

含氟丙烯酸酯共聚物结晶性与涂膜表面润湿性能研究*

陈慧琴^{1,2} 周耿槟¹ 蔡智奇¹ 皮丕辉¹ 文秀芳¹ 郑大峰¹ 程 江^{1**} 杨卓如¹

(¹ 华南理工大学化学与化工学院 广州 510640)

(² 韶关学院化学与环境工程学院 韶关 512005)

摘 要 以甲基丙烯酸 2-全氟辛基乙酯 (FOEMA) 分别和不同烷烃链长丙烯酸酯 (RA, $\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 4, 8, 12, 16, 18$) 为单体, 用自由基聚合法合成了一系列的含氟丙烯酸酯共聚物, 通过 X 射线衍射 (XRD) 和示差扫描量热法 (DSC) 对共聚物进行了表征, 发现结晶性与丙烯酸酯的烷烃链长度密切相关, 当 $n = 4, 8, 12$ 时, 在常温下不具有结晶性, 当 $n = 16, 18$ 时在常温下结晶, 以碳氢侧链结晶为主. 由 DSC 谱图测出了各共聚物的结晶焓. 通过热力学计算, 发现 $n = 16$ 时, 恒压焓变值最小, 说明该共聚物有序性最好. 用多功能光电子能谱仪 (XPS) 测定了共聚物表面氟碳比 (F/C) 和官能团组成, 并用接触角测试仪测定了与正十六烷和水的静态接触角. 氟碳比随着烷烃侧链的增长而增大, 从 0.39 增加到 0.71. 当 $n = 16$ 和 18, 表面非极性基团 ($-\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}_2$) 明显增加, 极性基团 ($-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) 明显减少导致了与正十六烷的静态接触角明显增大. 结果表明共聚物中的碳氢侧链由于结晶导致全氟链段在成膜时更易于向涂膜-空气界面迁移, 从而提高共聚合物表面疏水疏油性.

关键词 含氟丙烯酸酯共聚物, 结晶性, 表面润湿性, 疏水疏油

含氟材料由于具有疏水疏油性, 化学惰性, 耐热性和优良的机械性能^[1,2], 广泛应用于涂料行业^[3]. 但含氟材料与一般溶剂的相容性不好, 只能溶于含氟溶剂中, 成本也很高. 丙烯酸酯类高分子本身具有成膜性好、网络结构较为疏松, 有好的防水性, 原料易得, 制法简单, 成本低等特点, 但不具备疏油性能^[4]. 将全氟烷基基团 (R_f) 引入丙烯酸酯聚合物中^[5~9], 可得到疏水疏油的含氟丙烯酸酯聚合物. 科研工作者对此类聚合物的表面性能进行了大量的研究. 通过研究发现由于含氟丙烯酸酯聚合物中含氟组分在极性环境中 (如与水接触) 容易发生表面重建, 难以得到稳定的表面性能^[10~13], 因此在应用上受到了很大限制. 研究还发现聚合物结晶对表面稳定性和阻止表面重建起重要作用^[6,10,13]. 许多学者对含氟丙烯酸酯聚合物的结晶性进行了重点研究以期望设计出性能更好的含氟聚合物^[6,13~16]. Wang 等^[13]合成了一系列聚苯乙烯-聚全氟烷基甲基丙烯酸酯嵌段共聚物 ($\text{PS}-b\text{-P}_{\text{SFAS}}$), 研究了侧链的氟碳链长 m 和碳氢间隔 n 对该嵌段共聚物的表面润湿性的影响, 结果当 $m > 6$ 时共聚物形成高度有序的近晶 B

