http://pmse.scu.edu.cn

具有耐久疏水性能的低氟聚苯乙烯共混材料

王志勇[1,2]，黄保桃[1,2]，吴 宇[1,2]，潘 毅[1]，郑朝晖[1]，邓瑾妮[1,3]
（1. 中国科学院成都有机化学研究所，四川 成都 610041；2. 中国科学院大学，北京 100049；
3. 西华大学 理学院，四川 成都 610039）

摘要：针对传统含氟疏水涂层因与基材弱界面作用导致的耐久性差的问题，文中以对叔丁基苯乙烯及对三氟甲基苯乙烯为共聚单体，通过自由基共聚法制备了一系列具有不同含氟量的叔丁基苯乙烯-co-三氟甲基苯乙烯共聚物，并将其与聚苯乙烯（PS）通过溶液共混及熔融成型制备了具有持久疏水性能的共混物型材。含氟侧基的表面迁移性使得共混材料在低氟含量下具有与含氟共聚物同等的疏水性能，接触角均为112°。同时，烷烃侧链的引入可有效提高含氟共聚物与聚苯乙烯基材的相容性和疏水耐久性，该共混物材料在去离子水和乙醇浸泡24 h以及砂纸打磨150次后依然能维持较好的疏水性能。该研究结果为低氟含量下赋予聚合物材料表面持久的疏水性能提供了一条新思路。

关键词：自由基共聚；含氟聚合物；自迁移；链缠结；耐久疏水性
中图分类号：TQ317 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）04-0044-08

含氟聚合物因氟元素所具有的高C—F键能，低极化率和强电负性而具有十分优异的性能，如耐热性、耐化学性和低表面能性能[1~3]，在光学、航空航天、防冰、医用材料、防污和自清洁表面等领域有着广泛的应用[4~6]。

目前含氟疏水材料被广泛应用于涂层领域，即在基材表面涂覆一层含氟低表面能树脂以获取疏水性能。经过涂层处理后的材料表面富集一层氟原子，能阻碍水的黏附[7,8]。但由于含氟涂层本身的低表面能，其与基材间的黏附性能也受到了很大的影响，导致涂层极易从基材表面脱落，造成材料疏水性能的下降[9,10]。为了提高含氟涂层的耐久性，最直接的方式是增强涂层与基材间的作用力[11,12]。由于涂层与基材之间始终存在两相的界面作用，仅采用涂料对基材的渗透作用并不能较好地维持涂层的耐久性，尤其对于含氟聚合物来说，低表面能和强电负性会导致其与基材之间的排斥性增强[13,14]。故通过在含氟聚合物引入与基材相容性较好的烷烃侧基，可解决含氟链段与基材链段之间的排斥性的问题，从而有效提高二者的相互作用。其中，低表面能的含氟链段会在溶液或高温熔融状态下向材料表面迁移，在低氟含量下即可赋予材料表面良好的疏水性[15,16]；同时烷烃链段可与聚合物基材实现较好的相容作用，增强含氟聚合物与基材之间的作用力，从而实现持久材料表面持久的疏水功能[17,18]。以上研究报道仅限于含氟嵌段共聚物体系，然而除却嵌段结构中含氟链段的功能性聚集引发的疏水效果，在含氟无规共聚物体系中，是否依然能实现同样的持久疏水性？这方面的研究如今还未见报道。

因此，本文以对三氟甲基苯乙烯与对叔丁基苯乙烯为单体，通过自由基共聚制备了同时具有烷烃侧基和含氟侧基的叔丁基苯乙烯-co-三氟甲基苯乙烯共聚物，并将该含氟聚合物与聚苯乙烯溶液共混并熔融成型，制备具有耐久疏水性能的共混物。进

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0055
收稿日期：2024-03-20
基金项目：中国科学院“西部青年学者”项目（2022-2024）；四川省自然科学基金杰出青年基金（2023NSFSC1955）；成都市-中科院科技合作资金项目（2023-2025）
通讯联系人：邓瑾妮，主要从事功能高分子材料研究，E-mail: dengjinniddd@163.com；
郑朝晖，主要从事智能高分子材料研究，E-mail: zhzheng@cioc.ac.cn

一步地,研究了含氟聚合物中氟侧基的含量对共混材料表面疏水性能的影响,并探索了烷烃侧基的含量在共混材料力学性能方面的作用机制。本文为赋予聚苯乙烯等通用聚合物材料表面优良持久的疏水性能提供了一条新思路。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

