

# 精细化工<sup>®</sup>

## FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

### 知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

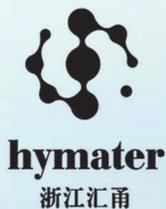
### 报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



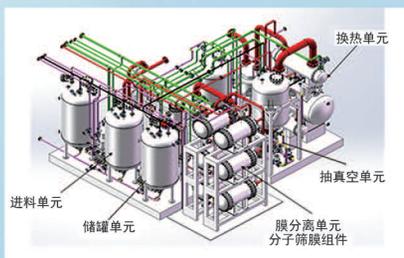
扫描二维码关注我们

## 《精细化工<sup>®</sup>》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜

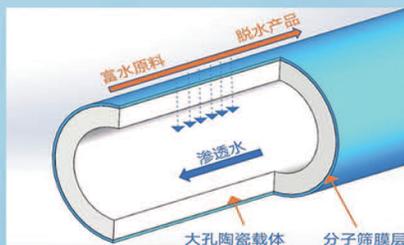


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：[www.hymater.com](http://www.hymater.com)

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

# 基于正交实验法优化制备疏水聚丙烯及性能

朱盛莲<sup>1,2</sup>, 冷超群<sup>3</sup>, 陈然<sup>1,2</sup>, 周昌林<sup>1,2</sup>, 汪磊<sup>1,2\*</sup>

(1. 三峡大学材料与化工学院, 无机非金属材料与能源转换材料湖北省重点实验室, 湖北宜昌 443002;  
2. 湖北三峡实验室, 湖北宜昌 443007; 3. 湖北宜化新材料科技有限公司, 湖北宜昌 443200)

**摘要:** 以 1,3,5-三甲基-1,3,5-(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)为原料, 开环聚合得到乙烯基封端聚硅氧烷(FSI); 随后, 通过自由基聚合方式将全氟己基乙烯(TE-6)接枝到FSI上, 合成了含氟聚硅氧烷(FSI-F)。采用NMR、GPC、FTIR表征了FSI-F的结构与相对分子质量。以FSI-F为疏水改性材料、注塑级聚丙烯(PP)为基材、正十六烷基三甲氧基硅烷(Dynasylan 9116)为相容性改性剂, 通过熔融共混制得了FSI-F/PP复合材料。采用正交实验法优化了FSI-F质量分数、TE-6与D<sub>4</sub>Vi物质的量比、Dynasylan 9116质量分数对FSI-F/PP复合材料的疏水、疏油、力学性能的影响; 通过SEM、AFM和TG-DSC揭示了FSI-F/PP复合材料形貌与热学性能与其综合性能的内在联系。结果表明, 当n(D<sub>4</sub>Vi): n(TE-6)=1:2、FSI-F质量分数为6%、Dynasylan 9116质量分数为2%时, FSI-F/PP复合材料的疏水角、疏油角、拉伸强度和断裂伸长率分别为130.4°、52.8°、37.56 MPa、1125.67%, 有望应用于自清洁、管道减阻等领域。

**关键词:** 正交实验; 含氟聚硅氧烷; 聚丙烯; 疏水性; 相容性; 功能材料

中图分类号: TQ324 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 03-0588-09

## Preparation and properties of hydrophobic polypropylene through orthogonal experiment

ZHU Shenglian<sup>1,2</sup>, LENG Chaoqun<sup>3</sup>, CHEN Ran<sup>1,2</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 Yihua New Material Technology Co., Ltd., Yichang 443200, Hubei, China)

**Abstract:** Vinyl terminated polysiloxane (FSI) was prepared by ring opening polymerization of 1,3,5-trimethyl-1,3,5-(trifluoropropyl) cyclotrisiloxane (D<sub>3</sub>F), octamethylcyclotetrasiloxane (D<sub>4</sub>), and tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxane (D<sub>4</sub>Vi), onto which (perfluorohexanyl)ethylene (TE-6) was grafted via free radical polymerization to obtain fluorinated polysiloxane (FSI-F). The structure and relative molecular mass of FSI-F were characterized by NMR, GPC, and FTIR. FSI-F/polypropylene (PP) composite was then synthesized by melt blending using FSI-F as hydrophobic modification material, injection molding grade PP as base material, and *n*-hexadecyltrimethoxysilane (Dynasylan 9116) as compatibility modifier. The effects of FSI-F mass fraction, mole ratio of TE-6 to D<sub>4</sub>Vi, and mass fraction of Dynasylan 9116 on the hydrophobic, oleophobic and mechanical properties of FSI-F/PP composite were optimized by orthogonal experiments, while the intrinsic relationship between morphology, thermal properties of FSI-F/PP composites and their comprehensive performances was evaluated by SEM, AFM, and TG-DSC. The results showed that the composite, prepared under conditions of *n*(D<sub>4</sub>Vi) : *n*(TE-6) = 1 : 2, mass fraction of FSI-F 6%, and mass fraction of Dynasylan 9116 2%, exhibited hydrophobic angle, oleophobic angle, tensile strength, and elongation at break of 130.4°, 52.8°, 37.56 MPa, and 1125.67%, respectively, which showed promising application in fields such as self-cleaning and pipeline drag reduction.

收稿日期: 2023-03-20; 定用日期: 2023-06-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230218

基金项目: 湖北省技术创新专项(重大专项)(2020BED029); 湖北省111引智计划项目(2018-19-1)

作者简介: 朱盛莲(1998—),女,硕士生, E-mail: 879869719@qq.com. 联系人: 汪磊(1991—),男,讲师, E-mail: lei.wang@ctgu.edu.cn.

**Key words:** orthogonal experiment; fluoropolysiloxane; polypropylene; hydrophobicity; compatibility; functional materials

受荷叶、蝉翅等生物特性的启发, 具有特殊润湿性的新型功能材料受到材料、生物、物理、化学和机械等诸多领域的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。因其疏水的表面润湿特性, 在自清洁、流体减阻、油水分离、防水防冰等方面展现出巨大的应用前景<sup>[3-6]</sup>。一般而言, 材料表面微纳粗糙结构和低表面能是决定其疏水性能的关键因素<sup>[7]</sup>。目前, 疏水材料的制备工艺主要包括两类: (1) 在构造微纳粗糙结构的基础上, 降低材料的表面能; (2) 开发低表面能改性剂, 再构造微纳粗糙结构<sup>[8]</sup>。然而, 微纳粗糙结构在外力作用下易发生摩擦损伤, 导致机械耐久性差, 限制了疏水材料的实际应用<sup>[9]</sup>。因此, 开发低表面能基底材料是实现材料疏水特性的潜在途径。

