

含氟高分子/ SiO_2 杂化疏水材料的制备及涂层表面性质*

于庆杰 马学虎** 郝婷婷 袁达忠

(大连理工大学精细化工国家重点实验室 化学工程研究所 大连 116012)

摘 要 采用自由基溶液聚合与溶胶-凝胶法相结合的方法制备了含氟高分子/ SiO_2 杂化疏水材料. 通过甲基丙烯酸十二氟庚酯(FA)与乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)共聚合成了含氟硅共聚物(PFAS), 进一步通过原硅酸乙酯(TEOS)与 PFAS 共聚物溶液共水解缩聚制备了具有含氟侧基的碳碳主链高分子和硅氧网络的含氟高分子/ SiO_2 杂化疏水材料. 研究表明, SiO_2 组分含量提高可以显著增加杂化材料薄膜的涂敷厚度, 改善其耐久性能, 而对杂化材料疏水性能的影响不大.

关键词 含氟杂化材料, 无机含量, 疏水性

低表面自由能材料具有许多独特的性能, 在印刷、不粘锅、汽车玻璃、纺织以及防污垢等方面得到了广泛的应用. 材料的表面自由能取决于材料表面最外层的化学组成, 最外层化学组成为紧密有序排列的 CF_3 的固体表面具有最低的表面自由能^[1~3]. 由于氟碳化合物兼容性差, 与基底结合强度弱, 近年来, 采用氟烷基硅烷来制备疏水及超疏水表面受到人们的关注^[4~11]. 聚氟烷基硅烷材料以硅氧链为主链, 在侧链中引入一定浓度的 CF_3 基团, 与基底材料以共价键方式结合, 提高含氟材料与基底的结合强度. 但是氟烷基硅烷制备的低表面能材料涂层的涂敷厚度薄, 耐久性能差, 限制了其在一些特殊环境下应用.

本文首先通过自由基溶液聚合的方法, 采用甲基丙烯酸十二氟庚酯和乙烯基三乙氧基硅烷合成了二元共聚物(PFAS), 再采用原硅酸乙酯(TEOS)为无机相前驱体, 通过溶胶-凝胶法将 PFAS 聚合物溶液和 TEOS 共水解和缩聚直接制备了一种分子级复合、具有含氟侧基的碳碳主链高分子和硅氧网络的含氟高分子/ SiO_2 杂化疏水材料. 该聚合物既通过无机硅网络结构的构建提高了杂化材料的涂敷厚度, 又吸收了 CF_3 基团的超低表面能特性, 同时与基底材料以共价键方式结合, 有很好的结合强度. 本文着重研究了无机组分含量变化对含氟高分子/ SiO_2 杂化材料结构和表面疏水性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸十二氟庚酯(FA, 聚合级)购自哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司. 乙烯基三乙氧基硅烷(VTES, 聚合级)购自上海硅山高分子有限公司. 正硅酸乙酯(TEOS)、过氧化二苯甲酰(BPO)、四氢呋喃(THF)和盐酸购买于天津市科密欧化学试剂有限公司, 均为化学纯试剂.

含氟高分子/ SiO_2 杂化材料的组成采用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR) (EQUINOX55, 德国)进行分析; 杂化材料的热性能采用 AUTO HI-TGA2950 型热重分析仪进行分析, 升温速率为 10 K/min, 氮气氛围, 热重分析前, 杂化材料预先在恒温箱内 80℃ 热处理 3 h; 杂化材料的分子量通过凝胶渗透色谱法(水, PL-GPC220)来测量, 测量用的标准聚合物是聚苯乙烯(Shodex SM-105), 淋洗液是四氢呋喃; 微观结构利用 Hitachi S-500 型扫描电镜(SEM)进行分析; 氟硅氧烷杂化材料的表面疏水性能采用接触角测量仪(OCAH 200, 德国)进行测量. 静态接触角用悬滴法测量, 测试所用液体分别为去离子水和二碘甲烷, 液滴体积为 3 μL , 取 10 处不同位置下测量值的平均值. 根据测定的蒸馏水和二碘甲烷的接触角, 用 Owens 和 Wendt 公式计算出涂层的表面自由能. 采用 PHI-5702 型 X 射线光电子能谱仪对聚合物薄膜的表面化学组成和状态进行表征, 检测所得 XPS 曲线利用

* 2007-11-27 收稿, 2007-12-17 修稿. 国家自然科学基金(基金号 50376005)和教育部新世纪优秀人才支持计划项目(项目号 NCET-05-028)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xuehuma@dlut.edu.cn

XPSPEAK 软件进行拟合分析.

