

氟化嵌段共聚物组成、溶液性质与其固化后的表面结构

倪华钢^{①②}, 薛东武^②, 王晓芳^②, 张伟^②, 王新平^{②*}, 沈之荃^{①†}

① 浙江大学高分子科学研究所, 教育部高分子合成与功能构造重点实验室, 杭州 310027;

② 浙江理工大学化学系, 教育部先进纺织材料与制备技术重点实验室, 杭州 310018

* 联系人, E-mail: wxinping@yahoo.com, †zhiquan_shen@163.com

收稿日期: 2008-05-10; 接受日期: 2008-06-30

国家自然科学基金(批准号: 20704038, 50573069)、长江学者和创新团队发展计划(IRT0654)资助项目

摘要 采用 ATRP 技术合成了不同含氟段长度的聚甲基丙烯酸甲酯-b-聚(甲基丙烯酸-2-全氟辛基乙酯)(PMMA₁₄₄-b-PFMA_n)嵌段共聚物. 利用接触角、XPS、SFG、表面张力、DLS 等技术研究了不同含氟段长度 PMMA₁₄₄-b-PFMA_n 溶液气/液界面性质、聚合物分子在溶液中的聚集行为与其固化后表面结构与性能. 发现含少数几个氟化结构单元的嵌段共聚物就呈现出优异的疏水疏油性. 含氟段的增加其表面性能反而下降. 对其表面结构进行研究发现, 含氟量的增加, 使含氟组分在表面富集程度的增加有限, F/C 比则随深度的增加而增加. 同时全氟烷基在表面的排列有序性下降. 当氟化结构单元的长度为 10 时, 共聚物的表面层反而出现了 PMMA 的链段. 原因主要是由于含氟段的长度影响嵌段共聚物分子在溶液中的聚集结构和气/液界面结构, 从而影响固化过程中其表面结构的形成. 结果表明, 高含氟量的聚合物不一定具有优异的表面性能, 合适的溶液性质对含氟聚合物表面结构的形成具有重要的影响.

关键词

氟化嵌段共聚物
表面结构
溶液性质
气-液界面

氟化聚合物表面优异性能来自于含氟组分在表面的富集, 以及它们在表面形成的结构. 研究表明全氟烷基在表面的取向、排列的有序性等决定着材料的表面自由能及表面性质的稳定性^[1,2]. 含氟化学组分在普通溶剂中溶解性很差^[3], 通常被包裹在溶解度大的链段中, 并以自包裹的单分子链、胶束或其他聚集体等形式分散在溶液中. 在聚合物溶液的固化过程中, 随着溶剂的蒸发, 高分子链通过自组装, 在表面形成各种有序结构. 设计合适的链段结构, 有利于优化含氟共聚物表面结构.

研究发现只有几个甲基丙烯酸-2-全氟辛基乙酯(FMA)结构单元在聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的末端, 其表面的疏水疏油性与 FMA 的均聚物一致. 这种聚合物具有 push-me/pull-you 结构, 在溶液固化过程中能促进全氟烷基在表面离析、自组装^[4,5]. 嵌段共聚物中含氟段长度的增加, 会促进它们在溶液中形成稳定的胶束^[6]. 文献报道含氟单元 15 mol% 的嵌段共聚物在固化后的本体存在胶束状的聚集体结构^[7]. 这些结果表明, 研究有利于含氟段在表面的离析、形成有序排列的氟化聚

合物结构与固化过程中的外界条件对于含氟高分子材料具有重要的意义. 本论文合成了不同含氟段长度的聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚(甲基丙烯酸-2-全氟辛基乙酯) (PMMA-*b*-PFMA) 嵌段共聚物, 并研究了其对表面结构与性能的影响.

1 实验

1.1 样品的合成及制备

氟化单体甲基丙烯酸-2-全氟辛基乙酯($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$)购于 Aldrich 公司, 甲基丙烯酸甲酯和其他试剂均购于上海试剂有限公司. 试剂的处理、聚合物的合成见已报道的方法^[5]. 利用 ATRP 技术合成的具有不同含氟段长度的聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚(甲基丙烯酸-2-全氟辛基乙酯) (PMMA-*b*-PFMA) 嵌段共聚物的相关参数见表 1.

以环己酮为溶剂, 制备浓度为 4 % 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.

1.2 分析测试

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 HR 3 和 Waters Styragel HR4 串联, THF 为流动相, 35℃, 流速 0.5 mL·min⁻¹, 以聚苯乙烯为标样校准. 红外光谱在 Nicolet Avatar370 红外仪(Nicolet 公司, 美国)上测定. KBr 盐片上涂膜. ¹H NMR 谱在 AVANCE II/400 核磁共振仪(Bruker 公司, 瑞士)上测定. CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标. 氟元素含量 (F-EA)采用灼烧滴定法测定.

