

聚(二甲基硅氧烷-co-甲氧基十二烷基硅氧烷) 在棉纤维及其模型表面的膜形貌及定向排列方式*

安秋凤** 程广文 李临生 李明涛 金云霞

(陕西科技大学化学与化工学院 咸阳 712081)

摘 要 用场发射扫描电镜(FESEM)、原子力显微镜(AFM)、光电子能谱(XPS)等仪器研究了棉纤维以及再生纤维素表面聚(二甲基硅氧烷-co-甲氧基十二烷基硅氧烷)(DDPS)的膜形貌及其定向排列方式. 结果发现,在天然棉纤维以及再生纤维素模型表面,DDPS 均能形成宏观上平滑、而微观形态学实则非均一的疏水性硅膜,表明 DDPS 的定向排列成膜方式为疏水性硅甲基、硅十二烷基朝外伸向空气,硅氧偶极键指向基质界面.

关键词 聚(二甲基硅氧烷-co-甲氧基十二烷基硅氧烷), 膜形貌, 定向排列, 原子力显微镜, 疏水性硅膜, 纤维

聚硅氧烷整理剂对纤维/织物的功能性整饰作用大多缘于其良好的成膜性和表面性能^[1~4], 而它赋予织物的手感和迥异风格也无不与其特有的膜形貌有关^[1,2,5]. 因此,在分子水平上研究可变形纤维表面聚硅氧烷的成膜规律、膜形貌和膜性质,不仅有助于揭示聚硅氧烷整理剂的作用机理,而且对其分子设计有指导意义.

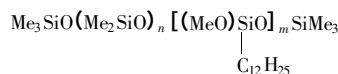
聚(二甲基硅氧烷-co-甲氧基十二烷基硅氧烷)(DDPS)作为功能性有机硅整理剂之一,用于织物整理,能赋予织物理想的蓬松、增厚手感,但其作用机理鲜见研究报道. 在前期研究^[6]中,作者曾以刚性单晶硅作纤维素模拟基质、用 AFM 对 DDPS 的膜形貌进行过观察,发现在 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 以及尺度为 $2\ \text{nm}$ 的条件下,DDPS 可在单晶硅表面形成不平整、疏水性硅膜. 单晶硅经氧化后虽然表面带有多个羟基和负电荷,这和纤维素纤维有相似之处,但它毕竟与天然纤维不同. 有鉴于此,本文又以天然棉纤维以及再生纤维素膜作基质,用 FESEM、AFM、XPS 等仪器对其表面组装的 DDPS 的膜形貌及定向排列方式进行了研究,并获得了一系列直观性实验结果.

1 实验部分

1.1 原材料

聚(二甲基硅氧烷-co-甲氧基十二烷基硅氧烷)(DDPS),制法如下. $60\ \text{g}$ 八甲基环四硅氧烷 D_4

(Dow Corning)、 $12.3\ \text{g}$ 十二烷基三甲氧基硅烷(HD-111,杭州大地化工有限公司)与适量六甲基二硅氧烷(Dow Corning)在碱催化剂作用下于 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 反应 $3 \sim 4\ \text{h}$,然后再在 $130 \sim 140^\circ\text{C}$ 高温平衡 $2\ \text{h}$. 中和除催化剂后,减压蒸馏除去低沸物,得无色透明液体,即 DDPS. 结构用红外、核磁共振氢谱进行确认,其侧基含量(以每克 DDPS 所含 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 的 mmol 表示)为 $0.6\ \text{mmol/g}$,数均分子量 $M_n = 3405$,重均分子量 $M_w = 7769$ (Waters GPC 仪测定,参比为聚苯乙烯,溶剂为四氢呋喃),多分散性系数 $\text{PDI}(M_w/M_n) = 2.28$. 其结构式见示意图 1.



Scheme 1 Chemical structure of DDPS

乙酸乙酯,分析纯,用前二次蒸馏提纯.

DDPS 处理的脱脂棉,称取一定量 DDPS 样品(精确至 $0.0001\ \text{g}$),用乙酸乙酯溶解,制成质量浓度为 0.03% 有机硅溶液. 将脱脂棉浸入该溶液中数秒,取出,挤压掉多余液体,然后在 100°C 烘干、 120°C 定形 $2\ \text{min}$,再置于干燥器中平衡 $24\ \text{h}$.

