

PMTFPS-*b*-PMMA/PMMA 共混聚合物膜的表面性质

王爱瑞¹, 邵英², 易玲敏¹, 李伟翔¹, 李家炜¹

(1. 浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;

2. 浙江工程设计有限公司, 杭州 310002)

摘要: 将不同质量分数的氟硅与甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物(PMTFPS-*b*-PMMA)和甲基丙烯酸甲酯(PMMA)配制成2.00 wt%溶液,经旋涂、退火处理后得到共混聚合物膜。以水、二碘甲烷和甲酰胺为参比液,利用接触角测试仪测定了共混聚合物膜的表面能。研究表明:当共混聚合物中PMTFPS链段含量在由0.28 wt%增大至5.67 wt%时,表面能从26.90 mN/m降到14.49 mN/m,共混物涂膜表面氟元素的相对含量从0.93%急剧增加到14.27%;随PMTFPS链段含量的进一步增加,共混物膜表面能仅略有下降,表面氟含量增加也不明显,说明此时共混物膜的表面组成已趋于稳定。

关键词: 氟硅;聚甲基丙烯酸甲酯;嵌段共聚物;共混;表面性质

中图分类号: O634.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2017)06-0804-06

0 引言

氟聚合物是一类特殊的高分子材料。氟聚合物因大量存在含氟基团而具有高表面活性、高化学惰性、高耐热耐候性、憎水憎油性等优越性能,目前广泛应用于“防水、防油、防污”(简称“三防”)涂料、防腐设备、新型膜材料的制备等领域^[1-3]。含氟聚硅氧烷(简称氟硅)是把氟代烷基作为侧链结合到聚有机硅氧烷大分子中,使之兼具氟聚合物的“三高二憎”特性,以及聚有机硅氧烷的低玻璃化温度、高表面活性等优异性能,可用于制备高性能氟硅油、氟硅弹性体材料和低表面能防污涂料^[4-5]。

氟硅是典型的低表面能物质,可用于聚合物的共聚/共混改性,以改善聚合物的表面润湿性能^[5]。例如:作为共聚组成,氟硅在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,因此可有效改善共聚物表面的疏水疏油性能^[5-6]。研究表明,只要把一小段聚[甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷](PMTFPS)链段结合到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中并形成嵌

段共聚物(PMTFPS-*b*-PMMA),就可高效地降低嵌段共聚物的表面能^[7-8]。此外,用聚硅氧烷作为表面改性物质得到的共混聚合物在分子化学领域也得到广泛应用^[9]。研究表明,由于PMTFPS链段的表面富集,在聚苯乙烯(PS)中加入少量PS与PMTFPS的嵌段共聚物(PS-*b*-PMTFPS)就可显著提高聚合物膜的憎水、憎油性^[10];只要加入0.58 wt%的PS-*b*-PMTFPS-*b*-PS三嵌段共聚物,所得共混聚合物膜表面的最外层(3.8 nm)就几乎全部被PMTFPS链段所覆盖^[6]。然而,目前对PMTFPS-*b*-PMMA嵌段共聚物加入PMMA中进行表面改性的情况仍缺乏认识。

本文利用自制的PMTFPS-*b*-PMMA嵌段共聚物与PMMA均聚物共混,并以水、二碘甲烷和甲酰胺为参比溶液,采用静态液滴法测定共混聚合物膜表面的润湿性能,以X射线光电子能谱仪(XPS)测定涂膜的表面化学组成,详细考察不同含量的PMTFPS-*b*-PMMA嵌段共聚物对共混聚合物涂膜表面性质的影响。

收稿日期: 2017-05-12 网络出版日期: 2017-08-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276243)

作者简介: 王爱瑞(1990-),女,安徽蚌埠人,硕士研究生,主要从事有机氟硅功能材料方面的研究。

通信作者: 易玲敏,教授, E-mail: lmyi@zstu.edu.cn

1 试验

1.1 实验材料与仪器

实验材料: PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物(化学结构式见图 1)参照已有的合成方法^[6]合成得到。甲基丙烯酸甲酯均聚物($M_w = 4.85 \times 10^4$, $M_n = 2.38 \times 10^4$, PDI = 2.03)采用普通自由基聚合的方法得到。用于溶解聚合物的溶剂为四氢呋喃(THF, 分析纯, 杭州高晶精细化工有限公司)。参比液体: 去离子水(杭州娃哈哈纯净水)、甲酰胺(分析纯, 杭州高晶精细化工有限公司)、二碘甲烷(99%, Sigma-Aldrich Co.)的表面能参数见表 1。

