

蝌蚪型 POSS 接枝含氟丙烯酸酯类杂化聚合物多孔膜的制备研究*

强 秀 马晓燕** 夏 雨 栗志广 余 韬

(西北工业大学空间应用物理与化学教育部重点实验室 陕西省高分子科学与技术重点实验室 西安 710129)

摘 要 以本实验室合成的3种结构的蝌蚪型 POSS 杂化聚甲基丙烯酸三氟乙酯(POSS-PTFEMA)、POSS 杂化聚甲基丙烯酸三氟乙酯嵌段共聚聚甲基丙烯酸甲酯(POSS-PMMA-PTFEMA)及 POSS 杂化聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚聚甲基丙烯酸三氟乙酯为成膜材质,利用呼吸图案法制备规整结构的蜂窝状聚合物多孔薄膜.利用扫描电镜(SEM)对薄膜表面形貌进行观察,分析了孔形貌的影响因素,并研究了多孔膜的疏水疏油性和耐温性.研究表明,以氯仿为成膜溶剂,3种不同结构的杂化聚合物均可以在较大的浓度范围下(5~30 mg/mL)制备规整的杂化聚合物多孔膜,膜的孔径随聚合物浓度的增大而增大;聚合物 POSS-PTFEMA 由于化学结构中含有最多的 TFEMA 结构单元,其规整性最好;相对疏水的硅片也有利于这类疏水的聚合物多孔膜的制备.所形成的多孔膜具有良好的耐温性能和疏水拒油性,其对水接触角介于 98° ~ 116° 之间,对正十二烷的接触角则介于 43° ~ 66° 之间.

关键词 呼吸图案法, 蜂窝状多孔膜, 蝌蚪型杂化聚合物, POSS, 甲基丙烯酸三氟乙酯

呼吸图案法(breath figure)是一种利用凝结并自组织有序排列的水滴为模板构筑有序蜂窝状多孔薄膜的方法^[1,2],其操作简单,成本低廉,实验条件温和,且不存在后期去除模板问题,孔洞的尺寸也可以通过改变实验参数方便有效地进行调节^[3],从而在过滤膜、催化剂载体、细胞培养等领域具有重要的研究价值和应用前景^[4],成为现今的一个研究热点.

一般来讲,凡是在适当的溶剂中能将水滴分开并能在水滴溶液界面沉积的成膜材料,都能通过这种简单可行的自组装方法来形成蜂窝状微孔结构的多孔膜^[5~7].当前,用于制备多孔膜的成膜材料有两亲性聚合物^[8~11]、星型结构的聚合物^[1, 12, 13]、梳形结构的高分子聚合物^[14]、棒-线状共聚物^[15~20]、超支化聚合物^[21]、接枝聚合物^[22~23]、有机-无机杂化聚合物^[24~27],以及无机纳米颗粒^[28]、氧化簇^[29]、小分子化合物^[30]等.其中,设计新型成膜材料或对其进行改性研究,获得功能化多孔膜的相关研究不仅具有更为重要的理论意义,而且更具工程应用价值.

多面体低聚倍半硅氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxanes, 即 POSS),是一种新型分子内有机-无机杂化材料,其高度对称的 Si-O-Si

立方体笼型骨架,可以赋予材料低的表面能、优异的耐温性和尺寸稳定性等^[31~33].甲基丙烯酸三氟乙酯则是一类特殊的氟聚合物,具有突出的憎水憎油和抗黏附特性,其较短的侧链氟烷基也赋予该类单体良好的溶解性及反应性^[34, 35].

兼顾 POSS 和甲基丙烯酸三氟乙酯的优异性能,本文设计合成三类以 POSS 为头、含氟均聚物或含氟嵌段共聚物为尾的蝌蚪型杂化聚合物,期望获得表面性能优异、耐温性能良好的 POSS 接枝含氟杂化材料;以该杂化聚合物为成膜材质,利用呼吸图案法制备蜂窝状聚合物多孔膜,探索形成规整结构多孔膜的条件,并对多孔膜的表面性能和耐热性进行分析,以期实现材料自身功能特性和多孔薄膜结构特性之间的协同,获得有着良好疏水疏油性及热稳定性的多功能薄膜,来适应更为广阔的高新技术领域的应用要求.

1 实验部分

1.1 原料

七苯基-单氯丙基 POSS(POSS-Cl),按参考文献[36]合成,实验室自制;三氯甲烷(CHCl_3)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、四氢呋喃(THF)、甲苯(TL)均为分析纯,购于天津市富宇精细化工有限公司,直

* 2013-08-12 收稿,2013-10-24 修稿;西工大研究生创业种子基金(基金号 Z2013150, Z2013151)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: m_xiao_yana@nwpu.edu.cn

接使用;正十二烷(dihexyl)也为分析纯,购于成都市科龙化工试剂厂,直接使用.

