

## 一种可溶性低表面自由能聚合物的制备及其表面性质\*

谷国团<sup>1,2</sup> 张治军<sup>2</sup> 党鸿辛<sup>1,2\*\*</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室 兰州 730000)

(<sup>2</sup>河南大学润滑与功能材料重点实验室 开封 475001)

**摘 要** 用全氟辛酸和甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)为原料,合成了具有低表面自由能(14.2 mN/m)的聚合物聚甲基丙烯酸全氟辛酰氧丙基酯(PFPMA),接触角的测定表明聚合物具有较好双疏性(疏水-疏油性),其对水的接触角高达115°,对正十六烷的接触角为75°.

**关键词** 低表面自由能,双疏性(疏水-疏油性),氟聚合物

低表面自由能材料具有许多独特的性能,如高双疏(疏水-疏油)性、不粘性和耐候性等.在航空航天、印刷、运动、服装、传感器以及防污防腐等方面得到了广泛的应用<sup>[1-6]</sup>,此外,由于低表面自由能材料具有较低的摩擦系数,它们可以用作自润滑材料,在一些特殊工况条件下用作润滑剂<sup>[7]</sup>等.

材料的表面自由能取决于材料表面最外层的化学组成,聚合物中引入氟元素可以大大降低材料的表面自由能.根据 Zisman 等的报道,聚合物表面自由能随化学组成的关系为  $\text{CH}_2$  (31 mN/m) >  $\text{CH}_3$  (22 ~ 24 mN/m) >  $\text{CF}_2$  (18 mN/m) >  $\text{CF}_2\text{H}$  (15 mN/m) >  $\text{CF}_3$  (6 ~ 8 mN/m)<sup>[8]</sup>.最外层化学组成为紧密有序排列的  $\text{CF}_3$  的固体表面具有最低的表面自由能.含有全氟烷基的(甲基)丙烯酸酯单体的均聚物或与其它烯类单体的共聚物,具有很低的表面自由能,可以应用于织物表面处理、高双疏性涂料等领域<sup>[9]</sup>.我们利用全氟辛酸和甲基丙烯酸- $\beta$ -羟丙酯(HPMA)为原料,合成了甲基丙烯酸( $\beta$ -全氟辛酰氧基)丙酯(FPMA)单体,并采用自由基聚合的方法制备了具有低表面自由能的聚合物 PFPMA.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

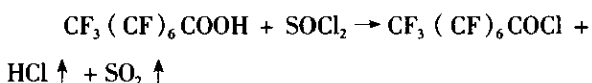
全氟辛酸(FF61),上海三爱富新材料股份有限公司(原上海有机氟材料研究所),一等品,白色鳞片状结晶,熔点  $\geq 37^\circ\text{C}$ ,沸点  $189^\circ\text{C}/0.1\text{ MPa}$ ;

亚硫酰氯,分析纯;甲基丙烯酸- $\beta$ -羟丙酯(HPMA),分析纯,使用前减压蒸馏除去阻聚剂;1,1,1-三氯乙烷,分析纯;四氢呋喃,分析纯.

红外光谱在 AVATAR3600FTIR(C E S P)红外光谱仪上测定;聚合物的热性能分析在 EXSTAR 6000(Seiko Instrument Inc)热分析上测定;用 Jy-82 接触角测定仪测定接触角;用 PHI-5702 型 X 射线光电子能谱仪对聚合物膜的表面化学组成和状态进行表征;在 X'Pert (Philip)X-射线衍射仪上进行 X-射线衍射分析(XRD)表征.

### 1.2 全氟辛酰氯的合成

按参考文献[10]提供的方法合成,反应如下:



### 1.3 甲基丙烯酸- $\beta$ -全氟辛酰氧基-丙酯(FPMA)的合成

室温下将 0.1 mol (13.4 g) HPMA 加入装有电磁搅拌器、冷凝管、恒压滴液漏斗和导气管的 250 mL 三口烧瓶中.搅拌,慢慢滴加 0.1 mol (43.2 g) 全氟辛酰氯,滴加速度由反应产生气泡的速度控制,反应产生的气体由导管导出并用碱液吸收.全氟辛酰氯加完后,反应一定时间,当放出气泡的速度很慢时,加热至  $60^\circ\text{C}$  反应 12 h,至放出气泡速度非常缓慢时停止加热,冷却至室温,加入 100 mL 无水乙醚和 5% 的 NaOH 水溶液.有机层用蒸馏水洗涤两次,加入无水  $\text{CaCl}_2$  干燥过夜.加入适量  $\text{CuCl}$  (阻聚剂),减压蒸馏,收集  $132 \sim 140^\circ\text{C}$  馏分,得到 FPMA 32 g,产率 60%.

