

共混量对 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 静电喷雾膜 表面润湿性能的影响

李 静,易玲敏,周 鸿,王明乾

(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: 利用 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷对 SiO₂ 纳米粒子进行表面改性,制备得到氟硅改性的 SiO₂ 纳米粒子(FS-SiO₂),将其和聚苯乙烯与聚[甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷](PMTFPS)的三嵌段共聚物(PS-PMTFPS-PS)共混并溶于正己烷溶剂中进行静电喷雾操作。采用接触角测量仪(CAM)、扫描电镜(SEM)考察了所得 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 膜的润湿性能、表面形貌随共混组成的变化。结果表明:FS-SiO₂ 的引入可显著改善 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 静电喷雾膜表面的耐溶剂性能,其对二甘醇的接触角可高达 148.2°,而且对水的滚动角也显著降低。

关键词: 二氧化硅;共聚物;共混;静电喷雾;润湿性能

中图分类号: O634.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2016)06-0844-05

引用页码: 110208

0 引 言

浸润性(润湿性, wettability)是固体表面的重要特征之一。研究表明,表面的化学组成和微观结构决定着固体表面地润湿性能,实现超疏水表面的关键就是构筑微纳复合的粗糙结构和引入低表面能物质^[1-2]。静电喷雾法是制备仿生超疏水表面的一种简便有效的方法,其利用高压静电力制备具有不同微观形貌和粗糙度的表面^[3]。其中,溶液的性质(如黏度、导电性和表面张力)和静电喷雾条件(电压、流速和距离)等都会影响超疏水表面的微观结构和粗糙度。

含氟聚硅氧烷是一类独特的低表面能物质,研究表明,只要在乙烯基聚合物中引入一小段含氟聚硅氧烷链段,所得共聚物的表面能就可大大下降^[4]。然而,虽然含氟硅共聚物静电喷雾膜表面可实现超疏水,但其耐溶剂性能仍有待提高。因此,仍需进一步改善含氟硅共聚物静电喷雾膜表面的微观结构与化学组成。

SiO₂ 纳米粒子具有小尺寸效应、量子尺寸效

应、表面与界面效应和宏观量子隧道效应四大效应,经过硅烷偶联剂改性的 SiO₂ 纳米粒子能够改善 SiO₂ 与有机物的相容性,并且在构筑粗糙结构的同时还可引入低表面能的化学物质^[5-6]。已有研究表明,采用纳米粒子与聚合物的静电喷雾法可制备得到具有微纳复合结构的涂层或共混膜,如 Kim 等^[7]通过静电喷雾法制备得到由 SiO₂ 纳米粒子组成的层状结构,将其经过含氟氯硅烷的氟化处理后得到具有微纳复合结构的超疏水表面。Guo 等^[8]人采用静电喷雾法制备得到聚合物超疏水薄膜,并发现通过控制聚合物溶液的流速可提高疏水性能。此外,通过静电喷雾过程可控制纤维直径和粒子尺寸^[9]。

本文将利用 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷对 SiO₂ 纳米粒子进行表面改性,制备氟硅改性的 SiO₂ 纳米粒子(FS-SiO₂),然后将其与聚苯乙烯-聚[甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷]-聚苯乙烯三嵌段共聚(PS-PMTFPS-PS)以不同的质量比共混,通过静电喷雾法制备 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 共混膜,并考察所得 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 共混膜的表面形貌与表面润湿性能。

收稿日期: 2016-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276243)

作者简介: 李 静(1988-),女,陕西咸阳人,硕士研究生,主要从事氟硅功能材料的方面研究。

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

1 试 验

1.1 材料与仪器

实验材料:纳米二氧化硅(SiO₂, 50nm, 99.5%, Sigma-Aldrich 公司), 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三氯硅烷(FS, 97%, Alfa Aesar 公司), 甲苯(分析纯, 杭州三鹰化学试剂有限公司), 环己酮(99%, 杭州高晶精细化工有限公司), 二甘醇(DEG, 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司), 聚苯乙烯(PS)与聚[甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷](PMTFPS)的三嵌段共聚物(PS-PMTFPS-PS, PMTFPS 链段的质量分数为 74.6%, 课题组自制)通过阴离子聚合法获得^[10]。