(S_B) 相或塑晶结构, CF_3 基团以六边形有序地紧密排列在表面, 此时的临界表面张力为 $8 \sim 9 \text{ mN/m}$, 共聚物在水中不会发生明显的表面分子重排. Honda 等^[14]研究了不同长度氟碳侧链的含氟丙烯酸酯均聚物 ($\text{PFA}-\text{C}_y$, y 为 R_f 中氟亚甲基数) 和表面润湿特性之间的关系并得出当 $y \geq 8$ 时, 聚合物具有结晶性, 此时 R_f 垂直于表面形成紧密有序的层状结构, 分子链段较难迁移, 由于聚合物表面主要是 CF_3 基团, 表面能可达到 6 mJ/m^2 左右, 同时聚合物的滞后角也较小, 聚合物在极性环境中较难发生分子重排, 因此表面能和接触角不随时间变化. Corpart 等^[15]通过在全氟侧链中引入 N -甲基磺酰胺基极性基团, 发现 N -甲基磺酰胺基团间强烈的偶极-偶极作用更易使全氟链段形成层状结构排列并最终形成结晶. Saidi 等^[6]从含氟丙烯酸酯的侧链氟碳链长 $(\text{CF}_2)_n$ 、碳氢间隔 $(\text{CH}_2)_m$ 来讨论聚合物的表面润湿性, 结果表明当 $n \geq 8, m \leq 2$ 时, 可得到稳定润湿性能的聚合物. Caillier 等^[16]则通过在全氟丙烯酸烷基酯中引入苯基作为介晶基团, 发现介晶基团有利于全氟烷基侧链自组装. 然而, 目前科研工作者主要研究

* 2011-01-24 收稿, 2011-03-31 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20976055) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: cejcheng@scut.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11009

是全氟烷基侧链长度与结晶及表面重建之间的联系,关于碳氢侧链结晶性对于聚合物表面润湿性能的影响还较少报道.

我们以甲基丙烯酸 2-全氟辛基乙酯 (FOEMA) 分别和不同烷基链长丙烯酸酯 (RA, $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=4, 8, 12, 16, 18$) 为单体进行共聚,合成了一系列不同烷基侧链长度的含氟丙烯酸酯共聚物,研究了共聚物的结晶性,讨论了它们结晶性和表面润湿性的关系. 通过 XRD、DSC 等仪器对共聚物的结晶性能进行研究,测定了共聚物的油和水接触角,并用 XPS 对共聚物涂膜进行了表面分析,系统的考察了碳氢侧链的结晶性对全氟烷基侧链排列和表面润湿性的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

FOEMA 由太普(上海)氟化工贸易有限公司(化学结构见图 1),纯度为 95% 以上. 丙烯酸丁酯(BA)由上海凌峰化学试剂有限公司提供,丙烯酸月桂酯(LA)和丙烯酸十八酯(SA)由湖北德邦化学新材料有限公司提供,丙烯酸辛酯(OA)和丙烯酸十六酯(CA)采用文献[17]的方法自制. 过氧化苯甲酰(BPO)由广州陆明化学试剂有限公司提供,经甲醇重结晶后使用. 二甲苯为分析纯,直接使用. FOEMA 和丙烯酸酯使用前经 5% NaOH 水溶液洗涤数次至水溶液无色透明为止,去离子水洗至中性, CaCl_2 干燥后减压蒸馏保存.

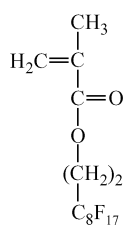


Fig. 1 Chemical structure of 2-(perfluorooctyl) ethyl methacrylate (FOEMA) monomer

1.2 实验方法

以二甲苯做溶剂, BPO 为引发剂, 于 110℃ 恒温油浴, 采用自由基溶液聚合法, 根据文献[18]采用氟单体后期一次性加入工艺合成共聚物. 反应在装有电动搅拌机、恒压漏斗、冷凝回流管和温度计的 250 mL 四口烧瓶中进行. 先通入 N_2 除氧, 然后加入 50 mL 二甲苯, 18 g 丙烯酸酯(丙烯酸十八酯除外)与 BPO 混合后, 加入到恒压漏斗, 在

3 h 内连续滴完. 由于丙烯酸十八酯常温下为固体, 先将其水浴加热熔融, 称量 18 g, 与二甲苯和 BPO 混合后加入到恒压漏斗. 反应结束前 0.5 h 一次性将 2 g FOEMA 单体加入反应体系中, 保温 4 h, 并分 3 次补加 BPO 与二甲苯的混合溶液. 产物用甲醇沉淀 2 次提纯.

由于氟单体和丙烯酸酯单体的沸点都较低, 在烘干过程中未反应完的单体会挥发, 因此通过重量法计算单体总转化率^[9], BA-co-FOEMA、OA-co-FOEMA、LA-co-FOEMA、CA-co-FOEMA 和 SA-co-FOEMA 5 种共聚物单体的转化率分别为 88.73%, 85.64%, 90.02%, 81.23%, 91.12%.

