

退火对 PMTFPS-*b*-PS 电纺膜表面性质的影响

孟晓美^{a,b}, 易玲敏^{a,b}, 陈睿文^{a,b}

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要: 通过氟硅单体 1,3,5-三甲基-1,3,5-三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷(简称 F₃)的阴离子开环聚合(ROP)、苯乙烯(St)的原子转移自由基聚合(ATRP),合成了含氟硅嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS,并将其以四氢呋喃(THF)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂进行静电纺丝。采用接触角测量仪(CAM)、扫描电镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)研究 PMTFPS-*b*-PS 电纺膜退火前后的疏水性、微观形貌以及表面化学组成。结果表明:电纺纤维的水接触角可达 152.6°,即达到超疏水的效果,经过 120°C 退火处理后电纺膜的表面光滑,接触角有所减小,但其水接触角仍远高于共聚物溶剂膜的接触角。

关键词: 氟硅; 嵌段共聚物; 退火; 静电纺丝; 表面性质

中图分类号: O634.4

文献标志码: A

0 引 言

聚有机硅氧烷是一种有着特殊硅氧结构的高分子聚合物,主链是 Si 原子和 O 原子不断重复交替排列的结构^[1-2]。如果在有机硅氧烷中引入含氟基团,即含氟硅氧烷,如聚[甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷](PMTFPS),由于氟基团的引入,PMTFPS 不仅具备有机硅的一些特性,如较低的玻璃化转变温度,表面能低等,而且能够表现出有机氟的优异性能,使得 PMTFPS 表现出有机硅所不具有的性能。含氟硅氧烷与乙烯基单体共聚后,由于氟基团的引入,能够赋予共聚物独特的物理化学性质,尤其是表面润湿性能。因为氟硅是典型的低表面能物质,它与其他有机高分子形成的共聚物中存在向表面富集的倾向^[3-5]。

固体表面的浸润性能在许多领域发挥着重要作用,是固体表面的重要特征之一。这种性能主要取决于表面自由能或化学组成和表面的粗糙度^[6]。当前,理想的超疏水表面不仅应具备高接触角,而且应具备较小的接触角滞后,其拒水性、防污性和自清洁性也引起广泛关注。此外,获得特殊表面浸润性的另一个重要因素是表面微观结构,因此微纳米结构

的构筑是调控表面浸润性的重要手段。静电纺丝是利用高压静电力制备微纳米纤维或粒子的方法,也是构筑表面粗糙度和超疏水表面的一个简单、有效方法^[7-11]。早在 20 世纪 40 年代,许多学者已经开始研究有机硅高分子特别是含氟硅氧烷的表面性质。Grange J D 等^[12]研究了硅基底表面的水合作用对有机硅烷在表面生长的影响,用傅里叶变换红外光谱仪和椭圆光度仪对十八烷基三氯硅烷自组装单分子层进行了研究。另外,Fadeev A Y^[13]等通过结合气相反应和液相反应的方法在二氧化硅上制备了不同表面性质的涂层。聚硅氧烷等高分子在固体表面性质(特别是浸润性方面)有很大的发展空间和应用前景,引起学术界广泛的关注和认可。

本文通过 St 的 ATRP 反应合成 PMTFPS-*b*-PS,利用 PMTFPS-*b*-PS 共聚物静电纺丝,来制备含氟硅嵌段共聚物电纺膜,并对合成的嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS 结构和组成进行表征,还重点探讨退火处理对电纺膜表面润湿性能、表面形貌及表面组成的影响。

1 试 验

1.1 实验材料与仪器

实验材料:1,3,5-三甲基-1,3,5-三(3',3',3'-三

收稿日期: 2014-02-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276243);浙江省重点科技创新团队项目(2012R10038-14)