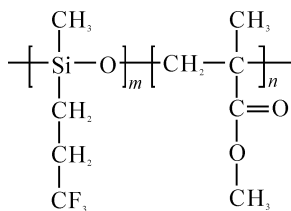


图 1 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物的分子结构示意图

表 1 检测液体的表面能参数

试样	$\gamma^{LW}/$ (mN · m ⁻¹)	$\gamma^{AB}/$ (mN · m ⁻¹)	$\gamma^+ /$ (mN · m ⁻¹)	$\gamma^- /$ (mN · m ⁻¹)	$\gamma /$ (mN · m ⁻¹)
去离子水	21.8	51.0	25.5	25.5	72.8
二碘甲烷	50.8	0	0	0	50.8
甲酰胺	39.0	19.0	2.28	39.6	58.0

注: γ^{LW} 表示表面能的 Lifshitz-van der Waals 分量, γ^{AB} 表示 Lewis 酸碱分量, γ^+ 表示 Lewis 酸分量, γ^- 表示 Lewis 碱分量, γ 表示表面能。

实验仪器: Waters1525/2414 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司), Bruker Avance AV 400MHz 数字化傅里叶变换核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司), DSA-20 型视频接触角张力仪(德国瑞士万通公司), X 射线光电子能谱(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物的合成

PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物参照已有合成方法^[6]合成, 具体步骤为: 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(F_3)的阴离子开环聚合(AROP)并利用二甲基氯硅烷封端, 合成含 Si—H 端基的 PMTFPS(PMTFPS-H), PMTFPS-H 与烯丙醇进行硅氢加成反应引入端羟

基, 产物再与 α -溴代异丁基酰溴反应得到 PMTFPS-Br。在环己酮溶剂中, 以 CuBr/1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺(HMTETA)为催化体系进行 MMA 的原子转移自由基聚合(ATRP)反应, 以获得 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物。

1.2.2 共混聚合物膜的制备

将不同质量比的 PMTFPS-*b*-PMMA/PMMA 共混物溶于 THF 并配成 2.00 wt% 的溶液, 旋涂于载玻片上后在 140 °C 真空下退火处理 12 h。

1.3 测试与表征

a) 凝胶渗透色谱(GPC)测试: 采用美国 Waters 公司的 Waters515/2414 型凝胶渗透色谱仪进行测试。THF 作为流动相, 聚甲基丙烯酸甲酯(Waters 公司)为标样作校正曲线。

b) 核磁共振氢谱(¹H NMR)测试: 采用瑞士 Bruker 公司的 Bruker Avance AV 400MHz 数字化傅里叶变换核磁共振波谱仪进行测试, 测试溶剂为 CDCl₃。

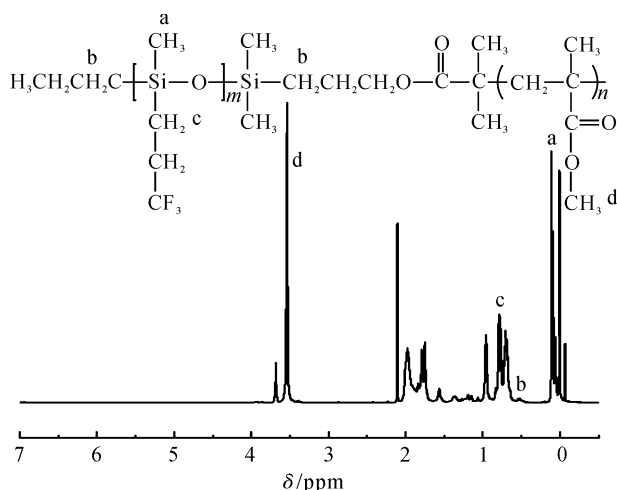
c) 接触角测试: 采用的仪器为德国 Krüss 公司的 DSA-20 型视频接触角张力仪, 测试温度为 20 °C。采用静态液滴法测定不同参比液体与共混物膜表面的接触角进而分析其表面润湿性能, 测试 6 次取其平均值。

d) X 射线光电子能谱(XPS)测试: 仪器为美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪。将样品用 THF 溶解、旋涂于硅片上并 140 °C 退火 24 h 后, 在超高真空下采用 K-Alpha 系统进行 XPS 测试, 其中以铝靶(光子能量为 1486.6 eV)为 X 射线源, 以 C1s(光子能量为 284.8 eV)为基准进行校正, 以 90°为掠射角分析涂膜的表面化学组成。

