

氟含量对含氟丙烯酸酯共混乳胶膜梯度结构和表面性能的影响*

胡园园 张超灿** 陈艳军 胡 亮 范亚男

(武汉理工大学材料科学与工程学院高分子材料系 武汉 430070)

摘 要 首先将制备出的平均粒径较小的含氟丙烯酸酯均聚物乳液与平均粒径较大的纯丙烯酸酯共聚物乳液按不同的比例(1/9, 2/8, 3/7, 4/6, 5/5)共混,接着将各共混乳液在室温下(20℃)玻璃基材上干燥后,于110℃/210℃下热处理一段时间.运用接触角法,XPS、AFM、SEM-EDX等详细研究了共混乳胶膜中含氟组分含量对膜自组织形成的梯度结构和表面性能的影响.研究表明,当共混体系中氟组分含量达到30 wt%后,室温成膜后在整个膜与空气界面都有足量含氟乳胶粒富集,膜与玻璃界面几乎无含氟粒子,经110℃退火2 h后膜与空气接触面被含氟组分占据,具备纯含氟丙烯酸酯表面性能,含氟组分从膜与空气接触面到膜与玻璃接触面浓度梯度减少,膜与玻璃接触表面主要是纯丙烯酸酯聚合物组分.另外,增加体系中氟组分含量高于30 wt%,可以使膜厚方向上氟组分的浓度梯度结构尺度更大,但膜与玻璃界面的氟含量也会略有增加,而过低(<30 wt%)的氟组分含量使膜中梯度结构及两界面异性不明显.

关键词 含氟丙烯酸酯,自组织,梯度,乳液共混,乳胶粒

含氟丙烯酸酯聚合物具有低表面自由能,良好的拒水、拒油性,被广泛用于纺织、皮革、包装、涂料等领域^[1~4].但由于其粘结性差,价格昂贵,在很大程度上限制了含氟丙烯酸酯乳液的使用.目前解决这一问题的方法很多,如将含氟单体与其他单体共聚^[5~7],制备核壳粒子^[8~11],共混^[12~15]等.其中将含氟丙烯酸酯与其他树脂共混,工艺简单,保持性能的同时又能降低成本,受到极大的关注.但是在异相共混乳液体系里,两相易在材料中均匀分布,材料的优异性能可能被分拨,难保持性能的同时又节约成本.通过梯度复合技术使共混材料的一侧表面具备含氟丙烯酸酯的优点,另一侧表面具备另一组分优良的黏附性能,而在膜的厚度方向上组分连续过渡,无不良宏观界面,这样就能有效解决上述问题.

最引人注目的梯度材料的制备方法是自组织法,而目前该方法主要集中在溶液体系^[16~18]和熔融体系^[19],环保节能的乳液体系中,由于聚合物被乳化剂包裹,不同聚合物乳胶粒性能差别很小,缺乏梯度形成的驱动力,而少有人研究. Thomas等^[20]发现共混两乳液粒径的差别有利于含氟组分在膜表面的富集.我们的研究^[21]也发现小粒径乳胶粒在1:1 W/W二元共混乳液成膜过程中易

于在膜表面富集,并制备了两面异性的含氟丙烯酸酯功能梯度膜.但体系中过高的氟组分含量,对节省成本贡献不大,并且含氟组分的含量对二元共混体系的聚集态结构必然产生影响.因此我们将含氟丙烯酸酯乳液和普通丙烯酸酯乳液以不同比例共混,成膜,研究了含氟乳胶粒的用量对含氟丙烯酸酯共混乳胶膜梯度结构和表面性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料及预处理

甲基丙烯酸六氟丁酯($F_6MBA, CH_2=C(CH_3)-COOCF_2CFHCF_3$, 哈尔滨雪佳氟硅),丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯(BA和MMA, 上海国药),引发剂过硫酸铵(APS, 上海爱建试剂), pH中和剂碳酸氢钠($NaHCO_3$, 上海虹光)均为分析纯试剂并经过提纯. 乳化剂脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)为化学纯. 水为去离子水.

1.2 样品的制备

以相同的配方不同的乳液聚合方法^[21]分别制备了小粒径的 PF_6MBA 乳液(一次投料法)和大粒径的 $PMMA-co-BA$ 乳液(半连续种子法).将乳液稀释到5 wt%,在50℃下将 PF_6MBA 乳液慢

* 庆祝卓仁禧院士80华诞专稿;2011-04-10收稿,2011-05-04修稿;国家自然科学基金(基金号50673080)资助项目; ** 通讯联系人,
E-mail: polymers@whut.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11099

慢滴加入搅拌着的 PMMA-*co*-BA 乳液中混合均匀得到共混乳液,混合配方见表 1. 将盖/载玻片用铬酸洗液浸泡 24 h 以上,取出后用去离子水冲洗多遍,烘干后待用. 在室温(20℃)下,将共混乳液直接滴在洁净的玻璃基材上,水分自然挥发干燥而得到共混乳胶膜. 之后将需要热处理的乳胶膜样品放入真空干燥箱中,在设定的温度下(110℃/210℃)退火一定时间(2~6 h),取出样品迅速用冰袋淬冷得到热处理后的乳胶膜样品.