聚合物表面接触角测定在 DSA 10-MK2 液滴分

析仪(Krüss 公司, 德国)上进行. 样品表面化学组成分析在 PHI-5000C ESCAC(PHI 公司, 美国)X 射线光子能谱仪(XPS)上进行. 实验条件为 MgK α X 射线源, 高压 140 kV, 功率 250 W, 通能 1253.6 eV. 采用角变换技术以获得不同深度的结构组成信息. 若选定掠射角 θ 为 90° 时的分析深度为 d , 则不同 θ 时的分析深度为 $d \sin\theta$. 本实验采用的掠射角 θ 分别为 45°, 60° 和 90°. 采用 AugerScan3.21 软件进行数据分析. 以 C-C 的 C_{1s}=285.0 eV 为基准进行结合能校正.

高分子溶液的动态光散射(DLS)分析在纳米粒径分析仪 Nicomp 380 (PSS 公司, 美国)上进行. 测试温度 25℃, 波长 635 μm , 入射角度 90°. 聚合物溶液浓度为 0.01 g/mL, 经 0.45 μm 的 PTFE 滤膜过滤. 聚合物溶液表面张力采用 Wilhelmy 吊片法在 DCA-322 动态接触角分析仪(Cahn 公司, 美国)上进行.

和频振动光谱(SFG)分析在和频振动光谱系统(EKSPLA 公司, 立陶宛)上进行. 实验方法见我们已报道的论文^[8]. 激光脉冲频率为 50 Hz, 脉冲宽度 30 ps 左右. 和频光谱测量的可见光(Visible)波长 $\omega_1=532$ nm, 入射角度 $\beta_1=60^\circ$. 红外光(IR)波长入射角度 $\beta_2=55^\circ$, 可见和红外光在样品界面同时同空间交叠, 产生和频信号. 本文收集了 ssp 偏振组合(依次代表和频信号、可见激光与红外激光的偏振方向)的谱图, 光谱测量波长范围是 $\omega_2=2800\sim 3000$ cm⁻¹, 扫描步长为 5 cm⁻¹, 每一点的累加次数为 300 次(6 s).

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物 PMMA₁₄₄-*b*-PFMA_{*n*} 的表征

采用 ATRP 技术以分子量为 14400 的 PMMA-Br 为大分子引发剂, 合成了 FMA 单元数为 1~10 个左右

表 1 PMMA₁₄₄-*b*-PFMA_{*n*} 嵌段共聚物的相关参数

样品	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n ^{a)}	W_F ^{c)} (%)	FMA (mol%) ^{d)}	PMMA ₁₄₄ - <i>b</i> -PFMA _{<i>n</i>} ^{e)}
PMMA-Br	14.4 ^{a)}	1.46	—	—	PMMA ₁₄₄
No.1	14.8 ^{b)}	1.48	1.53	0.48	PMMA ₁₄₄ - <i>b</i> -PFMA _{0.7}
No.2	15.6 ^{b)}	1.27	4.78	1.57	PMMA ₁₄₄ - <i>b</i> -PFMA _{2.3}
No.3	16.6 ^{b)}	1.23	7.99	2.77	PMMA ₁₄₄ - <i>b</i> -PFMA _{4.1}
No.4	19.9 ^{b)}	1.29	16.86	6.74	PMMA ₁₄₄ - <i>b</i> -PFMA _{10.4}

a) GPC 测定, 经聚苯乙烯标准样品校正. MHS 方程参数依据 PMMA 的相关参数. b) 依据 PMMA₁₄₄-*b*-PFMA_{*n*} 计算面得. c) 依据氟元素分析得到. d) FMA 含量依据氟元素分析而得. e) 依据氟元素分析和 GPC 结果计算得到

的 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ (见表 1). 由于 FMA 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 ^1H NMR 无法准确测定 FMA 在嵌段共聚物中的含量^[9]. 因此, 聚合物中氟单体(FMA)含量采用元素分析法. 结合 GPC 测定的 PMMA-Br 分子量, $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 中 PFMA 段的长度通过以下方程(1)计算得到

$$W_F(\%) = (17 \times 19 \times n) / (M_{n,\text{MMA}} + 532 \times n), \quad (1)$$

其中, 每个 FMA 单体中有 17 个氟原子, 氟原子的分子量为 19, n 为 PFMA 的聚合度. 结果表明所合成嵌段共聚物 FMA 的长度在 1~10 个单元左右, 符合实验设计的要求(见表 1). FT-IR 结果发现共聚物中 660 和 708 cm^{-1} 处的 $-\text{CF}_2$ 基团的摇摆振动吸收峰^[5]随着含氟量的增加而增加, 两者的结果相符.

2.2 嵌段共聚物 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 的表面结构与性能

图 1 为 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 共聚物膜表面接触角与含氟段长度的关系. 由图可以看出, 只要一个 FMA 单元, 共聚物表面就达到很高的疏水疏油性. 水和石蜡油的接触角分别为 120° 和 84° 左右, 与 PFMA 均聚物一致^[5,8]. FMA 段长度的增加到 4, 其表面接触角基本不变. 然而在增加到 10 个左右单元时, 表面疏水疏油性反而下降, 水和油的接触角分别降了 6° 和 9° .

