

一种复合聚硅氧烷膜的结构与形貌及性能研究*

安秋凤** 王科峰 王前进 黄良仙 李献起

(陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室 西安 710021)

摘要 在乙酸乙酯稀溶液中,将氨值为0.6 mmol/g、 $M_n = 14100$ 的聚(*N*- β -氨乙基- γ -氨丙基甲基硅氧烷-co-二甲基硅氧烷)(ASO)与羧值为0.3 mmol/g、 $M_n = 4048$ 的聚[γ -(β -羧基丙烯酰胺基)丙基甲基硅氧烷-co-十二烷基甲基硅氧烷-co-二甲基硅氧烷](RCAS)共混自组装,可获得一种静电复合的聚硅氧烷ASO/RCAS。以单晶硅和棉纤维织物作载膜基质,用原子力显微镜(AFM)和光电子能谱(XPS)等仪器对ASO/RCAS的膜形貌及应用性能进行了研究。结果表明,由ASO和RCAS复合成的ASO/RCAS,微观形貌呈连续丘陵状凸起,膜厚度为1.501 nm,在2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 扫描范围内其均方根粗糙度为0.5 nm。将其附着固定在棉纤维表面,ASO/RCAS不仅能引起纤维表面条纹状沟壑消失,而且能使纤维表面的均方根粗糙度从处理前的24.6 nm降低为处理后的11.7 nm。另外,用ASO/RCAS处理的棉织物,其弯曲刚度明显降低、亲水性增加,且表面有舒适的油润感。当ASO与RCAS的质量比为1:1时,复合聚硅氧烷ASO/RCAS的应用性能最佳。

关键词 氨烷基聚硅氧烷, 羧烷基聚硅氧烷, 静电复合, 膜形貌, 棉纤维

利用氨基和羧基化合物之间的氢键或静电作用可构筑各种有序高分子或超薄膜^[1-5],这已成为近年来各学科领域的研究热点。例如Xu^[3]利用3-羧丙基甲基硅氧烷低聚体与偶氮苯咪唑基衍生物之间的氢键诱导作用,曾构筑了一种聚硅氧烷超分子液晶。而Kaneko^[4]利用 γ -氨丙基三烷氧基硅烷酸性水解缩聚制成的棒状阳离子胶束与辛酸钠之间的静电作用,也获得了一种有序、呈六边形形态的棒状聚硅氧烷。尽管文献中关于硅烷、硅氧烷自组装方面的研究报道颇多^[4,5],然而受聚硅氧烷主链强疏水性的影响,文献中依然鲜见有利用氨烷基聚硅氧烷与羧烷基聚硅氧烷等大分子静电/氢键自组装构筑超分子或复合膜的研究报道。

氨烷基聚硅氧烷和长碳链羧烷基聚硅氧烷,用于纤维织物后整理,能赋予织物不同的应用性能和手感^[6-8]。例如,氨烷基聚硅氧烷能使织物产生舒适的丝滑感或似棉感^[6,7],而长碳链羧烷基聚硅氧烷则能使织物滑中发涩、有蓬松增厚感。将氨烷基聚硅氧烷与长链羧烷基聚硅氧烷在溶液中共混用于纤维织物整理,则产生的手感明显不同,为何会产生此现象,尚鲜见研究报道。

形貌可影响膜材料的表面和应用性

能^[6,9-11]。为探索氨烷基聚硅氧烷与长链羧烷基聚硅氧烷复合后产生不同手感的内在原因,并从微观角度揭示其成膜机理,本文以聚(*N*- β -氨乙基- γ -氨丙基甲基硅氧烷-co-二甲基硅氧烷)(ASO)(见图1a)和侧链携带有十二烷基和羧基的聚硅氧烷RCAS(见图1b)为例,用AFM、场发射扫描电镜(FESEM)、XPS等仪器对经溶液复合而固载在单晶硅或棉纤维基质表面的复合聚硅氧烷ASO/RCAS的膜形貌和性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

