

用含氟丙烯酸酯无规共聚物制备超疏水膜*

魏海洋¹ 王 康¹ 栗小理^{1,2} 李欣欣^{1**} 韩哲文¹

(¹华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237) (²上海三爱富新材料股份有限公司 上海 200235)

摘 要 用微乳液聚合法制备了丙烯酸全氟烷基乙酯和甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物,并对其进行了表征.采用溶剂挥发成膜法一步制备了具有超疏水性的该聚合物膜,水滴在该聚合物膜上的静态接触角可达 $151^\circ \sim 160^\circ$,滚动角小于 3° .通过扫描电子显微镜观察发现该聚合物膜表面分布了许多乳突状突起和微孔洞,并具有微米和纳米尺度相结合的复合杂化结构.该类超疏水表面的形成是由适度粗糙的表面和低表面能相互结合引起的.探讨了该类超疏水膜的形成机理.

关键词 超疏水表面, 丙烯酸全氟烷基乙酯, 无规共聚物, 溶剂挥发成膜法

超疏水表面由于其广阔的应用前景和巨大的实用价值,其研究正日益受人关注.将低表面能材料和粗糙表面相结合,是制备超疏水表面的有效途径.目前已报道了多种可以制备超疏水表面的方法,主要手段都是将低表面能的材料覆盖在粗糙表面上,或是进行疏水表面的粗糙化^[1~10].然而目前已报道的方法大多制作成本较高,过程复杂,而且往往需要苛刻的条件或使用特殊的仪器设备,难以大规模方便地制备超疏水表面.

溶剂挥发成膜法是一种可以制备超疏水表面的相对比较简单的方法.目前有多篇成功使用溶剂挥发成膜法制备出超疏水表面的报道,但一般需要具有特定结构的聚合物,如嵌段共聚物^[5],或是多种不同组分聚合物的混合物^[6,7],或需要特殊的环境^[8],或还需经特殊方法修饰^[9],因此这些方法均存在一些不足.采用无规共聚物直接制备超疏水表面目前尚鲜有文献报道.由于无规共聚物的合成十分简单,而且占高分子合成主导地位的自由基聚合在不加特殊控制时通常合成的都是无规共聚物,如果能将无规共聚物用溶剂挥发成膜法直接制备超疏水表面,无疑将大大方便某些超疏水材料的制备.我们用丙烯酸全氟烷基乙酯和甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物采用溶剂挥发成膜法成功制备出了具有超疏水性的聚合物膜,这种方法操作简便,无需苛刻的条件和特殊的实验设备,可重复性好,而且聚合物的合成也比较容易,该方法具有一定优点.

本文采用微乳液聚合法合成了一系列不同配

比的丙烯酸全氟烷基乙酯和甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物,并通过 FTIR、¹H-NMR、GPC 等进行了表征,利用溶剂挥发成膜法分别选择在不同条件下成膜,研究了该含氟丙烯酸酯共聚物膜的组成、结构、形成条件和疏水性能的关系,探讨了该类超疏水性膜的形成机理.

1 实验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA),经 5 wt% NaOH 溶液洗涤,干燥,二次减压蒸馏纯化,低温密封保存.

丙烯酸全氟烷基乙酯(FMA),分子式为 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$,主要是 $n=7$ 和 9 的不同链长的同系混合物,平均 $n=7.9$,平均分子量为 562.含氟单体经 10 wt% NaOH 溶液洗涤, CaH_2 干燥,低温密封保存.

四氢呋喃(THF),在 Na 丝存在下回流,收集馏分.1,1,2-三氟三氯乙烷(F113),干燥,蒸馏,收集 $47 \sim 48^\circ\text{C}$ 的馏分.过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、亚硫酸氢钠(NaHSO_3),重结晶两次提纯.全氟辛酸氨($\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$),用全氟辛酸和氨水按等摩尔比配制.

其余试剂均为分析纯,直接使用.

