

POSS基杂化含氟丙烯酸酯共聚物涂膜的 表面相分离与疏水性研究*

王鹏 金云 皮丕辉** 文秀芳 徐守萍 程江

(华南理工大学化学与化工学院 广州 510641)

摘要 采用自由基溶液聚合法成功合成了多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)基杂化含氟丙烯酸酯共聚物,并采用核磁共振仪(NMR)和凝胶渗透色谱仪(GPC)表征了共聚物,其中POSS和含氟单体分步加入到反应中.首先将共聚物溶解到三氟三氯乙烷(F113)和乙酸乙酯的混合溶剂中配制成溶液,然后通过直接在玻璃片上滴落共聚物溶液制备了共聚物涂膜.采用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)和接触角测量仪考察了F113和乙酸乙酯的对比对共聚物涂膜表面形貌、表面元素组成、表面粗糙度以及表面疏水性的影响.实验数据表明POSS在表面能够聚集成纳米颗粒并能极大增强涂膜表面粗糙度和疏水性.共聚物表面同时存在POSS聚集与有机相微相分离两类相分离行为,并形成了复合粗糙结构.虽然POSS和含氟段竞争迁移到表面,但是随着混合溶剂中F113的增多,涂膜表面含氟量越来越多,同时POSS在表面的聚集体越来越少,表面平均粗糙度越来越小,最终涂膜的疏水性越来越强,这说明F113有助于提升氟的趋表迁移能力,使涂膜表面含氟链段占据较多的表面空间,从而抑制了POSS在表面聚集分布.当使用纯F113作为溶剂时,共聚物涂膜的表面氟含量为45.25%,平均粗糙度为93.4 nm,此时静态水接触角最大为135.0°,表现出优异的疏水性.

关键词 POSS, 含氟丙烯酸酯聚合物, 疏水性, 相分离, 粗糙度

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是一类有着由Si—O—Si键组成的无机笼状立体内核,并在Si点上共价键合有机基团的新材料^[1, 2]. POSS因为其规整的单纳米尺度分子结构以及便于改性合成杂化聚合物而受到了普遍关注^[3-5],其在疏水方面的研究也越来越多^[6-10]. Yang等^[11]利用原子转移自由基聚合法合成了不同POSS含量的嵌段丙烯酸酯聚合物,研究发现聚合物涂膜的表面粗糙度和疏水性会同时随着POSS含量增多而增大,在POSS含量为38%时表面平均粗糙度为1.690 nm,同时疏水角达到126°. Fayna研究组^[12]发现在聚合物中引入POSS后能明显提高聚合物膜的疏水性能,POSS能够迁移到涂膜-空气的界面上并结晶聚集,使得表面对水的接触角提高了30°左右.众所周知,Wenzel模型^[13]和Cassie-Baxter模型^[14]这2个经典的润湿理论模型共同揭

示了粗糙表面润湿现象的本质,即表面能和表面粗糙度是表面润湿性的2个决定性因素.而要想获得更高的疏水性,更低的表面能和更大的表面粗糙度是必不可少的.利用含氟丙烯酸酯聚合物中含氟基团向表面迁移来获得低表面能涂膜已经得到了充分的研究^[15, 16].

基于此,本研究通过自由基溶液聚合法,制备了POSS基杂化含氟丙烯酸酯共聚物,通过在选择性溶剂中成膜的方法,研究了共聚物涂膜表面的相分离行为,并由此一步构造出同时具有较低表面能和较高粗糙度的表面,因而获得了具有较高疏水性的涂膜.

1 实验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯

* 2016-06-02收稿, 2016-07-24修稿; 国家自然科学基金(基金号 21176091, 21376093)和广州市科技计划项目(项目号 201607010172)资助.

** 通讯联系人, E-mail: pphi@scut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2017.16189

(BA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA), 化学纯, 天津市大茂化学试剂厂; 乙酸丁酯、二甲苯、乙酸乙酯(EA), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 三氟三氯乙烷(F113), 分析纯, 阿拉丁公司; 全氟辛基乙基甲基丙烯酸酯(FMA), 纯度在95 wt%以上, 上海太普氟化工贸易公司; 甲基丙烯酸酯基异丁基八面齐聚倍半硅氧烷(methacrylisobutyl POSS, MA-POSS), 纯度大于99 wt%, 美国Hybrid Plastics公司. 其中MMA、BA、HEMA、FMA使用前经5% NaOH溶液洗涤除去阻聚剂, 并用去离子水洗涤至中性、CaCl₂干燥后减压蒸馏保存待用. FMA和MAPOSS的化学结构见图1.

