

# 纳米 $\text{SiO}_2$ 聚丙烯酸酯复合涂层的热降解

王亚强 李玉平\* 张润阳 陈智巧 颜炳跃

(湖南大学材料科学与工程学院 长沙 410082)

**摘 要** 以经过硅烷偶联剂表面改性的纳米  $\text{SiO}_2$  为种子, 制备了纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合乳液及其涂层; FT-IR 分析表明, 纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层兼具纳米  $\text{SiO}_2$  和聚丙烯酸酯涂层的特征吸收峰; 热分析结果表明, 加入质量分数为 3% 的纳米  $\text{SiO}_2$  后热分解速率最大的温度 (413  $^{\circ}\text{C}$ ) 比聚丙烯酸酯 (350  $^{\circ}\text{C}$ ) 提高了 60  $^{\circ}\text{C}$  以上; 通过计算得到  $\text{SiO}_2$  质量分数为 3% 样品的热降解活化能为 298.40 kJ/mol 比纯聚丙烯酸酯增加了 90 kJ/mol

**关键词** 纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯, 复合涂层, 热降解

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)12-1327-05

聚丙烯酸酯乳液是丙烯酸、甲基丙烯酸及其酯或其它衍生物的共聚物乳液的总称, 具有成膜性好、强度高、粘结性好的特点, 已被广泛应用于化学建材、纺织、皮革等工业领域<sup>[1-4]</sup>。但是聚丙烯酸酯乳液涂膜热稳定性差<sup>[3-4]</sup>, 在使用过程中很容易发生热降解而变脆、开裂和变色, 从而降低了应用价值。近年来, 在聚丙烯酸酯涂层的热稳定与热降解方面已有很多报道<sup>[5-8]</sup>, 但利用纳米  $\text{SiO}_2$  提高聚丙烯酸酯涂层的热稳定性及复合涂层的热降解机理却鲜有报道。本文根据核壳乳液聚合理论, 以经过硅烷偶联剂表面改性的纳米  $\text{SiO}_2$  为种子, 制备了纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合乳液及其涂层, 通过研究复合涂层的化学结构和热降解行为, 讨论了其热降解机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

纳米  $\text{SiO}_2$ , 比表面积为 (160 $\pm$ 20)  $\text{m}^2/\text{g}$  平均粒径为 (20 $\pm$ 5) nm, 表面羟基 36%; 硅烷偶联剂 (KH-570)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA)、壬基酚聚氧乙烯醚 (OP-10)、聚乙烯醇 (PVA)、消泡剂 (日本 Nopco 公司的 309A (TP39)) 均为工业纯; 十二烷基硫酸钠 (SDS)、过硫酸铵 (APS)、氨水、碳酸氢钠、乙醇、盐酸均为化学纯试剂。WOF-41 型傅立叶变换红外光谱仪 (北京第二光学仪器厂), 分辨率为 4  $\text{KB}^{-1}$  压片; STA 449C 综合热分析仪 (德国耐驰公司), 空气气氛, 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  等速升温; AJ-III 型原子力显微镜。

### 1.2 纳米 $\text{SiO}_2$ 聚丙烯酸酯复合涂层的制备

将水、乙醇和硅烷偶联剂按质量比 10:10:1 混合, 用盐酸 (0.1 mol/L) 调节 pH 值为 3~4。机械搅拌下加入纳米  $\text{SiO}_2$ , 5 000  $\text{r}/\text{min}$  高速剪切分散 30 min, 超声波分散 10 min, 然后在 80  $^{\circ}\text{C}$  水浴中加热 2 h, 冷却、洗涤、干燥, 得硅烷偶联剂表面改性的纳米  $\text{SiO}_2$ , 备用。

在装有搅拌器和滴液漏斗的三口烧瓶中, 按表 1 配方分别加入乳化剂和蒸馏水, 以 300~400  $\text{r}/\text{min}$  的速度搅拌, 逐步滴入单体混合溶液, 乳化 30 min 后, 慢速搅拌消除气泡, 得到单体预乳化液, 备用。

