

B 段选择性成膜溶剂对 ABC 型氟化三嵌段共聚物 氟化组分表面富集行为的影响^{*}

倪华钢 高 杰 赵则亮 王新平^{**}

(浙江理工大学化学系 教育部先进材料与制备技术重点实验室 杭州 310018)

摘 要 利用 ATRP 技术合成聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚甲基丙烯酸丁酯(或聚甲基丙烯酸十八烷基酯)-*b*-聚(甲基丙烯酸 2-全氟辛基乙酯)(PMMA₂₃₀-*b*-PBMA₁₂(或 PODMA₁₂)-*b*-PFMA_n)嵌段共聚物. 通过 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)、动态光散射(DLS)等技术研究了中间段选择性成膜溶剂对氟化三嵌段聚合物中氟化组分在表面的富集行为及影响因素. 发现 PBMA 为中间段时, 环己酮为成膜溶剂比甲苯有利于 PMMA₂₃₀-*b*-PBMA₁₂-*b*-PFMA₁ 中氟化组分向膜表面富集. 当 PFMA 聚合度为 4 时, 两种成膜溶剂所得膜表面氟含量基本一致. PODMA 为中间段时, 甲苯为成膜溶剂比环己酮有利于 PMMA₂₃₀-*b*-PODMA₁₂-*b*-PFMA_n 中氟化组分向膜表面富集. 当 PFMA 聚合度为 4 时, 两种溶剂所得膜的表面氟含量差距加大. 其原因是溶剂与三嵌段共聚物中间段的相容性不同, 造成聚合物分子在溶液中形成胶束的稳定性有差异. 在溶液固化过程, 三嵌段共聚物分子在溶液中的聚集结构及其稳定性影响了氟化组分向表面富集及其有序结构的形成.

关键词 氟化三嵌段聚合物, 表面富集, 中间段结构, 选择性溶剂

含氟聚合物具有低表面能的特性^[1], 被广泛应用于光学元件、表面活性剂、润滑剂、抗生物结垢涂层材料等领域. 材料表面能和表面性质稳定性不仅与含氟组分在表面的富集程度有关, 还与表面组成、含氟基团在表面的排列、紧密堆积等因素有关^[2,3]. 大量研究表明氟化组分在分子链上的位置极大影响着其表面活性^[4~7]. 由于端基具有更强的活动能力, 在聚合物链末端引入氟化组分显著提高氟化组分在表面的富集能力^[8~11]. 末端全氟烷基化的聚合物, 表面氟原子的浓度高于本体的 13 倍^[11]. 研究发现末端只有几个甲基丙烯酸 2-全氟辛基乙酯(FMA)单元的聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜表面的疏水疏油性与 PFMA 均聚物一致^[12,13]. 同时发现柔顺的 PBMA 链更有利于含氟组分的表面富集^[14]. 全氟烷基化的丙烯酸联苯酯与甲基丙烯酸十八烷基酯无规共聚物的表面性质稳定性由于十八烷基的引入而增强, 被认为是共聚物中烷基与全氟烷基有序堆积的结果^[15]. Schmitt^[16]等发现二嵌段共聚物中一种聚合物的结晶能促进另一种低表面能的链段向表面富集. 因此, 设计氟化共聚物的链结构及选择共聚单体对于调控全氟

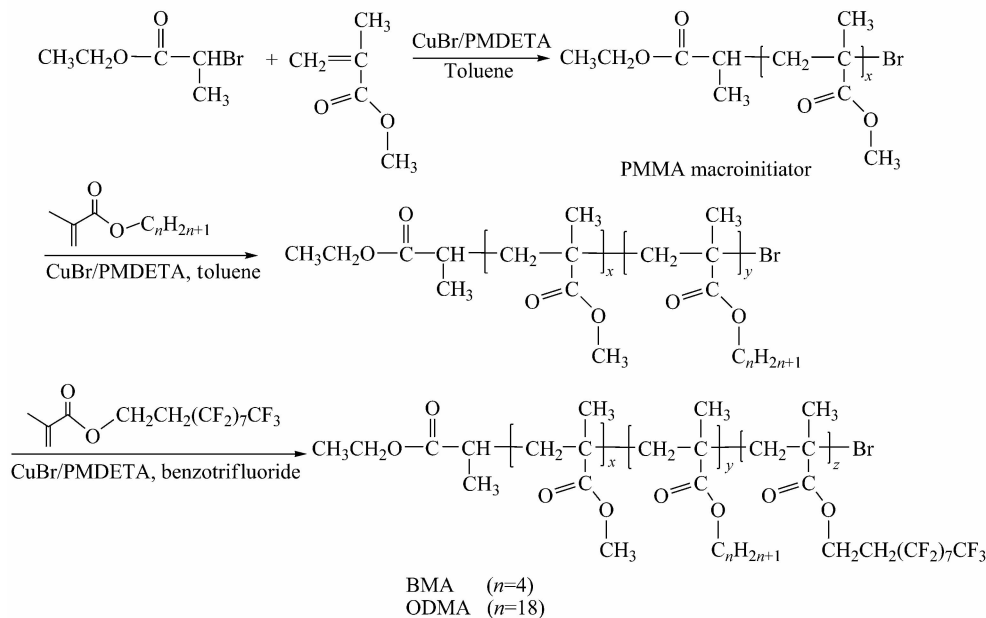
烷基向表面富集及其有序堆积具有非常重要的意义.