Table 1 The recipe of blend

	PF ₆ MBA (5 wt%, 60 nm ^a , 53℃ ^b)	PMMA- <i>co</i> -BA (5 wt%, 223 nm ^a , 18℃ ^b)
Sample 1	4 mL	36 mL
Sample 2	8 mL	32 mL
Sample 3	12 mL	28 mL
Sample 4	16 mL	24 mL
Sample 5	20 mL	20 mL

^a Average particle Size; ^b *T*_g

1.3 样品的表征

将聚合物乳液稀释至透明,用 zeta Sizer Nano-S(Malvern Instrument Co., UK)测试了乳液的平均粒径及粒径分布;聚合物乳胶膜的玻璃化转变温度(*T*_g)在氮气氛围下(氮气流速率为 50 mL/min)用 TA-Q10 示差扫描量热计(TA Co., USA)测定;聚合物及共混乳胶膜的静态接触角是分别以水和二碘甲烷为测试液体^[22],用 JC2000A 静滴接触角/界面张力测量仪(上海中晨公司)测定,并通过 Fowkes 方程计算乳胶膜的表面自由能^[23];共混乳胶膜断面和表面的元素分布信息通过 SEM-EDX(EDAX 250, Horiba Co., Japan)测定. 以 AlK α 线为光源,在 300 W 下用 VG Multilab 2000 型光电子能谱仪(V. G. Scientific Ltd., UK)对乳胶膜表面进行全谱扫描和精细谱扫描. 乳胶膜的原子力显微镜分析是在环境温度下采用敲击模式用 Nanoscope IV 原子力显微镜(Veeco Co., USA)进行观测,得到样品表面的形貌图和相位图.

2 结果与讨论

表 1 显示,从 Sample 1~5,体系中含氟乳液的含量分别为 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%, 40 wt%, 50 wt%, 由少到多,通过分析 Sample 1-5 膜的表面和内部形貌、结构和性能,可以推断体系中氟含量与膜梯度结构、表面性能的关系.

2.1 表面形貌分析

测试得知 PF₆MBA 乳胶粒的平均粒径为 60 nm,PMMA-*co*-BA 乳液的平均粒径为 223 nm(表 1). 用 AFM 测试了两乳液共混后室温成的膜,得到形貌图和相位图. 如图 1 所示. 由图 1(a)可以看出,Sample 1 在室温成膜后膜与空气接触表面(F-A)几乎没有明显的粒子相,只能看到有模糊的粒子相掩盖在膜的表层以下,说明未变形的 PF₆MBA 乳胶粒可能因为含量太少(10 wt%)没有在表面富集,而主要是嵌在膜的内部. 图 1(b)显示,Sample 2 室温成的膜 F-A 面形貌图和相位图都可以看到一半以上的区域有明显的亮的粒子相,其尺寸与 PF₆MBA 乳胶粒尺寸符合,并且这些粒子聚集在一起并围成一个一个的圆形或椭圆形,所围成的圆形的直径与 PMMA-*co*-BA 乳胶粒的直径相当,说明共混体系 PF₆MBA 乳液含量达到 20 wt% 的时候,含氟乳胶粒在膜 F-A 面占据了一半以上的 PMMA-*co*-BA 乳胶粒之间的空隙. 图 1(c)也可以看到明显的 PF₆MBA 粒子相,并且几乎所有区域都由围成圆形的小粒子占据,小的粒子除了围成圆外,在所围成的圆内也有分布,说明 PF₆MBA 乳液含量增至 30 wt% 后,膜 F-A 面堆积的 PMMA-*co*-BA 粒子之间的空隙都被 PF₆MBA 粒子占据,含氟粒子甚至挤占 PMMA-*co*-BA 粒子空隙以外的表面. 图 1(d)显示,PF₆MBA 乳液含量增至 40 wt% 的 Sample 4 膜 F-A 面的粒子相明显比 Sample 3 堆积紧密且数量要多,PF₆MBA 粒子之间的圆形空隙明显要少. 图 1(e)的 Sample 5 显示膜表面几乎完全被 PF₆MBA 粒子占据,PF₆MBA 粒子之间的空隙几乎不成圆形,并且直径小于 PMMA-*co*-BA 粒子.