\* 2002-01-04 初稿,2002-03-25 修稿;河南省杰出人才创新基金资助项目(基金号 0121001700);\*\* 通讯联系人

产物在 KBr 片上通过液膜法在 AVATAR3600FTIR(CESP)红外光谱仪上测定其红外光谱,谱图中在波数为  $1784\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰可归属于  $\text{CF}_2-\text{COO}-\text{CH}$  结构中的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动;波数  $1727\text{ cm}^{-1}$  的峰归属于  $-\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2$  结构中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动;  $3104\text{ cm}^{-1}$  弱吸收峰为  $\text{CH}_2=\text{C}$  中  $\text{C}-\text{H}$  键的伸缩振动,  $1634\text{ cm}^{-1}$  处的弱吸收为  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动。

#### 1.4 聚甲基丙烯酸( $\beta$ -全氟辛酰氧基)丙酯(PFPMA)的合成

1,1,1-三氯乙烷为溶剂,过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,  $\text{N}_2$  保护下回流反应适当时间,减压蒸馏,除去溶剂,得到无色粘稠状物,真空干燥后得到无色透明的固体。KBr 压片法测定其红外光谱图;分别在 DSC6200 和 TG/DTA6300 热分析仪上考察其热性能。

#### 1.5 聚合物膜的制备

将 PFPMA 溶于四氢呋喃,配成 0.2 wt% 的稀溶液,浸涂法在载玻片上成膜。改变溶液的流出速度可以得到不同厚度的透明聚合物薄膜。

#### 1.6 接触角测定

聚合物薄膜对水和正十六烷的接触角在国产 Jy-82 型接触角测定仪上测定。测定方法为液滴法:将液滴通过注射器针头滴在载玻片上,切线法读出接触角。每个试样分别在 5 个不同的位置测定,取其平均值作为该试片的接触角。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物的制备与表征

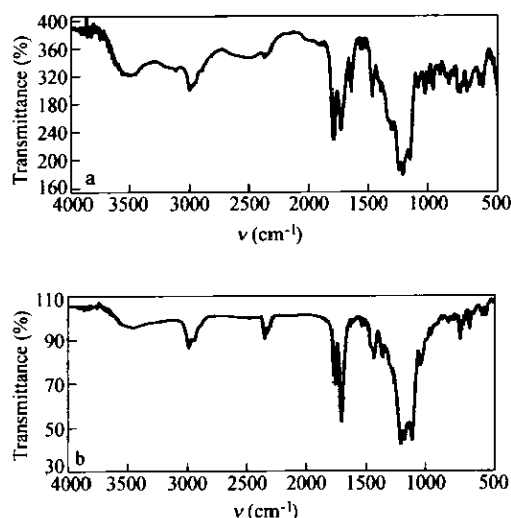


Fig. 1 FTIR Spectra of FPMA(a) and PFPMA(b)

图 1 为聚合前后 FPMA 的红外光谱图。从图中可以聚合前谱图中在波数为  $1784\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰可归属于  $\text{CF}_2-\text{COO}-\text{CH}$  结构中的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动;波数  $1726\text{ cm}^{-1}$  的峰归属  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2$  结构中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动;  $3103\text{ cm}^{-1}$  弱吸收峰为  $\text{CH}_2=\text{C}$  中  $\text{C}-\text{H}$  键的伸缩振动,  $1634\text{ cm}^{-1}$  处的弱吸收为  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动。聚合后谱图中  $\text{C}=\text{C}$  的特征吸收峰即波数  $3104\text{ cm}^{-1}$  和  $1634\text{ cm}^{-1}$  处的弱吸收峰消失。

