

# IPN 型含氟聚硅氧烷/PP 疏水材料的制备及性能

金 竹<sup>1,2</sup>, 邹守顺<sup>3</sup>, 周昌林<sup>1,2</sup>, 汪 磊<sup>1,2\*</sup>

(1. 三峡大学 无机非金属材料与能源转换材料湖北省重点实验室, 材料与化工学院, 湖北 宜昌 443002; 2. 湖北三峡实验室, 湖北 宜昌 443007; 3. 湖北君邦新材料科技有限公司, 湖北 宜昌 443700)

**摘要:** 以 1,3,5-三甲基-1,3,5(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷 ( $D_3F$ )、八甲基环四硅氧烷 ( $D_4$ )、四甲基四乙硅氧烷 ( $D_4Vi$ ) 为功能单体, 在碱胶催化下制备了乙烯基封端含氟聚硅氧烷 (FSI), 再以注塑级聚丙烯 (PP) 为基体树脂, 以全氟己基乙烯 (TE-6) 为二次疏水改性剂, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 为交联剂、马来酸酐接枝 PP (MAH-g-PP) 为增容剂, 高温熔融聚合形成互穿网络结构 (IPN) FSI/PP 复合疏水材料。采用 FTIR 对复合材料结构进行了表征; 利用拉力试验机、接触角测量仪、SEM、AFM 和 TG-DSC 对复合材料的综合性能及表面形貌进行了测试。结果表明, 当  $D_4Vi$  用量为 FSI 总质量的 0.05%, TE-6 添加量为 FSI/PP 总质量的 5%, MAH-g-PP 用量为 FSI/PP 总质量的 6%, TMPTA 添加量为 FSI/PP 总质量的 3% 时, 改性后 FSI/PP 疏水接触角达到  $138.3^\circ$ , 疏油接触角达到  $46.1^\circ$ , 相比于纯 PP 分别提高 55.56%、157.54%。

**关键词:** 互穿网络; 含氟聚硅氧烷; 聚丙烯; 熔融聚合; 疏水性; 功能材料

中图分类号: TQ324; TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 04-0712-07

## Preparation and properties of interpenetrating network fluoropolysiloxane/polypropylene hydrophobic materials

JIN Zhu<sup>1,2</sup>, ZOU Shoushun<sup>3</sup>, ZHOU Changlin<sup>1,2</sup>, WANG Lei<sup>1,2\*</sup>

(1. Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Crystalline and Energy Conversion Materials, College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China; 2. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443007, Hubei, China; 3. Hubei Junbang New Material Technology Co., Ltd., Yichang 443700, Hubei, China)

**Abstract:** Vinyl-terminated fluoropolysiloxane (FSI) was prepared from 1,3,5-trimethyl-1,3,5 (3,3,3-trifluoroethyl) cyclotrisiloxane ( $D_3F$ ), octamethylcyclotetrasiloxane ( $D_4$ ) and tetramethyltetra vinyl cyclotetrasiloxane ( $D_4Vi$ ) in the presence of alkali glue. A series of interpenetrating network (IPN) FSI/PP composite hydrophobic materials were formed by high temperature melt polymerization using plastic grade polypropylene (PP), perfluorohexylethylene (TE-6), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) and maleic anhydride grafted PP (MAH-g-PP) as matrix resin, secondary hydrophobic modifier, crosslinking agent and compatibilizer, respectively. The structure of the composites was characterized by FTIR. The comprehensive properties and surface morphology of the composites were tested by tensile testing machine, contact angle measuring instrument, SEM, AFM and TG-DSC. The results showed that when  $D_4Vi$  dosage was 0.05% of the total FSI mass, TE-6 dosage was 5% of the total FSI/PP mass, MAH-g-PP dosage was 6% of the total FSI/PP mass, and TMPTA dosage was 3% of the total FSI/PP mass, the hydrophobic contact angle of FSI/PP reached  $138.3^\circ$  and oleophobic contact angle reached  $46.1^\circ$ , 55.56% and 157.54% higher than those of pure PP, respectively.

**Key words:** interpenetrating network; fluoropolysiloxane; polypropylene; melt polymerization; hydrophobic property; functional materials

疏水材料由于其在自清洁、防水、防污、减阻、油水分离等领域具有广阔的应用前景而备受关注。

其中, 以有机聚合物为基体的疏水材料是当前研究与应用重点之一<sup>[1-3]</sup>。特别是以具有价格低廉、环境

收稿日期: 2021-10-10; 定用日期: 2021-12-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211025

基金项目: 磷资源开发利用教育部工程研究中心开放基金 (LKF201906); 湖北省 111 引智计划 (2018-19-1)

作者简介: 金 竹 (1995—), 女, 硕士生, E-mail: 18772847259@163.com。联系人: 汪 磊 (1991—), 男, 讲师, lei.wang@ctgu.edu.cn。