聚合物表面 F/C 比与 PFMA 段长度的关系如图 2 所示. 发现仅一个 FMA 单元, 聚合物表面的氟碳比就达 0.6. FMA 单元数为 1~4 时其 F/C 比基本不变. 在 FMA 单元数为 10 时才缓慢上升至 0.864. 为了了解 FMA 段长度对氟组分在表面富集的影响, 研究了 FMA 单元数分别为 0.7 和 4.1 二种共聚物表面不同深度的组成, 并分析了 C_{1s} 区域的高分辨谱图, 结果如图 3 和表 2 所示. 结果发现在 FMA 为一个单元时, 随着分析深度的增加氟碳比(F_{1s}/C_{1s})下降. 而 FMA 为 4 个单元时, 随着分析深度的增加氟碳比(F_{1s}/C_{1s})反而增加. 这说明随着共聚物的含氟量增加, 含氟组分在表面的富集程度反而下降. 图 3 为 C_{1s} 区域谱图从结合能高到低被分解成 5 个高斯拟合峰, 依次为 $-\text{CF}_3$

(294.0 eV), $-\text{CF}_2-$ (291.5 eV), $-\text{C}=\text{O}$ (288.5 eV), $-\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (286.5 eV)和 $-\text{CH}_n$: $n = 0-3$ (285.0 eV). 这些峰的位置与文献报道一致^[6,10,11]. 嵌段共聚物表面各种基团的组成概括在表 2 中. 从表 2 可以看出, 分析角度为 45° 时, $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_{0.7}$ 的 $-\text{CF}_3$ 基团含量为 2.5%, 要高于 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_{4.1}$ 的 1.4%. 可见, 含氟段的长度影响着含氟组分在近表面层的富集状况.

XPS 分析聚合物表面的深度为 5~10 nm, 接触角分析的表面深度为 $5\text{ \AA}$ 左右^[12]. 全氟烷基在表面层的

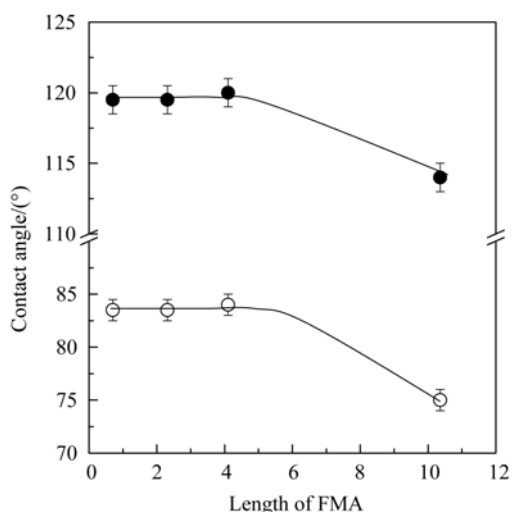


图 1 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 共聚物膜表面接触角与含氟段长度的关系

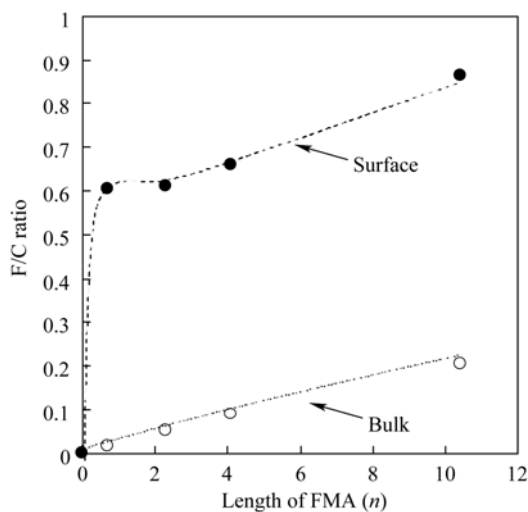


图 2 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 表面及本体的氟碳比掠射角度为 60° ; 本体氟碳比经计算而得