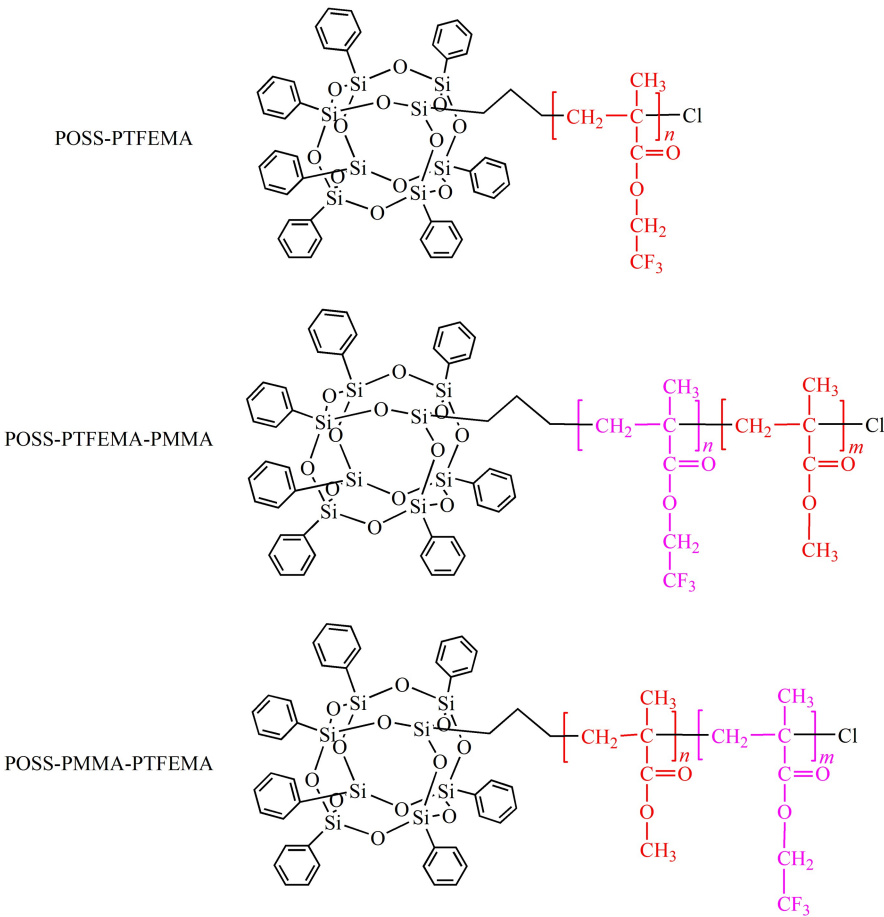
三类以 POSS 为头、含氟均聚物或含氟嵌段共聚物为尾的蝌蚪型杂化聚合物 POSS-PTFEMA、POSS-PTFEMA-*b*-PMMA 及 POSS-PMMA-*b*-PTFEMA 则是以七苯基-单氯丙基 POSS 为引发剂,CuCl/PMDETA 为催化剂,TL 为溶剂,通过原子转移自由基聚合(ATRP)方法合成(化学结构见示意图 1),具体结构参数如下.

POSS-PTFEMA,产率 23.84%. FTIR (KBr): 1173 cm^{-1} (ν , Si—O—Si),1275 cm^{-1} (ν , C—F), 1742 cm^{-1} (ν , C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ): 4.34 (s, $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$), 1.97 (d, $J=44.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1.74 ~ 1.42 (m, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1.28 (d, $J=20.5$ Hz, $-\text{Si}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2)-$), 1.10 (s, $-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 0.94 (d, $J=8.3$ Hz, $-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$). $M_n=53700$, PDI=1.76.

POSS-PTFEMA-PMMA,产率 24.42%. FTIR

(KBr):1172 cm^{-1} (ν , Si—O—Si),1270 cm^{-1} (ν , C—F),1740 cm^{-1} (ν , C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ): 4.34 (s, $-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 3.60 (s, $-\text{COO}-\text{CH}_3$), 2.14 ~ 1.71 (m, $-\text{CH}_2\text{C}-(\text{CH}_3)-\text{Cl}$), 1.51 (d, $J=80.3$ Hz, $-\text{Si}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-$), 1.25 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1.09 ~ 0.97 (m, $-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$). $M_n=52100$, PDI=1.94.

POSS-PMMA-PTFEMA,产率 24.45%. FTIR (KBr):1170 cm^{-1} (ν , Si—O—Si),1272 cm^{-1} (ν , C—F),1741 cm^{-1} (ν , C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ): 4.34 (s, $-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 3.60 (s, $-\text{COO}-\text{CH}_3$), 2.17 ~ 1.73 (m, $-\text{CH}_2\text{C}-(\text{CH}_3)-\text{Cl}$), 1.50 (dd, $J=41.6, 28.0$ Hz, $-\text{Si}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-$), 1.23 (dd, $J=46.6, 26.5$ Hz, $-\text{Si}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1.16 ~ 0.71 (m, $-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$). $M_n=76500$, PDI=1.92.



Scheme 1 The structures of hybrid copolymers

1.2 杂化聚合物多孔薄膜的制备

采用呼吸图案法制备聚合物多孔膜. 首先配成不同浓度、不同溶剂的聚合物溶液, 静置备用. 在一定温度和湿度条件下, 取一定量上述溶液于洁净基片上, 同时用水饱和的湿空气吹拂溶液表面, 待溶剂和水完全挥发后, 即得蜂窝状结构多孔膜. 具体操作过程如图 1 所示.