聚(*N*- β -氨乙基- γ -氨丙基甲基硅氧烷-co-二甲基硅氧烷)(ASO,图1a),陕西秦阳化工厂,氨值(单位聚硅氧烷所含氨基的摩尔数)为0.6 mmol/g,数均分子量 $M_n = 14100$,重均分子量 $M_w = 37500$ (Waters GPC仪测定,参比为聚苯乙烯,溶剂为四氢呋喃),多分散系数PDI(M_w/M_n) = 2.65。

聚[γ -(β -羧基丙烯酰胺基)丙基甲基硅氧烷-co-十二烷基甲基硅氧烷-co-二甲基硅氧烷](RCAS,简称十二烷基/羧烷基聚硅氧烷,图1b),

* 2009-11-16 收稿,2010-01-20 修稿;国家自然科学基金(基金号 50373025)、教育部博士点基金(基金号 200807080002)和陕西省教育厅重点项目(基金号 09JS060)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: anqf@sust.edu.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2010.09390

用聚(γ -氨丙基甲基硅氧烷-*co*-十二烷基甲基硅氧烷-*co*-二甲基硅氧烷)(RASO)与马来酸酐(MA)的酰化反应制备,其中 RASO 中 $-\text{NH}_2$ 与 MA 的摩尔比为1:1.05.产物经甲苯、氯仿洗涤除杂,再减压蒸除溶剂.结构用红外光谱和核磁共振氢谱

进行确认.其羧值(单位聚硅氧烷所含羧基的摩尔数)为0.3 mmol/g,烷值(以每克聚硅氧烷所含十二烷基的摩尔分数计)为0.3 mmol/g, $M_n = 4048$, $M_w = 7333$, $\text{PDI} = 1.81$.

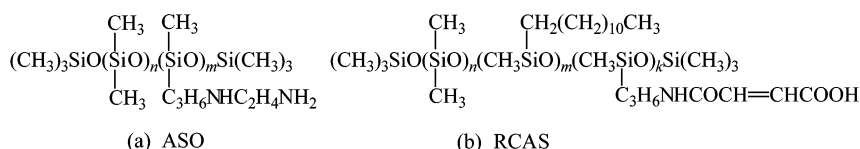


Fig. 1 Chemical structure of ASO and RCAS

单晶硅片,上海松江电子材料厂,用文献[6]方法对其进行氧化处理、并洗涤烘干.医用脱脂棉和100%的棉纤维布样(经纱支数 $\times$ 纬纱支数 $\times$ 经向密度 $\times$ 纬向密度为 $40 \times 40 \times 110 \times 60$,根/英寸),在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 依次用丙酮和蒸馏水超声波洗涤20 min,然后在 80°C 烘干,备用.

1.2 制样

准确称取 ASO 和 RCAS (精确至0.0001 g),分别用乙酸乙酯溶解制成质量浓度为0.03 wt%的溶液,然后将二者共混,搅拌混匀,室温静置3~5 min,以便 ASO 与 RCAS 在溶液中经氢键或中和、静电复合团聚,形成 ASO/RCAS 分子聚集体.另取洗涤处理后的单晶硅片、脱脂棉或棉布样,将其浸渍入0.03 wt% ASO/RCAS 乙酸乙酯溶液中数秒,取出,在 80°C 烘5 min,然后在 120°C 固化2 min,再置于干燥器中室温平衡24 h,用作 ASO/RCAS 形貌研究和原位表征的样品.

同法用0.03 wt%的 ASO 或 RCAS 溶液处理硅片,用作 ASO/RCAS 形貌研究时的参比.

1.3 硅膜厚度的测定、形貌观察与表征

硅膜厚度,以单晶硅作为载膜基质,用 L116E 型椭圆偏振光测量仪(Gaertner Co., USA)测定,其中光源采用 He-Ne 激光源,激光波长为632.8 nm,入射角为 70° .测定时,折光指数 ASO 为1.4081、RCAS 为1.4115、ASO/RCAS 取1.41.