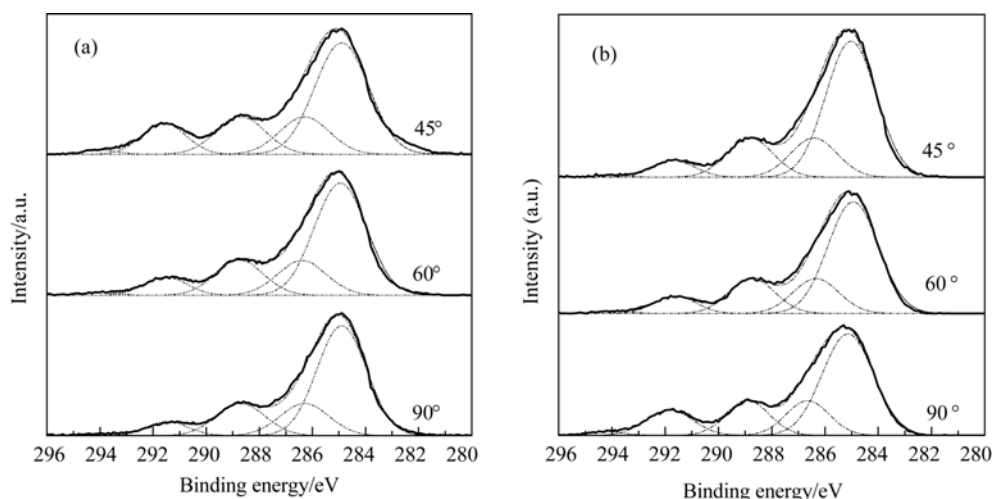


图 3 PMMA₁₄₄-b-PFMA_{0.7}(a)、PMMA₁₄₄-b-PFMA_{4.1}(b)表面 C_{1s} 区域高分辨谱图

表 2 PMMA₁₄₄-b-PFMA_n 的表面组成

样品	角度/(°)	原子化(F _{1s} /C _{1s})	表面组成(%)				
			—CF ₃	—CF ₂ —	—C=O	—COC=O	—CH _n
PMMA ₁₄₄ -b-PFMA _{0.7}	45	0.695	2.5	18.3	14.3	14.3	50.6
	60	0.610	2.0	14.2	15.2	15.2	53.4
	90	0.528	1.3	9.1	17.1	17.1	55.4
PMMA ₁₄₄ -b-PFMA _{4.1}	45	0.542	1.4	10.0	16.5	16.5	55.6
	60	0.660	2.3	17.2	14.7	14.7	51.1
	90	0.736	2.6	21.3	13.7	13.7	48.7

构象(排列堆积)对表面性质起着至关重要的作用^[1,8]. 近年发展起来的具有界面敏感性的和频振动光谱(SFG)技术是研究表面分子结构的一种非常有效的手段^[13~15]. SFG 具有独特的准单分子层界面敏感性, 可以获取其他表面敏感技术探测不到的界面分子结构与基团取向信息^[16~18]. SFG 研究发现, 聚苯乙烯表面被苯基所覆盖; 苯基垂直于表面或者稍微倾斜, 聚合物骨架极少被观测到^[14].

图 4 为聚合物表面在 2800~3000 cm⁻¹ C—H 振动区域 ssp 偏振方向的 SFG 谱图. 利用 SFG 对 C—H 振动的研究已经有广泛的报道^[16~18]. 而 C-F 伸缩振动的 SFG 信号不在高频区域(2700~3100 cm⁻¹)出现^[19]. 由图可以发现, PMMA 主要有 2830, 2910 和 2950 cm⁻¹ 3 个振动峰. 而 PMMA₁₄₄-b-PFMA_n 在 2875 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 且随 *n* 的增加而增强. 当 *n* 为 10 时在 2850 与 2910 cm⁻¹ 处出现吸收峰. 2830 和 2910 cm⁻¹ 的振动峰分别被指认是—OCH₃ 基团费米共振增强的

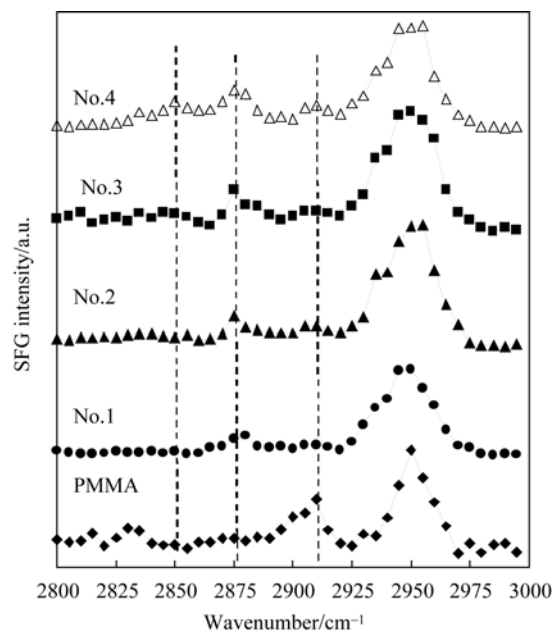


图 4 PMMA₁₄₄-b-PFMA_n 表面的 SFG 谱图(SSP)

倍频弯曲或组合振动^[20]. 含氟共聚物表面的 2875 和 2850 cm^{-1} 的吸收振动峰被认为分别来自全氟烷基侧链 $[\text{C}_8\text{F}_{17}]$ 相连的亚甲基和主链上亚甲基的伸缩振动^[8]. 而且含氟烷基侧链在表面的排列越有序, 2875 cm^{-1} 处的峰越小. 所以 SFG 的分析结果表明, 含氟段长度的增加, 含氟烷基侧链在表面的排列有序性变差. 当 FMA 单元数为 10 时, 表面反而出现了 PMMA 链段. 这一结果与接触角测试结果一致.