1.2 实验方法

称取计量的乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS)、全氟辛酸氨配成溶液,分别加入 MMA 单体、FMA 单体,各滴加适量正丁醇,搅拌,超声波振荡至形

* 2007-04-16 收稿,2007-05-10 修稿;** 通讯联系人,E-mail: xinxinli@ecust.edu.cn

成稳定的微乳液,先静置两天观察微乳液的稳定性.稳定的微乳液先取约 1/3 加入四口瓶中,并加入约 1/3 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3\text{-CuSO}_4$ 引发剂溶液,60℃保温搅拌 10 ~ 30 min,然后将剩余单体和引发剂溶液在 1 ~ 1.5 h 内滴完.在 N_2 保护下在恒温 60℃的油浴上反应 4 h.反应结束后将微乳液用大量甲醇破乳,沉淀,过滤,水洗.过滤物再次用丙酮溶解,甲醇沉淀,水洗,反复 3 次,真空干燥得聚合物.

称取聚合物配置成一定浓度的溶液,超声波振荡并加热至完全溶解,滴在经丙酮浸泡过洁净的载玻片上,按预定条件使溶剂挥发成膜.

1.3 测试仪器

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 测定采用 Bruker Avance 500 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂,TMS 或 CF_3COOH 为内(外)标.GPC 测定采用 Waters 1515 凝胶渗透色谱仪,单分散的聚苯乙烯为标样,四氢呋喃为流动相,柱温 30℃.FTIR 测定采用 Nicolet-IR 5700 红外光谱仪,KBr 压片法,扫描次数为 32 次.接触角测定采用 JC2000A 接触角/界面张力测量仪,测量温度 20℃,用蒸馏水或二碘甲烷测定 5 个不同点取平均值.SEM 采用 JEOL JSM-6360LV,加速电压 20 kV,样品经喷金处理.

2 结果与讨论

2.1 共聚物组成和结构

由于微乳液聚合的产物是粒径小、单分散性较好、稳定性高的高分子微乳胶,这对成膜形成粗糙结构有利,因此我们选用微乳液聚合方法来合成预定的聚合物.提纯干燥后的聚合物经 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 分析.FTIR 谱图中 1198 cm^{-1} 为 C—F 的伸缩振动峰,在 657 cm^{-1} 为 C—F 的弯曲振动峰. $^1\text{H-NMR}$ 谱图中未见双键的吸收峰,说明单体均已除尽.由于 FMA 的均聚物只能溶解在含氟溶剂如六氟丙酮中,在常规碳氢溶剂如四氢呋喃、丙酮中是不溶解的,而本文所合成的共聚物可以在丙酮、四氢呋喃中溶解,说明碳氟链是连接在 MMA 链段上的,随 MMA 溶解而被分散在四氢呋喃等溶剂中,上述的 C—F 特征峰是共聚物而非二种均聚物共混的贡献.该共聚物还可溶解在 F113 中,由于 PMMA 不能溶解于 F113 中,因此可推断出该共聚物中不含 MMA 的均聚物.由以上分析可知合成的确实为 PMMA-PFMA 的无规共聚物.

由于含氟无规共聚物的特殊性,其分子量测

定较为困难^[11],往往需要采用间接的方法来测定.我们直接采用 GPC 测定了 MMA:FMA = 5:1 (重量比,下同)的样品的分子量,其 $M_w = 1.575 \times 10^6$, $M_n = 5.589 \times 10^5$, PDI = 2.819 ;GPC 流出曲线只有一个单峰,进一步证明该聚合物为共聚物.

2.2 成膜机理

不同溶剂对共聚物中 MMA 和 FMA 链段的溶解性差异见表 1.

Table 1 Solubility of copolymer segments

	Acetone	THF	DMF	F113
MMA	+	+	+ -	-
FMA	-	-	-	+

+ Soluble ; + - Partially soluble ; - Insoluble

利用 MMA 链段与 FMA 链段的溶解性差异,通过选择适当的溶剂,在不同浓度时可以使该共聚物在溶剂中达到不同的聚集结构.通常聚合物在极稀浓度的溶液中(一般 $c \leq 1 \times 10^{-6}\text{ g/mL}$)呈单分子胶束分散,而在更高浓度的情况下(一般 $c \geq 1 \times 10^{-4}\text{ g/mL}$)可形成多分子胶束,一般聚合物的多分子胶束是由大约 10 ~ 50 个大分子组成,其直径大约在 50 ~ 200 nm 之间^[12,13].