FESEM 观察采取 ASO/RCAS 处理后的棉纤维,抽真空喷金,用 SIRION 200 场发射扫描电镜(FEI Co.)进行观察、拍照. AFM 观察采取 ASO/RCAS 处理后的单晶硅片或棉布样,将其固定在样品台上,用 Nanoscope IIIA 型原子力探针扫描电镜(Digital Instrument Co., USA)进行观测,测试温度为 22°C ,空气相对湿度为39.5%.操作方式为轻敲式.

XPS 表征是以 ASO/RCAS 处理后的棉布样为例,用 Axis Ultra 光电子能谱仪(Kratos Analytical Ltd, UK)对纤维表面的化学组成进行分析表征.其中,X射线源采用单色 Al、 $\text{K}\alpha$ 射线,入射角为 30° ,分析室真空度 $\leq 1 \times 10^{-8}$ Pa,结合能偏差通过样品表面 C1s 峰(284.8 eV)予以校正.

1.4 应用性能测试

影响织物应用性能的指标主要有柔软性、吸湿性、白度和手感等.其中手感常用触摸法评定;而柔软性则常以弯曲刚度表示,可用 KES 风格仪或各种柔软度测定仪进行测定^[12].但纤维材料易曲挠变形,因此测定时纤维织物弯曲刚度的数值一般会较小.其具体测试如下所述.

取 ASO/RCAS 处理后的布样,在温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(65 \pm 2)\%$ 条件下平衡24 h,进行性能测试.弯曲刚度用 DC-RRY1000 型电脑测控柔软度仪测定,测试时仪器狭缝宽度为1 cm,布样面积(经 $\times$ 纬)为 $16.3 \text{ cm} \times 12.3 \text{ cm}$.其中,弯曲刚度越小,表示织物的柔软性越好.白度用 YQ-Z-48B 型荧光白度仪测定.吸水性则参考文献[8]用滴水实验进行测定,即用标准滴管(25滴/mL)从离织物2 cm 高度处向水平铺展的织物表面滴1滴水,在静态情况下测定织物吸收完1滴水所用的时间.

2 结果与讨论

2.1 ASO/RCAS 膜的微观形貌

成膜性是聚硅氧烷具有的优良性能之一^[2,3,6,9-11].当聚硅氧烷膜包覆在基质表面后,它不仅能引起基质的外观形貌发生改变^[2,6,9],而且能导致基质的表面性能明显变化^[6-8,11,13].鉴于天然棉纤维表面比较粗糙、不平整均匀,这会对附着在其上的聚硅氧烷膜形貌产生影响^[14].而氧化

处理后的单晶硅片,表面含有大量羟基,这和纤维素纤维有类似之处,因此,以氧化单晶硅作纤维素纤维模拟基质,首先对 ASO/RCAS 的微观膜形貌进行了研究.

图 2(a)~2(c) 是系列聚硅氧烷 ASO、RCAS、ASO/RCAS(质量比 W_{ASO}/W_{RCAS} 为 1:1, wt/wt) 的微观 AFM 图. 从该系列图可见,在单晶硅表面,ASO 形成的膜非常均匀、平滑,整个膜表面呈均一相结构,在扫描高度为 5 nm、扫描范围为 $2\text{ }\mu\text{m}\times 2\text{ }\mu\text{m}$ 条件下,该膜表面的均方根粗糙度(R_q)只有 0.1 nm;在同样条件下,RCAS 则形成非均一结构、 R_q 为 0.7 nm 的硅膜,在其表面有众多直立的针状或柱状物存在. 与文献[15]比较可见,直

立的针状或柱状物估计为长链 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-Si}$ 在单晶硅表面定向排列所产生. 而 ASO/RCAS($R_q = 0.5\text{ nm}$)的微观膜形貌明显不同于 ASO 和 RCAS,在其表面来自于 RCAS 的直立柱状物完全消失,取而代之出现了类似于丘陵状连续的凸起或小峰包. 由于复合后 ASO/RCAS 的稀溶液被蒸除溶剂后其红外光谱(图略)在 1619.4 和 1569.8 cm^{-1} 处可见羧酸根负离子的反对称吸收,因此推测,图 2(c) 中 ASO/RCAS 特有的膜形貌应是乙酸乙酯介质中线团状氨烷基聚硅氧烷 ASO 与十二烷基/羧烷基聚硅氧烷 RCAS 中和后静电团聚(图 3)而导致长链烷基被包覆在膜内而未完全裸露出来的结果.

