

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.002

# 无溶剂改性 PE-HD 耐污复合材料的制备与性能

李敏,赵锐,陈静芳,赵丽萍,杜森

(西南交通大学地球科学与环境工程学院,成都 611756)

**摘要:**为缓解废水集输管道堵塞问题,采用本体聚合方法合成含氟聚丙烯酸酯(PFA)和含硅聚丙烯酸酯聚合物(PSA),将PFA、PSA和疏水改性纳米SiO<sub>2</sub>作为填料加入到高密度聚乙烯(PE-HD)基体中,通过熔融共混制备低表面能PE-HD/PFA/纳米SiO<sub>2</sub>复合材料(FAPE)和PE-HD/PSA/纳米SiO<sub>2</sub>复合材料(SAPE)。利用傅里叶变换红外光谱分析、接触角测试、电化学腐蚀测试、热重分析等多种表征分析手段,研究了复合材料的化学结构、耐腐蚀性能、热性能、耐酸碱性能、防污和抗菌性能。结果表明,加入含氟单体的PFA聚合物表现出较优异的耐腐蚀性能;PFA、PSA和疏水改性纳米SiO<sub>2</sub>颗粒的加入显著降低了PE-HD的表面能,PFA或PSA与疏水改性纳米SiO<sub>2</sub>和PE-HD的质量比为11:7:82时,制备的复合材料FAPE和SAPE的表面能分别为26.6 mJ/m<sup>2</sup>和24.7 mJ/m<sup>2</sup>;复合材料具有良好的热稳定性,在pH值范围为2~12的溶液中表现出良好的耐酸碱性能,其耐腐蚀、防污和抗菌性能均优于典型的商业排水用聚氯乙烯管材。

**关键词:**高密度聚乙烯;耐污;低表面能;丙烯酸酯聚合物;废水

**中图分类号:** X506 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)12-0008-06

## Preparation and Properties of Solvent-free Modified PE-HD Anti-fouling Composites

Li Min, Zhao Rui, Chen Jingfang, Zhao Liping, Du Sen

(Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China)

**Abstract :** To mitigate the blockage in waste water piping, the fluorine-containing polyacrylate (PFA) and silicon-containing polyacrylate (PSA) were synthesized by bulk polymerization. PFA, PSA and hydrophobically modified nano-SiO<sub>2</sub> were added as fillers into high-density polyethylene (PE-HD) resin to prepare PE-HD/PFA/nano-SiO<sub>2</sub> composite (FAPE) and PE-HD/PSA/nano-SiO<sub>2</sub> composite (SAPE) with low surface energy by melt blending. Through the characterization of Fourier infrared spectroscopy analysis, contact angle test, electrochemical corrosion test, and thermogravimetric analysis, etc., the chemical structures, corrosion resistances, thermal properties, acid and alkali resistances, anti-fouling and anti-bacterial properties of the composites were studied. The results show that PFA polymer with fluorine-containing monomer has excellent corrosion resistance, and the addition of PFA, PSA and hydrophobic nano-SiO<sub>2</sub> particles significantly reduces the surface energy of PE-HD. When the mass ratio of PFA or PSA, nano-SiO<sub>2</sub> and PE-HD is 11 : 7 : 82, the surface energies of FAPE and SAPE are 26.6 mJ/m<sup>2</sup> and 24.7 mJ/m<sup>2</sup>, respectively. The composites have good thermal stability, and show good acid and alkali resistance in the pH range of 2–12 solution, and their corrosion resistance, anti-fouling and anti-bacterial properties are better than those of typical commercial polyvinyl chloride pipes for drainage.

**Keywords :** high-density polyethylene ; anti-fouling ; low surface energy ; acrylate polymer ; waste water

石化、食品加工、生活垃圾处理等行业的废水具有污染物浓度高、组分复杂等特点<sup>[1-3]</sup>,其集输管

道及内壁易发生腐蚀和结垢,对环境易产生二次危害<sup>[2,4]</sup>。为保障废水输运管道的稳定运营,耐污材

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(41571520),国家重点研发计划专项(2019YFC1905600),四川循环经济研究中心课题(XHJJ-2002, XHJJ-2005),中央高校基本科研业务费专项资金项目(2682021ZTPY088)

**通信作者:** 赵锐,教授,博士,博导,主要从事环境可持续设计与技术及固体废物污染防治与资源化等研究

**收稿日期:** 2021-09-22

**引用格式:** 李敏,赵锐,陈静芳,等. 无溶剂改性 PE-HD 耐污复合材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(12): 8-13.

Li Min, Zhao Rui, Chen Jingfang, et al. Preparation and properties of solvent-free modified PE-HD anti-fouling composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12): 8-13.