1.2 实验过程

实验中首先将 FA 和 VTES 溶于 THF 溶剂中,缓慢滴加引发剂 BPO 在带冷却回流装置的三口烧瓶中,具体组成(摩尔比)为 FA:VTES:THF:BPO = 1:1:60:0.01,恒温 60℃强力搅拌聚合反应 3 h,

形成氟烷基硅烷聚合溶液.再加入 TEOS、H₂O 及适量盐酸调节 pH 在 3.5 左右,TEOS 和 H₂O 的摩尔比固定为 1:6,持续搅拌水解反应 4 h,得到透明的氟硅氧烷杂化材料胶态溶液. TEOS 的加量(摩尔比)分别采用 TEOS/FA = 1:1;2:1;4:1;8:1 和 12:1.具体反应过程如图 1 所示.

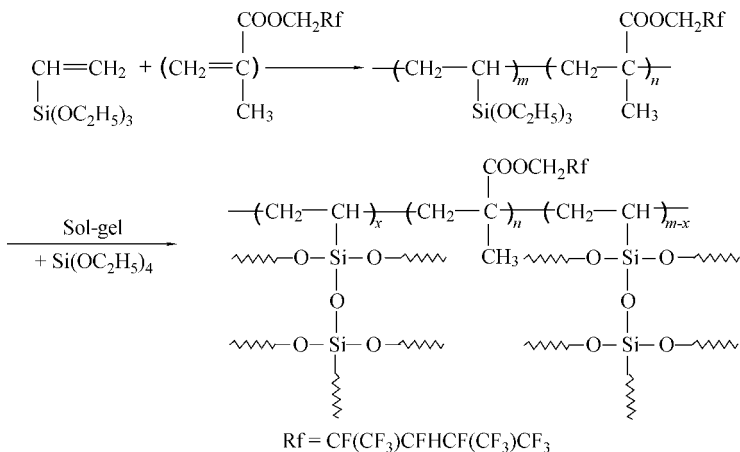


Fig. 1 Flow chart for the preparation of fluorinated organic-inorganic hybrid materials

采用拉膜法在抛光如镜面并超声波清洗后的铝合金表面涂覆一层含氟高分子/SiO₂ 杂化材料. 首先将铝基底材料浸泡在溶液中 10 min,再以 10 cm/min 的速率拉膜,涂覆后的样品在室温下风干 30 min,然后在烘箱中以 0.25 K/min 的升温速率升温到 140℃干燥处理.

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 2 曲线 a 为 TEOS:FA 摩尔比为 12:1 时氟硅氧烷共聚杂化涂层的红外光谱.由图可见,在高无机含量情况下,含氟高分子/SiO₂ 杂化材料的化学结构主要表现为无机氧化硅材料的特征.其中 3200~3600 cm⁻¹是与—OH 基团伸缩振动有关的吸收峰,1640 cm⁻¹左右的吸收峰对应于 H—O—H 的弯曲振动.1090 cm⁻¹为 Si—O—Si 反对称伸缩振动引起的强吸收振动峰.730~800 cm⁻¹处的吸收峰由 Si—O 的弯曲振动或摇摆振动所致.931 cm⁻¹处弱吸收峰的出现是部分 Si—OH 键在热处理过程中脱水形成 Si—O—Al 键所致^[12~15].同时,随着无机组分 TEOS 含量的增加,931 cm⁻¹处吸收峰的强度明显提高,说明 TEOS 含量的增加可以增加涂层与金属基底界面区域—OH 基团交联点的密度,提高杂化材料与金属基底的结合力.