聚丙烯 (PP) 具有耐化学性、耐热性、电绝缘性、高强度机械性能和良好的高耐磨加工性能等优点, 在医疗、汽车、工程、纺织、食品、医药等诸多领域得到广泛应用。PP 的表面能为 29~31 N/m, 疏水角为 90°左右, 具有一定的疏水性<sup>[9]</sup>。然而, 其疏水性仍无法满足自清洁、减阻等方面的应用需求。现阶段提高 PP 疏水性的改性方法, 主要包括熔融共混法、涂覆法和表面处理法<sup>[10]</sup>。其中, 熔融共混法工艺流程简单、生产周期短、污染小、成本低, 是规模化和连续生产的有效途径<sup>[10-11]</sup>。费望春<sup>[12]</sup>以碳酸钙等无机填料与 PP 熔融共混, 制备高疏水改性 PP 工程塑料, 疏水角达到 108°。但其疏水性仍然不理想, 同时无机填料的引入劣化了基材的机械性能。相比于无机疏水填料, 含氟聚硅氧烷的 Si—O 键结构具有明显的极性、内聚能密度低、表面张力小等特点, 赋予了材料优良的柔软性、耐热性、耐油性、耐气候等性能; 同时, F 元素极低的表面能可显著降低材料的表面润湿性<sup>[13]</sup>。因此, 含氟聚硅氧烷综合了有机硅与有机氟的优点, 成为当前开发低表面能改性材料的研究热点。本课题组前期通过熔融聚合方式制备一类含氟聚硅氧烷, 并将其应用于 PP 疏水改性, 疏水角达到 138.3°<sup>[14]</sup>。然而, 全氟己基乙烯存在发生不可控自聚的趋势, 低表面能的含氟聚合物易迁移至 PP 表面, 导致耐久性差。通过自由基聚合接枝含氟类双键功能单体可实现含氟聚硅氧烷可控制备, 限制其分子迁移, 赋予 PP 优异的疏水性能。然而, 极性含氟聚硅氧烷与非极性 PP 之间的相容性问题, 影响了复合材料的综合性能<sup>[15]</sup>。长链烷基硅烷偶联剂兼具极性和非极性的结构特征, 可有效改善极性相差较大复合材料间的相容性<sup>[16]</sup>。

本文首先以 1,3,5-三甲基-1,3,5-(三氟丙基)环三

硅氧烷 ( $D_3F$ )、八甲基环四硅氧烷 ( $D_4$ )、四甲基四乙烯基环四硅氧烷 ( $D_4Vi$ ) 为原料, 开环聚合得到乙烯基封端聚硅氧烷(FSI), 随后通过自由基聚合方式将全氟己基乙烯 (TE-6) 接枝于 FSI, 合成了含氟聚硅氧烷 (FSI-F)。以 FSI-F 为疏水改性材料、PP 为基材、正十六烷基三甲氧基硅烷 (Dynasylan 9116) 为相容性改性剂, 通过高温混炼、热压成型等工艺, 制备了 FSI-F/PP 复合材料。采用正交实验法优化 FSI-F 质量分数、 $D_4Vi$  与 TE-6 物质的量比、Dynasylan 9116 质量分数等工艺条件对 FSI-F/PP 复合材料疏水角、疏油角、拉伸强度和断裂伸长率等性能的影响, 以期疏水工程塑料的开发提供新思路 and 有益借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1,3,5-三甲基-1,3,5-(三氟丙基)环三硅氧烷 ( $D_3F$ )、八甲基环四硅氧烷 ( $D_4$ )、四甲基四乙烯基环四硅氧烷 ( $D_4Vi$ )、四甲基氢氧化铵 (TMAOH)、偶氮二异丁腈 (AIBN)、丙酮, 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 全氟己基乙烯 (TE-6), 分析纯, 四川上氟科技有限公司; 正十六烷基三甲氧基硅烷 (Dynasylan 9116), 分析纯, 广州瑞狮生物科技有限公司; 聚丙烯 (PP), 注塑级, 中国石化上海石油化工股份有限公司。

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; AVANCE NEO 500 MHz 型核磁共振波谱仪, 德国 Bruker AXS 公司; PL-GPC50 型凝胶色谱仪, 美国 Agilent 公司; QL-720D 型固含量检测仪, 厦门莱斯特科学仪器有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 催化剂 (碱胶) 的合成

碱胶的合成参照文献<sup>[14]</sup>所提供的方法。 $D_4$  (50 g, 0.17 mol) 和 TMAOH (1 g, 0.01 mol) 按质量比 50 : 1 加入到 250 mL 三口烧瓶中, 在 -0.05 MPa 下升温至 80 °C 反应 1 h 后, 提高真空度至 -0.1 MPa 左右,

当反应体系变为透明液体时得到碱胶。

### 1.2.2 乙烯基封端聚硅氧烷 (FSI) 的合成

FSI 的合成参照文献<sup>[14]</sup>所提供的方法。将  $D_4$  (13.45 g, 0.05 mol)、 $D_4Vi$  (0.05 g, 0.13 mmol)、 $D_3F$  (23.40 g, 0.05 mol)、碱胶 (0.658 g, 质量分数 1.75%) 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, 随后在 175 °C、-0.1 MPa 下分解碱胶, 真空泵抽提除去三甲胺等低沸物至反应物固含量检测仪测定产物固体质量减重 < 2%, 制得 35.51 g 无色透明胶状物即为 FSI, 产率 96.31%。

### 1.2.3 含氟聚硅氧烷 (FSI-F) 的合成

在带有搅拌、冷凝、真空系统的 250 mL 三口烧瓶中依次加入 FSI (100 g, 0.11 mmol)、TE-6 (0.27 g, 0.08 mmol)、AIBN (4.1 mg, 0.002 mmol)、丙酮 (30 mL), 升温至 75 °C, 转速为 350 r/min, 红外跟踪至 1718  $cm^{-1}$  处  $-CH=CH_2$  的伸缩振动峰消失, 即判断反应结束, 随后减压蒸馏脱除溶剂, 得到 100.23 g 无色透明胶状物即为 FSI-F, 产率 99.96%。

### 1.2.4 FSI-F/PP 复合材料的制备

将 PP (92 g)、FSI-F (6 g)、Dynasytan 9116 (2 g) 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, 制备 FSI-F/PP 复合材料。