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的四口烧瓶中, 按表 1 配方依次加入乳化剂、pH 缓冲剂、保护胶、改性后的纳米  $\text{SiO}_2$ 、蒸馏水和部分单体预乳化液, 搅拌 30 min, 升温至 80  $^{\circ}\text{C}$ , 加入 1  $\beta$  引发剂 APS 水溶液, 滴加单体预乳化液, 3 h 内滴完, 并且每隔 1 h 补加 1 次引发剂。单体预乳化液滴完后, 于 85  $^{\circ}\text{C}$  保温 30 min, 降温到 40  $^{\circ}\text{C}$ , 加入氨水将 pH 值调节至 7~8, 出料, 即得复合乳液。将复合乳液

2005-12-23 收稿, 2006-05-05 修回

国家自然科学基金 (50573019) 资助项目

通讯联系人: 李玉平, 男, 博士, 教授; E-mail: liyp1@hnu.cn 研究方向: 有机-无机复合材料

涂在玻璃片上,干燥后将薄膜剥离,即得复合涂层。

表 1 纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层的配方  
Tab 1 Recipe for nano  $\text{SiO}_2$  /acrylic resin composite film

| Ingredient | Emulsification /g | Polymerization /g | Ingredient       | Emulsification /g | Polymerization /g |
|------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| MMA        | 17                |                   | $\text{NaHCO}_3$ |                   | 0.2               |
| BA         | 13                |                   | APS              |                   | 0.15              |
| OP-10      | 0.7               | 0.8               | Distilled water  | 40                | 20                |
| SDS        | 0.7               | 0.8               | Ammonia water    |                   | Proper amount     |
| PVA        |                   | 0.2               | Defoamer         |                   | Proper amount     |

2 结果与讨论

2.1 纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层的 IR 分析

图 1 为纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯涂层及纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层的红外光谱图。图中可见,  $3\,439\text{ cm}^{-1}$  处的宽峰 (—OH 伸缩振动吸收峰)、 $1\,096\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-O}$  伸缩振动吸收峰) 和  $475\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-O}$  弯曲振动吸收峰) 处的强峰及  $1\,633\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-OH}$  吸收峰)、 $959\text{ cm}^{-1}$  (—OH 弯曲振动吸收峰)、 $809\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-OH}$  吸收峰) 处的弱峰为纳米  $\text{SiO}_2$  的特征峰<sup>[9]</sup>。 $2\,957$  和  $2\,853\text{ cm}^{-1}$  处分别为甲基不对称和对称伸缩振动峰, $1\,451$  和  $1\,391\text{ cm}^{-1}$  处分别为甲基不对称和对称变形振动峰, $1\,241$ 、 $1\,146$  和  $1\,064\text{ cm}^{-1}$  处为羧酸中 C—O 的吸收峰, $1\,736\text{ cm}^{-1}$  处为 C=O 的吸收峰,这些峰为聚丙烯酸酯的特征吸收峰。由图 1 可以看出,纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层既具有纳米  $\text{SiO}_2$  的特征吸收峰,又具有聚丙烯酸酯涂层的特征吸收峰。这是由于纳米  $\text{SiO}_2$  经硅烷偶联剂改性后,表面接枝了可聚合的 C=C 基团,在一定条件下可参与聚丙烯酸酯的乳液聚合,形成纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合乳胶粒子,其反应机理如 Scheme 1 所示。硅烷偶联剂 (KH-570) 水解后与纳米  $\text{SiO}_2$  表面羟基脱水缩合,以  $\text{Si-O-Si}$  键的形式接枝在其表面。引发剂在一定条件下产生自由基,与丙

