

含氟树脂接枝玻璃微珠 (HGB) 的制备与表征

蓝敏杰¹, 文庆珍¹, 潘越², 朱金华¹

(1. 海军工程大学 基础部 武汉 430033; 2. 92318 部队 北京 100000)

摘要: **目的** 为了提高 HGB 与聚合物的相容性及共混物的静态接触角。**方法** 分别用三类含氟树脂 (聚醚 301M 型氟碳树脂、聚酯 JF2X 型氟碳树脂、PF500 型氟硅树脂) 改性 HGB。通过红外光谱、热重测试, 评价各类含氟树脂表面接枝 HGB 的接枝效果, 并与未改性 HGB 进行比较。通过测试三类改性 HGB 与未改性 HGB 的接触角, 比较四种 HGB 的疏水性能, 并通过扫描电子显微镜分析表面形貌, 观察表面粗糙度对改性 HGB 接枝效果的影响。通过 EDS 对 HGB 表面的元素种类及含量进行分析。**结果** 红外光谱、扫描电子显微镜、EDS 以及热重分析均证明, 三类含氟树脂均成功接枝到 HGB 表面。由表面形貌可知, HGB 表面接枝三类含氟树脂后, 表面均变得粗糙, 覆盖了一层包覆物。EDS 测试发现, 三类含氟树脂接枝的 HGB 均检出 F 元素, 且氟硅树脂接枝的 HGB 的 F 元素最高。此外, 经含氟树脂接枝的 HGB 静态接触角显著提高, 聚酯型含氟树脂、聚醚型含氟树脂、氟硅树脂接枝的 HGB 的静态接触角分别为 130.72°、146.80°、152.12°。**结论** 在常温条件下, 该制备方法成功地将三种含氟树脂接枝到 HGB 表面, 其中 75 °C 下的接枝程度最高, 最佳反应时间为 10 h。

关键词: 含氟树脂; 氟碳树脂; 氟硅树脂; 中空玻璃微珠; 静态接触角; 接枝改性

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)06-0193-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.06.020

Preparation and Characterization of Fluorine Resin Grafted Glass Beads (HGB)

LAN Min-jie¹, WEN Qing-zhen¹, PAN Yue², ZHU Jin-hua¹

(1. Department of Basic Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China;

2. Unit 92318, Beijing 100000, China)

ABSTRACT: Three types of fluorine-containing resins (polyether 301M fluorocarbon resin, polyester JF2X fluorocarbon resin, PF500 fluorosilicone resin) are used to modify HGB, thereby the compatibility of HGB with polymer and the static contact angle of the blend can be improved. The infrared spectroscopy test and thermogravimetric test are used to evaluate the effect of grafting HGB on the surface of various fluorine-containing resins, and compare with the unmodified HGB. The contact angle of three types of modified HGB and unmodified HGB are tested by static contact angle to compare the hydrophobic properties of the four types of HGB, and the appearance is analyzed by scanning electron microscope to observe the surface roughness so as

收稿日期: 2020-06-03; 修订日期: 2020-10-05

Received: 2020-06-03; Revised: 2020-10-05

作者简介: 蓝敏杰 (1995—), 男, 硕士, 主要研究方向为高分子材料。

Biography: LAN Min-jie (1995—), Male, Master, Research focus: polymer materials.

通讯作者: 文庆珍 (1964—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子材料。邮箱: jingshuishengliu88@qq.com

Corresponding author: WEN Qing-zhen (1964—), Female, Doctor, Professor, Research focus: polymer materials. E-mail: jingshuishengliu88@qq.com

引文格式: 蓝敏杰, 文庆珍, 潘越, 等. 含氟树脂接枝玻璃微珠 (HGB) 的制备与表征[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 193-198.