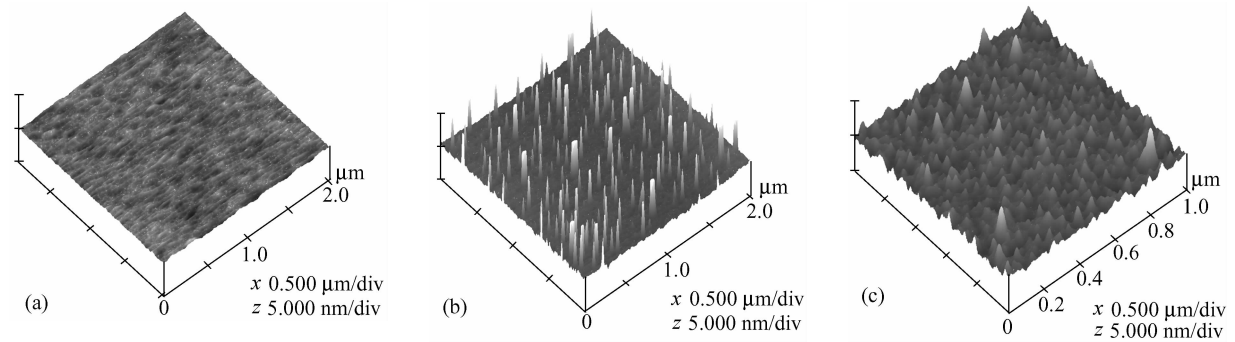


Fig. 2 AFM images of polysiloxanes
a) ASO; b) RCAS; c) ASO/RCAS

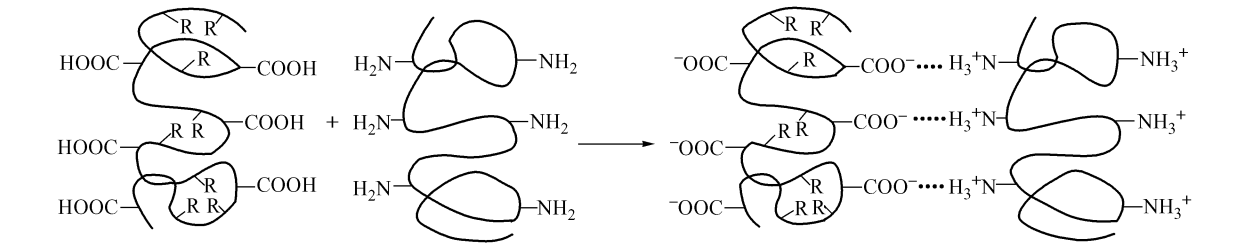


Fig. 3 Schematic interaction mode of ASO with RCAS

另从椭圆偏光仪对硅膜厚度测定结果可知,ASO 的硅膜厚度为 1.352 nm,RCAS 的硅膜厚度为 1.567 nm,而复合后 ASO/RCAS 的膜厚度为 1.501 nm. 从聚硅氧烷侧链链长估算,ASO 和 RCAS 应为单层膜,而 ASO/RCAS 可能为单~双层膜.

2.2 ASO/RCAS 在纤维表面的成膜性、膜形貌以及摩擦力

形貌能影响膜材料的表面及应用性能^[6,9-11,13]. 因此,用 FESEM、AFM 对 ASO/RCAS ($W_{ASO}/W_{RCAS} = 1:1$) 在天然棉纤维表面的成膜性及形貌进一步进行了观察.

从图 4 处理前、后棉纤维表面的 FESEM 照片可见,ASO/RCAS 也能在纤维表面成膜,且该膜覆盖在纤维表面、能导致纤维表面条纹状沟壑以及局部的短小刺状物消失,并使处理后的纤维表面显得非常光滑.