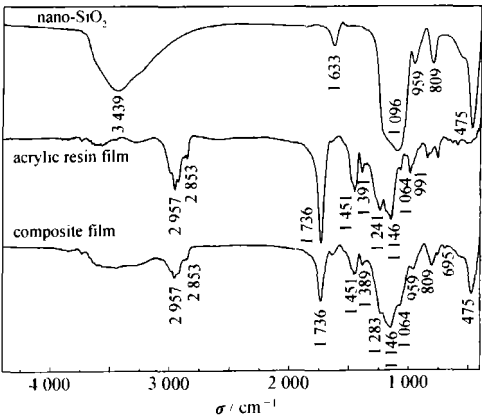
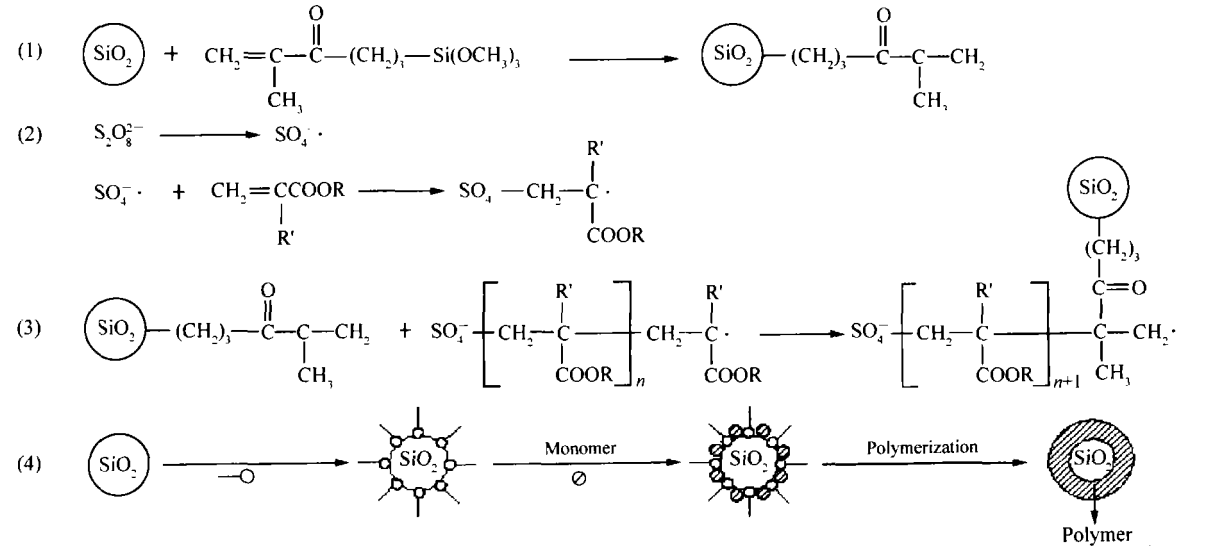


图 1 纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯涂层和纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层的 FTIR 图  
Fig 1 FTIR spectra of nano  $\text{SiO}_2$  /acrylic resin film and nano  $\text{SiO}_2$  /acrylic resin composite film

米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合乳胶粒子,其反应机理如 Scheme 1 所示。硅烷偶联剂 (KH-570) 水解后与纳米  $\text{SiO}_2$  表面羟基脱水缩合,以  $\text{Si-O-Si}$  键的形式接枝在其表面。引发剂在一定条件下产生自由基,与丙



Scheme 1 Reaction mechanism of nano  $\text{SiO}_2$  /acrylic resin composite latex

烯酸单体结合形成单体自由基, 进一步与其它单体加成, 形成增长聚合物链自由基。当增长聚合物链自由基碰撞到纳米  $\text{SiO}_2$  时, 与纳米  $\text{SiO}_2$  表面的  $\text{C}=\text{C}$  键反应形成稳定的自由基而接枝在表面。接枝了聚合物的纳米  $\text{SiO}_2$  亲油性增强, 单体更易聚集在其表面参与聚合反应, 从而形成复合乳胶粒子。