### 1.2.5 正交实验设计

采用  $L_{25}(5)^3$  正交表进行实验, 实验选取  $n(D_4Vi) : n(TE-6)$ 、FSI-F 质量分数、Dynasytan 9116 质量分数为考察指标, 分别用 A、B、C 表示 (表 1),  $n(D_4Vi) : n(TE-6)$ 、FSI-F 质量分数等水平的选择参照本课题组前期的单因素实验基础<sup>[14]</sup>, Dynasytan 9116 质量分数水平的选取基于该材料的成本, 选择 FSI-F/PP 疏水材料的疏水角、疏油角、拉伸强度、断裂伸长率作为实验结果的评定指标。

表 1 正交实验水平因素

Table 1 Factors and factor levels of orthogonal experiment

水平	A $n(D_4Vi) : n(TE-6)$	B FSI-F 质量分数%	C Dynasytan 9116 质量分数/%
1	4 : 1	0	1
2	2 : 1	2	2
3	1 : 1	4	3
4	1 : 2	6	4
5	1 : 4	8	5

### 1.3 结构表征与性能测试

接触角测试: 在 FSI-F/PP 复合材料表面的不同位置分别滴加 5  $\mu L$  水和 5  $\mu L$  正十六烷, 采用接触

角测量仪记录并拟合计算得到复合材料的疏水角和疏油角, 每个试样裁剪 3 个试样, 分别测量后取平均值。FTIR 测试: 采用 KBr 压片法测定样品特征基团, 波数范围: 4000~600  $cm^{-1}$ , 分辨率为 4  $cm^{-1}$ , 扫描次数 32 次。拉伸测试: 采用拉力试验机测试复合材料的力学性能, 在室温环境下以 30 mm/min 的拉伸速度和 200 kg 的称重传感器匀速拉至复合材料断裂。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 25~500 °C。AFM 测试: 扫描频率 0.996 Hz, 长宽比 1.00, 扫描角 0°。GPC 测试: 柱温 40 °C, 淋洗剂为四氢呋喃, 流速 1 mL/min, 用线性聚苯乙烯标样对色谱柱进行校正。NMR 测试: 溶剂为氘代氯仿 ( $CDCl_3$ )。耐久性测试: 以 360 目砂纸对样品进行耐久性测试, 砂纸背面通过双面胶固定于测试台上, 样品至于砂纸面上方, 样品尺寸为 15 cm×15 cm。样品上方负重 200 g 砝码, 以 1 cm/s 的速度径直移动样品 10 cm, 随后反向移动 10 cm, 以此作为一个磨损周期。完成一个磨损周期后, 评估磨损面的疏水疏油性能变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交实验结果

正交实验结果见表 2。各因素对 FSI-F/PP 复合材料的疏水角、疏油角、拉伸强度和断裂伸长率的影响见图 1。由表 2 可知, 以疏水角为评价指标时, 3 种影响作用的大小顺序为  $B > A > C$ , 结合图 1a 确定最佳参数为  $A_4B_5C_2$  (记为样品 a), 因素 B 呈现极显著性; 以疏油角为评价指标时, 3 种影响作用的大小顺序为  $B > A > C$ , 结合图 1b 确定最佳参数为  $A_1B_4C_1$  (记为样品 b), 因素 B 呈现极显著性; 以拉伸强度为评价指标时, 3 种影响作用的大小顺序为  $B > C > A$ , 结合图 1c 确定最佳参数为  $A_1B_2C_3$  (记为样品 c), 因素 B 呈现极显著性; 以断裂伸长率为评价指标时, 3 种影响作用的大小顺序为  $B > C > A$ , 结合图 1d 确定最佳参数为  $A_5B_5C_4$  (记为样品 d), 因素 B 呈现极显著性。以疏水角和断裂伸长率为主要考核指标, 疏油角和拉伸强度为次要指标, 综合正交实验和平衡结果, 结合图 1 确定最佳条件为  $A_4B_4C_2$  (记为样品 e), 即  $n(D_4Vi) : n(TE-6) = 1 : 2$ 、FSI-F 质量分数为 6%、Dynasytan 9116 质量分数为 2%。样品 e 的疏水角达到 130.4°, 疏油角达到 52.8°, 拉伸强度为 37.56 MPa, 断裂伸长率达到 1125.67%, 相比于纯 PP 分别提高 47.68%、164.00%、95.02%、1169.22%。

### 2.2 核磁分析

采用核磁共振波谱仪对样品 e 中 FSI-F 的氢谱和氟谱进行表征, 结果见图 2、3。

表2 正交实验结果  
Table 2 Results of orthogonal experiment

因素	A	B	C	疏水角/(°)	疏油角/(°)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
未改性 PP	—	—	—	88.3	20.0	19.26	88.69
实验 1	1	1	1	76.2	17.9	35.02	868.47
实验 2	1	2	2	128.4	43.8	45.00	1029.25
实验 3	1	3	3	126.6	46.7	45.58	1153.08
实验 4	1	4	4	127.6	52.8	33.37	1083.10
实验 5	1	5	5	125.0	43.7	39.90	1119.21
实验 6	2	1	2	76.8	18.2	35.11	883.41
实验 7	2	2	3	119.7	32.9	40.28	983.82
实验 8	2	3	4	120.3	37.3	36.40	1125.67
实验 9	2	4	5	123.7	42.8	40.05	1042.12
实验 10	2	5	1	129.8	51.7	37.22	1102.87
实验 11	3	1	3	77.3	18.2	35.51	899.33
实验 12	3	2	4	122.8	43.4	43.31	1161.72
实验 13	3	3	5	123.8	45.7	38.06	1081.72
实验 14	3	4	1	125.4	49.8	32.88	1034.81
实验 15	3	5	2	124.5	45.1	32.85	1041.66
实验 16	4	1	4	77.7	18.4	35.72	909.51
实验 17	4	2	5	130.1	44.6	36.87	1027.49
实验 18	4	3	1	127.3	43.8	35.05	917.67
实验 19	4	4	2	128.7	48.1	37.25	1032.00
实验 20	4	5	3	126.7	42.7	40.06	1186.78
实验 21	5	1	5	78.1	18.9	35.92	902.29
实验 22	5	2	1	125.5	41.5	37.42	986.23
实验 23	5	3	2	128.6	46.7	38.42	1048.93
实验 24	5	4	3	125.8	44.7	36.76	1142.15
实验 25	5	5	4	126.8	42.5	37.87	1203.88
疏水角/(°)							
$K_1$	116.76	77.22	116.84				
$K_2$	114.06	125.30	117.40				
$K_3$	114.76	125.32	115.22				
$K_4$	118.10	126.24	115.04				
$K_5$	116.96	126.56	116.14				
$R_K$	4.04	49.34	2.36				
疏油角/(°)							
$K_1$	40.98	18.32	40.94				
$K_2$	36.58	41.24	40.38				
$K_3$	40.44	44.04	37.04				
$K_4$	39.52	47.64	38.88				
$K_5$	38.86	45.14	39.14				
$R_K$	4.40	29.32	3.90				
拉伸强度/MPa							
$K_1$	39.78	35.46	35.52				
$K_2$	37.81	40.58	37.72				
$K_3$	36.53	38.70	39.64				
$K_4$	36.99	36.06	37.33				
$K_5$	37.28	37.58	38.16				
$R_K$	3.25	5.12	4.12				
断裂伸长率/%							
$K_1$	1052.62	892.60	982.01				
$K_2$	1027.58	1037.70	1007.05				
$K_3$	1043.85	1065.41	1073.03				
$K_4$	1041.69	1066.84	1096.78				
$K_5$	1056.70	1130.84	1034.57				
$R_K$	29.12	238.24	114.78				

