

梯度核壳乳液的合成研究

孙志娟 张心亚 黄 洪 陈焕钦

(华南理工大学化工研究所, 广州 510640)

摘 要: 采用多步乳液聚合法合成了具有核/中间层/壳梯度结构的纯丙烯酸酯乳液,并对影响聚合物粒子核壳结构的主要因素进行了探讨。实验发现硬单体和软单体在选用多步乳液聚合技术时,可形成具有梯度的硬核软壳结构型乳液,降低了乳液的最低成膜温度;采用壳预乳化法添加乳化剂可使其在不同的反应阶段得到合理分配,有利于维持反应体系稳定,并避免在反应后期生成新粒子;当乳化剂用量为 3% 时,凝聚率仅有 1%,所得乳液粒径在 100 nm 左右且粒径分布均匀。同时,通过粒度仪和透射电镜(TEM)对粒子结构进行分析并验证了其梯度核壳结构形态。

关键词: 多步乳液聚合; 梯度核壳乳液; 最低成膜温度; 乳胶涂料

中图分类号: TQ630.1

核壳乳液聚合是近年来在多步种子乳液聚合基础上发展起来的新技术,通过核壳乳液聚合可制备具有独特结构的复合乳液,其特点是由两种或多种不同组成的聚合物呈层状结构存在于同一粒子中^[1]。自 1980 年日本学者 Okubo 提出“粒子设计”^[2]的新概念后,具有核壳结构聚合物粒子的研究与开发一直受到人们的青睐,在聚合工艺、粒子结构形态、形成机理及性能等方面的研究都取得了许多进展,并在塑料、橡胶和特种涂料等领域得到了广泛应用。核壳乳液粒子形态的控制已成为聚合物乳液研究的重要领域,在对核壳乳液聚合机理进行研究的基础之上发现乳胶粒子结构与形态对乳液最低成膜温度(MFT)有很大影响^[3]。

随着人们的环保意识日益增强,对涂料中有机挥发物(Volatile Organic Compound, VOC)进行限制的呼声也越来越高,无毒、无味、无 VOC 的环保型涂料越来越受欢迎^[4-5]。利用核壳乳液聚合技术可合成具有硬核软壳结构的复合乳液,在降低其 MFT 的同时并可提高涂层硬度、改善抗粘污能力等力学性能,是低 VOC 及零 VOC 乳胶涂料成膜物质的主要来源^[6-7]。本实验利用多步乳液聚合技术,合成了具有核/中间层/壳梯度结构的纯丙乳液,由于独

特的硬核软壳结构可显著降低乳液的 MFT,并可改善聚合物乳液及其涂膜的力学性能。

1 实验部分

1.1 原料与配方

甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯酸丁酯(BA),甲基丙烯酸(MAA),甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA),工业级,美国康普顿公司。阴离子型乳化剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS),非离子型乳化剂(OP-10),过硫酸钾(KPS),工业级,市售。所确定的实验配方如表 1 所示。

表 1 实验配方

Table 1 Experimental formulations

原料	m/g	原料	m/g
MMA	100 ~ 110	KPS	0.8 ~ 1.5
BA	70 ~ 90	OP-10	2.0 ~ 3.0
MAA	5 ~ 10	SDBS	3.0 ~ 4.0
HPMA	5 ~ 10	H ₂ O	180 ~ 200

1.2 实验方法

1.2.1 核层的聚合 将装有冷凝管、搅拌器、滴加装置和温度计的四口烧瓶放置在恒温水浴锅中,加入一定量的复合乳化剂和去离子水加热至 70℃,在搅拌下分散并使体系乳化充分。同时滴加初始引发剂和核单体(85 g MMA 和 5 g HPMA),在恒温条件下充分反应一段时间,制成的乳液带有蓝色荧光,即得核层种子乳液。

收稿日期: 2006-03-10

基金项目: 广东省科技厅科技计划项目(2003B10506)