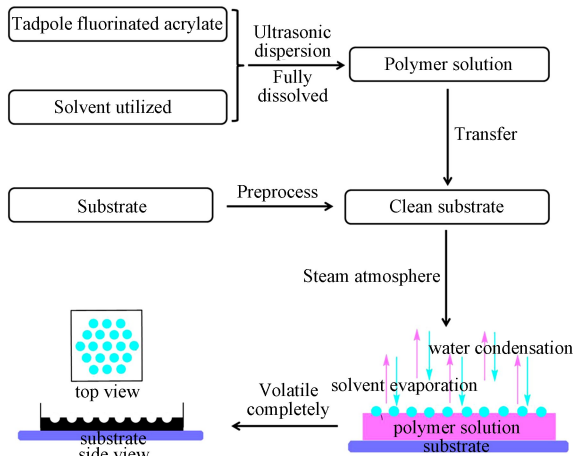


Fig. 1 The preparation process of porous films

1.3 测试与表征

采用 VEGA 3 LMH (Česko TESCAN) 型扫描电子显微镜 (SEM) 测定系列产物多孔膜的表面

形貌, 样品测试前真空溅射 Pt, 加速电压为 10 kV; 采用 JC2000D4 接触角测量仪、悬滴法测定系列产物多孔膜的接触角, 多次测量求其平均值.

2 结果与讨论

呼吸图案法是一个非等温、非平衡态过程, 成膜过程中的聚合物溶液浓度、环境湿度和湿空气流速、溶剂种类、溶液铺展量及支撑物等因素均会影响多孔薄膜形成及膜的孔结构与形态^[2, 21]. 本文以合成的三种蝌蚪型 POSS 基含氟杂化聚合物为成膜材料, 利用呼吸图案法制备了有序多孔薄膜, 并研究了聚合物结构、溶剂种类、聚合物浓度及基片结构等对多孔薄膜形貌的影响. 同时, 对多孔膜的相关性能 (包括耐温性和疏水、疏油性) 进行了分析研究.

2.1 聚合物结构对多孔膜形貌的影响

杂化聚合物浓度为 30 mg/mL, CHCl₃ 为溶剂时的多孔膜形貌如图 2 所示, 相应的孔径和孔间距数据列于表 1. 为了表明聚合物结构对多孔膜形貌的影响, 本论文中还分析了引发剂 POSS-Cl 和本实验室合成的含聚苯乙烯 (PS) 嵌段的蝌蚪型杂化高分子 POSS-PMMA-PS ($M_n = 94600$, $PDI = 1.53$) 在相同条件下的多孔膜形貌.

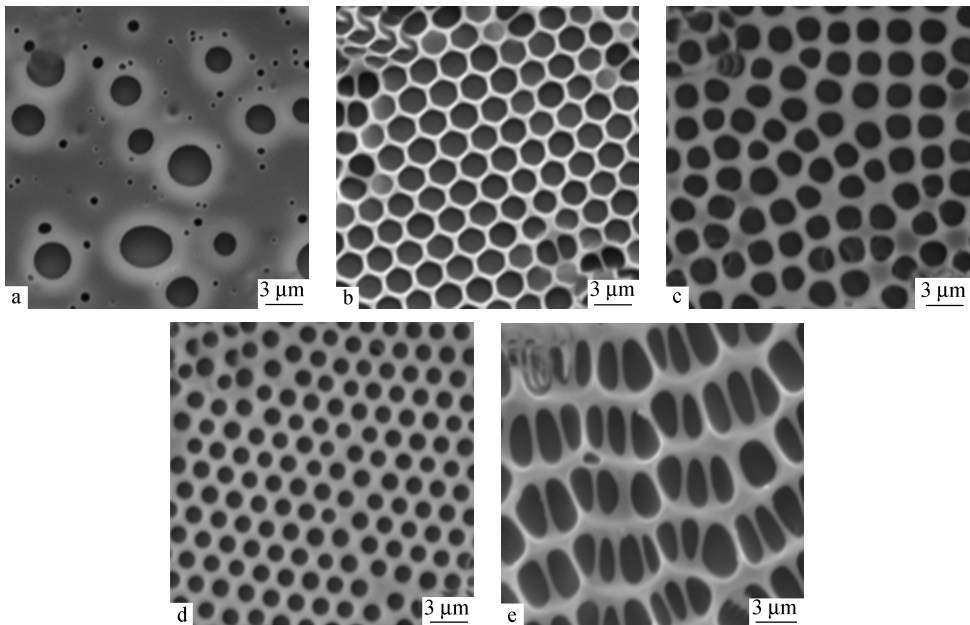


Fig. 2 SEM micrographs of porous films prepared from 30 mg/mL polymer solutions using CHCl₃ as solvent: (a) POSS-Cl, (b) POSS-PTFEMA, (c) POSS-PTFEMA-PMMA, (d) POSS-PMMA-PTFEMA and (e) POSS-PMMA-PS, respectively

首先可以看出, POSS-Cl 大分子引发剂在同样条件下不能形成蜂窝状多孔膜 (见图 2 (a)),

这是因为大分子引发剂是一个疏水性的小分子, 且分子量比较小, 在成膜过程中不能有效地稳定

Table 1 Average pore sizes and rim of width for porous films

Polymer	DP _F	Pore sizes (μm)	Rim of width (μm)
POSS-PTFEMA	314	1.304 ± 0.109	0.487 ± 0.083
POSS-PTFEMA-PMMA	164	1.306 ± 0.120	0.801 ± 0.277
POSS-PMMA-PTFEMA	171	0.841 ± 0.160	0.748 ± 0.183

水滴,所以不能形成多孔结构^[37].

相反,4 种蝌蚪型 POSS 基杂化聚合物均可以形成多孔结构,但是相同条件下,POSS-PTFEMA 和 POSS-PMMA-PTFEMA 这 2 种聚合物形成的膜较为规整,且后者比前者的孔径要小得多.