将载玻片在丙酮溶液中用超声波清洗 3 次, 每次 10 min. 然后用去离子水清洗 5~6 次, 晾干. 将共聚物溶于二甲苯中配成质量浓度 10% 的溶液. 取定量溶液滴在经预处理过的洁净载玻片上, 放于真空干燥箱 50℃ 干燥 72 h, 使溶剂挥发成膜.

1.3 测试仪器

采用 Bruker 公司 Vector33 型傅立叶变换红外光谱仪对共聚物进行红外分析; 采用日本 D/max-III A 型 X-射线衍射仪 (XRD) 测量共聚物的晶型结构, 测试温度为 20℃; DSC 分析采用德国 NETZSCH 仪器公司的 DSC204F1 示差扫描量热仪, 在氮气氛围下 (50 mL/min) 对样品进行热失重分析, 温度范围从 -50℃ 到 100℃, 升温速率为 5 K/min; 采用德国 Dataphysics 公司的 OCA40 Micro 表面接触角测试仪测与水和正十六烷的接触角, 测试温度为 20℃, 水和正十六烷的体积均为 5 μL ; XPS 分析用英国 Kratos 公司 Axis Ultra DLD 多功能光电子能谱仪完成.

2 结果与讨论

2.1 共聚物组成和结构

图 2 是 BA-co-FOEMA、OA-co-FOEMA、LA-co-FOEMA、CA-co-FOEMA 和 SA-co-FOEMA 5 种共聚物的红外光谱图. 现主要以 SA-co-FOEMA 为例进行分析说明. 在 2928 和 2854 cm^{-1} 处的峰为甲基— CH_3 和亚甲基— CH_2 的特征吸收峰, 在 1735 cm^{-1} 处出现强而尖的 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰, 在 1168 cm^{-1} 出现了 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的伸缩振动峰, 在 721 cm^{-1} 出现了 $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n \geq 4$) 的面内弯曲振动峰, 在 1240, 658 cm^{-1} 出现了 CF_2 和 $\text{C}-\text{F}$ 的多重特征吸收峰, 而 1640 和 810 cm^{-1} 附近的双键峰消

失,说明发生了共聚,无残留单体. 由于 FOEMA 的均聚物只能溶解在含氟溶剂如三氟三氯乙烷 (F113) 中^[19], 在常规碳氢溶剂如四氢呋喃中是不溶解的, 而本文所合成的共聚物可以在四氢呋喃中完全溶解, 说明提纯后的产物没有 FOEMA 均聚物. 该共聚物还可溶解在 F113 中, 因此可推断出该共聚物中不含丙烯酸酯的均聚物, 由以上分析可知合成的是含氟丙烯酸酯无规共聚物.

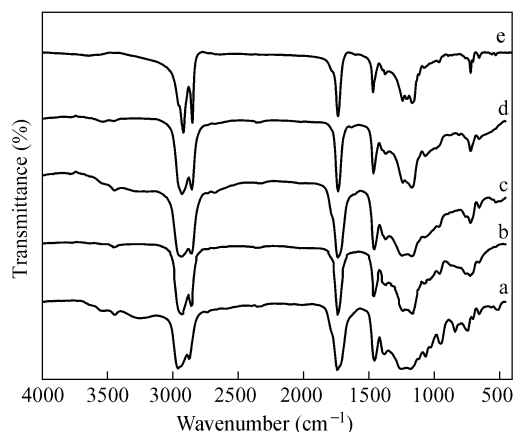


Fig. 2 FTIR spectra of (a) BA-co-FOEMA, (b) OA-co-FOEMA, (c) LA-co-FOEMA, (d) CA-co-FOEMA and (e) SA-co-FOEMA