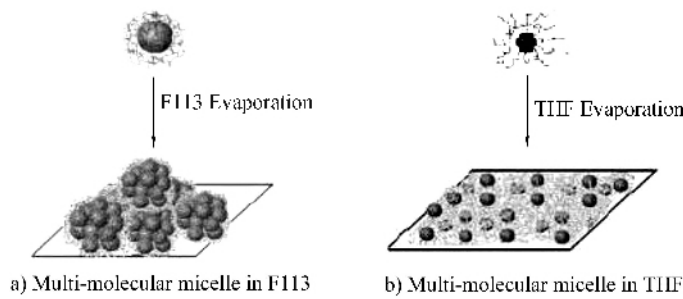
对于我们合成的 MMA-FMA 共聚物,当用 F113 作为溶剂时,共聚物在溶液中 FMA 链段溶解,呈舒展状态,而 MMA 链段不溶解,呈卷曲状态.当溶液浓度在一定范围时,可以形成特殊的“核-壳”结构的微胶束^[11~13].通过控制聚合物溶液的浓度和成膜的条件,在溶剂挥发时,为了减小固体表面的表面能,多分子胶束很容易聚集在一起,同时可形成具有很多突起和微孔的聚集结构,因此可形成微观十分粗糙的聚合物膜.这一过程的原理如示意图 1 所示^[5].

2.3 不同溶剂对膜疏水性的影响

对于这种 MMA-FMA 共聚物,由于两种链段之间存在较大的溶解性差异,不同的溶剂直接影响着该共聚物在溶液中链段的分布和聚集情况,也将直接影响到成膜后膜的表面形貌.

我们采用几种不同的溶剂配成一定浓度的聚合物溶液,在室温下使溶剂自然挥发成膜,所得到的聚合物膜对水的接触角(CA)数据见表 2.

当聚合物溶液浓度在一定范围内时,共聚物在 F113 溶剂中可形成微胶束,微胶束具有特殊的“核-壳”结构,由不溶的 MMA 核和可溶的 FMA 壳组成^[11~13].当 F113 挥发时,这两种链段开始发



Scheme 1 Solvent effect on surface morphologies of PMMA-PFMA random copolymer film

Table 2 The water contact angle (CA) of copolymer films prepared by different solvents*

	Solvent	CA
1	THF	101.7
2	THF-F113	109.6
3	Acetone	110.6
4	Acetone-F113	115.9
5	DMF	104.9
6	DMF-F113	107.5
7	F113	151.6

* MMA:FMA = 5:1, mixed solvent constitution V/V = 1:1, solution concentration = 1×10^{-2} g/mL

生相分离,不溶解的 MMA 链段析出较快,而溶解的 FMA 链段则是随 F113 的挥发而逐渐析出,随着核层 MMA 的析出,壳层 MMA 不断析出、收缩

并包覆在 MMA 外.由于共聚物中 MMA 组分的含量远大于 FMA 组分,微胶束是“核大壳小”的结构,在成膜过程中厚的 MMA 核层之间无法相互贯穿,薄的 FMA 壳层只能卷曲收缩包覆在 MMA 核层外,因此微胶束只能相互聚集,结果可形成微观上非常粗糙的多孔和凸起的杂化表面(见示意图 1a 和图 1). Xie 等采用 PP-PMMA 嵌段共聚物的 DMF 溶液成膜也观察到了这种胶束聚集的结构^[5]. 同时 FMA 中较多的长的氟侧链在随 F113 挥发时会被带到表面上来,使膜的表面能较低.微观上十分粗糙的复合杂化表面和低表面能使得这种聚合物膜对水滴的静态接触角很大($151^{\circ} \sim 160^{\circ}$),滚动角也很小($< 3^{\circ}$).

