

原子转移自由基聚合合成甲基丙烯酸丁酯与丙烯酸全氟烷基乙酯 两嵌段共聚物及其性能的研究*

李 颢 郭建华 李欣欣 吴平平 韩哲文**

(华东理工大学高分子科学与工程系 上海 200237)

摘 要 通过原子转移聚合合成了大分子引发剂 PBMA-Br 及系列含氟两嵌段共聚物 P(BMA-*b*-FAEM), 并利用 $^1\text{H-NMR}$ 、F-EA、GPC、FTIR 对其结构进行了表征. 所合成的含氟嵌段共聚物膜具有低临界表面张力. 本文通过接触角的测定研究了含氟两嵌段共聚物的憎水、憎油性能与共聚物的含氟量, 热处理温度, 热处理时间的关系, 结果表明含氟嵌段 PFAEM 具有向空气-聚合物界面富集的倾向, 在共聚物中引入含氟嵌段可以明显提高共聚物的憎水、憎油性. 当含氟嵌段达 7.6 wt% 时, 临界表面张力 ($\gamma_c = 18.7 \text{ mN/m}$) 已与聚四氟乙烯相当 ($\gamma_c = 18.5 \text{ mN/m}$), 显示出明显的低表面能特征.

关键词 原子转移自由基聚合(ATRP), 丙烯酸全氟烷基乙酯, 接触角, 临界表面张力

近些年来, 化学结构确定、模型化的聚合物的表面和溶液性质研究引起了广泛的关注. 研究表明, 许多树枝状聚合物、嵌段共聚物以及超分子可以通过“自组装”形成有序的结构. 如: 在嵌段共聚物中不同组分可以通过相分离形成有序的微观结构. 当嵌段共聚物中引入低表面能含氟结构单元时, 嵌段共聚物将发生表面或界面分离, 在表面形成有序的“刷状”结构. 在选择性溶液中, 共聚物中的含氟嵌段可以通过“自组装”集聚成有规则的微球^[1].

众所周知, 含氟聚合物具有低表面能的特性^[2], 广泛的应用于涂料、表面活性剂、润滑剂等. 聚合物的表面能和表面组成、分子链在表面的排列、堆积以及分子链的末端基团等因素有关^[3]. 目前含氟聚合物的研究热点主要集中在通过对以上因素的控制, 使聚合物具有理想的表面和溶液性能. 在聚合物中引入含氟结构单元的手段日趋多样化, 其中最受关注的是通过“活性”聚合的技术, 得到结构精确控制的含氟共聚物. 通过“活性”聚合可以使得含氟结构单元以嵌段的形式连接于碳氢主链的末端, 从而使含氟结构的效能达到最大化^[4].

Zhang^[5,6]、Haddleton^[7]等利用原子转移自由基聚合方法(ATRP)合成各类含氟聚合物, 如 PSt-PVDF-PSt, P(MMA-*b*-FMA). 本文进一步利用 ATRP 法合成 P(BMA-*b*-FAEM)两嵌段模型聚合

物, 研究含氟结构与嵌段共聚物表面性能之间的关系.

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸正丁酯(BMA), 使用前经 5% NaOH 洗涤, 用 CaCl_2 浸泡, CaH_2 除水, 经过二次减压蒸馏纯化, 低温密封保存.

含氟单体, 其成分为丙烯酸全氟烷基乙酯(FAEM), 其分子式为 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ ($n = 5 \sim 11$, average $n = 8.6$), 商品名称 FLUOWET AC812, Clariant 公司提供. 经 $\text{F}^{19}\text{-NMR}$, 氟元素分析, 丙烯酸全氟烷基乙酯(FAEM)的平均分子量 $M_n = 598$, 平均氟原子个数为 20.2, 平均 $n = 8.6$, 表明含氟单体主要由 $n = 7$ 和 9 的丙烯酸全氟烷基乙酯组成的. 含氟单体加入 5% NaOH 溶液搅拌数小时, 使酚类阻聚剂生成钠盐, 倒出上层碱液, 用去离子水反复洗涤至中性, 再加入无水硫酸钠, 搅拌过夜以脱水. 沉淀除去硫酸钠, 低温密封保存.