图 2 为聚合物的 DSC 曲线和 TG/DTA 曲线,从聚合物的 DSC 曲线(a)可以看出,聚合物的玻璃化温度  $T_g$  为  $113.3^\circ\text{C}$ ;从聚合物的 DTA 曲线(b)可以看出,聚合物的玻璃化温度为  $114.4^\circ\text{C}$ ,与 DSC 法测得的  $T_g$  一致;从聚合物的 TG 曲线可以看出 PFPMA 在  $160^\circ\text{C}$  之前没有明显失重,具有较好的耐热性:从  $160^\circ\text{C}$  开始有明显失重现象,并且随着温度的升高,失重加剧,到  $277^\circ\text{C}$  失重率达 98%,表明聚合物已完全分解。

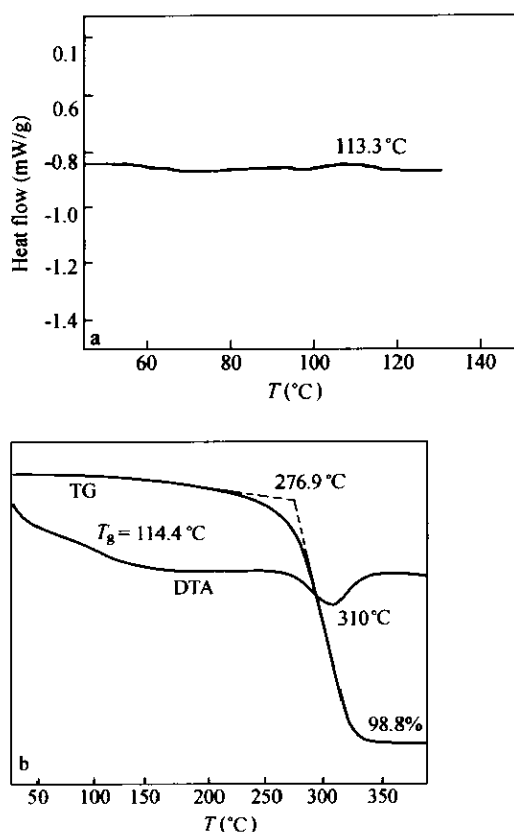


Fig. 2 Thermoanalysis traces of DSC (a) and TG/DTA(b) of PFPMA

### 2.2 接触角和表面自由能的测定

液体对固体表面的润湿是一个常见的界面现

象,研究液体对聚合物表面的润湿行为在许多应用领域都具有非常重要的意义.接触角常被用来判断某种液体对固体表面的润湿程度.一般的,当接触角  $\theta = 0^\circ$  时,表示固体表面完全被液体湿润,液体可在固体表面上自发地铺展开;当接触角  $\theta = 180^\circ$  时,表示固体表面完全不被液体润湿,液体在固体表面上呈圆珠形.通常,把  $\theta = 90^\circ$  作为润湿与否的分界线,  $\theta > 90^\circ$ , 表示润湿不良,  $\theta < 90^\circ$  表示润湿,接触角越小,润湿性越好.下面的 Young 氏方程很好的描述了接触角与界面张力的关系:

$$\gamma_{\text{固/气}} = \gamma_{\text{固/液}} + \gamma_{\text{液/气}} \cos \theta$$

液体的表面张力可以通过实验直接测定.固体的表面自由能(表面张力)不能直接由试验的方法测定,但可以通过测液体在固体表面的接触角来计算固体的表面自由能.Fowkes 理论认为有机化合物固体的表面自由能主要由表面张力的色散分量( $\gamma^d$ )和极性分量( $\gamma^p$ )构成,

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

Owen 和 Wendt 发展了 Fowkes 理论并提出了下面的公式

$$\gamma_{\text{L}}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_{\text{sv}}^d \gamma_{\text{L}}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{\text{sv}}^p \gamma_{\text{L}}^p)^{1/2}$$

如果有两种液体,它们的表面张力及其色散分量和极性分量都是已知的,测出这两种液体在待测固体表面的接触角,根据上面公式即可计算出固体表面张力的色散分量和极性分量,进而计算固体的表面张力即表面自由能.本实验所用的测试液为水和正十六烷,水的表面张力的色散分量和极性分量分别为 22.1 mN/m 和 50.7 mN/m(20℃);正十六烷的表面张力的色散分量和极性分量分别为 26.0 mN/m 和 0.0 mN/m.测出水和正十六烷在 PFPMA 薄膜表面的接触角分别为 118°和 75°.由此可以计算 PFPMA 的表面自由能为 14.2 mN/m,其表面自由能的极性分量和色散分量分别为 1.8 mN/m 和 12.4 mN/m.PFPMA 薄膜表面具有较低的表面自由能和很好的疏水性和疏油性.但同 PFMA[CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub>]类单体聚合物相比,其表面自由能较高,这可能是由于 PFPMA 聚合物中的全氟烷基是通过一个较大的酯键与聚合物主链相连,使全氟烷基在表面排布的密集程度下降.