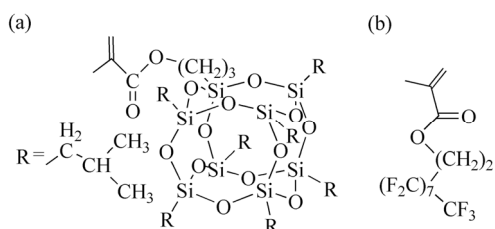


Fig. 1 Chemical structures of MA-POSS (a) and FMA (b) monomers

1.2 POSS基杂化含氟丙烯酸酯共聚物的制备

以等体积的乙酸丁酯、二甲苯混合溶剂作反应溶剂, AIBN为引发剂, 在85 °C恒温油浴锅中, 采用自由基溶液聚合合法合成共聚物. 首先取15.0000 g反应溶剂加入到装有电动搅拌机、恒压滴定漏斗、冷凝回流管和N₂导气管的150 mL四口烧瓶中, 搅拌回流30 min, 并通入N₂除氧. 随后将2.7000 g MMA、4.0000 g BA、2.0000 g HEMA、2.0000 g反应溶剂和0.0992 g AIBN加入到恒压漏斗中, 在1 h内匀速连续滴完. 继续搅拌反应1 h后, 在恒压漏斗中加入2.0000 g FMA、0.0400 g AIBN、4.0000 g F113和2.0000 g反应溶剂, 并在10 min内匀速滴加完. 继续保温搅拌反应1 h后在恒压漏斗中加入2.5000 g MA-POSS、0.1000 g AIBN和4.0000 g反应溶剂, 并在1 h内匀速连续滴加完毕, 继续保温反应2 h后降温出料. 得到的反应溶液首先经旋蒸除去多余的溶剂, 然后在剧烈的搅拌下将溶液滴加到大量的冷甲醇中, 离心沉淀并过滤提纯后, 将收集的沉淀物真空干燥至恒重, 最终得到纯净的白色块状共聚物, 标记为MFP. 作为对比, 采用相同的操作过程制备出含氟丙烯酸酯(除去最后一步添加MA-POSS的过

程), 并标记为MF.

1.3 涂膜的制备

以75 mm × 25 mm × 1 mm的载玻片作为基底, 首先将玻璃片放入丙酮中超声清洗后, 再用去离子水冲洗, 最后晾干待用, 以除去玻璃片表面的杂质. 然后将MFP超声溶解于乙酸乙酯/F113体积比分别为1:0(纯乙酸乙酯)、2:1、1:1、1:2和0:1(纯F113)的溶剂中配制成浓度为1 wt%的溶液, 待室温放置12 h溶液稳定后, 用胶头滴管取定量溶液滴在处理后的玻璃片上, 在室温下干燥5 h后溶剂自然挥发成膜, 所得到的涂膜对应标记为A、B、C、D、E, 作为对比, 采用相同的方法配制MF溶液(V(EA):V(F113) = 1:1)并成膜得到的样品标记为F.

1.4 测试和表征

采用瑞士Bruker公司的AVANCE 400型核磁共振波谱仪测定共聚物的核磁共振氢谱(¹H-NMR), 以CDCl₃作为溶剂, 配成浓度约为0.8 mg/mL的溶液, 以TMS作为内标物在室温下进行测定; 聚合物的相对分子量及其分布用Agilent公司的凝胶色谱仪1100 series测定, 柱温40 °C, 淋洗剂为四氢呋喃, 流速1 mL/min, 用线性聚苯乙烯标样对色谱柱进行校正; 采用德国ZEISS公司的Merlin型号扫描电镜在5 kV电压下观察聚合物膜的表面形貌, 所有样品在测试前均在英国Quorum离子溅射仪中喷金7 min, 以使样品表面带电; 采用英国Kratos公司的Axis Ultra DLD型多功能X-射线光电子能谱仪(XPS)表征涂膜表面的化学组成, 使用能量为1486.6 eV的单色化Al K α 源, 强度为5 mA × 15 kV; 采用国产本原公司CSPM5000型原子力显微镜(AFM)在轻敲模式下测试涂膜的表面粗糙度, 扫描区域20 μ m × 20 μ m; 采用德国Dataphysics公司的OCA20光学表面接触角测试仪测量涂膜表面对水的接触角, 测试的水珠体积为4 μ L, 对每个样品表面6个不同位置测量并取平均值.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的组成与结构

采用¹H-NMR和GPC对共聚物MFP的结构进行表征, 结果分别如图2和图3所示. 由图2可知, $\delta = 3.62$ 的单峰为共聚物MMA段中 -OCH₃的特征

峰, $\delta = 3.86$ 的峰归属于HEMA段中靠近 OH的亚甲基, $\delta = 4.0 \sim 4.1$ 区域的宽峰归属于BA段和HEMA段中靠近酯基的烷氧基 OCH_2 , 而FMA段中相应的烷氧基 OCH_2 的峰在 δ 约为4.3处出现, 这是由于含氟基团的亲电作用造成的^[17], $\delta = 0.63$

的单峰是POSS段中与硅相连的 CH_2 的特征峰^[11, 18], 在 $\delta = 5.0 \sim 6.0$ 区域中没有出现碳碳双键的特征峰, 证明产物中没有单体残余, FMA和POSS均参与了聚合反应并得到了共聚物MFP.