成膜溶剂对多组分聚合物膜表面组成和结构的影响非常大^[17~19]. 通过改变成膜溶剂可以提高甲基丙烯酸 2-全氟辛基乙酯结构单元封端聚甲基丙烯酸甲酯表面全氟烷基的排列有序性, 增加了在极性环境下其表面抗重构能力^[17]. 聚苯乙烯-*b*-聚乙二醇以乙苯为成膜溶剂时其表面聚苯乙烯的富集程度远高于氯仿溶液所成的膜^[18]. 同样溶剂影响苯乙烯(S)/丁二烯(B)嵌段共聚物表面组成^[19], 环己烷为成膜溶剂时, SB 膜表面层完全由纯的 PB 组分组成; 甲苯为溶剂时, SB 表面则是 PS 与 PB 二组分共存. 如何通过设计分子结构、控制影响因素来构筑性能优异的氟化材料表面结构仍是重大挑战. ABC 型三嵌段共聚物由于其复杂的相行为和潜在的应用前景而越来越受到关注^[20~22]. 目前 ABC 型氟化三嵌段共聚物的报道较少^[23~25]. 本文在研究 PMMA-*b*-PFMA 二嵌段共聚物的基础上, 在 PMMA 与 PFMA 段中间插入比较柔顺的 PBMA 或侧链具有结晶能力的 PODMA. 经 ATRP 法合成聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚甲基丙烯酸丁酯(或甲基丙烯酸十八烷基酯)-*b*-

^{*} 庆祝沈之荃院士 80 华诞专稿; 2011-01-31 收稿, 2011-03-14 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51003097, 20874089)和浙江理工大学科研启动项目(项目号 0813822-Y)资助; ^{**} 通讯联系人, E-mail: wxinping@yahoo.com

聚甲基丙烯酸 2-全氟辛基乙酯 PMMA-*b*-PBMA (或 PODMA)-*b*-PFMA 三嵌段聚合物 (见示意图

1). 研究了溶剂对 ABC 三嵌段氟化共聚物膜表面含氟组分富集行为的影响, 并对原因进行了探讨.



Scheme 1 Preparation of PMMA-*b*-PBMA-PFMA (PMBF) and PMMA-*b*-PODMA-*b*-PFMA (PMOF) triblock copolymers

1 实验部分

1.1 主要试剂

氟化单体甲基丙烯酸 2-全氟辛基乙酯 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$, FMA) 和甲基丙烯酸十八烷基酯 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, ODMA) 购于 Aldrich 公司. 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸正丁酯 (BMA) 和其他试剂均购于上海试剂有限公司. 试剂的处理、聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚甲基丙烯酸 2-全氟辛基乙酯二嵌段 (PMF) 氟化聚合物的合成参见已报道的方法^[13].

1.2 ABC 型三嵌段共聚物的合成

三嵌段共聚物的合成路线见示意图 1, 具体步骤参考相关二嵌段共聚物的合成方法^[13]. 首先采用 ATRP 法合成 PMMA-Br 大分子引发剂. 在 100 mL 装有磁搅拌子三口烧瓶中, 依次加入 CuBr、*N*, *N'*, *N''*, *N'''*-五甲基二乙基三胺 (PMDETA)、甲苯、单体 MMA、引发剂 2-溴丙酸乙酯 (EtBr) ($[\text{MMA}]/[\text{EtBr}]/[\text{CuBr}]/[\text{PMDETA}] = 200:1:1:2$, 摩尔比). 经冷冻—抽气—化冻 3 次后, 在 N_2 保护下在油浴中升温至 70°C , 搅拌反应 6 h. 产物用 THF 溶解稀释, 过中性氧化铝柱除去铜盐, 在过量甲醇中沉淀, 将产物反复在 THF 和过量的甲醇中溶解、沉淀 3 次以上, 最后收集沉

淀物于 40°C 真空干燥至恒重. 经凝胶渗透色谱测定 PMMA-Br 大分子引发剂的分子量为 23000, M_w/M_n 为 1.20.

以 PMMA-Br 为大分子引发剂, 引发 BMA 或 ODMA 合成了相应的 PMMA-*b*-PBMA (或 PODMA)-Br 大分子引发剂. 在 100 mL 装有磁搅拌子三口烧瓶中, 依次加入计量的 CuBr、PMDETA、甲苯、BMA 或 ODMA、大分子引发剂 PMMA-Br ($[\text{PMMA-Br}]/[\text{CuBr}]/[\text{PMDETA}]/[\text{ODMA}] = 1:1:2:25$, 或 $[\text{PMMA-Br}]/[\text{CuBr}]/[\text{PMDETA}]/[\text{BMA}] = 1:1:2:18$, 摩尔比). 在油浴中 80°C 搅拌反应 24 h. 对嵌段共聚物的提纯见参考文献^[13,23], 步骤同上, 对所得聚合物进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征, 并通过积分面积计算得到 PBMA 及 PODMA 的聚合度.

以 PMMA-*b*-PBMA (或 PODMA)-Br 大分子引发剂引发氟化单体 FMA 的聚合, 合成 PMMA-*b*-PBMA (或 PODMA)-*b*-PFMA (PMBF 或 PMOF) 三嵌段聚合物. 在 100 mL 装有磁搅拌子三口烧瓶中, 依次加入 CuBr、PMDETA、三氟甲苯、FMA、大分子引发剂 PMMA-*b*-PBMA (或 PODMA)-Br ($[\text{PMMA-}b\text{-PBMA (或 ODMA)-Br}]/[\text{CuBr}]/[\text{PMDETA}]/[\text{FMA}] = 1:1:2:4$ (或 8), 摩尔比). 在油浴中 110°C 搅拌反应 24 h. 嵌段共聚物的提纯及其他步骤同上. 嵌段共聚物的相关参数

见表 1.

1.3 样品的制备

以环己酮或甲苯为溶剂,制备浓度为 4 wt% 的聚合物溶液,过滤备用.

取共聚物溶液浇铸于洁净的玻璃片上,在室温干燥 24 h,然后在 40℃ 真空箱干燥 48 h,备用.