2.3 嵌段共聚物 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 的溶液性质

利用动态光散射 DLS 研究了 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 在环己酮中的流体力学半径, 结果如图 5 所示. 发现

FMA 单元数为 0.7 和 2.3 时, 在环己酮溶液中有二种不同粒子, 粒径分别为 6, 100 nm 左右. FMA 段长为 4 时, 6 nm 左右的粒子消失, 100 nm 左右的粒子粒径不变. 当 FMA 段的长度增加到 10 时, 粒子的粒径增加到 200 nm 左右. Urushihara 等^[10]认为, PMMA-b-PFMA 溶液中粒径为 10 nm 以下为单聚体(unimer), 100 nm 以上的粒子是以 PFMA 为核 PMMA 为冠的胶束. $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 分子在含氟量低的情况下, 在溶液中胶束和单聚体共存. 随着 PFMA 段增长, 越容易形成胶束, 单聚体消失, 胶束半径增大且越稳定^[21~23].

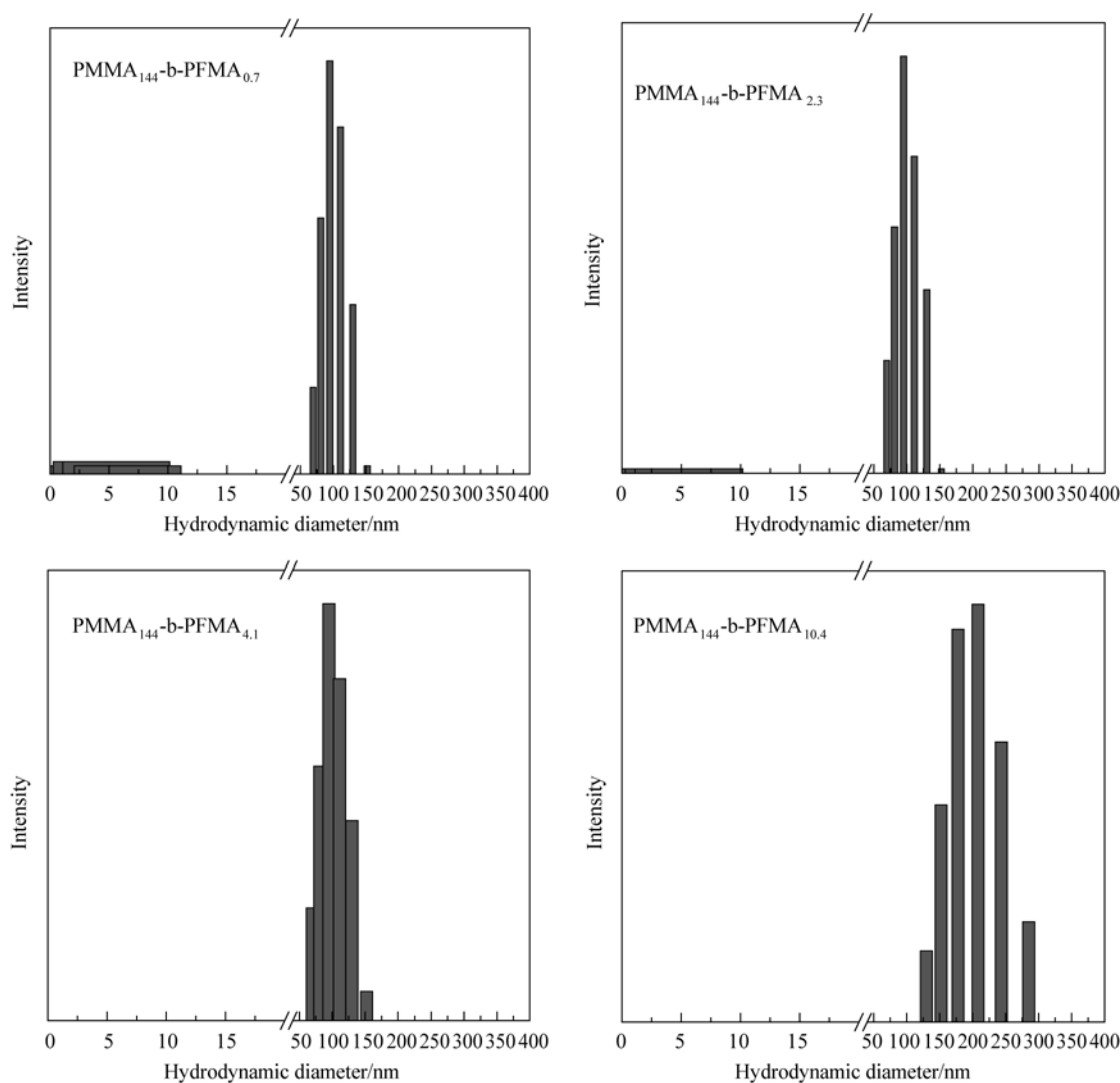


图 5 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 在环己酮中的流体力学半径

图 6 为 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 环己酮溶液的表面张力与浓度的关系. 其变化规律与典型的高分子表面活性剂相似. $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 只要一个 FMA 单元, 其溶液的表面张力随浓度的增加迅速下降到 23 mN/m. 且随着 PFMA 段长度的增加, 表面张力的变化趋势基本相同. 嵌段共聚物临界胶束浓度(CMC), 随着含氟段长增加从 6.62×10^{-4} g/mL 下降至 0.42×10^{-4} g/mL. 这说明了胶束随含氟段增加而越趋于稳定(见表 3).

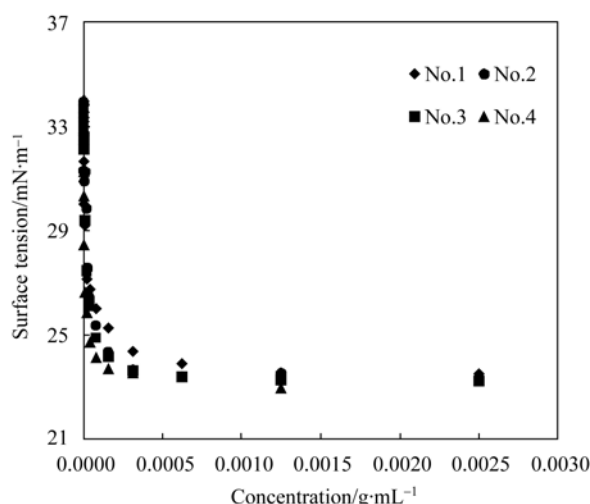


图 6 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 环己酮溶液的表面张力与浓度的关系

表 3 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 环己酮溶液的 CMC 表面过剩量(Γ)和平均分子占有面积(A)