第一作者: 女, 1980 年生, 博士生

E-mail: sunzj77@163.com

1.2.2 中间层及壳层的聚合 将中间层单体 (25 gMMA 和 15 gBA) 和部分引发剂滴加至核层种子乳液中,待反应一段时间后,滴加已预乳化的壳层单体 (75 gBA 和 5 gMAA) 和剩余引发剂,继续反应一段时间后升温熟化。然后冷却至室温,用氨水调节其 pH 值为 7~8 左右后出料,即得复合乳液。

1.3 性能测试与表征

透射电镜 (TEM) 将乳液稀释后,用 O_3O_4 进行染色,涂于铜网上自然干燥后用透射电镜观察复合乳液的微观形态。

最低成膜温度 (MFT) QMB 型最低成膜温度测定仪,天津市森日达试验设备有限公司制造。依据 GB/T 9268-1988 来测定乳液的 MFT,测量范围为 -5~+50。

粒径及其分布 采用英国 Henrywell 公司的 Micro-traceUPA150 型粒度仪进行测定,操作温度为 25。

涂膜硬度、耐冻融性、耐碱性和耐擦洗性 参照 GB/T 1730-1993、GB/T 9268-1988、GB/T 9265-1988 和 GB/T 9266-1988。

乳液聚合的稳定性 用凝聚率 Y_c 表示,根据下式计算:

$$Y_c = \frac{m_c}{m_m} \times 100\%,$$

m_c 为凝聚物的质量, m_m 为单体的总质量。

2 结果与讨论

2.1 单体组成对粒子结构的影响

一般情况下,核壳型乳液粒子是采用种子乳液聚合方法来制备的,即存在核壳两层单体聚合物,这两种聚合物并不能完全相容。因此在聚合过程中,粒子中产生相分离,最终聚合物粒子形成了一种非均相结构。近年来,通过对核壳乳液聚合物结构形态的研究发现,单体亲水性对乳胶粒子的结构形态有极其重要影响^[8]。在乳液聚合过程中,亲水性大的单体比较倾向于靠近水相进行反应,疏水性单体则倾向于远离水相反应。如果种子聚合物的亲水性小于壳单体,则比较容易形成正常的核壳聚合物微粒。反之,若壳层单体的亲水性小于种子聚合物,聚合时,在壳层形成的疏水性聚合物可能会向乳胶粒内部迁移,形成非正常结构的核壳聚合物。

本实验选用 MMA 和 BA 为主要单体,HPMA 和 MAA 为功能性单体,期望得到具有高 T_g 和低 MFT 的硬核/软壳结构型复合乳液。在单体的总用量相同时,选取由不同比例的单体合成核与壳聚合物,所得实验结果如表 2 所示。

表 2 单体组成对聚合物性质的影响

Table 2 Influence of monomer formulation on the properties of the polymer

聚合工艺	聚合物组成	凝聚率/ %	MFT/	摆杆硬度	备注
常规种子乳液聚合	110 gMMA + 5 gHPMA	10	26	0.71	种子(核)
	80 gBA + 5 gMAA				壳层聚合物
多步乳液聚合	100 gMMA + 5 gHPMA	3	8	0.78	种子(核)
	10 gMMA + 10 gBA + 5 gMAA				中间层
	80 gBA				壳层聚合物
多步乳液聚合	85 gMMA + 5 gHPMA	1	3	0.82	种子(核)
	25 gMMA + 15 gBA				中间层
	75 gBA + 5 gMAA				壳层聚合物

表 2 中 MFT 的变化反映了聚合乳液粒子结构的不同,这是因为乳液 MFT 随核壳内外软硬的不同而不同,在壳层厚度大于某一最低值时,同样成分而粒子结构不同的乳液的 MFT 按大小排序如下:软/硬 > 中/中 > 硬/软^[9]。从表 2 中可发现,由常规种子乳液聚合所得乳液的 MFT 为 26,且聚合过程中易出现凝胶现象,凝聚率高达 10%;而采用多步乳液聚合则可大大降低乳液的 MFT,聚合过程稳定,凝聚率可降至 1%。这是由于 MMA 的亲水性比 BA 强^[10],在常规种子乳液聚合中 MMA 更趋于