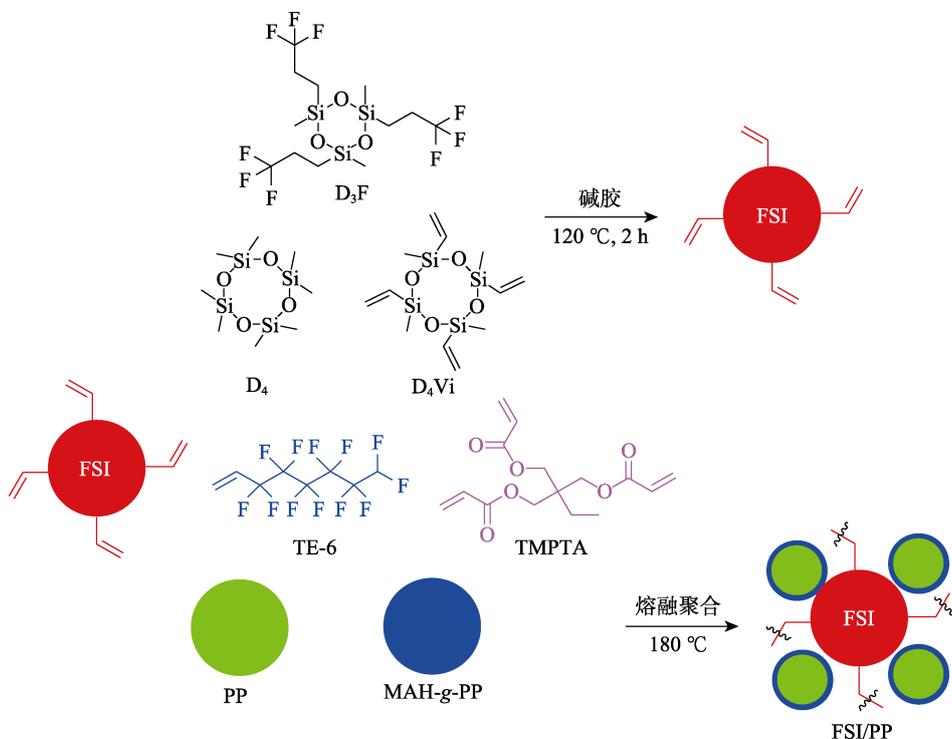
友好、优异的机械性能和加工性能、良好的电性能和化学稳定性等特性的聚丙烯(PP)为原料开发疏水型PP,具有重大的理论意义与应用价值<sup>[4-6]</sup>。

PP疏水改性的主要途径包括构筑微米-纳米级粗糙结构表面和利用具有低表面能的疏水改性剂改性<sup>[1,7-8]</sup>。前者主要通过模板法、相分离法、等离子体刻蚀法、化学气相沉积法等方式在PP表面构筑粗糙结构,使材料表面呈现出典型的Cassie形态,实现超疏水改性<sup>[7-8]</sup>。然而,该系列方法制备的疏水型PP在长时间使用过程中,由于外力影响使其表面结构发生不可逆机械破坏,导致疏水性能降低<sup>[9-10]</sup>。因此,利用具有低表面能的疏水改性剂对PP进行疏水改性成为制备疏水PP材料的重要发展趋势。

共混改性是引入低表面能改性剂的主要方法之一。含氟聚硅氧烷兼具有机氟与有机硅的双重特性,可赋予改性基材优异的疏水、防污、耐候、抗高温等综合特性,已成为制备疏水材料的热门研究领域<sup>[11-13]</sup>。HE等<sup>[13]</sup>以氟化石墨(GF)与聚二甲基硅氧烷(PDMS)为协同疏水改性剂,制备了疏水角为148°、滑动角为6°的高疏水型PP薄膜。费望春<sup>[14]</sup>以碳酸钙等无机填料、有机改性硅氧烷类等疏水助剂与PP熔融共混,制备高疏水改性PP工程塑料,片材疏水角达到108°。然而,上述物理共混

方式由于PP与氟硅类疏水改性剂的极性差异导致两者相容性较差;同时氟、硅等元素具有较强的电负性,易发生迁移渗出,限制了氟硅改性PP的实际应用<sup>[15]</sup>。

相比于物理共混,互穿聚合物网络(IPN)可使两种及以上相容性差异较大或具有完全不同功能的聚合物实现稳定结合<sup>[16-18]</sup>。WONG等<sup>[18]</sup>利用聚甲基丙烯酸甲酯接枝聚氨酯制得胶状悬浮液和氟修饰的SiO<sub>2</sub>纳米粒子,制备了疏水角为161.6°、滑动角为10.8°的IPN型可喷涂超疏水耐用材料IPN-F-SiO<sub>2</sub>。因此,通过IPN方式可制备高性能聚合物复合材料。本研究采用含氟聚硅氧烷(FSI)对PP进行改性,并通过高温熔融聚合方式制备IPN型FSI/PP复合疏水材料,制备路线如下所示。本文选用1,3,5-三甲基-1,3,5-(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷(D<sub>3</sub>F)、八甲基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>)、四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>Vi)为功能单体,在碱胶催化下制备乙烯基封端含氟聚硅氧烷FSI,再以PP为基体树脂,以全氟己基乙烯(TE-6)为二次疏水改性剂,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)为交联剂、马来酸酐接枝PP(MAH-g-PP)为增容剂,高温熔融聚合形成IPN型FSI/PP复合疏水材料,以期实现其在电子、特殊流体输送、家电等领域的防水减阻应用。



## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

D<sub>3</sub>F、D<sub>4</sub>、D<sub>4</sub>Vi、TMPTA、过氧化二异丙苯

(DCP)、抗氧剂1010、四甲基氢氧化铵(TMAOH),分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;TE-6,分析纯,四川上氟科技有限公司;MAH-g-PP、PP,注塑级,中国石化上海石油化工股份有限公司。

LXT 型固含量检测仪, 深圳莱希特仪器设备有限公司; YIKE-So1 型接触角测量仪, 河北承德易科试验仪器厂; ALPHA II 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker AXS 公司; ZG-0.1L 型密炼机, 东莞市正工机电设备科技有限公司; CREE-6014H-20 型热压成型机, 东莞市世鑫自动化设备有限公司; JY-L-200 型微电脑拉力试验机, 东莞市精域环境设备有限公司; JSM-7500F 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; STA 449 F5 型同步热分析仪, 德国 Netzsch 公司; Innova 型原子力显微镜 (AFM), 美国 Bruker 公司。

## 1.2 方法

### 1.2.1 碱胶的制备

碱胶的制备参考文献[19]方法。

### 1.2.2 含氟聚硅氧烷的合成

以样品 3 中的 FSI 制备为例。将 50 °C 干燥 4 h 后的  $D_4$  (13.45 g, 0.05 mol)、 $D_4Vi$  (0.018 g, 0.049 mmol)、 $D_3F$  (23.40 g, 0.05 mol)、碱胶 (0.658 g) 加入到与真空系统相连的 250 mL 三口烧瓶中, 升温至 120 °C 反应 2 h 至反应体系完全透明, 升温至 150 °C 维持 0.5 h, 升温至 175 °C 减压分解碱胶, 抽真空除去未反应单体及 TMAOH 等低沸物至固含量检测仪测定产物固体质量减重 < 2%, 制得无色透明胶状物 35.51 g, 即为 FSI, 产率 96.3%。 $D_4Vi$  占 FSI 总质量的 0.05%。

### 1.2.3 IPN 型 FSI/PP 复合疏水材料的制备

以样品 17 为例, 将 8 g FSI、5 g TE-6、77.936 g PP、3 g TMPTA、6 g MAH-g-PP、0.04 g DCP、0.024 g 抗氧化剂 1010 混合搅拌均匀后, 加入至混炼机中, 初始混炼温度设为 100 °C, 混炼时间 10 min; 升高温度为 180 °C, 继续混炼 20 min。混炼完成后, 将物料剪碎, 放入模具, 将模具放入温度设为 180 °C 的热压成型机里, 进行热压成型, 得到 IPN 型 FSI/PP 复合疏水材料。TE-6 占 FSI/PP 质量的 5%, TMPTA 占 FSI/PP 质量的 3%, MAH-g-PP 占 FSI/PP 质量的 6%, DCP 用量为 FSI 质量的 0.5%, 抗氧化剂 1010 用量为 FSI 质量的 0.3%。

## 1.3 测试与表征

固含量检测: 加热时间 30 min, 加热温度 180 °C。接触角测试: 在样品表面滴加 5  $\mu$ L 水滴和 5  $\mu$ L 植物油, 记录接触角并拟合计算接触角, 每个样品裁剪 3 个试样, 分别测量后取平均值。红外测试: 波数范围: 4000~400  $cm^{-1}$ , 分辨率为 4  $cm^{-1}$ , 扫描次数 32 次。拉伸测试: 在室温下以 30 mm/min 的拉伸速度和 200 kg 的称重传感器测试。SEM 测试: 加速电压 5 kV, 分辨率 1 nm。热性能测试: 升温速率为 10 °C/min, 气氛为  $N_2$ , 测试温度为 25~600 °C。

AFM 测试: 扫描速度 0.996 Hz, 长宽比 1.00, 扫描角 0°。擦拭实验: 将番茄酱、芥末酱等滴加到塑料片材表面, 静置 1 h 后, 用洁净棉布擦拭。笔记擦拭实验: 以油性笔为例, 在塑料片材表面划网格线, 待油墨完全干燥后, 用洁净棉布擦拭。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

图 1 为 FSI (样品 3 中 FSI)、PP、FSI/PP (样品 17) 的 FTIR 谱图。FSI 在谱图 2922、2852、1375、1269、1207、1065、793  $cm^{-1}$  处出现  $-CH_2-$ 、 $-CH_3$ 、 $-Si-CH_3$ 、 $C-F$ 、 $Si-O-Si$  等基团的特征吸收峰。在 FSI、PP、FSI/PP 的 FTIR 谱图中均出现 2800~3000 和 1350~1460  $cm^{-1}$  处的特征峰, 分别归属于  $-CH_2-$ 、 $-CH_3$  的伸缩振动和弯曲振动, 1016~1065  $cm^{-1}$  处为  $C-O-C$  和  $Si-O-Si$  重叠的伸缩振动峰, 表明氟与硅等特征改性剂已成功引入至 PP 材料中<sup>[19-20]</sup>。FSI 和 FSI/PP 的 FTIR 谱图对比可知, 1269  $cm^{-1}$  处为  $-Si-Me$  的变形振动吸收峰, 1207  $cm^{-1}$  处为  $C-F$  的伸缩振动峰, 793  $cm^{-1}$  处为  $-Si-Me$  的伸缩振动峰, 上述实验结果均表明, FSI/PP 复合材料已成功制备<sup>[21]</sup>。