溴化亚铜按文献[8]报道的方法精制.

环己酮(cyclohexanone), 经活性炭吸附脱色、 CaH_2 除水、搅拌 24 h 后二次减压蒸馏纯化后备用.

配位体五甲基二乙基三胺(PMDETA) Aldrich

产品,直接使用.

引发剂 α -溴代异丁酸乙酯(2-(*EtB*)-Br,纯度为 99%),Sigma 产品,直接使用.

1.2 测定仪器及条件

¹H-NMR 测定采用 Varian 公司的 Gemini 2000I (500 MHz)核磁共振仪,CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标.GPC 测定采用 Waters 150C 凝胶渗透色谱仪,PS 为标样,THF 为流动相,柱温 25℃,Mark-Houwink 方程参数分别为 PBMA($K = 5.03 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.758$);PS($K = 4.32 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.598$).FT-IR 分析采用 Nicolet Magma-IR 550,KBr 压片,扫描次数为 10 次.氟元素分析法(F-EA)测定采用灼烧法测量氟元素含量.接触角测定采用 JY-82 型接触角测量仪.

2 结果与讨论

2.1 P(BMA-*b*-FAEM)含氟两嵌段共聚物的合成及表征

Xia 和 Matyjaszewski 用多元胺 TMEDA、PMDETA、HMTETA(四甲基乙二胺,五甲基二基三胺,六甲基三乙基四胺)替代联二吡啶为配位剂^[9],实现了丙烯酸酯类单体的活性聚合.多元胺比联二吡啶价廉易得,而且多元胺具有比联二吡啶更低的氧化还原电势,聚合反应速度较快,此外多元胺不存在联二吡啶所具有的大 π 键,从而降低了体系的颜色.本文以 PMDETA 为配位剂,合成系列溴封端的 PBMA-Br 大分子引发剂,然后在 CuBr/PMDETA 的存在下引发丙烯酸全氟烷基乙酯单体的 ATRP 聚合.合成了两嵌段共聚物 P(BMA-*b*-FAEM).共聚物的合成及其组成结果见表 1.

根据实验结果有以下 3 种不同的方法计算嵌

段共聚物中含氟嵌段的聚合度 m :

GPC 法,以 GPC 测得的共聚物分子量($M_{n,COP}$)与均聚物 PBMA 分子量($M_{n,BMA}$)的差值作为含氟嵌段的近似分子量,再除以氟单体的平均分子量($M_n = 598$)即得含氟嵌段的聚合度 m_1 :

$$m_1 = (M_{n,COP} - M_{n,BMA})/598 \tag{1}$$

GPC-元素分析法,通过氟元素质量百分含量与 GPC 测得的共聚物分子量之间的关系求出含氟嵌段的聚合度 m_2 :

$$m_2 = (M_{n,COP} \times F\%)/(20.2 \times 19) \tag{2}$$

元素分析法,把 GPC 测得的 PBMA 均聚物的分子量作为共聚物的第一段的分子量,根据已知单体结构和氟元素质量百分含量列出方程,进而计算出氟段的聚合度 m_3 :

$$F\% = (20.2 \times 19 \times m_3)/(M_{n,BMA} + 598m_3) \tag{3}$$

20.2 为氟单体中平均氟原子个数,19 为氟原子的原子量.

由于 P(BMA-*b*-FAEM)的溶液与 PBMA 均聚物的溶液有较大的差异,在某些条件下含氟共聚物的 GPC 图中将出现一个正峰和一个负峰,负峰随着溶液浓度以及测试温度的改变而变化,降低溶液浓度以及提高 GPC 测试温度,负峰将消失.这是由于 P(BMA-*b*-FAEM)在四氢呋喃中形成以含氟嵌段为核、PBMA 嵌段为壳高密度核的胶束^[10,11],由于 P(BMA-*b*-FAEM)胶束与 GPC 的淋洗柱的作用小,从而使得测得的分子量比实际的分子量偏大^[12].为了更加准确的表征所合成的含氟嵌段共聚物的分子量,本文采用 GPC 测得第一段 BMA 的分子量,用氟元素分析法来表征含氟嵌段的聚合度.即用第三种方法 m_3 .