料的开发备受关注。大量的研究表明,使用功能涂层、降低基底材料的表面能是减少污垢的有效方法<sup>[5-7]</sup>。有机硅和有机氟聚合物是两大典型的低表面能材料,因其独特的疏水性能、优异的耐化学腐蚀和热稳定性被广泛应用于防污涂层的制备<sup>[8]</sup>。在此基础上,也有研究<sup>[9]</sup>证明,在氟硅聚合物中加入具有较大比表面积的二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )纳米颗粒,可进一步提高涂层的疏水性和耐污性。例如, Qian Huijuan 等<sup>[10]</sup>采用喷涂方法将碳纳米填料和纳米  $\text{SiO}_2$  添加到聚偏二氟乙烯/氟化乙烯丙烯复合材料中,以改善涂层的阻垢性能。屈佳等<sup>[11]</sup>将纳米  $\text{SiO}_2$  加入以甲基丙烯酸十二氟庚酯为原料合成的氟硅丙烯酸酯聚合物中,制备出具有优异防污性能的建筑外墙涂层。然而,上述防污涂层往往受制于其附着力、耐久性较差以及操作成本高等缺点,使其难以适用于复杂废水运输的管道环境<sup>[12]</sup>。

高密度聚乙烯树脂(PE-HD)是常见的高分子基体材料,常被用于排水管材、防渗系统的设计与制造,可与功能性填料结合,以提高其在工程应用中的性能<sup>[13]</sup>。如加入常规无机填料提高 PE-HD 的力学性能<sup>[14]</sup>,添加纳米颗粒改善力学和热性能<sup>[15]</sup>,使用偶联剂改善材料的热稳定性和表面疏水性<sup>[16]</sup>等,但以提高废水管道抗结垢性能出发的 PE-HD 复合材料的研究鲜有报道。笔者以含氟单体六氟甲基丙烯酸丁酯(HFBMA)和含硅单体乙烯基三甲氧基硅烷(VMS)分别与甲基丙烯酸丁酯(BMA)为原料合成了具有较低表面能的含氟聚丙烯酸酯(PFA)和含硅聚丙烯酸酯聚合物,并以此聚合物和改性的疏水纳米  $\text{SiO}_2$  作为填料,与 PE-HD 树脂基体结合,采用熔融共混的方法制备出了改性 PE-HD 复合材料。采用多种表征手段对材料的疏水性、耐酸碱性和热稳定性进行了测试分析,并通过浸泡试验研究了复合材料的耐污和抗菌性能,以期为废水管道耐污材料的研发提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

BMA、偶氮二异丁腈(AIBN,引发剂,使用前用无水乙醇重结晶)、HFBMA、无水乙醇、氨水:分析纯,成都市科隆化学品有限公司;

VMS、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA):工业级,哈尔滨雪佳氟硅化工有限公司;

纳米  $\text{SiO}_2$ : 粒径为 15~30 nm,上海汇精亚纳米新材料有限公司;

PE-HD 树脂: 5000S,中国石化北京燕山石化股份有限公司。

### 1.2 主要仪器与设备

鼓风干燥箱: DHG-9070A 型,上海怀远化工科技有限公司;

双螺杆共挤出流变仪: HAAKE Minlab 型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

平板硫化机: XLB 型,青岛宙斯智创机械科技有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): QUANTA FEG250 型,美国 FEI 公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Vector22 型,德国 Bruker 仪器公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Waters2500 型,美国沃特世公司;

热重(TG)分析仪: TG 209F1 型,德国耐驰仪器制造有限公司;

电化学工作站: PARSTAT 4000 型,美国 AMETEK 公司;

原子力显微镜(AFM): Bruker Dimension Icon 型,搭配 Scanasyt-Air 探针,德国 Bruker 分析仪器公司;