作者简介: 孟晓美(1989-),女,安徽宿州人,硕士研究生,主要从事高分子方向的研究。

通信作者: 易玲敏, E-mail: lmyi@zstu.edu.cn

氟丙基)环三硅氧烷(F_3 , 99%, 上海 3F 公司), 正丁基锂(99%, 2.4M(Hexane), Sigma-Aldrich 公司), 苯乙烯(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), 溴化亚铜(分析纯, 华东医药股份有限公司), 五甲基二亚乙基三胺(PMDETA, 分析纯, Sigma-Aldrich 公司), N,N-二甲基甲酰胺(分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司), 四氢呋喃、甲酰胺、环己酮(分析纯, 杭州双林化工试剂有限公司), 二碘甲烷(分析纯, Sigma-Aldrich 公司), 对苯二酚(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 甘油(分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司)。

实验仪器: Bruker Avance 400 MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司), Waters 1525/2414 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司), ES50P-10W/DDPM 高压电源(美国 GAMMA), WZS-50F6 微量注射泵(浙江史密斯医学仪器有限公司), AR-160 除湿机(杭州多乐信电器有限公司), DSA20 型接触角测量仪(德国瑞士万通公司), K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司), UL-TRA55 场发射扫描电镜(德国 ZEISS)。

1.2 试验方法

1.2.1 含氟硅嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS 的合成

含氟硅嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS 的合成参考了本课题组已有的工作^[1]。首先, 将反应的聚合瓶抽高真空 2 h, 然后在氮气保护下进行 F_3 的阴离子开环聚合, 合成含端硅氢的氟硅大分子 PMTFPS-H, 然后经过 Si-H 加成、酯化反应后得到大分子 ATRP 引发剂 PMTFPS-Br, 最后在 CuBr/PMDETA 催化体系的作用下进行 St 的 ATRP 反应, 得到分子结构可控的 PMTFPS-*b*-PS 嵌段共聚物。其中, PMTFPS-H 引发 St 的 ATRP 反应过程如图 1 所示。

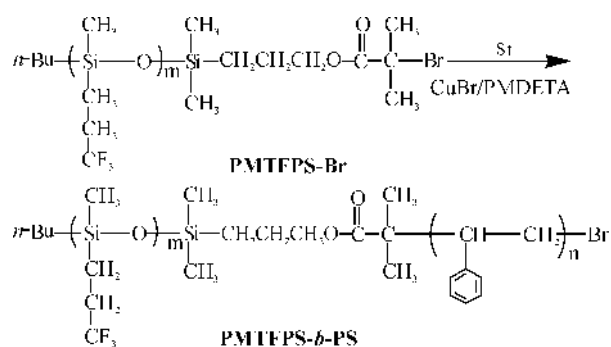


图 1 嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS 的合成

1.2.2 PMTFPS-*b*-PS 电纺膜的制备

首先以 DMF 和 THF 为溶剂配制所需 PMTFPS-

b-PS 共聚物纺丝溶液, 调节适当电压 15 kV、纺丝距离(如 15 cm), 微量注射泵流速 0.6 mL/h 进样, 注射器针头与高压电源正极相连, 接收装置与电源负极相连并接地, 随后进行静电纺丝, 得到不同的电纺纤维膜, 然后分成两组: 一组 120℃ 真空烘烤退火处理, 另一组未退火作对比样, 进行相关性能测试。

1.3 性能测试及表征

a) 核磁共振氢谱(1H -NMR)测试: 采用瑞士 Bruker Avance 400 MHz 核磁共振波谱仪, $CDCl_3$ 作为溶剂(质量分数 5%)测定两嵌段共聚物的结构。

b) 凝胶渗透色谱(GPC)测试: 采用 Waters 1525/2414 型凝胶渗透色谱仪, 以 THF 作为流动相, 流量为 1.0 mL/min, 测试温度为 30℃, 以聚苯乙烯为标样(Waters 公司)作校正曲线。

c) 接触角测试(CAM)测试: 采用 DSA20 型接触角测量仪影像分析法测试共聚物和电纺膜的静态接触角和动态接触角。共聚物膜测试: 将不同含量的嵌段共聚物溶于 THF, 配成浓度为质量分数 1% 的聚合物溶液, 通过旋涂法涂在干净的载玻片上, 在真空干燥箱 120℃ 下退火 24 h, 测试其对各个液体的接触角。电纺膜测试: 将电纺纤维膜 120℃ 下真空退火 24 h 和未退火处理并进行接触角测试, 每个样品测试 5~6 次, 取其平均值。

