

多孔型乳胶粒子制备方法的研究

曹 新 夏宇正 寇 亦 石淑先 焦书科

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 采用半连续无皂种子乳液聚合合法合成了以丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸甲酯为核、丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸为中间过渡层、苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸为壳的三重结构的复合乳液。所得的复合乳液进行碱/酸分步处理后,用透射电镜对胶粒形态进行了观察。考察了共聚乳液核壳层的玻璃化转变温度(T_g)、交联剂、处理温度、酸处理时的初始 pH 值以及溶胀剂对胶粒成孔的影响。结果表明,具有 T_g 梯度分布的三层结构的乳胶粒子在碱/酸处理后能得到多孔结构,碱/酸处理时的温度应略高于壳层聚合物的 T_g ,初始的 pH 值在 6.0,溶胀剂丁酮含量在 17% (质量分数)时,得到的多孔结构的孔径较大,而且稳定。

关键词: 种子乳液聚合; 多孔乳胶粒; 丙烯酸酯

中图分类号: TQ316.334

用乳液聚合合法制备多孔聚合物粒子自 80 年代有产品问世以来^[1],已在医药卫生、阻尼减振、情报记录和特种涂料等领域展示出良好的应用前景。进入 90 年代后期,由于航天、军事、建筑、微电子、化妆品、印刷、造纸等行业的迅猛发展,加上人们对新材料功能化的要求,用化学法合成聚苯乙烯-(甲基)丙烯酸(酯)的微米级、超微米级多孔型材料引起了研究者的广泛关注^[2]。80 年代中期, Kreider^[3]、Kershaw^[4]等人曾用混合溶剂或溶胀剂法将不参加聚合的物质引入聚合物的核相,通过乳液聚合等方式合成核壳型乳胶粒子,然后通过后处理等工艺将核相中的溶剂或溶胀剂析出,从而得到具有多孔结构的粒子。Okubo^[5~7]等人发现,苯乙烯(St)-丙烯酸丁酯(BA)-甲基丙烯酸甲酯(MMA)三元共聚乳液经不同的分段处理后也可得到多孔型乳胶粒子。阚成友等^[8]也报道了具有多孔结构的 St-BA-MMA 三元共聚乳胶粒子的合成方法。本文通过半连续无皂种子乳液聚合的方法制得了含有羧基的共聚物乳液,然后通过碱/酸分步处理,制得具有多孔结构的乳胶粒子,并对制备机制进行了探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯(St),甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯酸

(AA),甲基丙烯酸(MAA)和丙烯酸乙酯(EA)均为聚合级,北京东方化工厂;二乙烯基苯(DVB),聚合级,上海群力化工厂;过硫酸铵(APS),AR 级,北京化工厂;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),CP 级,北京东环联合化工厂;丁酮,AR 级,北京益利精细化学品有限公司;去离子水,电阻不小于 30 万欧姆;氢氧化钠和盐酸,均为 CP 级,北京化工厂。

1.2 多孔乳胶粒子的制备

1.2.1 核壳型共聚乳液的设计 要使碱/酸处理法得以正常的实施,就必须先制备具有核壳结构的稳定乳液,且须对核相丙烯酸酯共聚物和壳层共聚物的玻璃化转变温度 T_g 及对碱反应能力进行设计,以期在进行碱处理时使核相聚合物水解溶出,达到形成多孔结构的目的。为达到上述目的,核壳聚合物粒子需设计成内软外硬且内部酯基含量高于外壳。为此将种子(核相)设计成由易于皂化的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体聚合而成,且按 F_{OX} 方程将共聚物的 T_g 设计为低于 100 °C;壳层是由 T_g 较高(100 °C)且不易皂化的苯乙烯(St)和适量的丙烯酸(AA)组成。并在此基础上,在核相和壳层之间引入中间过渡层,这种具有三层结构的共聚物各结构层的玻璃化温度由内到外应梯度分布,例如分别为 10 °C、70 °C、100 °C。聚合工艺按半连续种子乳液聚合合法进行,乳化剂 SDBS 一直维持在临界胶束浓度(CMC)以下,聚合温度为 80 °C。典型配方见表 1。

表 1 共聚乳液的配方

Table 1 Recipe of emulsion polymerization for the preparation of the particles with porous structure

组分	配比 m/g		
	核	中间过渡层	外壳
EA	20.0	8.5	—
MMA	10.0	15.5	—
AA	—	6.0	2.0
St	—	—	23.0
DVB	—	—	2.0
MAA	—	—	2.0
APS	0.36	0.36	0.36
SDBS	0.15	—	—
H ₂ O	180	180	180

1.2.2 多孔乳胶粒子的制备 将上述聚合得到的核壳乳液进行如下步骤的处理:取适量上述乳液、稀释至固含量 1%,放入三口瓶中,并加入一定量的 SDBS 和丁酮,用 1 mol/L 的 NaOH 水溶液调节体系 pH 值至 12.2^[8],分别升温至不同的温度,处理一定的时间后迅速冷却至室温,再用 1 mol/L 的 HCl 水溶液调节体系至酸性,并在上述温度下,处理一定的时间,再次迅速冷却至室温。考察酸处理时,pH 值的大小,以及整个处理过程中温度对多孔结构形成的影响。