在粒径不对称二元共混乳液体系里,小粒子的布朗运动比大粒子更强烈也更容易进行,在水分的挥发过程中,乳液浓度越来越高,大粒子因为重力靠近基材沉降,并形成不可逆排列,此时小粒子还能自由运动,随着水分的进一步挥发,大粒子形成更密集的排列,部分小粒子留在大粒子之间的空隙里,还有很大一部分随着水分的挥发和本身的运动从大粒子的空隙被挤到体系表面,随着水分继续挥发,也形成不可逆排列,比平均含量高的小粒子堆积在膜的上表面. 当体系中小粒径乳胶粒子含量较少时,大粒子之间的空隙就足以满足他们的停留,随着小粒子含量的升高,除了填满大粒子之间的空隙,还有多余的小粒子随着水分

挥发运动到表面,形成表面粒子的富集,就有了图 1 的结果.

图 1(f) 是 Sample 3 的膜与玻璃接触面 (F-G), 几乎看不到粒子相, 表明 Sample 3 中

PF₆MBA 粒子主要分布在膜的内部和 F-A 面, 且选择性的聚集在膜 F-A 面, 从膜 F-A 面到膜 F-G 面 PF₆MBA 粒子可能存在浓度梯度.

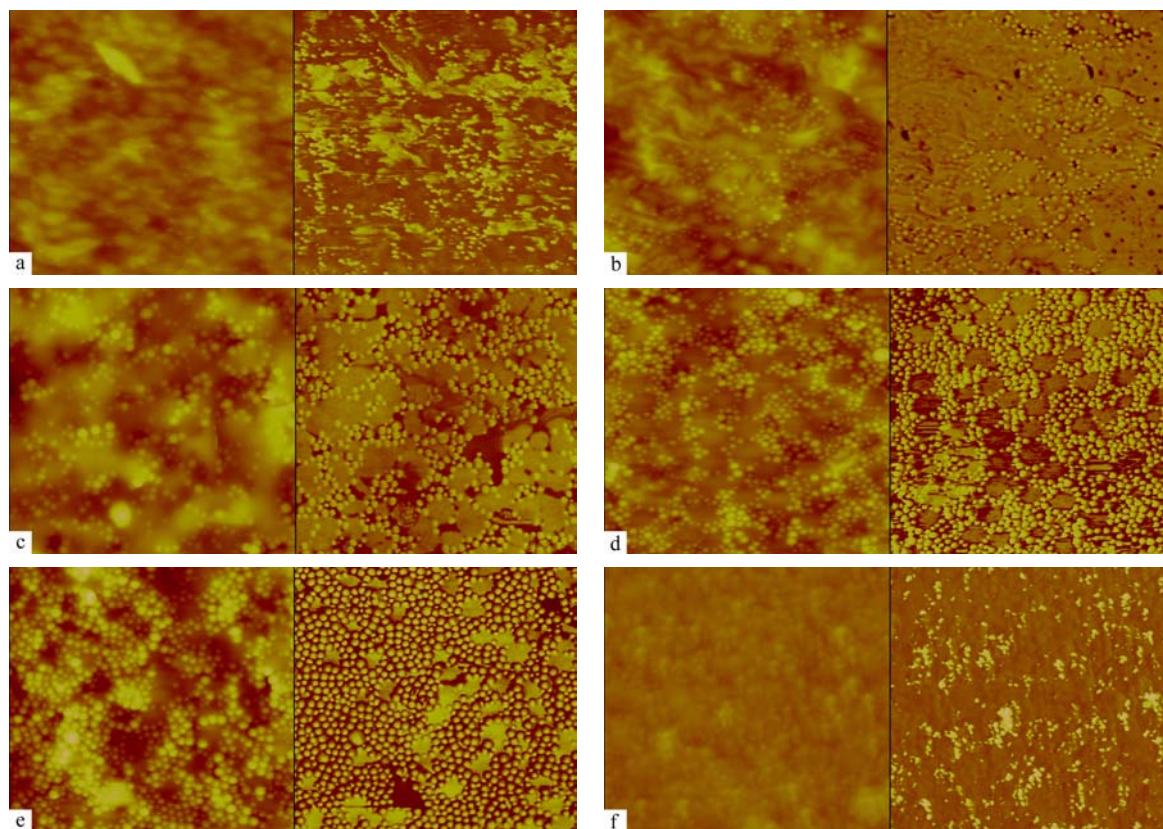


Fig. 1 The AFM height image (left of every image) and phase image (right of every image) of sample 1 (a), sample 2 (b), sample 3 (c, f), sample 4 (d) and sample 5 (e) (Scanning range = 2 μm , (a), (b), (c), (d), (e): F-A; (f): (F-G))

2.2 表面能分析

测试了含氟丙烯酸酯乳液膜的 T_g 为 53℃, 乳胶膜表面能为 20.12 mN/m; 不含氟丙烯酸酯的表面能为 37.55 mN/m, T_g 为 18℃. 测试了室温成的乳胶膜及膜于 110℃/210℃ 退火后膜 F-A 面及 F-G 的表面能. 如表 2 所示.