d) X 射线光电子能谱(XPS)测试: 含氟硅嵌段共聚物溶剂膜、电纺膜的表面化学组成可以通过 XPS 方法来测定。溶剂膜的制备方法为, 将样品用纯净的 THF 溶解, 铸膜于硅片上, 然后 120℃ 下真空退火 24h 后进行测试。

e) 电纺纤维膜表面形貌(SEM)测试: 将 120℃ 退火与未退火处理的电纺膜分别放置在铝箔纸上, 然后镀金, 采用 ULTRA55 场发射扫描电镜观察其纤维膜表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 PMTFPS-*b*-PS 的合成与表征

通过采用氟硅单体 F_3 的阴离子开环聚合 ROP、St 的 ATRP 反应, 合成了不同组成的含氟硅嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS, 其组成如表 1 所示。

其中, 共聚物的组成利用 1H -NMR 谱图(图 2)中的特征吸收峰面积计算所得; 嵌段共聚物的分子量分布采用 GPC 测试得到, 典型的 GPC 淋出曲线如图 3 所示。由实验结果可知, 所得 PMTFPS-*b*-PS

嵌段共聚物具有较窄的分子量分布,有利于考察其 结构与表面性能之间的相互联系。

表 1 PMTFPS 和 PS 嵌段共聚物的组成

试样	PMTFPS/%	M_n /(kg/mol)	$M_{n,PS}$ /(kg/mol)	$M_{n,PMTFPS}$ /(kg/mol)	M_w/M_n
D17	6.8	53.2	49.6	3.6	1.38
D14	14.1	17.0	14.6	2.4	1.21
D25	24.9	14.5	10.9	3.6	1.33
D11	35.5	11.0	7.1	3.9	1.30

注: M_n , $M_{n,PS}$, $M_{n,PMTFPS}$ 分别是通过 $^1\text{H-NMR}$ 所计算的聚合物 PMTFPS-*b*-PS,PS 链段,PMTFPS 链段分子量;a 是以 THF 为溶剂,通过 GPC 所测的分散系数。

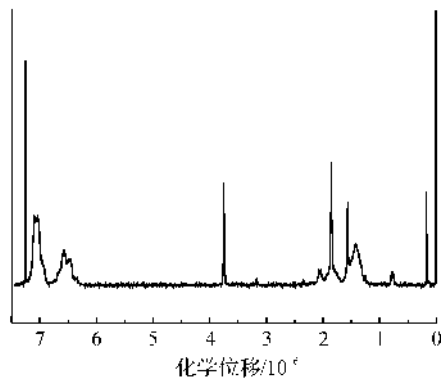


图 2 PMTFPS-*b*-PS 嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

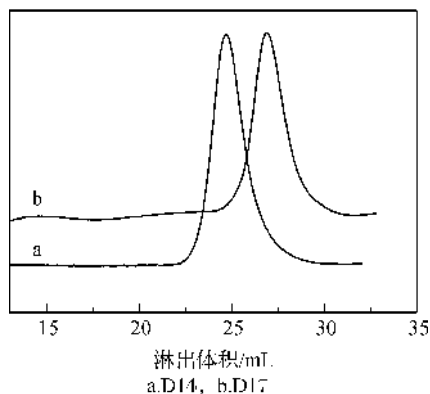


图 3 嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS 的 GPC 淋出曲线

表 3 120℃ 真空退火下 PMTFPS-*b*-PS 共聚物膜的表面能

样品	PMTFPS/%	$\gamma_s^{\text{W}}/(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s^{\text{AB}}/(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s^+ /(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s^- /(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s/(\text{mJ}/\text{m}^2)$
D17	6.76	25.59	25.59	0.02	1.87	25.97
D14	14.1	22.49	22.60	0.01	1.49	22.68
D25	24.9	21.27	21.82	0.05	2.34	22.51
D11	35.5	19.81	20.34	0.17	3.12	21.80