图 5 是 ASO/RCAS ($W_{ASO}/W_{RCAS} = 1:1$) 处理前后棉纤维的 3D AFM 图. 受纤维表面粗糙不平性的影响,ASO/RCAS 未表现出与图 2(c) 完全相同的微观形貌,但依然可见,在处理后的棉纤维表面有绵延不断丘陵状起伏的图案化膜状物存在,且这种膜状物能使棉纤维表面的均方根粗糙度从处理前的 24.6 nm 降为处理后的 11.7 nm.

这点从图 6 ASO/RCAS ($W_{\text{ASO}}/W_{\text{RCAS}} = 1:1$) 处理前后棉纤维表面的摩擦力曲线也可明显观察到.

图 6 中,曲线斜率越小,说明基质表面的摩擦力越小、表面越光滑.

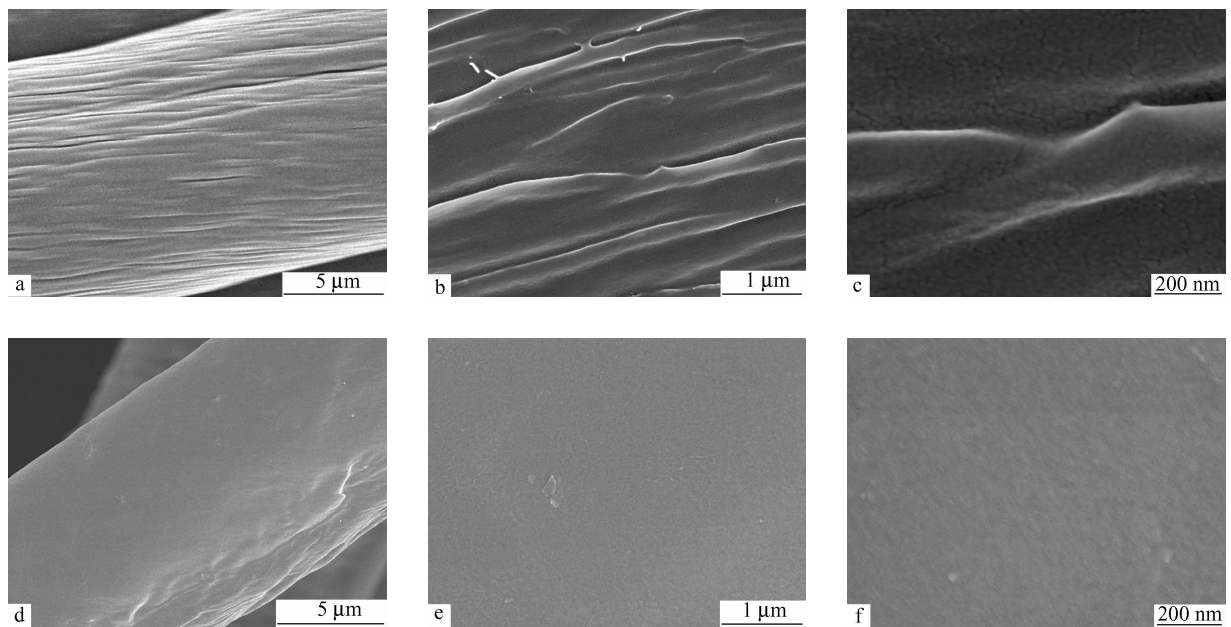


Fig. 4 FESEM photographs of cotton fibers
a) b) c) Untreated; d) e) f) Treated by ASO/RCAS