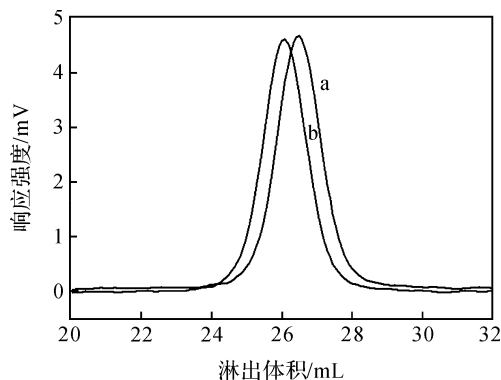
2 结果与讨论

2.1 PMTFPS-*b*-PMMA 的合成与表征

通过氟硅单体 F_3 的 AROP 以及端基的功能化, 合成得到大分子 ATRP 引发剂 PMTFPS-Br, 然后在环己酮溶剂中, 以 CuBr/1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺(HMTETA)为催化体系、以 PMTFPS-Br 为引发剂引发 MMA 的 ATRP 反应, 获得了 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物, 并通过核磁共振氢谱图(如图 2 所示)的特征峰分析获得嵌段共聚物的组成, 利用特征峰的面积比确定 PMMA 链段的聚合度。

图2 嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PMMA 的¹H NMR 谱图

由图2可知,化学位移在 $\delta = 3.6$ ppm处为PMMA中侧链与酯基相连的甲基峰($\text{O}-\text{CH}_3$)质子峰, $\delta = 0.7 \sim 0.9$ ppm处的吸收峰为三氟丙基中与Si相连的亚甲基的质子特征峰, $\delta = 0.5 \sim 0.6$ ppm处为端基正丁基中甲基的质子峰。通过计算这些特征吸收峰峰面积的比,得到嵌段共聚物中 PMTFPS、PMMA 链段的聚合度分别为 20、24,即嵌段共聚物的组成为 PMTFPS₂₀-*b*-PMMA₂₄。此外,以凝胶渗透色谱测得 PMTFPS-*b*-PMMA 的分子量分布(PDI = 1.21),其 GPC 淋出曲线如图3所示。

a. 大分子引发剂 PMTFPS-Br; b. PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物图3 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物的 GPC 淋出曲线

2.2 共混聚合物膜的接触角与表面能分析

接触角是固液分子相互作用的直观体现,可以反映聚合物表面的润湿效果还可以计算聚合物的表面能。杨氏方程^[11]表示固、液、气表面张力之间的关系为:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) \quad (1)$$

式中: γ_{LV} 、 γ_{SV} 、 γ_{SL} 分别是液气、固气、固液之间的表面张力, θ 为液体和固体表面的接触角。本文利用 Van Oss 等^[12-13]提出的 LW-AB 法来计算共混聚合

物膜的表面能,如式(2)所示:

$$\gamma_{SL} = (\sqrt{\gamma_S^{LW}} - \sqrt{\gamma_S^{LW}})^2 + 2(\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}) \quad (2)$$

其中: γ^{LW} 为表面能的 Lifshitz-van der Waals 分量, γ^+ 为 Lewis 酸分量, γ^- 为 Lewis 碱分量,S 为固体,L 为液体。结合 Young 方程,可得到式(3):

$$(\gamma_L^{LW} + 2\sqrt{\gamma_L^+ \gamma_L^-})(1 - \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}) \quad (3)$$

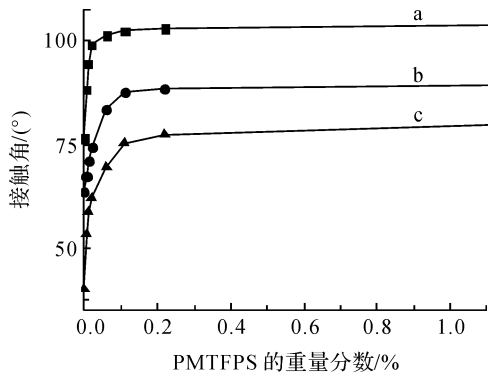
因此,通过测定固体表面与已知 γ_L^{LW} 、 γ_L^+ 和 γ_L^- 的3种液体之间的接触角,就可得到固体的表面能参数。

