

优化含氟丙烯酸酯共聚物乳胶膜表面性能的方法研究

陈 雷, 张 伟, 倪华钢, 王新平*

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

摘要: 含氟丙烯酸酯乳液由于氟的引入具有优异的表面性能, 在涂料、胶粘剂、纺织助剂等领域得到广泛应用。然而含氟单体成本较高, 而且产物中乳化剂的存在影响了含氟丙烯酸酯乳液涂膜的抗污、疏水疏油等特性。如何采取有效措施提高含氟丙烯酸酯共聚物乳胶膜的表面性能, 是其走向产业化急需解决的问题。针对这方面问题, 本文主要从含氟单体的利用率、设计乳胶粒结构、共聚物链结构以及乳胶膜的后处理等方面对近年来的研究成果进行了综述。

关键词: 含氟丙烯酸酯共聚物; 乳液聚合; 表面性能优化; 乳胶粒结构设计; 乳胶膜后处理

引言

含氟聚合物由于 C—F 键的键能较大, 而且氟原子能够在碳链骨架外层紧密排列, 对高分子链起到了隔离保护作用, 因而具有优异的耐候性、热稳定性、化学稳定性和防水防油性能, 在纺织、皮革、包装、涂料以及其它领域得到广泛应用^[1,2]。在实际生产中, 一般是将含氟丙烯酸酯单体和与其具有相似反应焓、Q-e 值的(甲基)丙烯酸酯进行共聚^[3], 以降低含氟单体所造成的较高生产成本。乳液聚合以水为反应介质, 具有环境污染小、工艺过程简单、成本低等特点, 是实现含氟共聚物工业化的较好选择。将含氟单体 FA 与(甲基)丙烯酸酯单体进行共聚所得到的乳液兼有丙烯酸树脂和氟树脂的优点, 而且其生产成本要大大低于氟树脂。因此, 利用乳液聚合来制备含氟丙烯酸酯共聚物引起了国内外学者的极大兴趣和普遍关注^[4,5]。

然而含氟单体难乳化、利用率较低, 而且由于乳化剂的存在, 干扰了含氟基团在涂膜表面的富集, 从而极大降低了含氟丙烯酸酯共聚物乳胶膜的抗污染、耐水耐油等表面性能。目前, 如何采取有效措施提高含氟单体的有效利用率, 在含氟量尽可能低的条件下获得尽可能优异的表面性能, 即实现含氟共聚物乳胶膜表面性能的最优化, 是含氟共聚物走向产业化急需解决的问题。许多学者已经注意到这个问题, 并从聚合工艺等各个方面展开相关的研究。本文主要从含氟单体的乳化、乳胶粒结构、聚合物链结构以及乳胶膜的后处理等方面来提高含氟共聚物乳胶膜表面性能的研究进展进行综述。

1 含氟单体利用率提高的方法

含氟共聚物膜的表面性能与共聚物中氟组分的含量密切相关, 因此尽可能提高聚合反应过程中含氟单体的利用率是实现含氟聚合物工业化的必要条件。而含氟单体的乳化过程是影响含氟单体利用率的重要因素。在乳液聚合过程中, 含氟单体需要从单体液滴向增长乳胶粒中迁移, 从而有效参与共聚合反应。然而含氟单体在水中溶解性较差, 乳化后体系不稳定。另外, 含氟单体与丙烯酸酯单体共聚后, 在共聚物分子上带有含氟烷基侧链。由于含氟侧链的存在, 乳胶粒表面能降低, 因而对乳化剂的吸附能力减弱, 聚合稳定性变差。这种不稳定的聚合过程往往导致反应过程中有较多的凝胶出现。因此, 含氟单体的有效利用率下降。

Linemann 等^[6]系统研究了含氟丙烯酸酯的乳液聚合过程, 发现向水相中加入丙酮等有机溶剂能够改

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

作者简介: 王新平, 教授, 主要从事高分子表面和功能性分离膜研究, E-mail: wxinping@yahoo.com.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