LAN Min-jie, WEN Qing-zhen, PAN Yue, et al. Preparation and characterization of fluorine resin grafted glass beads (HGB)[J]. Surface technology, 2021, 50(6): 193-198.

to evaluate the modified HGB Grafting effect. The element types and contents of HGB surface are analyzed by EDS test. Infrared spectroscopy testing, scanning electron microscopy and EDS testing, and thermogravimetric analysis all prove that the three types of fluororesin are successfully grafted on the surface of HGB. Scanning electron microscopy proved that the three types of fluororesin are grafted on the surface of HGB with a rough surface, covered with a coating; EDS test proves that the F element detected on the surface of three types of fluororesin grafted HGB compared with the ungrafted HGB, and the F element on the surface of fluorosilicone resin grafted HGB is the highest. The static contact angle of HGB grafted with fluororesin is significantly improved. The static contact angle of HGB grafted on the surface of polyester fluororesin, polyether fluororesin, and fluorosilicone resin is 130.72°, 146.80°, and 152.12° respectively. Therefore, this preparation method successfully grafted three fluorine-containing resins onto the surface of HGB, among them, the highest degree of grafting is 75 %, and the best reaction time is 10 h under normal conditions.

KEY WORDS: fluorine-containing resin; fluorocarbon resin; fluorosilicone resin; hollow glass beads; static contact angle; graft modification

近年来,为了提高长期暴露在外界复杂环境中工业建材的防腐防污性能,自清洁涂层的研究应运而生^[1-2]。自清洁作用主要通过疏水性能表征,而涂层表面微-纳米粗糙结构与低表面能是其具有疏水性的根本原因^[3-4]。APPASAMY 等^[5]以四异丙醇钛(TTIP)和氨为前体,分析了新型氮掺杂 TiO₂/SWCNT 光催化纳米复合材料在建筑物表面清洗污染物的潜力,通过自清洁测试评估涂层发现,涂覆的基材清洁了约 99% 沉积在其表面的污垢。LV 等^[6]通过溶胶-凝胶法和喷涂技术的结合,成功地制造了一种基于聚苯硫醚(PPS)基体的坚固的自清洁防腐超疏水涂料。Kumar 等^[7]制备了端羟基 PDMS 复合 TEOS 基溶胶-凝胶的抗冲蚀自清洁涂层。叶向东等^[8]以聚二甲基硅氧烷(PDMS)和疏水 SiO₂ 为基本原料,制备了可用于建筑墙体防护的自清洁涂层。中空玻璃微珠(HGB)是一种主要成分为碱石灰硅硼酸盐的中空球形材料,具有密度低、稳定性好、导热系数低、耐腐蚀等优点,能够隔热、阻燃、隔音^[9-11],亦可作为制备自清洁涂层的填料。但由于 HGB 为无机非金属材料,与树脂的极性相差较大,两者热力学不相容^[12],并且 HGB 易团聚、分散性差的缺点也限制了其应用。故对 HGB 表面进行改性处理,提高与树脂的相容性,改善在基体中的分散情况,显得尤为重要,同时改性处理后的 HGB 的应用领域也得到了拓展^[13-18]。

表面接枝是表面改性 HGB 的常用办法之一,通常是在 HGB 表面预先接枝上可参与聚合反应的基团,或引发作用的基团,或能使聚合反应终止的基团,然后加入单体和引发剂进行聚合反应^[19]。An 等^[20]通过两步简单合成法将单层氨基接枝到中空玻璃微球表面,为水处理剂的固液分离和印染废水的资源再生提供了新的方法。王鹏^[21]等将 HGB 依次经 NaOH 溶液、硅烷偶联剂 KH550、多异氰酸酯、胺类环氧固化剂处理,成功在其表面接枝环氧树脂,并以其为填料,制得性能优异的固体浮力材料。HGB 的缺点限制了其应用,而含氟树脂具有优异的耐候性、疏水性和低

表面能^[22-25]。因此,本文分别将三种含氟树脂接枝到 HGB 表面,并进行疏水性测试,制得了最优的氟树脂改性 HGB。

1 试验

1.1 试验原料

试验原材料为:中空玻璃微珠(K1型,平均粒径为 65 μm);硅烷偶联剂 γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550),分析纯;六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体,工业级;JF-2X型FEVE含氟树脂,工业级;301M型FEVE含氟树脂,工业级;PF-500型氟硅树脂,工业级;无水乙醇,分析纯;氢氧化钠,分析纯;乙酸乙酯,分析纯。