单晶硅,上海松江有机硅材料厂. 为使其表面产生多个羟基并带有负电荷、增加再生纤维素在其表面的附着力,需对单晶硅作如下处理^[4,7]. 抛光后的单晶硅片,用玻璃刀裁成面积为 $0.5\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$ 的小块,置于 $95\% \sim 98\%$ 的硫酸中浸泡 $20\ \text{h}$,

* 2006-06-14 收稿,2006-09-11 修稿;国家自然科学基金(基金号 50373025),陕西省教育厅自然科学重点项目(项目号 04JC08)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: anqf@sust.edu.cn

经清水冲洗后再用 2% 的 Na_2CO_3 水溶液处理 1 h, 然后用蒸馏水充分洗涤, 烘干.

附着固定在单晶硅支架材料表面的再生纤维素基质膜 (cel), 由课题组提供, 参照文献 [8, 9] 方法将纤维素溶解制成溶液, 然后用浸渍法将其附着在单晶硅表面, 经水洗、再生、烘干而得.

1.2 再生纤维素基质表面 DDPS 硅膜的组装

将再生纤维素基质膜 cel 垂直插入质量浓度为 0.03% 的 DPPS-乙酸乙酯溶液中数秒, 取出, 于 100℃ 烘 10 min, 再在 120℃ 固化 1 ~ 2 min, 然后置于干燥器中室温平衡 24 h, 获得的组装膜, 记作 DDPS/cel.

另以单晶硅作为基质, 同法将 DDPS 硅膜涂覆在单晶硅表面, 获得的组装膜, 记作 DDPS/sil, 用作 DDPS/cel 形貌研究时的参比.

1.3 DDPS 处理的棉纤维以及组装膜形貌的观察与表征

1.3.1 纤维形貌的 FESEM 观察 取 DDPS 处理后的脱脂棉, 抽真空喷金, 用 SIRION 200 场发射扫描电镜 (FEI Co.) 进行观测、拍照. 组装膜的微观精细形貌, 用 Nanoscope III A 原子力显微镜 (Digital Instrument Co., USA) 进行观察, 操作温度为 22℃, 空气湿度为 48%, 操作方式, 点击式

(tapping mode). 组装膜表面的亲、疏水性, 以水在该表面的接触角量度, 用 JC2000C1 型接触角测量仪测定.

1.3.2 组装膜表面的化学组成 用 Axis Ultra 光电子能谱仪 (Kratos Analytical Ltd., UK) 进行分析, X 射线源采用单色 $\text{AlK}\alpha$ 射线, 角分辨 45°, 分析室真空度 6.7×10^{-8} Pa, 荷电效应引起的结合能偏差通过样品表面污染碳的 C1s 峰 (284.8 eV) 进行校正. 组装膜表面化学成分的结构, 用 Equinox55 全反射衰减傅里叶红外光谱 (ATR) 进行表征.

2 结果与讨论

2.1 天然棉纤维表面 DDPS 膜形貌的初步观察

研究纤维表面聚硅氧烷膜形貌最简洁的方法是用 SEM 或 FESEM 直观观察有机硅处理后纤维的表面形貌 [1, 2].

和其他聚硅氧烷类似, DDPS 也具有优异的成膜性. 因此, 当其包覆在纤维表面, 必然会引起纤维形貌以及表面性能变化 [4, 5]. 所以, 观察处理前后纤维的外观形貌, 可了解有关 DDPS 硅膜的初步信息.