本文采用接触角测量法测定水、甲酰胺和二碘甲烷三种参比液在共混聚合物膜表面的接触角,所得结果如表2、图4所示。从表2中可以看出,随嵌段共聚物含量的增加,即 PMTFPS 链段含量增加,水、甲酰胺和二碘甲烷三种参比液在共混聚合物膜表面的接触角均增加。其中,只在共混物中加入 5.00 wt% 的嵌段共聚物,即 PMTFPS 链段含量为 2.83 wt% 时,共混物膜对水的接触角可达 101.3°,对二碘甲烷的接触角可达 83.4°,对甲酰胺的接触角为 69.4°,这些接触角比纯 PMMA 的接触角高得多。因此,将 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物加入 PMMA 中,可显著提高共混聚合物膜表面的憎水性能和耐溶剂性能。

表2 参比液体在共混聚合物表面的接触角

试样	共聚物含量/%	PMTFPS /%	接触角/(°)		
			水	二碘甲烷	甲酰胺
1	0.00	0.00	76.5	63.6	40.1
2	0.50	0.28	88.3	67.2	53.4
3	1.00	0.57	94.5	71.1	58.7
4	2.00	1.13	99.1	74.3	62.2
5	5.00	2.83	101.3	83.4	69.4
6	10.00	5.67	102.5	87.5	75.3
7	20.00	11.33	103.1	88.5	77.3
8	100	56.67	103.8	89.3	79.9

由图4可知,在 PMTFPS-*b*-PMMA/PMMA 共混聚合物中,随着 PMTFPS 链段含量的增加,共混物膜表面的接触角显著增大。其中,当 PMTFPS 链段的含量大于 11.33 wt% 时共混聚合物膜表面对水、二碘甲烷和甲酰胺的接触角分别可达 102.5°、87.5°、75.3°,但再增加 PMTFPS 链段的含量其接触角的变化不大,说明已接近最大值,再增加 PMTFPS 含量对于共混膜的表面润湿性能已影响不大。



a. 去离子水; b. 二碘甲烷; c. 甲酰胺

图 4 在不同测试液下 PMTFPS-*b*-PMMA/PMMA 共混物膜表面的接触角

表 3 为不同组成的 PMTFPS-*b*-PMMA/PMMA 共混物膜的表面能(γ_s)。由表 3 中结果可知,当引入 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物之后,共混聚合物膜的表面能显著降低。其中,当 PMTFPS 链段含量为 5.67 wt% 时,其表面能可降至 14.49 mN/m,这可能与氟硅链段在共混物表面的富集有关;但随着 PMTFPS 链段含量的进一步增加,其表面能已没有显著的下降,此时共混聚合物膜的表面组成可能已趋于稳定。值得注意的是,当 PMTFPS 链段含量比较高时, PMTFPS-*b*-PMMA/PMMA 共混物的表面能与 PS-*b*-PMTFPS/PS 共混物体系的表面能相近^[10]。

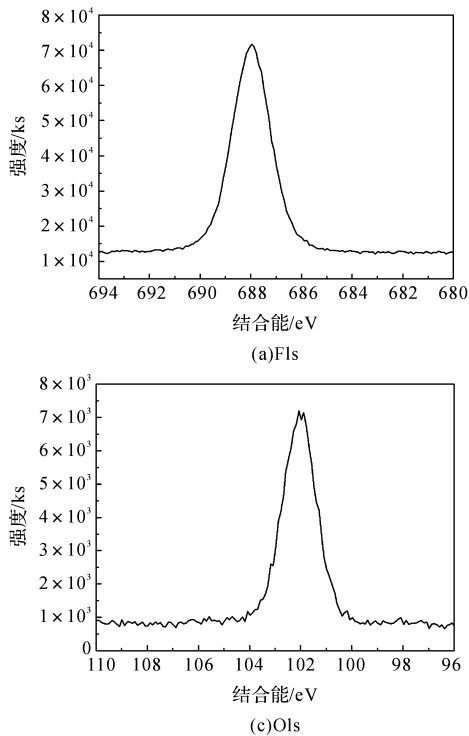


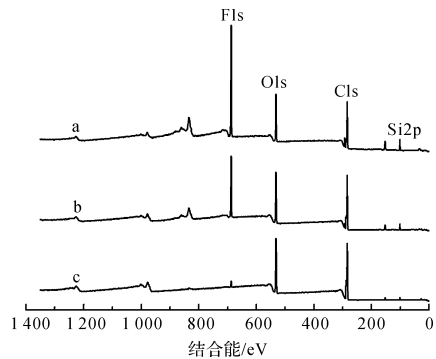
图 6 样品 6 中 C1s、O1s、F1s 和 Si2p 四种元素的 XPS 谱图