从图3可以看到, 共聚物MFP的GPC曲线呈

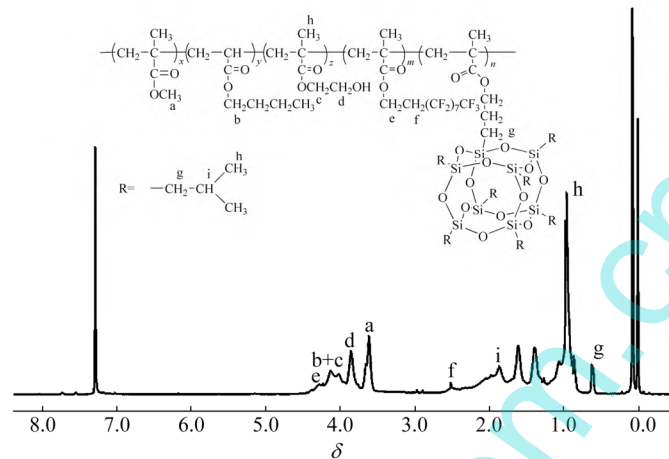


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of MFP

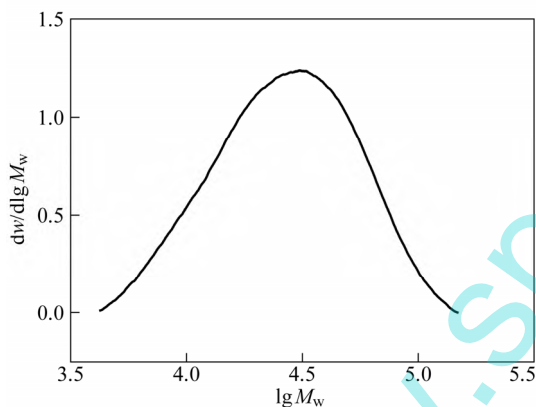


Fig. 3 GPC curve of MFP

现正态分布的单峰状态, 共聚物的质均分子量 (M_w)和数均分子量(M_n)分别为 3.31×10^4 和 2.10×10^4 , 多分散性指数PDI为1.576, 充分证明了该自由基溶液聚合反应是成功的.

2.2 共聚物涂膜的表面润湿性

图4展示了在不同乙酸乙酯/F113体积比下的MFP膜(A-E样)和MF膜(F样)的水接触角及其对应的水接触图像. 从图中可以看出, MFP膜对水的静态接触角随着溶剂中F113的增多而增大. 首先由A样的 117.2° 快速增大到C样的 131.3° , 然后缓慢增大到E样的 135.0° . 表面润湿性能由表面粗糙结构和表面能共同决定, 这可以用来解释样品对水的静态接触角规律. 首先B样到E样的水接触角均大于 120.0° , 而 120.0° 是具有低表面能的

含氟基团全排列在平滑表面上的情况下对水的静态接触角值, 也是水在平整表面上的最大接触角值^[19, 20], 这说明这些样品表面应该存在较好的粗糙度; 另一方面, 含氟基团迁移到表面可以降低表面能, 从而提高表面的疏水能力. 当溶剂为纯乙酸乙酯时, 由于MFP分子中的含氟链段与乙酸乙酯的相容性差, 因此在成膜过程中更多卷曲在聚合物内部, 很难迁移到涂膜表面发挥功能, 而当溶剂中含有F113并越来越多时, 因为含氟链段与F113相容性好, 在成膜过程中越来越多的含氟链段会舒展开来, 因此其更容易迁移到膜表面, 从而更大程度降低涂膜表面能, 也就带来了更好的疏水性能.

