

doi:10.16018/j.cnki.cn32-1650/n.202101001

新型含氟聚合物的制备及其表面润湿性能研究

蔡露¹,王娟娟²,孙仁斌²,吕存¹,康佳良¹

(1. 盐城工学院 纺织服装学院,江苏 盐城 224002;
2. 江苏悦达家纺有限公司,江苏 盐城 224055)

摘要:通过酯化反应制备了一种含有苯环间隔基的含氟丙烯酸酯单体,随后采用自由基聚合合成了新型含氟聚合物 PFBA 和对比样品聚合物 PFA,采用傅里叶红外光谱和氢核磁光谱验证了其化学结构,通过接触角测试研究间隔基对聚合物表面润湿性能的影响。结果显示,PFA 膜的初始接触角为 117.4°,PFBA 膜的初始接触角为 109.9°;随着接触时间的延长,PFA 膜的接触角迅速下降至 60.0°,而 PFBA 膜中的苯环间隔基为氟烷基提供了稳定的分子构象,使其接触角几乎未降低。

关键词:聚合物;短链;氟烷基;间隔基;润湿性

中图分类号:TQ211 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-5322(2021)01-0001-06

含氟聚合物由于其较低的表面能、优异的热稳定性、良好的耐化学性、低可燃性以及特殊的光学和电学性能等^[1-3]获得了极大的关注。因此,它们被广泛应用于功能性涂料、生物医学、航空航天、摩擦电传感器和太阳能电池等领域^[4-7]。已有研究证实,碳氟侧链长度及其结晶性、主链与碳氟侧链间的间隔基共同影响着含氟聚合物的表面性能^[8]。尤其当碳氟侧链中具有 8 个以上碳原子时(C_nF_{2n+1} , $n \geq 8$),含氟聚合物表现出极低的表面自由能。但是含有 8 个以上碳原子的全氟碳链化合物在自然环境中会降解生成具有生物累积性的全氟辛酸或全氟辛烷磺酸化合物(PFOA/PFOS),甚至在北极地区也发现了 PFOA/PFOS 污染物^[9-10]。鉴于长链全氟烷基化合物的危害性,很多国家已经停止使用含长链全氟烷基的产品。因此,以生态型含氟材料替代具有生物累积性的长链全氟烷基材料成为了当前含氟低表面能材料领域的研究热点。本文以 4'-丙烯酰氧基-4-苯甲酸和对羟基苯甲酸十三氟辛酯为反应底物,通过酯化反应制备了一种含有苯基间隔基的含氟丙烯酸酯单体,随后通过自由基聚合反应,合成了一种新型含氟聚合物,研究分析了苯环间隔基对

该含氟聚合物表面润湿性的影响。

1 实验

1.1 主要试剂

1H,1H,2H,2H-全氟辛醇、1H,1H,2H,2H-全氟辛基丙烯酸酯(FA):工业级,阜新恒通氟化学有限公司。N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)、4-二甲基氨基吡啶(DMAP)、4'-羟基-4-苯甲酸、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、对甲苯磺酸:化学纯,国药集团化学试剂有限公司。丙烯酰氯、3,3-二氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷(HCFC-225):化学纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。丙酮、甲苯、氢氧化钠(NaOH)、四氢呋喃(THF)、盐酸(HCl)、对二甲苯:化学纯,强盛功能化学品有限公司。

1.2 2-(全氟己基)乙基-4-[4-(丙烯酰氧基)-苯甲酰氧基]苯甲酸酯的制备

以 4'-丙烯酰氧基-4-苯甲酸和对羟基苯甲酸十三氟辛酯为反应底物,通过酯化反应制备 2-(全氟己基)乙基-4-[4-(丙烯酰氧基)-苯甲酰氧基]苯甲酸酯,具体合成路线如图 1 所示。

收稿日期:2020-12-09
基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51803175)。
作者简介:蔡露(1988—),女,江苏盐城人,讲师,博士,主要研究方向为纺织用特种功能材料的制备及构效关系。