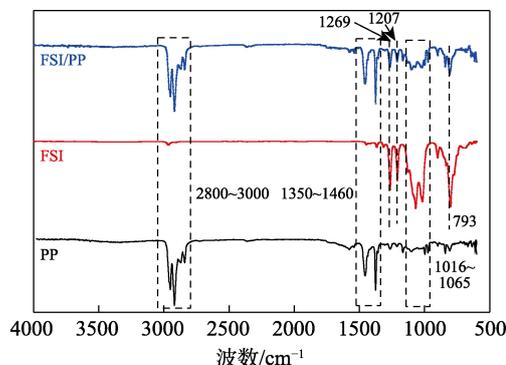


图 1 FSI、PP 和 FSI/PP 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of FSI, PP and FSI/PP

### 2.2 FSI/PP 的配方优化

#### 2.2.1 $D_4Vi$ 用量对 FSI/PP 性能的影响

表 1 为  $D_4Vi$  用量对 FSI/PP 力学性能的影响规律; 图 2 为  $D_4Vi$  用量对 FSI/PP 疏水疏油性能的影响规律。表 1 表明, 随着  $D_4Vi$  用量的增加, FSI/PP 复合材料的拉伸强度呈先增加后减小趋势, 断裂伸长率表现出逐渐减小的趋势。在  $D_4Vi$  用量为 0.05% (以 FSI 总质量为基准, 下同) 时, 复合材料的拉伸强度达到 26.69 MPa。该现象产生的原因是, 相比于  $D_4$  和  $D_3F$ ,  $D_4Vi$  开环难度较大<sup>[22]</sup>, 随着  $D_4Vi$  添加量增大, 聚合程度下降, 导致复合材料拉伸强度降低; 同时, 由于 FSI 与 PP 的极性差异导致两者塑

化成型后产生一定程度的相分离情况, 所以随着 D<sub>4</sub>Vi 添加量的增大, 复合材料的断裂伸长率不断降低。图 2 证实, 熔融共混后, 在 D<sub>4</sub>Vi 含量为 0.05% 时, 复合材料的疏水疏油性能达到最优, 此时疏水接触角 (WCA) 为 102.2°、疏油接触角 (SA) 为 37.4°。因此, D<sub>4</sub>Vi 的最佳用量为 0.05%。

表 1 D<sub>4</sub>Vi 用量对 FSI/PP 机械性能的影响

Table 1 Effect of D<sub>4</sub>Vi dosage on mechanical properties of FSI/PP

样品标号	D <sub>4</sub> Vi 用量/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PP	0	19.31	88.69
1	0.01	25.24	19.35
2	0.03	25.70	14.98
3	0.05	26.69	13.93
4	0.06	24.99	13.73
5	0.08	22.56	13.02

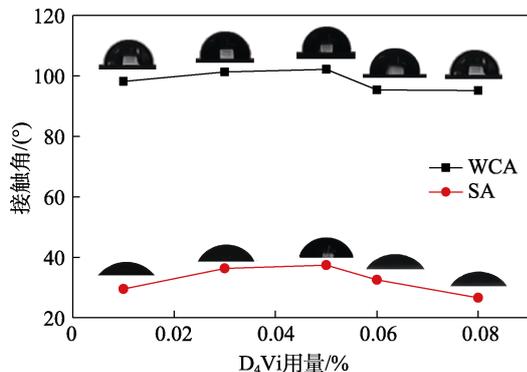


图 2 D<sub>4</sub>Vi 用量对 FSI/PP 疏水疏油性能的影响

Fig. 2 Effect of D<sub>4</sub>Vi dosage on hydrophobic and oleophobic properties of FSI/PP

### 2.2.2 TE-6 添加量对 FSI/PP 性能的影响

表 2 为 TE-6 用量对 FSI/PP 力学性能的影响规律; 图 3 为 TE-6 用量对 FSI/PP 疏水疏油性能的影响规律。

表 2 TE-6 用量对 FSI/PP 机械性能的影响

Table 2 Effect of TE-6 dosage on mechanical properties of FSI/PP

样品标号	TE-6 用量/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
6	0	28.33	23.65
7	3	27.57	15.97
3	5	26.69	13.93
8	7	23.98	12.87
9	9	21.73	11.08

表 2 说明, 随着 TE-6 添加量的增大, FSI/PP 复合材料的拉伸强度与断裂伸长率均呈现降低的趋势。该现象产生的原因是, TE-6 与 FSI 在 PP 表面发生聚合后, FSI 与 PP 之间的极性差异也随之增大,

导致塑化成型后相分离程度愈发显著, 直接影响复合材料的机械性能。图 3 表明, 随着 TE-6 添加量增大, FSI/PP 疏油接触角明显增大, 均高于 30°, WCA 也呈现大体增大趋势。在 TE-6 添加量为 5% (以 FSI/PP 质量为基准, 下同) 时, WCA 达到最大值 102.2°, 继续增大 TE-6 用量, 疏水疏油性能改善并不明显。同时, 商品化 TE-6 的价格过于昂贵, 考虑实际应用性能, 故 TE-6 的最佳用量确定为 5%。