从表 3 看出,PMTFPS-*b*-PS 嵌段共聚物的表面能 γ_s 较低,且随着嵌段共聚物中 PMTFPS 的含量的增加而减小,并且嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS 表面能的范围在 21.80~25.97 mJ/m^2 ,这说明含氟硅链段的存在显著降低嵌段聚合物的表面能;当 PMTFPS 的含量为 35.5%时,两嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS 膜的表面能为 21.80 mJ/m^2 ,与纯氟硅 PMTFPS 的表

2.2 PMTFPS-*b*-PS 嵌段共聚物溶剂膜的表面性能

表 2 为所得 PMTFPS-*b*-PS 嵌段共聚物溶剂膜对去离子水、二碘甲烷、甲酰胺等参照液体的接触角。PMTFPS-*b*-PS 嵌段共聚物膜表面的去离子水接触角均高于 100.4°,表现出优良的憎水性;对甲酰胺的接触角均大于 82.5°,表现出优良的耐溶剂性。另外,从表 2 中还可以看出,当加入少量的 PMTFPS 链段,这几种参比液体的接触角会急剧增大。随着含氟硅 PMTFPS 含量的增加,嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS 对去离子水、二碘甲烷、甲酰胺的接触角有增大的趋势。由此可知,少量的 PMTFPS 链段能显著提高聚合物膜的疏水性能和耐溶剂性。

表 2 120℃ 真空退火时 PMTFPS-*b*-PS 共聚物膜的接触角

样品	PMTFPS/%	接触角/(°)		
		水	CH_2I_2	甲酰胺
D17	6.76	100.4	65.2	82.5
D14	14.1	102.5	70.5	84.6
D25	24.9	102.7	71.9	87.9
D11	35.5	103.5	74.6	91.5

表 3 为利用其中水、二碘甲烷和甲酰胺作为参比液,依 Van Oss 相关理论^[14]得到两嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS 膜的表面能(γ_s)。

面能基本相近。

2.3 PMTFPS-*b*-PS 嵌段共聚物电纺膜的表面性能

2.3.1 PMTFPS-*b*-PS 嵌段共聚物电纺膜的表面润湿性能

表 4 和表 5 给出了不同退火处理条件下 PMTFPS-*b*-PS 二嵌段共聚物电纺纤维膜对甘油、二甘醇、水甲酰胺的接触角。从表 4 中看出,在未退火条件下,PMTFPS-

b-PS 电纺膜对甘油的接触角均高于 145.8°,对二甘醇的接触角均高于 141.4°,而经过 120℃真空退火处理后,PMTFPS-*b*-PS 电纺膜对甘油和二甘醇的接触角均比未退火条件下电纺膜的接触角要小,疏水性略有下降。另外,当共聚物中 PMTFPS 的含量为 35.5%时,电纺膜已经达到超疏水的效果,这也体现出静电纺丝赋予嵌段共聚物独特的微纳米复合结构。

表 4 嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS 电纺膜退火与否对甘油和二甘醇的接触角

样品	PMTFPS/%	甘油		二甘醇	
		未退火 /(°)	120℃退 火/(°)	未退火 /(°)	120℃退 火/(°)
D17	6.76	145.8	134.3	141.4	130.6
D14	14.1	146.3	135.9	143.8	132.7
D25	24.9	148.5	136.8	145.6	133.2
D11	35.5	150.6	138.4	148.5	136.5

表 5 不同退火条件下嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS 电纺纤维膜的接触角

样品	PMTFPS/%	水			甲酰胺		
		电纺前 退火/(°)	电纺后 退火/(°)	电纺后 未退火/(°)	电纺前 退火/(°)	电纺后 退火/(°)	电纺后 未退火/(°)
D17	6.76	100.4	135.7	146.2	82.5	131.4	143.4
D14	14.1	102.5	136.8	148.5	84.6	133.7	144.7
D25	24.9	102.7	137.2	150.2	87.9	134.9	146.5
D11	35.5	103.5	139.7	152.6	91.5	138.1	148.3