2.2 含氟丙烯酸酯共聚物结晶性

图 3 是 FOEMA 均聚物 (PFOEMA) 和含氟丙烯酸酯共聚物 (RA-co-FOEMA) XRD 图. FOEMA 均聚物中, 出现在 $2\theta = 17.76^\circ$ 处的强峰是氟碳侧链六角堆积峰^[20-22] ($d = 0.49 \text{ nm}$). 出现在 2θ 为 $5^\circ \sim 9^\circ$ 的两个峰为全氟烷基侧链 R_f 基团的有序层状结构^[14,21]. 从 RA-co-FOEMA 共聚物图中可以看出, 当 FOEMA 用量低时没有出现 R_f 六角堆积和层状结构, 即氟碳侧链没有结晶. 当丙烯酸酯 (RA) 中的烷烃链短时 ($n \leq 12$), 共聚物没有尖峰, 说明为无定形物. 当 $n = 16$ 和 18 时, RA-co-FOEMA 共聚物约在 2θ 为 22° (d 值分别为 $0.4164, 0.4121 \text{ nm}$) 出现强峰, 为碳氢侧链六角堆积峰^[6], 即碳氢侧链的结晶峰. 因此, 在室温下, 当 $n < 16$ 时, RA-co-FOEMA 共聚物为无定形物. 然而当 $n \geq 16$ 时, 共聚物为结晶态物质. 与 CA-co-FOEMA 共聚物相比, SA-co-FOEMA 共聚物的结晶峰略宽且稍弱. CA-co-FOEMA 的结晶度比 SA-co-FOEMA 结晶度略大.

图 4 是 RA-co-FOEMA 的第二次 DSC 降温 (即结晶) 曲线, 当 RA-co-FOEMA 共聚物侧链值 n

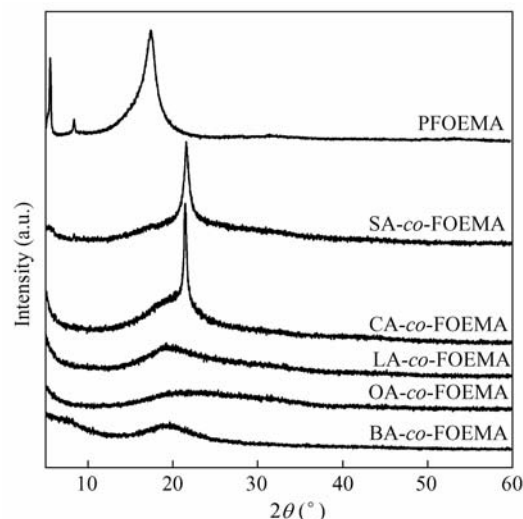


Fig. 3 X-ray diffractograms of PFOEMA and RA-co-FOEMA copolymers

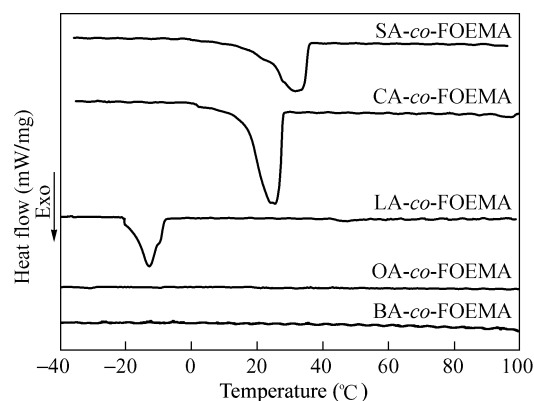


Fig. 4 DSC curves of RA-co-FOEMA copolymers on cooling process

$= 4$ 和 8 , 没有出现结晶温度 T_c . 当 $n = 16$ 和 18 , 结晶温度峰值分别为 23.8°C 和 31.8°C . 这说明共聚物具有一定的结晶度. 然而, 当 $n = 12$ 时, 共聚物 LA-co-FOEMA 结晶温度峰值为 -12.7°C , 说明它也具有结晶性. 由于 LA-co-FOEMA 结晶温度低于 0°C , 在室温下为无定形物质, XRD 不显示它的结晶性. DSC 结果说明, 在室温下, 只有共聚物 CA-co-FOEMA 和 SA-co-FOEMA 具有结晶性. RA-co-FOEMA 共聚物的结晶温度和结晶焓由 DSC 谱图测得. 可通过以下公式计算恒压焓变:

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \quad (1)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m}}{T} dT \quad (2)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3)$$

其中 T_1 是初始结晶温度, T_2 是结束结晶温度. n 是物质的量, $C_{p,m}$ 是等压热容. RA-co-FOEMA 各热力学数据见表 1. 其中共聚物 CA-co-FOEMA 的熵变值最小, 说明共聚物 CA-co-FOEMA 结晶度比 SA-co-FOEMA 共聚物高, 即前者分子排列比后者的更有序.