注：“—”表示无数据。

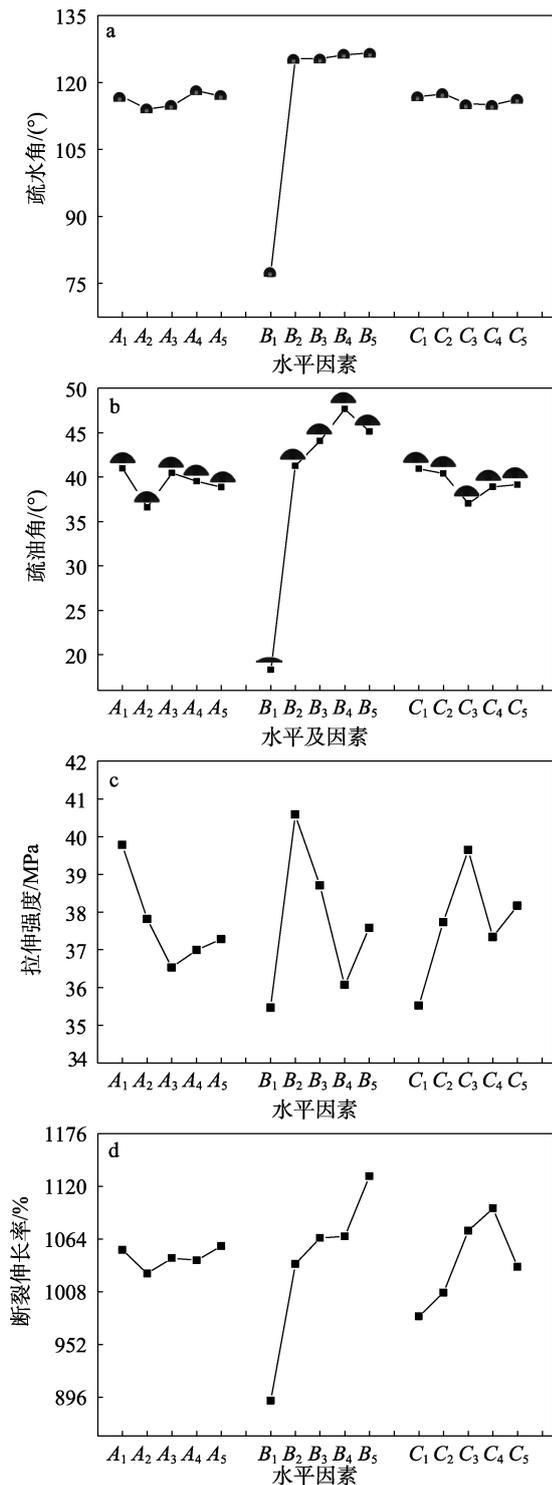


图 1 各水平因素对 FSI-F/PP 的疏水角 (a)、疏油角 (b)、拉伸强度 (c) 和断裂伸长率 (d) 的影响  
Fig. 1 Effects of various factors on water contact angle (a), oil contact angle (b), tensile strength (c), and elongation at break (d) of FSI-F/PP

如图 2 所示,  $\delta$  5.71~5.92 处原 FSI 中  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  上 H 的特征峰消失,  $\delta$  0.63~0.67、1.17、1.97 处为 FSI-F 主链结构中  $-\text{CH}_2-$  上 H 的特征峰,  $\delta$  6.45 处为 TE-6 中  $-\text{CF}_2\text{H}$  上 H 的特征峰,  $\delta$  0~0.07 处为  $-\text{CH}_3$  上 H 的特征峰。结合图 3, FSI-F 在  $\delta$  -68.86 和  $\delta$

-68.76~-68.64 两处出现两种氟特征峰, 分别归属于  $\text{D}_3\text{F}$  和 TE-6 中  $\text{CF}_3$  上 F 的特征峰及 TE-6 中  $\text{CF}_2$  上 F 的特征峰<sup>[17]</sup>。上述结果表明, FSI-F 已成功制备。

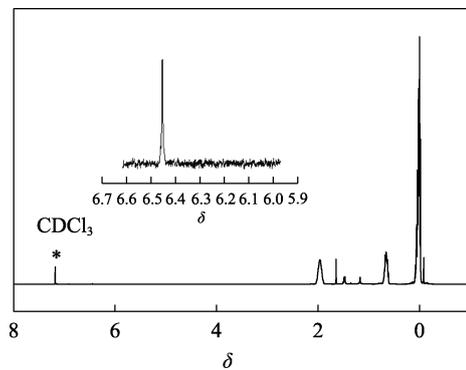


图 2 FSI-F 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图  
Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectrum of FSI-F

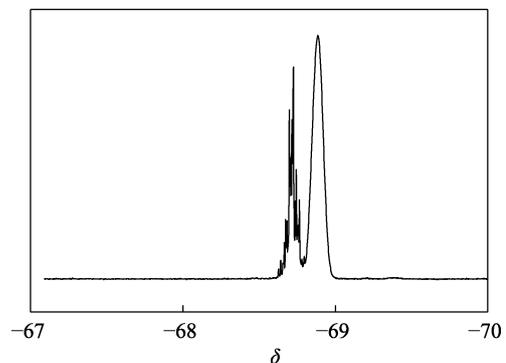


图 3 FSI-F 的 <sup>19</sup>F NMR 谱图  
Fig. 3 <sup>19</sup>F NMR spectrum of FSI-F

### 2.3 GPC 分析

样品 e 中 FSI-F 的 GPC 曲线见图 4。FSI 和 FSI-F 的相对分子质量及相对分子质量分布指数见表 3。FSI-F 的 GPC 曲线 (图 4) 仅有一个较高对称的单峰, 说明目标产物中不含小分子的原料和大分子副产物。表 3 显示, FSI-F 的 PDI 指数小于 1.89。相比于 FSI, FSI-F 的各类相对分子质量均得到大幅提升, 结合图 2 和图 3, 说明 TE-6 成功接枝于 FSI 结构中。