2 2 纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层的热降解

聚丙烯酸酯涂层及纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层的热分析图谱 (图 2) 表明, 在  $280\text{ }^\circ\text{C}$  前仅出现由于少量吸附水和残留溶剂、单体挥发造成的轻微失重;  $280\text{ }^\circ\text{C}$  左右聚丙烯酸酯开始热分解, 失重加快;  $450\text{ }^\circ\text{C}$  左右热分解完毕。表 2 为由图 2 中 DTG 曲线所得数据, 表中可见, 与聚丙烯酸酯涂层相比, 纳米

表 2 聚丙烯酸酯涂层及纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层的热分析数据

Table 2 Thermal analysis data of acrylic resin film and nano  $\text{SiO}_2$  /acrylic resin composite film

| $\omega(\text{SiO}_2)\%$ | $T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$ | $T_{\text{end}}/^\circ\text{C}$ |
|--------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0                        | 297                               | 350                             | 412                             |
| 1                        | 312                               | 397                             | 438                             |
| 3                        | 327                               | 413                             | 455                             |

$T_{\text{onset}}$ : onset temperature of main mass loss stage;  $T_{\text{max}}$ : maximum rate temperature of main mass loss stage;  $T_{\text{end}}$ : end temperature of main mass loss stage

$\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层的热降解初始温度、最大分解速率温度和结束温度均有所提高, 并且纳米  $\text{SiO}_2$  含量越多, 涂层热降解温度越高, 热稳定性越好。

将丙烯酸酯涂层和纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层在  $320\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 1 h 由原子力显微镜 (AFM) 观察表面形貌见图 3。经过  $320\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后, 由聚丙烯酸酯热降解造成涂层表面凹凸不平, 粗糙度较大 (图 3a);  $\text{SiO}_2$  质量分数为 1% 的复合涂层在  $320\text{ }^\circ\text{C}$  时开始降解, 所以热处理后涂层表面比较光滑 (图 3b)。

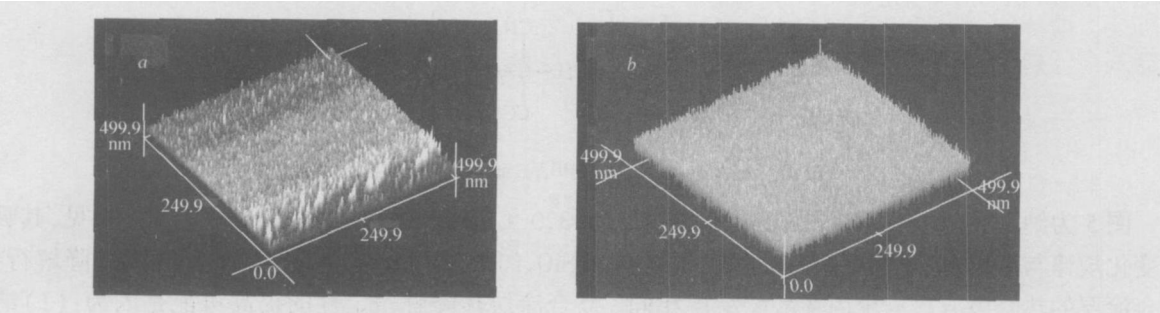


图 3  $320\text{ }^\circ\text{C}$  下 1 h 热处理后聚丙烯酸酯涂层 (a) 和纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层 (b) 的 AFM 图

Fig 3 AFM images of (a) acrylic resin film and (b) nano  $\text{SiO}_2$  /acrylic resin ( $\omega(\text{SiO}_2) = 1\%$ ) composite film having been heated at  $320\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h