图 2 曲线 b~e 分别为 TEOS:FA 摩尔比从 8:1

变化到 1:1 时氟硅氧烷杂化材料的红外谱图,可以看出,随着无机组分含量的减少,含氟高分子/SiO₂ 杂化材料的化学结构逐步显现为碳氟化合物的组成结构.2800~3000 cm⁻¹处(—C—H 群反对称伸缩振动);1727 cm⁻¹处(—C=O 伸缩振动);1350~1460 cm⁻¹处(CH₃ 弯曲振动);1250~1210 cm⁻¹处(—CF₃ 和—CF₂ 伸缩振动)和 968 cm⁻¹处(—C—O 伸缩振动)的吸收峰随无机组分含量的减少逐步增强,说明 FA 侧链的引入.729 cm⁻¹处—(CH₂)₄—摇摆振动吸收峰的强化(只有在分子链上连续 4 个或 4 个以上 CH₂ 才出现该峰),和 685 cm⁻¹处—Si—C 振动峰逐步增强说明含氟丙

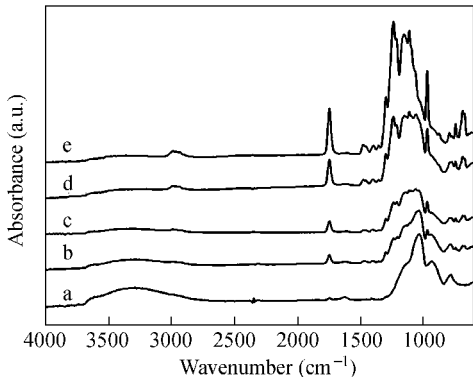


Fig. 2 FTIR spectra of fluorinated hybrid materials with different molar ratio of TEOS/FA
a) 12:1;b) 8:1;c) 4:1;d) 2:1;e) 1:1

烯酸与乙烯基团聚合完全,形成碳碳主链.

2.2 热性能分析

图 3 是聚氟硅氧烷杂化材料 80℃ 热处理后粉体的热失重分析结果.可以看出,杂化材料存在 3 个失重段,100℃ 以下杂化材料的失重主要是由于溶剂和部分游离水的蒸发所导致;100 ~ 250℃ 之间的失重主要是由于吸附水和 Si—OH 键在热处理过程中缩聚反应产生的水蒸发引起的;250℃ 以后的失重是由于有机组分的热分解造成的^[16].同时,可以发现无机组分含量的变化对氟硅氧烷杂化材料的热行为有着很大的影响.随着无机含量的增加,在 100 ~ 250℃ 之间杂化材料的失重逐步增加,这是由于无机组分 TEOS 含量的增加,硅胶体水解和缩聚程度提高,热处理过程中 Si—OH 键缩聚产生大量水蒸发导致的,这与红外光谱分析的结果是一致的.250℃ 以后杂化材料的热失重

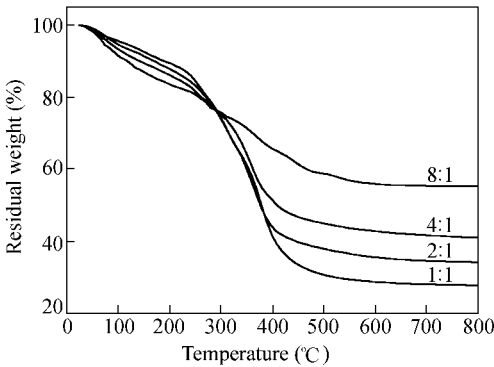


Fig. 3 TGA curves of fluorinated hybrid materials with various TEOS/FA molar ratio