图 1 分别是 PBMA 与 P(BMA-*b*-FAEM)嵌段

Table 1 Results of block copolymerization of perfluoroalkyl acrylate with bromine endcapped PBMA^a

(PBMA-Br) $M_n (\times 10^{-4})$	P(BMA- <i>b</i> -FAEM) ^b $M_n (\times 10^{-4})$	Conv of FAEM (%)	W_F (%)	BMA ₁ FAEM ₃	M_w/M_n^d
0.69	0.81	95	9.0	BMA ₄₉ FAEM _{1.9}	1.29
1.09	1.20	90	6.3	BMA ₇₇ FAEM _{2.0}	1.44
1.36	1.51	92	6.7	BMA ₉₆ FAEM _{2.7}	1.41
1.36	1.96	75	19.7	BMA ₉₆ FAEM _{10.1}	1.39
1.52	2.33	62	22.5	BMA ₁₀₇ FAEM _{13.7}	1.23

^a $T = 100^\circ\text{C}$, $t = 72\text{ h}$, $[\text{Cu}]:[\text{PMDETA}]:[\text{PBMA-Br}] = 1:2:1$;
^b The molecular weight of copolymer was calculated from BMA₁FAEM₃;
^c W_F represents fluorine weight content obtained from fluorine element analysis;
^d The polydispersity of copolymer measured by GPC, calibrated by polystyrene standards

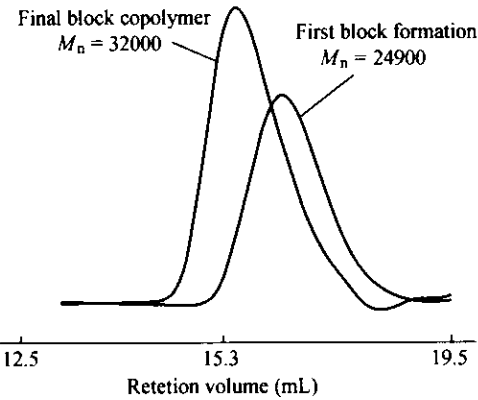


Fig.1 GPC curves of PBMA and P(BMA-*b*-FAEM)

共聚物的 GPC 曲线,嵌段共聚物的 GPC 曲线的流出体积较小,表明其分子量较均聚物大.而且峰型比均聚物更窄,未出现任何肩峰,这表明用 PBMA-Br 大分子引发剂合成出了纯的嵌段共聚物.图 2 为 P(BMA-*b*-FAEM)嵌段共聚物分子量、分子量分布与氟单体转化率之间的关系,结果显示,随着含氟单体转化率的提高,嵌段共聚物的分子量也逐渐增大,且分子量分布越来越窄,表现出原子转移聚合的活性聚合特征.图 3 列出了 PBMA-Br 大分子引发剂(图 3a)和 P(BMA-*b*-FAEM)嵌段共聚物的 IR 谱图(图 3b),在图中两样品在 950 cm⁻¹ 都出现了甲基丙烯酸正丁酯的特征吸收峰,在 P(BMA-*b*-FAEM)嵌段共聚物的 IR 谱中 1200 cm⁻¹ 为—CF₂的特征吸收峰,在 670 cm⁻¹为—CF₂—CF₃的吸收峰,此结果表明确实合成了 P(BMA-*b*-FAEM)嵌段共聚物.图 4 为 P(BMA-*b*-FAEM)的 NMR 谱图及各峰的归属,其中 δ = 4.37 的峰归属于靠近氟烷基的—OCH₂基团,进一步确认了合成的嵌段共聚物为 P(BMA-*b*-FAEM).