聚合物能否形成规整结构的多孔膜,与其化学结构、尤其是其中的极性基团有着密切的关系.与 POSS-PMMA-PS 相比较,氟基团的引入能有效阻隔了成膜过程中水滴间的合并生长,有助于规整性蜂窝状多孔结构的形成;随着聚合物中 TFEMA 聚合度(DP)的逐渐增大,孔的规整性随之增大;POSS-PTFEMA 具有最大的 TFEMA 聚合度,以其为成膜材质得到的多孔膜最为规整,如图 2(b) 所示,这与马志等^[38] 所研究的 PS-co-PPFS 聚合物多孔膜的结构有一定差异,这可能是所采用的成膜共聚物的结构与性能不同造成的.

除了化学结构的影响外,分子量的大小也会影响多孔结构的构筑.分子量的大小决定聚合物的密度,从而影响着水滴在液膜垂直方向的沉积位置;当水滴挥发殆尽后反映在薄膜表层结构就有所差别,引起多孔膜的孔径和孔间距的明显变化^[39],如图 3 所示.当水滴在 b 位沉积时,具有最大的孔径和最小的孔间距.本文选用的 POSS 基含氟杂化聚合物,由于体系中 POSS 核和—CF₃ 结构单元的引入,本身就具有较大的聚合物密度,水滴易于在高位沉积. POSS-PMMA-PTFEMA 与 POSS-PTFEMA-PMMA 相较,前者较大的分子量使得水滴沉积在液膜高位,最终的孔径小而孔间距较大.

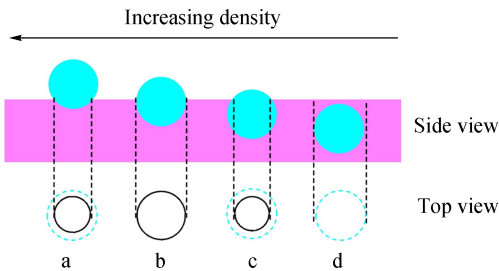


Fig. 3 The impact of density on the porpus structures

可见,极性基团的数量影响多孔结构的规整程度,分子量的大小影响多孔结构的几何参数.在

成膜材质的选择上需要综合考虑分子量和极性基团两方面的因素,以期得到孔尺寸可控、规整的杂化多孔膜.

2.2 溶剂对多孔膜形貌的影响

溶剂的性质对孔大小与规整性均有影响^[40].本文以 POSS-PTFEMA 为成膜材质,分别选择氯仿、二氯甲烷、甲苯及四氢呋喃这四种常用溶剂,制备得到的多孔膜如图 4 所示.

POSS-PTFEMA 在甲苯中的溶解性比较差,不能得到多孔结构(图 4(c));聚合物在 THF 溶解性良好,但 THF 本身与水混溶,不能有效阻隔水滴合并,使得获得的多孔结构不够规整(图 4(d)).

CH₂Cl₂ 和 CHCl₃ 是该杂化聚合物的良溶剂,沸点也较低,均可以得到多孔结构,见图 4(a) 和 4(b). 显然,图 4(a) 的规整性更高、孔径更大,这是由于 CHCl₃ 比 CH₂Cl₂ 溶剂沸点高所造成的.溶剂的沸点较低时,溶剂的挥发速度较快,水滴没有足够的时间来进行规整排列,使得最终得到的蜂窝状多孔结构中存在较多的缺陷.而当溶剂沸点较高时,溶剂挥发所需的时间变长,冷凝在液膜表面的小水滴就有足够的时间生长,同时液膜能在支撑物表面较长的时间段内保持较好的流动性来保证水滴的规整排列,最终形成规整性较好、孔径较大的多孔膜.

由此可以得出结论,呼吸图案法制备多孔膜时,选择相容性良好、与水不混溶且挥发速度适中的溶剂有利于形成规整结构的多孔膜.对于本文中的蝌蚪型 POSS 基含氟杂化高分子来说,三氯甲烷是最为理想的溶剂.

2.3 聚合物溶液浓度对多孔膜形貌的影响

聚合物溶液的浓度也会影响到多孔膜的规整性与孔径大小.本文选择成膜性较好的 POSS-PTFEMA 为基体,研究其在 5 ~ 60 mg/mL 较大浓度范围下多孔膜结构的变化(图 5).可以看出,该杂化聚合物在 5 ~ 30 mg/mL 范围内均可以得到规整的多孔结构,且在 15 mg/mL 浓度下形成的膜结构最规整.而当浓度大于 45 mg/mL 时,膜的规整性变差.

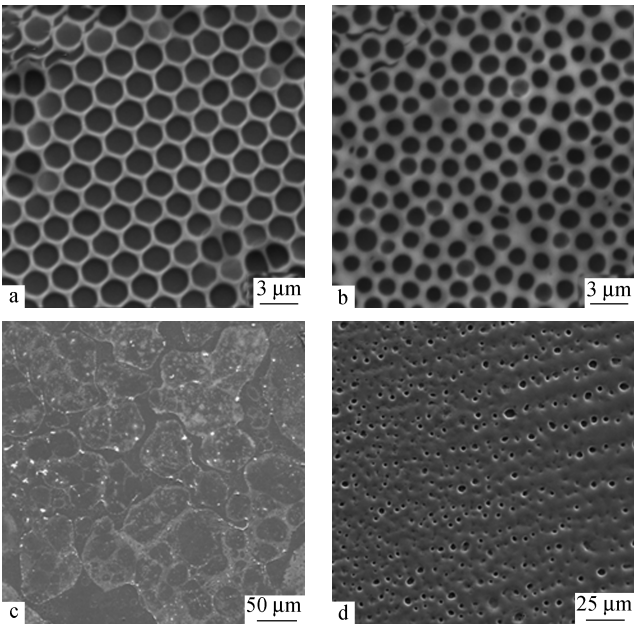


Fig. 4 SEM micrographs of the porous films prepared from 30 mg/mL polymer solutions using different solvents: (a) CHCl_3 , (b) CH_2Cl_2 , (c) TL and (d) THF