1.2 HGB 表面接枝含氟树脂试样的制备

第一步: HGB 预处理,对 K1 型 HGB 进行浮选(水料比 15 : 1),抽滤除水,放入 100 °C 鼓风干燥箱 12 h,备用。

第二步: 往装有磁力搅拌的三口烧瓶中加入 10 g 预处理 HGB 和 300 mL 浓度为 0.3 mol/L 的氢氧化钠溶液,在 80 °C 下回流搅拌 1.5 h。反应结束后,抽滤,用水淋洗至中性,得到 OH-HGB。

第三步: 在三口烧瓶中将上述 OH-HGB 与 90 g 无水乙醇、10 g 水超声分散 20 min。而后,称取 0.1 g KH550 加入三口烧瓶中,于 80 °C 磁力搅拌 2 h,反应结束后,降温,过滤,并用无水乙醇淋洗,除去未反应的 KH550,在 70 °C 真空烘箱内干燥 2 h,中间换气 1—2 次。最后,通过孔径为 75 μm 的筛子,得 NH₂-HGB。

第四步: 用 100 mL 乙酸乙酯于锥形瓶中浸润上述 NH₂-HGB,得到 NH₂-HGB 分散液,超声分散 20 min。将分散后的 NH₂-HGB 分散液逐步滴入适量六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体和 50 mL 乙酸乙酯中,并用乙酸乙酯清洗锥形瓶多次,在一定温度下

磁力搅拌一定时间。反应结束后, 倒入锥形瓶中待用, 得到 NCO-HGB。

第五步: 分别将适量 JF-2X 型 FEVE、301M 型 FEVE、PF-500 型氟硅树脂与 20 mL 乙酸乙酯加入三口烧瓶中, 将上述待用的 NCO-HGB 逐步滴入三口烧瓶中, 一定温度下磁力搅拌一定时间, 反应结束后过滤, 用乙酸乙酯淋洗, 于 100 °C 鼓风干燥 12 h。而后, 经过孔径为 75 μm 的筛子, 得到成品 F-HGB (分别为 JF2X-HGB、301M-HGB、PF500-HGB)。

1.3 红外光谱表征

选用日本岛津公司生产的 Tracer-100 型红外光谱仪, 通过光谱级溴化钾压片法对不同含氟树脂改性的玻璃微珠进行红外光谱测试, 扫描波数范围为 400~4000 cm^{-1} 。

1.4 SEM 和 EDS 分析

利用德国卡尔蔡司公司生产的 Ultra 55 型扫描电子显微镜 (SEM) 对 HGB、JF2X-HGB、301M-HGB 和 PF500-HGB 的表面形貌进行观察, 试样预先进行喷铂处理。分别对上述四种玻璃微珠进行能谱分析 (EDS) 测试, 分析表面元素种类和含量变化。

1.5 接触角测试

选用承德成惠试验机公司生产的 JGW-360A 型接触角测定仪, 用静滴法测定试样上表面对水的静态接触角, 测试溶液为去离子水, 每次液滴用量约为 3 μL 。

玻璃板预处理: 用脱脂棉球沾无水乙醇擦拭玻璃板表面, 而后用乙酸乙酯擦拭去油污, 烘箱干燥, 待用。

分别称取 0.1 g K1 型 HGB、JF2X-HGB、301M-HGB 和 PF500-HGB, 分散于 10 mL 无水乙醇中制得分散液, 静置后取上层悬浮液涂覆于玻璃板表面, 加热烘干。重复多次, 得到表面均匀覆盖玻璃微珠的接触角测量试样。

1.6 热重分析

选用瑞士梅特勒-托普多仪器有限公司生产的 HT/1600 型热重分析仪, 对 HGB、JF2X-HGB、301M-HGB、PF500-HGB 的热失重情况进行分析。称取 5~10 mg 玻璃微珠样品于陶瓷坩埚中, 在 N_2 保护下进行热重测试, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升温范围为 25~700 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果及分析

2.1 不同含氟树脂改性玻璃微珠的 FTIR 分析

对 HGB、JF2X-HGB、301M-HGB、PF500-HGB 分别进行红外光谱测试。由图 1 可看出, 与未表面改性的 HGB 相比, 经含氟树脂表面改性后的三种改性