善含氟单体与其它单体的分散效果,减少凝胶的产生,提高乳液的稳定性。但是,这些挥发性有机溶剂会带来环境污染,且用量较多时会降低产品的使用安全性,因此尽量少加或不加。Dreher 等^[7]在单体饥饿态下以磷酸二(2-乙基己基)酯铵盐(FSP)/十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂,合成了甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸正丁酯/含氟丙烯酸酯(MMA/*n*-BA/FMA)共聚物乳液。研究发现,单体的饥饿态和表面活性剂 SDS/FSP 的使用很大程度上降低了水相的表面张力,为含氟单体的扩散和聚合提供了有利的环境。他们^[8]又在上述体系中加入 *L*- α -卵磷脂(DLPC)作为分散剂,进一步降低表面张力,提高含氟单体向胶束中扩散的能力,因而更多的 FMA 被引入到 MMA/*n*-BA 颗粒上。氟碳表面活性剂 FS(如全氟辛酸铵)具有较高的表面活性,极大地降低了临界胶束浓度(CMC),可显著提高乳化效率。而且 FS 与含氟单体具有很好的相容性,其与 FA 的相互作用能够提高乳液聚合反应的稳定性,明显减少凝胶量^[9,10]。此外,其它方法,如高剪切速率、高速搅拌均化^[6,11]、超声技术^[12,13]等也有利于含氟单体从水中扩散至乳胶粒,从而使乳液聚合过程稳定进行。乳液聚合除了胶束成核机理外,还有液滴成核的细乳液聚合法^[14],采用细乳液聚合法也可以较好地解决单体难溶问题。细乳液聚合方法的特点是,先将单体预乳化成 30~500nm 的粒子,采用油溶性的引发剂直接在液滴中引发聚合,单体不需要由液滴向胶束的迁移,直接在液滴中聚合成核,减小了含氟单体在水中溶解度低所带来的负面影响。

2 含氟丙烯酸酯乳胶膜表面性能提高的方法

反应过程中含氟单体利用率的提高能够保证较多含氟基团进入共聚物分子链中。然而,含氟聚合物表面性质不但取决于含氟量的多少,而且还取决于含氟基团在共聚物表面的富集。在含氟聚合物中,含氟基团向空气中伸展,占据聚合物-空气界面,大大降低了聚合物的表面能。成膜后若含氟基团被包埋在共聚物本体中,则难以发挥其优异性能。因此,使含氟基团尽量在共聚物表面排列与富集,不但有利于提高其表面性能,而且还可以进一步减少氟单体的用量。选择合适的乳化体系、聚合方法、对乳胶粒结构进行设计以及对乳胶膜进行后处理等均可用于改善含氟共聚物乳胶膜的表面性能。

2.1 乳化体系的选择

在常规乳液中由于乳化剂的存在,尤其是短链的乳化剂分子在成膜的过程中,会向表面迁移,限制了含氟组分在乳胶膜表面的富集,降低了乳胶膜的疏水疏油性能。为此,选择合适的乳化剂至关重要。反应型乳化剂分子中含有不饱和双键,可以参与聚合反应。由于乳化剂被固定在聚合物分子链上,因此限制了其向膜表面的迁移。Chen 等^[15]以 1-烯丙氧基-2-羟丙基磺酸钠(COPS-1)为反应型乳化剂,同时借助超声波提高单体的分散性,所制备的乳胶膜表现出较好的疏水性能。当含氟单体含量为 6%时,乳胶膜的水接触角达到 110.2°,明显高于不含氟的接触角(85.1°)。Yang 等^[16,17]以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(AMPSNa)为反应型乳化剂,合成了含氟丙烯酸酯/丙烯酸丁酯共聚物。由于乳化剂分子被键接在聚合物分子链上,因此其向膜表面的迁移受到限制,含氟组分在膜表面得到富集。扫描力显微镜(SFM)结果表明,膜表面主要由—CF₃基团组成,在 SFM 图像中形成亮区。而图像中少量的暗区则归属于软的非氟链段。Jiang 等^[18,19]合成了具有自乳化特性的聚亚胺酯大分子,并以此作为乳化剂,合成了新颖的含氟聚亚胺酯混合乳液。研究发现,在成膜的过程中—CF₃基团迁移到乳胶膜的最外层,含氟聚合物的疏水和疏油性没有受聚亚胺酯的影响,获得了优异的表面性能。

