, 40(6): 655-658.

[6] 方敏, 郭文迅, 孙翔月, 等. 改性不饱和聚酯酰胺紫外光固化涂

料的性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(6): 69-71.

Fang M, Guo W X, Sun X Y, *et al.* Modified unsaturated polyester amide urea UV-curable coating performance study[J]. Chemical New Materials, 2009, 37(6): 69-71.

[7] 石宗利, 李重庵. 高强度、高模量可控降解速率的聚磷酸钙纤维及其制备方法: 中国, 01101545.4[P]. 2001-10-31.

Fully Degradable Calcium Polyphosphate Fiber Reinforced Unsaturated Polyester Urea Resin Used as Bone Fixed Composites

Yongping Ai, Lijun Liu

(Institute of New Low-Carbon Green Building Materials, College of Building Engineering, Jingtangshan University, Ji'an 343009, China)

ABSTRACT: The low cost unsaturated poly(ester-amide) urea resin was synthesized by melt polycondensation and its performance was characterized. Calcium polyphosphate fiber (CPPF) was introduced to reinforce unsaturated poly(ester-amide) urea resin, and completely degraded CPPF/unsaturated poly(ester-amide) urea resin composites were prepared by adding a certain amount of crosslinking agent and initiator-accelerant agent at room temperature. Its mechanical performance and degradation properties were studied. The results show that the matrix resin crosslinked with 20% cross-linking agent at room temperature has high mechanical strength after heat treatment. As CPPF content exceeds 60%, the mechanical strength of the composites decreases. After 3 months, the bending strength of composites with 30% and 50% CPPF still maintain 143MPa and 148MPa respectively.

Keywords: calcium polyphosphate fiber; unsaturated polyester urea resin; composites; mechanical properties; degradation properties