HGB 均在 2927 cm^{-1} 和 2856 cm^{-1} 附近出现甲基及亚甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰, 同时在 1406 cm^{-1} 附近出现了 C—F 键的红外特征吸收峰。以上红外谱图中的峰位分析说明, HGB 表面成功接枝了 JF2X、301M 和 PF500 三类含氟树脂, 确实得到了目标产物。

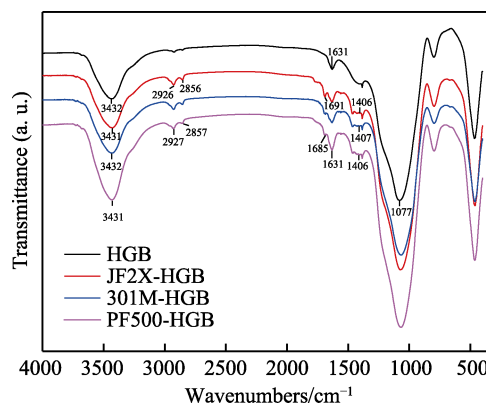


图 1 HGB、JF2X-HGB、301M-HGB、PF500-HGB 的红外光谱图

Fig.1 The FTIRs of HGB, JF2X-HGB, 301M-HGB, and PF500-HGB

2.2 不同含氟树脂改性玻璃微珠的 SEM 和 EDS 分析

对 HGB、JF2X-HGB、301M-HGB、PF500-HGB 分别进行 SEM 和 EDS 测试。图 2 可明显看出, 未改性的 HGB 表面光滑, 经含氟树脂改性的三类 HGB 表面都覆盖了厚厚的一层包覆物, 这直观形象地证明 HGB 表面成功接枝了含氟树脂。由 EDS 测试结果 (图 3) 可知, 经过三类含氟树脂改性的 HGB 表面均出现了 F 元素, 同时 C 含量也大幅度增加, 考虑到原料含氟树脂主要是由三氟氯乙烯和乙烯基酯共聚而成, 可进一步说明 HGB 表面已成功接枝了含氟树脂。通过比较 JF2X-HGB、301M-HGB 和 PF500-HGB 表面的 F 元素, 发现 PF500-HGB 的 F 含量最高, 说明在三种类型中, PF500 型氟硅树脂在 HGB 表面接枝效果更佳。

2.3 不同含氟树脂改性玻璃微珠的热重分析

对 HGB、JF2X-HGB、301M-HGB、PF500-HGB 分别进行热重分析, 所得结果如图 4 所示。可以看出, HGB 及 JF2X-HGB、301M-HGB、PF500-HGB 三种改性玻璃微珠均有热失重, 且改性后的 HGB 相比 HGB 的失重率有所增加, 说明玻璃微珠表面可热分解的有机物含量相比于改性前有所增加。HGB 的失重率为 0.62%, 且在较低的温度就开始失重, 这是由于吸附于 HGB 表面的水受热蒸发所引起的。JF2X-HGB、301M-HGB、PF500-HGB 均在 270 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始出现明显的失重台阶, 这可能是由于 HGB 表面接枝的含氟树脂分解失重引起的。301M-HGB 在