接触角(CA)测试仪: DSA25 型,德国 KRUSS 公司。

### 1.3 PFA 和 PSA 聚合物的合成

将一定量的含氟单体 HFBMA、含硅单体 VMS 分别与 BMA 混合,将混合物的四分之一加入到装有温度计、冷凝管、滴液漏斗和氮气保护管的四口烧瓶中,加入引发剂 AIBN,在 75℃ 条件下搅拌预反应 30 min。在剩余的四分之三单体混合物中加入一定量的 GMA 和 AIBN,将混合物滴加到预反应体系中,继续搅拌至反应体系温度开始升高、反应液黏度增大时,立即停止加热。将混合物转移到平板反应器中,在 70℃ 条件下继续聚合 20 h 后加热至 110℃ 保持 2 h,待完全聚合得到透明固态 PFA 和 PSA。聚合物中各单体质量分数见表 1,引发剂 AIBN 的使用量为单体总质量的 0.2%。

表 1 PFA 和 PSA 中单体的质量分数 %

| 聚合物 | HFBMA | VMS | BMA | GMA |
|-----|-------|-----|-----|-----|
| PFA | 32    | 0   | 53  | 15  |
| PSA | 0     | 32  | 53  | 15  |

### 1.4 纳米 $\text{SiO}_2$ 的疏水改性

将 4.0 g 纳米  $\text{SiO}_2$  加入到 100 mL 无水乙醇中,搅拌分散 30 min,制得纳米  $\text{SiO}_2$  悬浮液。将 15 g

VMS溶于80 mL乙醇溶液(无水乙醇与水的体积比为3:1)中,用冰乙酸调整pH值至3~4,磁力搅拌30 min,得到硅氧烷水解溶液;将其滴加至纳米SiO<sub>2</sub>悬浮液中,滴加完毕后用氨水调节pH值至10,在60℃搅拌反应2.5 h。冷却、离心、干燥、研磨后得到疏水改性纳米SiO<sub>2</sub>粉末。

### 1.5 改性PE-HD复合材料的制备

将PFA或PSA分别与疏水改性纳米SiO<sub>2</sub>粉和PE-HD树脂按质量比11:7:82充分混合均匀,经双螺杆挤出机在190℃下熔融共混、挤出、造粒,分别制得PE-HD/PFA/纳米SiO<sub>2</sub>复合材料(FAPE),PE-HD/PSA/纳米SiO<sub>2</sub>复合材料(SAPE)。将所得复合材料粒料使用平板硫化机压片,加热板温度为180℃,2 MPa预热5 min,10 MPa热压5 min,冷压3 min,制备出1 mm厚复合材料样品。

### 1.6 性能测试

**耐腐蚀性能测试:**将聚合物PFA, PSA树脂涂于马口铁片表面,室温下,在NaCl质量分数为3.5%的水溶液中进行电化学腐蚀试验,根据所测量的动态电位和电流值绘制极化曲线,由Tafel外推法分析其耐腐蚀性能。

**FTIR测试:**采用溴化钾压片法制样,扫描波数范围为400~4000 cm<sup>-1</sup>。

**表面性能测试:**测试表面接触角时使用液滴体积为4 μL,测试的样品接触角数据为样品表面五个不同位置的静态接触角的平均值;表面自由能通过测量已知表面能的水(H<sub>2</sub>O)和二碘甲烷(CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>)的接触角计算得出<sup>[17]</sup>;表面粗糙度使用AFM测试,采用智能Peak Force扫描模式、Nano Scope Analysis软件计算数据。

**热性能测试:**通过DSC方法测试材料的热熔行为,升温范围为25~200℃,升温速率为10℃/min。通过TG和微商热重(DTG)测试考察材料的热稳定性,在氮气气氛下,升温范围为30~600℃,升温速度为10℃/min。

**耐污性能测试:**不同废水水质差异较大,选择配制具有高有机物浓度、高盐特点的模拟废水作为浸泡溶液,以聚氯乙烯(PVC)管材作为对比材料,将FAPE, SAPE和PVC管材制成相同大小的样品,浸置于相同的模拟废水中,42 d后取出、干燥并称量样片的质量,以样片增加的质量考察复合材料的表面耐污性能。模拟废水参数见表2,其中化学需氧量(COD)、钙离子(Ca<sup>2+</sup>)、pH值分别由葡萄糖、氯

化钙以及pH缓冲剂溶于去离子水配制,悬浮物由不易溶于水的腐殖质配制。

表2 模拟废水成分

| 项目 | pH值 | COD/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | Ca <sup>2+</sup> /<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | Cl <sup>-</sup> /<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 悬浮物/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) |
|----|-----|-------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------|
| 废水 | 4.0 | 21 340                        | 2500                                        | 4438                                       | 100                           |