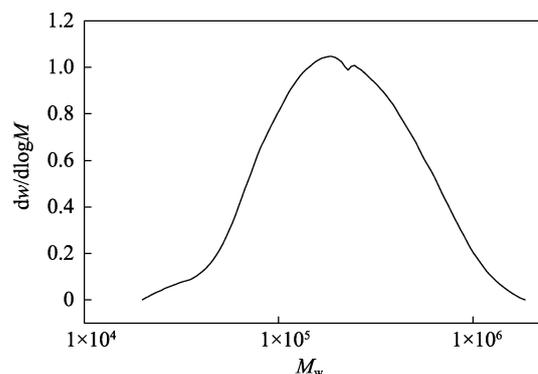


图 4 FSI-F 的 GPC 曲线  
Fig. 4 GPC curve of FSI-F

表3 FSI及FSI-F的相对分子质量及相对分子质量分布指数

Table 3 Relative molecular mass and relative molecular mass distribution index of FSI and FSI-F

序号	数均相对分子质量 ( $M_n$ )	重均相对分子质量 ( $M_w$ )	峰位相对分子质量 ( $M_p$ )	z均相对分子质量 ( $M_z$ )	多分散性 (PDI)
FSI	87923	193713	138877	367659	2.20321
FSI-F	152519	288033	181375	496296	1.88851

## 2.4 FTIR 分析

图5为FSI-F、PP、FSI-F/PP(样品e)的FTIR谱图。由图5可知,FSI-F在2952、1350~1480、1269、1216、990~1145、805  $\text{cm}^{-1}$ 处均出现了FSI-F的特征吸收峰。PP在2800~3000、1350~1480  $\text{cm}^{-1}$ 处出现PP的特征吸收峰,而FSI-F/PP的FTIR谱图中出现2800~3000、1350~1460  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰分别归属于 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动和弯曲振动,990~1145  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰归属于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。FSI-F和FSI-F/PP的FTIR谱图对比可知,1269  $\text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{Si}-\text{Me}$ 的变形振动吸收峰,1216  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—F的伸缩振动峰,805  $\text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{Si}-\text{Me}$ 的伸缩振动峰,上述实验结果均表明FSI-F/PP复合材料已成功制备<sup>[18]</sup>。

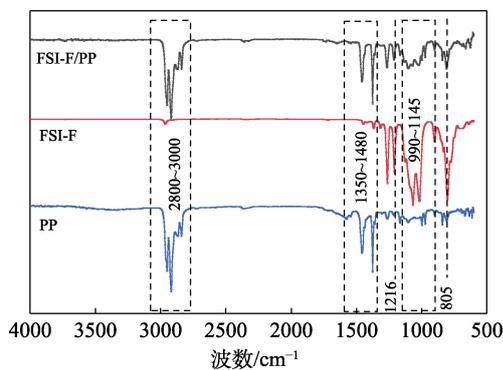


图5 FSI-F、PP和FSI-F/PP的FTIR谱图  
Fig. 5 FTIR spectra of FSI-F, PP and FSI-F/PP

## 2.5 SEM及EDS分析

通过SEM分析PP、样品a、样品b、样品c、样品d和样品e的表面形貌(图6)。如图6所示,PP的表面较为平整,而样品a、样品b、样品c、样品d和样品e表面呈现出一定的沟壑和凸起。特别地,样品a、样品b凸起部位呈现不规则排列。这是由于高极性FSI-F与低极性PP的极性差异导致高温混炼过程中FSI-F易迁移,同时发生部分团聚所致。在样品d和样品e中,团聚程度明显降低,归因于Dynasylan 9116的长链烷基与PP部分相容,硅烷链段与FSI-F相容,FSI-F在PP表面的偏析程度显著降低,两者相容性得到显著提升,FSI-F在PP中的分散更为均匀,对应复合材料综合性能得到显著提升<sup>[19]</sup>。

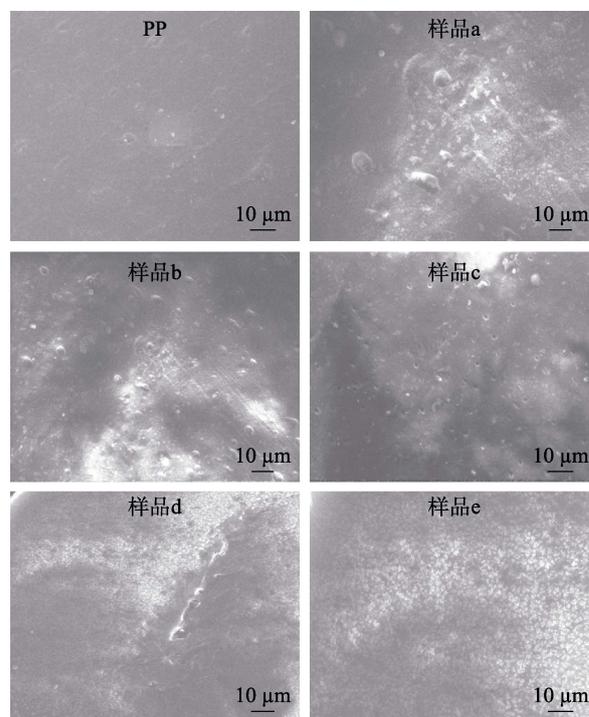


图6 PP、样品a、样品b、样品c、样品d和样品e的SEM图  
Fig. 6 SEM images of PP, sample a, sample b, sample c, sample d, and sample e

采用EDS对样品e断面的C、O、Si、F等元素进行表征,结果如图7所示。由图7可知,Si、F、C、O等特征元素均有明显的特征信号。另外,C、O、F和Si等特征元素的分层图像证实FSI-F在PP中具有较好的分散性。

## 2.6 AFM分析

通过AFM对PP、样品a、样品b、样品c、样品d和样品e的表面形貌和粗糙程度进行分析,结果见图8。由图8可看出,明亮区域对应为凸起部分,暗场区域对应为凹陷部分,在样品a和样品b中,明暗区域呈现较为不规则的分布,归因于FSI-F与PP的极性差异。随着Dynasylan 9116相容剂添加量增大,样品c、样品d和样品e的二维AFM图表现出愈发规整和交替分布的趋势,证实两者相容得到显著改善。

图9为图8对应的三维AFM图形。PP基材的表面形貌光滑,FSI-F和Dynasylan 9116共同改性后,FSI-F/PP疏水材料的表面形貌均呈现一定的凸起及粗糙性。从图9可以看出,样品a、b和c的三维AFM图表现出较大程度的尖锐状凸起,同时相畴中