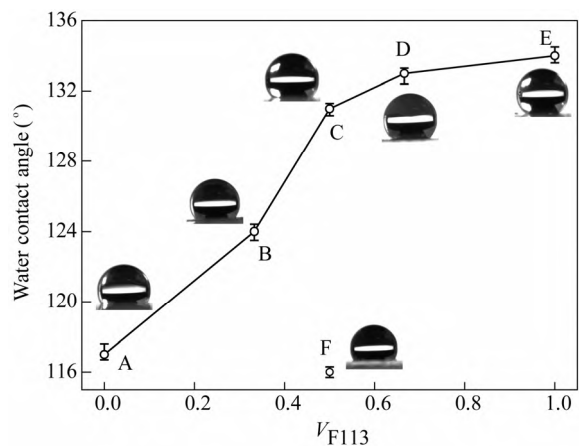


Fig. 4 Contact angles of MFP films (A - E) and MF film (F) under different V_{EA}/V_{F113} ratios

2.3 共聚物涂膜的表面相分离

采用SEM观察分析样品成膜后的表面形貌, 所得到的结果如图5所示. 从图中可以明显看到, 所有的MFP膜(图5(a) ~ 5(e))表面均出现了大量纳米尺度的白色颗粒状聚集体, 而MF膜表面(图5(f))则没有类似的聚集体出现, 这证明这些白色聚集体是由POSS相互聚集造成的. 首先, POSS作为不相容的无机部分在有机膜主体中能够自聚集以降低体系能量; 其次, 这些聚集体能够趋向于空气-薄膜界面^[12, 21, 22], 对比C样131.3°与F样116.0°的接触角发现, POSS这种趋表聚集能够提高表面粗糙度, 从而极大增强了表面的疏水性.

同时, MF膜的表面(图5(f))出现了纵横交错的类似于棉线球表面丝线相互缠绕的结构, 采用AFM相位分析进一步表征这种结构, 所得到的结果如图6(a)所示. 从图中可以看到明暗交错的纳米微区, 不同的亮度代表着不同的相, 因此在MF膜表面出现了微相分离行为. 在轻敲模式下, 相图中亲水区域为暗区, 而疏水区域为亮区^[23-25], 因此, 图6(a)相图中的明区为MF聚合物中的含氟疏水段聚集相, 而暗区为MF中的非含氟亲水段聚集相, 由此证明聚合物表面的含氟部分和非含氟部分之间发生了微相分离并导致表面出现了粗糙结构.

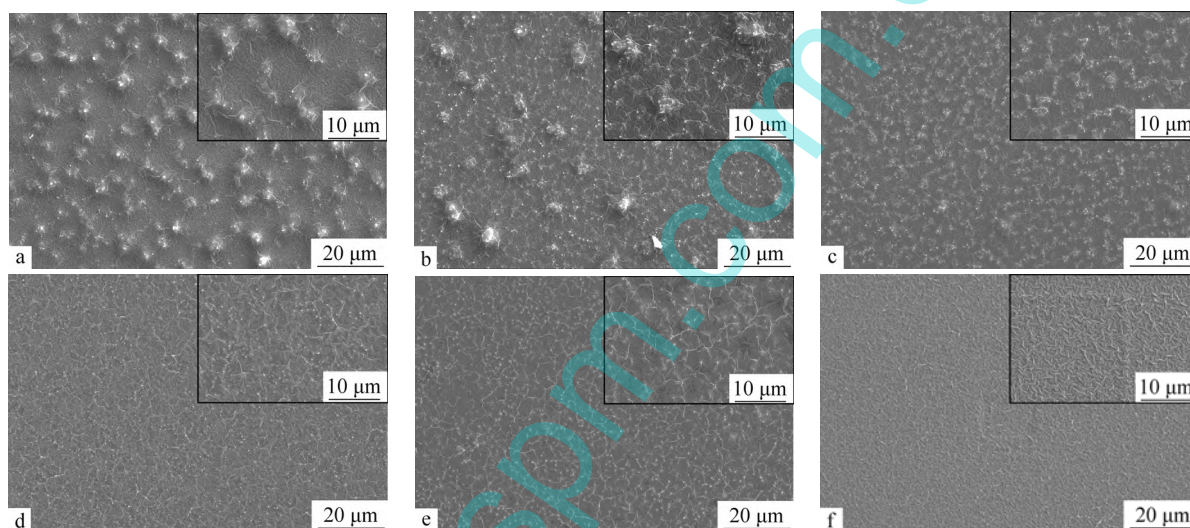


Fig. 5 SEM images of MFP films ((a) sample A, (b) sample B, (c) sample C, (d) sample D, (e) sample E) and MF film ((f) sample F)