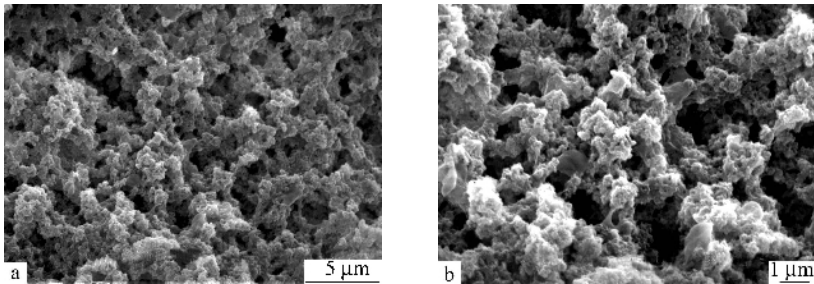


Fig. 1 SEM images of PMMA-PFMA copolymer film prepared by F113 (MMA:FMA = 5:1)

在丙酮、THF、DMF 等溶剂中,FMA 链段完全不能溶解,而 MMA 链段却可以溶解,这与在 F113 溶剂中恰好相反,也能形成类似在 F113 溶液中的“核-壳”结构的微胶束(FMA 为核层,MMA 为壳层,核小壳大的结构).但当这种溶液挥发成膜时,由于 MMA 链段在溶剂挥发过程中可以相互贯穿,而 MMA 链段的含量远大于 FMA 链段的含量,因而此时的微胶束几乎无法相互聚集,而只是厚的壳层——长的 MMA 链段之间相互贯穿,只能形成整体比较光滑的表面(见示意图 1b 和图 2),因此用这些溶剂成的膜对水的接触角并不大.

在 THF-F113、DMF-F113 等混和溶剂中,MMA

和 FMA 链段均能溶解,呈舒展状分布.研究发现无论是改变混和溶剂的组成比(THF:F113 = 10:1 ~ 1:10)或共聚物的组成比(MMA:FMA = 19:1 ~ 2:1),还是改变聚合物溶液的浓度、成膜温度等条件,所得到的聚合物膜的疏水效果均不如用 F113 溶液直接成膜的好.这是因为尽管不同溶剂的挥发速度存在差异,会导致共聚物不同链段的析出速度不同,倾向于使膜的表面比较粗糙.然而由于共聚物的两种链段均能溶解呈舒展状态,在成膜过程中并不存在微胶束的聚集过程,这两种链段之间均可以相互贯穿,只能形成比较光滑的表面.由于所采用的无规共聚物的特殊性,混和溶剂挥

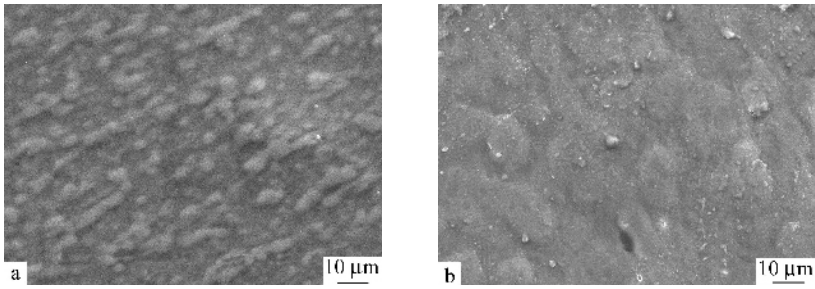


Fig. 2 EM images of PMMA-PFMA copolymer film prepared by acetone and THF (MMA:FMA = 2:1)
a) Acetone ; b) THF

发速度的差异无法准确控制膜表面的凸起和孔洞等微细结构,因而共聚物链段在成膜过程中能否相互贯穿对膜表面的微观形貌控制起着主导作用(见图 3).虽然我们也采用了不同沸点的多种溶剂,如 CH_2Cl_2 -F113, THF-F113, DMF-F113 等,使溶

剂的沸点差异逐渐增大,而成膜对水的接触角却逐渐减小(见表 2),很显然这是由于成膜的表面形貌逐渐变平滑所致.这也可以证明聚合物链段在成膜过程中的运动、相互贯穿确实对成膜表面微观形貌的控制起着主导作用.