2.3 PFPMA 薄膜表面基团重排

含氟聚合物的低表面自由能和高双疏性取决于成膜后稳定表面化学组成,具有较低表面自由能

的全氟烷基具有向表面富集的趋势,从而使体系具有最低的表面张力,处于热力学稳定态.图 3 为聚合物表面的对水接触角与热处理的关系曲线.从图中可以看出,聚合物薄膜不经任何热处理即具有较高的接触角.在 120℃(略高于  $T_g$ )温度下热处理 1 h,聚合物就具有最大的接触角,再延长热处理时间接触角没有明显的增大.和不经热处理的聚合物表面相比,接触角略有增大.这表明 PFPMA 在成膜的过程中能够自发形成高疏水性表面.为考察聚合物的疏水性,将涂有聚合物薄膜的载波片浸入蒸馏水,图 4 为接触角随浸泡时间的关系曲线.从图中可以看出,在水中浸泡初期,接触角略有减小,随着浸泡时间的延长,接触角逐渐缓慢减小,40 min 后,接触角接近 90°,再延长浸泡时间,接触角迅速减小.这表明聚合物与水接触一定时间后,表面由疏水性转变为一定的亲水性,这与聚合物分子中较多的具有亲水性的酯基向表面的迁移重排有关.将经过浸水处理的试片在干燥器中放置一段时间后再测水的接触角,恢复到处理前的接触角水平,这表明,同其他含氟聚合物一样,PFPMA 薄膜的疏水性具有自恢复性.

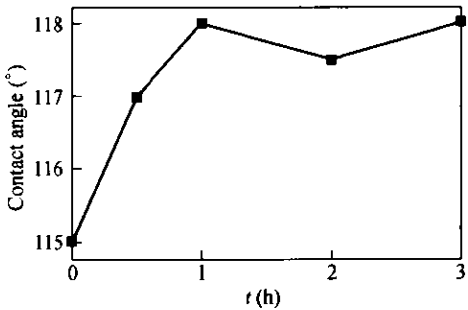


Fig. 3 Curve of contact angle various with the time of thermotreatment

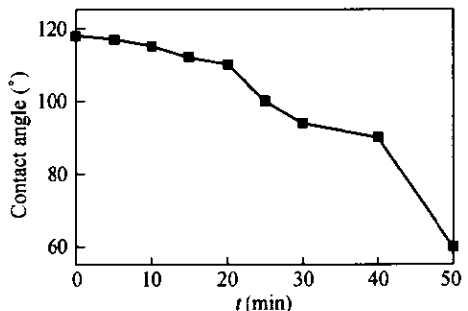


Fig. 4 Curve of contact angle various with the time of water treatment

2.4 PFPMA 薄膜的 XRD 分析

大量的文献报道认为,含有全氟烷基侧链的

化合物能够自发的形成层状结构,这是由于全氟烷基与分子中其它的基团具有不相容性.然而,我们对 PFPMA 进行 XRD 分析,却没有观测到层状结构的衍射图.根据 Katano<sup>[11]</sup> 等对全氟烷基丙烯酸酯类聚合物的 X-射线衍射研究的结果,如表 1 所示.当全氟烷基链的碳原子数小于 8 时,由 XRD