MFP膜(C样)的相位图如图6(b)所示, 相比于MF膜的相位图, 图6(b)中的亮区分布更多, 这些亮区即如图6(a)中以条状分布, 同时还以斑状分

布. 这是因为所使用的POSS侧基为异丁基(图1(a)), 使得POSS具有疏水性, 因此POSS在相位图中同样表现为亮区. 由此可见, 共聚物中的含

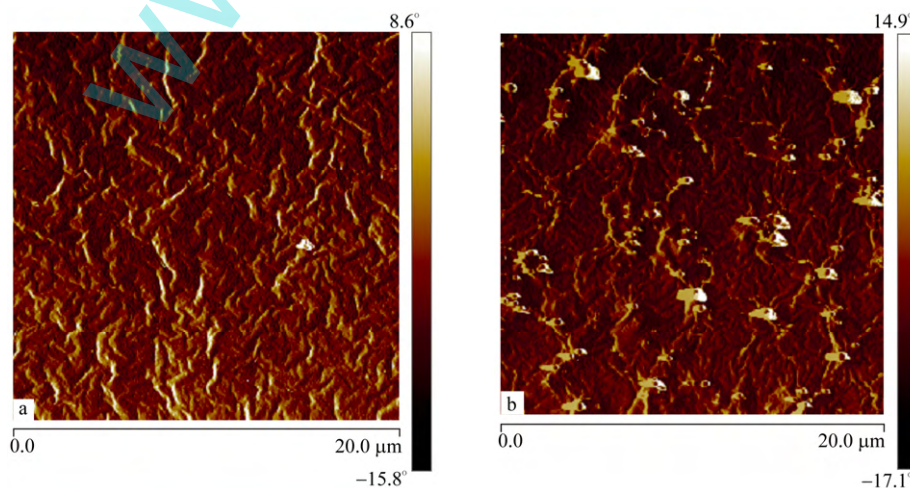


Fig. 6 AFM phase images of MF film (a) and MFP film (b)

氟部分与非含氟部分之间的微相分离结构同时存在于MFP表面,在溶剂性质和POSS自聚集的影响下,它们可能是1~5 μm的岛状结构(图5(a)、5(b)、5(c)),也可能是凹槽/山峦结构(图5(b)、5(d)、5(e)).总之,共聚物的涂膜表面同时含有2类相分离结构,一类是POSS无机相在有机主体膜表面的聚集,另一类是含氟部分和非含氟部分的有机相微相分离,这2类相分离行为能够带来复合粗糙结构,从而带来了较好的疏水性.

2.4 共聚物涂膜的表面元素

涂膜的表面润湿性与涂膜本体化学组成无关,而是取决于表面的化学组成和结构^[26,27].事

实上,样品在几个分子厚度尺寸上的最表层组成和结构对涂膜的润湿性能就具有决定作用.因此采用XPS技术研究样品表面元素组成和键连关系.XPS测试的元素不包含氢元素,在图7(a1),7(b1),7(c1)中,除了氢元素外,共聚物MFP的所有其他元素(C、Si、O、F)在XPS图谱中均存在信号峰,在全谱图中结合能分别在690、535、285、150和100 eV左右的峰对应的元素分别为F1s, O1s, C1s, Si2s和Si2p,这些元素在表面的含量可以根据下列公式计算得到:

$$\omega_i = \frac{A_i / ASF_i}{\sum_j A_j / ASF_j} \quad (1)$$

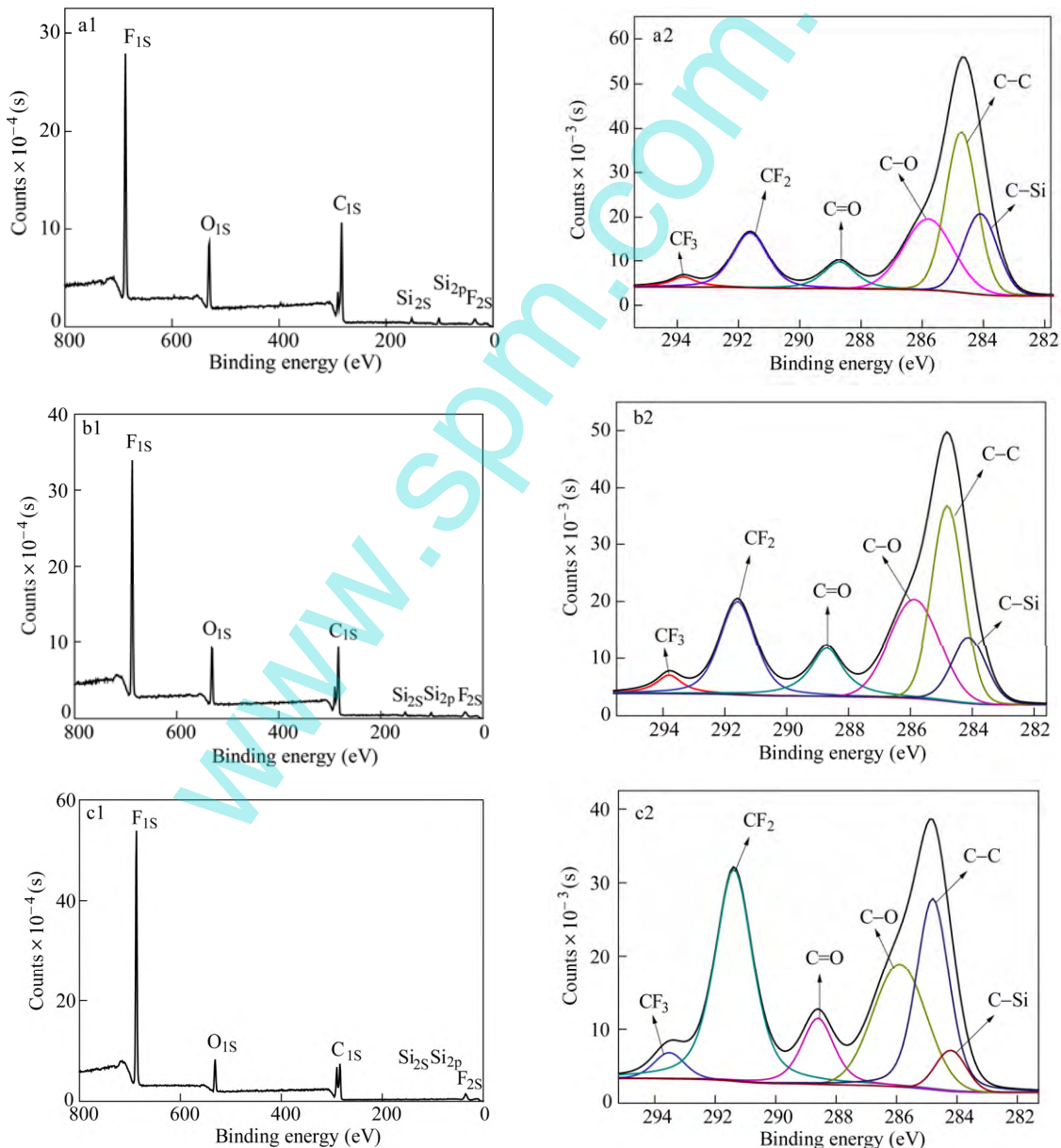


Fig. 7 XPS spectra of MFP films (left part: broad scan of the BE spectra, right part: high resolution C1s spectra, (a) sample A, (b) sample C and (c) sample E)

其中 A 为元素信号峰的峰面积, ASF_i 为元素的灵敏度参数, Si2p, C1s, O1s和F1s的灵敏度参数分别为0.817、1、2.93和4.43. 因此积分计算得到的3个样品的表面元素含量总结在表1中, 其中计算出涂膜的整体元素含量值作为对比. 因为Si全部来自共聚物中的POSS段, 因此Si的含量能够表征膜表面POSS的分布情况. 从表中可以看到, 表面Si含量随着溶剂中F113的增多而减少, 在乙酸乙酯/F113为1:0和1:1时, Si的浓度分别为2.89和2.51, 稍大于Si的本体值2.40. 但是当溶剂全部为F113时, 表面Si量只有0.29, 这说明涂膜表面POSS的聚集体已经很少了, 而同时可以看到表面氟含量随着溶剂中F113的增多而增多, 当使用纯F113作为溶剂时表面氟元素含量能够达到45.25%. 这可能是由于氟的趋表迁移能力要大于POSS的缘故, 当F113增多时, 越来越多的含氟链段向表面迁移, 占据了表面空间, 从而抑制了POSS在表面聚集分布^[28], 最终造成随着溶剂中F113增多, 表面氟含量与Si含量变化出现相反的趋势. 在样品的高分辨率C1s谱图中(图7(a2), 7(b2), 7(c2)), 分为6个高斯曲线拟合峰, 在293.6、291.8、288.4、286.1、284.8和284.1 eV处分别对应 CF_3 、 CF_2 、 $C=O$ 、 $C-O$ 、 $C-C$ 和C-Si的信号峰^[29], 这说明MFP中处于不同环境中的

C元素均在表面出现.

Table 1 Surface elemental content of sample A, sample C, sample E, and bulk value

	ω (F)	ω (Si)	ω (C)	ω (O)
Bulk value	7.24	2.40	66.91	23.45
Sample A	29.18	2.89	55.38	12.55
Sample C	33.78	2.51	51.10	12.61
Sample E	45.25	0.29	45.66	8.80

2.5 共聚物涂膜的表面粗糙度

AFM测试同时能够量化表征表面粗糙形貌, 为了探究MFP膜在不同溶剂下表面粗糙度的变化情况, 分别对A、C、E样进行AFM形貌分析, 结果如图8所示. 从图中可以看出, A、C样(图8(a), 8(b))表面均存在大量的峰谷结构, A样中结构排布比较稀疏, 并且尺度较大, C样中结构排列密集, 尺度相对较小, 而E样(图8(c))表现出连续的山峦和峡谷结构, 这些结构对应着相应的SEM图中表现的顶视结构(图5). 另一方面, 随着溶液中F113增多, 表面平均粗糙度由A样的170.0 nm降到C样的112.0 nm, 最后在使用纯F113作为溶剂的情况下, 表面粗糙度已经降至93.4 nm, 这证明POSS在表面的聚集量减小降低了表面的平均粗糙度.