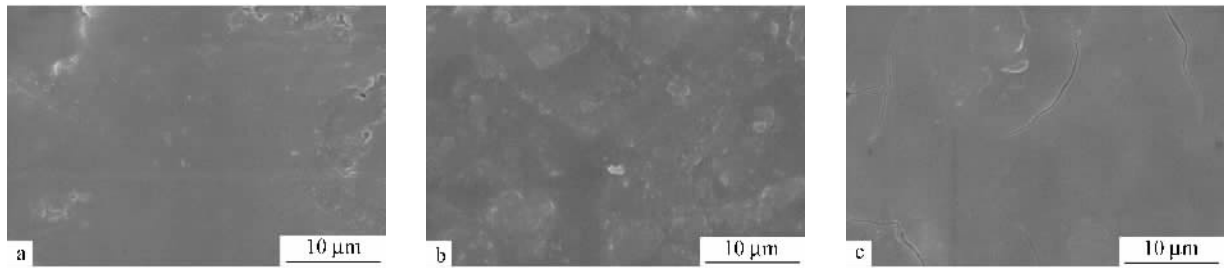


Fig. 4 SEM images of fluorinated hybrid materials with various TEOS/FA molar ratio
a) 1:1 ; b) 4:1 ; c) 12:1

2.4 表面的元素分析

含氟烷基由于其极大的表面活性具有自动向表面富集的趋势,形成层状结构,从而使体系具有最低的表面张力,处于热力学稳定态.疏水表面含氟基团在表面的富集可以通过 XPS 分析测定.不同无机含量的含氟高分子/SiO₂ 杂化材料薄膜表面的原子组成的测定结果如表 1 所示,按化学添

随着无机含量的增加而降低,这是因为杂化材料中有机组分的含量随无机组分含量的增加而逐渐降低.

2.3 微观结构分析

图 4 分别是 TEOS:FA 摩尔比为 1:1,4:1 和 12:1 时含氟高分子/SiO₂ 杂化材料薄膜表面的电镜图片.溶胶膜转变成无机膜的过程中,溶剂和水份的蒸发将引起体积收缩,极易导致涂层的开裂,破坏其完整性.氟硅氧烷有机无机杂化材料在无机硅网络中引入柔性的有机组分,同时有机相与无机相之间以化学键联结,可以降低薄膜材料的脆性,减少涂层缺陷.无机含量的增加会导致杂化材料从有机材料特性向无机材料特性为主的转变.如图所示,TEOS:FA 摩尔比为 1:1 时,PFAS 和 SiO₂ 两相相容性较好,分布均匀.当 TEOS 加量增加到 4:1 时,二者相容性较差,产生轻微分相.进一步增加无机含量到 12:1 时,杂化材料的表面形态主要是以二氧化硅陶瓷网络为主的无机形态特点,并且出现了典型 SiO₂ 陶瓷的龟裂纹.结果表明无机含量对于含氟高分子/SiO₂ 杂化材料的结构有很大影响,二者仅在一定条件下相容.当 SiO₂ 含量较少时,在 PFAS 基质中无机相之间聚集长大的机会相对较少,抑制了相分离的产生.当 SiO₂ 含量较高时,SiO₂ 颗粒间聚集长大的机会增加,从而使其产生相分离.进一步提高 SiO₂ 含量,则完全形成硅氧网络结构.

加计量计算得出的平均原子组成也同时给出作为比较^[17-19].需要说明的是,计算所得的原子组成是假定 PFAS 和 TEOS 完全水解并缩聚.

可以看出,XPS 测定的表面氟和碳的含量均远高于计算的平均含量;而硅和氧的含量明显低于计算的平均含量.该结果说明疏水的含氟烷基由于其极大的表面活性具有自动向表面富集的趋势

势. 结合红外光谱的分析结果, 可以确定氟硅共聚杂化材料薄膜存在三层结构, 最外层含氟侧链定向于空气, 中间层是碳碳主链, 底层为硅氧网络

结构. TEOS 含量的增加会促进溶胶的水解和缩聚的程度, 导致底层硅氧网络结构的完善, 对于在表面富集的含氟侧链的原子组成影响不大.