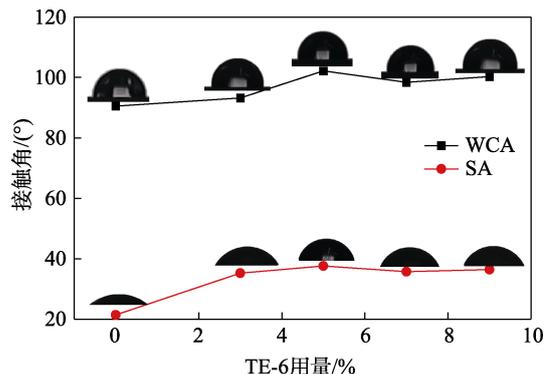


图 3 TE-6 用量对 FSI/PP 疏水疏油性能的影响

Fig. 3 Effect of TE-6 dosage on hydrophobic and oleophobic properties of FSI/PP

### 2.2.3 MAH-g-PP 添加量对 FSI/PP 性能的影响

对复合材料进行增容改性是提升其综合性能的有效途径<sup>[23]</sup>。表 3 为 MAH-g-PP 用量对 FSI/PP 力学性能的影响规律; 图 4 为 MAH-g-PP 用量对 FSI/PP 疏水疏油性能的影响规律。由表 3 可以看出, 随着 MAH-g-PP 添加量增加, FSI/PP 材料的拉伸强度与断裂伸长率均呈现先增加后降低的趋势, 在 MAH-g-PP 添加量为 6% (以 FSI/PP 质量为基准, 下同) 时达到极大值, 此时拉伸强度为 29.62 MPa, 断裂伸长率为 49.01%。然而, 当 MAH-g-PP 添加量超过 6% 时, 由于增容剂的亲水性结构导致 FSI 与 PP 的相容性显著降低, 进而导致其力学性能降低。图 4 中, 亲水性 MAH-g-PP 用量超过 6% 时, FSI/PP 疏水性能显著降低。因此, MAH-g-PP 添加量为 6% 较为合适, 此时 FSI/PP 的 WCA 为 123.4°、SA 为 38.2°。

表 3 MAH-g-PP 添加量对 FSI/PP 机械性能的影响

Table 3 Effect of MAH-g-PP dosage on mechanical properties of FSI/PP

样品标号	MAH-g-PP 添加量/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
3	0	26.69	13.93
10	3	28.85	34.14
11	5	29.17	40.72
12	6	29.62	49.01
13	8	27.33	34.77
14	9	24.14	28.64

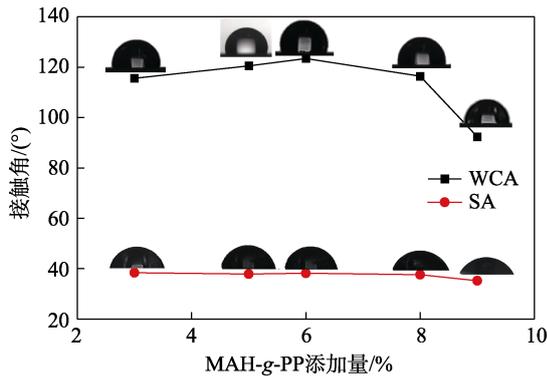


图 4 MAH-g-PP 添加量对 FSI/PP 疏水疏油性能的影响  
Fig. 4 Effect of MAH-g-PP dosage on hydrophobic and oleophobic properties of FSI/PP

2.2.4 交联剂 TMPTA 用量对 FSI/PP 性能的影响

适当的交联可有效提高共混工程塑料的综合性能<sup>[24]</sup>。表 4 为 TMPTA 添加量对 FSI/PP 力学性能的影响规律；图 5 为 TMPTA 添加量对 FSI/PP 疏水疏油性能的影响规律。

表 4 TMPTA 添加量对 FSI/PP 机械性能的影响  
Table 4 Effect of TMPTA dosage on mechanical properties of FSI/PP

样品标号	TMPTA 用量/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
12	0	29.62	49.01
15	1	29.85	43.60
16	2	31.63	41.70
17	3	33.72	38.42
18	4	32.30	35.62

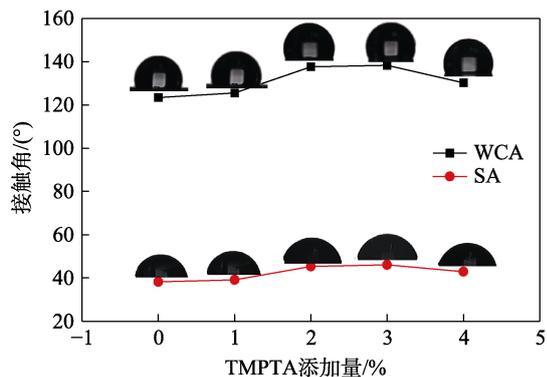


图 5 TMPTA 添加量对 FSI/PP 疏水疏油性能的影响  
Fig. 5 Effect of TMPTA dosage on hydrophobic and oleophobic properties of FSI/PP