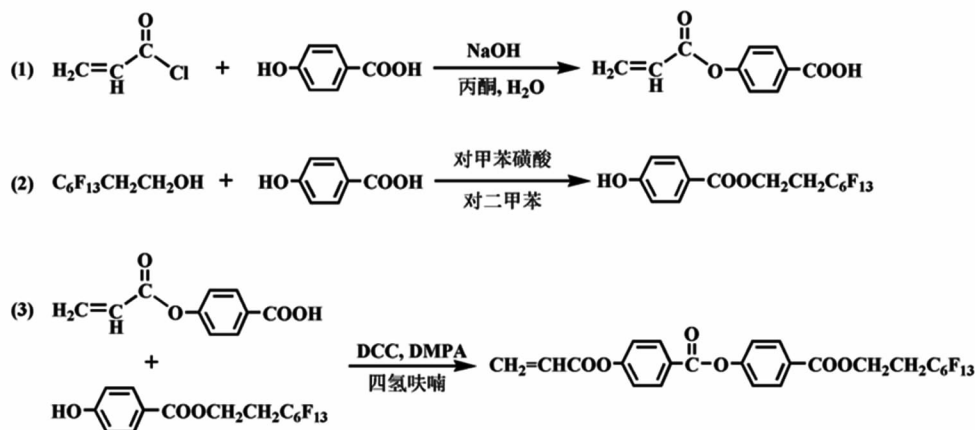


图 1 2-(全氟己基)乙基-4-[4-(丙烯酰氧基)-苯甲酰氧基]苯甲酸酯的合成路线

Fig 1 Synthetic route to 2-(perfluorohexyl)ethyl-4-[4-(acryloyloxy)-benzoyloxy]benzoate

1.2.1 4'-丙烯酰氧基-4-苯甲酸的合成

在 100 mL 三口烧瓶中加入 6.85 g 4'-羟基-4-苯甲酸, 4.00 g NaOH 和 50 mL H_2O , 在室温下搅拌 10 min 至全部溶解; 开启氮气保护, 将 4.53 g 丙烯酰氯溶解于 10 mL 丙酮, 通过恒压滴液漏斗逐滴加入上述反应体系中, 滴完后于室温下继续反应 5 h。反应结束后, 用稀盐酸调节至中性, 减压抽滤并收集固体, 然后用 30 mL 50 °C 去离子水洗涤 3 次, 烘干后得到中间产物 4'-丙烯酰氧基-4-苯甲酸, 产率为 85.3%。

1.2.2 对羟基苯甲酸十三氟辛酯的合成

在 100 mL 三口烧瓶中依次加入 11.01 g 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛醇, 4.15 g 4'-羟基-4-苯甲酸, 0.80 g 对甲苯磺酸和 50 mL 对二甲苯, 氮气保护下回流反应至不再有水生, 随后将反应液冷却至室温, 减压抽滤并收集固体, 用 20 mL 50 °C 去离子水洗涤 3 次, 烘干后得到中间产物对羟基苯甲酸十三氟辛酯, 产率为 60.7%。

1.2.3 2-(全氟己基)乙基-4-[4-(丙烯酰氧基)-苯甲酰氧基]苯甲酸酯的合成

在 100 mL 三口烧瓶中加入 4.80 g 4'-丙烯酰氧基-4-苯甲酸, 12.10 g 对羟基苯甲酸十三氟辛酯, 0.60 g 4-二甲基氨基吡啶和 40 mL 四氢呋喃, 搅拌并升温至 35 °C, 随后将 6.18 g N,N'-二环己基碳二亚胺溶解在 10 mL 四氢呋喃中, 通过恒压滴液漏斗逐滴加入反应体系中, 然后继续反应 5 h。反应结束后将反应液降至室温, 减压抽滤除去副产物二环己脒, 通过减压旋蒸法除去溶剂后得到粗产物, 随后采用柱层析法对粗产物进行提纯, 以二氯甲烷和乙酸乙酯作为洗脱液(体

积比为 3:1), 最终得到固体产物 2-(全氟己基)乙基-4-[4-(丙烯酰氧基)-苯甲酰氧基]苯甲酸酯, 标记为 FBA, 产率为 43.6%。

1.3 聚合反应

在 50 mL 三口烧瓶中加入 6.58 g FBA 单体和 20 mL 甲苯, 开启氮气保护, 升温至 85 °C 后, 滴加 2% (摩尔分数) 的引发剂 AIBN, 继续反应 12 h。反应结束后, 将反应液在乙腈中沉淀析出聚合物 PFBA。同时, 采用同样的聚合方法, 以 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基丙烯酸酯为聚合单体, 制备聚合物 PFA 作为对比样品。具体合成路线如图 2 所示。