图 4 显示退火对 PMTFPS-*b*-PS 电纺纤维膜与水的动态接触角、后退接触角以及滞后角的关系。从图 4 中可以看出,与未退火样相比,120℃退火处理的电纺膜前进、后退接触角均变小,纤维膜的疏水

性明显降低,滞后角略增大,这说明退火使电纺膜表面结构发生变化。退火和未退火的电纺膜的平均前进接触角均大于 135°,说明 PMTFPS-*b*-PS 电纺膜具有明显的疏水性。

性明显降低,滞后角略增大,这说明退火使电纺膜表面结构发生变化。退火和未退火的电纺膜的平均前进接触角均大于 135°,说明 PMTFPS-*b*-PS 电纺膜具有明显的疏水性。



图 4 退火对 PMTFPS-*b*-PS 电纺纤维膜与水的动态接触角的影响

2.3.2 退火前后 PMTFPS-*b*-PS 嵌段共聚物电纺膜的表面形貌

图 5 为退火前各个电纺膜的表面形貌图。由图 5 可知,未退火的电纺膜表面较为粗糙,并且呈现出

不同的纤维结构形态,如粒状、微球状、纤维状等,这些独特的微纳米结构的构筑,将会影响电纺膜表面的疏水性和表面性能。

图 6 是经过 120℃真空退火处理后电纺膜的

SEM 照片。从图 6 可以看出,经过 120℃ 退火处理后,电纺膜表面出现明显的聚集和团聚趋势,同时膜表面变得更为圆滑,从而破坏了电纺膜表面

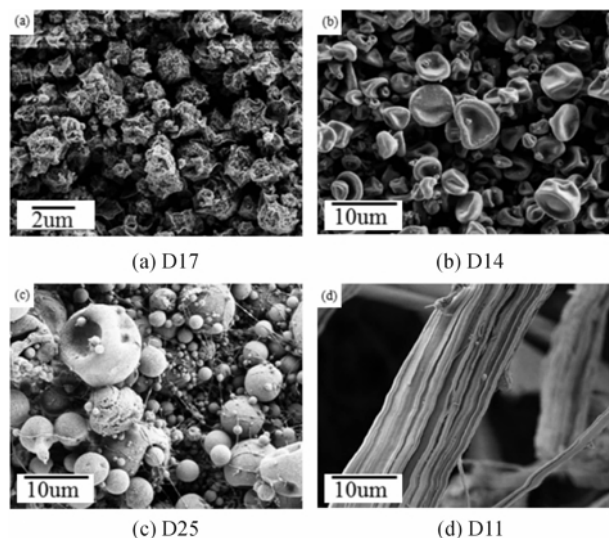


图 5 退火前 PMTFPS-*b*-PS 电纺膜的 SEM 照片

2.3.3 退火前后 PMTFPS-*b*-PS 嵌段共聚物溶剂膜和电纺膜的表面化学组成

图 7 为 D14 样品 XPS 测试所得 C、F、O、Si 4 种元素电子能谱图。从图 7 可以看出, O1s, F1s, Si2p 的电子结合能分别位于 532.5、688.1、102.4