由表 4 可看出,随着 TMPTA 用量的增加,FSI/PP 拉伸强度呈先增加后减小趋势,断裂伸长率呈减小趋势,在 TMPTA 用量为 3% (以 FSI/PP 质量为基准,下同)时,拉伸强度达到最大值 (33.72 MPa)。然而,交联结构的引入使 FSI 极性不断增大,FSI 与 PP 间相容性降低,导致其断裂伸长率逐渐减小。从图 5 可看出,适当的交联可有效提升 FSI/PP 的疏

水疏油性能,样品 17 的 WCA 达到 138.3°,SA 达到 46.1°。相比于纯 PP,分别提高了 55.56%、157.54%。综合上述分析结果可知,TMPTA 的最优用量为 3%。

2.3 形貌分析

采用 SEM 对每项单因素调控最优样品的表面形貌进行分析,结果见图 6。由图 6a 可知,纯 PP 的表面较为平整光滑,图 6b、c 和 d 分别表示样品 3、样品 12 和样品 17 的 SEM 图,经 TMPTA 改性后,样品 17 表面呈现出较多的沟壑和凸起<sup>[1,7-8]</sup>。FSI 改性可有效引入有机硅和有机氟等低表面能功能元素,有效降低复合材料的表面能;同时共混熔融聚合改性工艺构筑了具有 IPN 结构的复合材料,赋予其表面一定的粗糙度,两者协同作用提升了 FSI/PP 疏水材料的疏水性能。

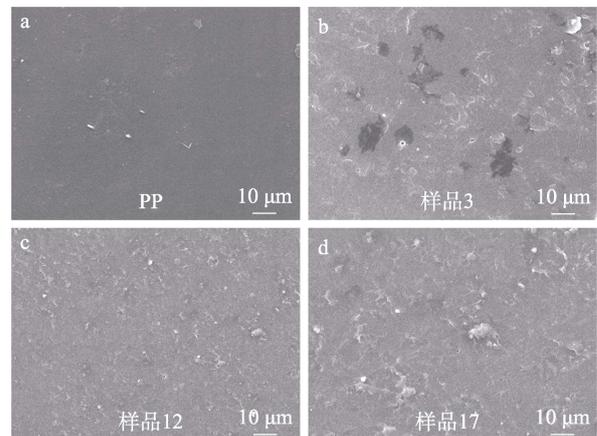


图 6 PP (a)、样品 3 (b)、样品 12 (c) 和样品 17 (d) 的 SEM 图  
Fig. 6 SEM images of PP (a), sample 3 (b), sample 12 (c) and sample 17 (d)

通过 AFM 对复合前后 PP 片材的表面形貌进行分析,结果见图 7。由图 7a 可看出,未改性 PP 表面非常均匀。随着 FSI 的加入,由于两者极性差异,导致相分离比较严重 (图 7b)。如图 7c、d 所示,加入增容剂和交联剂后,样品 12 和样品 17 的相畴不再是样品 3 中颗粒状分布的形式,而是形成双相连续的微观结构,相畴尺寸明显变小,无明显的相界面分区,复合材料的相分离情况得到缓解,表面趋于均匀,证实复合材料之间并不是简单的物理共混,而是形成 IPN 结构。其对应的三维 AFM 图 (图 7e~h) 进一步证实了该结论。

2.4 TG-DSC 分析

图 8a 展示了 PP 改性前后 TG 曲线变化趋势。发现复合材料 FSI/PP 的热稳定性相比于纯 PP 明显提升,热分解温度由 375 °C 提升至 410 °C (样品 17),说明复合材料具有良好的热稳定性。图 8b 为

PP 改性前后 DSC 曲线变化趋势, 样品 17 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 仅有 1 个, FSI 与 PP 接近分子级混