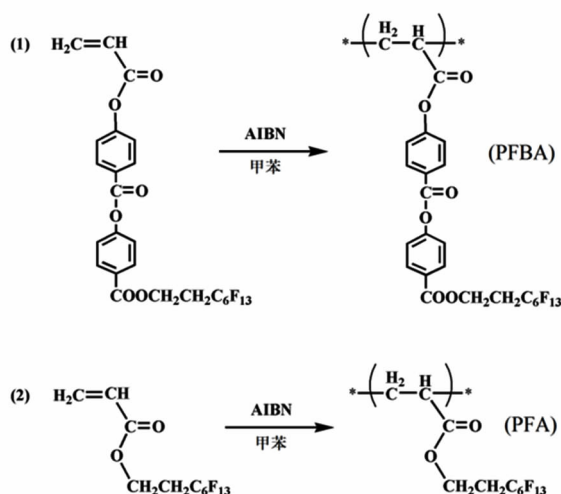


图 2 聚合物 PFBA 和 PFA 的反应路线

Fig 2 Synthetic route to polymers PFBA and PFA

1.4 性能测试及表征

傅里叶红外光谱 (FT-IR): 合成单体及聚合物的化学结构通过 Nicolet 5700 型傅里叶红外光

谱仪进行测试,扫描次数为 32 次。¹H 核磁共振:合成单体的化学位移通过 INOVA-400 型光谱仪进行测试,溶剂为 CDCl₃。接触角测试(CA):聚合物薄膜的表面润湿性在 JC200D3 型接触角测量仪上进行测试,选取蒸馏水作为测试液滴,水滴的体积为 3 μL。

2 结果与讨论

2.1 4'-丙烯酰氧基-4-苯甲酸的结构表征

4'-丙烯酰氧基-4-苯甲酸的傅里叶红外光谱如图 3a 所示。可以看出,4'-丙烯酰氧基-4-苯甲酸单体存在以下红外特征峰:3 440

cm⁻¹,2 674 cm⁻¹和 2 552 cm⁻¹处的吸收峰归属于—OH 的伸缩振动,羧基中 C=O 的伸缩振动峰出现在 1 744 cm⁻¹,而丙烯酰氧基中 C=O 的伸缩振动吸收峰出现在 1 685 cm⁻¹。此外,丙烯酰氧基中 C=C 基团的特征峰出现在 1 635 cm⁻¹处,而 1 605 cm⁻¹处的吸收峰归属于苯环中 C=C 的骨架振动。

4'-丙烯酰氧基-4-苯甲酸的¹H 核磁图谱如图 3b 所示。其中丙烯酰氧基中 H 的化学位移分别出现在 6.07、6.35 和 6.65,苯环上 H 的化学位移出现在高场 8.17。

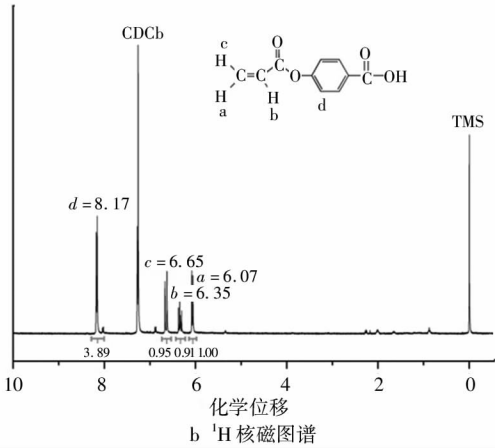
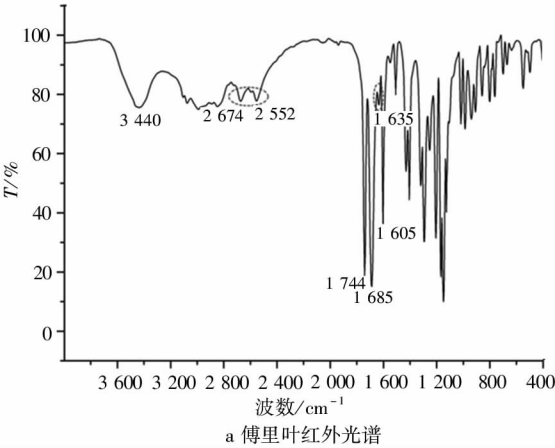