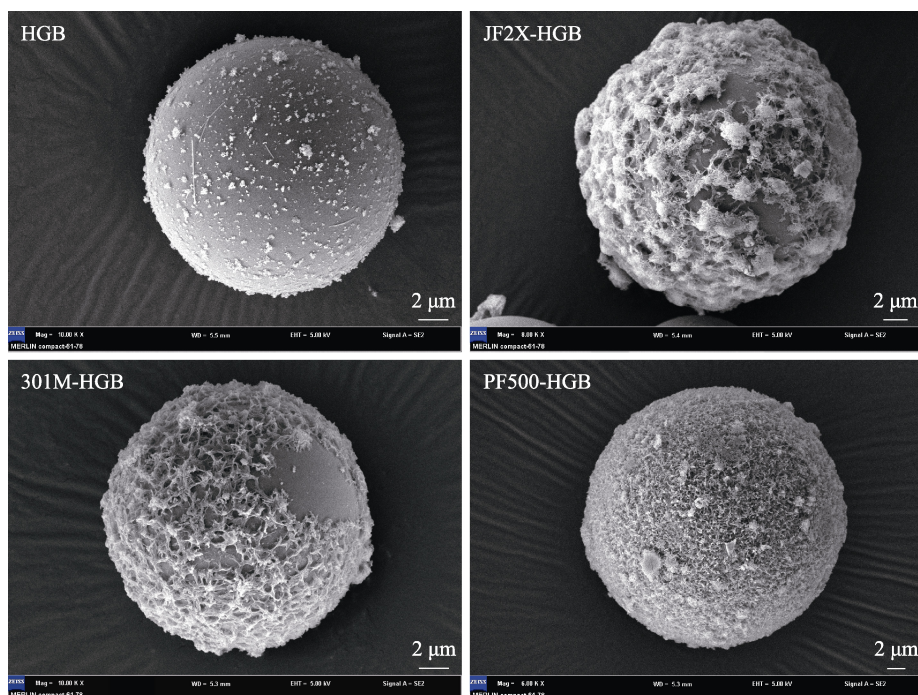


图2 HGB、JF2X-HGB、301M-HGB、PF500-HGB 的表面形貌
Fig.2 The SEM images of HGB, JF2X-HGB, 301M-HGB, and PF500-HGB

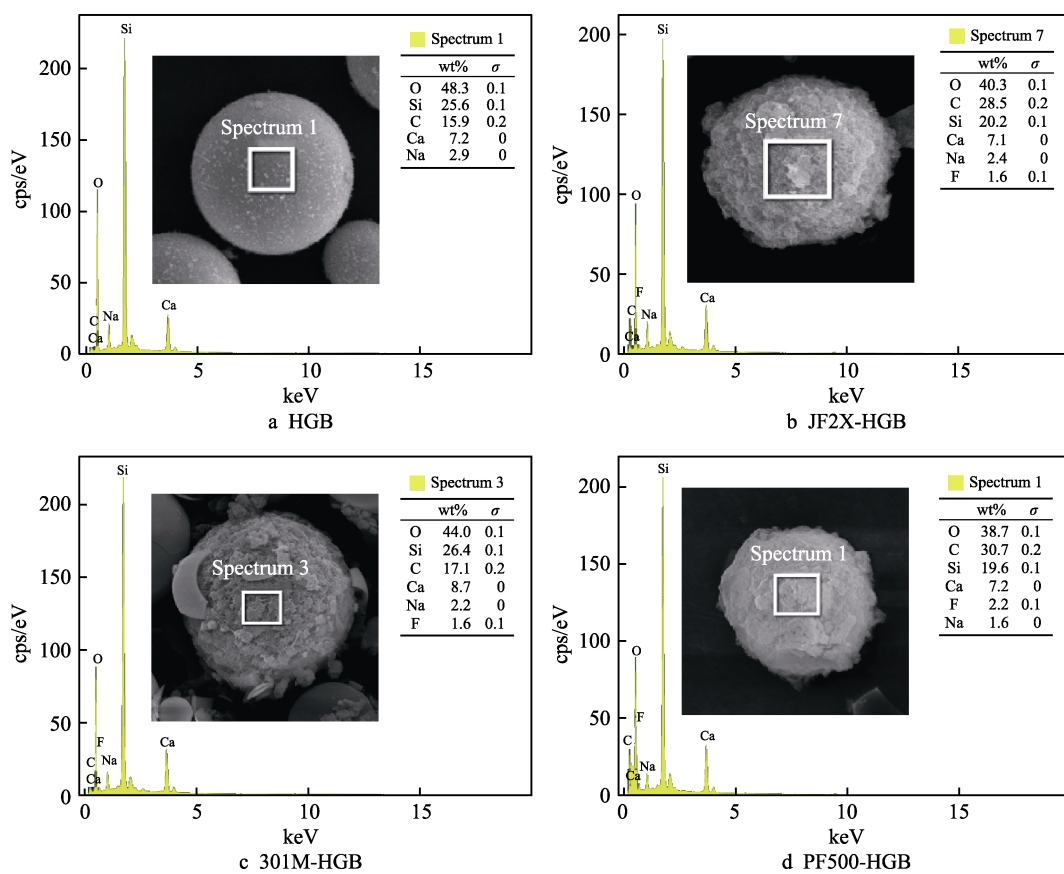


图3 HGB、JF2X-HGB、301M-HGB、PF500-HGB 的EDS分析
Fig.3 The EDS analysis of HGB, JF2X-HGB, 301M-HGB, and PF500-HGB

