

涂层厚度对氟硅与甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物 表面微观形貌和性质的影响

王明乾,易玲敏,李 静,周 鸿

(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:将不同组成的氟硅与甲基丙烯酸甲酯两嵌段共聚物配制成溶液,经旋涂、退火处理后得到不同厚度的聚合物涂层。采用视频接触角张力仪(CAM)、原子力显微镜(AFM)和X射线光电子能谱仪(XPS)研究嵌段共聚物涂层的疏水性能、表面形貌以及化学组成随涂层厚度的变化情况。结果表明:随着涂层厚度的增加,涂层表面对水、甲酰胺、二碘甲烷的接触角逐渐增大,并且聚合物涂层表面氟元素含量逐渐上升。

关键词:氟硅;两嵌段聚合物;膜厚;表面性能

中图分类号: O634.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2017)01-0031-04

0 引 言

随着科技水平的不断发展,科研人员对物质的表面性质和微观结构关注度越来越高^[1-2]。氟硅聚合物由于其独特的分子结构、较低的表面能和良好的实用性^[3-4],在新材料领域正受到越来越多的重视^[5-6]。

已有研究发现,聚合物涂层的表面性质一方面与其表面化学组成和微观结构有着密切的关系^[7-9]。例如,Li等^[10]采用2,3,4,5,5,5-六氟-2,4-双(三氟化甲基)戊基甲基丙烯酸酯(FMA)和3-甲基丙烯酰胺合成氟化聚合物,再通过简单的浸渍涂布,在玻璃基板上获得超疏水涂层,研究发现这种涂层有着低表面能和多尺度的微观结构,并且具有类似于荷叶自清洁的特点。另一方面,涂层厚度也影响着聚合物膜的表面性能^[11-12]。例如,Chen等^[11]研究了以硅片作为基底的聚苯乙烯涂层厚度对其表面流动性的影响,发现涂层厚度在20 nm以下时,其表面流动性随着膜厚的增加而增大;当膜厚大于20 nm时,其表面流动性不再随着膜厚的增加而改变。由此可见,膜厚对于聚合物的表面性质有着一定的影

响。然而,目前对含氟硅嵌段共聚物的涂层厚度与其表面微观形貌及性质之间的关系仍鲜有报道。

本文通过阴离子开环聚合(ROP)与原子转移自由基聚合反应(ATRP),合成了结构可控的聚甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷(PMTFPS)与聚甲基丙烯酸甲酯的AB型两嵌段共聚物(PMTFPS-*b*-PMMA)^[9],并通过旋涂法来制备不同厚度的聚合物涂层,探究不同涂层厚度对其表面微观形貌与性质的影响。

1 试 验

1.1 实验材料与仪器

实验材料:四氢呋喃(THF,分析纯,天津永大化学试剂有限公司),甲醇(分析纯,杭州邦易化工有限公司),PMTFPS-*b*-PMMA嵌段共聚物(参照课题组已有方法合成^[9]),甲酰胺(分析纯,杭州邦易化工有限公司),二碘甲烷(分析纯,Sigma-Aldrich公司)。

实验仪器:Filmetrics F20型白光干涉仪(美国Filmetrics公司),DSA-20型视频接触角张力仪(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), PSIA XE-100E 型原子力显微镜(美国 Veeco 公司)。

1.2 测试方法

a) 涂层厚度测试: 以玻璃片作为基材, 使用白光干涉仪测试聚合物涂层厚度。

b) 接触角(CAM)测试: 采用视频接触角张力仪测试涂层表面的润湿性能。静态接触角测试: 测试温度为 20 °C, 采用悬滴法测试不同参比液体在涂层表面的接触角, 进而分析其表面润湿性能, 每个样品在不同的位置测试 6 次以上取其平均值, 且误差小于 2°。

c) 原子力显微镜(AFM)测试: 使用 PSIA XE-100E 系统。测试方法: 在非接触模式下, 扫描多个区域得到聚合物涂层的表面微观形貌、表面粗糙度 R_a 。

d) X 射线光电子能谱仪(XPS)测试: 采用 XPS 表征涂层表面的化学组成。在超高真空下采用 K-Alpha 系统进行 XPS 测试, 其中以铝靶($h\nu=1486.6$ eV)