图 3 4'-丙烯酰氧基-4-苯甲酸的红外图谱和¹H 核磁图谱
Fig 3 FT-IR and ¹H NMR spectra of 4'-acryloxy-4-benzoic acid

2.2 对羟基苯甲酸十三氟辛酯的结构表征

对羟基苯甲酸十三氟辛酯的结构表征如图 4 所示。图 4a 为傅里叶红外光谱。其中,3 389 cm⁻¹处的吸收峰归属于—OH 的伸缩振动,C=O

的伸缩振动峰出现在 1 702 cm⁻¹,1 609 cm⁻¹和 1 592 cm⁻¹处的吸收峰归属于苯环中 C=C 的骨架振动。此外,C—F 基团的特征吸收峰出现在 1 277 cm⁻¹和 1 222 cm⁻¹。

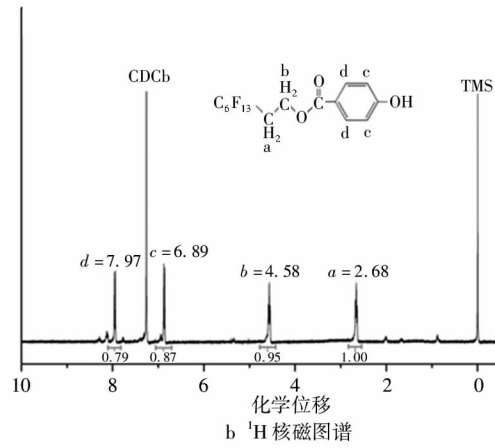
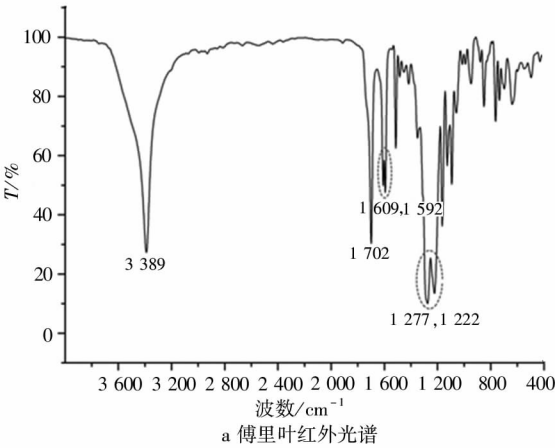


图 4 对羟基苯甲酸十三氟辛酯的红外图谱和¹H 核磁图谱
Fig 4 FT-IR and ¹H NMR spectra of tetrahydroperfluorooctanol p-hydroxybenzoate

图 4b 为对羟基苯甲酸十三氟辛酯的 ^1H 核磁图谱。其中,2.68 和 4.58 分别归属于十三氟辛基上 2 个亚甲基中 H 的化学位移,苯环上 H 的化学位移出现在 6.89 和 7.97。

2.3 2-(全氟己基)乙基-4-[4-(丙烯酰氧基)-苯甲酰氧基]苯甲酸酯的结构表征

2-(全氟己基)乙基-4-[4-(丙烯酰氧基)-苯甲酰氧基]苯甲酸酯(FBA)的红外图谱如图 5a 所示。2 935 cm^{-1} 和 2 857 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于 C—H 的伸缩振动,丙烯酰氧基中 C=O 的特征吸收峰出现在 1 740 cm^{-1} , 1 699

cm^{-1} 处的吸收峰归因于 2 个苯环之间 C=O 的伸缩振动,丙烯酰氧基中 C=C 的特征吸收峰出现在 1 633 cm^{-1} , 而苯环中 C=C 的骨架伸缩振动吸收峰出现在 1 609 cm^{-1} 和 1 592 cm^{-1} 处, 1 273 cm^{-1} , 1 236 cm^{-1} 和 1 212 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C—F 基团。