另外,在反应过程中完全不加乳化剂或仅加入微量乳化剂(小于 CMC)的无皂乳液聚合是乳液聚合发展的新方向。相对于传统乳液聚合,无皂乳液聚合有着以下优点^[20~22]:无皂乳液在成膜过程中没有乳化剂的迁移,有利于含氟组分在膜表面的富集;颗粒的单分散分布以及很好的剪切稳定性。因此,无皂乳液聚合方法制备具有优异性能的环境友好型含氟聚合物具有很大的应用前景。

2.2 乳胶粒结构的设计

常规乳液聚合得到的乳胶粒是均相的,而核壳结构的乳胶粒由核和壳两相组成。如果在含氟聚丙烯酸酯核壳结构乳胶粒中,壳层由含氟链段组成,而非氟聚合物则处于核中。这样的结构在成膜过程中,核和壳相在膜中完全分散,含氟的壳相会优先迁移到涂膜表面,从而降低其表面自由能。即使共聚物中含

氟组分的含量较少, 乳胶膜仍然能够表现出优异的物理化学性能。Zhang 等^[23] 比较了以含氟组分为核和为壳两种乳胶膜的表面性能, 结果发现以氟为壳的核壳结构更有效的降低乳胶膜的表面自由能, 同时还具有很好的热稳定性能。Cheng 等^[24, 25] 以平平加(OS-15) SDS 作为复配乳化剂, 通过两步法半连续乳液聚合合成了聚丙烯酸酯为核, 长链含氟共聚物为壳的稳定核壳乳液。其核壳结构得到了透射电子显微镜(TEM)的证实。此外, DSC 的结果表明, 乳胶膜具有两个转变温度, 分别为-10℃和 60℃, 进一步证实了乳胶粒的核壳两相结构。对其表面接触角的研究表明, 与具有普通结构的乳胶膜相比, 核壳乳液涂膜具有更高的前进接触角、更小的吸水率以及更好的热稳定性。反应的第二步中延迟含氟单体加入能有效使全氟烷基支链在壳层富集, 降低被包埋的可能性。因而在成膜过程中, -CF₃ 基团在表面得到更好的排列。Marion 等^[26, 27] 采用半连续乳液聚合法制得 PBMA 为核, BMA-BA-丙烯酸三氟乙酯共聚物为壳的乳胶粒, 该结构得到了荧光非辐射能量转移法(NRET) 的证实。Ha^[28] 研究小组对氟代丙烯酸酯的核壳乳液共聚进行了深入研究。他们采用两步种子乳液聚合的方法, 先制备了聚苯乙烯种子乳液, 再向种子乳液中缓慢滴加氟代丙烯酸酯的预乳液, 在不补加引发剂的情况下合成了以聚苯乙烯为核、聚氟化丙烯酸酯为壳的具有微相分离结构的乳液。同时比较了无规共聚、核-壳型共聚、均聚等不同结构乳液的性能。结果发现, 核-壳型乳液具有最优的表面性能。

对壳层聚合物进行交联使含氟组分固定在壳层上, 避免向颗粒内部迁移, 从而保证了核壳乳液涂膜优异表面性能得到较长时间的保持。在交联的核壳乳胶膜表面原子力显微镜(AFM) 相图上, 可以发现乳胶膜中具有较大的含氟颗粒聚团, 这与微相分离相似。当进一步加入含氟单体时, 更多地全氟烷基富集在表面, 在 AFM 相图上表现为亮区变大变多(增加)^[29]。Cui 等^[30, 31] 以三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TrEGDMA) 为交联剂合成了核壳互穿网络的含氟丙烯酸酯乳液(其结构见图 1)。X 射线光电谱(XPS) 分析表明, 与具有相同组成的普通含氟丙烯酸酯乳胶膜相比, 核壳互穿网络的含氟丙烯酸酯乳液涂膜表面氟含量更高。