样品	CMC/g·mL ⁻¹ × 10 ⁴	$\Gamma/\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	A/nm^2
No.1	6.62	0.487	3.41
No.2	3.30	0.638	2.60
No.3	1.89	0.799	2.08
No.4	0.42	0.806	2.06

根据 Gibbs 等温吸附公式, 利用 γ - c 曲线的数据可计算表面过剩量 Γ (又称 Gibbs 吸附量) 和平均分子表面占有面积 A [24,25].

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c},$$

其中, R 为气体常数, T 为绝对温度, $\partial \gamma / \partial \ln c$ 为 γ - $\ln c$ 曲线的斜率. 表面分子平均占有面积 A 为:

$$A = \frac{10^{20}}{N_A \Gamma},$$

其中, N_A 为 Avogadro 常数. 计算得到的具有不同含氟段长共聚物表面过剩量 Γ 和平均分子占有面积 A 列在表 3 中. 可以看出随着 PFMA 段长度增加, $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 在表面的吸附量逐渐增加, 平均分子占有面积减小. 气-液界面分子排列越来越紧密. 但 PFMA 长度大于 4 后, 其表面的吸附量和分子占有面积基本不变.

图 7 为不同含氟段长的 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 嵌段共聚物的环己酮溶液气-液界面的 SFG 谱图. 纯溶剂环己酮在 2855 和 2945 cm^{-1} 处有吸收峰, 分别归属于 CH_2 的对称伸缩和费米共振 [26]. PMMA 的环己酮溶液在 2910 cm^{-1} 出现一个新的吸收峰, 认为是与 PMMA 中 $-\text{OCH}_3$ 基团振动相关的吸收峰 [20,26]. 对于 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_{0.7}$ 在 2910 cm^{-1} 处无吸收峰, 但在 2930 cm^{-1} 出现吸收峰, 且随着 PFMA 段长度的增加此处的吸收峰减弱. 2930 cm^{-1} 认为可能是与全氟烷基侧链 $[\text{C}_8\text{F}_{17}]$ 相连的亚甲基的反对称伸缩振动吸收峰 [26]. 当 n 为 10 时, 2930 cm^{-1} 处的吸收峰基本消失, 在 2910 cm^{-1} 处出现强的吸收峰. 最近对 PEO- b -PS 二嵌段共聚物在水-空气界面结构的研究表明 [27], 在它