2.3 表面组成和表面润湿性

图 5 是共聚物 RA-co-FOEMA 的 XPS C1s 谱图, 分为 5 个高斯曲线拟合峰: C 元素上的基团主要有 $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COC}=\text{O}$ 和 $-\text{CH}_n$ ($n = 1 \sim 3$), 分别对应 293.5, 291, 288, 286, 284 eV, 与文献值相一致^[2,23,24].

Table 1 Thermodynamic parameters data of the RA-co-FOEMA copolymers

Copolymers	T^a	T^b	T^c	ΔH_c ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	ΔS_c ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
BA-co-FOEMA	—	—	—	—	—
OA-co-FOEMA	—	—	—	—	—
LA-co-FOEMA	-16.4	-12.8	-8.0	-27.85	-0.11
CA-co-FOEMA	17.3	23.8	27.9	-73.27	-0.26
SA-co-FOEMA	22.7	31.8	35.6	-58.63	-0.18

^a Onset temperature; ^b Peak temperature; ^c End temperature

表 2 给出了与水和正十六烷的静态接触角, 共聚物 RA-co-FOEMA 表面氟碳比 (F/C) 和表面官能团组成. 所有共聚物膜与水的静态接触角都

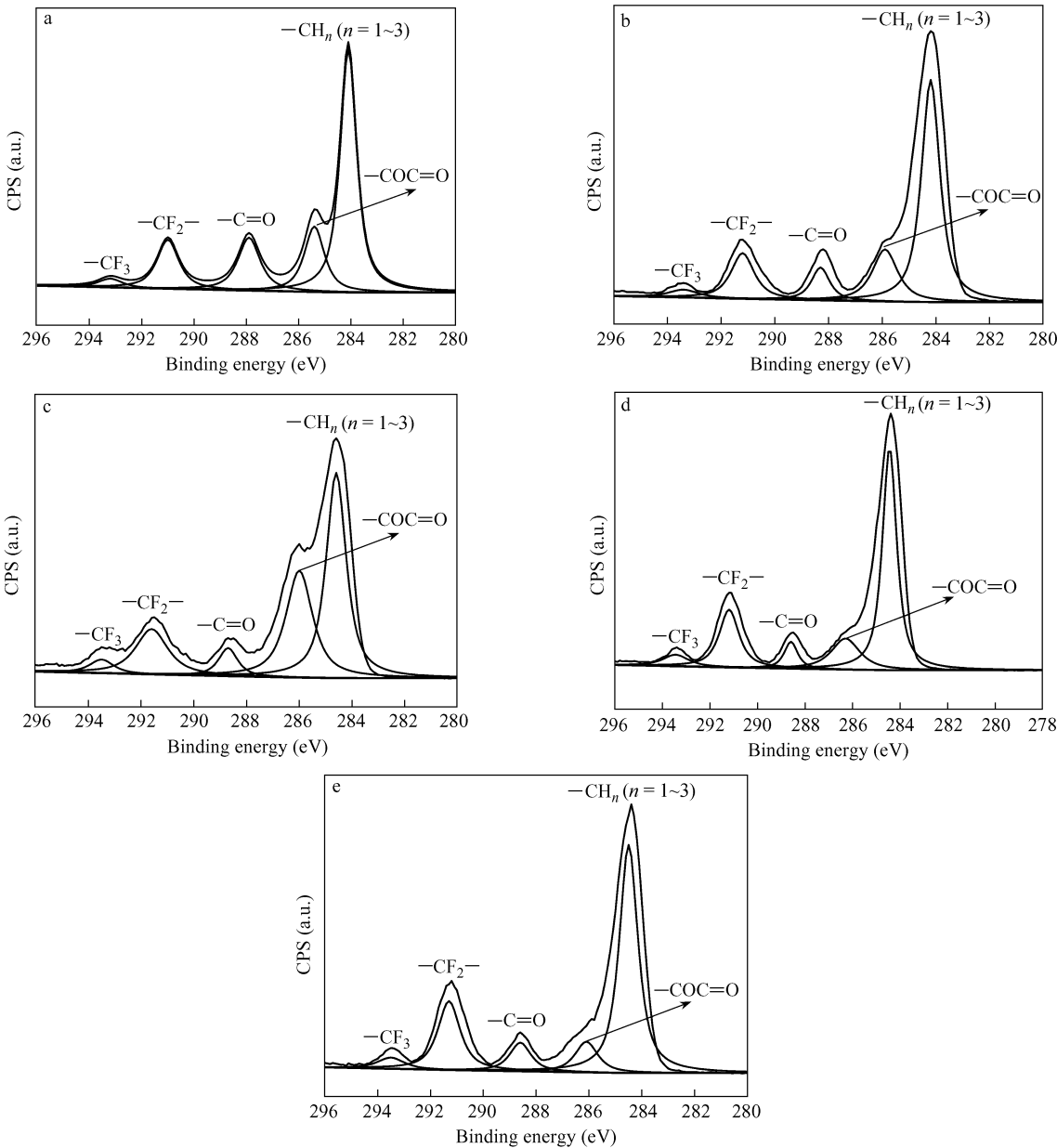


Fig. 5 XPS C1s core level spectra of films of RA-co-FOEMA copolymers with (a) BA-co-FOEMA, (b) OA-co-FOEMA, (c) LA-co-FOEMA, (d) CA-co-FOEMA and (e) SA-co-FOEMA

大于 110° , 显示出良好的疏水性. 从表 2 的看出, 随着丙烯酸酯烷基链段 (即 n 值) 的增大, F/C 比的含量也从 0.39 增加到 0.71, 烷基链越长, 与全氟基团的协同作用也越明显, 全氟链段在成膜时更易于向涂膜-空气界面迁移, 使表面能降低, 与水和正十六烷接触角增大, 而当 $n \geq 16$ 时, 静态接触角大于 120° 则是因为表面能降低和表面粗糙度共同导致^[2,25]. F/C 比随烷基链长度增大而增加. 当 $n = 16$ 和 18, F/C 比和表面非极性基团 ($-\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}_2-$) 含量明显增大, 而极性基团 ($-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) 含量明显减小. 如共聚物 CA-co-FOEMA 和 SA-co-FOEMA 的 F/C 比分别为 0.66 和 0.71, 比其它 3 个共聚物都高了许多, 说明 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}_2-$ 在共聚物表面高度偏析. 表面组成对接触角和表面自由能影响巨大^[26,27], 与正十六烷的静态接触角也证实了这一点. 当 $n \geq 16$ 时, 共聚物膜与正十六烷的静态接触