对叔丁基苯乙烯(4-t-Butyl styrene):分析纯,上海皓鸿生物医药科技有限公司;对三氟甲基苯乙烯(4-(Trifluoromethyl)styrene):分析纯,上海吉至生化科技有限公司;聚苯乙烯(PS):1.06 g/mL,上海吉至生化科技有限公司;无水甲醇:分析纯,成都市科龙化学品有限公司;氘代氯仿($CDCl_3$):99.99%,赛普锐斯(北京)科技有限公司;无水乙醇:分析纯,成都市科隆化学品有限公司;超干四氢呋喃(THF):99.5%,北京伊诺凯科技有限公司;N, N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,伊诺凯(北京)科技有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN):99%,特科思(广州)科技服务有限公司;去离子水:实验室纯化制备;氮气:高纯氮,四川茵地乐科技有限公司;透析袋:MWCO=2000,深圳市益百顺科技有限公司。

核磁共振仪:AMX-300型,德国Bruker;傅里叶变换红外光谱:Nicolet iS 10,美国Thermo;热失重分析仪(TGA):TGA-2型,瑞士Mettler Toledo;接触角测量仪:JC2000D4M,中上海中辰数字技术设备有限公司;差示扫描量热仪:DSC-3型,瑞士Mettler Toledo;平板热压机:RYJ-600CS,上海新诺仪器基团有限公司;微机控制电子万能试验机:CMT4503型;扫描电子显微镜(SEM):Gemini 300,德国ZEISS公司。

1.2　实验过程

1.2.1　*共聚物的制备*:聚(对叔丁基苯乙烯-对三氟甲基苯乙烯)(xPBS-co-yPFMS:x=1, 3, 5, 7, 9;y=1, 3, 5, 7, 9;其中x与y之比代表对叔丁基苯乙烯与对三氟甲基苯乙烯单体的摩尔比)合成路线如Fig.1所示。

合成步骤(以叔丁基苯乙烯与三氟甲基苯乙烯投料比为1:1的组分5PBS-co-5PFMS为例):称取0.7232 g对叔丁基苯乙烯与0.7768 g对三氟甲基苯乙烯,同0.0024 g引发剂AIBN溶于10 mL DMF中,将溶液置于高真空反应管中,进行3次氮气置换操作。反应在80 ℃和氮气保护下进行24 h,反应结束后迅速冷却至室温。得到透明微黄溶液,将其在大量无水甲醇中沉淀,得到白色絮状产物,过滤烘干除

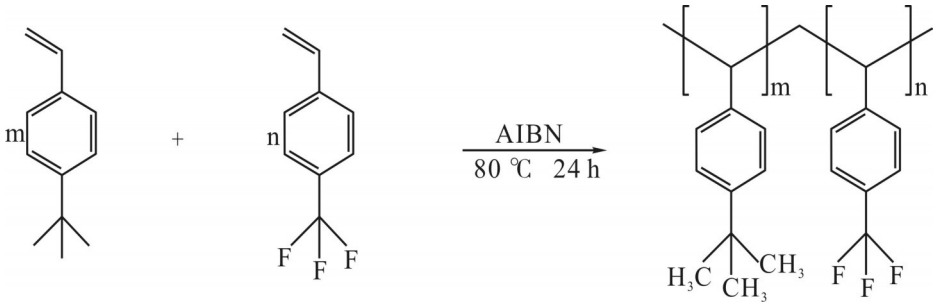


Fig. 1 Synthetic route of poly (p-tert-butylstyryl-p-trifluoromethyl styrene) (xPBS-co-yPFMS)

Tab. 1 Reaction formulation of xPBS-co-yPFMS

Samples	*m*(AIBN)/g	*m*(4-t-Butyl styrene) /g	*m*(4-(Trifluoromethyl)styrene)/g	*V*(DMF)/mL
9PBS-co-1PFMS	0.0024	1.3400	0.1600	10
7PBS-co-3PFMS	0.0024	1.0270	0.4730	10
5PBS-co-5PFMS	0.0024	0.7232	0.7768	10
3PBS-co-7PFMS	0.0024	0.4278	1.0722	10
1PBS-co-9PFMS	0.0024	0.1407	1.3593	10

去溶液，得到白色粗产物5PBS-co-5PFMS。

将产物溶于THF中，使用透析袋（MWCO=2000）在THF中透析72 h，除去产物中残留的引发剂及其他杂质。待透析结束后将产物置于干燥、清洁的烧杯内在60 ℃鼓风烘箱中干燥24 h，除去THF，然后将产物置于60 ℃真空烘箱中干燥过夜，最终得到纯净的共聚物5PBS-co-5PFMS，将其保存在干燥塔中备用。

1.2.2 聚物涂层的制备：称取适量的共聚物xPBS-co-yPFMS溶解于THF中并配置浓度为0.2 g/mL的溶液。将制得的溶液均匀滴在清洁干燥的玻璃片上，在室温阴干24 h后得到聚合物涂层。