于 110℃ 热处理, 膜中所有的组分都处于黏弹态, 分子链易进行链段运动, 但不能进行整个分子链的滑移, 未进行粒子扩散的组分可以在此温度粒子扩散和融合. 于 210℃ 热处理, 膜中所有组分都处于黏流态, 能进行分子链的滑移, 很容易改变分子链的位置. 纵向比较退火温度和时间对膜的表面性能的影响, 对 Sample 1 ~ 5 都有相同的规律, 在室温成膜时, 膜 F-A 面的表面能在 PF₆MBA 表面能与 PMMA-co-BA 之间, 这可能是由于 T_g 高未变形的硬 PF₆MBA 粒子在膜表面凸起形成微纳结构使膜表面能比 PMMA-co-BA 低.

室温成膜的 F-G 面的表面能都高于 PMMA-co-BA 的表面能, 表明 F-G 面除了 PMMA-co-BA 链段可能还有乳化剂富集. 表 2 的数据还显示热处理后膜 F-A 面的表面能都下降了, 并且随着退火时间的延长和退火温度的升高最终接近纯含氟丙烯酸酯的表面能, 表明热处理使 F-A 面未粒子扩散的含氟乳胶粒扩散和融合, 低表面的含氟链段向表面能低的膜 F-A 面迁移并富集, 浓度升高并渐渐达到饱和. 对于 F-G 面, 退火后表面能降低并接近于 PMMA-co-BA 的表面能, 进一步说明此面主要由 PMMA-co-BA 占据, 表面能降低可能是退火使乳化剂迁移到膜内部导致.

横向比较 Sample 1 ~ 5 的表面能(表 2)可知, 室温成膜时, 乳胶膜 F-A 面表面能大小为 PF₆MBA < Sample 5 < Sample 4 < Sample 3 < Sample 2 < Sample 1, 即体系中氟组分含量越多, 膜 F-A 面表面能越低, 这可能是由于体系中含氟

乳胶粒越多,膜表面富集的纳米级硬乳胶粒也就越多,使表面粗糙度增加,导致表面能降低. 热处理时间延长和温度升高后,在相同处理条件下, Sample 1 的膜 F-A 面的表面能最大, Sample 2 的表面能稍大于 PF₆MBA, Sample 3、Sample 4、Sample 5 的 F-A 面表面能相差很小,随着体系中氟组分含量的增加略有降低,且都接近于 PF₆MBA 的表面能. 表明,体系中氟组分含量达到 30 wt% 后,继续增加含氟组分含量对膜 F-A 面的表面能的降低作用很小. 室温成膜 F-G 面 5 个样表面能相差很小. 110℃ 退火 2 h 后 Sample 4 ~ 5

的膜 F-G 面的表面能有所增加,且 Sample 5 增加得多,但 Sample 1 ~ 3 没有这样的现象. 这可能是因为 Sample 4 ~ 5 膜 F-G 面也有少量含氟乳胶粒,退火使其变形融合,乳化剂脱离,暂时在膜 F-G 面富集,而 Sample 1 ~ 3 膜 F-G 面几乎没有含氟乳胶粒,膜 F-G 面乳化剂没有暂时增多的原因. 继续退火 5 个样的膜 F-G 面的表面能相差很小,且都略大于或接近于 PMMA-co-BA 的表面能,说明共混膜 F-G 面主要是纯丙烯酸酯组分,且乳化剂小分子也随着热处理渗入到膜内部大分子链之间的空隙中去了.