2 3 纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层的热降解机理

从聚丙烯酸酯涂层热处理 ( $320\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h) 前后的红外光谱图 (图 4) 中可以看出, 热处理后仅有  $1\,736\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰减弱并移动到  $1\,743\text{ cm}^{-1}$  处, 以及  $1\,640\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C}=\text{C}$  吸收峰稍微增强外, 其余大部分特征峰 ( $2\,957$ ,  $1\,451$ ,  $1\,391$ ,  $1\,241$  和  $1\,146\text{ cm}^{-1}$  等) 并未出现较大变化, 说明涂层热降解产物主要为聚丙烯酸酯短链片断, 单体产率很小, 与 Allen 等<sup>[10]</sup> 所得结果一致。本文中的聚丙烯酸酯乳液为甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和丙烯酸丁酯 (BA) 的无规共聚物, 而这 2 种分子链段的降解方式各不相同<sup>[11]</sup>。PBA 链段无规断裂, 形成内酯 (Scheme 2a), 从而造成  $1\,736\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰减弱并移到  $1\,743\text{ cm}^{-1}$  处。而 PMMA 链段由于受到分子中 PBA 链段的阻碍, 发生分子内转移 (Scheme 2b), 生成具有  $\text{C}=\text{C}$  的短链片断, 而不分解为单体, 从而造成  $1\,640\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C}=\text{C}$  吸收峰稍有增强。

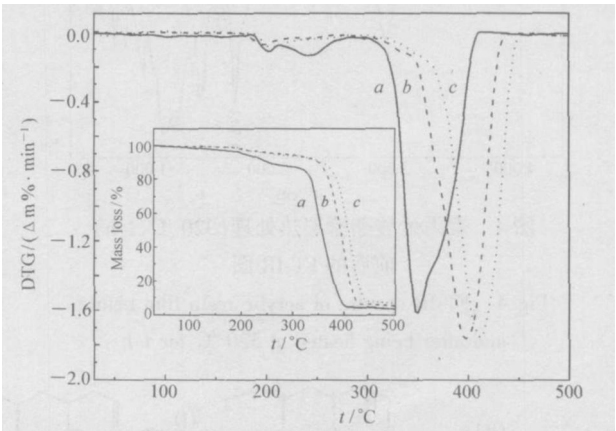


图 2 纳米  $\text{SiO}_2$  聚丙烯酸酯复合涂层的 TG 和 DTG 图谱

Fig 2 TG and DTG diagrams of nano  $\text{SiO}_2$  /acrylic resin composite film  
 $\omega(\text{SiO}_2)\%$ : a 0 b 1 c 3

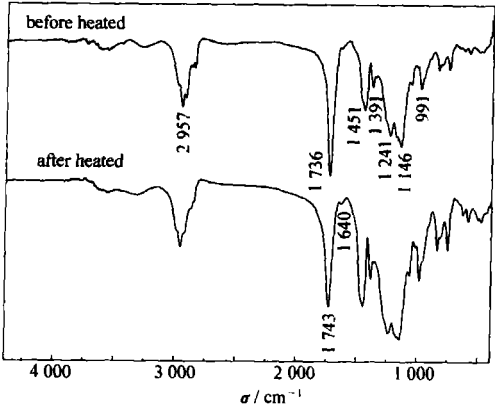


图 4 聚丙烯酸酯涂层热处理(320 °C, 1 h)前后的 FT-IR 图

Fig. 4 FT-IR spectra of acrylic resin film before and after being heated at 320 °C for 1 h