1.2.3 PS/xPBS-co-yPFMS共混材料的制备：采用溶液共混的方式制备PS/xPBS-co-yPFMS共混物，分别称取0.1 g，0.2 g和0.3 g共聚物，将其与2 g PS共溶于100 mL THF中，在室温搅拌并挥发溶剂，将所得固体置于真空烘箱中，在60 ℃烘干24 h除去残余溶剂，得到共聚物的质量分数为5%，10%和15%的共混物PS/xPBS-co-yPFMS（简写为PS/xC-yF）。采用RYJ-600CS型平板热压机对共混物进行热压成型，上下板温度为220 ℃，压强为3.5 MPa，保温20 min后制得共混物型材。

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振氢谱（^{1}H-NMR）分析：将纯化产物溶于氘代氯仿中（浓度：20 mg/mL）制备样品，使用核磁共振仪进行分析。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱分析：称取10 mg纯化共聚物，通过KBr压片法制样并使用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）进行分析。

1.3.3 聚合物玻璃化转变温度测试：通过差示扫描量热仪（DSC）对聚合物进行测试。在氮气条件下，于30~250 ℃范围内以10 ℃/min升温，T_g由第2次升温曲线确定。

1.3.4 聚合物热失重温度测试：使用热失重分析仪（TGA）在N_2保护下，以10 ℃/min的加热速率，记录10 mg xPBS-co-yPFMS在30~700 ℃范围内的热失重情况。

1.3.5 聚合物涂层疏水性能测试：使用接触角测量仪进行测试，将2 μL水滴滴加在涂层表面，待稳定5 s后，记录3个不同位置的液滴接触角并取平均值。

1.4 共混物测试和表征

1.4.1 材料疏水性能测试：使用接触角测量仪进行测试，将2 μL水滴滴加在共混物型材表面，记录3个不同位置的液滴接触角并取平均值。

1.4.2 材料力学性能测试：使用微机控制万能试验机以10 mm/min的速率对热成型的厚0.5 mm的哑铃状样条进行拉伸性能测试。测试标准为ISO527，每种样条测试3次，记录测得的拉伸强度与断裂伸长率。样条尺寸如Fig.2所示。

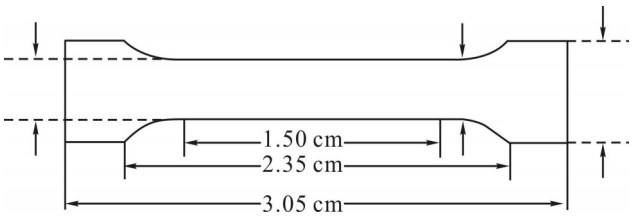


Fig. 2 Scheme and structure size of tensile testing samples

1.4.3 共混物扫描电镜表征：用扫描电镜（SEM）对制得的共混材料PS/xC-yF的表面形貌及表面元素（EDS能谱分析）进行分析。对PS/xC-yF薄片做液氮

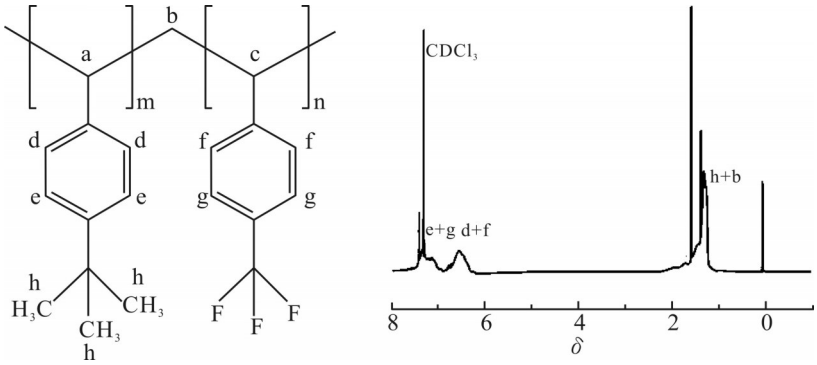


Fig. 3 ^{1}H-NMR spectrum of 5PBS-co-5PFMS in $CDCl_3$

脆断及喷金处理,在10.0 kV加速电压下分析检测截面形貌及元素分布(线扫描)。

1.4.4 共混型材耐久性能测试:将共混型材浸入去离子水及无水乙醇中,测量浸泡0.1 h,1 h,12 h和24 h的水接触角并进行对照。用800目砂纸对型材表面向同一方向进行摩擦处理,每次施加的质量为40 g,摩擦距离为20 cm,记录水接触角随摩擦次数的变化。