Table 2 The surface free energy (mN/m) of the films before and after heat treatment

Sample	1		2		3		4		5	
	F-A	F-G	F-A	F-G	F-A	F-G	F-A	F-G	F-A	F-G
As-dried	36.74	45.32	34.55	45.68	32.12	45.34	29.94	44.88	29.86	43.45
Anneal 2 h at 110℃	28.98	41.28	26.47	42.96	24.64	43.15	23.58	46.56	22.34	47.78
Anneal 6 h at 110℃	26.22	40.15	24.27	38.12	22.74	39.22	22.12	38.82	21.32	38.82
Anneal 2 h at 210℃	25.35	39.44	22.01	36.44	20.52	38.32	20.56	38.57	20.83	37.25
Anneal 6 h at 210℃	25.18	37.82	22.12	38.46	20.28	39.18	19.82	36.64	19.84	39.16

综合表面能数据和 AFM 结果,可以初步推断,体系中 PF₆MBA 含量为 30 wt% 时,成膜时 PF₆MBA 乳胶粒就能在膜 F-A 面富集,在膜厚度方向具有粒子浓度梯度,热处理过程就能使膜的 F-A 面达到纯 PF₆MBA 的性能,膜 F-G 面几乎被 PMMA-co-BA 占据. 继续增加 PF₆MBA 含量,膜 F-A 面性能改变很小,但膜 F-G 面含氟组分增加.

2.3 表面成分分析

对室温成膜后 110℃ 退火 2 h 的膜表面做了 XPS 元素分析,全谱图如图 2 所示. 由图可知, Sample 1 膜的表面 XPS 图上主要是 C1s 和 O1s 的峰,几乎没有氟元素的峰, Sample 2 ~ 5 的图谱上都可以明显看到 C1s、O1s、F1s 的峰,且随着体系中 PF₆MBA 含量的增多,氟元素的峰强度变大,碳氧元素峰强度降低.

对 XPS 测得的 110℃ 退火 2 h 的膜 F-A 面元素精细谱进行面积积分,并除以各元素的敏感因子,可以算出各元素的相对含量,其中氟元素的相对含量如图 3 半圆线所示. 相比于体系中的氟原子理论平均含量(图 3 五角星线),膜表面的氟原子含量都要高,且随着体系中含氟组分的增加,膜表面氟原子含量也大幅度增加,到含氟组分为 30 wt% 的时候,膜表面氟原子含量达到 25%,体系中含氟组分含量的继续增加,对膜表面的氟原子含量的增加贡献变小.

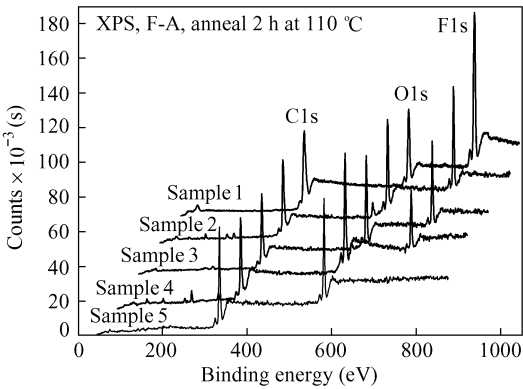


Fig. 2 XPS spectra of sample 1 ~ 5 that dried at 20℃ and annealed for 2 h at 110℃

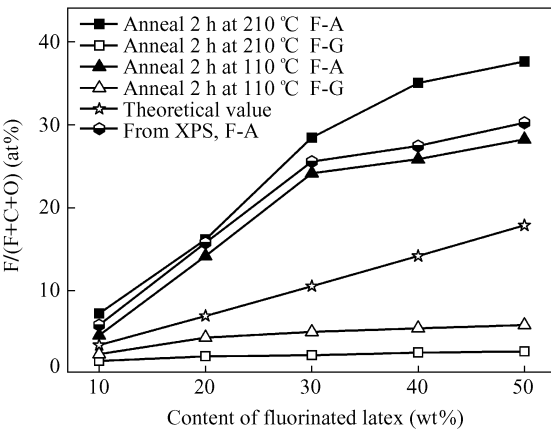


Fig. 3 The content of fluorine on the surface of sample 1 ~ 5 anneal 2 h at 110℃

用 SEM-EDX 测试了 Sample 1 ~ 5 室温成的膜 110℃/210℃ 退火 2 h 膜 F-A 和 F-G 面氟原子平均含量, 如图 3 所示. 比较 XPS (半圆线) 和 SEM-EDX (实三角线) 测得的 Sample 1 ~ 5 于 110℃ 退火 2 h 膜 F-A 表面氟原子含量可知两者测得的氟原子含量相差很小, XPS 测得的数据比 SEM-EDX 测得的数据略大, 这是因为 XPS 测得的信息比 SEM-EDX 更接近表面, 这也可以推论出最表层氟含量高于次表层, 氟组分在膜表面沿膜厚方向有浓度梯度. 由图 3 还可看出, 含氟组分