水相而向壳层渗透,同时后期滴加的 BA 也可能进入核层,而不是仅在核层表面进行共聚,难以生成所设计的硬核(MMA)/软壳(BA)结构,而有可能生成了不规则的三明治形、草莓形、海岛形等多种形态,从而导致了 MFT 较高和体系的不稳定。当选用多步乳液聚合工艺时,单体分种子(核)、中间层和壳层三阶段滴加,由于中间层具有过渡作用,先在种子(核)的表面进行接枝聚合反应,后期则为壳层单体提供了反应场所,提高了核壳之间结合的牢固程度。此外,由于中间层的存在,三层聚合物间单体亲

水性的梯度减小, MMA 趋于壳层的几率也随之降低, 且壳单体中引入亲水性强的 MAA 可增大壳层混合单体的亲水性。因此, 实验采用多步乳液聚合工艺, 可得到具有硬核软壳梯度结构的纯丙乳液, 其 MFT 仅为 3 , 软壳赋予乳液很好低温成膜性能, 硬核确保了涂膜具有良好的硬度等力学性能。

2.2 乳化剂对粒子结构的影响

2.2.1 乳化剂添加方式的影响 实验中将以阴离子乳化剂(SDBS)和非离子乳化剂(OP-10)复配, 并对乳化剂的添加方式进行探讨, 采用在反应前一次性添加、每层聚合之间分阶段追加和壳预乳化三种不同添加方式来合成核壳乳液, 发现乳化剂的添加方式对聚合过程和乳液的性能有一定的影响, 具体结果如表 3 所示。

表 3 乳化剂的添加方式对乳液性能的影响

Table 3 Influence of the addition mode of emulsifiers on the properties of the emulsion

乳化剂的 添加方式	聚合阶段	凝聚率/ %	平均粒径/ nm
一次性添加	PMMA + PHPMA	0	60.5
	PMMA + PBA	3	78.0
	PBA + PMAA	9	105.5
分阶段追加	PMMA + PHPMA	0	71.5
	PMMA + PBA	1	80.0
	PBA + PMAA	5	85.5
壳预乳化	PMMA + PHPMA	0	68.0
	PMMA + PBA	1	79.5
	PBA + PMAA	1	97.5

由表 3 可发现, 采用一次性添加所有乳化剂时, 所得的种子乳液 (PMMA + PHPMA) 粒径最小, 这是因为反应开始时体系中乳化剂充分, 形成的胶束数目较多, 故生成的种子粒子数目多, 粒径就小。但发现随着聚合反应的进行, 乳胶粒子不断增大, 其表面需从体系中吸附更多的乳化剂来保持稳定, 若得不到适量的乳化剂来补充就会导致聚合体系不稳定, 凝聚率越来越高, 甚至出现破乳现象。当按单体比例分阶段追加乳化剂时, 种子(核)、中间层和壳层的粒径变化不大, 这说明在三个聚合阶段中, 单体并没有完全按所设计的核壳结构进行聚合反应, 即随着新乳化剂的添加生成了部分新的小乳胶粒, 从而降低了后期的平均粒径。采用壳预乳化添加方式时, 在反应开始只添加核和中间层所需的乳化剂, 剩余的乳化剂和壳单体进行预乳化后再均匀滴加, 控

制适当的滴加速度, 使每一瞬间乳液中的乳化剂浓度小于此时乳胶粒子的饱和乳化剂浓度, 反应在“饥饿”条件下进行^[11], 故没有多余的乳化剂来形成新的胶束而产生新粒子, 最终得到核壳结构乳液。此外, 对壳预乳化添加方式来说, 三个阶段的乳液粒径变化比较明显, 这也可说明在聚合过程中, 壳层单体是在种子(核)和中间层的粒子表面进行聚合反应的, 从而得到了具有核壳梯度结构的纯丙乳液。