图 1 是一组 DDPS 处理前后的脱脂棉纤维的 FESEM 照片. 从图 1 可见, 在 DDPS 处理后的棉纤

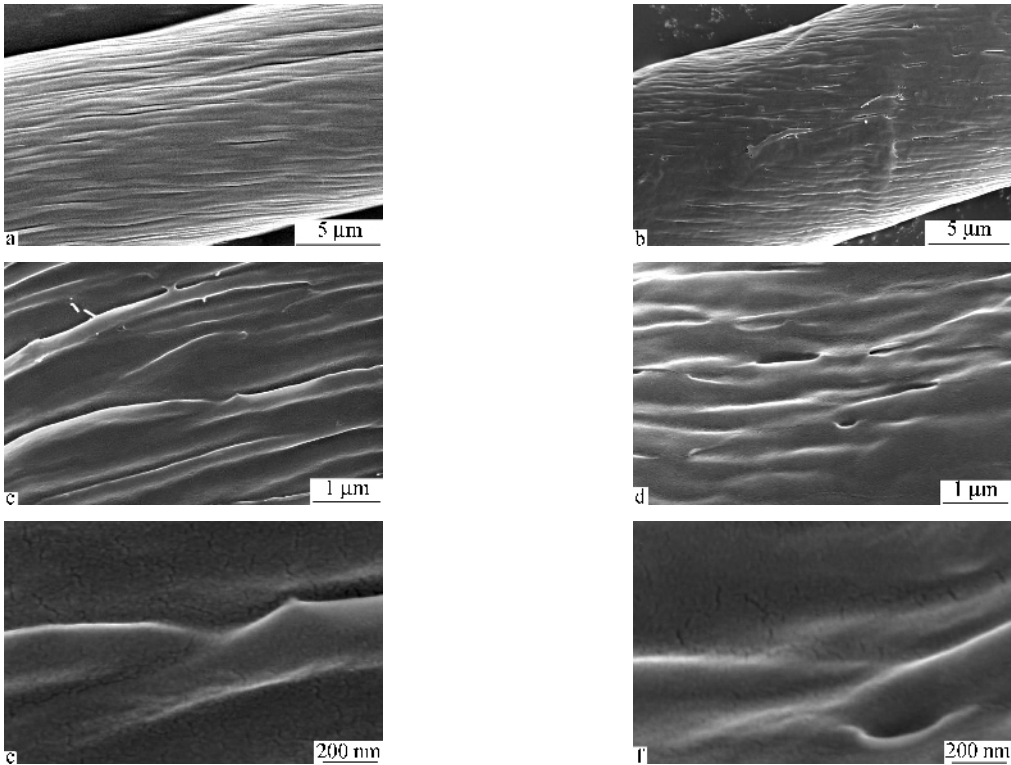


Fig. 1 FESEM photographs of the cotton fiber treated or untreated by DDPS
a) Untreated ; b) DDPS ; c) Untreated ; d) DDPS ; e) Untreated ; f) DDPS

维表面,明显有一层树脂膜.该膜疏水、附着在纤维表面,能导致原纤维表面的大量凹槽消失、局部棱角变钝或引起纤维局部表面少量短小针刺消失.显然,和未处理的空白样相比,处理后的纤维表面明显平滑.

尽管 FESEM 的放大倍数已达 8×10^4 倍,工作尺寸 WD 也降至 200 nm,但受仪器放大倍数所限,图 1 依然未能进一步提供纤维表面有关 DDPS 硅膜精细结构的有用信息.

2.2 组装膜的形貌、表征以及 DDPS 在纤维模型表面的定向排列方式

天然纤维直接用 AFM 观察时易变形.因此,用附着在刚性单晶硅支架上的再生纤维素模拟天然纤维基质,再将 DDPS 组装固定在模拟基质表面制成组装膜(示意图见图 2),以此代替 DDPS 处理后的棉纤维用 AFM 进行观察.

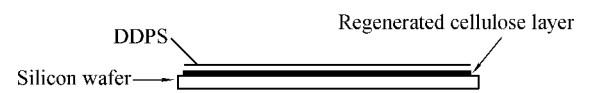


Fig. 2 The Scheme of the assembly DDPS/cel

为排除基质对 DDPS 膜形貌产生影响,首先对光滑、刚性单晶硅表面 DDPS 的膜形貌及其精细结构进行了研究.