2　结果与讨论

2.1　xPBS-co-yPFMS共聚物的结构表征

对聚合物5PBS-co-5PFMS的结构进行表征。由Fig.3可知,δ5~6位置处的双键特征峰消失,表明成功发生聚合,δ1.38处所对应的叔丁基的甲基特征峰与苯环上δ7.23和6.5处的特征峰面积之比为9:8,表明对叔丁基苯乙烯单元占比为50%。对聚合物进行FT-IR分析,结果如Fig.4所示,1176 cm^{-1}出现C—F伸缩振动峰,1615 cm^{-1}及2969 cm^{-1}处为苯环的骨架振动峰及伸缩振动峰[19]。

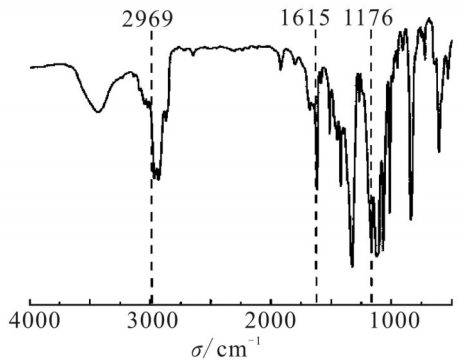


Fig. 4 FT-IR spectrum of 5PBS-co-5PFMS

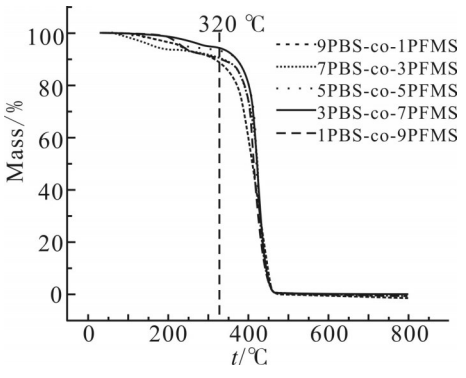


Fig. 5 TGA curves of xPBS-co-yPFMS

2.2　xPBS-co-yPFMS共聚物的性能

2.2.1 共聚物的热性能:使用热失重分析仪测定不同含氟量的xPBS-co-yPFMS在氮气条件下的降解温度。从Fig.5可以看出,C—F的高键能有效提高了含氟共聚物的耐热性,其热分解温度约为320 ℃,远高于聚苯乙烯加工温度(220 ℃)。

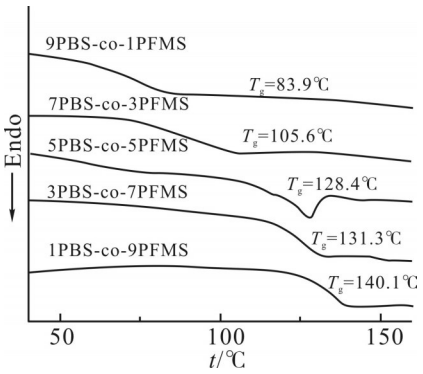


Fig. 6 DSC curves of xPBS-co-yPFMS

差示扫描量热仪测试结果如Fig.6所示,9PBS-co-1PFMS的玻璃化转变温度最低(为83.9 ℃),随着氟侧基含量的增加,其玻璃化转变温度逐渐上升,当烷烃侧基和含氟侧基比例为1:9时,含氟共聚物的玻璃化转变温度可达140 ℃,提高了约67%。这说明氟侧基的刚性作用对共聚物材料玻璃化转变温度的影响较为明显[20]。

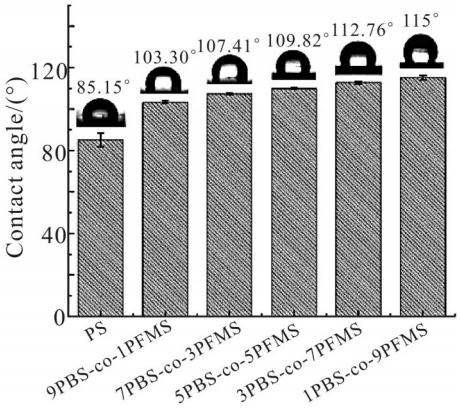


Fig. 7 Water contact angles of xPBS-co-yPFMS coatings

2.2.2 共聚物的疏水性能:对所制备的含氟共聚物进行水接触角测试以表征其疏水性能。如Fig.7所示,含氟共聚物的接触角远高于聚苯乙烯的接触角,且接触角随共聚物含氟量的上升而上升,最高可达115°。可以证明,氟元素含量增加,使得共聚物材料表面能降低,因而展现出水接触角的明显提高。