1.4 测试与表征

聚合物的分子量及其分布在 Waters-515 凝胶色谱仪(Waters 公司,美国)上测定. 2414 示差检测器, Waters Styragel HR3 和 Waters Styragel HR4 串联, THF 为流动相, 35℃, 流速 0.8 mL/min, 聚苯乙烯标样校准. $^1\text{H-NMR}$ 谱在 AVANCE II/400 核磁共振仪(Bruker 公司,瑞士)上测定. CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标. 氟元素含量(F-EA)采用灼烧滴定法测定.

样品表面组成分析在 PHI-5000C ESCAC (PHI 公司,美国) X 射线光电子能谱仪(XPS)上进行. 实验条件为 $\text{MgK}\alpha$ X 射线源, 高压 140 kV, 功率 250 W, 通能 1253.6 eV. 采用的掠射角 θ 为 30°. AugerScan 3.21 软件进行数据分析. 以 C—C 的 $\text{C}_{1s} = 285.0$ eV 为基准进行结合能校正.

X 射线衍射分析在 Thermo ARLX' TRA (ARL 公司,美国) X 射线衍射仪上进行. 实验条件为: $\text{CuK}\alpha$ 射线, Ni 滤波, 40 kV, 20 mA. 扫描速率为 $0.8(^{\circ})/\text{min}$.

聚合物聚集体的粒径和粒径分布采用纳米粒径分析仪 Nicomp 380 (PSS 公司,美国)进行测定. 温度 25℃, 波长 635 nm, 入射角度 90°. 溶液浓度为 0.01 g/mL, 经 0.45 μm 的 PTFE 滤膜过滤.

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PBMA}_{12}$ (或 PODMA_{12}) $\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 的表征

采用 ATRP 技术首先合成了分子量为 23000 的大分子引发剂 PMMA-Br (聚合度 230), 其 M_w/M_n 为 1.20. 以此为大分子引发剂引发 BMA 或 ODMA 单体聚合, 合成溴末端的 $\text{PMMA-}b\text{-PBMA-Br}$ 和 $\text{PMMA-}b\text{-PODMA-Br}$ 二嵌段聚合物. $\text{PMMA-}b\text{-PBMA}$ 和 $\text{PMMA-}b\text{-PODMA}$ 二嵌段聚合物的 GPC 曲线呈正态分布, 无肩峰, 不拖尾, 并且相应的分子量分布系数 PDI 为 1.23 和 1.21.

利用 $^1\text{H-NMR}$ 确定 $\text{PMMA-}b\text{-PBMA}$ 和 $\text{PMMA-}b\text{-PODMA}$ 二嵌段聚合物的组成. 图 1 为 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PBMA}$ 和 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PODMA}$ 二嵌段

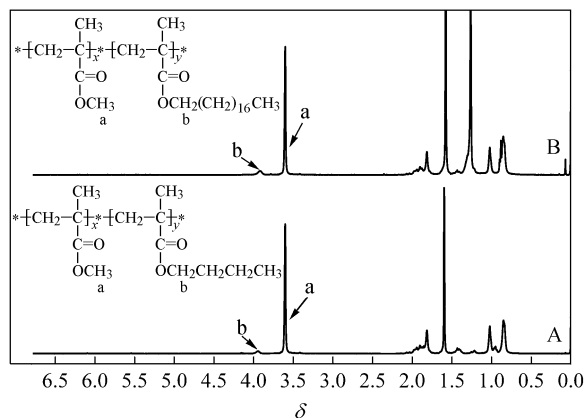


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PBMA}_{12}\text{-Br}$ (A) and $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PODMA}_{12}\text{-Br}$ (B)

聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 其中化学位移在 $\delta = 3.60$ 和 3.90 处的两个峰分别归属于 PMMA 段上 $-\text{OCH}_3$ 和 PBMA 段 $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 或 PODMA 段上 $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 的质子. 甲基丙烯酸酯共聚物中的各单体聚合度可以通过公式 (1) 计算得出^[26].

$$n = \frac{A_{-\text{OCH}_2}/2}{A_{-\text{OCH}_3}/3} \times m \quad (1)$$

其中 m 为聚甲基丙烯酸甲酯大分子引发剂的聚合度; n 为二嵌段共聚物中 BMA 或 ODMA 的聚合度; $A_{-\text{OCH}_2}$ 为甲基丙烯酸烷基酯中 $\text{OCH}_2\text{-R}$ 质子的峰面积, $A_{-\text{OCH}_3}$ 是甲基丙烯酸甲酯中 OCH_3 质子的峰面积. 根据 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 二嵌段共聚物中 PBMA 和 PODMA 的聚合度均为 12.

以 $\text{PMMA}_{230}\text{-Br}$ 为大分子引发剂引发 FMA 单体聚合, 合成了 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 二嵌段聚合物. 以溴末端的 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PBMA}_{12}\text{-Br}$ 和 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PODMA}_{12}\text{-Br}$ 二嵌段聚合物为大分子引发剂引发 FMA 聚合得到了 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PBMA}_{12}$ (或 PODMA_{12}) $\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 三嵌段聚合物. 由于 PFMA 的较差溶性, 共聚物在 GPC 流动相 THF 中容易自包裹, 以致无法准确测定分子量. 同样氟化共聚物在氘代试剂中形成胶束结构, 使 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 中的 $-\text{OCH}_2$ 的氢被屏蔽, 导致 $^1\text{H-NMR}$ 无法准确测定 FMA 在嵌段共聚物中的含量^[27]. 因此, 聚合物中氟单体 (FMA) 含量采用元素分析法测定. 结合 GPC 测定的 PMMA-Br 分子量和 $^1\text{H-NMR}$ 分析的二嵌段组成, 氟化二嵌段和三嵌段聚合物中 PFMA 的聚合度分别通过方程 (2) 和 (3) 计算得到^[13,28].