**耐酸碱性能测试:**将复合材料样品放入酸性溶液(HCl, pH=2)和碱性溶液(NaOH, pH=12)中,浸置一段时间后取出进行接触角测试,通过接触角变化考察其在极端环境下的表面稳定性。

**抗菌性能测试:**通过抗菌实验,研究微生物对所制备复合材料的粘附性和抗增殖性。将不同复合材料样品分别放入20 mL上述配制的模拟废水中,加入5 mL污水(取自当地生活污水处理厂并进行细菌接种)。浸泡24 h后,用10 mL无菌质量分数0.9%的氯化钠溶液提取材料表面(1 cm<sup>2</sup>)的粘附物,使用平皿计数法(HJ 1000-2018)计数不同材料表面粘附和增殖的细菌总数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 极化曲线分析

极化曲线可用来测量聚合物涂层的耐腐蚀性能,耐腐蚀性较好的聚合物通常表现为具有较低的腐蚀电流密度( $I_{\text{corr}}$ )或较高的腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )。聚合物PSA和PFA的电化学极化曲线如图1所示。使用Tafel外推法由图1可得到PSA和PFA的 $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$ 分别为-0.408 V,  $4.07 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>和-0.353 V,  $2.86 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>,与PSA相比,PFA具有较高的 $E_{\text{corr}}$ 和较小 $I_{\text{corr}}$ ,表明含氟单体参与共聚的PFA具有更好的耐腐蚀性能。产生这种结果的原因可能是C—F键的键能较高,极化力较小,形成较低的表面张力,减少了NaCl侵蚀溶液和样品表面的接触面积,一定程度上提高了PFA的耐腐蚀性能<sup>[18]</sup>。

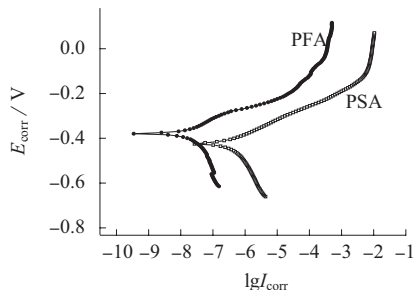


图1 聚合物PSA和PFA的电化学极化曲线

### 2.2 FTIR分析

PSA, PFA, SAPE和FAPE的FTIR谱图如图2所示。

由图2可以看出,聚合物PSA和PFA均是

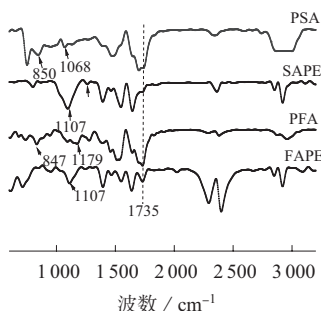


图2 PSA, PFA, SAPE 和 FAPE 的 FTIR 谱图

丙烯酸酯聚合物,均在  $1735\text{ cm}^{-1}$  处出现酯基的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动特征吸收峰,  $850\text{ cm}^{-1}$  附近出现由 GMA 提供的环氧基团伸缩振动峰,在  $1640\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C}=\text{C}$  特征吸收带基本消失,且 PFA 和 PSA 的 FTIR 曲线上分别在  $1179\text{ cm}^{-1}$  处、 $1068\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{C}-\text{F}$  的伸缩振动吸收峰和  $\text{Si}-\text{O}$  伸缩振动吸收峰,说明单体已成功聚合。对于 SAPE 和 FAPE 复合材料而言,  $1735\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰明显变弱,且在  $1107\text{ cm}^{-1}$  处分别出现了强而宽的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  反对称伸缩振动吸收带,表明填料和 PE-HD 基体在熔融共混过程中形成了杂化复合材料 FAPE 和 SAPE。

### 2.3 表面性能分析

PSA, PFA, SAPE 和 FAPE 的表面性能测试结果见表 3。

表3 PSA, PFA, SAPE 和 FAPE 的表面性能测试结果

| 材料    | 接触角 / ( $^{\circ}$ ) |                         | 表面能 / ( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ) | 粗糙度 / nm |
|-------|----------------------|-------------------------|-------------------------------------------|----------|
|       | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CH}_2\text{I}_2$ |                                           |          |
| PFA   | 99.3                 | 58.6                    | 29.7                                      |          |
| PSA   | 101.4                | 57.3                    | 30.7                                      |          |
| PE-HD | 86.6                 | 45.4                    | 37.0                                      |          |
| FAPE  | 105.8                | 64.6                    | 26.6                                      | 33.4     |
| SAPE  | 107.5                | 67.8                    | 24.7                                      | 91.6     |