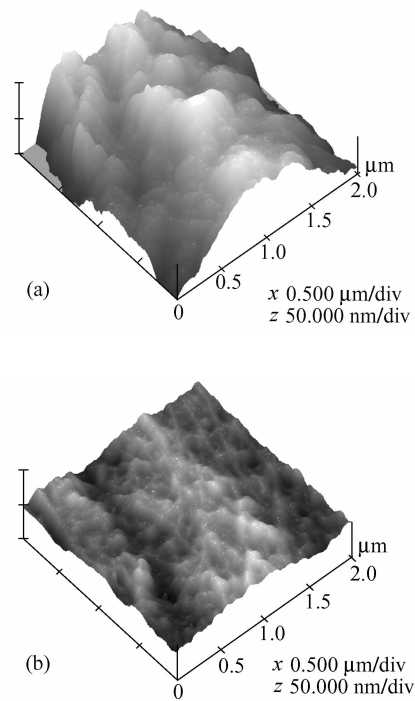


Fig. 5 3D AFM images of cotton fibers
a) Untreated; b) Treated by ASO/RCAS

2.3 ASO/RCAS 的 XPS 表征

以 ASO/RCAS($W_{\text{ASO}}/W_{\text{RCAS}} = 1:1$) 处理后的棉纤维为例,用 XPS 对其表面的元素组成进行了

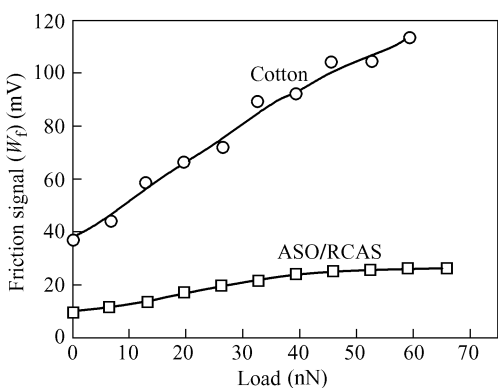


Fig. 6 Friction curves of the cotton fibers treated or untreated by ASO/RCAS

分析,结果见图 7、8. 从图 7 XPS 宽谱可见,在 ASO/RCAS 处理后的棉纤维表面存在有 Si、C、N、O 四元素. 其中,各元素的相对含量 Si 为 24.88%、C 为 44.51%、N 为 0.77%、O 为 29.84%. 由于测试层 N 元素含量很少,因而在 ASO/RCAS 的 XPS 宽谱中未见明显的 N1s 吸收峰,但高分辨率谱可见,在 ASO/RCAS 表面不仅有 N 元素存在,而且 N1s 可裂分成 3 个不同组分. 其中发生在 BE 399.5 eV 和 400.1 eV 处的 N1s 峰,估计为 ASO 分子中游离氨基(—NH—或—NH₂)以及 RCAS 分子酰胺基(—CONH—)

中的 N 所产生^[14],而 401.3 eV 处的弱峰则归属于质子化的 —NH_2^+ 、 —NH_3^+ 中的 N. 表明,在 ASO 与 RCAS 共混复合过程中,ASO 通过与 RCAS 的中和或质子交换确实产生了氨基正离子.