含量从 10 wt% 增多到 50 wt%, 热处理后膜 F-G 面氟原子含量变化很小, 膜 F-A 面氟原子含量先迅速增大, 后缓慢增大. 说明体系中含氟组分含量的多少对膜 F-G 面氟原子含量影响很小. 退火处理后, 膜 F-G 面主要是普通丙烯酸酯组分占据. 当体系中 PF_6MBA 含量达到 30 wt% 后热处理后的膜 F-A 面主要是含氟组分, 这与表面能及 AFM 结果一致. 于 210℃ 热处理后, 如图 3 所示, 膜 F-A 面氟原子浓度相比 110℃ 热处理时增加, 膜 F-G 面氟原子浓度相比 110℃ 热处理时降低,

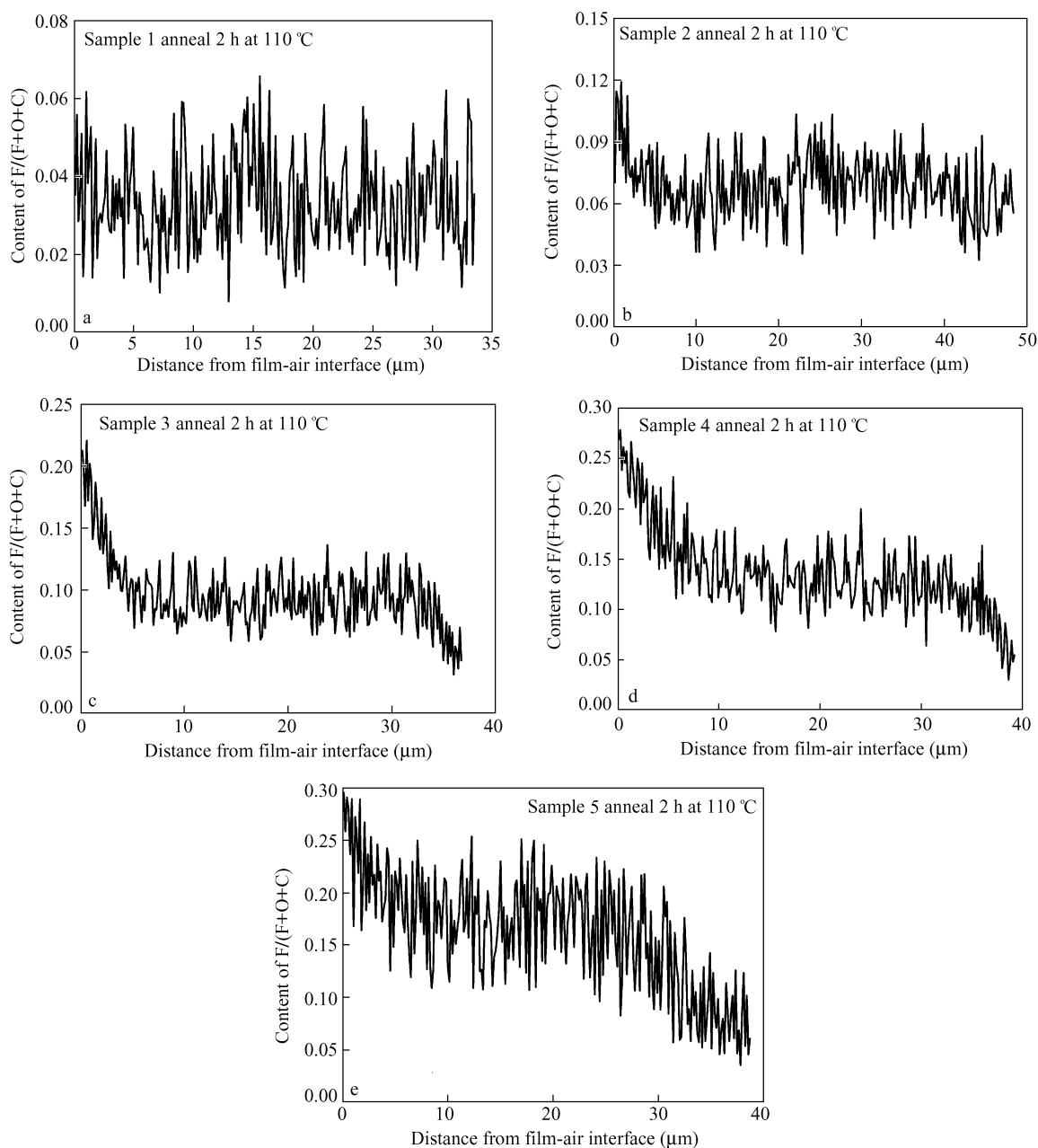


Fig. 4 The content of fluorine in the film transect of sample 1 ~ 5 (a ~ e) after annealing 2 h at 110℃

这很明显是因为高温热处理,分子链能够自由滑动,使得低表面的含氟分子链进一步的由高表面能界面 F-G 面向低表面能界面 F-A 面迁移的结果.