2.3　PS/xC-yF共混材料的性能

2.3.1 共混材料的力学性能:利用万能测试仪对含氟共聚物质量分数均为10%的PS/xC-yF共混物以及具有不同含氟共聚物质量分数(5%,10%,15%)的

PS/3C-7F共混物的力学性能进行测试。从Fig.8可以看到，共混物的拉伸强度较PS下降，而断裂伸长

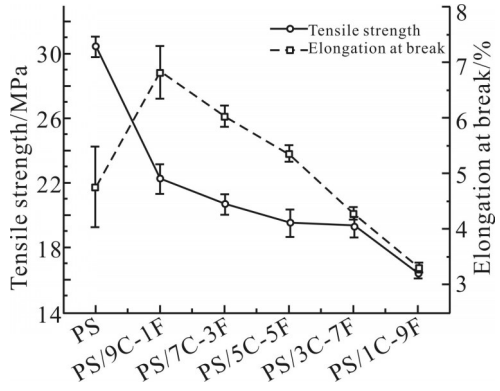


Fig. 8 Tensile strength and elongation at break of PS/xC-yF (10%)

率则有所提高。其中，在柔性—CH_3基团和刚性—CF_3基团的共同影响下，烷烃侧基含量最高的PS/9C-1F具有最高的断裂伸长率，相较于纯PS提高了约31%。随着含氟共聚物中含氟侧基的含量逐渐提高，共混物材料的韧性明显降低。再者，虽然含氟侧基可在一定程度上提高材料的力学强度，但由于含氟量的增加会影响含氟共聚物与PS基材之间的相容性（Fig.9中共混材料SEM图），因此表现出共混材料的拉伸强度随着氟含量的增加略微有所下降。当侧基氟含量达最高占比（PS/1C-9F）时，其相容性最差，共混材料的拉伸强度和断裂伸长率最低。同时，含氟共聚物在共混物中的不同含量对共混材料的力学性能也有影响。如Fig.10所示，随着含氟共聚物7PBS-co-3PFMS共混比例的增加，材料的拉伸强度和断裂伸长率均有所降低,其中共聚物质量分数为5%样条的断裂伸长率为5.11%，最大应力为23.9

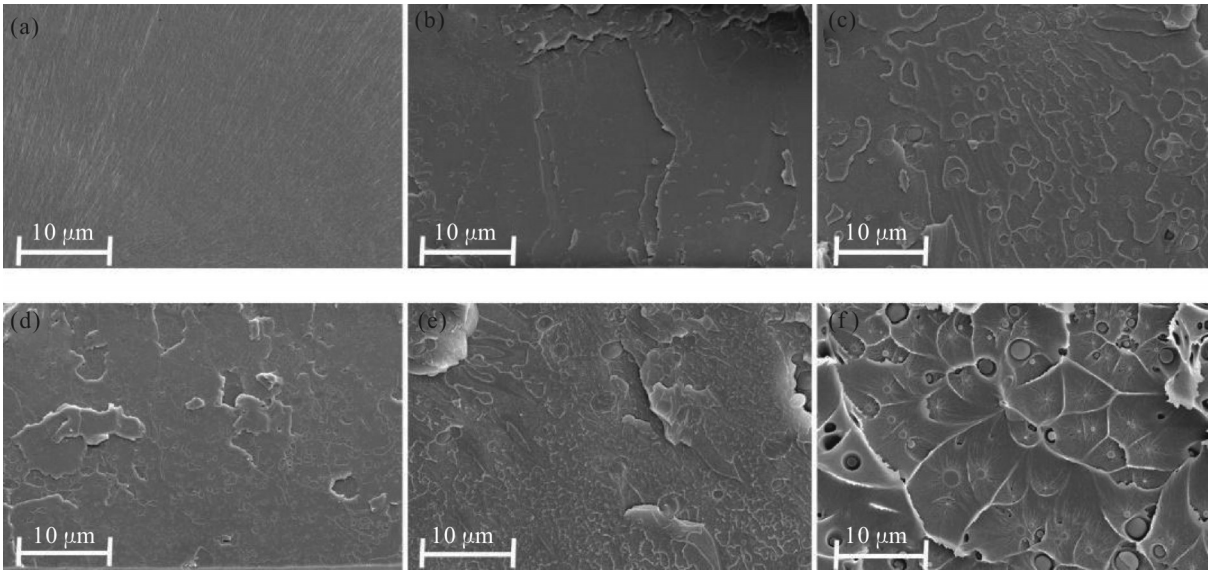


Fig. 9 SEM images of cross section of PS/xC-yF (10%) and PS ((a):PS; (b):PS/9C-1F; (c): PS/7C-3F; (d): PS/5C-5F; (e): PS/3C-7F; (f): PS/1C-9F)

Tab. 2 Surface composition of PS/xC-yF (10%)