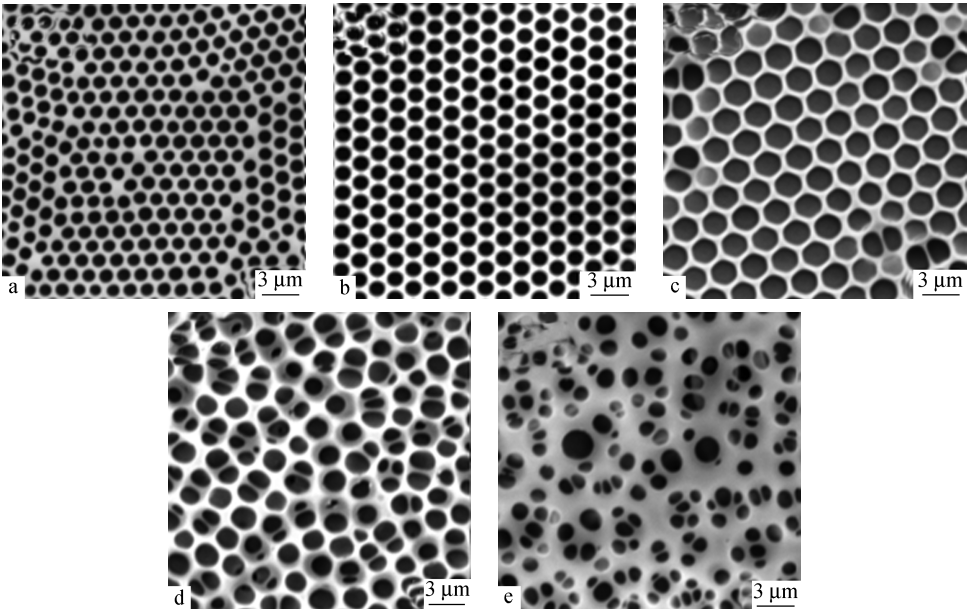


Fig. 5 SEM micrographs of the porous films prepared using different solution concentrations and CHCl_3 as solvents: (a) 5 mg/mL, (b) 15 mg/mL, (c) 30 mg/mL, (d) 45 mg/mL and (e) 60 mg/mL

分析多孔膜的孔径和孔间距(图6),发现随着浓度的增大,POSS-PTFEMA 杂化聚合物多孔膜的孔径增大,而孔间距减小,这与 Stenzel 等^[3,41]的研究结果相悖. Stenzel 等认为随聚合物溶液浓度的增大,其黏度也相应增大,使得水滴不易生长和合并,孔径较小;同时水滴被较多的聚合物分开,最终薄膜表层孔间距增大. 而当以 POSS 基含氟杂化聚合物为成膜材质时,体系中 POSS 无机

内核和氟基团的存在,使得其密度较通常的 C-H-O 聚合物要高一些,浓度对密度的影响更为显著. 随着聚合物浓度的增大,聚合物溶液密度增大,水滴在液膜沉积的位置偏高;待水滴和溶剂挥发完全后,薄膜表现出较大的孔径,相应地,孔间距则逐渐减小(见图3);而随着浓度的进一步增大,水滴的位置更高,当水滴的位置过高时,孔径又呈现减小的趋势.

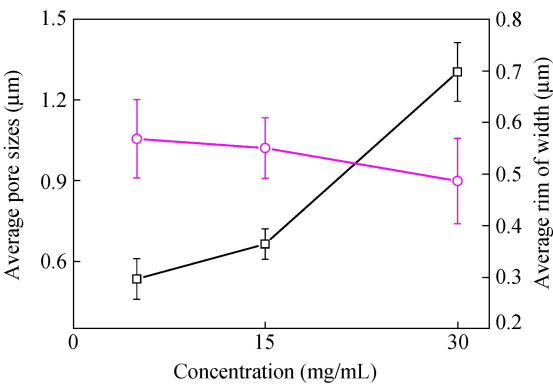


Fig. 6 Concentration effects on pore size and rim width of porous films prepared from POSS-PTFEMA

2.4 支撑物对多孔膜形貌的影响

支撑物表面对聚合物溶液和水的不同润湿性,影响着水滴在溶液表面的凝聚. 为研究支撑物对多孔膜形貌的影响,用显微镜观察在载玻片和硅片这两种较为常见且亲疏水差别的支撑物表面制备的多孔膜,示于图 7 中.