颗粒分布较大。通过综合性能正交调控后, 样品 d 和样品 e 的相畴分布更为均匀, 表面粗糙度( $R_a$ )由样品 a 的 19.415 nm 降低至样品 e 的 14.317 nm。这是由于 FSI-F 与 PP 之间的极性差异导致极性 FSI-F 在高温混炼过程中易发生偏析, 随着 Dynasylan 9116 的加入, 长链烷基与 PP 部分相容, 硅烷链段与 FSI-F 相容, FSI-F 与 PP 的相容程度提升为明显, FSI-F 在 PP 表

面的偏析程度显著降低, 孔洞状结构也相应减少<sup>[17]</sup>。

### 2.7 TG-DSC 分析

图 10a 展示了 PP、样品 a、样品 b、样品 c、样品 d 和样品 e 的 TGA 曲线变化趋势。由图 10a 可知, FSI-F/PP 疏水材料的热稳定性相比于纯 PP 明显提升, 热分解温度由纯 PP 的 375 °C 提升至样品 e 的 420 °C, 说明复合材料具有良好的热稳定性。

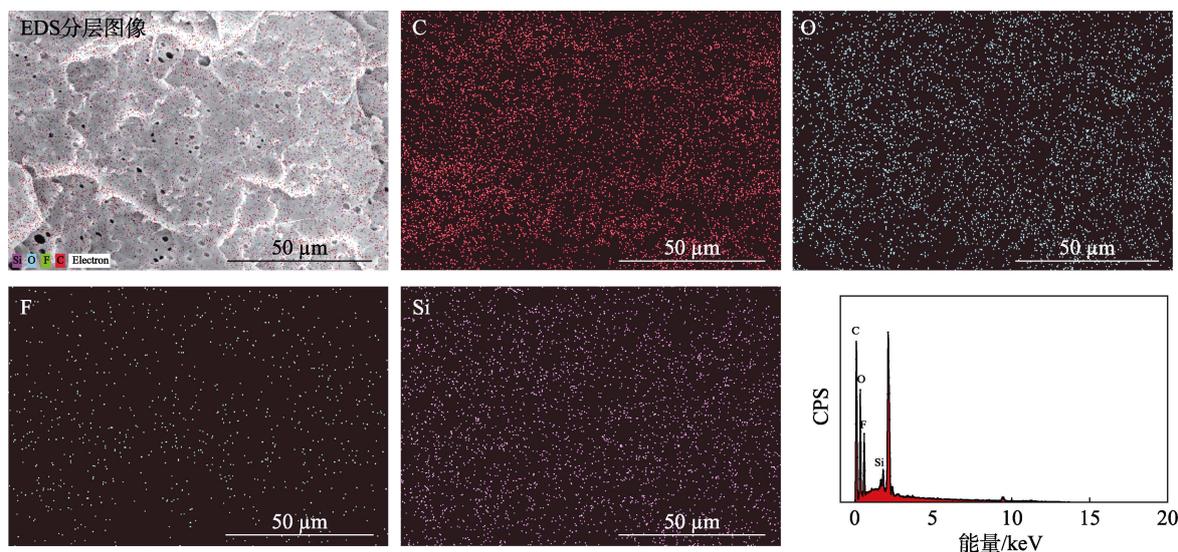


图 7 样品 e 的 EDS 谱图  
Fig. 7 EDS spectra of sample e

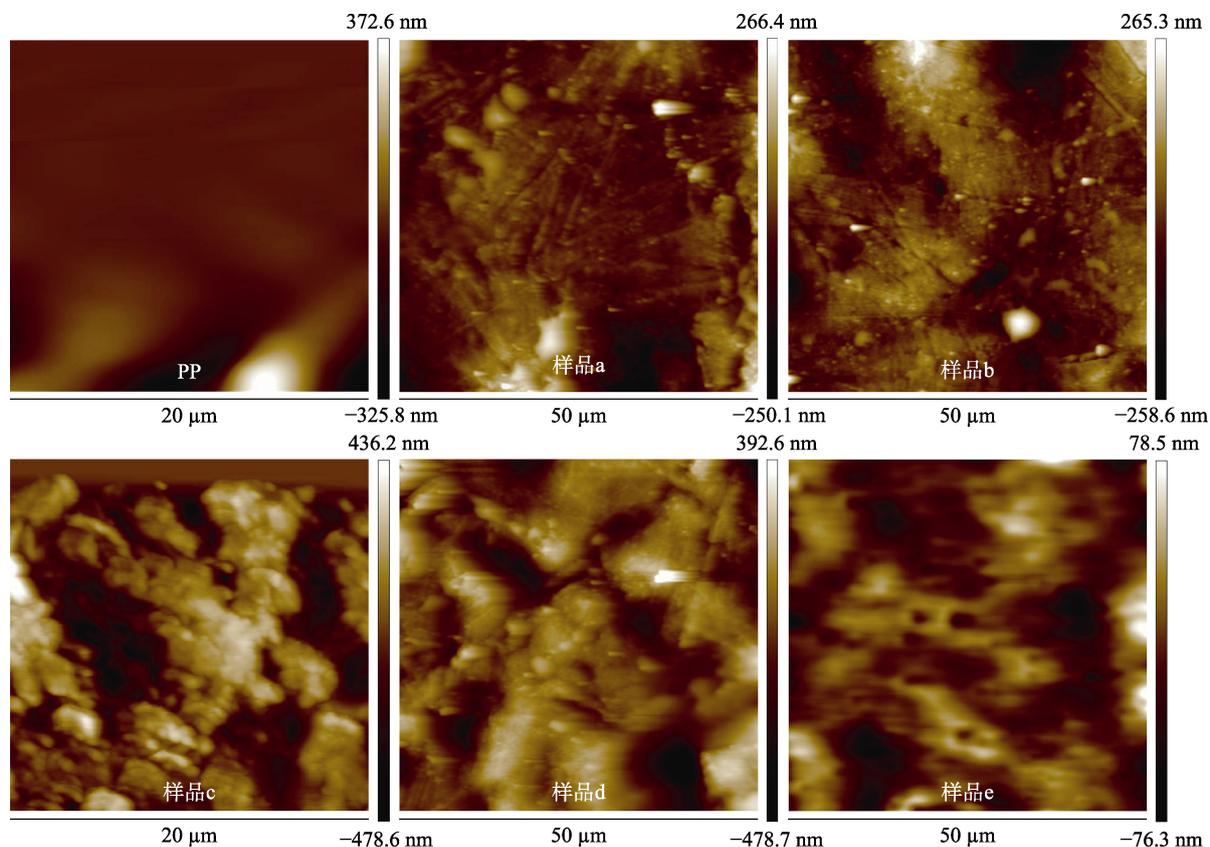


图 8 PP、样品 a、样品 b、样品 c、样品 d 和样品 e 的 AFM 图  
Fig. 8 AFM images of PP, sample a, sample b, sample c, sample d, and sample e