Table 1 Results of XRD analysis of perfluoroalkylacrylate polymers

| Monomer                                                                                                   | Numbers of the fluorided carbon chain | Length of the side chain(nm) | Space between the layers(nm) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                                                     | 1                                     | 0.7                          | n                            |
| CH <sub>2</sub> =CHCOO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> F                   | 4                                     | 1.1                          | n                            |
| CH <sub>2</sub> =CHCOO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F                   | 6                                     | 1.4                          | n                            |
| CH <sub>2</sub> =CHCOO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> F                   | 8                                     | 1.6                          | 3.2                          |
| CH <sub>2</sub> =CHCOO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> F                  | 10                                    | 1.9                          | 3.7                          |
| CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> F  | 4                                     | 1.1                          | n                            |
| CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> F  | 8                                     | 1.6                          | 3.2                          |
| CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> F | 10                                    | 1.9                          | 3.6                          |

n: not observed

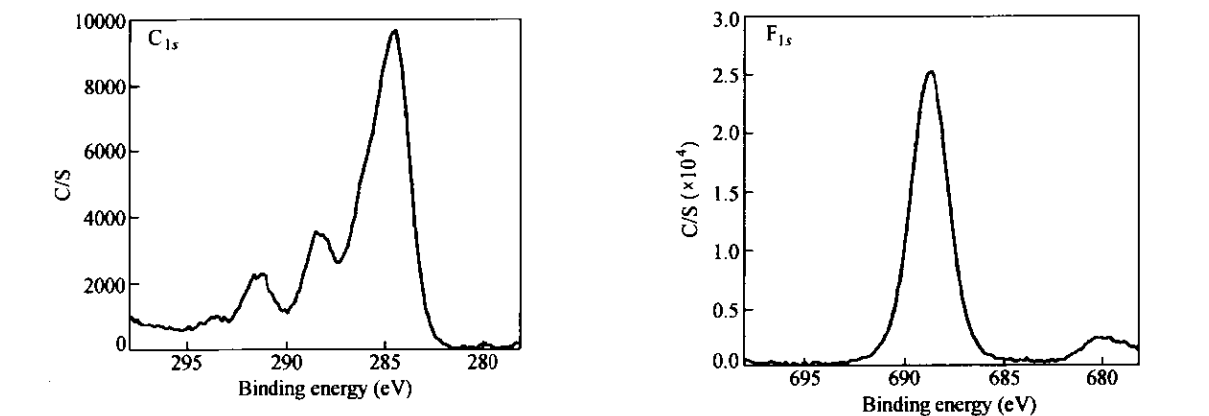


Fig. 5 XPS spectra of C<sub>1s</sub> and F<sub>1s</sub> of PFPMA

难于观测到层状结构的衍射图,当全氟烷基链的碳原子数大于 8,侧链长度在 1.5 nm 以上时,由 XRD 能够很好的观测到聚合物层状结构的衍射图像.这可能就是我们没有观测到 PFPMA 的层状结构衍射图的原因. Katano<sup>[11]</sup> 等就是根据上述 XRD 的研究结果,提出了此类聚合物层状结构示意图.在干燥条件下,聚合物薄膜的表面被一层高疏水性的全氟烷基所覆盖,而在水氛围内即在高度润湿条件下,由于聚合物内部不同极性基团的重排,全氟烷基在表面的分布随时间的延长而变得越来越疏松,结果疏水性降低,其对水的接触角越来越小.根据这个示意图,能够很好的解释我们对 PFPMA 表面疏水性的研究结果.

2.5 聚合物薄膜表面的元素分析

图 5(a)为表面 C<sub>1s</sub> 的 XPS 谱图,图中结合能为 284.6 eV 的 C<sub>1s</sub> 归属于 CH<sub>2</sub>,结合能为 288.4 eV 的 C<sub>1s</sub> 归属于 C=O,结合能为 291.5 eV 的 C<sub>1s</sub> 为

CF<sub>2</sub>,结合能为 293.6 eV 的 C<sub>1s</sub> 为 CF<sub>3</sub> 种的 C.图 5 (b)为 F 元素的 XPS 谱图,图中氟元素在 688.6 eV 和 680.0 eV 处有两种结合能,分别归属于 CF<sub>2</sub> 和 CF<sub>3</sub>.在聚合物的表面探测到 C=O 和非 C—F 的碳元素,可能是由于聚合物分子是通过一个大的侧链将全氟烷基侧链引入到大分子中,使得端基 CF<sub>3</sub> 的排布不够紧密,这与 PFPMA 与其它全氟烷基丙烯酸酯相比具有较大的表面自由能是一致的.