Table 1 Characteristic data of PMMA-*b*-PFMA and PMMA-*b*-PBMA (or PODMA)-*b*-PFMA

Samples	$M_n \times 10^{-3}$ ^a	M_w/M_n ^b	W_F (%) ^c	FMA (mol%)
PMMA ₂₃₀ - <i>b</i> -PFMA ₁	23.5	1.22	1.37	0.46
PMMA ₂₃₀ - <i>b</i> -PFMA ₄	24.9	1.22	4.66	1.54
PMMA ₂₃₀ - <i>b</i> -PBMA ₁₂ - <i>b</i> -PFMA ₁	25.6	1.20	1.65	0.53
PMMA ₂₃₀ - <i>b</i> -PBMA ₁₂ - <i>b</i> -PFMA ₄	26.7	1.22	4.29	1.55
PMMA ₂₃₀ - <i>b</i> -PODMA ₁₂ - <i>b</i> -PFMA ₁	27.6	1.18	1.40	0.49
PMMA ₂₃₀ - <i>b</i> -PODMA ₁₂ - <i>b</i> -PFMA ₄	29.3	1.21	4.63	1.71

^a Calculated from PMMA_x-*b*-PFMA_y or PMMA_x-*b*-PBMA (or PODMA)_y-*b*-PFMA_z; ^b Obtained by GPC; ^c Obtained by fluorine elemental analysis

$$W_F(\%) = (17 \times 19 \times m) / (M_{n, MMA} + 532 \times m) \tag{2}$$

$$W_F(\%) = (17 \times 19 \times m) / (M_{n, MMA} + M_{n, MA} + 532 \times m) \tag{3}$$

其中, 17 为每个 FMA 单体中氟原子个数, 19 为氟的原子量, 532 为 FMA 的分子量, m 为 PFMA 聚合度, $M_{n, MMA}$ 为 GPC 测定的 PMMA 分子量, $M_{n, MA}$ 为依据公式(1)得到的 PBMA 或 PODMA 的分子量. 结果表明所合成嵌段共聚物 FMA 的单元数大约为 1 或 4 个, 聚合物的结构参数见表 1.

2.2 成膜溶剂对 PMMA₂₃₀-*b*-PBMA₁₂ (或 PODMA₁₂)-*b*-PFMA_n 膜氟化组分表面富集程度的影响

不同溶剂所成嵌段共聚物膜表面氟碳比 F_{1s}/C_{1s} 如图 2 所示. 二嵌段共聚物 PMMA₂₃₀-*b*-PFMA_n 的环己酮与甲苯溶液浇铸膜表面氟碳比 F_{1s}/C_{1s} 基本一致. 对于三嵌段共聚物膜, 由于中间段的存在, 成膜溶剂的影响特别明显. 中间段为 PBMA 时, 环己酮为成膜溶剂所得膜表面氟碳比 (0.75) 高于甲苯为溶剂所得膜 (0.64). 但随着 PFMA 聚合度的增加, 溶剂的影响下降. 对于中间段为 PODMA 的三嵌段聚合物 PMMA₂₃₀-*b*-PODMA₁₂-*b*-PFMA₁, 甲苯溶液浇铸膜表面氟碳比为 0.78, 远高于环己酮溶液浇铸膜的表面氟碳比 (0.50). 当 PFMA 聚合度为 4 时, 溶剂的影响进一步加大, 膜表面氟碳比分别为 0.81 与 0.33.

图 3 为 PMMA₂₃₀-*b*-PBMA₁₂-*b*-PFMA₁ 和 PMMA₂₃₀-*b*-PODMA₁₂-*b*-PFMA₁ 膜表面 C_{1s} 区域的高分辨谱图. C_{1s} 区域从结合能高到低被分成 5 个高斯拟合峰, 依次为 $-\underline{CF}_3$ (294.0 eV), $-\underline{CF}_2-$ (291.5 eV), $-\underline{C}=\underline{O}$ (288.5 eV), $-\underline{C}-\underline{O}-\underline{C}=\underline{O}$ (286.5 eV) 和 $-\underline{CH}_n$ (285.0 eV), 这些峰的位置与文献报道一致^[29-32]. 全氟辛基是一个 CF_3 连接 7 个 CF_2 的直链结构. 这二者比值可以在一定程度上反映全氟烷基的排列方式^[8,11]. 根据图 3 的

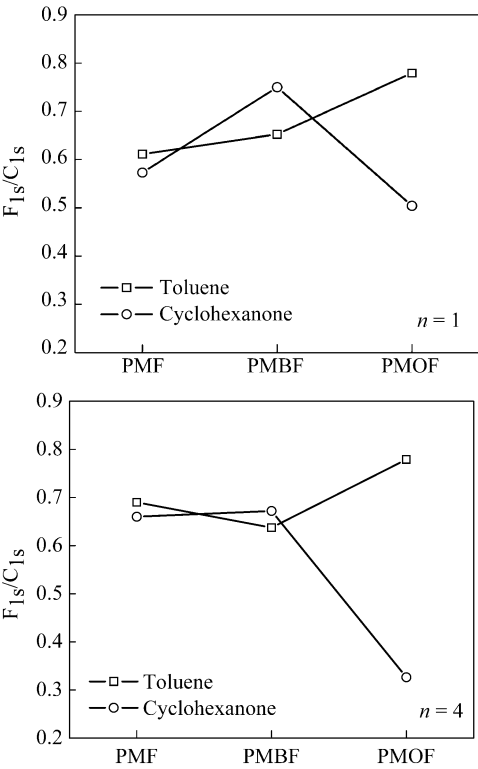


Fig. 2 F_{1s}/C_{1s} ratios of block copolymer films cast by toluene (□) or cyclohexanone (○) solutions n is the numbers of PFMA units. PMF in X axis; PMMA₂₃₀-*b*-PFMA_n; PMBF: PMMA₂₃₀-*b*-PBMA₁₂-*b*-PFMA_n; PMOF: PMMA₂₃₀-*b*-PODMA₁₂-*b*-PFMA_n