仪器:Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪(美国热电尼高利公司), JSM-5610LV 型扫描电镜(日本电子 JEOL 公司), DSA-20 型视频接触角张力仪(德国瑞士万通公司), ES50P/DDPM 型高压电源(美国 GAMMA), WZS-50F6 型微量注射泵(浙江史密斯医学仪器有限公司), AR-160 型除湿机(杭州多乐信电器有限公司)。

1.2 方 法

1.2.1 含氟硅烷偶联剂对 SiO₂ 纳米粒子的表面改性

首先将装有球形冷凝管的三口烧瓶抽真空 1 h 后,用纯化的高纯 N₂ 置换三次后备用,然后向二氧化硅粉末(1.000 g, 0.017 mol)中加入 20 mL 甲苯并超声 1 h 后,在 N₂ 保护的条件下将二氧化硅的甲苯分散液加入到预先充 N₂ 保护的三口烧瓶中,最后加入计量的 FS(0.100 g, 0.208 mmol),于 25 °C 恒温水浴反应 24 h。反应结束后用真空干燥器除去多余的甲苯溶剂,最终将产物 FS-SiO₂ 于 80 °C 真空干燥 12 h。

1.2.2 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 静电喷雾膜的制备

首先以环己酮为溶剂,将课题组自制的 FS-SiO₂ 与 PS-PMTFPS-PS 嵌段共聚物以不同的质量比进行共混,并机械搅拌 4 h 使其混合均匀,得到无色透明的粘稠液体。在电压为 15 kV、喷雾距离 d=15 cm,微量注射泵流速 0.6 mL/h 进样的条件下,对共混液进行静电喷雾操作,在铝箔纸上得到 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 静电喷雾膜,考察其表面的润湿性能与表面形貌。

1.2.3 表征方法

a)傅立叶红外光谱(FTIR)测试:采用 KBr 压片法测试 FS-SiO₂ 纳米粒子表面的官能团,测试范围为 400~4000 cm⁻¹,所用仪器为 Nicolet 5700 (America)傅里叶变换红外光谱仪,测试条件为:分辨率 4 cm⁻¹,扫描 32 次。

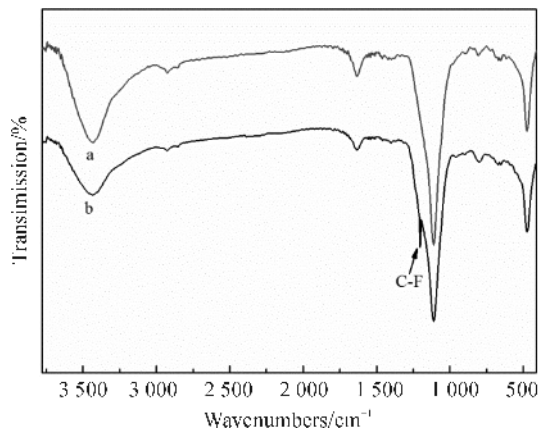
b)静电喷雾膜的表面形貌(SEM)测试:将制备得到的静电喷雾膜裁剪成规格为 1×1 cm² 的小正方形,用导电胶将其贴在样品台上后进行喷金处理,采用 JSM-5610LV 型扫描电镜观察其表面形貌。

c)接触角(CAM)测试:采用视频接触角测量仪测试 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 静电喷雾膜表面的润湿性能,仪器型号为 DSA20(德国 KRUSS)。静态接触角测试:分别以去离子水(72.8 mN/m)、二甘醇(42.1 mN/m)作为参比液体,采用旋滴法测试不同参比液体在静电喷雾膜表面的接触角,进而分析其表面的疏水性能与耐溶剂性能,每个样品在不同的位置测试 6 次以上并取其平均值(误差小于 2°),测试温度为 20 °C。动态接触角测试:当较小体积的水接触共混膜表面时,随着水体积的变化来表征前进角和后退角,进而计算出静电喷雾膜表面对水的滚动角大小。