2.2.2 乳化剂用量的影响 在乳液合成中, 乳化剂用量是影响反应过程稳定性和最终产品性能的重要因素^[12]。乳化剂过量将造成新粒子的生成, 过少又对胶粒的保护作用不够, 易形成聚结粒子, 容易引起胶乳体系絮凝, 造成破乳。实验中考察了乳化剂用量 w 对反应过程的凝聚率和乳液粒径的影响, 具体结果如图 1 和图 2 所示。

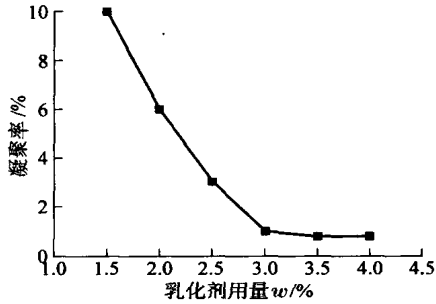


图 1 乳化剂用量对凝聚率的影响

Fig. 1 Influence of the amount of emulsifier on coagulation rate

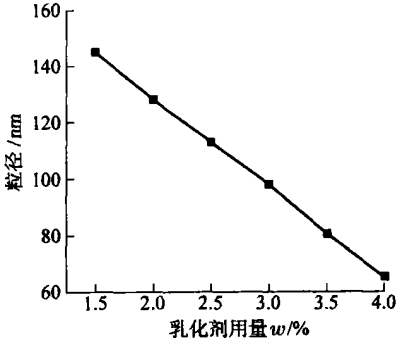


图 2 乳化剂用量对粒径的影响

Fig. 2 Influence of the amount of emulsifier on particle size

从图 1 中可看出, 凝聚率随着乳化剂用量的增加而减小, 在 1.5 % ~ 3.0 % 间下降趋势很明显, 凝聚率由 10 % 降至 1 %, 即说明此范围内增加乳化剂的用量可大大改善反应体系的稳定性, 当继续增加乳化剂用量时, 凝聚率已变化不大。在图 2 中乳液

粒径随着乳化剂用量的增加一直减小,这是因为乳化剂用量增加,反应过程中形成的乳胶粒子数目多,在相同单体用量的条件下,所得乳液的平均粒径就随之减小,也就是说可通过调节乳化剂用量来控制乳液粒径的大小,但若乳化剂过量,反应过程中易生成新粒子而影响核壳结构。实验中选择乳化剂的最佳用量为 3%,既可保持反应体系的稳定性,又避免形成新生的均聚粒子,所得乳液的粒径在 100 nm 左右且粒径分布均匀。

3 核壳乳液粒子结构的表征

3.1 乳液聚合过程中粒径的变化

在核壳乳液聚合过程中,乳胶粒径是随单体的加入而逐渐变化的,这也是验证核壳结构是否存在的一种简单方法。在采用多步乳液聚合过程中,乳液粒径随时间变化的情况如图 3 所示。