与硅片上成膜相比,这类含氟、硅杂化聚合物在载玻片上成膜得到的多孔膜,其孔径略大,且规整性要差一些. 这是由于这类 POSS 基含氟杂化材料自身的疏水性造成的. 聚合物自身键合有 POSS 结构和 TFEMA 结构单元,相对疏水性较强,所以在比表面能较低的硅片上更易铺展,得到的

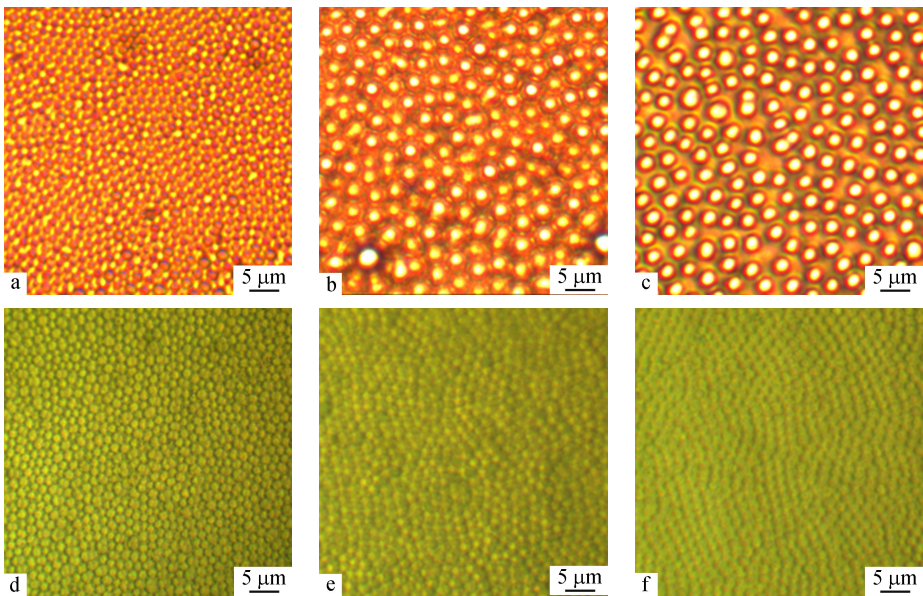


Fig. 7 Metallscope micrographs of the porous films prepared on different substrates from 30 mg/mL polymer solutions in CHCl₃: (a), (d) POSS-PTFEMA, (b), (e) POSS-PTFEMA-PMMA and (c), (f) POSS-PMMA-PTFEMA
The top three films were prepared on glass substrate, and the bottom three were prepared on silicon wafer.

孔结构更规整,Ferrari 等的研究有力地证明了这一点^[40].

可见制备在多孔膜时,只单纯根据支撑物的亲疏水性来选择支撑物是相对片面的,而需要综合考虑成膜材料和支撑物基片的表面能大小的匹配性,疏水性强的聚合物更适宜在疏水基板上成膜,反之,亲水性强的聚合物则在亲水性基板上能得到规整排布的多孔膜. Cheng 等^[42]正是选用两亲性树枝化嵌段共聚物为成膜材质,亲水性高的云母基板有利于铸膜液的铺展和水的吸附,所得薄膜的孔结构规整有序.

同样的原因,POSS-PMMA-PTFEMA 键合有较短的 TFEMA 结构单元,在载玻片上成膜时,虽然

有序性明显下降,但其孔径明显增大. 可见支撑物的选择对多孔膜表面形貌有很大的影响,在多孔结构的调控研究时也应引起足够的重视.

2.5 杂化聚合物多孔膜的性能研究

以这 3 种蝌蚪型 POSS 接枝含氟杂化聚合物为成膜材质制备得到的蜂窝状多孔膜是否具有很好的表面性能和耐温性,是值得关注的一个问题. 在此,分析了规整结构多孔膜的疏水、疏油性能,同时对其热稳定性进行了研究.

2.5.1 杂化聚合物多孔膜的疏水疏油性研究

选择 CHCl₃ 为溶剂,以 30 mg/mL 浓度的 3 种聚合物溶液在载玻片上制备蜂窝状多孔膜,同时测量了多孔膜表面对水和对油(正十二烷)的

接触角,相关数据见图 8.

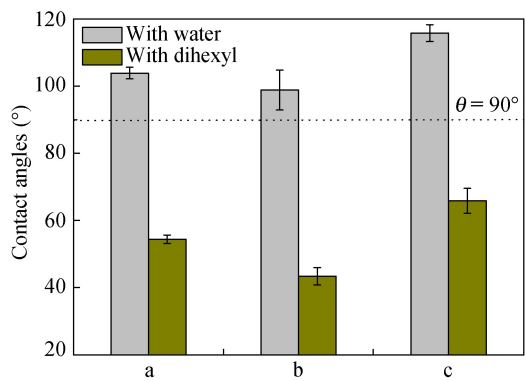


Fig. 8 Water and dihexyl contact angles of different films: (a) POSS-PTFEMA, (b) POSS-PMMA-PTFEMA and (c) POSS-PMMA-PTFEMA

从图 8 中可知,3 种聚合物多孔膜均为良好的低表面能材料,其对水接触角 θ_{water} 介于 $98^{\circ} \sim 116^{\circ}$ 之间,对正十二烷的接触角 θ_{dihexyl} 则介于 $43^{\circ} \sim 66^{\circ}$ 之间.

对比 3 种杂化聚合物多孔膜,其疏水性和疏油性有相似的变化趋势,即: POSS-PMMA-PTFEMA 最好, POSS-PTFEMA 次之, POSS-PTFEMA-PMMA 最差. POSS-PTFEMA 和 POSS-PMMA-PTFEMA 的接触角数值均大于 POSS-PTFEMA-PMMA 的,这是由杂化高分子的化学结构决定的,端基 TFEMA 结构单元赋予杂化聚合物良好的疏水疏油性.