Table 1 Elemental atomic composition by XPS analysis and in bulk (in bracket, calculated from stoichiometry) for fluorinated hybrid materials with different molar ratio of TEOS/FA

TEOS/FA (molar ratio)	C1s	Si2p	O1s	F1s
1:1	35.31 (28.51)	4.46 (10.27)	15.52 (17.54)	44.71 (41.67)
4:1	34.31 (20.33)	5.36 (21.96)	17.21 (26.58)	43.12 (29.71)
8:1	33.49 (15.79)	6.06 (28.43)	17.75 (31.58)	42.70 (23.08)

2.5 氟硅共聚杂化材料表面疏水性能

聚合物的低表面自由能取决于材料表面最外层的化学组成, 氟硅共聚杂化材料薄膜表面的疏水性能由最外层的含氟侧链层决定. 氟烷基基团 (FA) 的含量可以作为表面自由能的一个相关判据来分析^[4,5]. 对于所有的含氟聚合物, 其表面自由能都是随着 FA 的含量的增加而降低. 不同无机组分含量条件下的含氟高分子/SiO₂ 杂化材料薄膜表面的接触角和表面自由能的测定结果如表 2 所示. 可以看出, 聚合物杂化材料薄膜具有较低的表面自由能和很好的疏水性. 随着 TEOS/FA 摩

尔比的增加, 氟硅氧烷杂化材料的表面自由能 γ_s 以及色散和极性组分 (γ_s^d 和 γ_s^p) 都略有上升. 但是与低无机含量条件下迅速上升的趋势相比, 在高无机含量 (TEOS/FA > 4) 条件下, 表面能的上升呈现逐步趋于恒定的趋势. 表面接触角和表面能的测定结果于 XPS 分析的结果是一致的. 杂化材料表面疏水性能的降低主要是由于最外层 FA 的含量的减少所导致. 无机组分含量的增加主要导致底层硅氧网络结构厚度的增加, 对于氟硅氧烷杂化材料表面疏水性能影响较小.

Table 2 Contact angles and surface free energies of fluorinated hybrid coatings as a function of TEOS/FA molar ratio

TEOS/FA (molar ratio)	Viscosity $\times 10^3$ (Pa·s)	Contact angle (°)		Surface energy (mJ/m ²)		
		H ₂ O	CH ₂ I ₂	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
1:1	0.70	120.9	93.0	11.48	11.41	0.07
2:1	0.74	116.6	91.7	11.96	11.61	0.34
4:1	0.84	113.9	85.3	14.87	14.59	0.29
8:1	0.95	111.1	83.3	15.84	15.35	0.49
12:1	1.11	110.2	81.9	16.54	16.02	0.52

2.6 杂化材料涂层增厚及耐久性能

随无机含量增加, 含氟高分子/SiO₂ 杂化材料涂层表面增重变化的趋势如图 5 所示. 其中杂化材料涂层在铝基表面的增厚由称重法测定, 铝片统一加工为 20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 2 mm 规格, 每一个含量均采用 7 个样品平行试验, 涂敷次数均为 5 次. 对每一个含量下的 7 个样品单位面积上的增重取其样本平均值 X_n 和样本标准差 S , 计算结果如图所示. 可以看出, 每一个含量下 7 个样品单位面积上的增重测量值均在 $\pm 2S$ 范围内, 说明样品的涂敷厚度比较均匀, 一致性较好.

如图所示, 在低无机含量情况下, 随着 TEOS 含量的增加, 杂化材料在铝基表面单位面积上的增重迅速提高. 在高无机含量条件下, 涂层单位面积上的增重则趋于平缓. 凝胶渗透色谱法测定的

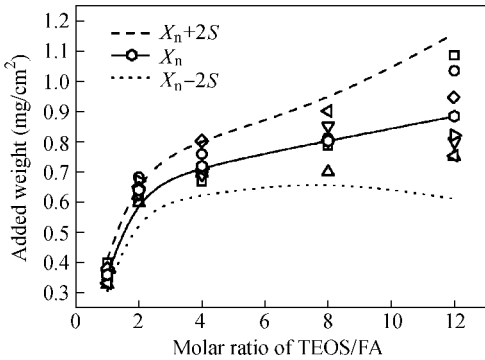


Fig. 5 Effect of various TEOS amounts on added weight of fluorinated hybrid coatings on the Al alloy surface

TEOS:FA 摩尔比为 1:1, 2:1, 4:1 和 8:1 时, 氟硅氧烷杂化材料的分子量分别为 7659, 8772, 9524 和 11225. 说明随着无机含量增加, 硅溶胶水解和缩

聚的程度提高,聚合物分子量增加,溶液的黏度上升,从而导致涂层单位面积增重不断增加.而且,7个样品单位面积上的增重值分布也更加分散.