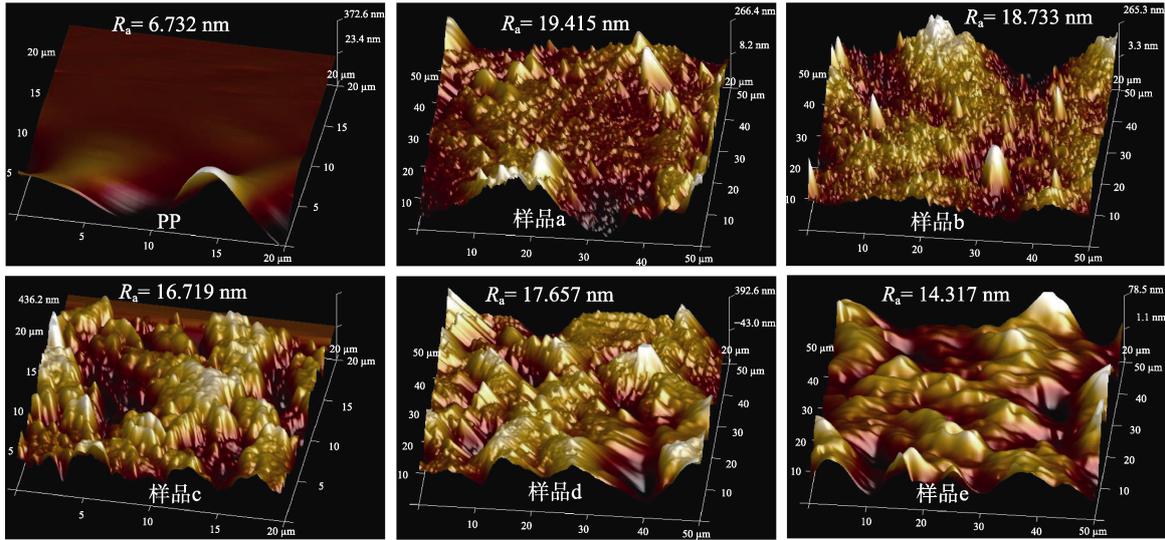


图 9 PP、样品 a、样品 b、样品 c、样品 d 和样品 e 的三维 AFM 图

Fig. 9 Three dimensional AFM images of PP, sample a, sample b, sample c, sample d, and sample e

图 10b 为 PP、样品 a、样品 b、样品 c、样品 d 和样品 e 的 DSC 曲线变化趋势。由图 10b 可知, 改性前后 PP 的熔融温度仅有 1 个, 复合材料各组分间混合较为均匀, 呈现出较好的相容性<sup>[14,20]</sup>。

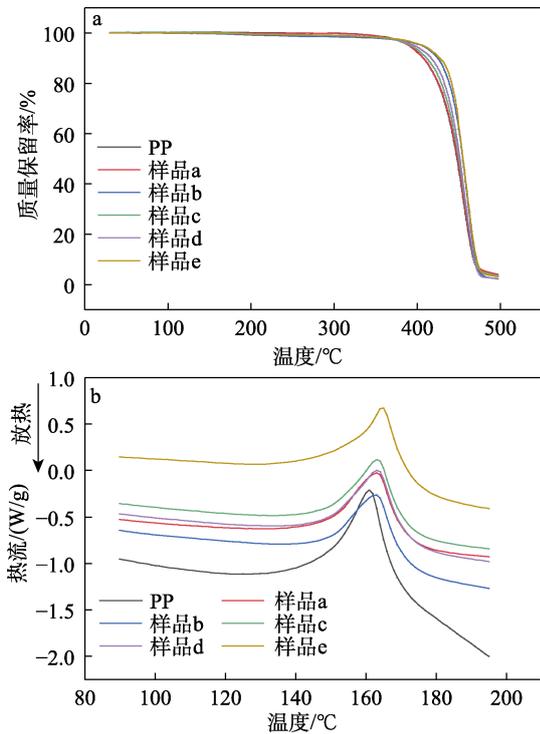


图 10 PP、样品 a、样品 b、样品 c、样品 d 和样品 e 的 TGA 曲线 (a) 和 DSC 曲线 (b)

Fig. 10 TGA (a) and DSC (b) curves of PP, sample a, sample b, sample c, sample d, and sample e

### 2.8 FSI-F/PP 耐久性

图 11 展示了改性 PP 耐久性测试结果。从图 11a 可看出, 样品 e 的疏水角 (WCA) 由摩擦前的 130.4°

降低至循环摩擦 60 次后的 124.2°, 降低了 4.8%。疏油角 (WSA) 从摩擦前的 52.8° 减小至循环摩擦 60 次后的 42.5°, 降低了 19.5%。以本课题组前期熔融聚合制备的 FSI 改性 PP 作为对照 (图 11b)<sup>[14]</sup>, 循环摩擦 60 次后, FSI 改性 PP 的疏水角降低了 19.7%, 疏油角对应降低了 43.8%。上述结果证实本研究的 FSI/PP 具有良好的耐久性。

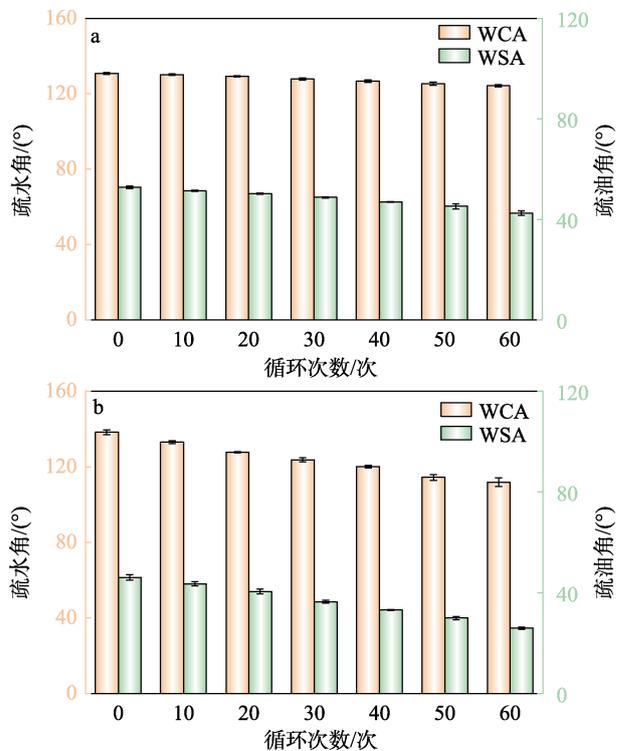


图 11 样品 e (a) 和本课题组前期熔融聚合制备的 FSI 改性 PP (b) 的耐久性

Fig. 11 Durability of sample e (a) and FSI modified PP prepared by melt polymerization in our previous study (b)