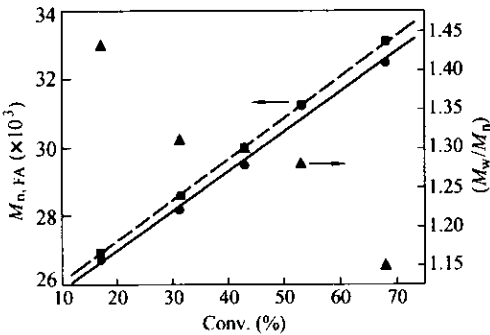


Fig.2 Dependence of $M_{n,th}$, $M_{n,GPC}$ and M_w/M_n of P(BMA-*b*-FAEM) on the conversion of fluorinated monomer
■ $M_{n,th}$; ● $M_{n,GPC}$; ▲ M_w/M_n

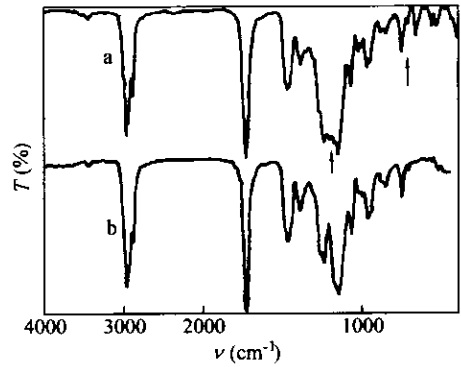


Fig.3 IR spectra of (a) P(BMA-*b*-FAEM) and (b) P(BMA)

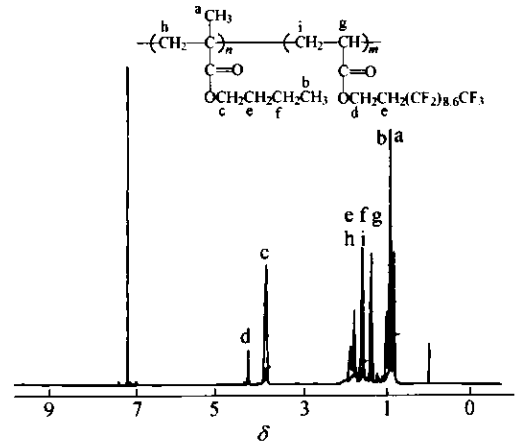


Fig.4 ¹H-NMR spectrum of P(BMA-*b*-FAEM)

2.2 接触角法研究含氟嵌段共聚物的表面性质

2.2.1 含氟嵌段对聚合物憎水、憎油性的影响

含氟聚合物具有较低的表面能,水及烷烃液体均难以在其表面浸润,使含氟聚合物显示出较强的憎水、憎油的特性(如图 5 所示).本文采用大分子引发剂的方法合成了一系列固定 PBMA 段,改变 PFAEM 段的嵌段共聚物,通过水和石蜡油在其表面的接触角的变化,研究氟含量对含氟共聚物表面性能的影响,实验结果见表 2.本文又合成了另一系列具有固定 PFAEM 段,改变 PBMA 段的嵌段共聚物,实验结果见表 3.

接触角与表面张力的关系可以表示为:

$$\cos \theta = 1 + b(\gamma_c - \gamma_l)$$

其中 γ_l 为液气界面的液相表面张力, γ_c 为固液界面的固体表面张力, b 为常数, θ 为液体与固体表面的接触角.在固定液相的情况下,液体表面张力 γ_l 为某一定值,则聚合物的表面张力越小,接触角越大, $\cos \theta$ 越小.当共聚物中引入含氟组分

后,共聚物的表面张力会明显的降低,随着含氟共聚物中氟含量的增加,其表面张力将进一步下降,参比液体在共聚物表面的接触角表现出逐渐增大的趋势.如表 2 所示,PBMA 均聚物对水和石蜡油的接触角均较小,分别为 45.6°和 13.3°.在共聚物中引入少量的含氟组分后,P(BMA-*b*-FAEM)嵌段共聚物对水和石蜡油的接触角急剧增大,BMA₉₆-FAEM_{2.1}中的氟含量只有 5.5 wt%,对水和石蜡油的接触角达到 90°和 71°.显示出良好的憎水、憎油的性能.嵌段共聚物的憎水、憎油性能是由分布在共聚物表面的丙烯酸全氟烷基乙酯结构单元提供

的,所以当共聚物中氟含量达到一定的值,在共聚物表面的丙烯酸全氟烷基乙酯结构单元中的全氟烷基链在聚合物表面铺开,形成特殊的刷状结构,见图 6.将碳氢主链覆盖,再增加氟含量,共聚物的表面性能提高并不明显.表 2 的数据表明当 P(BMA-*b*-FAEM)两嵌段共聚物中氟含量达到 10.6 wt%后,再增加氟含量共聚物的表面性能的变化不大,共聚物表面对水、石蜡油的接触角已接近最大值.结果还表明当氟含量大于 10.6 wt%,含氟共聚物 P(BMA-*b*-FAEM)表面的含氟结构富集已接近最大值.