表 3 不同组成的共混聚合物膜的表面能

试样	PMTFPS/ %	$\gamma_s^{LW}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\gamma_s^{AB}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\gamma_s^{-}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\gamma_s^{+}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\gamma_s/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
1	0	26.51	7.78	7.15	2.11	34.29
2	0.28	24.45	2.45	5.39	0.28	26.90
3	0.57	22.26	0.25	5.44	0.00	22.51
4	1.13	20.51	2.40	5.68	0.25	22.91
5	2.83	15.79	1.02	5.47	0.05	16.81
6	5.67	13.83	0.66	4.19	0.03	14.49
7	11.33	13.38	1.02	3.72	0.07	14.39
8	56.67	13.01	1.44	3.01	0.17	14.46

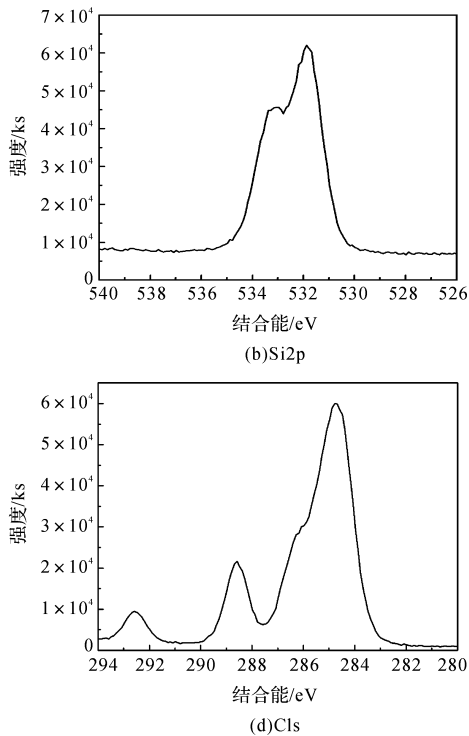
2.3 共混聚合物膜的表面化学组成分析

在 PMMA 中掺入 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物形成共混体系时,低表面能的 PMTFPS 链段将表面富集以降低界面能。本文采用 XPS 考察共混聚合物膜表面的化学组成,其 XPS 谱图如图 5、图 6 所示,不同 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物含量共混物膜表面的化学组成如表 4 所示。



a. 样品 1; b. 样品 2; c. 样品 6

图 5 PMTFPS-*b*-PMMA/PMMA 共混物膜表面的 XPS 能谱图



从图5、图6看出,能谱图中含有Si2p、C1s、O1s和F1s四种谱峰。其中,O1s电子峰的结合能位于532.3 eV;F1s电子峰的结合能位于688.1 eV;Si2p电子峰的结合能位于102.4 eV;C1s电子峰裂分为多个,主要谱峰有C1s主峰(284.7 eV)和对应于 $-\text{CF}_3$ 基团的伴峰(292.8 eV)。由图5可知,随共混物中PMTFPS-*b*-PMMA含量的增加,共混聚合物膜表面F1s、Si2p峰高显著增加,说明低表面能的PMTFPS链段在PMTFPS-*b*-PMMA/PMMA共混物膜表面显著富集。

表4 不同组成共混聚合物膜的表面化学组成 %

试样	PMTFPS	F1s	Si2p	C1s	O1s
1	0.28	0.93	1.88	71.23	25.96
2	0.57	1.32	2.01	70.52	26.14
3	1.13	1.80	2.04	70.29	25.88
4	2.83	2.44	2.61	65.12	23.53
5	5.67	14.27	4.50	60.80	20.43
6	11.33	17.42	5.09	58.09	19.40
7	56.67	18.41	6.45	52.32	17.82

由表4可以看出,在PMTFPS-*b*-PMMA/PMMA共混物中随着PMTFPS链段从0.28 wt%(理论含氟量为0.10 wt%)增加到5.67 wt%(理论含氟量为2.07 wt%),共混物涂膜表面氟元素的相对含量从0.93%急剧增加到14.27%,进一步增加含氟硅链段,共混物膜表面的氟含量增加不是很明显,且与纯PMTFPS-*b*-PMMA嵌段共聚物表面的含氟量相接近,说明此时共混物膜的表面组成已趋于稳定,这与接触角和表面能的测试结果相一致。