2 结果与讨论

2.1 FS-SiO₂ 纳米粒子的表征

利用 FTIR 对改性前后 SiO₂ 的表面官能团进行分析,如图 1 所示。从图可看出,在 1105 cm⁻¹、800 cm⁻¹ 和 465 cm⁻¹ 处出现的吸收峰是 SiO₂ 中 Si—O—Si 的伸缩振动和弯曲振动特征峰,3400 cm⁻¹ 左右是结合水中—OH 的对称伸缩振动产生的特征峰,1630 cm⁻¹ 处的特征峰则来源于物理吸附水中—OH 的弯曲振动,以上特征峰均表明经过改性反应后并没有改变 SiO₂ 原有的主要结构。由曲线(b)可知,经过改性反应后在 1213 cm⁻¹ 处出现氟代烷基中 C—F 键的特征峰,并且 3440 cm⁻¹ 处的—OH 特征峰也明显变弱,这说明经过改性反应后氟代烷基成功接枝在 SiO₂ 纳米粒子的表面。



a. 改性前; b. 改性后

图1 SiO₂ 纳米粒子的 FTIR 图

2.2 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 静电喷雾膜的表面形貌

固体表面的微观结构和化学组成决定着固体表面的润湿性能,因此静电喷雾膜的表面形貌影响其表面润湿性能。采用 SEM 来考察静电喷雾

膜的表面形貌,并与其润湿性能相关联。图 2 为静电喷雾浓度质量分数为 5 wt% 的条件下,将 FS-SiO₂ 与 PS-PMTFPS-PS 以不同质量比共混后所得 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 静电喷雾膜的表面形貌图。