角增大非常明显. 造成之一现象的原因是, 正十六烷是非极性液体, 对表面非极性成分改变非常敏感^[27]. 所以, 共聚物 CA-co-FOEMA 和 SA-co-FOEMA 比其它 3 种共聚物疏油性要好, 这与它们的结晶性有关. 因为共聚物 CA-co-FOEMA 和 SA-co-FOEMA 中的碳氢侧链在结晶态形成有序堆积. 在热力学中, 聚合物有序堆积会导致 $\Delta S < 0$, 从而 $\Delta H < 0$, 结果使更多的全氟烷基基团迁移到表面^[27]. 因此, 结晶有利于全氟烷基基团往表面迁移, 从而提高聚合物表面疏水性和疏油性. 共聚物 CA-co-FOEMA 的 F/C 比虽比 SA-co-FOEMA 低, 但与正十六烷静态接触角更大, 也说明了室温下共聚物 CA-co-FOEMA 形成了更紧密堆积结构, 有序性更高, 这与 DSC 结果相一致. 此外, 当碳氢链段过长时, 容易与非极性溶剂产生溶剂化作用, 降低其疏油效果.

Table 2 Contact angles, F/C ratios and curve-fitting results for the XPS C1s spectra of films of RA-co-FOEMA copolymers

Copolymers	Contact angles ($^\circ$)		F/C	Surface composition (%)				
	Water	<i>n</i> -Hexadecane		$-\text{CF}_3$	$-\text{CF}_2-$	$-\text{C}=\text{O}$	$-\text{COC}=\text{O}$	$-\text{CH}_n$
BA-co-FOEMA	112	52	0.39	2.7	13.6	15.0	16.8	51.8
OA-co-FOEMA	114	55	0.47	4.1	13.5	10.2	14.2	58.0
LA-co-FOEMA	118	56	0.49	4.3	12.3	8.3	27.7	47.4
CA-co-FOEMA	126	78	0.66	4.0	20.7	6.3	15.9	53.1
SA-co-FOEMA	126	75	0.71	4.3	23.0	5.7	14.3	52.7

2.4 结晶对表面组成的影响

共聚物分子结构模型如图 6 所示, 室温下共聚物 BA-co-FOEMA, OA-co-FOEMA 和 LA-co-FOEMA 中的碳氢侧链不结晶, 即不形成六角堆积结构. 全氟烷基基团被灵活而卷曲的碳氢侧链所遮盖, 阻碍了全氟烷基向共聚物-空气界面偏析和富集. 此外, 无定形的碳氢侧链导致了更多的极性基团 ($-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) 暴露在聚合物膜-空气界面, 从而增大了共聚物表面自由能.