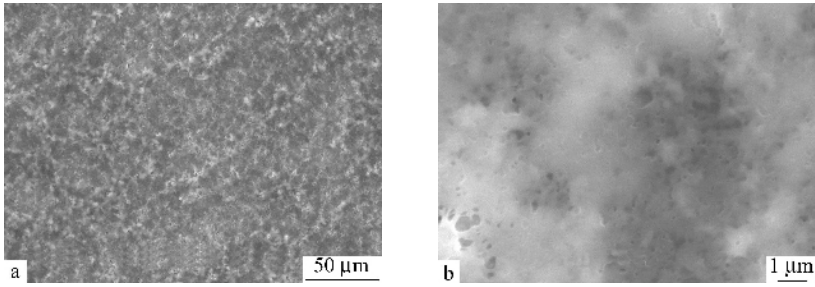


Fig. 3 SEM images of PMMA-PFMA copolymer film prepared by acetone-F113 (MMA:FMA = 2:1)

因此使用混合溶剂所成的膜的表面粗糙程度虽较单一溶剂(非 F113)成的膜有一定提高,但仍无法达到超疏水所需的微米和纳米尺度的粗糙水平,故接触角的增大亦不明显.

2.4 聚合物溶液的浓度对膜疏水性的影响

对于 MMA-FMA 共聚物溶液而言,溶液浓度的大小将影响溶液中微胶束的结构、形态、大小

等,成膜时将影响到胶束的聚集方式和成膜的形态,使得到的膜的形貌也有所差异,这对疏水性也有一定影响.

采用不同浓度的 F113 溶液按相同条件成膜,取样观察的 SEM 照片如下,可以明显看到成膜的形貌差异很大.

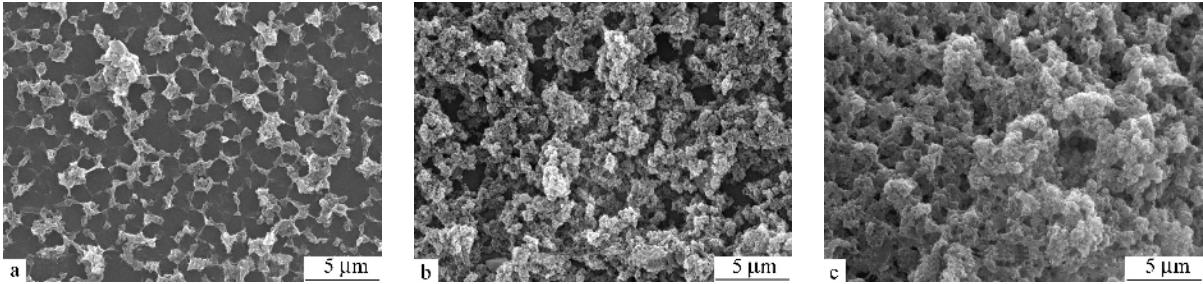


Fig. 4 SEM images of PMMA-PFMA copolymer film prepared by different F113 concentrations (MMA:FMA = 5:1)
a) 1×10^{-3} g/mL ; b) 5×10^{-3} g/mL ; c) 1×10^{-2} g/mL

当聚合物溶液浓度较小时,共聚物在溶液中以单分子胶束分散和少量的胶束的形式存在,成膜时不能形成连续的有效的微米和纳米结构

(见图 4a),且聚合物膜的厚度不足以阻止水滴穿透,水滴很容易渗透聚合物膜,此时的聚合物膜已不具备疏水性.

当聚合物溶液浓度较大时,可形成纳米级的多分子胶束,通过控制好溶液的浓度和成膜条件,在成膜时还可以形成连续有效的微米和纳米尺度的复合的粗糙结构(见图 4b,4c),所得到的聚合物薄膜可达到较好的疏水性能。

当聚合物溶液浓度增大至该共聚物在 F113 中形成饱和溶液,此时的临界浓度为 c_0 (c_0 与共聚物组成,温度等多种因素有关),当溶液已呈饱和时,成膜的疏水效果并不会明显变化.进一步增大聚合物的量,部分聚合物粒子不能溶解而处于悬浮的状态,成膜时这些粒子团聚在一起,所形成的表面虽然具有一定的粗糙度,但是其尺度超出了微米级,对降低聚合物膜表面与水滴的接触面积没有明显的作用,因而疏水性几乎不变。