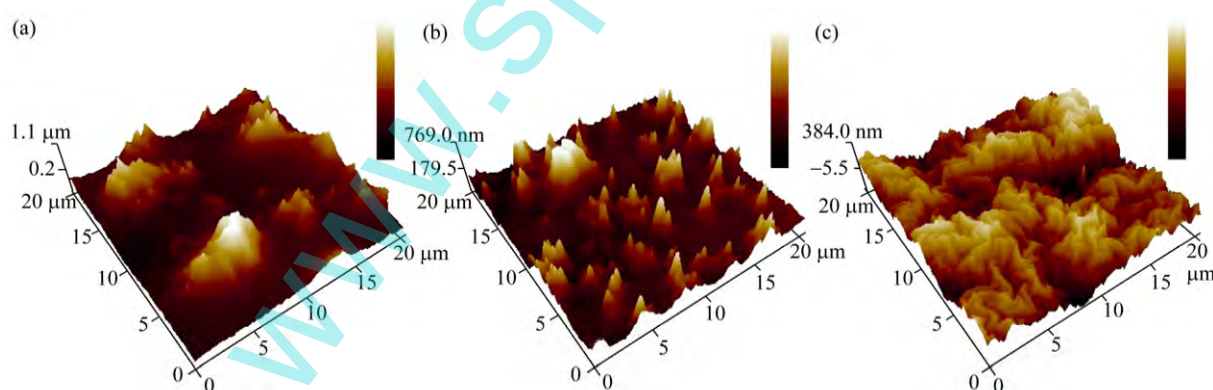


Fig. 8 AFM images of MFP films: (a) sample A, (b) sample C and (c) sample E

3 结论

本文采用自由基溶液聚合法合成了POSS基杂化含氟丙烯酸酯共聚物, 对共聚物表征发现POSS和FMA均参与了反应. 共聚物涂膜表面发生两类相分离行为, 分别是POSS在表面聚集以及非含氟部分和含氟部分的有机相微相分离.

这给表面带来了复合粗糙结构, 同时POSS在表面聚集能够极大提高涂膜的疏水性, 但是含氟基团的趋表迁移行为会抑制POSS趋表聚集. 随着溶剂中F113的增多, 涂膜表面的氟含量会越来越多, 而表面平均粗糙度越来越小, 当使用纯F113作溶剂时, 涂膜的水静态接触角最大为135.0°.