POSS-PMMA-PTFEMA 聚合物中 TFEMA 聚合度远远小于 POSS-PTFEMA,但前者的接触角数值反而要高于后者的,这要归功于微米级的多孔结构^[43]. 载玻片上基于 POSS-PMMA-PTFEMA 的聚合物多孔膜有最大的孔径值(图 7),液滴下与液体接触的固体相对面积(f_s)最小,根据 Cassie-Baxter 理论 ($\cos\theta^* = f_s (\cos\theta + 1) - 1$),其表观接触角最大. 这说明在成膜材料化学性质相差不大的情况下,微米级的孔径越大,多孔膜的疏水疏油性越好.

可见,薄膜的表面疏水、疏油性是由基体化学结构决定的,但也和其表观结构息息相关,两者的共同作用下,杂化聚合物多孔膜具有良好的疏水、疏油性.

2. 5. 2 杂化聚合物多孔膜的耐热性研究

本文以具有规整孔结构的 POSS-PTFEMA 杂

化多孔膜(15 mg/mL,CHCl₃ 为溶剂)为例来研究其耐热性能. 将成功制备的杂化膜置于马弗炉中 100 ℃ 恒温加热 1 h 后,随炉冷却至室温取出. 喷金处理后用扫描电镜观察其表面形貌,图 9 所示是热处理前和热处理后的 SEM 图.

可以明显看到,杂化聚合物多孔膜经高温处理后仍能保持几乎整个视野范围内的规整蜂窝状多孔结构,具有优异的耐热性能,显示出其未来巨大的应用潜力.

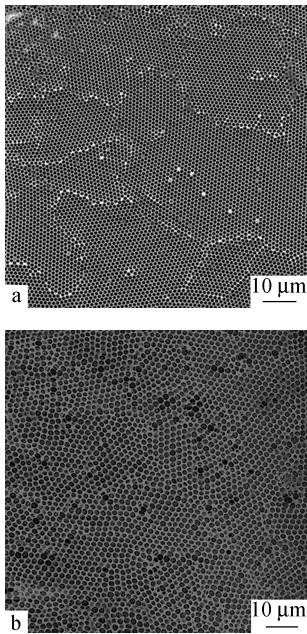


Fig. 9 SEM micrographs of POSS-PTFEMA films (a) before and (b) after thermal treatment

3 结 论

以 3 种蝌蚪型 POSS 接枝含氟杂化聚合物为成膜材质,利用呼吸图案法制备了 POSS-PTFEMA、POSS-PTFEMA-PMMA 和 POSS-PMMA-PTFEMA 的多孔薄膜. 结果发现,以氯仿为溶剂,三类聚合物均可在较大的浓度范围(5 ~ 30 mg/mL)下制备规整排布的蜂窝状多孔膜,膜的孔径随聚合物浓度的增大而增大;相对疏水的硅片也有利于这类疏水性的聚合物多孔膜的制备;由于聚合物 POSS-PTFEMA 中含有最多的 TFEMA 结构单元,其规整性最好. 所形成的多孔膜具有良好的疏水、拒油性和耐温性能.

REFERENCES

1 Widawski G,Rawiso M,François B. Nature,1994,369:387 ~ 388

2 Sun Hang(孙航),Wu Lixin(吴立新). Progress in Chemistry(化学进展),2010,22:1784 ~ 1798

3 Stenzel M H,Barner-Kowollik C,Davis T P. J Polym Sci Polym Chem,2006,44:2363 ~ 2375

4 Hernández-Guerrero M,Stenzel M H. Polym Chem-UK,2012,3:563 ~ 577

5 Pitois O,Francois B. Eur Phys J B,1999,8:225 ~ 231

6 Pitois O,Francois B. Colloid Polym Sci,1999,277:574 ~ 578

7 Chen Guanwen(陈观文),Zeng Yiming(曾一鸣). Membrane Science and Technology(膜科学与技术),2003,23:116 ~ 122

8 Wan L S,Li J W,Ke B B,Xu Z K. J Am Chem Soc,2011,134:95 ~ 98

9 Zhao Xiaoyong(赵晓勇),Cai Qing(蔡晴),Shi Guixin(石桂欣),Shi Yanqiao(施艳莽),Chen Guanwen(陈观文). Membrane Science and Technology(膜科学与技术),2004,24:1 ~ 6

10 Tian Ye(田野),Shi Yanqiao(施艳莽),Ding Huaiyu(丁怀宇),Zeng Yiming(曾一鸣),Jiao Qingze(矫庆泽),Wang Xiaolin(王晓琳). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报),2005,18:414 ~ 419