3 结论

在PMMA均聚物中加入PMTFPS-*b*-PMMA嵌段共聚物,可有效地降低共混聚合物的表面能,从而改变其表面润湿性能,表现出良好的拒水性质。其中,在共混聚合物中氟硅链段含量从0.28 wt%增加到5.67 wt%时,共混聚合物膜表面对水、二碘甲烷和甲酰胺的接触角分别可达102.5°、87.5°、75.3°,表面能从26.90 mN/m降低到14.49 mN/m,且共混物膜表面的氟含量从0.93%显著增加到14.27%,即较低含量的PMTFPS-*b*-PMMA嵌段共聚物就可大大降低共混聚合物膜的表面能,但进一步增加嵌段共聚物的量时,其表面能的降低与氟含量增加都不是很明显,说明此时共混物膜的表面组成已趋于稳定。

参考文献:

[1] MEDURI B, BOUTEVIN B, KOSTOV G. Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications[J]. Progress in

Polymer Science, 2001, 26(1): 105-187.

- [2] JIANGJ, ZHANG G, WANG Q, et al. Novel fluorinated polymers containing short perfluorobutylside chains and their super wetting performance on diverse substrates[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(16): 10513-10523.
- [3] JIANGW, GROZEA C M, SHI Z, et al. Fluorinated raspberry-like polymer particles for superamphiphobiccoatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(4): 2629-2638.
- [4] POUGET E, TONNAR J, LUCAS P, et al. Well-architected poly (dimethylsiloxane)-containing copolymers obtained by radical chemistry[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(3): 1233-1277.
- [5] YI L, HUANG C, ZHOU W. Synthesis, surface properties, and morphologies of poly[methyl (3, 3, 3-trifluoropropyl)siloxane]-*b*-polystyrene-*b*-poly(*tert*-butyl acrylate) triblock copolymers by a combination of anionic ROP and ATRP [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2012, 50: 1728-1739.
- [6] 周蔚. 含氟硅两组分聚合物膜的微结构与表面性质研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013: 36-60.
- [7] 田小平. 低氟硅含量嵌段共聚物的合成及其表面性质研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014: 27-45.
- [8] TINA X, YI L, MENG X, et al. Superhydrophobic surfaces of electrospun block copolymer fibers with low content of fluorosilicones[J]. Applied Surface Science, 2014, 307(8): 566-575.
- [9] LUCAS P, ROBIN J J. Silicone-based polymer blends: an overview of the materials and processes [J]. Advances in Polymer Science, 2007, 209: 111-147.
- [10] 黄林兵, 詹晓力, 易玲敏, 等. PS-*b*-PMTFPS/PS共混聚合物的接触角和表面张力研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 141-144.
- [11] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, 95: 65-87.
- [12] VAN OSS C J, GOOD R J, BUSSCHER R J. Estimation of the polar surface tension parameters of glycerol and formamide, for use in contact angle measurements on polar solids[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 1990, 11(1): 75-81.
- [13] VAN OSS C J. Use of the combined Lifshitz-van der Waals and Lewis acid-base approaches in determining the apolar and polar contributions to surface and interfacial tensions and free energies [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2002, 16(6): 669-677.

Surface Properties of PMTFPS-*b*-PMMA/PMMA Polymer Blend Films

WANG Airui¹, SHAO Ying², YI Lingmin¹, LI Weixiang¹, LI Jiawei¹

(1a. College of Materials and Textiles; 1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Zhejiang Engineering Design Co., Ltd., Hangzhou 310002, China)

Abstract: Polymer blend films of PMTFPS-*b*-PMMA block copolymers and PMMA homopolymer with different mass fractions were prepared by means of spin-casting with 2.00 wt% solution and annealing treatment. The surface energy of the polymer blend film was measured by contact angle meter with water, diiodomethane and formamide as the reference liquids. The research results show that, as the PMTFPS chain segment content increases from 0.28 wt% to 5.67 wt%, the surface energy of the polymer blend reduces from 26.90 mN/m to 14.49 mN/m, and the relative content of fluorine in the polymer blend membrane sharply increases from 0.93% to 14.27%; with the further increase of PMTFPS chain segment content, the surface energy of the polymer blend only reduces slightly, and the increase of surface fluorine content is also not obvious, indicating that the surface composition of the polymer blend membrane is tending to be stable under such conditions.

Key words: fluorosilicone; polymethyl methacrylate; block copolymers; blend; surface properties

(责任编辑: 唐志荣)