一些微纳复合结构,使得其对水的接触角降低,从而也导致电纺膜表面的疏水性在一定程度上会下降。

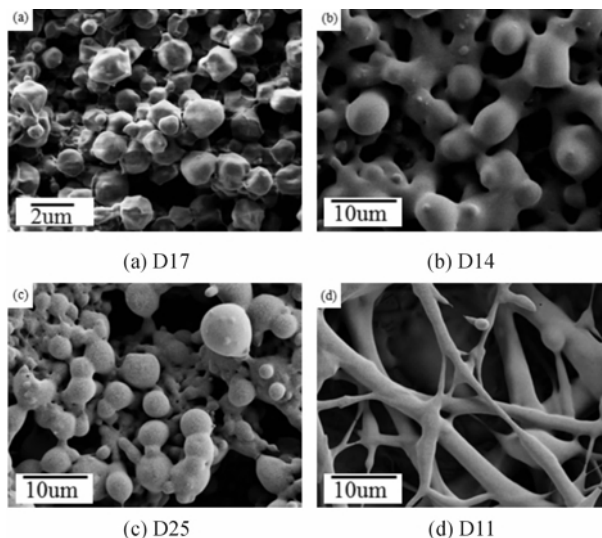


图 6 退火后 PMTFPS-*b*-PS 电纺膜的 SEM 照片

eV。从 C1s 的谱图中可以看到,在结合能 284.4 eV 有明显的主峰,但是在结合能 293.7 eV 处所对应的 CF₃ 的伴峰较弱,这可能是由于样品 D14 聚合物膜表面的氟硅链段较短所产生的结果。

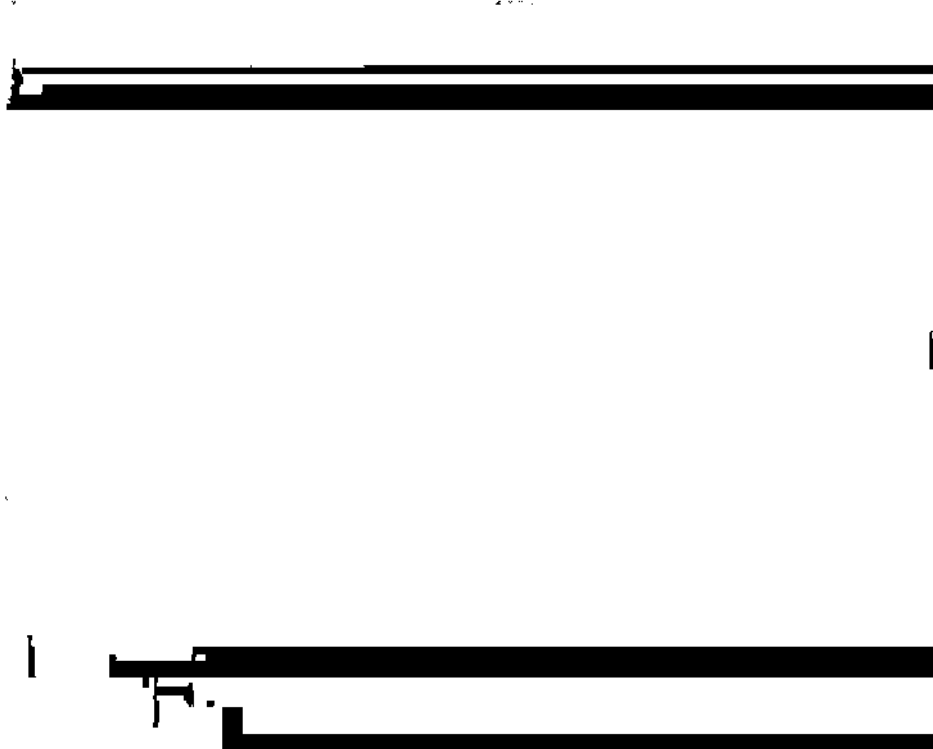


图 7 嵌段共聚物 D14 溶剂膜和电纺膜的 XPS 电子能谱图

通过比较 D14 样品静电纺丝前后嵌段共聚物溶剂膜和电纺纤维膜的 XPS 能谱图可知,共聚物溶

剂膜和纤维膜表面由 F、Si、O、C 4 种原子覆盖,其中氟原子在聚合物膜表面的含量为 9.23%,大于理

论值,证实了含氟基团在表面的富集,由于含氟基团可以显著降低聚合物膜表面的自由能,因此赋予聚合物膜疏水耐溶剂的性质。

3 结 论

采用氟硅单体的 ROP 及其端基的功能化反应,合成得到结构可控的含氟硅嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PS,并通过静电纺丝制备得到 PMTFPS-*b*-PS 电纺膜。研究表明,经过 120℃ 真空退火处理的 PMTFPS-*b*-PS 电纺膜对水、甲酰胺、甘油和二甘醇的接触角均比未退火条件下电纺膜的接触角要小,疏水性略有下降,并且经过 120℃ 退火处理后的电纺膜表面较为光滑,呈现不同的结构形态,从而破坏了电纺膜表面的微纳复合结构。另外,含氟基团的富集,赋予了嵌段共聚物溶剂膜和电纺纤维膜良好的疏水性。