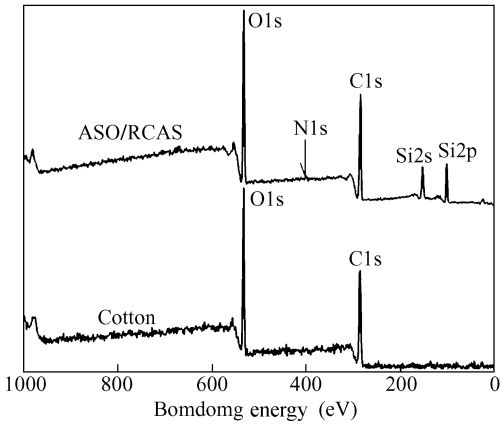


Fig. 7 XPS spectra of cotton fabrics treated or untreated by ASO/RCAS

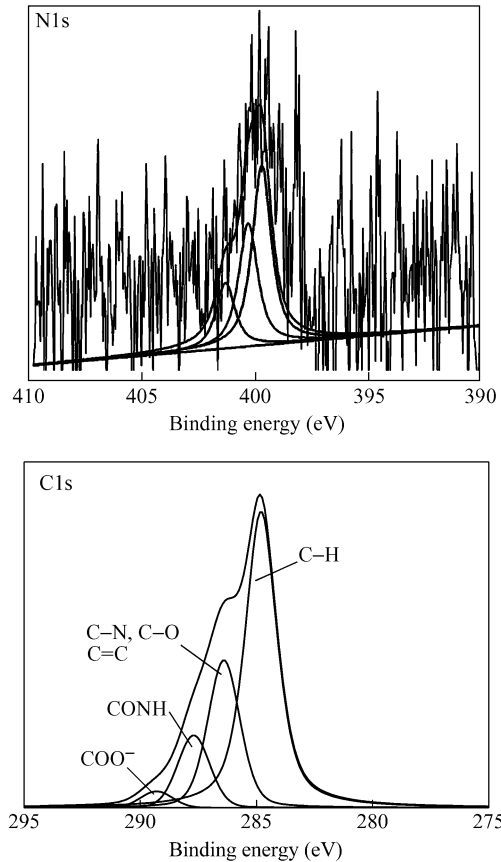


Fig. 8 High resolution C1s and N1s spectra of the cotton fabric treated by ASO/RCAS

与此相应,图 8 高分辨 C1s 谱也在 BE 289.1

eV 出现了归属于 —COO^- 的 XPS 峰. 进一步说明,在 ASO/RCAS 复合体系中确实存在正离子化氨基与负离子化羧基的静电结合($\text{—NH}_3^+ \cdot \text{COO}^-$)作用.

2.4 ASO/RCAS 的应用性能

静电作用可增加反电荷聚硅氧烷分子间的交联、改善其成膜力,或导致分子多层沉积,因而可对复合聚硅氧烷的应用性能产生影响. 另外,宏观上平滑的有机硅膜包覆在纤维表面后能有效降低纤维表面的摩擦阻力,使纤维易于相对滑动,从而使整束纤维表现出易弯曲、柔软效果. 因此,对 ASO/RCAS 的应用性能进行了测定研究,结果见表 1.

Table 1 Performance of the cotton fabrics treated by ASO/RCAS					
$W_{\text{ASO}}:W_{\text{RCAS}}$ (g/g)	Whiteness (°)	Bending rigidity $\times 10^{-3}$ (N)		Wettability (s)	
		Warp	Fill		
1:0 *	86.43	208	316	612.98	
2:1	87.69	252	398	345.75	
1:1	88.01	203	312	236.54	
1:2	88.22	236	368	174.31	
0:1 **	88.44	214	326	16.46	
The control, untreated cotton fabric	88.26	342	636	0.73	

* Treated by ASO; ** Treated by RCAS

从表 1 可见,用不同配比 ASO/RCAS 处理的棉纤维织物,其弯曲刚度和空白样相比均有明显下降,说明织物的柔软性增加,其中尤以质量比为 1:1 的 ASO/RCAS 体系所处理的棉织物弯曲刚度最小、柔软性最佳,且在此比例时,经 ASO/RCAS 处理的织物表面会产生一种舒适的油润感. 另外在复合聚硅氧烷体系中引入羧烷基聚硅氧烷 RCAS,可提高所处理织物的白度(与 ASO 相比),并能使织物的静态吸水时间明显缩短,故有抑制氨基基聚硅氧烷强疏水和易氧化泛黄的作用. 但过量引入羧烷基聚硅氧烷,则会导致 ASO/RCAS 所整理织物的弯曲刚度有所增加,综合手感下降. 研究表明,以等量 ASO 和 RCAS 所形成的 ASO/RCAS 其应用性能最佳.

3 结论

将氨值为 0.6 mmol/g、 $M_n = 14100$ 的 ASO 与羧值为 0.3 mmol/g、 $M_n = 4048$ 的 RCAS 在乙酸乙酯溶液中共混并经静电复合,可获得一种微观膜形貌呈连续丘陵状凸起的复合聚硅氧烷 ASO/RCAS. FESEM 和 AFM 观察表明,ASO/RCAS 具

有有机硅的通性,可在单晶硅和纤维基质表面成膜,且该膜覆盖在棉纤维表面,能引起纤维表面的条纹状沟壑以及刺状物消失,并使纤维表面的均方根粗糙度降低、摩擦系数减小. 另外,将 ASO/

RCAS 用于棉纤维织物的处理,能明显降低织物的弯曲刚度、增加织物的亲水性,并能使织物表面产生舒适的油润感.