2.2.1 DDPS/sil 图 3 是 DDPS/sil 的 AFM 图.从该图可见,在单晶硅基质表面,DDPS 形成的硅膜呈微观非均一结构,膜表面有许多直立的纤细尖峰存在,其均方根粗糙度 R_q 为 0.199 nm,最大峰高为 1.852 nm.将最大峰高与 DDPS 侧链 $C_{12}H_{25}$ 理论链长的计算值(1.493 nm)比较可发现,二者较接近,因此推测这些尖峰可能是吸附态 DDPS 分子侧链直立的、伸向空气界面的锯齿形十二烷基定向排列所产生.

DDPS/sil 表面化学组成分析结果见图 4.从其 XPS 谱可知,在 DDPS/sil 表面存在 O、C、Si 元素.

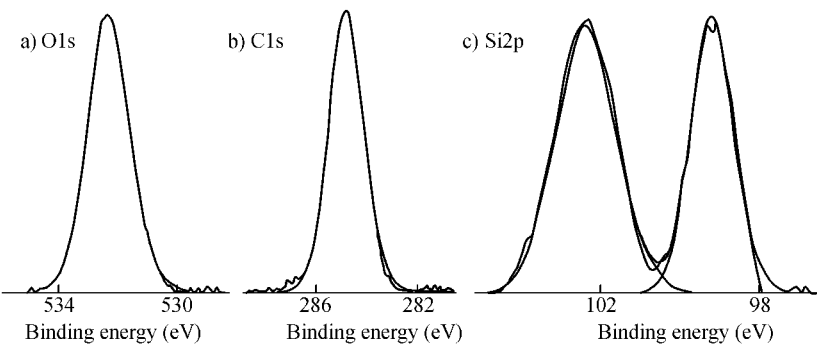


Fig. 4 High resolution XPS spectra of DDPS/sil

发生在结合能(BE)532.24 eV 的 O1s 单峰,归属于 Si—O 键中的 O 而出现在 284.80 eV 处的 C1s 峰,归属于 DDPS 分子 Si—CH₃、Si—C₁₂H₂₅ 烷基中的 C.碳烃污染虽然也在此位置出峰,但该峰非常弱^[10],因此可肯定此峰确为 DDPS 分子中的烷基所产生.而 DDPS/sil 的 Si2p 峰发生在 102.35 和 99.14 eV,从标准谱及文献[11]可知,前者为聚硅氧烷 Si—O 键中的 Si 所产生,后者则属于单质 Si 元素,显然这是 X-射线穿透 DDPS 膜而露出单晶硅基质产生的结果.可见 DDPS 确实组装在单晶硅表面.但图 4 DDPS/sil 高分辨 XPS 谱中,并未出现归属于 C—O 醚键的 O1s 或 C1s 峰^[9,10],这表明 DDPS 分子中的 Si—OCH₃ 在成膜固化过程中已与氧化单晶硅表面的 Si—OH 发生了脱甲醇反应、而转化成了 Si—O—Si 键^[12].

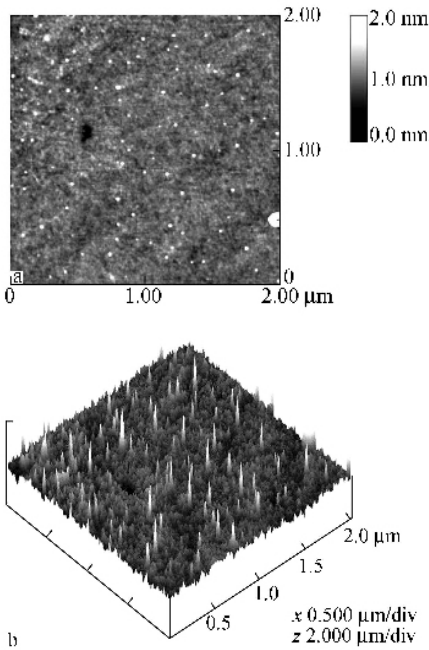


Fig. 3 The AFM images of DDPS/sil with a R_q of 0.199 nm
a) Flatten ; b) Three dimensional

接触角 θ 可定量表征固体膜表面的亲、疏水程度,其变化能反映膜材料的表面结构和组成的变化^[11,12]. 蒸馏水在不同组装膜表面的接触角 θ 列于表 1. 可以看出,在单晶硅表面水的接触角只有 31.2°,而在 DDPS/sil 表面其 θ 却高达 91.5°,表明 DDPS/sil 表面疏水.