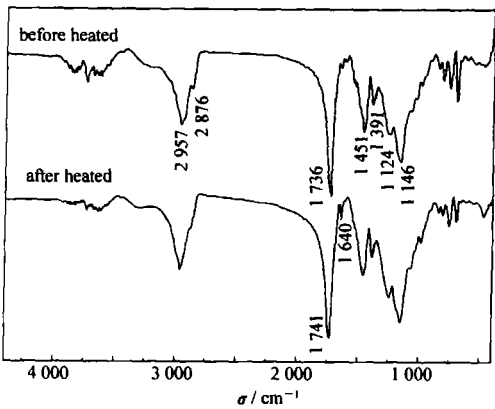
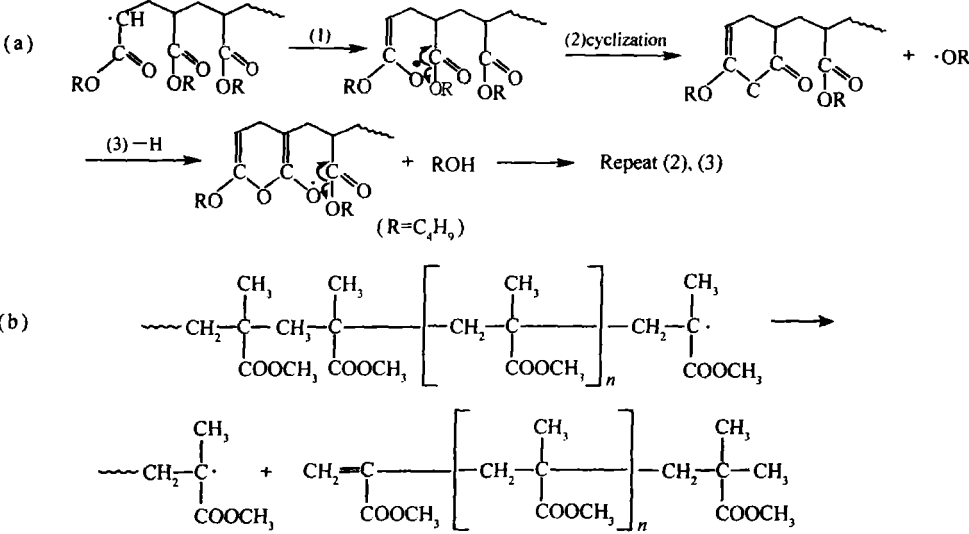


图 5 纳米 SiO<sub>2</sub>/聚丙烯酸酯复合涂层热处理(320 °C, 1 h)前后的 FT-IR 图

Fig. 5 FT-IR spectra of nano-SiO<sub>2</sub>/acrylic resin composite film before and after being heated at 320 °C for 1 h



Scheme 2 Degradation of (a) PBA and (b) PMMA segments

图 5 为纳米 SiO<sub>2</sub> 聚丙烯酸酯复合涂层热处理 (320 °C, 1 h) 前后的红外光谱图。图中可见, 其吸收峰变化规律与聚丙烯酸酯涂层基本一致, 说明纳米 SiO<sub>2</sub> 的加入并没有改变聚丙烯酸酯的热降解行为, 复合涂层的热降解方式与聚丙烯酸酯涂层相同。复合涂层热降解稳定性的提高可能是因为: (1) 纳米 SiO<sub>2</sub> 的加入增加了聚丙烯酸酯分子链的刚度, 加大了其弯曲、旋转、移动的阻力, 从而提高了涂层的热降解初始温度; (2) 纳米 SiO<sub>2</sub> 表面接枝了大量聚丙烯酸酯链, 在局部区域内形成网络结构, 使涂层热稳定性提高; (3) 纳米 SiO<sub>2</sub> 表面含有大量的不饱和键, 在一定条件下可以吸收部分降解所产生的自由基, 从而使热降解最大速率温度提高。

2.4 纳米 SiO<sub>2</sub> 聚丙烯酸酯复合涂层的热降解动力学

聚合物的分解率<sup>[12]</sup>可表示为:

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) \tag{1}$$

式中,  $\alpha$  为聚合物在  $t$  时刻的降解率;  $f(\alpha)$  为  $\alpha$  的函数;  $k$  是降解速率常数, 可由 Arrhenius 方程得出:

$$k = A \exp(-E/RT) \tag{2}$$

式中,  $A$  是优先指数因子 ( $\text{min}^{-1}$ );  $E$  为活化能 ( $\text{J mol}^{-1}$ );  $R$  是气体常数 ( $8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ );  $T$  为反应温度 (K)。结合 (1) 和 (2) 式可得:

$$(d\alpha/dt) = (AB) \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(\alpha)$$

式中, 升温速率  $\beta = dT/dt$  (K min<sup>-1</sup>).

$A$  与  $E$  存在下函数经验关系式<sup>[13]</sup>: 
$$\ln \left[ \frac{F(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{A \cdot R}{\beta \cdot (E + 2RT)} - \frac{E}{RT} \right]$$

式中,  $F(\alpha)$  为  $f(\alpha)$  的积分函数;  $(E + 2RT)$  可被认为是常数. 在数据分析中采用三维扩散控制模型<sup>[14]</sup>:  $F(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/\beta}]^2$ . 该模型对主要失重过程拟合的相关系数为 0.97.