共聚物 CA-co-FOEMA 和 SA-co-FOEMA 中的碳氢侧链由于结晶形成了紧密有序的结构. 碳氢侧链规则的紧密堆积不会遮盖全氟烷基, 有利于它们向表面迁移, 从而提高了共聚物表面的 F/C 比.

3 结论

研究了不同长度烷基侧链的含氟丙烯酸酯共聚物的结晶性对表面润湿性的影响. 含氟丙烯酸酯共聚物的结晶性取决于烷基侧链的长度. 烷基

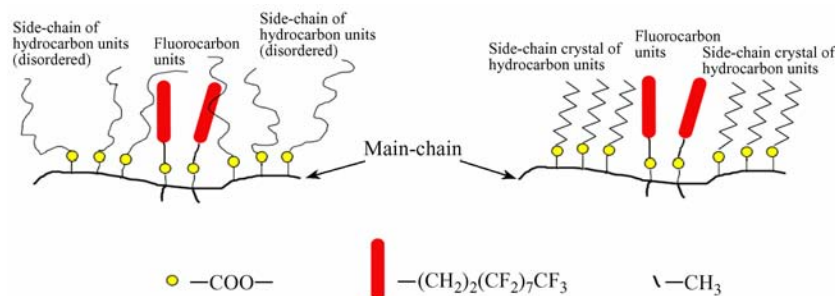


Fig. 6 Schematic illustration for molecular arrangement of fluorinated acrylate copolymer film

a) Hydrocarbon side-chains in the amorphous state; b) Hydrocarbon side-chains crystallization

链越长,与全氟基团的协同作用越明显,当 $n = 16$ 和 18 时,室温下共聚物中的碳氢侧链因结晶形成规则紧密的结构使得全氟链段在成膜时更易于向共聚物膜-空气界面迁移,从而提高膜的疏水疏油

性. 研究还发现 CA-co-FOEMA 的结晶性比 SA-co-FOEMA 更好. 这为提高氟单体的使用效率、节约成本具有重要意义.