FBA 单体的 ^1H 核磁图谱如图 5b 所示。其中 2.67 和 4.60 分别归属于十三氟辛基上 2 个亚甲基中 H 的化学位移,丙烯酰氧基中 H 的化学位移分别出现在 6.07、6.36 和 6.66,苯环上 H 的化学位移出现在 6.96、7.31、7.94 和 8.15。

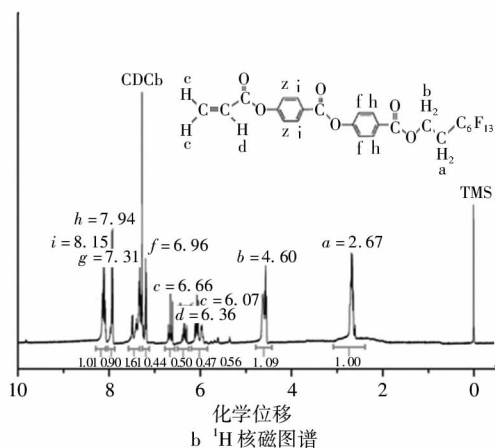
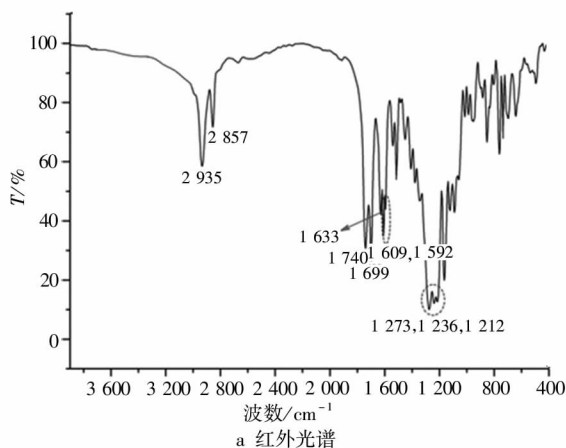


图 5 PBA 的红外图谱和 ^1H 核磁图谱

Fig 5 FT-IR and ^1H NMR spectra of PBA

2.4 聚合物 PFA 和 PFBA 的结构表征

聚合物 PFA 和 PFBA 的红外图谱如图 6 所示。图 6a 中 2 964 cm^{-1} 和 2 931 cm^{-1} 处的特征吸收峰和图 6b 中 2 935 cm^{-1} 和 2 855 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别归属于聚合物 PFA 和 PFBA 中 C—H 的伸缩振动;聚合物 PFA 和 PFBA 中 C=O

的特征吸收峰分别出现在 1 740 cm^{-1} 和 1 727 cm^{-1} ;聚合物 PFA 中 C—F 的伸缩振动峰出现在 1 239 cm^{-1} , 1 197 cm^{-1} 和 1 142 cm^{-1} , 而聚合物 PFBA 中 C—F 的伸缩振动峰出现在 1 260 cm^{-1} 和 1 213 cm^{-1} ;此外与聚合物 PFA 相比,聚合物 PFBA 在 1 605 cm^{-1} 处出现了苯环中 C=C 的骨

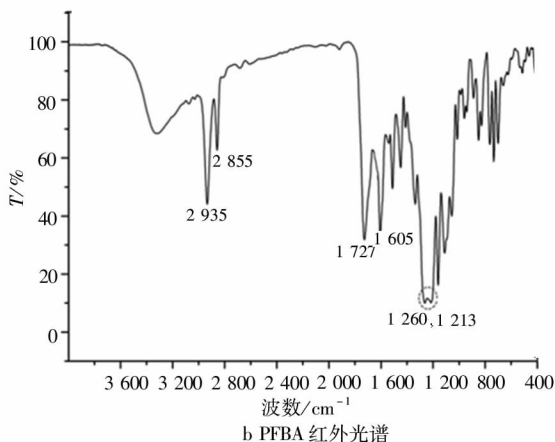
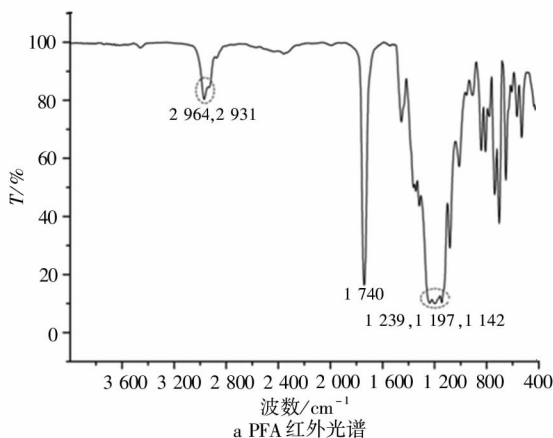