因此,实际能形成有效的超疏水表面的 F113 溶液的浓度范围约为 $5 \times 10^{-3} \text{ g/mL} \leq c \leq c_0$ 。

2.5 成膜条件对膜疏水性的影响

采用溶剂挥发法成膜时,溶剂的挥发速度影响着不同链段的析出情况和胶束聚集情况,这直接影响着成膜的表面形貌和疏水性.通过控制温度或压力来调节溶剂的挥发速度,是一种相对简单的方法。

当聚合物溶液在较低的温度下挥发成膜时,所得到的膜的疏水性较差.这是由于缓慢成膜时,溶剂的挥发速度较慢,聚合物链段的析出速度相对较慢,胶束的聚集结构很容易受到链段的重新溶解、析出而被破坏,会使得到的聚合物膜相对比较光滑.实验中发现无论是用丙酮、四氢呋喃、F113 或是它们的混合溶剂的聚合物溶液在较低温度下缓慢成膜,所得到的膜的疏水性都相对较差。

在适宜的成膜温度下,链段之间的相分离速度比较适中,溶液中胶束可以发生聚集,析出后可形成大的胶粒状的胶束聚集结构,结果能达到微米/纳米尺度的微观粗糙的杂化突起多孔表面,所得到的膜可达到较好的疏水性能。

而成膜温度较高时,溶剂挥发过快,溶液中的胶束已不存在聚集的过程,只能是较快的沉淀析出.这时得到的共聚物膜只是由链段之间的杂乱堆积组成,已不具有由胶束聚集所形成的微观粗糙结构,膜表面的微观结构已经无法控制,因而所得的膜的疏水性也不好。

通过控制成膜时的压力来调节溶剂的挥发速度,得到的结果也类似.这说明只有在适宜的溶剂

挥发速度下,该无规共聚物溶液中的纳米尺度的多分子胶束发生聚集而形成微观上比较粗糙的表面,得到疏水性较好的膜。

Table 3 The contact angle of the film prepared by different methods *

Means of evaporation	Contact angle	
	Water	Diiodomethane
Unaffected	151.6	126.6
Slowly	139.3	118.1

* MMA : FMA = 5 : 1, F113 solution concentration = $1 \times 10^{-2} \text{ g/mL}$, prepared at 15℃

2.6 多孔突起杂化膜的形成机理探讨

溶剂蒸发法成膜是基于相分离的原理.溶液浇铸后,溶剂即开始蒸发.由于溶剂从浇铸液与空气界面处蒸发速度比溶液内部快得多,所以在界面处溶剂较快耗尽,聚合物浓度增加.并使聚合物从溶液中析出,形成由胶束组成的皮层.皮层形成之后,溶剂蒸发速度变慢,以致下层结构的胶凝速度比皮层慢得多.随着溶剂的不断蒸发,最后残余溶剂的溶解能力不足以使所有组份维持在均相的真溶液状态,开始发生相分离^[14,15].而在成膜过程中,由于膜表面的干扰作用,在垂直于膜和平行于膜的方向上,相分离方式不同,微米级薄膜在平行方向上不发生相分离,而是倾向于形成平行于基体平面的层状结构^[16].在成膜的过程中,微观相结构的组织行为及最终得到样品的相形态取决于溶剂的蒸发速率及两种高分子链段的迁移运动速率.通过控制两者的相对大小,即可以得到多种相形态的共聚物,如均匀的相分离结构,梯度结构及分层结构等^[17]。

由于我们所采用的共聚物为无规共聚物,其分子量较大且分布较宽,导致胶束的大小和结构差异较大;而且 FMA 链段的分布完全没有规律,这使得 FMA 链段的长的氟侧链之间的吸附、聚集程度也不均一,随溶剂挥发时很容易出现相分离程度不同而产生应力,由于高分子膜材料在外应力的作用下,局部的应变有可能导致微孔结构的产生或变形^[18],因此在溶剂挥发产生的应力的诱导作用下,能够形成微孔和突起结构;但是由于共聚物的分子量比较大,分子链太长而运动比较困难,这种高分子量的聚合物能抑制大孔的形成,因此并不会出现过大的孔洞^[18]。而且由于 FMA 链段的分布不规则,会使长的分子链的运动程度也不规则,在胶束析出成核后,受到成核大小的不同和局部成膜速度不均的影响,后面胶束生长、集结过