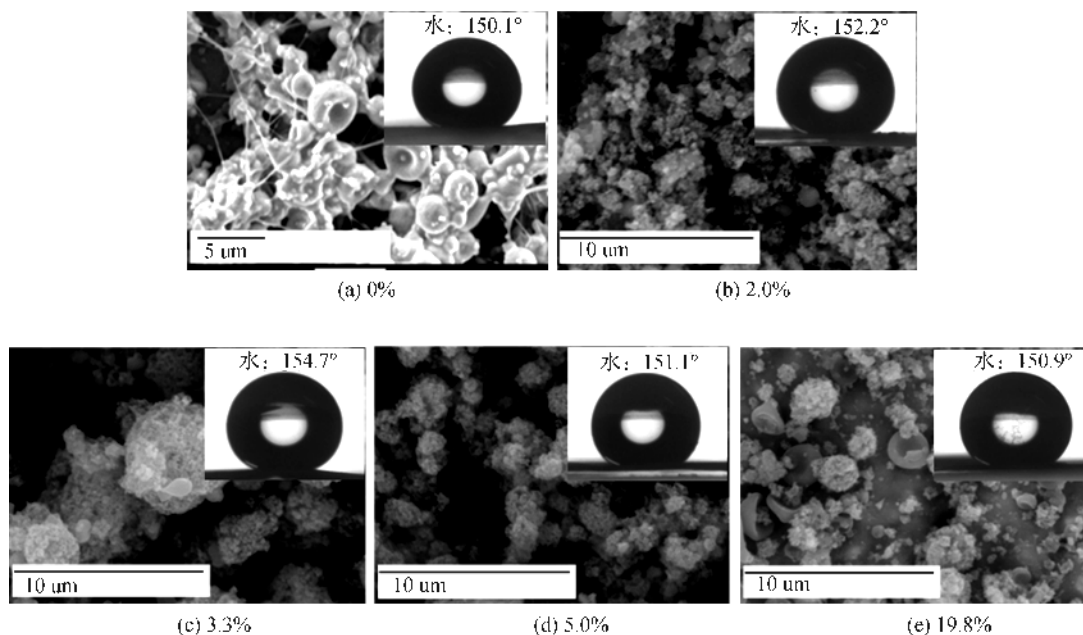


图 2 不同共混质量比 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 膜的 SEM 图

由图 2 可见,未添加改性的 FS-SiO₂ 纳米粒子,静电喷雾膜表面是由 PS-PMTFPS-PS 组成的珠状聚合物,随着改性 FS-SiO₂ 纳米粒子含量的增加,静电喷雾膜表面的纳米粒子呈现出不同微纳复合的粗糙结构。当 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 共混质量比值由 0% 增至 3.3% 时,静电喷雾膜表面的团聚体的尺寸逐渐增大,并且呈现出较明显的微纳复合结构,此外粒子间的结构空隙也变小,故其表面的双疏性能较佳。但当 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 共混质量比由 3.3% 增至 19.8% 时,表面的团聚体尺寸却较之前有所减小,这是由于随着共混质量比的不断增加,溶液中纳米粒子的含量增加即聚合物的含量逐渐减小,使得共混液的黏度变小,为纳米粒子的团聚未能构建一定的条件,故使 FS-SiO₂ 纳米粒子在膜表面连成一片,因此膜表面出现的团聚体尺寸较小,且微纳复合结构不太明显。以上结果说明,聚合物与纳米粒子的含量对静电喷雾膜表面的微观结构具有重要的影响,当 FS-SiO₂ 和 PS-PMTFPS-PS 的含量较少时,共混液的黏度

较小且纳米粒子为形成尺寸较大的团聚体,不利于膜表面复合粗糙结构的构建,只有当 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 的比值为 3.3% 时,膜具有的双疏性能较佳。

2.3 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 膜表面的润湿性能

利用接触角测量仪对 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 膜表面的润湿性能进行测试,结果如表 1 所示。由表 1 可知,未添加 FS-SiO₂ 纳米粒子的聚合物静电喷雾膜对水和二甘醇的接触角分别为 150.1° 和 120.4°;与纯的三嵌段共聚物静电喷雾膜相比,不同共混质量比的 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 膜对水的接触角略有增加,但对二甘醇的接触角却显著增加,由 120.4° 增至 148.2°。由图 2 可进一步说明,FS-SiO₂ 纳米粒子的引入对静电喷雾膜的粗糙度产生了一定的影响,使纯聚合物膜表面的珠状结构转变为微纳复合的粗糙结构,在降低表面张力的同时提高静电喷雾膜表面的粗糙度,故使静电喷雾膜对二甘醇的接触角得到较大程度的提高。

表 1 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 膜表面的润湿性能

样品名	改性度* /wt%	FS-SiO ₂ /PS-PMTFPS -PS 质量比**/%	水/(°)	二甘醇 /(°)
纯共聚物	—	0	150.1	120.4
G21-2.0%	10	2.0	152.2	144.1
G21-3.3%	10	3.3	154.7	148.2
G21-5.0%	10	5.0	151.1	146.3
G21-19.8%	10	19.8	150.9	142.7

注:*为氟硅烷 FS 占 SiO₂ 的质量分数,**为 FS-SiO₂ 与 PS-PMTFPS-PS 的质量比值。

图 3 为 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 静电喷雾膜与水的静态接触角、前进接触角、后退接触角以及滞后角的关系。由图 3 可知,不同组分静电喷雾膜表面对水的接触角均大于 150°,并且滞后角都低于 10°,即具有超疏水性能。引入不同含量的 FS-SiO₂ 纳米粒子时,可使前进角与后退角的差值变小,即滞后角变小。当 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 的共混质量比值为 3.3% 时静电喷雾膜的滞后角仅为 1.3°,这表明其超疏水性能较为优越,水滴可在其表面很容易的滚动。因此,FS-SiO₂ 纳米粒子的引入,可使 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 静电喷雾膜的滞后角或滚动角显著降低。