REFERENCES

- Schmidt D L, Brady R F, Lam K, Schmidt D C, Chaudhury M K. *Langmuir*, 2004, 20: 2830 ~ 2836
- Youssef A, Pabon M, Severac R, Gilbert R G. *J Appl Polym Sci*, 2009, 114: 4020 ~ 4029
- Saidi S, Guittard F, Guimon C, Geribaldi S. *J Polym Sci Polym Chem*, 2005, 43: 3737 ~ 3747
- Li Jun(李俊), Chen Qingmin(陈庆民). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2005, (5): 14 ~ 18
- Park I J, Lee S B, Choi C K, Kim K J. *J Colloid Interf Sci*, 1996, 181: 284 ~ 288
- Morita M, Ogisu H, Kubo M. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73: 1741 ~ 1749
- Tsibouklis J, Graham P, Eaton P J, Smith J R, Nevell T G, Smart J D, Ewen R J. *Macromolecules*, 2000, 33: 8460 ~ 8465
- Yang Tingting(杨婷婷), Xu Yingying(徐莹莹), Yao Li(姚丽), Peng Hui(彭慧), Cheng Shiyuan(程时远). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (11): 1146 ~ 1152
- Chen Yanjun(陈艳军), Zhang Yuying(张钰英), Wang Yifeng(王艺峰), Luo Wen(罗文). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (12): 1437 ~ 1443
- Genzer J, Efimenko K. *Science*, 2000, 290: 2130 ~ 2133
- van de Grampel R D, Van Geldrop J, Laven J, van der Linde R. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79: 159 ~ 165
- He L, Liang J Y. *J Fluorine Chem*, 2008, 129: 590 ~ 597
- Wang J G, Mao G P, Ober C K, Kramer E J. *Macromolecules*, 1997, 30: 1906 ~ 1914
- Honda K, Morita M, Otsuka H, Takahara A. *Macromolecules*, 2005, 38: 5699 ~ 5705
- Corpart J M, Girault S, Juhue D. *Langmuir*, 2001, 17: 7237 ~ 7244
- Caillier L, de Givenchy E T, Geribaldi S, Guittard F. *J Mater Chem*, 2008, 18: 5382 ~ 5389
- Song Linhua(宋林花), Jiang Cuiyu(姜翠玉), Han Zheyin(韩哲茵). *Petrochemical Technology(石油化工)*, 2002, (12): 991 ~ 993
- Thomas R R, Anton D R, Graham W F, Darmon M J, Sauer B B, Stika K M, Swartzfager D G. *Macromolecules*, 1997, 30: 2883 ~ 2890
- WEI Haiyang(魏海洋), Wang Kang(王康), Su Xiaoli(粟小理), Li Xinxin(李欣欣), Han Zhewen(韩哲文). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (1): 69 ~ 75
- Shibasaki Y, Saitoh H, Chiba K. *J Therm Anal*, 1997, 49: 115 ~ 121
- Matsunaga M, Suzuki T, Yamamoto K, Hasegawa T. *Macromolecules*, 2008, 41: 5780 ~ 5784
- Fujimori A, Kobayashi S, Hoshizawa H, Masuya R, Masuko T. *Polym Eng Sci*, 2007, 47: 354 ~ 364
- de Grampel R D, V, 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: 6344 ~ 6351
- Wang X F, Ni H G, Xue D W, Wang X P, Feng R R, Wang H F. *J Colloid Interf Sci*, 2008, 321: 373 ~ 383
- Nishino T, Meguro M, Nakamae K, Matsushita M, Ueda Y. *Langmuir*, 1999, 15: 4321 ~ 4323
- Li H J, Wang X B, Song Y L, Liu Y Q, Li Q S, Jiang L, Zhu D B. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1743 ~ 1746
- Xue D W, Wang X P, Ni H G, Zhang W, Xue G. *Langmuir*, 2009, 25: 2248 ~ 2257

CORRELATION BETWEEN CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF FLUORINATED ACRYLATE COPOLYMERS AND THE SURFACE WETTING PROPERTY OF THEIR FILMS

CHEN Huiqin^{1,2}, ZHOU Gengbing¹, CAI Zhiqi¹, PI Pihui¹, WEN Xiufang¹,
ZHENG Dafeng¹, CHENG Jiang¹, YANG Zhuoru¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(² School of Chemistry and Environmental Engineering, Shaoguan University, Shaoguan 512005)

Abstract A series of fluorinated acrylate copolymers were synthesized *via* free radical copolymerization by using monomers of 2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate (FOEMA) and *n*-alkyl acrylates (RAs) ($n = 4, 8, 12, 16, 18$) with various lengths of side chains. The crystalline behavior of the copolymers was characterized by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). It is found that the crystallization of acrylate copolymers is in close connection with the side-chain length of acrylates. The copolymers crystallized at room temperature when the side-chain length number n was 16 or 18, however, no crystallization was observed for the copolymers with n less than 16 under the same condition. The crystallization enthalpy changes of RA-co-FOEMA copolymers were determined from the DSC thermograms. The copolymer with $n = 16$ has the minimum entropy change at constant pressure compared with other three crystallized copolymers through thermodynamic calculation, which indicated this copolymer was the most ordered one. The F/C atomic ratios and composition of functional groups on the surfaces of RA/FOEMA copolymer films were determined by multifunctional photoelectron spectroscopy (XPS), and the static contact angles of *n*-hexadecane and water on films were measured. The F/C ratios increased from 0.39 to 0.71 with increase in the side-chain length of RA/FOEMA copolymers. When n was 16 or 18, the copolymers demonstrated much more composition of non-polar groups ($-\text{CF}_3$ and $-\text{CF}_2$) and fewer polar groups ($-\text{C}=\text{O}$ and $-\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) on the film surfaces, leading to the rapid increase in the *n*-hexadecane static contact angles on the films of copolymers. It may suggest that crystallization of hydrocarbon side-chain of copolymers can promote fluorinated component to migrate to the polymer-air interface during the process of film forming and hence improve the hydrophobicity and oleophobicity of the films.

Keywords Fluorinated acrylate copolymers, Crystallization, Surface wetting properties, Hydrophobicity and oleophobicity