Table 1 Contact angles of H₂O on different substrates

Substrates	$\theta(^{\circ})$
Silicon wafer	31.2
DDPS/sil	91.5
DDPS/cel	100
Cel	49.5

* The contact angle of water on bulky DDPS layer, which was coated on silicon wafer surface by spin-coating method, was 70.5°.

综合图 3、4 及表 1 实验结果,可推测 DDPS 在单晶硅表面定向排列成膜时,其硅氧偶极键吸附或者键合在单晶硅表面,而疏水性硅甲基和十二烷基则朝外伸向空气,构成膜-空气界面(见图 5).

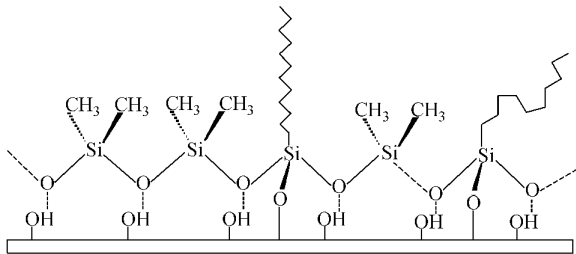


Fig. 5 The orientation of DDPS molecule on the hydrophilic silicon wafer substrate

2.2.2 DDPS/cel 组装膜 DDPS/cel 以及空白 cel 的 AFM 图见图 6 和图 7. 受制样方法以及膜表面平整性的影响,DDPS/cel 及 cel 均无法用类似于图 3、尺度为 2 nm 的条件进行观察. 所以,图 6、7 的尺度控制在 30 nm.

从图 6、7 可发现,DDPS/cel 和 cel 的形貌(与文献[8~10]报道的纤维素膜形貌非常吻合)颇为相似. 二者表面均很粗糙、不平整均匀,且膜纵断面轮廓线起伏较大. 显然,粗糙的 cel 基质基本决定了组装膜的形貌. 但比较而言,DDPS/cel 表面的均方根粗糙度 R_q (3.309 nm) 略小,而 cel 的 R_q (4.590 nm) 略大. 可见,附着在 cel 表面的 DDPS 膜有降低基质表面粗糙度的作用. 但图 6 并未出现我们所预期的——再生纤维素膜表面叠加有 DDPS 纤细尖峰的形貌.

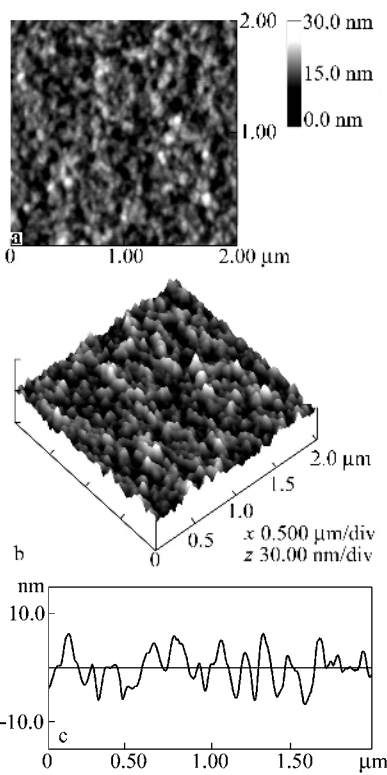


Fig. 6 The AFM images of DDPS/cel with a R_q of 3.309 nm
a) Flatten ; b) Three dimensional ; c) The surface profile along a line