结果, 可以得到不同嵌段共聚物膜的 CF_3/CF_2 值 (见图 4). 发现对于 PMMA₂₃₀-*b*-PFMA_n 两种溶剂所得膜的 CF_3/CF_2 比值基本一致, 小于 1/7. 对于 PMMA₂₃₀-*b*-PBMA₁₂-*b*-PFMA_n, 环己酮溶液浇铸膜的 CF_3/CF_2 大于 1/7, 甲苯溶液浇铸膜则小于 1/7. 对于 PMMA₂₃₀-*b*-PODMA₁₂-*b*-PFMA₁ 膜则相反. 全氟辛基 CF_3/CF_2 的理论比值为 1/7, 说明表面被全氟辛基所饱和和占据, 且平躺在表面. 如果 CF_3/CF_2 的比值高于 1/7, 可以认为表面形成了全氟辛基的 $-\underline{CF}_3$ 朝向空气且垂直于表面的排列^[11]. CF_3/CF_2 的比值越高, 全氟辛基在膜表面

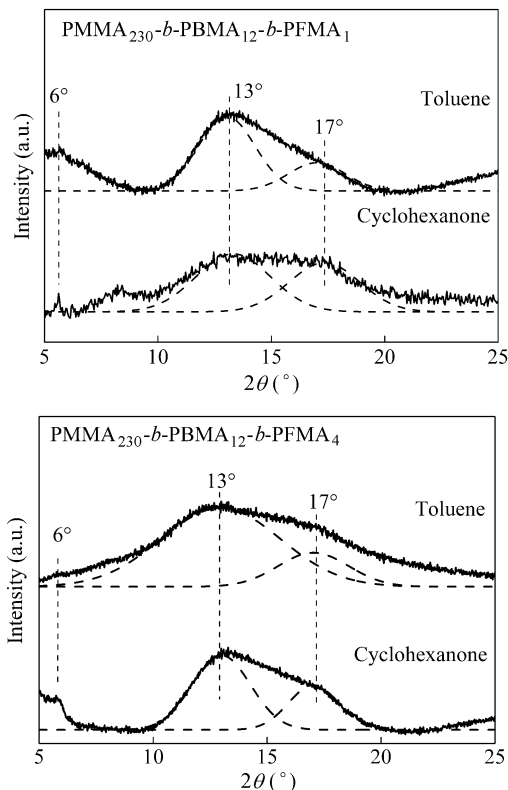


Fig. 6 X-ray diffraction profiles of $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PBMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ films cast from cyclohexanone and toluene solutions

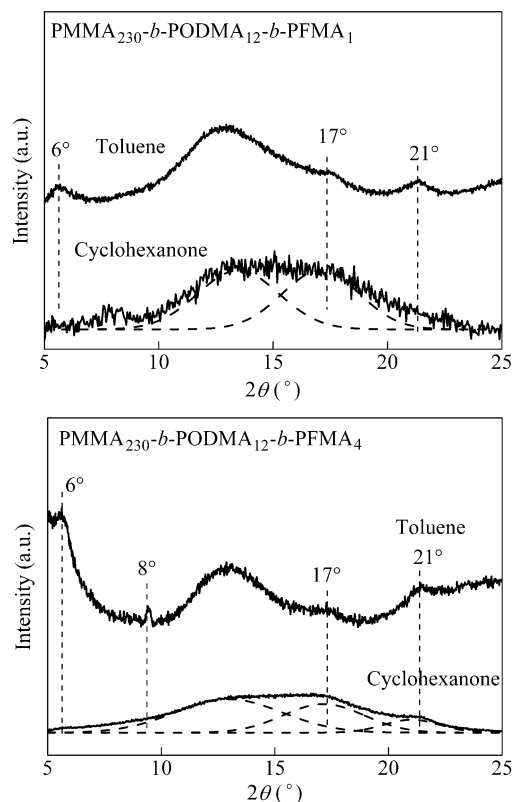


Fig. 7 X-ray diffraction profiles of $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PODMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ films cast from cyclohexanone and toluene solutions

显的衍射峰. 而甲苯溶液浇铸膜 $2\theta = 6^\circ, 8^\circ, 13^\circ, 17^\circ, 21^\circ$ 处有明显的衍射峰.

聚(甲基丙烯酸 2-全氟辛基乙酯)在 $2\theta = 3^\circ, 6^\circ, 17^\circ$ 处有较强的衍射峰, 它们均来自全氟烷基侧链的结晶结构^[13,17,29]. $2\theta = 3^\circ$ 和 6° 衍射峰分别对应于全氟烷基侧链双层和单层的有序结构. $2\theta = 17^\circ$ 的衍射峰对应于全氟烷基侧链六角堆积结构^[29]. 共聚物中 $2\theta = 13^\circ$ 处的衍射峰为无定形的 PMMA^[33]. 此外, PODMA 中侧链长烷基的双层和单层有序结构也在 $2\theta = 3^\circ$ 和 6° 处. $2\theta = 21^\circ$ 处的衍射峰对应于十八烷基六角堆积结构^[34,35].

对于 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PBMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$, 只有 PFMA 段可以形成结晶结构. 而 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PODMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 中 PODMA 和 PFMA 段都能形成结晶结构. 从上面的结果可以看出, $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PBMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 环己酮溶液浇铸膜全氟烷基侧链容易形成有序结构. $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PODMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 甲苯溶液浇铸膜 PFMA 段的全氟烷基侧链和 PODMA 段的侧链长烷基都容易形成有序结构. 结合 XPS 表征结果, 发现聚合物越能形成有序结构, 表面氟化组分的富集程度也越高.