如上所述,TEOS 含量的增加,聚合物分子量提高,杂化材料薄膜厚度不断上升.同时,随着无机组分含量的增加,杂化材料与金属基底的结合力进一步增强,复合材料具有更高的热稳定性.电化学测试结果证实杂化材料涂层的耐腐蚀性能随着无机含量的增加而显著提高.冷热交替试验采用 HG/T2884-1997 标准测定.实验时,涂膜经受 $(-20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 冷冻恒温箱 1 h、 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的室内放置 30 min,和 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的恒温箱热烘 1 h 循环反复 3 次考验,涂膜表面无粉化、开裂、起泡、剥落现象,说明涂层具有很好的耐冷热冲击性能.以上

结果表明无机组分 TEOS 含量的增加可以改善含氟高分子/ SiO_2 杂化材料的耐久性能.

3 结论

通过溶液聚合和溶胶-凝胶法复合直接合成疏水性能优良的含氟高分子/ SiO_2 杂化材料.实验结果表明无机组分的增加将促进溶胶的水解和缩聚的程度,提高聚合物的分子量,增加硅氧网络底层的厚度,提高杂化材料的耐久性能.另一方面,含氟烷基由于其极大的表面活性具有自动向表面富集的趋势,无机组分含量的上升主要导致底层厚度的增加,对于最外层含氟侧链的分布影响较小,氟硅氧烷杂化材料表面疏水性能下降不大.

REFERENCES

1 Urushihara Y,Nishino T.Langmuir,2005,21 2614 ~ 2618
2 Nishino T,Meguro M,Nakamae K,Matsushita M,Ueda Y.Langmuir,1999,15 4321 ~ 4323
3 Tsibouklis J,Graham P,Eaton P J,Smith J R,Nevell T G,Smart J D,Ewen R J.Macromolecules,2000,33 8460 ~ 8465
4 Kim D K, Lee S B,Doh K S.J Colloid Interface Sci,1998,05 417 ~ 422
5 Kim D K, Lee S B.J Colloid Interface Sci,2002,247 490 ~ 493
6 Sawada H,Itoh N,Kawase T,Mitani M,Nakajima H,Nishida M,Moriya Y.Langmuir,1994,10 994 ~ 995
7 Sawada H,Ohashi A,Oue M,Baba M,Abe M,Mitani M,Nakajima H.J Fluorine Chem,1995,75 121 ~ 129
8 Nakagawa J,Kamogawa K,Momozawa N,Sakai H,Kawase T,Sawada H,Sano Y,Abe M.Langmuir,1998,14 2061 ~ 2067
9 Nakagawa J,Kamogawa K,Sakai H,Kawase T,Sawada H,Manosroi J,Manosroi A,Abe M.Langmuir,1998,14 2055 ~ 2060
10 Qian B T,Shen Z Q.Langmuir,2005,21 9007 ~ 9009
11 Tadanaga K,Morinaga J,Matsuda A,Minami T.Chem Mater,2000,12 590 ~ 592
12 Salou M,Yamazaki S,Nishimiya N,Tsutsumi K.Colloid Surface,A,1998,139 299 ~ 310
13 Zandi-zand R,Ershad-langroudi A,Rahimi A.J Non Cryst Solids,2005,351 1307 ~ 1311
14 Zandi-zand R,Ershad-langroudi A,Rahimi A.Prog Org Coat,2005,53 286 ~ 291
15 Metroke T L,Parkhill R L,Knobbe E T.Prog Org Coat,2001,41 233 ~ 238
16 Gu G T,Zhang Z J,Dang H X.Mater Res Bull,2004,39 1037 ~ 1044
17 Zheng C,Lin A,Zhen X,Feng M,Huang J,Zhan H B.Opt Mater,2007,29 1543 ~ 1547
18 Fabbri P,Messori M,Montecchi M,Nannarone S,Pasquali L,Pilati F,Tonelli C,Toselli M.Polymer,2006,47 1055 ~ 1062
19 Jeong H J,Kim D K, Lee S B,Kwon S H,Kadono K.J Colloid Interface Sci,2001,235 130 ~ 134