为 X 射线源, 以 C1s (284.8 eV) 为基准进行校正, 以 90° 为掠射角分析涂层的表面化学组成。

2 结果与讨论

2.1 氟硅与甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物的分子结构

参照课题组已有方法^[9]合成了两种不同重量组成分率的氟硅与聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PMMA, 其分子结构如图 1 所示。

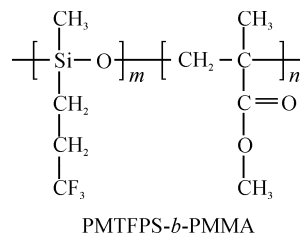


图 1 氟硅与甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物的分子结构示意图

聚合物的组成及分布如表 1 所示, 两种样品编号分别为 M1、M2。

表 1 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物的分子组成

共聚物	NO.	$M_{n, \text{PMTFPS}}^a /$ ($10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$M_{n, \text{PMMA}}^b /$ ($10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$M_{n, \text{total}}^c /$ ($10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$f_{\text{PMTFPS}}^d / \text{wt} \%$	M_w / M_n^e
PMTFPS ₂₇ - <i>b</i> -PMMA ₅₆	M1	4.22	5.60	9.82	42.92	1.32
PMTFPS ₂₄ - <i>b</i> -PMMA ₁₃₅	M2	3.75	13.50	17.25	21.73	1.46

注: a. 氟硅链段(PMTFPS)的分子量; b. 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)链段的分子量; c. 氟硅与甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物的分子量; d. 嵌段共聚物中氟硅链段所占的重量分率; e. 聚合物的分子量分布。

2.2 不同厚度嵌段共聚物涂层的制备

两种 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物依次经溶解、旋涂、退火之后, 得到不同膜厚的聚合物涂层。通过白光干涉仪测得其涂层厚度, 结果如表 2 所示。

表 2 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物不同的涂层厚度

样品	M1			M2		
编号	M1-1	M1-2	M1-3	M2-1	M2-2	M2-3
膜厚/nm	80.9	139.7	262.8	91.2	115.2	270.8

2.3 氟硅与甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物涂层的表面性质

2.3.1 氟硅与甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物涂层的表面润湿性能

采用接触角测试法, 考察涂层厚度对聚合物涂层表面液体接触角的影响情况。本文以去离子水(72.8 mN/m)、甲酰胺(58.0 mN/m)、二碘甲烷(50.8 mN/m)为参比液, 在 20 °C 下, 测定了参比液在聚合物涂层表面的接触角, 其结果如表 3 所示。

表 3 不同厚度 PMTFPS-*b*-PMMA 涂层对水、甲酰胺和二碘甲烷的接触角

样品	膜厚/nm	水/(°)	甲酰胺/°	二碘甲烷/(°)
M1-1	80.9	108.4±1.4	86.8±1.6	71.3±1.4
M1-2	139.7	112.2±2.0	94.7±1.1	74.8±1.3
M1-3	262.8	114.6±0.8	98.2±1.5	76.3±1.6
M2-1	91.2	107.3±1.3	91.3±1.3	67.2±1.7
M2-2	115.2	109.1±0.7	95.5±0.9	74.7±1.2
M2-3	270.8	109.6±1.4	97.2±1.1	75.4±1.6

从表 3 中可以看出, 对于聚合物 M1, 随着膜厚从 80.9 nm 增加到 262.8 nm, 水、甲酰胺、二碘甲烷的接触角都有所增大。其中, 对于表面张力大的液体, 这种变化对其接触角的影响不太明显。但是, 对于表面张力较小的甲酰胺和二碘甲烷, 随着涂层厚

度的增加,以及表面氟硅量的增多,涂层对其的接触角明显增大^[5]。另一方面,对比不同氟硅含量的 PMTFPS-*b*-PMMA 涂层,可以发现氟硅含量较高的共聚物对水、甲酰胺、二碘甲烷的接触角影响更大。将相近膜厚的两种聚合物涂层进行对比,发现当膜厚在 90 nm 左右时,M1-1 和 M2-1 的接触角相差为 1°;当膜厚增加到 270 nm 左右,M1-3 和 M2-3 接触角差值增大到 5°。这说明随着涂层厚

度的增加,更有利于高氟硅含量聚合物表面疏水性质的提升。

2.3.2 氟硅与甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物涂层的表面微观形貌

采用 AFM 的非接触式模式,探讨了 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物涂层厚度对于其表面微观形貌的影响。对不同厚度的 M1、M2 聚合物涂层进行测试,结果如图 2 所示。