溶剂的挥发速度是影响组分在表面富集的一个重要因素. 挥发速度快, 溶液迅速固化使组分来不及向表面运动就被冻结, 富集程度降低. 从表 2 可以看出, 环己酮与甲苯的沸点分别为 155.7°C 、 110.6°C , 与氟化组分在表面富集的关联度不大. 另外一个重要影响因素是聚合物分子在溶液中的聚集结构^[17,28,36]. 嵌段共聚物在溶液中的聚集态结构随溶剂的性质而改变. 聚甲基丙烯酸(低聚乙二醇)酯-*b*-聚甲基丙烯酸全氟辛基乙酯共聚物 POEGMA-PFOMA 在水中形成胶束, 而氯仿中以自包裹的单分子链(unimer)形式存在. 但在超临界 CO_2 中形成 POEGMA 为核, PFOMA 为壳的反相胶束^[37]. 利用动态光散射 DLS 技术研究了 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PBMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 和 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PODMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 在不同溶液中聚集体的粒径及其分布, 如图 8 所示. 发现 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PBMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 在甲苯中的粒径分布处在 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 间, 明显小于环己酮溶液. 而 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PODMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 在甲苯中粒径分布范围要比在环己酮中大.

通常对于聚合物在溶剂中相容性,可以利用 $\Delta\delta$ 来衡量^[38].

$$\Delta\delta = [(\delta_{d,p} - \delta_{d,s})^2 + (\delta_{p,p} - \delta_{p,s})^2 + (\delta_{h,p} - \delta_{h,s})^2]^{1/2} \quad (4)$$

式中 δ_d 表示色散力对溶度参数的贡献, δ_p 表示偶极力对溶度参数的贡献, δ_h 表示氢键对溶度参数的贡献, 下标 P, S 分别表示聚合物与溶剂. 此值与混合焓成正比关系, 越小越有利于溶解. 三嵌段共聚物中间段与溶剂的 $\Delta\delta$ 计算结果列于表 2. 从数据可知, PBMA 与环己酮的相容性很好, 与甲苯的相容性较差. 而 PODMA 的情况则相反, 其与甲苯的相容性好, 与环己酮的相容性较差. PFMA 不溶于环己酮与甲苯. 根据溶剂与聚合物的溶度

参数及文献报道^[39], 认为溶液中的聚集体是以 PFMA 为核的胶束. 由于 PBMA 段与环己酮的相容性较好. PMMA₂₃₀-b-PBMA₁₂-b-PFMA_n 只能形成以很短 PFMA 段为核的胶束, 粒径分布很宽, 胶束结构稳定性也差. 同样由于 PODMA 与甲苯的相容性好, PMMA₂₃₀-b-PODMA₁₂-b-PFMA_n 不容易在甲苯中形成稳定胶束结构. 而环己酮对 PODMA 段的溶解性很差, PODMA 段可能与 PFMA 一起成为胶束的核, 使胶束比较稳定. PMMA₂₃₀-b-PBMA₁₂-b-PFMA_n 在甲苯中的情况相似. 在不同溶剂中聚合物分子的聚集体结构可能是造成浇铸膜表面结构产生较大差异的主要原因.

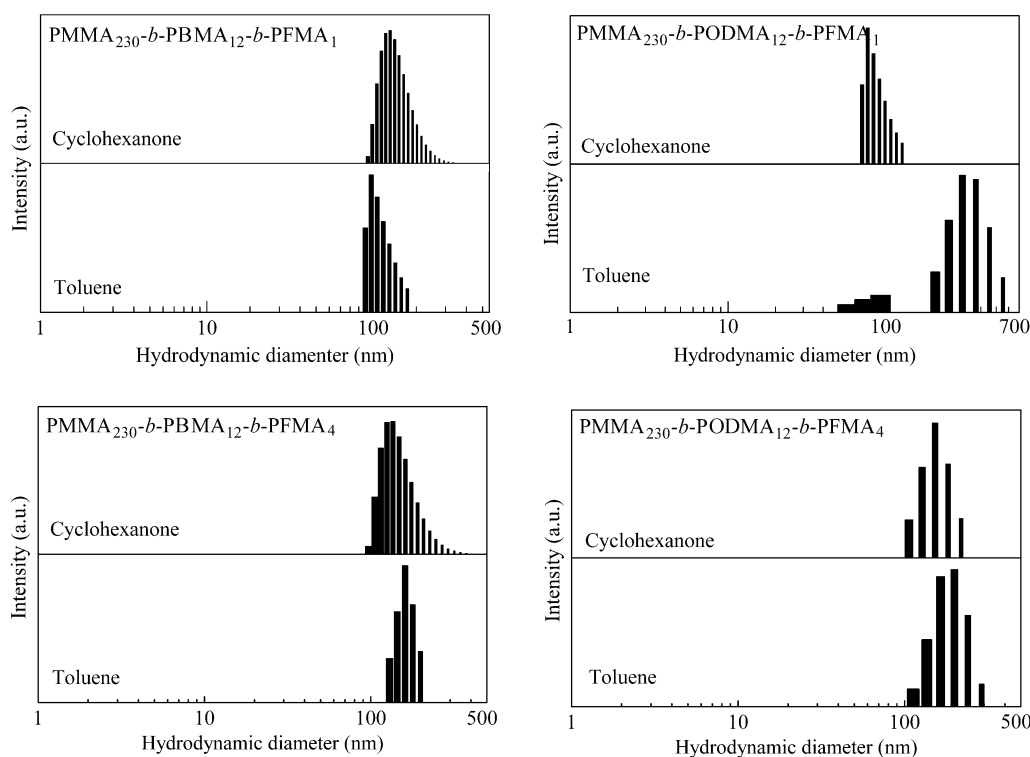


Fig. 8 Distributions of hydrodynamic diameter for PMMA₂₃₀-b-PBMA₁₂-b-PFMA_n and PMMA₂₃₀-b-PODMA₁₂-b-PFMA_n in cyclohexanone or toluene solutions