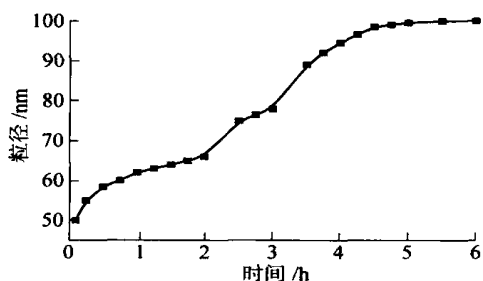


图 3 聚合过程粒径的变化

Fig. 3 Variation in particle size during the polymerization process

由图 3 可看出,以开始滴加引发剂为 0 时刻计时,在第一阶段种子乳液 (PMMA + PHPMA) 聚合时,即从 0.1 h 至 2 h 的过程中,随着单体的滴加,粒径由 50 nm 增加至 66 nm,此时乳液粘度有所增大并泛蓝色荧光,表明种子单体进入胶束生成了核乳胶粒子;在第二阶段 (2 h ~ 3 h) 的反应过程中,随着中间层单体均匀滴加粒径增至 78 nm,说明此阶段是以核乳胶粒子为种子进行聚合反应得到了核/中间层粒子,未有新的小粒子生成;在第三阶段 (3 h ~ 4.5 h) 中,刚开始粒径增加趋势较明显,在 4 h 时已增至 94.5 nm,这表明壳层单体是在已形成的核/中间层粒子的表面进行反应,从而使平均粒径增大,乳液呈乳白色;后期为保温熟化阶段,粒径增长缓慢,说明在前三阶段中单体已达到了较高的转化率。综观图 3 中的曲线,其一直呈上升趋势,即粒径随着每个阶段单体的滴加都在增大,表明反应过程中并没

有生成小粒径的新粒子,而是按照所设计的层层聚合模式进行反应,最终得到具有核/中间层/壳梯度结构的乳胶粒子。

3.2 透射电镜法 (TEM) 分析

乳胶粒子形态最常用也是最重要的表征方法是 TEM 分析法^[13],利用 TEM 可以直接观察乳胶粒大小和形态。实验中将合成的乳液稀释,用 O_3O_4 染色后,用 TEM 观察粒子的微观形态,如图 4 所示。

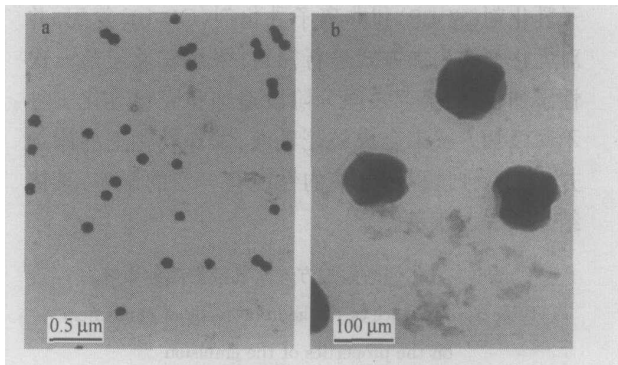


图 4 乳液粒子的 TEM 照片

Fig. 4 TEM micrograph of the emulsion

图 4(a) 中可观察到粒子均呈球形结构,并大小均匀,即无小粒子存在,这表明采用壳预乳化法进行多步种子乳液时并没有生成新粒子。为进一步观察粒子的具体形态结构,取其一部分进行放大如图 4(b) 所示,此时可发现乳液粒子内部为深黑色,即是核 (PMMA + PHPMA) 部分,其外层则包覆了一定厚度的浅灰色壳层,说明壳层单体 (PBA + PMAA) 是在表面进行接枝反应的。此外,还发现在核壳间存在模糊的边界,这属于中间层,但由于中间层单体的用量较少,而不能明显观察到其厚度。综上所述,由图 4 可验证采用壳预乳化法所得乳液粒子呈大小均匀的球形,且具有明显核/中间层/壳的梯度结构。

4 结论

(1) 分析单体组成及硬单体 (MMA) 和软单体 (BA) 的亲水性对核壳结构的影响,发现采用多步乳液聚合法可合成具有核/中间层/壳梯度结构的纯丙乳液,从而将其最低成膜温度降低至 3℃。

(2) 采用壳预乳化法可使乳化剂得到合理分配,提高了反应体系的稳定性,凝聚率仅有 1%;当乳化剂用量为 3% 时,反应过程中乳化剂处于“饥饿”状态,避免生成新粒子,所得乳液粒径在 100 nm 左右且粒径分布均匀。