REFERENCES

- 1 Shen Jiacong (沈家骢). Supramolecular Layered Structures—Assembly and Functionalization(超分子层状结构——组装与功能). Beijing (北京): Science Press(科学出版社), 2004. 9 ~ 24
- 2 An Q F, Yang G, Wang Q J, Huang L X. J Appl Polym Sci, 2008, 110(5): 2595 ~ 2600
- 3 Xu L, Suat H G, Yee H L. Liquid Crystals, 2002, 29(5): 675 ~ 685
- 4 Kaneko Y, Iyi N, Kurashima K, Matsumoto T, Fujita T, Kitamura K. Chem Mater, 2004, 16: 3417 ~ 3423
- 5 Çapan R. Mater Lett, 2007, 61: 1231 ~ 1234
- 6 An Q F, Li L S, Huang L X, Chen K C. AATCC Review, 2006, 6(2): 39 ~ 43
- 7 Joyner M M. Text Chem Color, 1986, 18(3): 34 ~ 37
- 8 Sabia A J. Text Chem Color, 1995, 27(9): 79 ~ 81
- 9 Xu Y J, Yin H, Yuan S F, Chen Z R. Appl Surf Sci, 2009, 255: 8435 ~ 8442
- 10 Yang J X, Pi P H, Wen X F, Zheng D F, Xu M Y, Cheng J, Yang Z R. Appl Surf Sci, 2009, 255: 3507 ~ 3512
- 11 Hoefnagels H F, Wu D, With G D, Ming W. Langmuir, 2007, 23(26): 13158 ~ 13163
- 12 Sabia A J, Pauliughi A M. Text Chem Color, 1987, 19(3): 25 ~ 30
- 13 Tae J K, Min S K. Textile Res J, 2001, 71(4): 295 ~ 300
- 14 An Q F, Wang Q J, Li L S, Huang L X. Textile Res J, 2009, 79: 89 ~ 93
- 15 An Qiufeng(安秋凤), Cheng Guangwen(程广文), Li Linsheng(李临生), Li Mingtao(李明涛), Jin Yunxia(金云霞). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2007, (6): 524 ~ 530

STRUCTURE, MORPHOLOGY AND PERFORMANCE OF A FILMY POLYSILOXANE COMPOUND

AN Qiufeng, WANG Kefeng, Wang Qianjin, Huang Liangxian, LI Xianqi

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021)

Abstract A poly(*N*- β -aminoethyl- γ -aminopropylmethylsiloxane-co-dimethylsiloxane) [ASO, of an amino content of 0.6 mmol/g and the number average molecular weight (M_n) = 14100] was mixed with poly[γ -(*N*- β -carboxyacrylamido) propylmethylsiloxane-co-dodecylmethylsiloxane-co-dimethylsiloxane] (RCAS, of a carboxyl content of 0.3 mmol/g and M_n = 4048) in dilute ethyl acetate solution to form a polysiloxane electrostatic complex ASO/RCAS. Film morphology and the performance properties of the polysiloxane complex anchored on an oxidized silicon wafer and cotton fiber substrates were investigated and characterized by atomic force microscope (AFM), X-ray photoelectron microscope (XPS) and other instruments. Like the single polysiloxanes in nature, the polysiloxane, complex ASO/RCAS, exhibited good film-forming ability and formed a macroscopic smooth but actually rugged film on both the wafer and cotton substrates. On the wafer surface, ASO/RCAS showed a morphology very different from ASO and RCAS. There were many small humps on the film surface. The film thickness was 1.501 nm, and the root mean square roughness (R_q) was 0.5 nm in $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ scanning field. ASO/RCAS could be used to modify the morphology and performance of the treated fiber/fabric, and provided the treated fabrics with an improved softness, good wettability as well as a pleasant oily tactile in hand evaluation. As ASO/RCAS covered fibers, the stripes or grooves of the treated cotton surface disappeared, and R_q was lowered to 11.7 nm. By contrast, the R_q of the untreated cotton fiber was 24.6 nm. In addition, the optimum performance was obtained for the cotton fabric treated by ASO/RCAS at mass ratio of ASO to RCAS 1:1.

Keywords Amino polysiloxane, Carboxyl polysiloxane, Electrostatic-complex, Film morphology, Cotton fiber