Table 2 Solvent physical properties and solubility parameter differences of polymer/solvent system

Solvent	Boiling point(°C) ^a	γ (mN/m) ^a	δ (MPa ^{1/2}) ^a	$\Delta\delta$ (MPa ^{1/2}) ^b	
				PBMA-solvent	PODMA-solvent
Toluene	110.6	28.5	18.2	5.85	2.59
Cyclohexanone	155.7	34.5	19.6	3.50	5.00

^aData from Ref. [40]; ^bThe δ_d , δ_p , δ_h values of solvents from Ref. [40]; The δ_d , δ_p , δ_h values of polymers predicated from group contribution according to Van Krevelen^[40] using the following equations. $\delta_d = \sum F_{di}/V$, $\delta_p = (\sum F_{pi}^2)^{1/2}/V$, $\delta_h = (\sum E_{hi}/V)^{1/2}$, $\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$; $\Delta\delta$ calculated according to Eq. (4)

当溶剂为中间段聚合物良溶剂时,三嵌段共聚物形成松散且不稳定的胶束.在溶液固化成膜过程中,能够较快地解胶束,含氟组分容易地离析到表面,自组装形成有序的层状、六角堆积结构.相反,当溶剂为中间段聚合物不良溶剂时,三嵌段共聚物在溶液中形成的胶束比较稳定.在固化成膜过程中不容易解胶束,阻碍含氟组分向表面富集.对于 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PODMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 体系 PODMA 的结晶可能进一步促使分子中的 PFMA 向表面富集.

3 结论

利用 ATRP 技术合成了 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PBMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 和 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PODMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ ($n = 1, 4$) 氟化三嵌段聚合物,分别研究了环己酮、甲苯作为成膜溶剂对三嵌段共聚物表面富集行为的影响.发现 PBMA 为中间段时环己酮为成膜溶剂比

甲苯有利于 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PBMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 含氟组分向表面富集、且作有序紧密排列. PODMA 为中间段时甲苯为成膜溶剂比环己酮有利于 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PODMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 含氟组分向表面富集、且作有序紧密排列.其原因与三嵌段分子结构及其在溶液中聚集结构有关.当溶剂为中间段聚合物良溶剂时,三嵌段共聚物在溶液中形成松散、不稳定胶束.在固化成膜过程中其能够较快地解胶束,含氟组分容易地离析到表面,自组装形成有序的层状、六角堆积结构.相反,当溶剂为中间段聚合物不良溶剂时,三嵌段共聚物在溶液中形成的胶束比较稳定.在固化成膜过程中不容易解胶束,阻碍含氟组分向表面富集.对于 $\text{PMMA}_{230}\text{-}b\text{-PODMA}_{12}\text{-}b\text{-PFMA}_n$ 体系 PODMA 的结晶可能进一步促使分子中含量较少的 PFMA 向表面富集.实验结果表明,合适的氟化聚合物分子结构与成型方式可以大大促进氟化聚合物表面性能的提高.

REFERENCES

- Chen Z, Ward R, Tian Y, Baldelli S, Opdahl A, Shen Y R, Somorjai G A. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 10615 ~ 10620
- Genzer J, Efimenko K. *Science*, 2000, 290: 2130 ~ 2133
- Lüning J, Stöhr J, Song K Y, Hawker C J, Iodice P, Nguyen C V, Yoon D Y. *Macromolecules*, 2001, 34: 1128 ~ 1130
- Valade D, Boyer C, Ameduri B, Boutevin B. *Macromolecules*, 2006, 39: 8639 ~ 8651
- Darras V, Fichet O, Perrot F, Boileau S, Teyssie D. *Polymer*, 2007, 48: 687 ~ 695
- Wang J, Mao G, Ober C K, Kramer E J. *Macromolecules*, 1997, 30: 1906 ~ 1914
- Yokoyama H, Tanaka K, Takahara A, Kajiyama T, Sugiyama K, Hirao A. *Macromolecules*, 2004, 37: 939 ~ 945
- Szynyska A, Appelhaus D, Wang Z K, Simon F, Lehmann F, Stamm M, Grundke K. *Macromolecules*, 2007, 40: 297 ~ 305
- O' Rourke-Muisener P A, Koberstein J T, Kumar S. *Macromolecules*, 2003, 36: 771 ~ 781
- O' Rourke-Muisener P A V, Jalbert C A, Yuan C, Baetzold J, Mason R, Wong D, Kim Y J, Koberstein J T, Gunesin B. *Macromolecules*, 2003, 36: 2956 ~ 2966
- Wang Z G, Appelhaus D, Synyska A, Komber H, Simon F, Grundke K, Voit B. *Macromolecules*, 2008, 41: 8557 ~ 8565
- Yang J P, Ni H G, Wang X F, Zhang W, Wang X P. *Polym Bull*, 2007, 59: 105 ~ 115
- Ni H G, Wang X F, Zhang W, Wang X P, Shen Z Q. *Surf Sci*, 2007, 601: 3632 ~ 3639
- Yang J P, Zhao Q D, Zhou B, Ni H G, Wang X P, Shen Z Q. *Sci China Ser-B Chem*, 2009, 52: 2295 ~ 2306
- Hartmann P, Collet A, Viguier M. *Macromolecules*, 2006, 39: 6975 ~ 6982
- Schmitt R L, Gardella Jr J A, Magill J H, Chin R L. *Polymer*, 1987, 28: 1462 ~ 1466
- Wang X F, Ni H G, Xue D W, Wang X P, Feng R R, Wang H F. *J Collid Interface Sci*, 2008, 321: 373 ~ 383
- Thomas H R, O'Malley J J. *Macromolecules*, 1979, 12: 323 ~ 329
- Zhao Yurong (赵玉荣), Chen Tianyu (陈天宇), Zuo Biao (左彪), Yan Zuohua (严卓华), Wang Xinping (王新平), Shen Zhiqian (沈之荃). *Sci China Ser-B Chem (中国科学 B 辑: 化学)*, 2010, 40(8): 1025 ~ 1034
- Cochran E W, Morse C D, Bates F S. *Macromolecules*, 2003, 36: 782 ~ 792
- Hawker C J, Wooley K L. *Science*, 2005, 309: 1200 ~ 1205
- Fujii S, Cai Y L, Weaver J V M, Armes S P. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 7304 ~ 7305
- He L H, Hinestrosa J P, Pickel J M, Zhang S J, Bucknall D G, Kilbey II S M, Mays J W, Hong K. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, 49, 414 ~ 422
- Shunmugam R, Smith C E, Tew G N. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 2601 ~ 2608
- Kubowicz S, Baussard J F, Lutz J F, Thünemann A F, von Berlepsch H, Laschewsky A. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 5262 ~ 5265