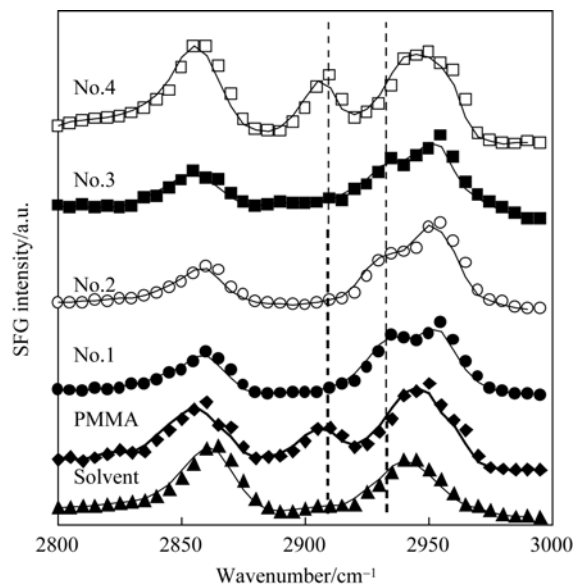


图 7 不同含氟段长的 $\text{PMMA}_{144}\text{-b-PFMA}_n$ 嵌段共聚物的环己酮溶液气-液界面的 SFG 谱图

界面不存在孤立的单分子吸附层, 而是形成类似胶束以 PS 为核, PEO 为冠的二维表面聚集体(surface aggregates). 所以我们认为 PMMA₁₄₄-b-PFMA_{10.4} 的环己酮溶液界面出现 2910 cm⁻¹ 吸收峰是由于表面形成了以 PFMA 为核, PMMA 为冠的二维表面聚集体, 从而检测到 PMMA 的结构.

上述研究表明, 含氟嵌段共聚物在气-液界面结构随着含氟段长度的发生变化. 具有不同含氟段长度的含氟嵌段共聚物在环己酮溶液中聚集状态及气-液界面的结构是造成固化后聚合物表面结构和性质发生变化的主要因素. 当含氟链段较短时, 气-液界面的分子排列较为疏松, 溶液中还有单聚体存在, 所形成的胶束也不稳定. 在成膜过程中由于这类分子具有推拉结构^[4,5], 为了使界面能最低, 含氟组分有足够时间从胶束聚集体中解缠离析到表面, 含氟烷基能够在表面自组装成有序排列, 因而具有较高的氟含量和良好的疏水疏油性. 当含氟链段较长时, 所形成的胶束很稳定, 成膜过程中含氟组分从胶束中解聚受到限制, 含氟组分向表面离析变得不易, 以致在本体中形成了一些胶束状聚集结构, 导致 F/C 反而随深度的增加而增加. 同时氟化烷基在表面很难形成有序结构. 当 PFMA 段长为 10 时, 气-液界面形成了以 PFMA 为核, PMMA 为冠的二维表面聚集体. 另

一方面受到更加稳定化胶束的严重限制, 含氟烷基不能够向表面足够离析. 固化后保持了二维表面聚集体的结构, 使部分 PMMA 链段处于膜的表面. 最终导致疏水疏油性有所下降.

3 结论

本文研究了 PMMA 段长度为 144, PFMA 段长度为 1~10 的二嵌段共聚物的表面结构与性质. 发现当只有 1 个 FMA 单元时, 聚合物表面的水与油的接触角就达到 FMA 均聚物的水平. 当 PFMA 的长度为 10 时, 聚合物表面的水与油的接触角反而下降. 其原因与含氟嵌段共聚物分子在溶液中聚集结构和气-液界面结构相关. 当含氟段 PFMA 长度较短时, 在溶液中存在单聚体和胶束, 气-液界面的分子链处于疏松的状态. 固化时全氟烷基较为容易向表面离析并能有序排列堆积, 具有良好的表面性能. 随 PFMA 长度增加, 单聚体消失, 胶束趋于稳定, 固化时含氟组分向表面离析能力下降, 在本体形成胶束状聚集结构. 当 PFMA 段长为 10 时, 在气液界面形成了以 PFMA 为核, PMMA 为冠的二维表面聚集体. 固化后使部分 PMMA 链段处于膜的表面, 最终导致疏水疏油性有所下降. 以上结果表明, 合适的氟化聚合物分子结构有利于提高氟化聚合物的表面性能, 同时还与它的溶液性质密切相关.

参考文献

- 1 Genzer J, Efimenko K. Creating long-lived superhydrophobic polymer surfaces through mechanically assembled monolayers. *Science*, 2000, 290: 2130—2133
- 2 Luning J, Stöhr J, Song K Y, Hawker C J, Iodice P, Nguyen C V, Yoon D Y. Correlation of surface and bulk order in low surface energy polymers. *Macromolecules*, 2001, 34: 1128—1130
- 3 Bedford R G, Dunlap R D. Solubilities and volume changes attending mixing for the system: perfluoro-*n*-hexane-*n*-hexane. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 282—285
- 4 Yang J P, Ni H G, Wang X F, Zhang W, Wang X P. Creating stable hydrophobic surfaces by poly(butyl methacrylate) end-capped with 2-perfluorooctylethyl methacrylate units. *Polym Bull*, 2007, 59: 105—115
- 5 Ni H G, Wang X F, Zhang W, Wang X P, Shen Z Q. Stable hydrophobic surfaces created by self-assembly of poly(methyl methacrylate) end-capped with 2-perfluorooctylethyl methacrylate units. *Surf Sci*, 2007, 601: 3632—3639
- 6 Matsumoto K, Kubota M, Matsuoka H, Yamaoka H. Water-soluble fluorine-containing amphiphilic block copolymer: synthesis and aggregation behavior in aqueous solution. *Macromolecules*, 1999, 32: 7122—7127
- 7 Urushihara Y, Nishino T. Effects of film-forming conditions on surface properties and structures of diblock copolymer with perfluoroalkyl side chains. *Langmuir*, 2005, 21: 2614—2618