从表 3 可以看出,聚合物 PSA, PFA 和改性复合材料 SAPE 和 FAPE 表面均表现出疏水性,且表面能均小于 PE-HD 树脂。聚合物 PFA 和 PSA 的水接触角分别为  $99.3^{\circ}$  和  $101.4^{\circ}$ ,其表面能差异相对较小。PE-HD 基体中加入低表面能聚合物 PSA, PFA 和疏水改性纳米  $\text{SiO}_2$  后,所形成复合材料的疏水性显著提高,FAPE 和 SAPE 的水接触角分别提高至  $105.8^{\circ}$  和  $107.5^{\circ}$ ,相应的表面能分别降至  $26.6\text{ mJ}/\text{m}^2$  和  $24.7\text{ mJ}/\text{m}^2$ 。由此可见,SAPE 的表面能较低,具有更好的耐污潜力。FAPE 和 SAPE 的表面粗糙度分别为  $33.4\text{ nm}$  和  $91.6\text{ nm}$ ,相对较大的粗糙度可能会增加复合材料和液滴之间的空隙,降低水的附着力,增加接触角,提高疏水性<sup>[19]</sup>。

### 2.4 热性能分析

SAPE 和 FAPE 复合材料的熔融曲线及 TG 和 DTG 曲线分别如图 3、图 4 所示。

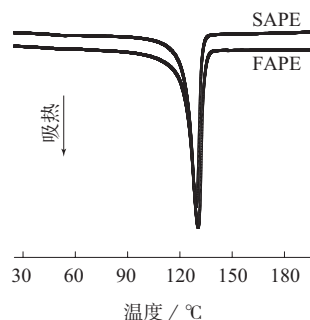
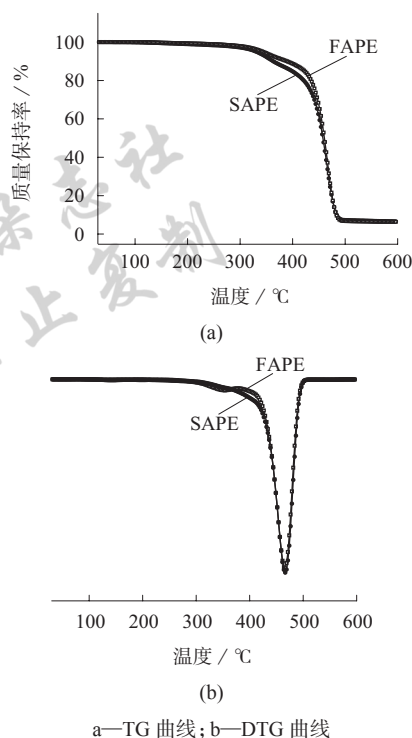


图3 SAPE 和 FAPE 复合材料的熔融曲线



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

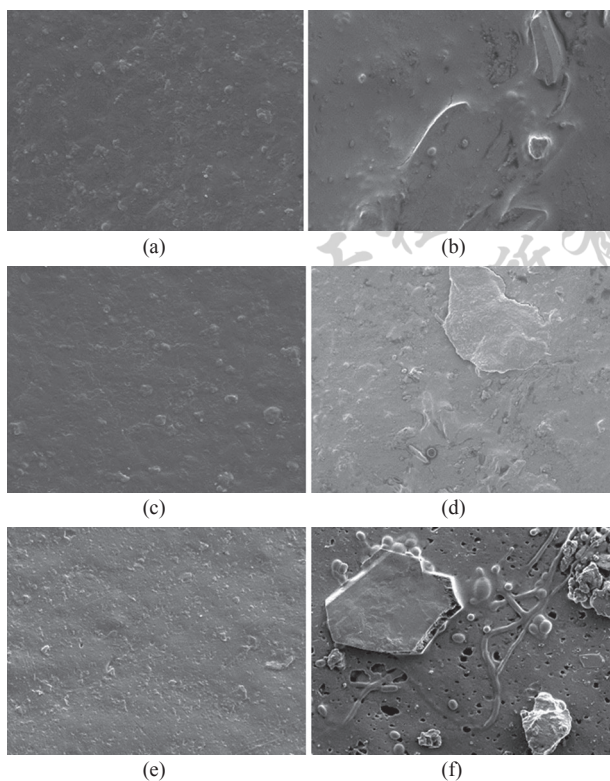
图4 SAPE 和 FAPE 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