- 26 Soldi R A, Oliveira A R S, Barbosa RV, César-Oliveira M A F. *Euro Polym J*, 2007, 43: 3671 ~ 3678
- 27 Li K, Wu P P, Han Z W. *Polymer*, 2002, 43: 4079 ~ 4086
- 28 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). *Sci China Ser-B Chem(中国科学 B 辑:化学)*, 2008, 38(10): 1 ~ 8
- 29 Takashi N, Yoshimasa U, Masashi M, Katsuhiko N. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 283: 533 ~ 538
- 30 Katano Y, Tomono H, Nakajima T. *Macromolecules*, 1994, 27: 2342 ~ 2344
- 31 Matsumoto K, Kubota M, Matsuoka H, Yamaoka H. *Macromolecules*, 1999, 32: 7122 ~ 7127
- 32 Kassiss C M, Steehler J K, Betts D E, Guan Z, Romack T J, DeSimone J M, Linton R W. *Macromolecules*, 1996, 29: 3247 ~ 3254
- 33 Okouchi M, Yamaji Y, Yamauchi K. *Macromolecules*, 2006, 39: 1156 ~ 1159
- 34 Hempel E, Budde H, Höring S, Beiner M. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352: 5013 ~ 5020
- 35 Fujimori A, Kobayashi S, Masuya R, Masuko T, Ito E, Hara M, Kanai K, Ouchi Y, Seki K, Nakahara H. *Macromol Symp*, 2006, 245-246: 215 ~ 227
- 36 Hei Yanlin(黑延琳), Deng Mao(邓懋), Ye Xiuyun(叶秀云), Ni Huagang(倪华钢), Ye Peng(叶鹏), Wang Xinping(王新平), Shen Zhiquan(沈之荃). *Sci China Ser-B Chem(中国科学 B 辑:化学)*, 2009, 39(12): 1627 ~ 1637
- 37 Hwang H S, Kim H J, Jeong Y T, Gal Y S, Lim K T. *Macromolecules*, 2004, 37: 9821 ~ 9825
- 38 Güner A. *Eur Polym J*, 2004, 40: 1587 ~ 1594
- 39 Urushihara T, Nishino T. *Langmuir*, 2005, 21: 2614 ~ 2618
- 40 Brandrup J, Immergut H E, Grulke A E. *Polymer Handbook*. 4th ed. New York: Wiley, 1999. 675 ~ 694

EFFECT OF SELECTIVE SOLVENTS FOR B BLOCK ON SURFACE SEGREGATION OF FLUORINE-CONTAINING ABC TRIBLOCK COPOLYMERS

NI Huagang, GAO Jie, ZHAO Zeliang, WANG Xinping

(Department of Chemistry, Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of Education Ministry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract Novel ABC triblock copolymers of poly(methyl methacrylate)-*b*-poly(*n*-butyl methacrylate) (or *n*-octadecyl methacrylate)-*b*-poly(2-perfluorooctylethyl methacrylate) (PMMA₂₃₀-*b*-PBMA₁₂ (or PODMA₁₂)-*b*-PFMA_{*n*}) were synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP). The effect of selective solvents on surface structure of the triblock copolymers film was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and dynamic light scattering (DLS). The higher surface enrichment of fluorinated moieties in PMMA₂₃₀-*b*-PBMA₁₂-*b*-PFMA₁ was found as the film was cast by cyclohexanone solution, compared to the film cast by toluene solution. When the length of PFMA units was about 4, the ratio of fluorine to carbon was nearly the same. As for PMMA₂₃₀-*b*-PODMA₁₂-*b*-PFMA_{*n*}, the fluorinated moieties can segregate more easily on the surface as the film was cast with toluene solution, compared to the film cast from cyclohexanone solution. The reason could be attributed to the difference in compatibility between solvent and the middle block in triblock copolymers, which would affect the stability of triblock copolymers micelle in various solutions. When the solvent was the good solubility for the middle block chain, there were unstable and loose packed micellar aggregates in solution. The unstable micelle of the triblock copolymer in solution was in favor of fluorine segregation on the surface during film-formation. During film formation, the perfluoroalkyl side chains can easily segregate to the surface and be packed in a well-ordered manner, resulting in enhanced surface enrichment of fluorine element. The results suggest that copolymer solution properties, may play an important role in structure formation on the solid surface, in addition to for the molecular chain structures of copolymers.

Keywords Fluorinated triblock copolymer, Surface enrichment, Chemical structure of middle block, Selective solvent