程也不均一,因此会形成很多不规则的突起.而且 F113 在室温下挥发速度比较快,会使表层聚合物较快地凝聚而产生较大的收缩应力,这些应力来不及通过链段运动加以消除,因此聚合物膜的表面整体上都比较粗糙^[15].

我们认为正是由于无规共聚物的本身特性和选择的成膜条件比较恰当,才能形成这种多孔突起的杂化结构.研究发现当共聚物的组成不同时,膜表面的形貌也会有所差异,其孔洞和突起的大小和分布不同.而且当成膜的环境改变时,如成膜温度比较低时,也无法形成连续的多孔突起的杂化结构.使用 MMA-FMA 嵌段共聚物来成膜时,也

容易形成微孔结构,其疏水性稍差.

因此对于该 MMA-FMA 无规共聚物体系来说,只有当共聚物组成、溶液浓度、成膜条件等都处于比较合适的范围内时,才能形成疏水性比较好的粗糙表面.

综上所述,利用含氟共聚物中含氟链段的特殊溶解性和低表面能,通过选择合适的溶剂使含氟丙烯酸酯无规共聚物在溶液中产生特殊的微胶束结构,控制好聚合物溶液浓度和成膜条件,可以用溶剂挥发成膜法比较简单的直接制备出无规共聚物的超疏水表面.

REFERENCES

1 Feng L, Li Sh H, Li Y Sh, Li H J, Zhang L J, Zhai J, Song Y L, Liu B Q, Jiang L, Zhu D B. *Adv Mater*, 2002, 14 (24) :1857 ~ 1860
2 Sun T L, Wang G J, Liu H, Feng L, Jiang L, Zhu D B. *J Am Chem Soc*, 2003, 125 (49) :14996 ~ 14997
3 Jin M H, Feng X J, Xi J M, Zhai J, Cho K, Feng L, Jiang L. *Macro Rapid Comm*, 2005, 26 (22) :1805 ~ 1809
4 Jin M H, Feng X J, Feng L, Sun T L, Zhai J, Li T J, Jiang L. *Adv Mater*, 2005, 17 (16) :1977 ~ 1981
5 Xie Q D, Fan G Q, Zhao N, Guo X L, Xu J, Dong J Y, Zhang L Y, Zhang Y J, Han C C. *Adv Mater*, 2004, 16 (20) :1830 ~ 1833
6 Xie Q D, Xu J, Feng L, Jiang L, Tang W H, Luo X D, Han C C. *Adv Mater*, 2004, 16 (4) :302 ~ 305
7 Zhang L, Zhou Zh L, Cheng B, DeSimone J M, Samulski E T. *Langmuir*, 2006, 22 (20) :8576 ~ 8580
8 Yao Y H, Dong X, Hong S, Ge H L, Han C C. *Macro Rapid Comm*, 2006, 27 (19) :1627 ~ 1631
9 Song, X Y, Zhai J, Wang Y L, Jiang L. *J Phys Chem B*, 2005, 109 (9) :4048 ~ 4052
10 Zhao N, Weng L H, Zhang X Y, Xie Q D, Zhang X L, Xu J. *Chem Phys Chem*, 2006, 7 (4) :824 ~ 827
11 Krupers M J, Sheiko S S, Moller M. *Polym Bull*, 1998, 40 (2) :211 ~ 217
12 Behadur P, Riess G. *Tenside Surfact Det*, 1991, 28 :73
13 Ji Peijun (嵇培军), Xu Jian (徐坚), Wu Jinshen (吴金声), Ye Meiling (叶美玲), Shi Lianghe (施良和). *China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业)*, 1998, 21 (1) :53
14 Yu Weijia (虞维佳), Li Yaojun (李瑶君), Sun Tong (孙桐). *Polyurethane Industry (聚氨酯工业)*, 1993, (2) :21 ~ 24
15 Li Yaojun (李瑶君), Yu Weijia (虞维佳), Sun Tong (孙桐). *Polyurethane Industry (聚氨酯工业)*, 1993, (3) :26 ~ 27
16 Qiu Wenfeng (邱文丰), Liu Yunqi (刘云圻). *Physics (物理)*, 1998, 27 (3) :189 ~ 190
17 Kong Xiangning (孔祥明), Xie Xuming (谢续明). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (1) :124 ~ 128
18 Chen Guanwen (陈观文), Zeng Yiming (曾一鸣). *Membrane Science and Technology (膜科学与技术)*, 2003, 23 (4) :116 ~ 121