	Theoretical atomic content /%		Experimental atomic content /%	
Samples	C	F	C	F
PS/9C-1F	99.68	0.32	97.47	2.53
PS/7C-3F	99.05	0.95	94.57	5.43
PS/5C-5F	98.44	1.56	92.42	7.58
PS/3C-7F	97.85	2.15	90.61	9.39
PS/1C-9F	97.27	2.73	87.84	12.16

MPa,强于共聚物质量分数为15%组分的力学性能(断裂伸长率为3.25%,最大应力为16.11 MPa)。

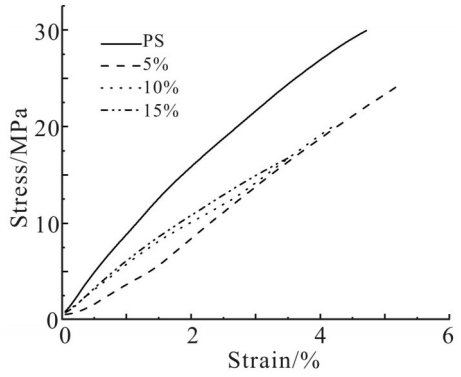


Fig. 10 Stress-strain curves of PS/3C-7F with different 3PBS-co-7PFMS contents (5%, 10%, 15%) and PS

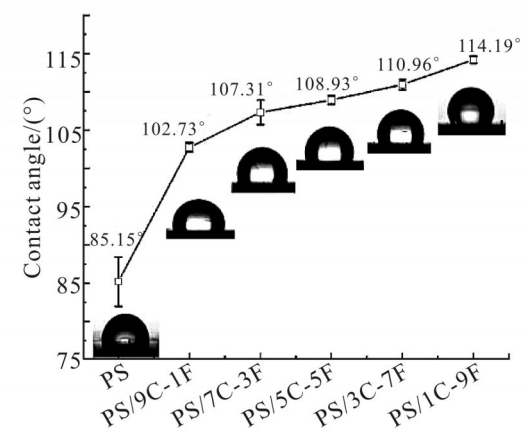


Fig. 11 Water contact angles of PS/xC-yF (10%)

2.3.2 共混材料的疏水性能:对含氟共聚物质量分数为10%的PS/xC-yF共混物以及具有不同含氟共聚物质量分数(5%,10%,15%)的PS/3C-7F共混物的水接触角及其元素分布情况进行探究。如Fig.11和Tab.2所示,共混物的水接触角变化规律与含氟共聚物自身的疏水性一致,均展现出随含氟量的增加表面氟元素含量增加,水接触角逐渐提高的趋势,最高可达114°。同样,随着共混材料中含氟共聚物含量的提高,材料的表面氟含量随之提高,也带来了共混材料表面疏水性能的提高(Fig.12和Tab.3)。其中含氟共聚物质量分数为15%的PS/3C-7F的表面含氟量最高,其水接触角可达112°,基本与共混前的含氟共聚物3PBS-co-7PFMS表面水接触角一致(112°)。这也充分说明含氟共聚物在共混体系中具有较强的表面迁移作用,即大部分含氟链段位于共混物表面,因而展现出与原含氟共聚物相同的表面疏水性能。

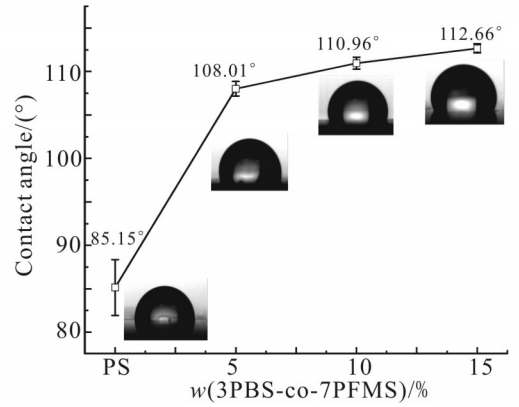


Fig. 12 Water contact angles of PS/3C-7F with different contents (5%,10%,15%) of 3PBS-co-7PFMS

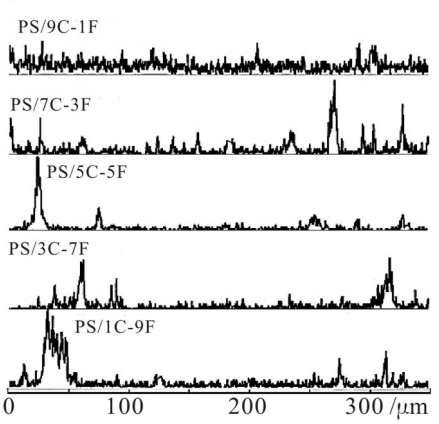


Fig. 13 F-element intensity of cross section

Tab. 3 Surface composition of PS/3C-7F with different contents (5%, 10%,15%) of 3PBS-co-7PFMS