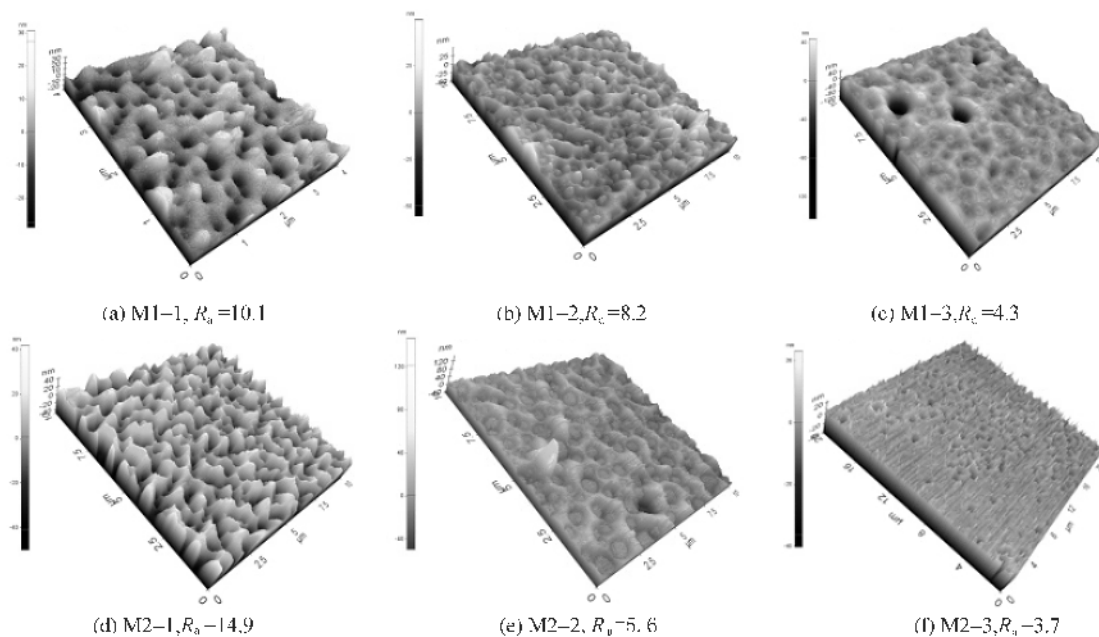


图 2 不同厚度的 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物涂层表面形貌

图 2 (a)、(b)、(c) 分别是聚合物 M1 在膜厚为 80.9、139.7、262.8 nm 的表面形貌图。随着膜厚的增加,聚合物的粗糙度(R_a)从 10.1 下降到 4.3;同时,聚合物表面出现了孔洞状,其原因是聚合物涂层在退火过程中,其中的氟硅链段向聚合物表面发生了迁移运动,致使含氟链段在表面富集^[6]。图 2 (d)、(e)、(f) 分别是聚合物 M2 在膜厚为 91.2、115.2、270.8 nm 的表面形貌图。与 M1 类似,也是随着膜厚的增加,涂层的粗糙度从 14.9 下降到 3.7。但因聚合物 M2 中氟硅含量较 M1 少,因此涂层仅出现很多细小的孔洞结构。

2.3.3 氟硅与甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物涂层的表面化学组成

为了更进一步了解 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物涂层表面的化学组成,本文通过 XPS 考察了不同厚度嵌段共聚物涂层表面的化学组成,其结果如表 4 所示。

表 4 不同厚度的 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物涂层的表面化学组成

样品	膜厚/nm	C/%	O/%	F/%	Si/%
M1-1	80.9	89.3	4.9	2.4	3.4
M1-2	139.7	83.4	8.2	3.4	4.9
M1-3	262.8	81.9	8.3	4.6	5.2
M2-1	91.2	87.0	6.7	1.5	4.8
M2-2	115.2	65.2	24.7	1.6	8.5
M2-3	270.8	66.5	24.7	2.9	5.9