1.3 表征

单体转化率用烘干减重法测定。胶粒形态用日本日立公司 H800 型透射电子显微镜(TEM)观察。观察前,部分乳胶粒子先使用四氧化钨对聚苯乙烯进行染色。

2 结果与讨论

2.1 乳液共聚反应

2.1.1 乳化剂的影响 在多步半连续无皂种子乳液共聚反应中,各步的转化率如表 2 所示。

表 2 各步聚合反应过程中的单体转化率

Table 2 Conversion ratio of the monomers in each step of emulsion polymerization

合成步骤	转化率/ %
核层合成	94.2
中间层合成	92.5
壳层合成 含 DVB	83.7
壳层合成 不含 DVB	81.7

从表 2 的数据可知,从核层到壳层,单体转化率

逐渐降低。原因是在制备中间层及壳层时,必须采用无皂乳液聚合(此时乳化剂浓度不大于临界胶束浓度,SDBS 的临界胶束浓度为 0.007 2 mol/L^[9])。在第一步聚合时 SDBS 的浓度为 0.002 2 mol/L,虽然也小于它的 CMC 值,但因体系选用了可生成阴离子自由基的引发剂 APS,它的碎片——SO₄⁻具有类似乳化剂的稳定作用,故在核层合成时转化率高,这与乳液聚合的一般规律相吻合。随着中间层和壳层的形成,乳胶粒子的体积不断增大,乳化剂明显的不足,但因引入了亲水的羧酸单体,含有羧基的聚合物更倾向于排列在聚合物—水相的界面上,形成一层水合隔离层,致使单体转化率下降的不多,但总的趋势是随着乳胶粒的增大,转化率降低。

从表 2 还可以看出,交联剂的引入可提高单体的转化率,这可能是由于交联剂的引入缩小了乳胶粒子的粒径,使体系稳定所需的乳化剂量减少;另一方面,交联剂一旦进入聚合物相和丙烯酸酯类单体反应,就可以为亲油的苯乙烯单体进入聚合物相提供桥梁作用。

2.1.2 乳胶粒粒径分布 从 TEM 照片(图 1)上可以看到乳胶粒子粒径分布比较均匀,这为下一步进行碱/酸处理反应的均匀性提供了良好的基础。乳胶粒子粒径的均匀分布是无皂种子乳液聚合的特征之一。这是因为体系在无皂的情况下,引发聚合反应发生时的临界体积是一定的,所以在链增长阶段,引发剂进入乳胶粒继续引发单体聚合的几率也是相同的,最终,形成了大小均匀的乳胶粒。

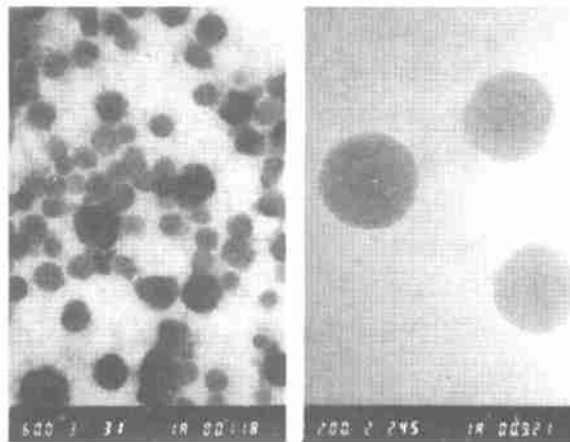


图 1 合成的乳胶粒子在碱/酸处理前的透射电镜照片(未染色)

Fig. 1 TEM photograph of the prepared latex particles before treated by the stepwise alkali/acid method(undyed)

2.2 影响多孔乳胶粒子形成的因素

2.2.1 乳胶粒各结构层 T_g 的影响 实验合成了按 Fox 方程设计的各结构层具有不同 T_g 的核壳乳胶粒子,如表 3 所示。

表3 乳胶粒各结构层的玻璃化转变温度

Table 3 T_g of the latex particles

编号	$T_g/$					
	核		中间过渡层		外壳	
	期望值	实测值	期望值	实测值	期望值	实测值
1	30	—	—	—	110	—
2	50	—	—	—	110	—
3	90	—	—	—	110	—
4	10	< 20	70	70	110	117

对能得到较理想多孔结构的乳胶粒子进行 DSC 热分析,发现核相的 T_g 低于 20°C ,中间过渡层的 T_g 为 70°C ,壳层的 T_g 约为 117°C (如图 2),可见合成的结果基本符合设计要求,达到了玻璃化