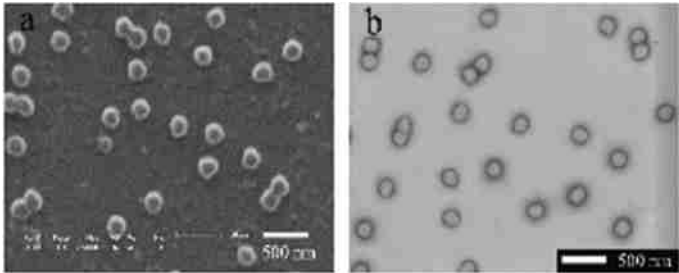


图 1 IPN 核壳无皂含氟丙烯酸酯乳液颗粒的 SEM(a) 和 TEM(b) 图像

Figure 1 SEM (a) and TEM (b) micrographs of the emulsifier-free core-shell IPN-fluorinated polyacrylate particles

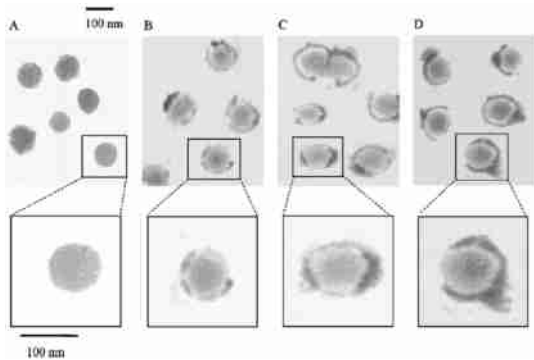


图 2 不同含氟量的乳胶粒 TEM 图像

Figure 2 TEM: (A) MMA/nBA; (B) MMA/nBA/FMA (3.3% FMA); (C) MMA/nBA/FMA (5% FMA); (D) MMA/nBA/FMA (8.5% FMA)

此外, Dreher 等^[7, 8] 发现, 具有其它结构的乳胶粒也能形成具有低表面性能的涂膜。在制备 MMA /

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

n BA/FMA 乳液的过程中, 开始阶段 MMA/ n BA 先反应形成无规共聚颗粒。由于含氟单体(FMA)的扩散和反应速率要比 MMA/ n BA 慢, 随着反应的进行, FMA 单体会在 MMA/ n BA 胶粒外部共聚合形成非球形的不规则形貌(见图 2)。这种结构的乳胶粒在固化过程中容易发生相分离, 有利于含氟组分向表面富集, 并形成由全氟烷基侧链形成的微晶结构。

2.3 共聚物链结构的设计

根据界面能最低最稳定原则, 低表面能的含氟基团在成膜过程中倾向于向聚合物/空气界面迁移。聚合物表面富集的含氟基团越多, 其表面能下降的越多。以最少的氟含量获得最优异的表面性能(表面性能优化)是目前这类含氟聚合物研究的重点之一。研究表明^[32, 33], 含氟基团在聚合物表面的有序排列和紧密堆积能够有效改善聚合物表面疏水疏油性能及提高其抵抗表面重构的能力。聚合物的链段结构是影响含氟基团在聚合物表面密堆积的重要因素, Van de Grampel^[34]用自洽场理论研究了部分氟化的 PMMA 链在邻近聚合物/空气界面的物理和热力学性能。结果发现: 含氟段在共聚物链段的分布对于其表面张力和表面结构有很大影响。与无规共聚物相比, 嵌段、接枝共聚物的链结构更有利于含氟组分在表面的富集和堆积^[35, 36]。作者课题组对 PMMA- ω -FMA 无规和嵌段共聚物的表面性能比较发现^[37], 在嵌段共聚物中含氟组分含量为 0.38 mol% 时, 其表面水和石蜡油的接触角分别为 120° 和 84°。而无规共聚物达到相同的接触角时含氟组分的含量却高达 13.63 mol%。其原因是成膜过程中, 嵌段共聚物中的含氟侧基通过自组装在表面进行规整排列, 极大地降低了共聚物膜的表面自由能。而无规共聚物中部分含氟侧基被包埋, 因而富集在膜表面的含氟基团较少, 只有当含氟组分含量较高时其表面疏水疏油性能才能达到嵌段聚合物的水平。