由 M1-1、M1-2、M1-3 对比分析可知,聚合物膜厚从 80.9 nm 增加到 262.8 nm,表面氟元素的相对含量从 2.4% 增加到 4.6%,表面氟元素含量增加了 91.7%,降低了涂层的表面能。同样的是,低氟硅含量的共聚物 M2,当涂层膜厚从 91.2 nm 增加到 270.8 nm 时,表面氟元素的含量从 1.5% 增加到 2.9%,说明了膜厚度的增加有利于氟硅含量共聚物表面氟元素富集。另外,低氟硅含量的共聚物 M2,当涂层膜厚为 270.8 nm 时,表面氟元素的含量为 2.9%,与 M1-1 相当(厚度为 80.9 nm,表面氟

元素的含量为 2.4%);当聚合物 M1 膜厚增加到 262.8 nm,表面氟元素的含量为 4.6%。对比 M1-3 和 M2-3 可知,在膜厚度相近的时候,氟硅含量高的聚合物涂层表面富集更多的氟元素,这一结果与接触角测试结果相对应。

3 结 论

a) PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物涂层的表面疏水性能随着膜厚的增加而增大。当聚合物 M1 涂层厚度达到 262.8 nm 时,其对水、甲酰胺和二碘甲烷的接触角分别为 114.6°、98.2°和 76.3°。

b) 随 PMTFPS-*b*-PMMA 嵌段共聚物膜厚的增加,聚合物涂层的表面粗糙度降低,且聚合物表面氟元素的含量相对增加。同时,氟硅含量高的聚合物膜厚的增加更有利于涂层表面氟元素的富集,提升其表面疏水性能。

参考文献:

- [1] POUGET E, TONNAR J, LUCAS P, et al. Well-architected poly (dimethylsiloxane)-containing copolymers obtained by radical chemistry[J]. Chemical Reviews, 2009, 110(3):1233-1277.
- [2] ROACH P, SHIRTCLIFFE N J, NEWTON M I. Progress in superhydrophobic surface development[J]. Soft Matter, 2008, 4(2):224-240.
- [3] 成西涛,李稳宏,黄方方,等. 氟硅三嵌段聚合物的合成及其表面性能[J]. 材料导报, 2016, 30(6):48-51.
- [4] 朱冠南,孙建平,任强,等. 甲基丙烯酸环氧树脂-*b*-甲基丙烯酸十二氟酯嵌段共聚物的合成及其在疏水中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(4):11-16.
- [5] OZCAM A E, SPONTAK R J, GENZER J. Toward the development of a versatile functionalized silicone coating[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(24):22544-22552.
- [6] YILGOR E, YILGOR I. Silicone containing copolymers: synthesis, properties and applications[J]. Progress in Polymer Science. 2014, 39, 1165-1195.
- [7] 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(9):1728-1739.
- [8] YI L, MENG X, TIAN X, et al. Wettability of electrospun films of microphase-separated block copolymers with 3, 3, 3-trifluoropropyl substituted siloxane segments [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(46):26671-26682.
- [9] 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.
- [10] LI Q, YAN Y, YU M, et al. Synthesis of polymeric fluorinated sol-gel precursor for fabrication of superhydrophobic coating[J]. Applied Surface Science, 2016, 367:101-108.
- [11] CHEN F, PENG D, LAM C H, et al. Viscosity and surface-promoted slippage of thin polymer films supported by a solid substrate[J]. Macromolecules, 2015, 48(14):5034-5039.
- [12] ZHENG F, ZUO B, ZHU Y, et al. Probing substrate effects on relaxation dynamics of ultrathin poly (vinyl acetate) films by dynamic wetting of water droplets on their surfaces[J]. Soft Matter, 2013, 9(48):11680-11689.

The Influence of Film Thickness on Surface Microtopography and Properties of Block Copolymers of Fluorosilicone and Methyl Methacrylate

WANG Mingqian, YI Lingmin, LI Jing, ZHOU Hong

(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 polymer coating with different thickness was obtained after spinning coating and annealing treatment of block copolymers of fluorosilicone and methyl methacrylate. The changes in hydrophobic properties, surface morphology and chemical composition of block copolymers with coating thickness were investigated by contact angle measurement instrument (CAM), atomic force microscope (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the contact angle of water, formamide and diiodomethane on the coating surface gradually increased with the increase of the coating thickness, and the fluorine content on surface also gradually increased with the increase of the film thickness.

Key words: fluorosilicone; block copolymers; film thickness; surface properties

(责任编辑:唐志荣)