2.4 内部梯度结构分析

用 SEM-EDX 测试了膜断面膜厚方向的元素含量和分布,将测得的线上各点的所有元素信号含量求和作为分母,以氟元素信号含量做分子,便求得各点的氟元素含量.图 4 是膜断面厚度方向氟元素含量变化图. Sample 1~5 在 110℃ 退火 2 h 后膜断面氟元素含量图显示,当膜中氟组分含量为 10 wt% 时,氟组分在膜中分布均匀,没有富集;当氟组分含量达到 20 wt% 时,膜的 F-A 面有氟组分富集,且含氟组分浓度从膜 F-A 面往膜内约 5 μm 深呈梯度分布,膜厚方向上从膜中心到膜 F-G 面氟组分几乎分布均匀;Sample 3 中,含氟组分含量增加到 30 wt%,膜中 F-A 面有含氟组分富集,且膜 F-G 面有普通丙烯酸酯组分富集,沿膜厚方向在靠近膜的两面约 5 μm 深均有氟元素浓度梯度,膜厚方向上中心部分氟组分含量变化不大,且氟组分含量从膜 F-A 面到膜 F-G 面逐渐减少;到 Sample 4,体系中氟组分含量已达到 40 wt%,膜的两面两组份分别富集,且膜厚方向上的氟浓度梯度层变厚到两面均大于 5 μm ,膜厚方向膜中间约有 20 μm 厚的两组份均匀分布层;Sample 5 中氟组分含量为 50 wt%,同 Sample 4 和 Sample 3 一样,膜两面不同组分富集,膜内部膜厚方向靠近两界面有氟浓度梯度,氟浓度梯度层由 Sample 3 的 5 μm 增厚至 10~15 μm . 由以上分析可知,当体系中氟组分含量达到 30 wt% 后,所成的膜经

110℃ 退火 2 h 后膜的 F-A 面被含氟组分占据,膜 F-G 面氟组分含量非常少,氟组分从膜 F-A 面到膜 F-G 面浓度梯度减少,增加体系中氟组分含量,可以使膜厚方向上氟组分的浓度梯度结构尺度更大.进一步证明了前面的推论.

3 结论

将小粒径的 PF₆MBA (60 nm) 乳液与大粒径的 PMMA-co-BA (232 nm) 乳液以一定比例 (1/9, 2/8, 3/7, 4/6, 5/5) 共混,并在室温下成膜,在 110℃/210℃ 热处理,用接触角法、XPS、AFM、SEM-EDX,表征了膜的表面形貌和表面元素含量及内部元素分布,结果表明,当体系中氟组分含量达到 30 wt% 后,含氟乳胶粒在膜 F-A 面富集,且粒子的分布能覆盖整个膜 F-A 面,所成的膜经高于组分 T_g 的温度 110℃ 退火 2 h 后膜的 F-A 面被含氟组分占据,膜 F-G 面氟组分含量非常少,氟组分从膜 F-A 面到膜 F-G 面浓度梯度减少.增加体系中氟组分含量,可以使膜厚方向上氟组分的浓度梯度尺度更大,但会使膜 F-G 面氟含量略有增加.减少体系中氟组分含量使膜中梯度结构及两面异性不明显.升高热处理温度,使膜的两面异性更明显,但能耗也更大.只需用 30 wt% 含氟组分使体系室温成膜高于组分的 T_g 热处理后就能成功制备具有两面异性的含氟丙烯酸酯梯度结构膜,在进一步节省成本的同时,没有影响到膜的性能,所制备的膜在纺织、皮革、建筑等行业具有广泛的应用前景.

REFERENCES

- 1 Liu Shuang(刘爽), An Qiufeng(安秋凤), Xu Wei(许伟), Yuan Junmin(袁俊敏), Kang Lingjuan(亢玲娟). New Chemical Materials(化工新型材料), 2010, 38(9): 138~140
- 2 Yang Tingting(杨婷婷), Xu Yingying(徐莹莹), Li Penghui(李鹏辉), Chen Ming(陈明), Peng Hui(彭慧), Cheng Shiyuan(程时远). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (4): 309~316
- 3 Guo Xiaoxia(郭肖霞), Huang Dezhi(黄德智), Liu Yanjun(刘彦军). China Leather(中国皮革), 2010, 39(30): 32~35
- 4 Li Zhonghua(李中华), Meng Weidong(孟卫东). Journal of Donghua University(Natural Science)(东华大学学报(自然科学版)), 2009, 35(5): 547~553
- 5 Chen Y J, Zhang C C, Chen X. Eur Polym J, 2006, 42: 694~701
- 6 Yang S, Wang J, Ogino K, Valiyaveetil S, Ober C K. Chem Mater, 2000, 12: 33~40
- 7 Li H, Zhang Z B, Hu C P, Wu S S, Ying S K. Eur Polym J, 2004, 40: 2195~2201
- 8 Zhang C C, Chen Y J. Polym Int, 2005, 54(7): 1027~1033
- 9 Chen S, Yan W C, Chen L, Chen Y J, Xu N P. Colloid Polym Sci, 2006, 284: 413~421
- 10 Cui X J, Zhong S G, Wang H Y. Colloid Surface A, 2007, 303: 173~178