合, 极大提升了两者相容性, 进一步证明 FSI/PP 复合材料形成了分子间相互缠绕的 IPN 结构<sup>[25]</sup>。

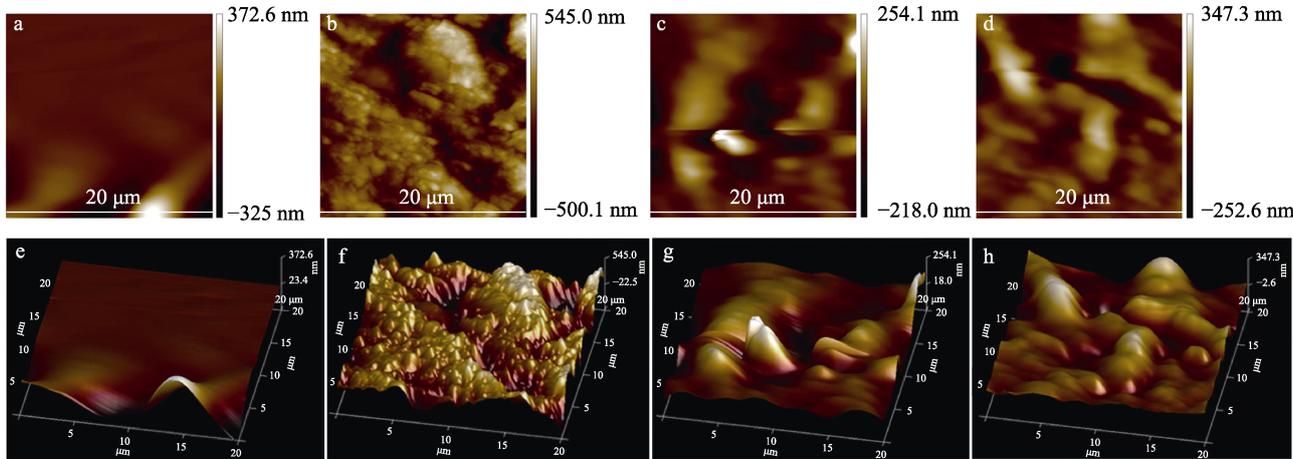


图 7 PP、样品 3、样品 12 和样品 17 的二维 (a~d) 和对应三维 (e~h) AFM 图

Fig. 7 Two dimensional (a~d) and corresponding three dimensional (e~h) AFM images of PP, sample 3, sample 12, and sample 17

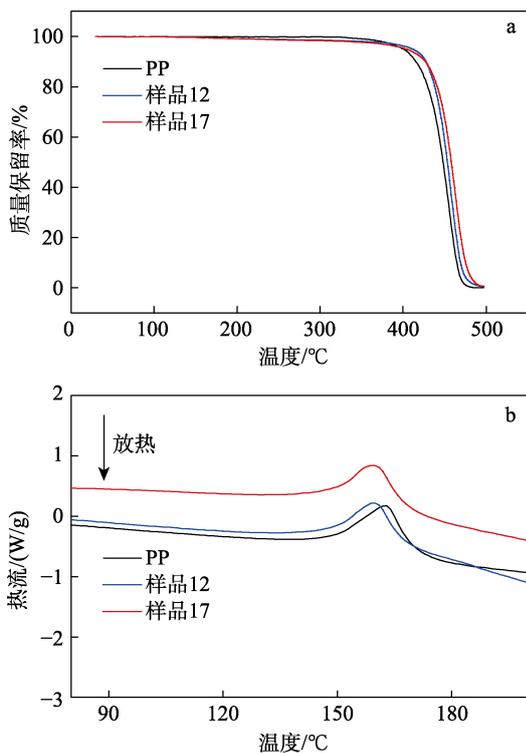


图 8 PP、样品 12 和样品 17 的 TG 曲线 (a) 和 DSC 曲线 (b)

Fig. 8 TG (a) and DSC (b) curves of PP, sample 12, and sample 17

### 2.5 FSI/PP 复合材料疏水疏油性能

表 5 与图 9 展示了 FSI/PP (样品 17) 与纯 PP 在不同介质中的擦拭性能。可以看出, 纯 PP 在常规食品酱中可有效擦除, 在水性笔中可基本擦除, 然而在油性笔涂写后无法有效擦除。FSI/PP 复合疏水材料在上述介质中都能够有效擦除, 进一步证实复

合材料具有优异的疏介质性能。

表 5 塑料片材在不同介质中的擦拭性能

Table 5 Wiping performance of plastic sheets in different media

材质	WCA/(°)	SA/(°)	番茄酱	芥末酱	水性笔	油性笔
PP	88.9	17.9	O	O	X	XX
FSI/PP	138.3	46.1	O	O	O	O

注: O 可以擦掉; X 基本擦除; XX 无法擦除。

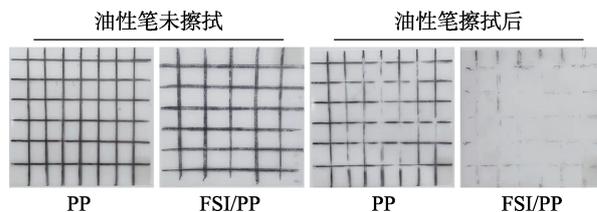


图 9 PP 与 FSI/PP 复合疏水材料的擦拭照片

Fig. 9 Wiping images of PP and FSI/PP composite hydrophobic materials

### 3 结论

(1) 采用碱性催化剂碱胶催化  $D_3F$ 、 $D_4Vi$ 、 $D_4$  等开环聚合合成系列乙烯基封端 FSI, 并以其为低表面能改性剂对 PP 工程塑料进行疏水改性。

(2) 研究了  $D_4Vi$ 、MAH-g-PP 及 TMPTA 添加量对 FSI/PP 综合性能的影响, 当  $D_4Vi$  封端剂用量为 FSI 总质量的 0.05%, MAH-g-PP 用量为 FSI/PP 总质量的 6%, TMPTA 添加量为 FSI/PP 总质量的 3% 时, FSI/PP 疏水接触角达到  $138.3^\circ$ , 疏油接触角达到  $46.1^\circ$ , 相比于纯 PP 分别提高 55.56%、157.54%。