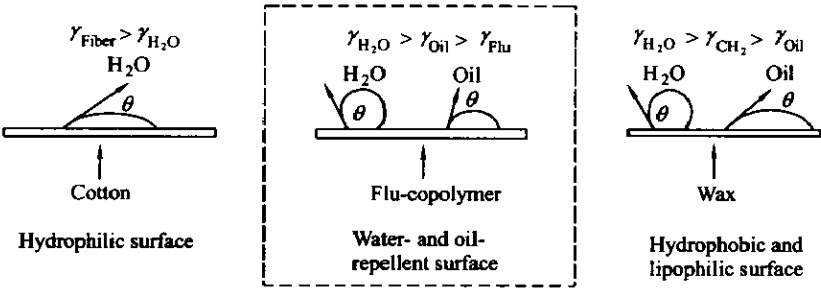


Fig.5 Fluorinated copolymers possess the lowest surface tensions

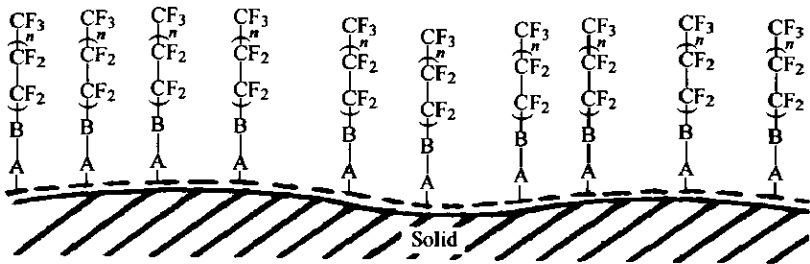


Fig.6 Schematic representation of fluorinated group enriching at air-polymer interface^[13]

Table 2 Samples and contact angles of water and oil*

Samples	w _F (%)	θ _{water} (Degree)	θ _{oil} (Degree)
BMA ₉₆	0	45.6	13.3
BMA ₉₆ FAEM _{2.1}	5.5	90	71
BMA ₉₆ FAEM _{3.1}	7.6	105	76
BMA ₉₆ FAEM _{4.5}	10.6	110	79
BMA ₉₆ FAEM _{8.2}	17.0	112	82
BMA ₉₆ FAEM _{10.1}	19.7	113	83

* Oil represents liquid paraffin.

本文又固定含氟嵌段、改变亲油嵌段 PBMA 长度,研究了这一系列嵌段共聚物与其表面性质的关系.由于 BMA 段也具有憎水性,其憎水性随着 BMA 段的生长变化不大,θ≈90°(见表 3),而共

聚物的憎油性随着亲油链段 PBMA 的增大,逐渐减少.这表明引入的氟嵌段对于共聚物的憎水性有很大的提高,而对憎油性有更显著的提高.

Table 3 Samples and contact angles of water and oil*

Samples	w _F (%)	θ _{water} (Degree)	θ _{oil} (Degree)
BMA ₄₉ FAEM _{1.8}	8.6	90	79
BMA ₇₇ FAEM _{2.0}	6.3	89	75
BMA ₉₆ FAEM _{2.1}	5.5	90	71
BMA ₁₇₆ FAEM _{1.9}	2.8	88	64

* Oil represents liquid paraffin.

2.2.2 热处理对 P(BMA-*b*-FAEM)两嵌段共聚物表面性能的影响 在多组分聚合物的混合体系中存在着表面吸附聚集的现象^[14,15],这种现象的

发生是由于不同聚合物分子之间存在着极性的差异.含氟共聚物中的含氟结构与普通的碳氢链之间存在着强烈的极性差异,所以含氟聚合物显示出强烈的表面聚集的趋势,其相分离的程度取决于向表面扩散的部分与分子主链表面自由能差异的程度.因此末端功能化基团的引入,将明显影响聚合物表面的吸附聚集性能.