参考文献:

- [1] Yi L, Huang C, Zhou W. Synthesis, surface properties, and morphologies of poly[methyl(3,3,3-trifluoropropyl) siloxane]-*b*-polystyrene-*b*-poly(*tert*-butylacrylate) triblock copolymers by a combination of anionic ROP and ATRP[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2012(50): 1728-1739.
- [2] Clarson S J, Owen M J, Smith S D, et al. Advances in Silicones and Silicone-Modified Materials[M]. Washington, DC: American Chemical Society, 2010: 99-108.
- [3] 袁利兵, 刘海梁. 浅谈氟硅系列材料的性能及应用[J]. *有机氟工业*, 2002, 30(2): 31-33.
- [4] 赵 宁, 卢晓英, 张晓艳, 等. 超疏水表面的研究进展[J]. *化学进展*, 2007, 19(6): 860-871.
- [5] 倪华钢, 张 伟, 王新平. 侧基含氟聚合物结构与表面性质研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(2): 14-18.
- [6] 杜晨光, 夏 帆, 王树涛, 等. 仿生智能浸润性表面研究的新进展[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(3): 421-431.
- [7] 李小红. 静电纺纤维膜的疏水性能和拉伸性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2009: 5-11.
- [8] 郭志光, 刘维民. 仿生超疏水性表面的研究进展[J]. *化学进展*, 2006, 18(6): 721-726.
- [9] Feng L, Li S, Li Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(15): 1857-1860.
- [10] Lim J M, Yi G R, Moon J H, et al. Super-hydrophobic films of electrospun fibers with multiple scale surface morphology[J]. *Langmuir*, 2007, 23(15): 7981-7985.
- [11] 高雪峰, 江雷. 天然超疏水生物表面研究的新进展[J]. *物理*, 2006, 35(7): 559-564.
- [12] Grange J D, Markham J L, Kurkjian C R. Effects of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica[J]. *Langmuir*, 1993, 9(7): 1749-1763.
- [13] Fadeev A Y, McCarthy T J. Self-assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces: monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro and trichloroalkylsilanes on silicon[J]. *Langmuir*, 2000, 16(18): 7268-7274.
- [14] Van Oss C J. *Interfacial Forces in Aqueous Media*[M]. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006: 213-226.

Effect of Annealing on Surface Properties of PMTFPS-*b*-PS Electro-spinning Film

MENG Xiao-mei^{a,b}, YI Ling-min^{a,b}, CHEN Rui-wen^{a,b}

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education;

b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This study synthesizes fluorosilicone contained segmented copolymer PMTFPS-*b*-PS through anion ring opening polymerization (ROP) of fluorosilicone monomer 1, 3, 5-trimethyl-1, 3, 5-trisiloxane (3, 3, 3-trifluoropropyl) trisiloxanes (F₃) and atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene (St), conducts electro-spinning with tetrahydrofuran (THF) and N, N-dimethylformamide (DMF) as solvents and studies the hydrophobicity, microstructure and surface chemical constitution of PMTFPS-*b*-PS electro-spinning film before and after annealing through contact angle meter (CAM), scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spec (XPS). The result shows that water contact angle of electro-spinning fiber can reach 152.6°, i. e. achieve super-hydrophobic effect; electro-spinning film subject to annealing at 120℃ has a smooth surface and its contact angle decreases, but its water contact angle is still higher than the contact angle of copolymer solvent membrane.

Key words: fluorosilicone; segmented copolymer; annealing; electro-spinning; surface property

(责任编辑: 张祖尧)