	Theoretical atomic content/%		Experimental atomic content /%	
Samples	C	F	C	F
PS/3C-7F(5%)	98.88	1.12	97.63	2.37
PS/3C-7F(10%)	97.85	2.15	90.61	9.39
PS/3C-7F(15%)	96.91	3.09	74.77	25.23

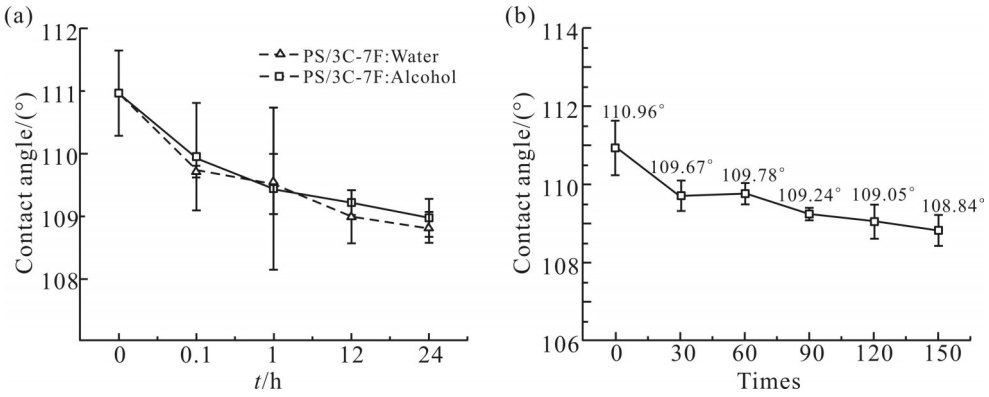


Fig. 14 Change of contact angles of PS/3C-7F (10%) under different conditions: (a) immersion in anhydrous ethanol and deionized water; (b) rubbing with 800-mesh sandpaper

EDS能谱对共混物表面的氟元素分布图也印证了含氟链段的表面迁移性。共混物截面元素线扫描结果(Fig.13)显示,氟元素有明显向材料表面富集的趋势,且随着氟元素含量的增加而更加明显,这与表面水接触角的发展趋势完全一致。也就是说,利用含氟链段的表面迁移作用,采用含氟共聚物3PBS-co-7PFMS以10%质量分数与PS共混后,其表面疏水性能可达到其原本含氟共聚物3PBS-co-7PFMS相同的疏水效果,从而有效降低了体系中氟化合物用量并提高了含氟链段的功能化利用率。

2.3.3 *共混物的疏水耐久性*:为探究共混物材料的疏水耐久性,将其在去离子水和无水乙醇中浸泡以及经800目砂纸打磨后观察其水接触角的变化。从Fig.14中可以看到,PS/3C-7F薄片在去离子水及乙醇浸泡24 h后,仍能保持109°左右的水接触角,而经砂纸打磨150次后,薄片也能保持108°左右的水接触角,表明所制备的含氟共聚物与聚苯乙烯通过共混方式所获得的共混物具有优异的疏水耐久性。

3 结论

本文通过自由基聚合方法制备了含氟共聚物xPBS-co-yPFMS,并将其与聚苯乙烯共混制备得到表面具有持久疏水性的PS/xC-yF共混物。探究了共聚物中烷烃和含氟侧基的不同用量对共混物力学性能的影响;同时证明了含氟侧基在共混物体系中的迁移作用,并印证了含氟侧基的含量对表面疏水性能的影响。含氟侧基提供的疏水性能以及烷烃侧基与PS基材的相容性协同作用,使得该共混物中仅加入10%的3PBS-co-7PFMS含氟共聚物时,在去离子水及乙醇浸泡24 h以及砂纸打磨150次后仍具有较好的疏水性能。本文解决了疏水功能化涂层的弱界面作用问题,为赋予通用聚合物表面持久的疏水性提供了一种新策略和新思路。

参考文献:

[1] Chiang H C, Fang M, Okamoto Y, *et al*. Mechanical, optical and gas transport properties of poly(perfluoro-2-methylene-4-methyl-1,3-dioxolane) membrane containing perfluoropolyether as a plasticizer[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2020, 236: 109572.

[2] Han X, Wu J H, Zhang X H, *et al*. The progress on antifouling organic coating: from biocide to biomimetic surface[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2021, 61: 46-62.

[3] Xu B B, Liu Y J, Sun X W, *et al*. Semifluorinated synergisticnon-fouling/fouling-release surface[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2017, 9: 16517-16523.

[4] Li X, Li Y, Ren L, *et al*. Self-crosslinking coatings of fluorinated polysiloxanes with enhanced icephobicity[J]. Thin Solid Films, 2017, 639: 113-122.