含氟聚合物的表面吸附聚集可以用 Gibbs 吸附公式来说明:

$$\gamma = f^s - \sum_i \Gamma_i \mu_i^s$$

式中 γ 是表面张力, Γ_i 是表面吸附聚集过剩量, μ_i^s 是表面化学势, f^s 是单位表面的 Helmholtz 自由能.对于两组分共聚体系在一个恒定的温度下,对 Gibbs 公式进行全微分得到:

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1^s - \Gamma_2 d\mu_2^s$$

下标 1、2 表示体系中的不同组成.对于两组分体系,例如:其中一种组分为丙烯酸酯类聚合物,另一种为丙烯酸全氟烷基乙酯类的聚合物.由 Gibbs 公式可以推导出表面过剩量的表达式^[16]:

$$\Gamma_1 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d\ln c}$$

其中 c 为 1 组分的浓度, R 为气体常数, T 为温度.

因此可以得出,如果组分 1 具有比组分 2 更低的表面张力,那么, $\frac{d\gamma}{d\ln c} < 0$, 则组分 1 在表面的过剩量 Γ_1 将大于零,即组分 1 会在表面聚集.组分 1 在热焔的驱动下向表面运动,这就导致了含氟共聚物中的含氟结构单元将向空气-聚合物界面吸附聚集.对含氟共聚物进行热处理,当处理温度高于聚合物的玻璃化温度时,含氟共聚物分子链开始运动,在热焔的驱动下,含氟结构单元逐渐向界面运动,随着时间延长,含氟结构单元在聚合物表面富集达到最大值.在相同热处理温度下,随着热处理的时间的增加,水或石蜡油在 P(BMA-*b*-FAEM)表面的接触角均呈逐渐上升的趋势,并且都趋向一定值.这一变化趋势反映了含氟结构单元逐步向聚合物表面扩散,表面过剩量逐渐增大(如图 7 所示).在相同的热处理时间里,水及石蜡油在聚合物表面的接触角随热处理温度的升高而升高,这一结果表明,聚合物分子链运动越剧烈,含氟结构单元向表面扩散越快(如图 8 所示).

2.2.3 P(BMA-*b*-FAEM)两嵌段共聚物的表面性质

液体在固体表面的润湿行为可以用 Yong

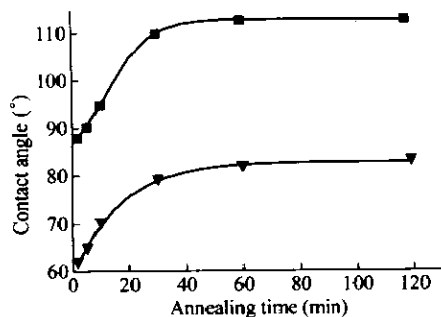


Fig. 7 The effect of annealing time on the contact angles of water and oil *

* Oil represents liquid paraffin.

■ Contact angles of the water; ▼ Contact angles of the oil

Annealing temperature is 120°C, the sample is BMA₉₆FAEM_{10.1}.

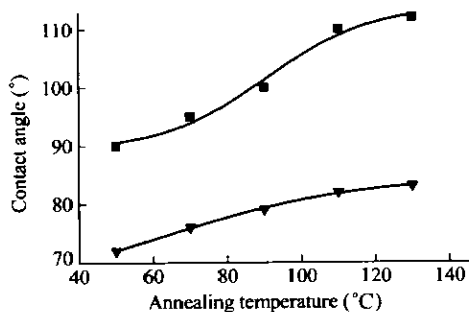


Fig. 8 The effect of temperature on the contact angles of the water and oil *

* Oil represents liquid paraffin.

■ Contact angles of the water; ▼ Contact angles of the oil

Annealing time is 30 min, the sample is BMA₉₆FAEM_{10.1}.