(3) 通过粒径和透射电镜 (TEM) 的分析,发现

反应过程中粒径一直呈增大趋势,说明在种子(核)、中间层和壳层的聚合阶段中,其单体是在粒子表面进行层层聚合的,最终得到具有核壳梯度结构的乳胶粒子;TEM照片也可明显观察到核壳结构的存在。

参 考 文 献

- [1] Santos A M, Elaissari A, Martinho J M G, *et al.* Synthesis of cationic poly (methyl methacrylate)-poly (*N*-isopropyl acrylamide) core-shell latexes via two-stage emulsion copolymerization [J]. *Polymer*, 2005, 46: 1181 - 1192.
- [2] Okubo M, Yamada A, Matsumoto T. Estimation of morphology of composite polymer emulsion particles by soaptitration method[J]. *J Polym Sci*, 1980, 18:3219 - 3228.
- [3] Ferguson C J, Russell G T, Gilbert R T. Modelling secondary particle formation in emulsion polymerisation: application to making core-shell morphologies [J]. *Polymer*, 2002, 43 (17): 4557 - 4566.
- [4] Asai T, Hase Gawa, Yutaka. VOC-free one-liquid polyurethane adhesives with excellent applicability [P]. Japanese Patent, JP2005089504, 2005-03-27.
- [5] Kimerling A S, Bhatia S R. Block copolymers as low VOC coatings for wood: characterization and tannin bleed resistance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 51: 15 - 26.
- [6] Tigli R S, Evren V. Synthesis and characterization of pure poly(acrylate) latex [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 52: 144 - 150.
- [7] Wang G J, Kang C S, Jin R G. Synthesis of acrylic core-shell composite polymers and properties of plastic soft-gels [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 50: 55 - 61.
- [8] 霍东霞, 刘大壮, 孙培勤. 核壳型聚丙烯酸丁酯/聚(苯乙烯-甲丙烯酸甲酯)乳胶粒子形态设计及模拟[J]. *高分子学报*, 2000(1): 55 - 60.
- [9] Devon M L, Gardon J L, Roberts G, *et al.* Effects of core-shell morphology on film forming behavior [J]. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39: 2119 - 2128.
- [10] 唐传兵, 储富祥. 核壳型复合高分子乳液乳胶粒子形态学[J]. *中国胶粘剂*, 2003, 10(6): 30 - 35.
- [11] 程时远, 闫翠娥, 马世安, 等. 乳化剂对复合胶粒核-壳结构的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 1996, 12(5): 128 - 131.
- [12] 李文涛, 唐颂超, 张德震. 影响丙烯酸酯类共聚物性能的因素[J]. *合成橡胶工业*, 2002, 25(1): 50 - 53.
- [13] 董汉鹏, 李效玉. 乳液互穿网络型丙烯酸酯类热塑性弹性体的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(4): 774 - 777.

Studies of graded core-shell emulsion

SUN Zhi-juan ZHANG Xin-ya HUANG Hong CHEN Huan-qin

(Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510640, China)

Abstract: An acrylate emulsion with a graded core-mesosphere-shell structure has been synthesized by multi-stage emulsion polymerization, and the main factors affecting the core-shell structure of the polymer particles have been discussed. The experimental results show that use of multi-stage emulsion polymerization allows the synthesis of a graded core (hard)-shell (soft) emulsion with a hard monomer (methyl methacrylate) and a soft polymer (butyl acrylate) and the minimum film forming temperature (MFT) can be reduced significantly. Emulsifiers can be well distributed at different stages by means of shell pre-emulsification which can improve the stability of the system, and avoid the formation of new small particles in the subsequent reaction process. When the amount of emulsifier is 3% (based on the amount of monomer), the coagulation rate is only 1% and the particle size is about 100 nm with a narrow distribution. The structure of the polymer particles was analyzed using a particle size analyzer and by transmission electron microscopy (TEM), which clearly demonstrate the presence of the graded core-mesosphere-shell structure.

Key words: multi-stage emulsion polymerization; graded core-shell emulsion; minimum film forming temperature; latex coatings