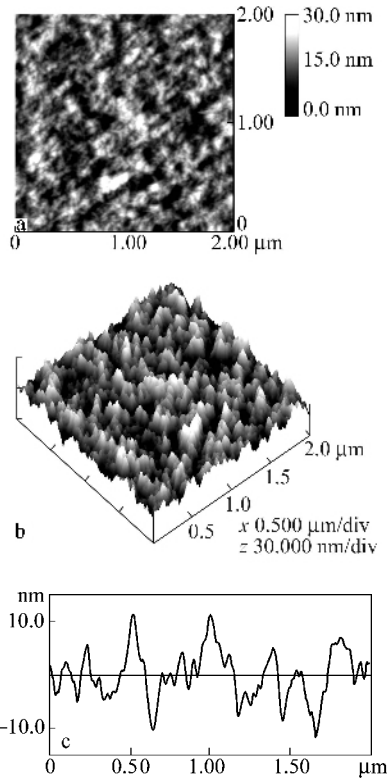


Fig. 7 The AFM images of cel with a R_q of 4.590 nm
a) Flatten ; b) Three dimensional ; c) The surface profile along a line

面不同基团之间的作用力^[13,14].当扫描范围恒定为 $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ 、而尺度增加时,AFM 探针由于与测试样表面间距增大,其检测来自测试表面不同基团之间的作用力差异将变小.所以,当尺度从 2 nm 增加至 30 nm 时,表面带有纤细尖峰的 DDPS 硅膜(图 3)已无法显示其微观差异,反而呈现出非常平滑的均一相形貌(见图 8).当这样的 DDPS 膜以键合方式组装在 cel 表面时,它必随粗糙基质表面的凹凸起伏而起伏,从而表现出类似

于基质的特有形貌.

DDPS/cel 和 cel 的表面化学组成用 XPS 和 ATR 进行分析、表征.从图 9、10 XPS 谱可见,DDPS/cel 的 Si2p 峰,发生在 BE 102.08 eV ,归属于 Si—O 键中的 O,表明 DDPS 膜已组装在 cel 表面.而其 O1s 峰,发生在 BE 532.09 eV 和 533.12 eV ,分别由 Si—O 及 C—O 醚键中的 O 所产生.其中 533.12 eV 、归属于 C—O 键的 O1s 峰,显然来源于 DDPS 膜界面下的纤维素以及界面层中的 C—O—Si 醚键.另外,DDPS/cel 的 C1s XPS 峰,出现在 284.80 eV 、 286.66 eV 、 288.29 eV ,分别由烃基 C—H、C—O 醚键及 C—OH 中的 C 所产生.将其与 cel 的 C1s XPS 谱(图略,参见文献[9,10])比较可见,DDPS/cel 发生在 BE 284.80 eV 的 C1s,其峰高及峰面积明显增大,表明在测试样表层中确实存在有一定量的烃基,显然该烃基只能为 Si—CH₃ 和 Si—C₁₂H₂₅.

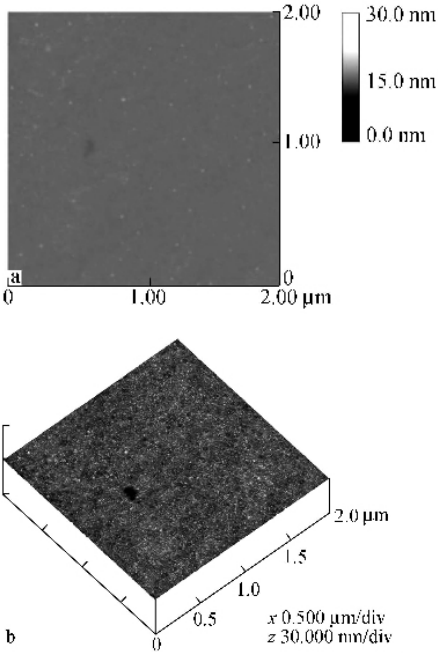


Fig. 8 The AFM images of DDPS/sil, scale data = 30nm. (A) Flatten, (B) Three dimensional