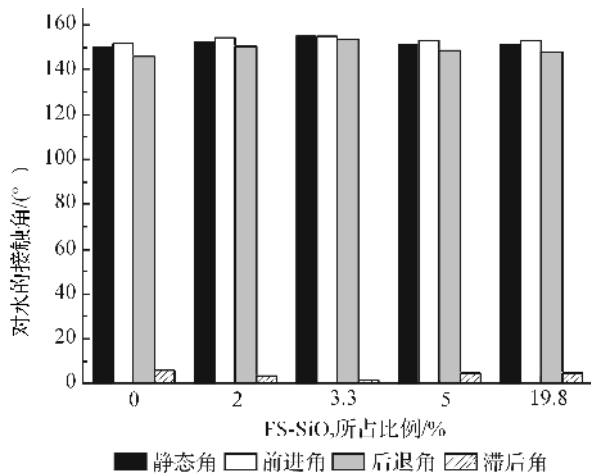


图 3 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 共混膜的动态接触角

3 结 论

a) 利用含氟硅烷偶联剂对 SiO₂ 纳米粒子进行表面改性,然后将其与 PS-PMTFPS-PS 三嵌段共聚物共混并通过静电喷雾法制备得到 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 膜。研究表明,当 FS-SiO₂ 与 PS-PMTFPS-PS 的共混质量比为 3.3%,静电喷雾膜对水和二甘醇的接触角分别为 154.2°和 148.2°,具有较好的超疏水与耐溶剂性能。

b) FS-SiO₂ 纳米粒子的引入可显著改善 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 静电喷雾膜表面的耐溶剂性能,而且可使 FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS 静电喷雾膜对水的滚动角显著降低。

参考文献:

[1] FENG L, ZHANG Z, MAI Z, et al. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water[J]. Angewandte Chemie International Edition,2004,43(15):2012-2014.

[2] ZHENG Y, BAI H, HUANG Z, et al. Directional water collection on wetted spider silk[J]. Nature,2010, 463(7281):640-643.

[3] JAWOREK A. Electrospray droplet sources for thin film deposition[J]. Journal of materials science,2007,42 (1):266-297.

[4] TIAN X, YI L, MENG X, et al. Superhydrophobic surfaces of electrospun block copolymer fibers with low content of fluorosilicones[J]. Applied Surface Science, 2014,307:566-575.

[5] KANGO S, KALIA S, CELLI A, et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites-A review [J]. Progress in Polymer Science,2013,38(8):1232-1261.

[6] CHANG H, TU K, WANG X, et al. Fabrication of mechanically durable superhydrophobic wood surfaces using polydimethylsiloxane and silica nanoparticles[J]. RSC Advances,2015,5(39):30647-30653.

[7] KIM J Y, KIM E K, KIM S S. Micro-nano hierarchical superhydrophobic electrospray-synthesized silica layers [J]. Journal of colloid and interface science,2013,392: 376-381.

[8] GUO Y, TANG D, GONG Z. Superhydrophobic films fabricated by electrospraying poly (methyl methacrylate)-b-poly (dodecafluoroheptyl methacrylate) diblock copolymers [J]. The Journal of Physical Chemistry C,2012,116(50):26284-26294.

[9] WANG X, DING B, YU J, et al. Engineering biomimetic superhydrophobic surfaces of electrospun nanomaterials[J]. Nano Today,2011,6(5):510-530.

[10] YI L, ZHAN X, CHEN B, et al. Lamellar morphology in block copolymers of polystyrene and poly[methyl(3,3,3-trifluoropropyl)siloxane][J]. Soft Materials,2014,12(1):12-18.

Effect of Blend Content on Surface Wetting Properties of FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS Electrospayed Films

LI Jing, YI Lingmin, ZHOU Hong, WANG Mingqian

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials & 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: The flourosilicone-modified SiO₂ nanoparticles (FS-SiO₂) were prepared by surface modification of SiO₂ nanoparticles with 1H,1H,2H,2H-perflurooctyltrichlorosilane, then blended with PS-PMTFPS-PS triblock copolymer and dissolved in n-hexane solvent for electrospaying operation. The changes in wetting property and surface morphology of FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS film with blend composition were investigated through contact angle meter (CAM) and scanning electron microscope (SEM). The results show that the introduction of FS-SiO₂ could significantly improve the solvent-resistance property of electrospayed FS-SiO₂/PS-PMTFPS-PS films. The contact angle of diethylene glycol is as high as 148.2°. Moreover, the water rolling angle on the electrospayed films also lowers significantly with the introduction of FS-SiO₂.

Key words: silica; copolymers; blend; electrospaying; wetting properties

(责任编辑:唐志荣)