PREPARATION OF SUPER-HYDROPHOBIC FILMS WITH PERFLUOROALKYLETHYL ACRYLATE RANDOM COPOLYMERS

WEI Haiyang¹, WANG Kang¹, SU Xiaoli^{1,2}, LI Xinxin¹, HAN Zhewen¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(² Shanghai 3F New Materials Company Limited, Shanghai 200235)

Abstract Super-hydrophobic surfaces have attracted significant attention recently, and various preparing methods have been reported, such as sol-gel method, plasma etching, phase separation, template-based extrusion and so on. Besides them, the solvent evaporation-phase separation was a relatively simple one, but only polymers with particular structure, such as block copolymers and polymer blends, were successfully applied by this method. Moreover, some complicate post-procedures or rigorous special environments were often essential. Herein we reported a simple way to facile a super-hydrophobic surface of random copolymers just by one-step casting the polymer solution onto a solid surface. The films had many micro- and nano-scale convexities and grooves with multiplex structures distributed on the surface, which appeared like a lotus leaf surface. The micro-scale roughness and low surface energy together endowed the films excellent super-hydrophobic ability even without further modification. The water contact angle was about $155^\circ \sim 160^\circ$, and the sliding angle was less than 3° .

The random copolymers of methacrylate (MMA) and perfluoroalkylethyl acrylate (FMA) were synthesized by micro-emulsion polymerization. The polymerization was carried out with sodium dodecylsulfate- $C_{15}F_{31}COONH_4$ -*n*-butanol as emulsifier, $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ - $CuSO_4$ redox as initiator. The emulsion was poured into excess methanol and washed by water. Then the polymer was purified several times by dissolving in acetone and precipitation by methanol. The copolymers were characterized by ^1H -NMR, FTIR, GPC and fluorine element analysis. Super-hydrophobic films were prepared by a one-step casting process. First, the copolymers were dissolved in F-113 to form homogeneous solutions, and then cast on $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ clean glass plates at pre-set temperatures in windtight environment. When the solvent was evaporated, super-hydrophobic films were formed. It was found that when a good solvent of PMMA was used, such as tetrahydrofuran (THF), acetone, etc., or the mixed solvents of THF-F113, acetone-F113 etc., a smooth surface with water contact angles less than 130° was obtained. A super-hydrophobic film could not gotten at these cases. It was regarded that the movement and interpretation of copolymer segments had dominative effects on the films morphology.

The concentration of the polymer solution had great effect on the morphology of the films prepared. The casting solution concentration should be in an appropriate scale, the best concentration (c) was about $5 \times 10^{-3} \text{ g/mL} \leq c \leq c_0$, where c_0 was the critical concentration of copolymer in F113. What was more, the temperature and pressure should also be proper.

The possible reason of leading to the super-hydrophobic properties of these films was due to the combination of micro- and nano-scale binary roughness and low surface energy. The mechanism of forming these films based on the micelle aggregation model and was further discussed in this paper. These special films with both many convexities and grooves were formed because of the intrinsic properties of the random copolymer and a proper solution concentration as well as the forming conditions.

In conclusion, using F113 as solvent, PFMA-PFMA random copolymers can facile super-hydrophobic surfaces by the solvent evaporation-phase separation method.

Keywords Super-hydrophobic, Perfluoroalkylethyl acrylate, Random copolymer, Solvent evaporation-phase separation