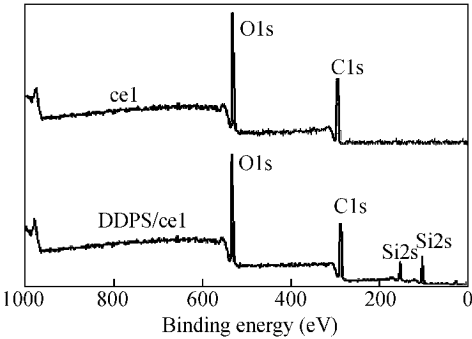


Fig. 9 XPS spectra of DDPS/cel and cel

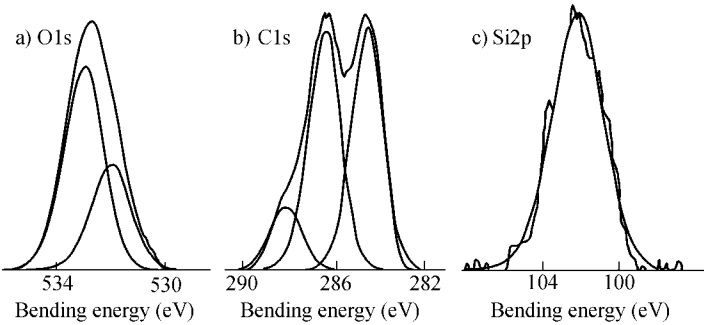


Fig. 10 High resolution O1s, C1s, Si2p XPS spectra of DDPS/cel

DDPS/cel 和 cel 的 ATR 谱见图 11.从该谱可见,DDPS/cel 在波数 $797\text{ (s, } \nu_{\text{Si-C}}, \text{ Si-CH}_3, \text{ Si-CH}_2\text{)}$ 、 $1017 \sim 1089\text{ (s, } \nu_{\text{Si-O}}\text{)}$ 、 $1259\text{ (s, } \delta_{\text{C-H}}^*, \text{ Si-CH}_3\text{) cm}^{-1}$ 处分别出现了归属于聚硅氧烷 Si—C、Si—O 键的伸缩振动吸收峰、以及归属于 Si—CH₃ 的 C—H 键面外弯曲振动吸收峰.而 cel 出现在

3274 cm^{-1} 的缔合羟基峰,则在 DDPS/cel 的 ATR 谱中消失或明显减弱.进一步表明 DDPS 确实覆盖在 cel 的表面.

而表 1 接触角测定结果表明,DDPS/cel 表面同样疏水,其接触角甚至达到了 100° .由此可见,DDPS 在再生纤维素膜 cel 表面的定向排列成膜

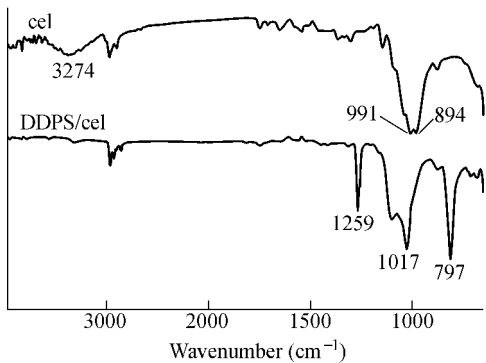


Fig. 11 ATR spectra of DDPS/cel and cel

方式与其在单晶硅表面、天然棉纤维表面的成膜方式相似,依然为疏水性 Si—CH₃、Si—C₁₂H₂₅ 朝向空气、Si—O 偶极键指向基质——纤维素界面(见图 12)。

综上所述,DDPS 在单晶硅、棉纤维以及再生纤维素表面均可形成疏水性硅膜。在扫描范围为 2 μm×2 μm、尺度为 2 nm 条件下,DDPS 形成的硅膜微观形貌呈非均一结构,膜表面有直立的纤细尖峰存在,其 R_q 为 0.199 nm。当尺度增大至 30 nm 时,略显粗糙的 DDPS 硅膜则宏观上呈现出非

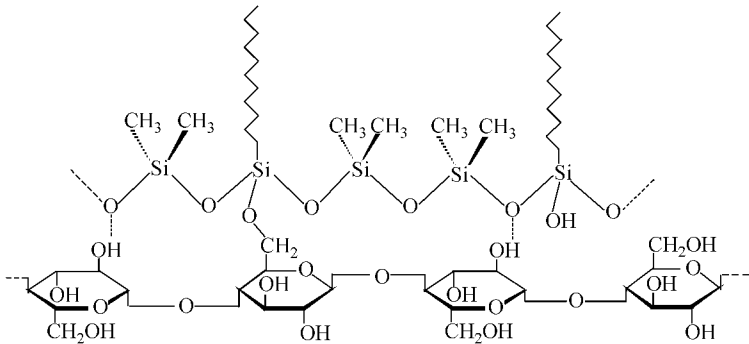


Fig. 12 The orientation of DDPS on cellulose and its model substrates

常平整的均一相结构。因此,当 DDPS 硅膜以化学键合方式固化在天然棉纤维或纤维素模型表面并定向排列后,它宏观上不仅能降低基质表面的粗糙度、而且能使基质表面的平滑度增加,并导致基