11 Sun Wei(孙巍),Tang Yuechao(唐越超),Ji Jian(计剑). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),2007,28:1388 ~ 1392

12 Karikari A S,Williams S R,Heisey C L,Rawlett A M,Timothy E. Langmuir,2006,22:9687 ~ 9693

13 Bunz U H F. Adv Mater,2006,18:973 ~ 989

14 Ke B B,Wan L S,Zhang W X,Xu Z K. Polymer,2010,51:2168 ~ 2176

15 Song L,Bly R K,Wilson J N,Bakbak S,Park J O,Srinivasarao M,Bunz U H F. Adv Mater,2004,16:115 ~ 118

16 Stenzel M H,Davis T P. Aust J Chem,2003,56:1035 ~ 1038

17 Saunders A E,Dickson J L,Shah P S,Lee M Y,Lim K T,Johnston K P,Korgel B A. Phys Rev E,2006,73:031608-01-07

18 Zhao B,Li C,Lu Y,Wang X,Liu Z,Zhang J. Polymer,2005,46:9508 ~ 9513

19 Lin C L,Tung P H,Chang F C. Polymer,2005,46:9304 ~ 9313

20 Wang C,Mao Y,Wang,D,Qu Q,Yang G,Hu X. J Mater Chem,2008,18:683 ~ 690

21 Dong W,Zhou Y,Yan D,Mai Y,He L,Jin C. Langmuir,2009,25:173 ~ 178

22 Min E H,Ting S,Billon L,Stenzel M H. J Polym Sci Polym Chem,2010,48:3440 ~ 3455

23 Samanta S,Chatterjee D P,Layek R K,Nandi A K. Macromol Chem Phys,2011,212:134 ~ 149

24 Stenzel M H,Davis T P,Fane A G. J Mater Chem,2003,13:2090 ~ 2097

25 Wang Y,Tang Y,Dong A,Wang X,Ren N,Shan W,Gao Z. Adv Mater,2002,14:994 ~ 997

26 Karthaus O,Mariyama N,Cieren X,Shimomura M,Hasegawa H,Hashimoto T. Langmuir,2000,16:6071 ~ 6076

27 Wang L,Tian Y,Ding H,Liu B. Eur Polym J,2007,43:862 ~ 869

28 Ma H,Hao J. Chem-Eur J,2010,16:655 ~ 660

29 Bu W,Li H,Sun H,Yin S,Wu L. J Am Chem Soc,2005,127:8016 ~ 8017

30 Heng L. J Mater Chem,2012,22:15869 ~ 15873

31 Cordes D,Lickiss P,Rataboul F. Chem Rev,2010,110:2081 ~ 2173

32 Kuo S,Chang F. Prog Polym Sci,2011,36:1649 ~ 1696

33 Jiang Z Y,Zhou Y,Huang F R,Du L. Chinese J Polym Sci,2011,29(6):726 ~ 731

34 Yi Lingmin(易玲敏),Zhan Xiaoli(詹晓力),Chen Fengqiu(陈丰秋). Progress in Chemistry(化学进展),2004,16:954 ~ 961

35 Li Kun(李鲲),Guo Jianhua(郭建华),Li Xinxin(李欣欣),Wu Pingping(吴平平),Han Zhewen(韩哲文). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(2):235 ~ 241

36 Zeng K,Wang L,Zheng S,Qian X. Polymer,2009,50:685 ~ 695

37 Peng J,Han Y,Yang Y,Li B. Polymer,2004,45:447 ~ 452

38 Lv Huizhao(吕会朝),Zhang Chengpan(张成潘),Huang Jin(黄晋),Zhao Qiaoling(赵巧玲),Ma Zhi(马志),Xiao Jichang(肖吉昌). Acta Chimica Sinica(化学学报),2012,70:1125 ~ 1130

39 Connal L A,Gurr P A,Qiao G G,Solomon D H. J Mater Chem,2005,15:1286 ~ 1292

40 Ferrari E,Fabbri P,Pilati F. Langmuir,2011,27:1874 ~ 1881

41 Stenzel M H. Aust J Chem,2002,55:239 ~ 243

42 Cheng C X,Tian Y,Shi Y Q,Tang R P,Xi F. Langmuir,2005,21:6576 ~ 6581

43 Cassie A,Baxter S. Trans Faraday Soc,1944,40:546 ~ 551

Preparation of Porous Films with Tadpole-shaped POSS-Poly(fluorinated acrylate) s

Xiu Qiang, Xiao-yan Ma * , Yu Xia, Zhi-guang Li, Tao Yu

(Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education , Key Laboratory of Polymer Science and Technology ,
Shaanxi Province , Northwestern Polytechnical University, Xi' an 710072)

Abstract Well-defined tadpole-shaped hybrid copolymers including POSS-poly (trifluoroethyl acrylate) (POSS-PTFEMA) , POSS-poly(trifluoroethyl acrylate-*b*-methyl methacrylate) (POSS-PTFEMA-PMMA) and POSS-poly(methyl methacrylate-*b*-trifluoroethyl acrylate) (POSS-PTFEMA-PMMA) were used as precursors for the formation of well-ordered honeycomb porous films *via* breath figure method , and the film morphologies were characterized by scanning electron microscope (SEM). The effects for porous formation including molecular architectures , solvents utilized , solution concentrations and substrates selection were investigated , and the hydrophobic and oleophobic properties along with thermal resistance were also analyzed simultaneously. It was found that all of the three hybrid copolymers were good candidates for honeycomb films and could form highly ordered porous structures under solution concentrations ranging from 5 mg/mL to 30 mg/mL , and the pore sizes increased with the solution concentrations. The regularity of pore structures would also increase with the inducing of TFEMA groups. Compared with dichloromethane , toluene and tetrahydrofuran , chloroform was proven to be the robust solvent to form the well-ordered porous film owing its suitable volatility as well as the solubility for the hybrid copolymer. With the substrate changed from the glass slide to silicon wafer , the average pore sizes decreased , accompanying a reduction of regularity. The obtained films were proven to have well heat-resistance , hydrophobicity and oleophobicity , with contact angles for water in the range of 98° ~ 116° and 43° ~ 66° for dihexyl.

Keywords Breath figure method , Honeycomb porous film , Tadpole-shaped hybrid polymer , POSS , Trifluoroethyl acrylate

* Corresponding author; Xiao-yan Ma, E-mail: m_xiao_yana@nwpu.edu.cn