SYNTHESIS AND SURFACE PROPERTIES OF FLUORINATED ORGANIC-INORGANIC HYBRID COATINGS

YU Qingjie, MA Xuehu, HAO Tingting, YUAN Dazhong

(Institute of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract Fluorinated organic-inorganic hybrid materials were prepared using fluorine-containing monomers, silicone-containing monomers and tetraethyl orthosilicate by free-radical random copolymerization and sol-gel process, and applied as functional coatings onto aluminium alloy substrates. The fluorine-containing monomer used was dodecafluoroheptyl methyl acrylate (FA), and silicone-containing monomer used was vinyltriethoxy silane (VTES). Tetraethyl orthosilicate (TEOS) was added to pre-polymerized FA-co-VTES (PFAS) solution to co-hydrolyze and co-condense with different addition values. The influence of inorganic component content (TEOS) on the physical properties of the coating films were characterized by FTIR, TGA, GPC, SEM, and XPS. The surface free energies of fluorinated organic-inorganic hybrid materials prepared were estimated from the contact angle data measured by sessile-drop method. Transparent coating films with smooth surface and uniform thickness could be obtained by the dip coating technique. FTIR and XPS results indicated that, owing to the strong electronegativity of the fluorine atoms, hydrophobic perfluoroalkyl groups were preferentially enriched to the outermost layer at the coating film-air interface, and three layers probably existed in the coating film. The upper layer oriented toward the air was composed of mainly perfluoroalkyl groups originating from FA, the intermediate layer was composed of hydrocarbon backbone chain originating from vinyl polymerization, and the bottom layer was composed of mainly —O—Si—O— network originating from TEOS. The fluorinated organic-inorganic hybrid materials prepared were very hydrophobic and exhibited excellent water repellency. It was demonstrated that the water repellency properties of PFAS/SiO₂ hybrid materials was governed by hydrophobic perfluoroalkyl groups of the outermost layer. The contact angles of the coating films for water and methylene iodide were extremely high, at 120.9° and 93°, respectively, for TEOS/FA mole ratios at 1:1, and their surface free energies were about 11.48 mJ/m². An important role of tetraethyl orthosilicate (TEOS) was to increase the density of the reaction sites of the —OH groups with the surface area and the thickness of fluorinated organic-inorganic hybrid coatings. It has been confirmed by FTIR and GPC results that the increase of TEOS amounts could enhance hydrolysis and condensation of alkoxide precursors to improve the adhesion between hybrid coating and aluminum substrates by the formation of Si—O—Al bonds. It was also testified that the increase of inorganic silica content had a significant effect on the improvement of thickness of the bottom SiO₂ layer, while it had a slight influence on the surface wettability of the hybrid coatings. The useful properties of fluorinated organic-inorganic hybrid coatings like better thermal stability and improved corrosion resistance, could be significantly enhanced by the improvement of thickness of the bottom SiO₂ layer and bonding between SiO₂ layer and aluminum substrates. Morphology analysis by SEM showed that the introduction of flexible organic phase could relax the stress and reduce the microcracks caused by the volume shrinkage of silicon network during heat treatment process. The thermal stability of fluorinated organic-inorganic hybrid materials studied by using TGA technique could be improved with TEOS amounts. The burning temperature should be less than 290°C because the perfluoroalkyl groups begin to decompose from this temperature.

Keywords Fluorinated hybrid material, TEOS, Hydrophobicity