氏方程来描述:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \pi_e$$

γ_{lv} 、 γ_{sv} 、 γ_{sl} 分别为液气、固气、固液之间的表面张力, π_e 为在固体表面液体的平衡蒸气压, θ 为液体在固体表面的接触角.虽然 γ_{lv} 、 θ 容易求得,但是为了更清楚的研究聚合物表面对液体的粘接性,其关键是求得 γ_{sv} 、 γ_{sl} . Zisman 等利用系列烷烃在固体表面的接触角的余弦 $\cos \theta$ 对 γ_{lv} 作图,外推至 $\cos \theta = 1$, 求得临界表面张力 γ_c . 临界表面张力 γ_c 为一经验值,其物理意义为,当液体的表面张力低于 γ_c 时,该液体可以在固体表面自行展开.但是 Zisman 同时也指出 γ_c 并不等于固体表面张力,因为在 $\theta = 0$ 时, γ_{sl} 、 π_e 并不一定等于 0.

Fowkes 等人认为界面之间的吸引力应为表面上不同分子间作用力之和.表面张力可以写成:

$$\gamma_{lv} = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

p 代表极性力成分, d 代表色散力成分. 则上述的 Yong 氏方程经推导可以表达为:

$$1 + \cos\theta = 2\sqrt{\gamma_s^d}\left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_{lv}}\right) + 2\sqrt{\gamma_s^p}\left(\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\gamma_{lv}}\right),$$

人们可以通过两种不同液体在固体表面的接触角, 求出 γ_s^d 、 γ_s^p , 继而求得 $\gamma_{sv} = \gamma_s^d + \gamma_s^p$.

表 4 是含氟两嵌段共聚物系列样品固体表面张力测定的实验结果, 我们选择水和二碘甲烷两种液体, 分别查出二者的 (γ_s^d 、 γ_s^p) 值, 并测定这两种液体在样品固体表面的接触角, 利用上述的 Yong 氏方程计算各样品表面的 γ_s^d 、 γ_s^p 和 γ_{sv} ($\gamma_{sv} = \gamma_s^d + \gamma_s^p$) 值, 列在表 4 中.

Table 4 Surface properties of block copolymers

Sample	W_F (%)	$\theta(H_2O)$ (Degree)	$\theta(C_2H_2I_2)$ (Degree)	γ_c^a (mN/m)	γ^d (mN/m)	γ^p (mN/m)	γ_{sv}^b (mN/m)
BMA ₉₆ FAEM _{2.1}	5.5	90	66	25	22.56	2	24.56
BMA ₉₆ FAEM _{3.1}	7.6	105	84	18.7	14.24	1.73	15.97
BMA ₉₆ FAEM _{4.5}	10.6	106	86	18.3	13.3	1.70	15.00
BMA ₉₆ FAEM _{8.2}	17.0	112	88	15.4	12.96	0.92	13.88
BMA ₉₆ FAEM _{10.1}	19.7	113	88	15.0	13.04	0.83	13.87

^a γ_c represents the critical surface tensions which were obtained according to Zisman plot from the wettability experiment of *n*-alkanes^[11];

^b Total surface free energies and their dispersion and polar components were calculated by Fowkes equation^[17];

^c The γ_c of Sample BMA₉₆FAEM_{2.1} was obtained from the wettability experiment of a series of polar liquid^[18]

表 4 中所列的 P(BMA-*b*-FAEM) 两嵌段共聚物对水的接触角均大于 90°, 当氟含量大于 7.6 wt% 时, 共聚物的临界表面张力均小于 20, 显示出良好的憎水憎油性. 由此可见通过 ATRP 聚合得到的含氟两嵌段共聚物, 具有特殊的表面性能. 由于含氟单元分布于分子链末端, 更加有利于含氟结构单元向表面运动, 从而提高了共聚物表面氟

元素的富集程度. 样品 BMA₉₆FAEM_{3.1} ($\gamma_c = 18.7$) 氟含量虽然只有 7.6 wt%, 但是其憎水憎油性已经达到聚四氟乙烯 ($\gamma_c = 18.5$)^[19] 的水平. 本文实验结果表明通过活性聚合的手段, 合成的分子量和分子结构可控, 分子量分布窄的含氟两嵌段共聚物, 在较低氟含量 7.6 wt% (三个含氟单体链节) 的情况下, 具有明显的表面憎水、憎油性能.