460 °C左右热分解基本结束, JF2X-HGB 和 PF500-HGB 在 540 °C左右热分解基本结束, 这与原料的热稳定

性数据相匹配。最终, JF2X-HGB、301M-HGB、PF500-HGB 的热失重率分别为 8.26%、4.86%、7.19%。

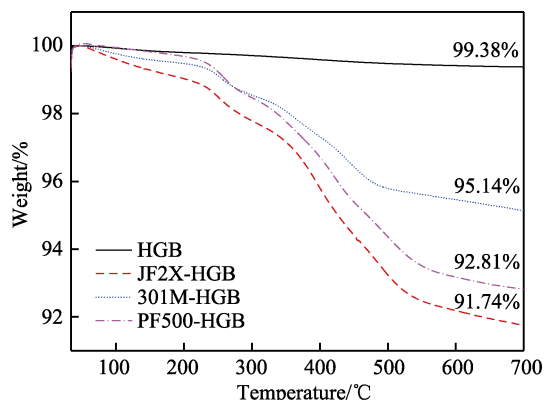


图 4 HGB、JF2X-HGB、301M-HGB、PF500-HGB 的热重曲线
Fig.4 The TG curves of HGB, JF2X-HGB, 301M-HGB, and PF500-HGB

2.4 不同含氟树脂改性玻璃微珠的表面静态接触角

图 5 为四种涂层样品的表面接触角。由图 5 可看出，由于 HGB 主要由碱石灰硼硅酸盐组成，极性较大，与纯水的静态接触角为 16.68° ，亲水性极强，极易被水润湿。当用含氟树脂处理玻璃微珠表面后，JF2X-HGB、301M-HGB 和 PM500-HGB 的静态接触角分别为 130.72° 、 146.80° 、 152.12° 。表面均由亲水性转变为疏水性，且 PM500-HGB 为强疏水性，说明大部分 HGB 表面都已接上了强疏水、低表面能的含氟树脂，其中 PM500 型氟硅树脂的疏水性最佳。