由图 3 可以看出,FAPE 的熔点稍高于 SAPE,二者的熔点分别为  $130.7^{\circ}\text{C}$  和  $128.9^{\circ}\text{C}$ 。由图 4 可以看出,SAPE 和 FAPE 的初始分解温度(失重 5%)分别为  $339.0^{\circ}\text{C}$  和  $343.7^{\circ}\text{C}$ 。SAPE 的主要降解阶段为  $380 \sim 500^{\circ}\text{C}$ ,失重率平均为 91.3%,最大失重速率温度出现在  $466.5^{\circ}\text{C}$ ,此处为 SAPE 的热降解峰。而 FAPE 的失重过程分成两个阶段,第一阶段为  $235 \sim 380^{\circ}\text{C}$ ,失重率平均为 15%,最大失重速率温度为  $349^{\circ}\text{C}$ ,为聚合物 PFA 的热降解峰;第二阶段为  $380 \sim 500^{\circ}\text{C}$ ,失重率平均为 85%,最大失重速率温度与 SAPE 相同,即 FAPE 的热解峰也出现在  $466.5^{\circ}\text{C}$ 。由此可见,SAPE 和 FAPE 均表现出了较好的热稳

定性,其熔点和热分解温度甚至能够适应特殊的工业废水收集与输送环境,具有良好的环境适应性。此外,从图 4b 可以看出,在 SAPE 和 FAPE 的 DTG 曲线上仅出现一个强峰,说明聚合物填料和基体树脂在熔融共混过程中,在残留硅氧烷和引发剂的作用下可能发生了交联反应<sup>[20]</sup>,交联聚合物与废水溶液接触更易稳定存在,克服了耐污功能涂层易脱落的缺点。

## 2.5 耐污性和耐酸碱性能分析

材料的耐污性能可通过材料样片的质量变化来表示。FAPE, SAPE 和 PVC 三种材料样品在模拟废水中浸泡 42 d 后增加的质量分别为 0.91%, 0.90% 和 1.03%,前两种复合材料增加的质量差异不明显,其增加的质量均小于 PVC 管材。图 5 为三种材料经模拟废水浸泡 30 d 后样品表面的 SEM 照片。



a—FAPE 原样; b—废水中浸泡 30 d 的 FAPE;  
c—SAPE 原样; d—废水中浸泡 30 d 的 SAPE;  
e—PVC 原样; f—废水中浸泡 30 d 的 PVC

图 5 FAPE, SAPE 和 PVC 经废水浸泡 30 d 前后的 SEM 照片 (放大 1000 倍)

从图 5 可以看出, PVC 管表面不仅形成了六角形的片状垢,而且还粘附有球状和杆状微生物,并且表面由于被腐蚀出现蚀坑和孔洞 (图 5f); 而所制

备的 FAPE 表面附有少量柱状晶体 (图 5b), SAPE 表面仅有少量的鳞片状垢物 (图 5d),这可能是由于其较低的表面能抑制了污垢在材料表面的成核过程,降低了垢物与复合材料表面之间的粘附应力,表现出较好的耐污性<sup>[21]</sup>。