- 11 He L, Liang J. *J Fluorine Chem*, 2008, 129: 590 ~ 597
- 12 Doris P, Liane H, Dieter J. *Macromol Symp*, 2003, 198: 421 ~ 434
- 13 Huang H L, Goh S H, Lai D M Y, Huan C H A. *Appl Surf Sci*, 2004, 227: 373 ~ 382
- 14 Song R, Yang D, He L B, Yao G T. *J Polym Sci Polym Phys*, 2007, 45: 138 ~ 152
- 15 Koh K, Sugiyama S, Morinaga T, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T, Yamahiro M, Iijima T, Oikawa H, Watanabe K, Miyashita T. *Macromolecules*, 2005, 38(4): 1264 ~ 1270
- 16 Minarik A, Perutka M, Urban P, Lapcik L, Juricka M. *Int J Heat Mass Tran*, 2010, 53(23-24): 5472 ~ 5477
- 17 Hexig B, Alata H, Inoue Y. *J Polym Sci Polym Phys*, 2005, 43(21): 3069 ~ 3076
- 18 Orihara K, Takano S, Aoki K. *Kobunshi Ronbunshu*, 2002, 59(11): 713 ~ 715
- 19 Osugi N, Dong T, Hexig B. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104(5): 2939 ~ 2946
- 20 Thomas R R, Lloyd K G, Stika K M, Stephans L E, Magallanes G S, Dimonie V L, Sudol E D, El-Aasser M S. *Macromolecules*, 2000, 33: 8828 ~ 8841
- 21 Hu Y Y, Zhang C C, Chen Y, J Liu X Y, Lv M, Hu L A. *Mater Lett*, 2010 (64): 2091 ~ 2093
- 22 Owens D K, Wendt R C. *J Appl Polym Sci*, 1969, 13: 1741 ~ 1747
- 23 Fowkes F M. *Ind Eng Chem*, 1964, 56: 40 ~ 52

EFFECT OF FLUORINATED POLYACRYLATE CONTENT ON THE GRADIENT STRUCTURE AND SURFACE PROPERTY OF FLUORINATED/NON-FLUORINATED POLYACRYLATE LATEX BLEND FILMS

HU Yuanyuan, ZHANG Chaocan, CHEN Yanjun, HU Liang, FAN Yanan

(*School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070*)

Abstract In order to obtain the gradient fluorinated/non-fluorinated polyacrylate latex blend films as cheap as possible, the fluorinated polyacrylate emulsion with small particle size was synthesized by bulk emulsion polymerization method, the acrylate copolymer emulsion with big particle size was synthesized by semicontinuous emulsion polymerization method, and then the fluorinated polyacrylate emulsion and the acrylate copolymer emulsion were mixed with a series of ratios (1/9, 2/8, 3/7, 4/6, 5/5). The blend latices were dried on clean glass at 20°C and then annealed at 110°C/210°C for some time (2 ~ 6 h). The effects of the fluorinated polyacrylate content on the gradient structure and surface property of the blend films were discussed. The content of fluorine on the film surface and the film section was analyzed by XPS, SEM-EDX. The surface properties and morphology were characterized by contact angle measurements and AFM. It was found that, while the content of fluorinated polyacrylate latex in the blend system was up to 30 wt%, the small and hard fluorinated polyacrylate particles were selectively gathered on the film-air interface after film-formation at room temperature, and the fluorine content increased from the film-glass interface to the film-air interface gradually in the blend films annealed 2 h at 110°C. The obtained gradient film has low surface free energy as the pure fluorinated polyacrylate and strong adhesion as the pure polyacrylate. The further increasing of fluorinated polyacrylate in the blend system helped the formation and enlargement of gradient structure, but the adhesion of film was decreased a little. The emulsion system with the content of fluorinated polyacrylate latex under 30 wt% was hard to form gradient structure.

Keywords Fluorinated polyacrylate, Self-organization, Gradient, Latex blend, Emulsion particle