通过乳液聚合方法, 合成特殊链段结构(接枝、嵌段)的含氟丙烯酸酯共聚物对于在实际应用中提高乳液涂膜的表面性能有着非常诱人的前景。Landfester^[5]研究了含氟单体同不同非氟单体的细乳液共聚及其微结构。DSC 和 TEM 结果清晰表明含氟单体同苯乙烯和甲基丙烯酸丁酯共聚时, 形成的共聚物是均相的。而含氟单体同极性更大的甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚时, 形成的共聚物是非均相的, 以 SDS 作为乳化剂时形成了多棒结构。根据几何学原理(低界面面积), 多棒状结构代表嵌段共聚物的形成。这个和它们在四氢呋喃和氯仿中的溶解性一致, 存在的嵌段共聚物可以完全的溶解, 形成不透明的胶束溶液。de Crevoisier 等^[38]对乳液聚合得到的含氟共聚物的链结构进行了研究。通过 ¹³C-NMR 比较了溶液聚合和乳液聚合得到的共聚物的链结构, 发现溶液聚合产物的链段是无规结构, 而乳液聚合产物的分子链上存在有类嵌段结构。通过 DSC、广角和小角 X 射线散射研究^[39]发现两种不同聚合方法得到的含氟共聚物有着不同的结晶性能。而体系的结晶类型对共聚物涂膜的疏水、疏油性能及粘附特性有很大的作用。另外, Chiefari^[40, 41]研究小组提出了一种新型活性自由基聚合反应, 即可逆加成断裂链转移自由基聚合(RAFT)。RAFT 反应在传统的自由基聚合中加入了具有高链转移常数和特定结构的化合物。当链转移剂的浓度足够大时, 链转移反应由不可逆变为可逆, 聚合反应也随之发生质的变化, 由不可控变为可控。所得产物的分子量和胶粒直径均可控, 而且在聚合链上含氟结构单元以嵌段形式分布, 可以提高氟的有效利用率。Xu 等^[42]由亲水性和疏水性单体, 通过两步的乳液 RAFT 聚合合成了分子量窄分布和规整嵌段的双亲性共聚物。成膜后, 疏水的含氟链段会迁移到膜-空气界面上, 接触角上升。Zhou^[43]通过 RAFT/微乳液聚合合成了 PBMA- b -PHFBMA 三嵌段的共聚物, 表现出优异的疏水性能。目前, 国内外对在细乳液体系中进行的 RAFT 活性聚合的研究还处于初级阶段, 研究较少。

Park 等^[34, 44]合成了聚甲基丙烯酸全氟烷基乙酯与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的接枝共聚物乳液, 在氟单体用量不超过 1%(质量)时有效地降低了聚合物膜表面能。首先, 利用链转移剂制备端羟基的聚甲基丙烯酸甲酯, 再和丙烯酸氯酯基化合成 PMMA 大单体; 接着 PMMA 大单体与甲基丙烯酸全氟烷基乙酯(FMA)在以壬基酚聚氧乙烯醚(NP-50)和偶氮对-2-脒基丙烷盐酸盐(V-50)分别作为乳化剂和引发剂的条件下, 制备了 PMMA 与 PFMA 的接枝共聚物(PFMA- g -PMMA)。研究发现, 当 FMA 的含量(FMA/MMA, wt%)大于 0.01 时, PFMA- g -PMMA 与水的接触角大于 100°, 要比二者的无规共聚物平均高出 10°。但这种方法的主要缺陷是反应过程中凝胶较多, 因而应用并不多。