- 8 Wang X F, Ni H G, Xue D W, Wang X P, Feng R R, Wang H F. Solvent effect on the film formation and the stability of the surface properties of poly(methyl methacrylate) end-capped with fluorinated units. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 321: 373—383
- 9 Li K, Wu P P, Han Z W. Preparation and surface properties of fluorine-containing diblock copolymers. *Polymer*, 2002, 43: 4079—4086
- 10 Nishino T, Urushihara Y, Meguro M, Nakamae K. Surface properties and structures of diblock copolymer and homopolymer with perfluoroalkyl side chains. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 283: 533—538
- 11 Kassis C M, Steehler J K, Betts D E, Guan Z, Romack T J, DeSimone J M, Linton R W. XPS studies of fluorinated acrylate polymers and block copolymers with polystyrene. *Macromolecules*, 1996, 29: 3247—3254
- 12 Wang X P, Wang X B, Chen Z F. Study on reconstruction mechanism at the surface of a glassy polymer. *Polymer*, 2007, 48: 522—529
- 13 Wang J, Chen C, Buck S M, Chen Z. Molecular chemical structure on poly(methyl methacrylate) (PMMA) surface studied by sum frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 12118—12125
- 14 Briggman K A, Stephenson J C, Wallace W E, Richter L J. Absolute molecular orientational distribution of the polystyrene surface. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 2785—2791
- 15 Chen Z, Shen Y R, Somorjai G A. Studies of polymer surfaces by sum frequency generation vibrational spectroscopy. *Annu Rev Phys Chem*, 2002, 53: 437—465
- 16 Wang H F, Gan W, Lu R, Rao Y, Wu B H. Quantitative spectral and orientational analysis in surface sum frequency generation vibrational spectroscopy (SFG-VS). *Int Rev Phys Chem*, 2005, 24: 191—256
- 17 Lu R, Gan W, Wu B H, Zhang Z, Guo Y, Wang H F. C-H Stretching vibrations of methyl, methylene and methine groups at the vapor/alcohol ($n = 1 \sim 8$) interfaces. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 14118—14129
- 18 Gan W, Zhang Z, Feng R R, Wang H F. Identification of overlapping features in the sum frequency generation vibrational spectra of air/ethanol interface. *Chem Phys Lett*, 2006, 423: 261—265
- 19 Ji N, Ostroverkhov V, Lagugne-Labarthe F, Shen Y R. Surface vibrational spectroscopy on shear-aligned poly(tetrafluoroethylene) films. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 14218—14219
- 20 Miyamae T, Nozoye H. Morphology and chemical structure of poly(methyl methacrylate) surfaces and interfaces: restructuring behavior induced by the deposition of SiO_2 . *Surf Sci*, 2003, 532-535: 1045—1050
- 21 Krupers M J, Sheiko S S, Möller M. Micellar morphology of a semifluorinated diblock copolymer. *Polym Bull*, 1998, 40:211—217
- 22 Matsumoto K, Ishizuka T, Harada T, Matsuoka H. Association behavior of fluorine-containing and non-fluorine-containing methacrylate-based amphiphilic diblock copolymer in aqueous media. *Langmuir*, 2004, 20:7270—7282
- 23 Matsumoto K, Kubota M, Matsuoka H, Yamaoka H. Water-soluble fluorine-containing amphiphilic block copolymer: synthesis and aggregation behavior in aqueous solution. *Macromolecules*, 1999, 32: 7122—7127
- 24 Pederson C J, Frensdorff H K. Macrocyclic polyethers and their complexes. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1972, 11: 16—25
- 25 Izat R M, Terry R E, Haymore B L, Hansen L D, Dalbey N K, Avondet A G, Christensen J J. Calorimetric titration study of the interaction of several uni- and bivalent cations with 15-crown-5, 18-crown-6, and two isomers of dicyclohexo-18-crown-6 in aqueous solution at 25.degree.C and $\mu = 0.1$. *J Am Chem Soc*, 1976, 98: 7620—7626
- 26 Clarke M L, Chen C, Wang J, Chen Z. Molecular level structures of poly(n -alkyl methacrylate)s with different side chain lengths at the polymer/air and polymer/water interfaces. *Langmuir*, 2006, 22: 8800—8806
- 27 Cox J K C, Constantine B, Eisenberg A, Lennox R B. Polystyrene-poly(ethylene oxide) diblock copolymers form well-defined surface aggregates at air/water interface. *Langmuir*, 1999, 15: 7714—7718