SAPE 和 FAPE 在酸碱溶液中浸泡不同时间后的水接触角测试结果见表 4。

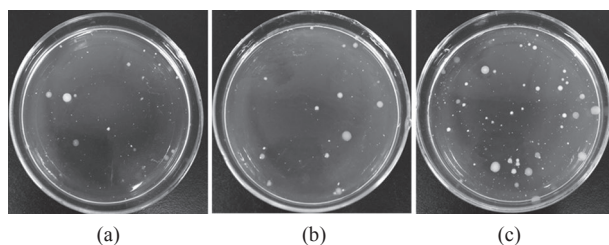
表 4 SAPE 和 FAPE 在酸碱溶液中浸泡不同时间后的

| 浸泡<br>时间 /d | 水接触角测试结果 (°) |             |             |             |
|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
|             | FAPE         |             | SAPE        |             |
|             | pH=2         | pH=12       | pH=2        | pH=12       |
| 0           | 105.8 ± 0.8  | 105.8 ± 0.7 | 107.5 ± 0.8 | 107.5 ± 0.7 |
| 3           | 105.1 ± 0.6  | 105.9 ± 0.8 | 107.5 ± 0.9 | 106.8 ± 0.6 |
| 6           | 105.5 ± 0.7  | 104.8 ± 1.0 | 106.8 ± 0.8 | 107.6 ± 0.6 |
| 9           | 104.9 ± 0.5  | 105.4 ± 0.6 | 107.1 ± 0.6 | 107.8 ± 0.7 |
| 12          | 105.2 ± 0.8  | 105.3 ± 0.7 | 106.9 ± 0.8 | 107.3 ± 0.5 |
| 15          | 104.7 ± 0.7  | 105.1 ± 0.7 | 106.6 ± 0.6 | 107.1 ± 0.8 |

从表 4 可以看出,酸性条件下, FAPE 和 SAPE 表面的水接触角最大变化量分别为 1.1° 和 0.9°; 碱性条件下, FAPE 和 SAPE 表面的水接触角最大变化量分别为 0.8° 和 1.0°,两种材料浸泡 15 d 后的水接触角变化率小于 1.5%,表明所制备的 FAPE 和 SAPE 复合材料具有较好的耐酸碱性能。

## 2.6 抗菌性能

FAPE, SAPE 和 PVC 的抗菌性能如图 6 所示。



a—FAPE; b—SAPE; c—PVC

图 6 FAPE, SAPE 和 PVC 的抗菌性能

由图 6 可看出,经 24 h 培养后, PVC 样品表面 (图 6c) 的菌落总数明显高于 FAPE 和 SAPE 复合材料样品 (图 6a 和图 6b)。复合材料 FAPE, SAPE 和 PVC 样品表面单位面积的细菌菌落总数分别为 198, 100 和 598 CFU/cm<sup>2</sup>,表明氟 / 硅改性复合材料表面的抗菌性能明显优于一般的 PVC 排水管材。

## 3 结论

采用自由基本体聚合合成了低表面能的 PFA 和 PSA 聚合物,将聚合物与疏水改性纳米 SiO<sub>2</sub> 作为填料,与 PE-HD 树脂基体熔融共混,制备了环境友好型的 FAPE 和 SAPE 复合材料。对复合材料的疏水性、热稳定性、耐酸碱性、耐污性以及抗菌性等

性能指标进行了表征分析。结果表明:(1) 复合材料 FAPE, SAPE 表现出较优异的疏水性,表面能分别低至  $26.6 \text{ mJ/m}^2$  和  $24.7 \text{ mJ/m}^2$ ; (2) 含氟单体的加入提高了聚合物的耐腐蚀性能, PFA 的耐腐蚀性能优于 PSA; (3) PSA 与疏水纳米  $\text{SiO}_2$  和 PE-HD 树脂在熔融共混过程中形成了交联杂化复合材料 SAPE; (4) 复合材料具有较好的热稳定性和耐酸碱性能,热降解温度为  $466.5^\circ\text{C}$ ,经酸碱溶液浸泡后表现出较好的表面稳定性; (5) 与典型商用 PVC 管材相比,两种复合材料具有良好的耐污性和抗菌性,表明该复合材料具有一定的工程应用前景。