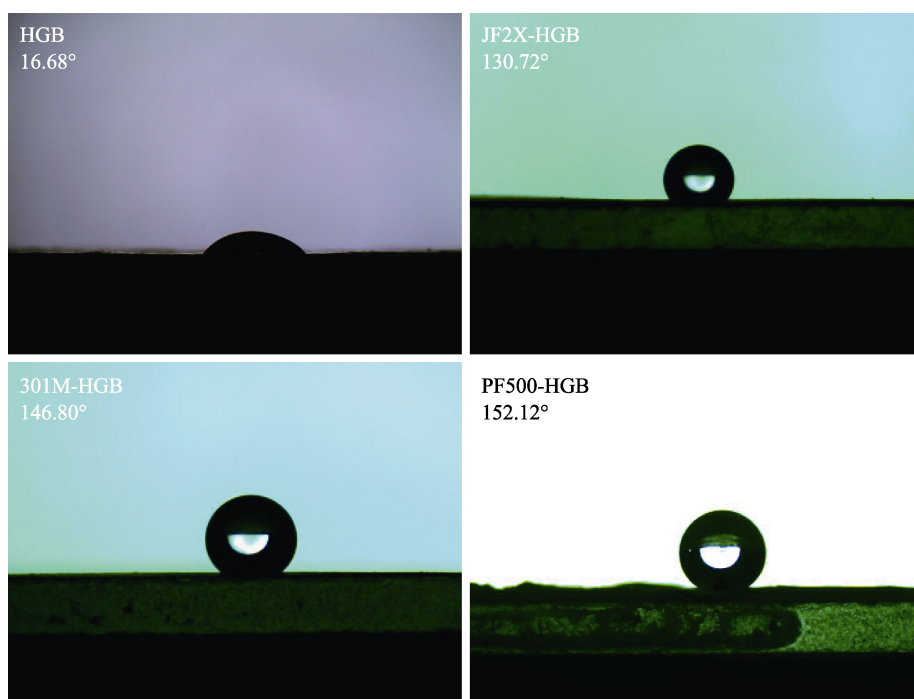


图 5 HGB、JF2X-HGB、301M-HGB、PF500-HGB 的表面接触角
Fig.5 The contact angle pictures of HGB, JF2X-HGB, 301M-HGB, and PF500-HGB

2.5 接枝反应温度和时间对 PF500-HGB 表面静态接触角的影响

以 PF500 氟硅树脂接枝 HGB 为例，将制备 HGB-NCO（见 1.2 第四步）的反应温度分别设定为 25、50、75、90 $^\circ\text{C}$ ，每隔 2 h 取出少量上层悬浮液制备玻璃试板 PF500-HGB 涂层，进行接触角测试，研究接枝反应温度和时间对 PF500-HGB 涂层的影响，优化反应条件，结果如图 6 所示。从图 6 可以看出，在不同改性温度下，随着反应时间增加，PF500-HGB 的接触角均逐步增加，且最终均趋于稳定。8 h 之前，在反应温度为 75 $^\circ\text{C}$ 下制备的 PF500-HGB 的接触角最大，25 $^\circ\text{C}$ 下次之，50 $^\circ\text{C}$ 下最小。90 $^\circ\text{C}$ 下，玻璃微珠在 8 h 趋于稳定，说明反应温度越高，PF500-HGB 接触角达到最大值的时间

越短，这是一 NCO 基团与 PF500 的反应速率随反应温度提高而增大的宏观体现。8 h 之后，75 $^\circ\text{C}$ 下玻璃微珠接触角增速增大，并在 10 h 趋于稳定，接触角数值最大。25 $^\circ\text{C}$ 和 50 $^\circ\text{C}$ 下，玻璃微珠接触角增速较缓，且都在 10 h 达到最大。75 $^\circ\text{C}$ 反应温度下，接枝 PF500 反应 10 h，PF500-HGB 接触角达到最大值，为 152.12° ，说明此时接枝含氟树脂的玻璃微珠数量最多。而在 25、50、90 $^\circ\text{C}$ 反应温度下，接触角最大值分别为 149° 、 147° 、 144° 。说明过高或过低的温度均不利于 HGB 改性。这可能是因为 NCO-HGB 表面存在未脱水缩合的 Si—OH，这部分的一 OH 在低温时反应活性较低，在高温作用下与—NCO 反应，从而减少了 PF500 的接枝数量，降低了 PF500-HGB 的接触角。因此，PF500-HGB 的接枝含氟树脂较佳的反应温度为 75 $^\circ\text{C}$ ，反应时间为 10 h。

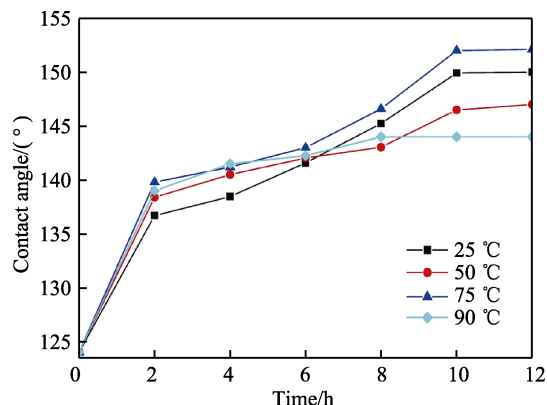


图 6 不同改性温度与时间下 PF500-HGB 的表面接触角
Fig.6 The PF500-HGB contact angle under different modified temperatures and time

3 结论

1) 分别用聚醚型氟碳树脂、聚酯型氟碳树脂、氟硅树脂接枝 HGB, FTIR、SEM、EDS、TGA 和接触角测试结果表明, 三种含氟树脂均成功接枝在 HGB 表面。