### 3 结论

(1) 通过自由基聚合接枝 TE-6, 制备含氟有机硅聚合物 FSI-F, 引入长链烷基硅烷偶联剂 Dynasytan 9116 作为相容剂, 改善高极性 FSI-F 与 PP 之间的相容性, 制备得到高性能疏水聚丙烯材料, 为高性能疏水工程塑料的开发提供新思路 and 有益借鉴。

(2) 采用正交实验法, 研究了 Dynasytan 9116 质量分数、 $n(\text{D}_4\text{Vi}) : n(\text{TE-6})$  及 FSI-F 质量分数对 FSI-F/PP 综合性能的影响规律, 优化得到三因素的最佳工艺条件, 即  $n(\text{D}_4\text{Vi}) : n(\text{TE-6}) = 1 : 2$ 、FSI-F 质量分数为 6%、Dynasytan 9116 质量分数为 2%。FSI-F/PP 复合材料疏水角达到  $130.4^\circ$ , 疏油角达到  $52.8^\circ$ , 断裂伸长率达到 1125.67%, 相比于纯 PP 分别提高 47.68%、164.00%、1169.22%。

#### 参考文献:

[1] NEINHUIS C, BARTHOLTT W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. *Annals of Botany*, 1997, 79(6): 667-677.

[2] FENG L, LI S, LI Y, *et al.* Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857-1860.

[3] LIU Z J, ZHANG C Y, ZHANG X G, *et al.* Durable superhydrophobic PVDF/FEVE/GO@TiO<sub>2</sub> composite coating with excellent anti-scaling and UV resistance properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128632.

[4] HE H, HUANG W, GUO Z. Superhydrophobic and photothermal SiC/TiN durable composite coatings for passive anti-icing/active de-icing and de-frosting[J]. *Materials Today Physics*, 2023, 30: 100927.

[5] WU J C, ZHANG X B, YAN C H, *et al.* A bioinspired strategy to construct dual-superlyophobic PPMB membrane for switchable oil/water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 665: 121128.

[6] LIAO K, WANG W J, MEI X S, *et al.* Stable and drag-reducing superhydrophobic silica glass microchannel prepared by femtosecond laser processing: Design, fabrication, and properties[J]. *Materials & Design*, 2023, 225: 111501.

[7] KOTA A K, KWON G, TUTEJA A. The design and applications of superomniphobic surfaces[J]. *NPG Asia Materials*, 2014, 6(7): e109-e109.

[8] MENG Y F (孟艳芳), XU M (徐明), HE W M (贺文明). A novel anti-permeable superhydrophobic paint based on silane nanoparticles/poly(lactic acid)[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(7): 1493-1500.

[9] WANG D H, SUN Q Q, HOKKANEN M J, *et al.* Design of robust superhydrophobic surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810): 55-59.

[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] GUO C G (郭朝光). Study on hydrophobic polypropylene with high toughness[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University (郑州大学), 2019.

[12] FEI W C (费望春). High hydrophobic modified PP material and its preparation method, dishwasher: CN201510437696.9[P]. 2015-10-14.

[13] XU W, AN Q F, HAO L F, *et al.* Synthesis characterization and film morphology of multifunctional group co-modified polymethyltrifluoropropylsiloxane[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2011, 27(7): 13-16.

[14] JIN Z, ZHOU S S, ZHOU C L, *et al.* Preparation and properties of interpenetrating network fluoropolysiloxane/polypropylene hydrophobic materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 712-718.

[15] YANG X, ZHU L Q, ZHANG Y, *et al.* Surface properties and self-cleaning ability of the fluorinated acrylate coatings modified with dodecafluoroheptyl methacrylate through two adding ways[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 295: 44-49.

[16] VESCO S, AVERSA C, PUOPOLO M, *et al.* Advances in design and manufacturing of environmentally friendly and biocide-free antifouling/foul-release coatings: Replacement of fluorinate species[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019, 16: 661-680.

[17] ZHOU H (周鸿). The water/oil-repellent and protein-resistant properties of amphiphilic fluorosilicone copolymer coatings[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学), 2016.

[18] ZHU X T, ZHANG Z Z, XU X H, *et al.* Facile fabrication of a superamphiphobic surface on the copper substrate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 367(1): 443-449.

[19] SHI H X (史鸿鑫), MO C H (莫春欢), ZHONG J Q (钟佳琪), *et al.* Preparation and surface activity of fluorosilicon surfactant[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(12): 1364-1368.

[20] ZHANG J L (张静丽), WU D M (吴冬梅), ZHANG Q Q (张勤勤), *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.

(上接第 519 页)

[73] LUO B B, CHEN M, CHEN F F, *et al.* L-cysteine/hydrotalcite hybrid for collaborative removal of Cu(II), Hg(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions: Different metal ions require different mechanisms[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(16): 4932-4942.

[74] POUDEL M B, SHIN M, KIM H J. Interface engineering of MIL-88 derived MnFe-LDH and MnFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on three-dimensional carbon nanofibers for the efficient adsorption of Cr(VI), Pb(II), and As(III) ions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287: 120463.

[75] MAO F Q, HAO P P, ZHU Y Q, *et al.* Layered double hydroxides: Scale production and application in soil remediation as super-stable mineralizer[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 41: 42-48.

[76] SUN M M, XIAO Y X, ZHANG L, *et al.* High uptake of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> or Ni<sup>2+</sup> on calcined MgAl hydroxides from aqueous solutions: Changing adsorbent structures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 272: 17-27.

[77] MURESEANU M, ELIESCU A, IGNAT E C, *et al.* Different routes of MgAl-LDH synthesis for tailoring the adsorption of Pb(II) pollutant from water[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2022, 25(S3): 1-12.

[78] LI J, CUI H Z, SONG X J, *et al.* Adsorption and intercalation of organic pollutants and heavy metal ions into MgAl-LDHs nanosheets with high capacity[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(95): 92402-92410.

[79] ZHU S D, CHEN Y X, KHAN M A, *et al.* In-depth study of heavy metal removal by an etidronic acid-functionalized layered double hydroxide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(5): 7450-7463.