质表面疏水。据此推测,DDPS 在纤维及类似极性基质表面定向排列成膜方式为, Si—CH₃、Si—C₁₂H₂₅ 朝外伸向空气,而 Si—O 偶极键指向纤维素界面。

REFERENCES

1 Tae J K, Min S K. Textile Res J, 2001, 71 (4) : 295 ~ 300
2 Bereck A, Riegel D, Weber B. Textilveredlung, 1997, 32 (5/6) : 138 ~ 141
3 Burrell C M, Butts D M, Derr D. Appl Surf Sci, 2004, 227 (1-4) : 1 ~ 6
4 An Q F, Li L S, Huang L X, Chen K C. AATCC Review, 2006, 6 (2) : 39 ~ 43
5 Sabia J A. Text Chem Color, 1995, 27 (9) : 79 ~ 81
6 An Qiufeng (安秋凤), Cheng Guangwen (程广文). Journal of Textile Research (纺织学报), 2006, 27 (5) : 13 ~ 16
7 Takahara A, Kojio K, Ge S R. J Vac Sci Technol A, 1996, 14 (3) : 1747 ~ 1754
8 Gunnars S, Wagberg L, Stuart Cohen M A. Cellulose, 2002, 9 : 239 ~ 249
9 Kontturi E, Thüne C P, Niemantsverdriet J W H. Langmuir, 2003, 19 (14) : 5735 ~ 5741
10 Freudenberg U, Zschoche S, Simon F, Janke A J, Schmidt K. Biomacromolecules, 2005, (6) : 1628 ~ 1634
11 Song X Y, Zhai J, Wang Y L, Jiang L. J Phys Chem B, 2005, 109 (9) : 4048 ~ 4052
12 Wang Jinqing (王金清), Yang Shengrong (杨生荣), Wang Bo (王博), Chen Miao (陈淼). Chinese Journal of Chemical Physics (物理化学学报), 2003, 16 (1) : 41 ~ 44
13 Qin Feng (秦峰), Jiang Yaxin (江雅新), Ma Xinyong (马新勇). Chinese Science Bulletin (科学通报), 2004, 49 (12) : 1157 ~ 1161
14 Bai Chunli (白春礼), Wang Chen (王琛). Progress in Chemistry (化学进展), 1998, 10 (4) : 465 ~ 466

FILM MORPHOLOGY AND ORIENTATION OF POLY(DIMETHYLSILOXANE-*co*-METHOXYDODECYLSILOXANE) ON COTTON FIBER AND ITS CELLULOSE MODEL SUBSTRATES

AN Qiufeng, CHENG Guangwen, LI Linsheng, LI Mingtao, JIN Yunxia

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xianyang 712081)

Abstract Film morphology and orientation of poly(dimethylsiloxane-*co*-methoxydodecylsiloxane) (DDPS) on different cellulose models, such as natural cotton fiber and the regenerated cellulose substrates, were investigated and studied by atomic force microscope (AFM), field emission scanning electronic microscope (FESEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and other instruments. Experimental results showed that DDPS formed hydrophobic, macroscopic smooth but actually microscopic inhomogeneous structural films on these cellulose model substrates. The hydrophobic property and characteristic AFM morphology demonstrated that DDPS molecules took such an orientation in forming films on cellulose models so that the Si—CH₃ and Si—C₁₂H₂₅ groups pointed outward to the film surface, while the dipolar Si—O bonds pointed to the interface with the cellulose model substrates.

Key words Poly(dimethylsiloxane-*co*-methoxydodecylsiloxane), Film morphology, Orientation, AFM, Hydrophobic siloxane film, Fiber