(3) 通过 SEM、AFM 和 TG-DSC 对 FSI/PP 复

合材料的表面形貌和综合性能进行了表征, 结果表明, 复合材料综合性能显著提升的内在原因在于 FSI/PP 互穿网络结构的形成。

(4) IPN 型 FSI/PP 复合疏水材料有望拓展常规 PP 工程塑料在电子、特殊流体输送、家电等领域防水减阻的应用。

#### 参考文献:

- [1] WANG D, SUN Q, HOKKANEN M J, *et al.* Design of robust superhydrophobic surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810): 55-59.
- [2] XUAN T T, HUANG J J, LIU H, *et al.* Super-hydrophobic cesium lead halide perovskite quantum dot-polymer composites with high stability and luminescent efficiency for wide color gamut white light-emitting diodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(3): 1042-1047.
- [3] ANJUM A S, SUN K C, ALI M, *et al.* Fabrication of coral-reef structured nano silica for self-cleaning and super-hydrophobic textile applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 125859.
- [4] DALHAT M A. Water resistance and characteristics of asphalt surfaces treated with micronized-recycled-polypropylene waste: Super-hydrophobicity[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 285: 122870.
- [5] SHAO Y S, HAN M G, WANG Y Q, *et al.* Superhydrophobic polypropylene membrane with fabricated antifouling interface for vacuum membrane distillation treating high concentration sodium/magnesium saline water[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 579: 240-252.
- [6] ZHANG C Y, CHEN W, CHEN J R, *et al.* Thermally stable polypropylene superhydrophobic surface due to the formation of a surface crystalline layer of microsized particles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(37): 23075-23081.
- [7] CRICK C R, PARKIN I P. Preparation and characterisation of superhydrophobic surfaces[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(12): 3568-3588.
- [8] NAKAJIMA A, HASHIMOTO K, WATANABE T. Recent studies on super-hydrophobic films[J]. *Molecular Materials and Functional Polymers*, 2001, 132: 31-41.
- [9] YANG H W (杨昊炜). Preparation and properties of polysiloxane superhydrophobic surface[D]. Shanghai: Fudan University (复旦大学), 2011.
- [10] YANG J K (杨敬葵), ZHANG K Z (张凯舟), SHAO H J (邵会菊). Research progress on preparation of super-hydrophobic polypropylene[J]. *Plastics (塑料)*, 2014, 43(6): 24-26.
- [11] AKAN A P, CHAU J, SIRKAR K K. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture and recovery by pure activated methyldiethanolamine in crossflow membrane contactors having coated hollow fibers[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 244: 116427.
- [12] DING Z K, LIU Z, XIAO C F. Excellent performance of novel superhydrophobic composite hollow membrane in the vacuum membrane distillation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 268: 118603.
- [13] HE H M, GAO L, YANG X J, *et al.* Studies on the superhydrophobic properties of polypropylene/polydimethylsiloxane/graphite fluoride composites[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2013, 156: 158-163.
- [14] FEI W C (费望春). High hydrophobic modified PP material and its preparation method, dishwasher: CN201510437696.9[P]. 2015-10-14.
- [15] SUN D, WANG W, YU D. Preparation of fluorine-free water repellent finishing via thiol-ene click reaction on cotton fabrics[J]. *Materials Letters*, 2016, 185: 514-518.
- [16] SPERLING L H, MISHRA V. The current status of interpenetrating polymer networks[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1996, 7(4): 197-208.
- [17] LEI Z W, ZHENG P T, NIU L Y, *et al.* Ultralight, robustly compressible and super-hydrophobic biomass-decorated carbonaceous melamine sponge for oil/water separation with high oil retention[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 489: 922-929.
- [18] WONG W S Y, STACHURSKI Z H, NISBET D R, *et al.* Ultra-durable and transparent self-cleaning surfaces by large-scale self-assembly of hierarchical interpenetrated polymer networks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(21): 13615-13623.
- [19] WANG Y M, CAO R W, WANG M H, *et al.* Design and synthesis of phenyl silicone rubber with functional epoxy groups through anionic copolymerization and subsequent epoxidation[J]. *Polymer*, 2020, 186: 122077.
- [20] DING G M, JIAO W C, CHEN L Y, *et al.* A self-sensing, superhydrophobic, heterogeneous graphene network with controllable adhesion behavior[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(35): 16992-17000.
- [21] ZHANG L, ZHOU Q Q, ZHANG Q P, *et al.* New washing-free printing binder based on fluorosilicone-modified polyacrylate for polyester fabric printing with a disperse dye[J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22(2): 396-404.
- [22] ZHANG G D (张国栋), WU J R (邬继荣), BIAN G F (边高峰), *et al.* Synthesis and properties of vinyl-terminated liquid fluorosilicone elastomer[J]. *Journal of Hangzhou Normal University (Natural Science Edition) (杭州师范大学学报: 自然科学版)*, 2008, 7(6): 445-448.
- [23] ZHOU H J (周红军), ZHU Y Q (朱永钱), LIANG H H (梁淮海). Preparation and properties of PP/PP-g-GMA/EP blends[J]. *Modern Plastics Processing and Applications (现代塑料加工应用)*, 2013, 25(3): 9-12.
- [24] ZHANG B, WANG H Y, ZHU S Y, *et al.* Effect of crosslinking agent on the properties of low-temperature curing PES/PTFE anticorrosive coating[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(22): 48740.
- [25] WU D M (吴冬梅), ZHANG Q Q (张勤勤), YANG D Y (杨冬亚), *et al.* Preparation and properties of interpenetrating polymer networks from PU/BA-HEMA[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2009, 28(9): 1609-1612.