图 6 聚合物 PFA 和 PFBA 的红外图谱

Fig 6 FT-IR spectra of polymers PFA and PFBA

架振动吸收峰;并且图 6a 和图 6b 在 $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 处均没有出现属于丙烯酰氧基中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰,以上特征吸收峰说明已成功合成了聚合物 PFA 和 PFBA。

2.5 聚合物 PFA 和 PFBA 的表面润湿性能

为了研究苯环间隔基对含氟聚合物表面润湿性能的影响,将聚合物 PFA 和 PFBA 分别溶解于溶剂 HCFC-225 中,质量浓度为 1%。随后通过旋转涂膜法将 2 种聚合物溶液在硅片表面涂膜。每隔 1 min 测试一次静态接触角,测试结果如图 7 所示。可以看出 PFA 膜的初始接触角为 117.4° ,而 PFBA 膜的初始接触角只有 109.9° ,这是由于在聚合物 PFBA 中含有较多的 $\text{C}=\text{O}$,增加了聚

合物膜的亲水性;然而,当 2 种聚合物膜与水滴接触 1 min 时,PFA 膜的接触角下降至 106.3° ,但是 PFBA 膜的接触角依然有 109.7° ;并且随着接触时间的延长,PFA 膜的接触角迅速下降至 60.0° ,而 PFBA 膜的接触角几乎保持不变。出现这种现象可能的原因是:苯环间隔基中的 $\pi-\pi$ 共轭体系为 PFBA 聚合物中的氟烷基提供了稳定的分子构象,因此,当 PFBA 膜长时接触极性测试液体时,也不会发生分子结构的坍塌,使 PFBA 膜具有稳定的接触角;相反地,PFA 膜中没有苯环间隔基,当其长时接触极性液体时,氟烷基发生结构坍塌,导致极性基团 $\text{C}=\text{O}$ 暴露到材料表面,因此接触角急剧下降。

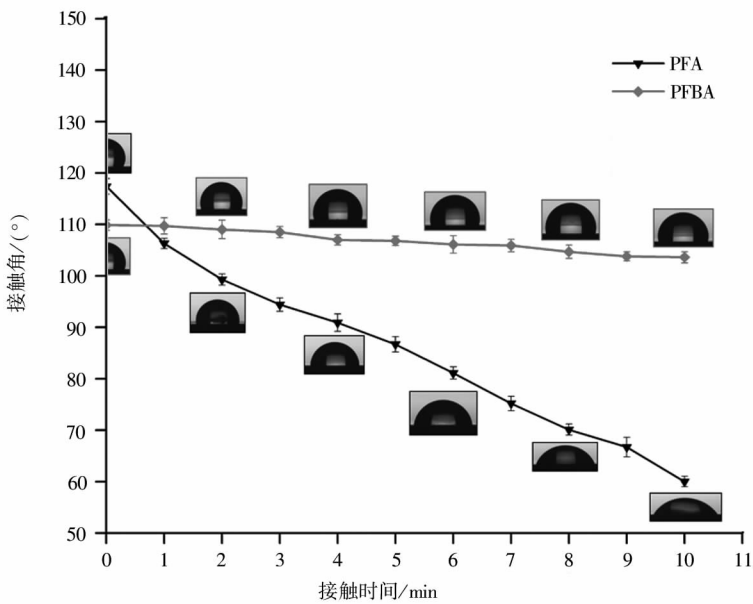


图 7 PFA 膜和 PFBA 膜的接触角
Fig 7 Water contact angles of PFA film and PFBA film

3 结论

以 4'-丙烯酰氧基-4-苯甲酸和对羟基苯甲酸十三氟辛酯为反应底物,通过酯化反应制备了一种含有苯环间隔基的含氟丙烯酸酯单体,随后通过自由基聚合反应,合成了一种新型含氟聚合物 PFBA,同时以 1H,1H,2H,2H-全氟辛基丙烯酸酯为聚合单体,制备聚合物 PFA 作为对比样品,傅里叶红外光谱和氢核磁光谱验证了聚合物