2.4 乳液涂膜的后处理

通过对含氟丙烯酸酯乳液涂膜进行后处理, 减小乳化剂造成的膜表面疏水疏油性能下降的负面影响, 或者采用加热处理等方法促进含氟基团向膜表面离析, 从而提高涂膜的抗污染性能。Ha 小组^[43]提出用水连续彻底地冲洗乳胶膜能够去除膜表面的乳化剂分子。经过水冲洗后, 膜表面的乳化剂被去除。然后再对冲洗后的乳液涂膜进行热处理, 发现膜表面接触角明显提高。

在一定的热力学驱动力作用下, 共聚物大分子和乳胶膜中残留的乳化剂小分子的疏水/亲水结构单元在聚合物乳胶膜/水界面发生一定程度的空间重新取向和排列。乳胶膜中全氟烷基基团无规地排列在空气界面处。对膜采用退火处理后^[46, 47], 全氟烷基将重排而更有规律地排向聚合物-空气界面, 膜表面的氟含量会进一步增加, 表面自由能降低。Linemann 用原子力显微镜分析(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯乳液与聚丙烯酸丁酯共混乳液成膜形态及膜微结构, 并对退火条件进行了探索^[6, 48], 发现在高于聚(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯的玻璃化温度下退火, 有利于含氟组分在表面富集。Wang^[49]通过接触角和 XPS 谱发现含氟阴极电泳树脂 CED 膜在 T_g 以上熔融温度以下预热处理后, 更有利于 $-CF_2$ 和 $-CF_3$ 基团在表面有效的富集, 其表面张力甚至低于聚四氟乙烯。

Xu^[42]通过两步 RAFT 无皂乳液聚合合成了双亲性的 PMA-*b*-PHBMA 嵌段共聚物乳液。尽管有 22% (wt) 的羧基存在, 乳胶膜在热处理后仍然表现出很好的疏水性能。在较高温度时, 聚合物链的柔韧性增加。含氟基团的表面自由能相对较低, 有着很强的向表面移动的趋势。热处理后, 嵌段共聚物 PMA-*b*-PHBMA 的含氟段迁移到表面形成疏水表面(见图 3)。当液滴长时间在表面, 表面的接触角变化也不是很大, 可能是由于室温下聚合物链的柔韧性差, 酸性基团的移动受限。所以, 即使在水环境下, 酸性基团再向表面的移动也比较困难。

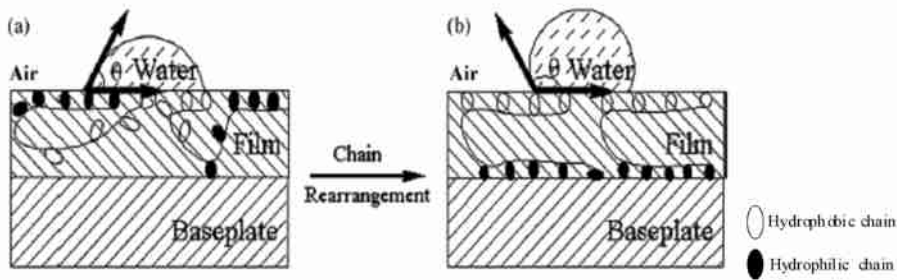


图 3 两亲性共聚物在热处理前后链重排示意图及其对接触角的影响

Figure 3 Schematic illustration of the rearrangement of the amphiphilic copolymer before and after the heating treatment and the influence on the contact angle