REFERENCES

- 1 Kuo S W, Chang F C. *Prog Polym Sci*, 2011, 36(12): 1649 – 1696
- 2 Cordes D B, Lickiss P D, Rataboul F. *Chem Rev*, 2010, 110(4): 2081 – 2173
- 3 Yu B, Jiang X, Qin N, Yin J. *Chem Commun*, 2011, 47(44): 12110 – 12112
- 4 Cardoen G, Coughlin E B. *Macromolecules*, 2004, 37(13): 5123 – 5126
- 5 Tanaka K, Chujo Y. *J Mater Chem*, 2012, 22(5): 1733 – 1746
- 6 Mammeri F, Bonhomme C, Ribot F, Babonneau F, Diret S. *Chem Mater*, 2009, 21(18): 4163 – 4171
- 7 Xue Y H, Wang H X, Yu D S, Feng L F, Dai L M, Wang X G, Lin T. *Chem Commun*, 2009, (42): 6418 – 6420
- 8 Tan B H, Hussain H, He C B. *Macromolecules*, 2011, 44(3): 622 – 631
- 9 Kannan A G, Choudhury N R, Dutta N. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2009, 1(2): 336 – 347
- 10 Ramirez S M, Diaz Y J, Sahagun C M, Duff M W, Lawal O B, Iaconoc S T, Marbry J M. *Polym Chem*, 2013, 4(7): 2230 – 2234
- 11 Yang S, Pan A Z, He L. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 425: 5 – 11
- 12 Ganesh V A, Nair A S, Raut H K, Raut H K, Tan T T Y, He C B, Ramakrishna S, Xu J W. *J Mater Chem*, 2012, 22(35): 18479 – 18485
- 13 Wenzel R N. *Ind Eng Chem*, 1936, 28(8): 988 – 994
- 14 Cassie A B D, Baxter S. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546 – 551
- 15 Chen Huiqin(陈慧琴), Zhou Gengbing(周耿楦), Cai Zhiqi(蔡智奇), Pi Pihui(皮丕辉), Wen Xiufang(文秀芳), Zheng Dafeng(郑大峰), Cheng Jiang(程江), Yang Zhuoru(杨卓如). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (12): 1454 – 1460
- 16 Wen Xiufang(文秀芳), Xie Qianhong(谢倩红), Lu Yalin(陆亚林), Cai Zhiqi(蔡智奇), Pi Pihui(皮丕辉), Cheng Jiang(程江), Yang Zhuoru(杨卓如). *J Chem Eng of Chinese Univ(高校化学工程学报)*, 2012, 26(3): 505 – 510
- 17 Wen X F, Ye C, Cai Z Q, Xu S P, Pi P H, Cheng J, Zhang L J, Qian Y. *Appl Surf Sci*, 2015, 339: 109 – 115
- 18 Hirai T, Leolukman M, Jin S, Goseki R, Ishida Y, Kakimoto M, Hayakawa T, Ree M, Gopalan P. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 8835 – 8843
- 19 Jeong H J, Kim D K, Lee S B, Kwon S H, Kadono K. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 235(1): 130 – 134
- 20 Hsieh C T, Chen J M, Kuo R R, Lin T S, Wu C F. *Appl Surf Sci*, 2005, 240(1): 318 – 326
- 21 May K Y, Lin E M J, Gudipati C S, Shen L, He C. *J Phys Chem B*, 2010, 114(28): 9119 – 9127
- 22 Li H, Zhao X Y, Chu G H, Zhang S X, Yuan X Y. *RSC Adv*, 2014, 4(107): 62694–2697
- 23 Fang Hongxia(方红霞), Zhou Shuxue(周树学), Wu Limin(武利民). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (2): 178 – 182
- 24 Lian K J, Chen C Q, Liu H, Wang N X, Yu H J, Luo Z H. *J Appl Polym Sci*, 2011, 120(1): 156 – 164
- 25 Luo Z H, Yu H J, Zhang W. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113(6): 4032 – 4041
- 26 van de Grampel R D, Ming W, Gildenpfennig A, van Gennip W J H, Laven J, Niemantsverdriet J W, Brongersma H H, de With G, van der Linde R. *Langmuir*, 2004, 20(15): 6344 – 6351
- 27 Ni Huagang(倪华钢), Xue Dongwu(薛东武), Wang Xiaofang(王晓芳), Zhang Wei(张伟), Wang Xinping(王新平), Shen Zhiquan(沈之荃). *Science in China (Series B) (中国科学 : B辑)*, 2008, 38(10): 914 – 921
- 28 Pan A Z, Yang S, He L. *RSC Adv*, 2015, 5(68): 55048 – 55058
- 29 Gao Y, He C L, Huang Y G, Qing F L. *Polymer*, 2010, 51(25): 5997 – 6004

Surface Microphase Separation and Hydrophobicity of POSS Based Fluorinated Acrylate Copolymer

Peng Wang, Yun Jin, Pi-hui Pi*, Xiu-fang Wen, Shou-ping Xu, Jiang Cheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) based fluorinated acrylate copolymer was successfully synthesized *via* free radical solution polymerization, which was confirmed by nuclear magnetic resonance (NMR) and gel permeation chromatography (GPC). POSS and fluorinated monomers were separately introduced into the reaction. The copolymer solution was firstly prepared by dissolving the copolymer in a solvent mixture of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (F113) and ethyl acetate (EA). The copolymer film was then fabricated by simply drop-casting one layer of the solution on glass substrate. The influence of the volume ratio of EA to F113 on the microstructure morphology, element component, roughness and hydrophobicity of the film surface were investigated by scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscope (AFM) and contact angle instrument. The experimental results revealed that POSS aggregated on the top of the film and formed nanoscale particles, which led to rough film surface with great hydrophobicity. The complex and rough structure was simply fabricated due to the effect of both POSS aggregation and organic microphase separation between the fluorinated and non-fluorinated segments. Although fluorinated segments and POSS were competed to migrate onto the film surface, the content of POSS aggregation on the surface would decrease along with the increase of F113 in the solvent mixture, while fluorine content was contrary to that. Consequently, both the surface roughness and surface energy decreased. The phenomenon suggested that F113 was helpful for fluorinated segments to migrate onto the film surface, which ensured much more room for fluorinated parts on the surface and reasonably restrained the capability of POSS aggregation on the surface. The hydrophobicity of the film increased with the content of F113. With pure F113 as the solvent, the contact angle of the film formed increased to the maximum of 135.0°, demonstrating well-performed hydrophobicity. At the same time, the fluorine content and average roughness of the film surface were 45.25% and 93.4 nm, respectively.

Keywords Polyhedral oligomeric silsesquioxane, Fluorinated acrylate polymer, Hydrophobicity, Phase separation, Roughness

* Corresponding author: Pi-hui Pi, E-mail: pypi@scut.edu.cn