[5] Lv J, Cheng Y. Fluoropolymers in biomedical applications: state-of-the-art and future perspectives[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50: 5435-5467.

[6] Chen K, Guo X, Chen M. Controlled radical copolymerization toward well- defined fluoropolymers[J]. Angewandte, 2023, 62: 10636.

[7] Apsey H, Hill D, Barron A R, *et al*. Slippery alkoxysilane coatings for antifouling applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 17353-17363.

[8] Zhang D, Xing P, Pan R, *et al*. Preparation and surface properties study of novel fluorine- containing methacrylate polymers for coating[J]. Materials, 2018, 11: 2258.

[9] Yang F, Zhu L, Han D, *et al*. Preparation and failure behavior of

fluorine-containing acrylic polyurethane coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 90: 455-462.

[10] Yang F, Zhu L, Han D, *et al*. Preparation and hydrophobicity failure behavior of two kinds of fluorine-containing acrylic polyurethane coatings[J]. RSC Advances. 2015, 5: 95230-95239.

[11] Wu J, Wang C, Lin W, *et al*. A facile and effective approach for the synthesis of fluorinated waterborne polyurethanes with good hydrophobicity and antifouling properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 159: 106405.

[12] Kredel J, Schmitt D, Schäfer J L, *et al*. Cross-linking strategies for fluorine-containing polymer coatings for durable resistant water- and oil-repellency[J]. Polymers, 2021, 13: 723.

[13] Xie Y, Liu W, Liang L, *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.

[14] Luo Z, He T, Yu H, *et al*. A novel ABC triblock copolymer with very low surface energy: poly(dimethylsiloxane)- block- poly (methylmethacrylate)- block- poly(2,2,3,3,4,4,4- heptafluorobutyl methacrylate) [J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2008, 2: 398-406.

[15] Guo Y, Tang D, Zhao E, *et al*. Controlled synthesis of amphiphilic graft copolymer for superhydrophobic electrospun fibres with effective surface fluorine enrichment: the role of electric field and solvent[J]. RSC Advances, 2015, 5: 82789-82799.

[16] Xiang Y, Xue H, Zheng Z, *et al*. Research in fluorinated block copolymer/polystyrene blends with durable antifouling properties based on chain-entanglement[J]. Polymer, 2023, 270: 125780.

[17] Camaiti M, Bortolotti V, Cao Y, *et al*. High efficiency fluorinated oligo(ethylenesuccinamide) coating for stone[J]. Coatings, 2021, 11: 452.

[18] Huang B, Xue H, Xiang Y, *et al*. Durably antifouling blends of fluorinated multiblock copolymers and polypropylene with micro- nano structures[J] European Polymer Journal, 2023, 200: 112481.

[19] 薛滨, 向洋洋, 郑朝晖, 等. 兼具优异光学性能和疏水疏油性能的含氟聚降冰片烯二甲酰亚胺的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(1): 142-150.
Xue H, Xiang Y Y, Zheng Z H, *et al*. Preparation and properties of fluorinated polynorbornene diformimide with excellent optical properties and hydrophobic and oleophobic properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1): 142-150.

[20] Kim S J, Kang I, Byun T, *et al*. Highly transparent aromatic polyamides from unsymmetrical diamine with trifluoromethyl groups [J]. Polymers, 2022, 14: 501.

Low Fluoride Polystyrene Content Blends with Durable Hydrophobic Properties

Zhiyong Wang[1,2], Baotao Huang[1,2], Yu Wu[1,2], Yi Pan[1], Zhaohui Zheng[1], Jinni Deng[1,3]

(*1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Science, Xihua University, Chengdu 610039, China*)

ABSTRACT: To solve the problem of poor durability of traditional hydrophobic coatings containing fluorine due to the weak interfacial interaction with the substrate, a series of polymers with different fluoride contents were prepared by radical copolymerization using p-tert-butylstyrene and p-trifluoromethyl styrene as copolymers. The blends with polystyrene (PS) were prepared by solution blending and melting molding, and the blends with durable hydrophobic properties were obtained. The surface migration of fluorine-containing side groups can make the blends have the same hydrophobic properties as the fluorine-containing copolymers at low fluorine content, and the contact angle is 112°. At the same time, the compatibility and hydrophobic durability of fluorinated copolymers and polystyrene substrates can be effectively improved by the introduction of alkane side chains. Finally, the blend material can maintain good hydrophobic properties after 24 h of immersion in deionized water and ethanol and rubbing 150 times. This study can provide a new way to endow long-lasting hydrophobic properties to the surface of polymer materials with low fluorine content.

Keywords: free radical copolymerization; fluoropolymer; self-migration; chain entanglement; durable hydrophobicity