3 展望

含氟丙烯酸酯聚合物不仅有许多独特的性能, 如低表面能、低摩擦性、自清洁性、良好的耐候性, 而且其乳液的环境污染小。在较低含量的氟单体用量的情况下, 通过改善乳液聚合工艺, 从而获得有利含氟基团向表面富集的具有特殊结构的含氟乳液。此外, 作者课题组发现含氟共聚物乳胶膜与其溶剂膜(将乳液破乳沉淀后再以有机溶剂成膜)的表面性能相差很大^[50]。在较低含氟量时(0.97 mol%) 溶剂膜的对水的接触角有 103°, 而乳胶膜达到这个水平需要的含氟量要大于 9 mol%。尽管两种膜具有相同的化学组成, 但它们的表面性能之间却存在巨大差别。这一结果表明乳胶膜的表面性能还有很大的提升空间。对采用常规乳液聚合所得到的含氟丙烯酸酯共聚物乳液涂膜进行后处理, 从而尽可能提高其表面性能, 对于实现含氟丙烯酸酯乳液的工业化更具有实际意义。相信这方面的研究会引起更多研究学者的兴趣。

参考文献:

[1] Gao J Z, Wang X M, Wei Y X, et al. J Fluorine Chem. 2006, 127: 282 ~ 286.
(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [2] Yamauchi M, Hirono J, Kodama S. *Surf Coat Int*, 1996, 79(7): 312 ~ 318.
- [3] Morita M, Ogisu H, Kubo M. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73: 1741 ~ 1749.
- [4] 周钰明, 徐群华, 黄静艳. *高等学校化学学报*, 2001, 22 (12): 2126 ~ 2127.
- [5] Landfester K, Rothe R, Antonietti M. *Macromolecules*, 2002, 35: 1658 ~ 1622.
- [6] Linemann R F, Malner T E, Brandsch R, et al. *Macromolecules*, 1999, 32: 1715 ~ 1721.
- [7] Dreher W R, Jarrett W L, Urban M W. *Macromolecules*, 2005, 38: 2205 ~ 2212.
- [8] Singh A, Dreher W R, Urban M W. *Langmuir*, 2006, 22: 524 ~ 527.
- [9] Barthélemy P, Tomao V, Selb J, et al. *Langmuir*, 2002, 18: 2557 ~ 2563.
- [10] Dreher W R, Urban M W. *Langmuir*, 2004, 20: 10455 ~ 10463.
- [11] Lonostro P, Choi S, Ku S, et al. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 5347 ~ 5352.
- [12] Ha J W, Park I J, Lee S B. *Macromolecules*, 2002, 35: 6811 ~ 6818.
- [13] Thomas R R, Lloyd K G, Stika K M, et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 8828 ~ 8841.
- [14] Landfester K, Antonietti M. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 689 ~ 757.
- [15] Chen Y J, Zhang C C, Chen X X. *Eur Polym J*, 2006, 42: 694 ~ 701.
- [16] Yang T T, Yao L, Peng H, et al. *J Fluorine Chem*, 2006, 127: 1105 ~ 1110.
- [17] Yang T T, Peng H, Cheng S Y, et al. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104: 2438 ~ 2444.
- [18] Jiang M, Zheng Z H, Ding X B, et al. *Colloid Polym Sci*, 2007, 285: 1049 ~ 1054.
- [19] Tonelli C, Ajroldi G, Mango A, et al. *Polymer*, 2001, 42: 9705 ~ 9711.
- [20] Chen X, Cui Z, Chen Z, et al. *Polymer*, 2002, 43: 4147 ~ 4152.
- [21] Ohtsuka Y, Kawaguchi H, Sugi Y. *J Appl Polym Sci*, 1981, 26: 1637 ~ 1647.
- [22] Ceska G W. *J Appl Polym Sci*, 1974, 18: 427 ~ 437.
- [23] Zhang C C, Chen Y J. *Polym Int*, 2005, 54: 1027 ~ 1033.
- [24] Cheng S Y, Chen Y J, Chen Z G. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85: 1147 ~ 1153.
- [25] Chen Y J, Cheng S Y, Wang Y F, et al. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99: 107 ~ 114.
- [26] Marion P, Beinert G, Juhue D, et al. *Macromolecules*, 1997, 30: 123 ~ 129.
- [27] Marion P, Beinert G, Juhue D, et al. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64: 2409 ~ 2419.
- [28] Ha J W, Park I J, Kim D K, et al. *Surf Sci*, 2003, 532 ~ 535: 328 ~ 333.
- [29] Xiong P T, Lu D P, Chen P Z, et al. *Eur Polym J*, 2007, 43: 2117 ~ 2126.
- [30] Cui X J, Zhong S L, Wang H Y, et al. *Polymer*, 2007, 48: 7241 ~ 7248.