2) 研究了反应温度和反应时间对含氟树脂改性 HGB 的静态接触角的影响, 发现含氟树脂在常温和高温下接枝 HGB 表面, 均能提高 HGB 的静态接触角, 但温度过高或过低均不利于提高接枝程度。当反应温度为 75 °C, 反应时间为 10 h 时, PF500-HGB 的接触角达到最佳。

3) 三种含氟树脂中, PF500 氟硅树脂改性 HGB 后的接触角最大。

参考文献:

- [1] 蔡东宝. 自清洁涂层制备工艺的研究与应用[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
CAI Dong-bao. Research and application of self-cleaning coating preparation process[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.
- [2] 朱蓉. 超疏水自清洁涂层的制备及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
ZHU Rong. Fabrication and properties of superhydrophobic self-cleaning coatings[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [3] ZHANG Jun-ping, YU Bo, GAO Zi-qian, et al. Durable, transparent, and hot liquid repelling superamphiphobic coatings from polysiloxanemodified multiwalled carbon nanotubes[J]. Langmuir, 2017, 33(2): 510-518.
- [4] FENG L, LI S, LI Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. Advanced materials, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [5] APPASAMY J S, KURNIA J C. Synthesis and evaluation of novel TiO₂-based self-cleaning coating layer for buildings[J]. IOP conference series: earth and environmental science, 2019, 268(1): 012049.
- [6] LV Chong-jiang, WANG Huai-yuan, LIU Zhan-jian, et al. A sturdy self-cleaning and anticorrosion superhydrophobic coating assembled by amino silicon oil modifying potassium titanate whisker-silica particles[J]. Applied surface science, 2018, 435: 903-913.
- [7] KUMAR D, WU X, FU Q, et al. Hydrophobic sol-gel coatings based on polydimethylsiloxane for self-cleaning applications[J]. Material & Design, 2015, 86: 855-862.
- [8] 叶向东, 蔡东宝, 侯俊文, 等. 超疏水、自清洁涂层对建筑墙体的防护[J]. 复合材料学报, 2018, 35(12): 3271-3279.
YE Xiang-dong, CAI Dong-bao, HOU Jun-wen, et al. Superhydrophobic and self-cleaning for building wall protection[J]. Acta material composite sinica, 2018, 35(12): 3271-3279.
- [9] 陈金伟. 高性能空心玻璃微珠表面活化探究[J]. 中国战略新兴产业, 2018(44): 179.
CHEN Jin-wei. Exploration of surface activation of high-performance hollow glass microspheres[J]. China strategic emerging industries, 2018(44): 179.
- [10] WANG Li-ning, FARHAD A, IMAN H, et al. Ultra-light-weight engineered cementitious composite using waste recycled hollow glass microspheres[J]. Journal of cleaner production, 2019 (249): 119331.
- [11] PATANKAR S N, KRANOV Y A. Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability[J]. Materials science and engineering A, 2010, 527(6): 1316-1366.
- [12] MOHAMMED I, ARIFUL R, SOUMEN P. Effect of low concentration hollow glass microspheres on mechanical and thermomechanical properties of epoxy composites[J]. Polymer composites, 2019, 40(9): 3493-3499.
- [13] 刘方涛, 刘欢, 尹伟涛, 等. 环氧树脂基复合轻质高强泡沫材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(8): 1-4.
LIU Fang-tao, LIU Huan, YIN Wei-tao, et al. Research progress of light-weight epoxy-based syntactic foam [J]. New chemical materials, 2019, 47(8): 1-4.
- [14] HUANG T, MA C G, DAI P B, et al. Improvement in dielectric constant of carbon black/epoxy composites with separated structure by surface-modified hollow glass beads with reduced graphene oxide[J]. Composites science and technology, 2019, 176: 46-53.
- [15] JIAO Chuan-mei, WANG Hong-zhi, CHEN Xi-lei. An efficient flame-retardant and smoke-suppressant agent by coated hollow glass microspheres with ammonium molybdophosphate for thermoplastic polyurethane[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2019, 137(5): 1579-1589.

(下转第 205 页)