PFA 和 PFBA 的成功合成。接触角测试发现,PFA 膜和 PFBA 膜的初始接触角分别为 117.4° 和 109.9° ;随着接触时间的延长,PFA 膜的接触角迅速下降至 60.0° ,而 PFBA 膜的接触角几乎保持不变,这是由于苯环间隔基中的 $\pi-\pi$ 共轭体系为 PFBA 膜中的氟烷基提供了稳定的分子构象,因此当 PFBA 膜长时接触极性测试液体时,也不会发生分子结构的坍塌,使得 PFBA 膜具有较为稳定的接触角。

参考文献:

- [1] 王永生,马春彦,武元鹏,等. 端乙烯基含硼硅油的合成及性能表征[J]. 有机硅材料,2020,34(2):17-21,33.
- [2] PEI M L, HUO L X, ZHAO X M, et al. Facile construction of stable hydrophobic surface via covalent self-assembly of silane-terminated fluorinated polymer[J]. Applied Surface Science,2020,507:145138.
- [3] XIE Y K, LIU W Q, LIANG L Y, et al. Enhancement of anticorrosion property and hydrophobicity of modified epoxy coatings with fluorinated polyacrylate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 579: 123659.
- [4] 宋立春,贾奕斐,陈秀杰,等. 含氢氟硅油对加成型氟硅橡胶性能的影响[J]. 有机硅材料,2019,33(1):27-30.
- [5] ZHANG L, WANG M Z, KONG F, et al. Synthesis of novel nanosized fluorinated carbon fiber with high NIR absorption and its application in cancer chemo-photothermal therapy[J]. Materials Letters, 2019, 244:39-42.
- [6] XIAO Y P, ZHANG J, LIU Y H, et al. Fluorinated polymer emulsion systems:Construction and application in delivering genes and proteins[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2020, 207:112799.
- [7] 李海楠,赵欣,刘琨. 亚麻织物用新型氟硅油的合成及表征[J]. 上海纺织科技,2019,47(1):18-20.
- [8] ZHANG Q H, WANG Q Y, JIANG J X, et al. Microphase structure, crystallization behavior, and wettability properties of novel fluorinated copolymers poly(perfluoroalkyl acrylate-co-stearyl acrylate) containing short perfluorohexyl chains[J]. Langmuir, 2015,31(16):4752-4760.
- [9] CHU S G, LETCHER R J. Side-chain fluorinated polymer surfactants in aquatic sediment and biosolid-augmented agricultural soil from the Great Lakes basin of North America[J]. Science of the Total Environment, 2017,607/608:262-270.
- [10] KIM H Y, SEOK H W, KWON H O, et al. A national discharge load of perfluoroalkyl acids derived from industrial wastewater treatment plants in Korea[J]. Science of the Total Environment, 2016,563/564:530-537.

Study on Preparation and Surface Wettability of Novel Fluoropolymers

CAI Lu¹, WANG Juanjuan², SUN Renbin², LÜ Cun¹, KANG Jialiang¹

(1. College of Textiles and Clothing, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224002, China;
2. Jiangsu Yueda Home Textile Co., Ltd., Yancheng Jiangsu 224055, China)

Abstract: A fluorinated acrylate monomer with phenyl spacers was prepared by esterification, then a novel fluorinated polymer PFBA and a contrast sample PFA were synthesized by free radical polymerization. The chemical structures were verified by Fourier infrared spectroscopy and nuclear magnetic spectroscopy, and the water contact angle measurement was adopted to investigate the effect of spacer on their surface wettability. Results showed that the initial water contact angle of PFA film was 117.4°, and it was 109.9° for the PFBA film. However, the water contact angle of PFA film quickly dropped to 60.0° with the extension of contact time. Conversely, the phenyl spacer in PFBA film provided a stable molecular conformation for the fluoroalkyl groups, resulting stable water contact angles.

Keywords: polymers; short-chain; fluoroalkyl; spacer; wettability

(责任编辑:熊璐璐)