- [31] Cheng X L, Chen Z X, Shi T S, et al. *Colloids Surf A*, 2007, 292: 119 ~ 124.
- [32] Genzer J, Efimenko K. *Science*, 2000, 290: 2130 ~ 2133.
- [33] Honda K, Morita M, Otsuka H, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 5699 ~ 5705.
- [34] Van de Grampel R D, Ming W, Laven J, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 5670 ~ 5680.
- [35] Park I J, Lee S B, Choi C K. *Macromolecules*, 1998, 31: 7555 ~ 7558.
- [36] Nishino T, Urushihara Y, Meguro M, et al. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 279: 364 ~ 369.
- [37] Ni H G, Wang X F, Zhang W, et al. *Surf Sci*, 2007, 601: 3632 ~ 3639.
- [38] de Crevoisier G. *Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI*, 1999.
- [39] de Crevoisier G, Fabre P, Leibler L, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 3880 ~ 3888.
- [40] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559 ~ 5562.
- [41] Mitsukami Y, Donovan M S, Lowe A B, et al. *Macromolecules*, 2001, 34: 2248 ~ 2256.
- [42] Xu S P, Liu W Q. *J Fluorine Chem*, 2008, 129: 125 ~ 130.
- [43] Zhou X D, Ni P H, Yu Z Q, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 471 ~ 484.
- [44] Park I J, Lee S B, Choi C K. *Polymer*, 1997, 38 (10): 2523 ~ 2527.
- [45] Ha J W, Park I J, Lee S B. *Macromolecules*, 2005, 38: 736 ~ 744.
- [46] Park I J, Lee S B, Choi C K, et al. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 181(1): 284 ~ 288.
- [47] Mawson S, Johnston K P, Combes J R, et al. *Macromolecules*, 1995, 28: 3182 ~ 3191.
- [48] Linemann R, Malner R, Bar G, et al. *Polym Prepr (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 2003, 44(2): 2342 ~ 2349.
- [49] Wang T, Qi S G, Ren B Y, et al. *Prog Org Coat*, 2007, 60: 132 ~ 139.
- [50] Zhang W, Ni H G, Wang X P. *Express Polymer Letters*, 2007, 1: 32 ~ 36.

Progress of the Improvement in the Surface Properties of Fluorinated Acrylate Latex Films

CHEN Lei, ZHANG Wei, NI Hua-gang, WANG Xin-ping^{*}

(*Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of Education Ministry,
Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China*)

Abstract: Fluorinated acrylate latices have been widely used in the field of coatings, adhesives, chemical auxiliaries for textile due to their excellent surface properties. However, the fluorinated monomers have relatively high price, and also, the residual emulsifiers in the latex films have negative effects on the water/oil repellency of films. Therefore, it is of great importance to reduce fluorinated component content in copolymers while keeping the excellent surface properties of the resulting latex films. This paper reviews the methods of improving the surface properties of fluorinated acrylate latex films, including the efficient utilization of fluorinated monomers, the design of latex particles, chain structures of copolymer, and the post-treatment of latex films resulted from fluorinated acrylate copolymer.

Key words: Fluorinated acrylate copolymer; Emulsion polymerization; Optimization of surface properties; Design of latex particle structures; Post-treatment of latex films