### 参考文献

- [1] Phakam B, Moghaddam L, Wellar M, et al. The effect of cleaning agents on the structural features of heat exchanger deposits from sugar factories[J]. J Food Eng, 2018, 226:65–72.
- [2] Deng Kuanhai, Lin Yuanhua, Tang Wei, et al. Experimental and numerical study on dynamic scaling mechanism of glass fiber reinforced plastics pipeline[J]. Compos Struct, 2019, 225:doi:10.1016/j.compstruct.2019.111111.
- [3] 李敏,赵锐,杨天学,等. 不同填埋年龄期垃圾渗滤液对 HDPE 管材结垢影响[J]. 环境科学研究, 2021, 34(5):1 148–1 156.  
Li min, Zhao Rui, Yang Tianxue, et al. Effect of Leachate of different landfill age on HDPE pipe scaling[J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(5):1 148–1 156.
- [4] Zhao Rui, Li Min, Ma Sude, et al. Material selection for landfill leachate piping by using a grey target decision-making approach[J]. Environ Sci Pollut Res, 2021, 28:494–502.
- [5] Azimi G, Cui Yuehua, Sabanska A, et al. Scale-resistant surfaces: Fundamental studies of the effect of surface energy on reducing scale formation[J]. Appl Surf Sci, 2014, 313:591–599.
- [6] Halvey A K, Macdonald B, Dhyani A, et al. Design of surfaces for controlling hard and soft fouling[J]. Philos Trans A Math Phys Eng Sci, 2019, 377:doi:10.1098/rsta.2018.0266.
- [7] Masoudi A, Irajizad P, Farokhnia N, et al. Antiscalting magnetic slippery surfaces[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9:21 025–21 033.
- [8] 沈宇新,刘志强,王新波,等. 低表面能改性聚丙烯酸酯的合成及防污性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(10):15–21.  
Shen Yuxin, Liu Zhiqiang, Wang Xinbo, et al. Synthesis and antifouling properties of modified polyacrylate resin of low surface energy[J]. Surface Technology, 2017, 46(10):15–21.
- [9] Song Junchao, Liu Mingyan, Sun Xiuxiu, et al. Antifouling and anticorrosion behaviors of modified heat transfer surfaces with coatings in simulated hot-dry-rock geothermal water[J]. Appl Therm Eng, 2018, 132, 740–759.
- [10] Qian Huijuan, Zhu Mingliang, Song Hua, et al. Anti-scaling of superhydrophobic poly(vinylidene fluoride) composite coating: Tackling effect of carbon nanotubes[J]. Prog Org Coat, 2020, 142:doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105566.
- [11] 屈佳,白向田,潘爱钊,等. 防污氟硅丙烯酸酯/SiO<sub>2</sub> 超疏水杂化膜研究[J]. 热固性树脂, 2018, 33(5):26–30.  
Qu Jia, Bai Xiangtian, Pan Aizhao, et al. Study on the anti-stain fluorosilicone acrylate copolymer/silica super-hydrophobic hybrid coating films[J]. Thermosetting Resin, 2018, 33(5):26–30.
- [12] Yee E, Jang Y, Chun B. Substrate modification and magnetic water treatment on the maintenance of tunnel drainage systems[J]. J Perform Constr Facil, 2015, 29:1–7.
- [13] Fouad H, Elleithy R, Al-Zahrani S M, et al. Characterization and processing of high density polyethylene / carbon nanocomposites[J]. Mater Des, 2011, 32:1 974–1 980.
- [14] 段婧婷,张效林,王哲,等. 无机填料对木粉 / 高密度聚乙烯复合材料性能的影响[J]. 包装工程, 2021, 42(3):62–68.  
Duan Jingting, Zhang Xiaolin, Wang Zhe, et al. Effects of inorganic fillers on properties of wood flour / high density polyethylene composites[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(3):62–68.
- [15] 柯俊沐,郭振雄,陈明鹏,等. 挤出工艺对纳米碳酸钙母料性能影响[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(4):49–55.  
Ke Junmu, Guo Zhenxiong, Chen Mingpeng, et al. Effects of Extrusion process on properties of Nano-CaCO<sub>3</sub> masterbatch[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4):49–55.
- [16] 卢文玉,蔡红珍,于文凡,等. 硅烷偶联剂对高密度聚乙烯 / 甜高粱渣复合材料性能的增强机制[J]. 塑料科技, 2021(7):61–65.  
Lu Wenyu, Cai Hongzhen, Yu Wenfan, et al. Reinforcing mechanism of silane coupling agent on the properties of high density polyethylene / sweet sorghum slag composites[J]. Plastics Science and Technology, 2021(7):61–65.
- [17] Owens D K, Wendt R. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. J Appl Polym Sci, 1969, 13:1 741–1 747.
- [18] Li Dawei, Wang Heiyuan, Luo Dan, et al. Corrosion resistance controllable of biomimetic superhydrophobic microstructured magnesium alloy by controlled adhesion[J]. Surf Coatings Technol, 2018, 347:173–180.
- [19] Long Jiangyou, Fan Peixun, Gong Dingwei, et al. Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: From lotus leaf to rose petal[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7:9 858–9 865.
- [20] Zadorozhnyy M Y, Chukov D I, Churyukanova M N, et al. Investigation of contact surfaces between polymer matrix and metallic glasses in composite materials based on high-density polyethylene[J]. Mater Des, 2016, 92:306–312.
- [21] Diao Y, Myerson A S, Hatton T A, et al. Surface design for controlled crystallization: The role of surface chemistry and nanoscale pores in heterogeneous nucleation[J]. Langmuir, 2011, 27:5 324–5 334.