由 SiO<sub>2</sub> 质量分数分别为 0.1% 和 3% 样品的 TG 数据处理得到的  $\ln [F(\alpha)/T^2]$  对  $1/T$  作图, 所得直线斜率  $-E/R$  计算得到的活化能分别为 218.284、289.261 和 298.40 kJ/mol. 结果显示, 随着纳米 SiO<sub>2</sub> 加入量的增大, 聚丙烯酸酯主链断裂活化能增加, 热稳定性提高.

参 考 文 献

1 ZHANG Peng(张鹏), WANG Zhao Hua(王兆华). Acrylic Anti corrosion Coatings and Its Application(丙烯酸树脂防腐涂料及应用) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003: 9-10

2 ZHANG Qing Hua(张庆华), ZHAN Xiao Li(詹晓力), CHEN Feng Qiu(陈丰秋). *Chin J Chinese Univ*(高等学校化学学报) [J], 2005 26(3): 575

3 Allen N S, Regan C J, McIntyre R. *et al Polym Degradation Stability* [J], 1996 52(1): 67

4 Vink P, Koster T P, Fontijn H F N. *et al Polym Degradation Stability* [J], 1995 48(2): 155

5 ZENG Wen Ru(曾文茹), LI Shu Fen(李疏芬), ZHOU Yun Ji(周允基). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程) [J], 2003 19(3): 12

6 WANG Xiang Mei(王香梅), GAO Jie(高洁), ZHANG Li Hua(张丽华), *et al Chinese J Appl Chem*(应用化学) [J], 2005 22(2): 184

7 McNeill I G, Mohammed M H. *Polym Degradation Stability* [J], 1995 48: 189

8 Xiong M, Zhou S W, Lu. *et al Polym* [J], 2004 45: 8-127

9 YANG Nan Ru(杨南如), YUE Wen Hai(岳文海). The Handbook of Inorganic Materials Atlas(无机非金属材料图普手册) [M]. Wuhan(武汉): Wuhan University of Technology Press(武汉工业大学出版社), 2000: 280

10 Allen N S, Parker M J, Regan C J. *et al Polym Degradation Stability* [J], 1995 47(1): 117

11 Pavlinec J, Lazár M, Csomórová K. *Polym Degradation Stability* [J], 1997 57(3): 307

12 Park J W, Oh S G, Lee H B. *et al Polym Degradation Stability* [J], 2000 67(3): 535

13 Ma S, Hill J Q, Heng S. *J Thermal Anal* [J], 1991 37(6): 1-161

14 Yang T C K, Lin S S Y, Chuang T H. *Polym Degradation Stability* [J], 2002 78(3): 525

Thermal Degradation of Nano-SiO<sub>2</sub>/acrylic Resin Composite Film

WANG Ya-Qiang, LI Yu-Ping\*, ZHANG Rui-Yang, CHEN Zhi-Qiao, YAN Bing-Yue  
(Materials Science and Engineering College, Hunan University, Changsha 410082)

**Abstract** Nano-SiO<sub>2</sub>/acrylic resin composite latex was synthesized in the presence of nano-SiO<sub>2</sub>, which was modified by silane coupling agent. The FT-IR analysis showed that the spectrum of the composite latex had all the characteristic bands of nano-silica and pure polyacrylate latex. The thermal analysis showed that the addition of nano-SiO<sub>2</sub> raised the rigidity of acrylic molecules, generated cross linkage and induced the free radical from the thermal degradation, which improved the thermal stability of the composite latex. The thermal degradation activation energy of 3% ω(SiO<sub>2</sub>) is 298.40 kJ/mol, which quantitatively explains the improvement of the thermal stability after the addition of nano-SiO<sub>2</sub>.

**Keywords** nano-SiO<sub>2</sub>, acrylic resin composite film, thermal degradation