2.6 聚合物薄膜的表面形貌(AFM)

固体表面的性质取决于表面的化学组成和表面形貌,图 6 为玻璃基片和聚合物膜的原子力显微镜(AFM)照片,从图中可以看出,玻璃表面的粗糙度在 3 nm 左右,在玻璃基片上涂上一层 PFPMA 薄膜后,使玻璃表面的粗糙度大大降低(<0.9 nm).这也是 PFPMA 涂层具有高双疏性原因之一.

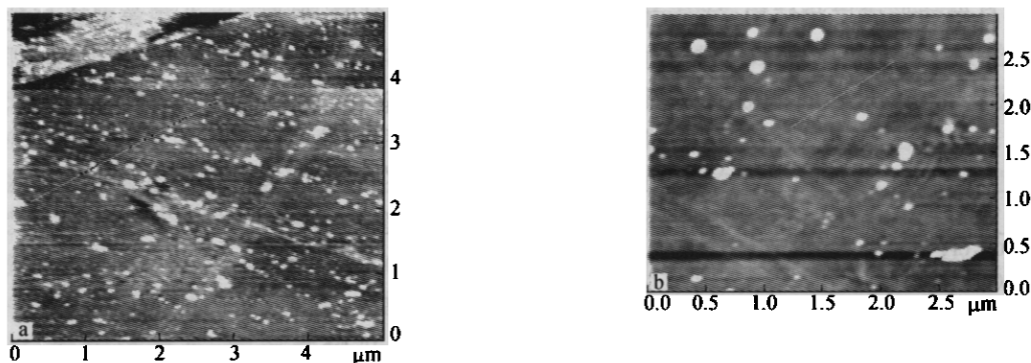


Fig. 6 AFM images of glass surface (a) and PFPMA film surface (b)

综上所述,合成了具有较低表面自由能的聚合物 PFPMA.接触角和 XPS 研究表明,PFPMA 表面主要为低表面能的一 $\text{CF}_3$  所覆盖,具有很好的

高双疏性(疏水-疏油性).AFM 研究表明,聚合物 PFPMA 能够在玻璃表面形成表面光滑的涂层(粗糙度  $< 1 \text{ nm}$ ).

## REFERENCES

- 1 Boutevin B, Pietrasanta Y. Fluorinated Acrylates and Polyacrylates: Derivatives and Applications. Paris: EREC, 1988
- 2 Klinger I, Griffith J R, Rall C J N. Org Coat Appl Polym Sci Proc, 1983, 48: 407
- 3 Bonardi C C. Eur Pat Appl E P, 426530, 1991
- 4 DeMarco C G, Kennedy S J. J Mod Text Mag, 1960, 2: 50
- 5 Matsumoto Y, Yoshida K, Ishida M. Sensors Actuators, 1998, A66: 308
- 6 Tian Jun (田军), Xue Qunji (薛群基). Applied Materials (应用材料学报), 1999, 17: 114
- 7 Li Jisheng (李冀生), Wang Guanling (王关玲), Dang Hongxin (党鸿辛). Tribology (摩擦学学报), 1993, 13(3): 208 ~ 217
- 8 Lau, W Y, Burns C M. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1974, 12: 431
- 9 Anton D. Advanced Materials, 1998, 10 (15): 1197 ~ 1205
- 10 Robert F, Jack V F, Charles S S. JACS, 1953, 75: 87
- 11 Katano Y, Tomono H, Nakajima T. Macromolecules, 1994, 27: 2342 ~ 2344

## SYNTHESIS AND SURFACE PROPERTIES OF A SOLUBLE LOW SURFACE FREE ENERGY POLYMER

GU Guotuan<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhijun<sup>2</sup>, DANG Hongxin<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 73000)

(<sup>2</sup> Key Laboratory of Lubrication and Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001)

**Abstract** A soluble fluoropolymer poly(perfluorooctanoyloxy-propyl methylacrylate) (PFPMA) was prepared using free radical polymerization. The structure and thermo-properties of PFPMA were characterized using FTIR, XRD, XPS, DSC and TG/DTA analyses. The surface properties of PFPMA films were determined by contact angle measurements and the surface free energy was calculated by using the data of contact angles. The results show that the surface free energy of the PFPMA film is as low as  $14.2 \text{ mN/m}$ , and its contact angles are  $115^\circ$  and  $75^\circ$  for water and hexadecane, respectively.

**Key words** Low surface free energy, Water-oil repellency, Fluoropolymers