REFERENCES

- Wang J, Mao G, Ober C K. *Macromolecules*, 1997, 30: 1906 ~ 1914
- Iyengar D R, Perutz S M, Dai C A. *Macromolecules*, 1996, 29: 1229 ~ 1234
- Fokes F M. *Ind Eng Chem*, 1964, 56: 40 ~ 52
- Jariwala C P, Mathias L J. *Macromolecules*, 1993, 26: 5129 ~ 5136
- Zhang Z B, Shi Z Q, Ying S K. *Polymer*, 1999, 40: 1341 ~ 1345
- Zhang Z B, Shi Z Q, Ying S K. *Polymer*, 1999, 40: 5439 ~ 5444
- Haddleton D M, Jackson S G. *Polym Prepr*, 1999, 40(2): 968 ~ 969
- Whitesides G M, Sadowski J S. *J Am Chem Soc*, 1974, 96: 2829 ~ 2832
- Xia J H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 7692 ~ 7697
- Shu Y, Ober C K. *Polym Prepr*, 1999, 40(1): 481 ~ 482
- Maarten K, Martin M. *Macromolecules Chemistry & Physics*, 1997, 198: 2163 ~ 2179
- Ying S K, Zhang Z B. *Polym Prepr*, 1999, 40(2): 1051 ~ 1052
- Zhu S G (朱顺根). *Organo-Fluorine Industry* (有机氟工业), 1997, (4): 21 ~ 43
- Bhatia Q S, Pan D H, Koberstein J T. *Macromolecules*, 1988, 21: 2166 ~ 2175
- Rastogi A K, St Pierre L E. *J Colloid Interface Sci*, 1969, 31: 168 ~ 169
- Adamson A W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th Ed. New York: Interscience Publishers, 1960. 73 ~ 81
- Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*. New York: Basel, 1982. 169 ~ 173
- Pan H M (潘慧铭), An Y Z (安英占). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1981, (5): 334 ~ 338
- Kobayashi H, Owen M J. *Macromolecules*, 1990, 23: 4929 ~ 4933

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DIBLOCK COPOLYMER OF BUTYL METHACRYLATE AND PERFLUOROALKYL ACRYLATE

LI Kun, GUO Jianhua, LI Xinxin, WU Pingping, HAN Zhewen

(Department of Polymer Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

Abstract Two series of semifluorinated fluorocarbon diblock copolymer P(BMA-*b*-FAEM) have been synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP), and the ATRP of fluorinated monomer FAEM initiated by bromine-endcapped PBMA was studied in detail. GPC data showed the block copolymer molecular weight increased linearly with fluorinated monomer conversion. And efficient block copolymer formation had been demonstrated by FTIR and ¹H-NMR, which is indicative of good living character. Combining the GPC and fluorine-element analysis, the molecular weight of fluorinated copolymer was calculated more accurately, the experimental results matched the design very much. Measurements on the thin (perfluoroalkyl) ethyl acrylate-containing acrylic polymer films showing low critical surface tensions and low dispersion force contributions to the surface energy indicated the presence of the fluorinated block at the surface. The results showed that the water and oil repellency increased with the fluorine content in the diblock copolymer. After annealing at different temperatures or different time, the water and oil repellent properties of diblock copolymer were increased to approach maximum values. These phenomena prove the propensity of polymer for fluorine enrichment at air-polymer surface. The sample BMA₉₆FAEM_{3.1} ($\gamma_c = 18.7$) with incorporation of 10.6wt% (perfluoroalkyl) ethyl acrylate FAEM has obvious water and oil repellent property. Water and paraffin liquid contact angles for the sample BMA₉₆FAEM_{3.1} were larger than 100 and 75 degrees respectively, it could be estimated that surface tensions of these polymers were comparable to that of PTFE ($\gamma_c = 18.5$). The block copolymer surface showed notable hydrophobic and lipophobic property.

Key words Atom transfer radical polymerization (ATRP), Perfluoroalkyl acrylate, Critical surface tension, Contact angle