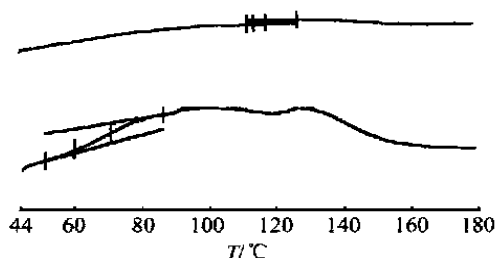
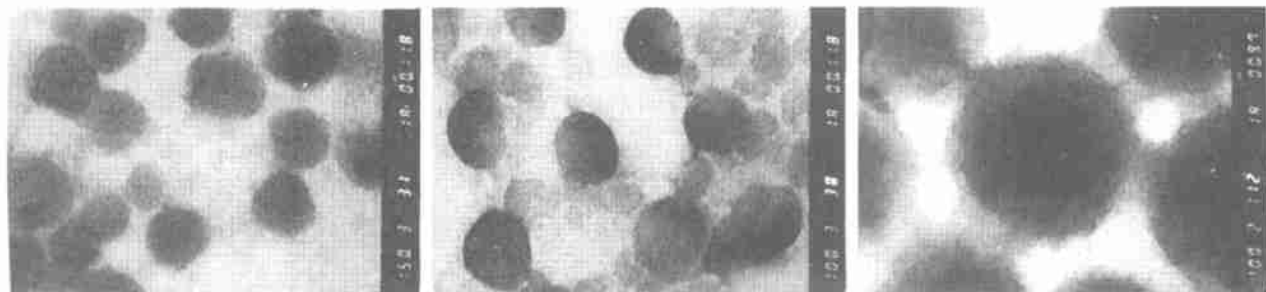


图2 中间过渡层和外壳层的差热扫描分析

Fig. 2 DSC of the intermediate shell and outer shell

温度梯度分布的目的。将上述制得的乳液进行碱/酸处理以后,通过电镜观察,乳液 1 和乳液 2 在高温下经过碱/酸处理后,没有出现多孔结构(如图 3a、3b)。这可能是由于玻璃化温度过低的核相聚合物在聚合中和聚合后的处理阶段能够较快地向核外运动,破坏了核壳结构所致。乳液 3 在高温下,经过碱/酸处理后,发现只有壳层的结构发生了变化(如图 3c),这可能是由于热传导的滞后效应使得乳胶粒的核相、尤其是乳胶粒的中心很难处于玻璃化温度以



a. $T_g = 30$

b. $T_g = 50$

c. $T_g = 90$

图3 核相具有不同玻璃化转变温度的两层结构的核/壳乳胶粒子在碱/酸处理后的透射电镜照片(碱处理:初始 pH = 12.2;酸处理:初始 pH = 6.0。120 s, 1.5 h, 17%丁酮)

Fig. 3 TEM photographs of the latex particles with different T_g of core after treated by the stepwise alkali/ acid method (alkali treatment : initial pH 12.2 ; acid treatment : initial pH 6.0. 120 , 1.5 h, 17 % butanone)

上,碱液和溶胀剂难以渗透进入。而引入中间过渡层的乳胶粒,在高温下,经过碱/酸处理后,呈现明显的多孔结构(如图4)。这是因为在中间过渡层引入丙烯酸,在碱/酸处理时,羧基被皂化形成离子化的羧酸钠盐,从而具有更强的亲水性和水溶性,这样就为碱液和溶胀剂进入聚合物核相提供了更好的条件。3层具有相对独立结构层,其玻璃化温度可以通过适当选择单体匹配和用量来实现由内到外、由低到高的梯度分布,这样也可以克服由于热传导给乳胶粒带来的受热不均匀的不利因素。能保证在合成后的处理过程中,核相、壳层都能处于高于玻璃化温度的状态下,链段能够自由运动,增加了链段中官

能团反应的几率。另一方面,胶粒的多孔结构有利于在碱/酸处理时,碱液渗透进入核相,皂化酯基,增大处理后的孔径,使多孔离子对声波的响应成为可能,可对声波的前进方向和消散声波作出贡献。

2.2.2 交联剂的影响 从电镜照片可以看出,在壳层结构中引入交联剂 DVB,核/壳结构呈现明显的边界(如图 5a);相反,壳层结构中未引入交联剂,则核/壳结构的边界显得较模糊(如图 5b),说明聚苯乙烯部分向核相迁移,这是因为亲油的聚苯乙烯链段在乳液聚合中更倾向于进入油性的聚合物相,而不是停留在聚合物/水的界面上。

引入交联剂的乳胶粒子在经碱/酸处理后仍然

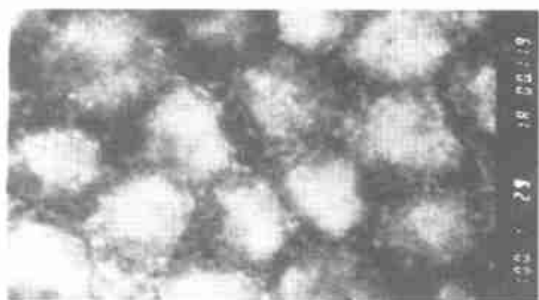
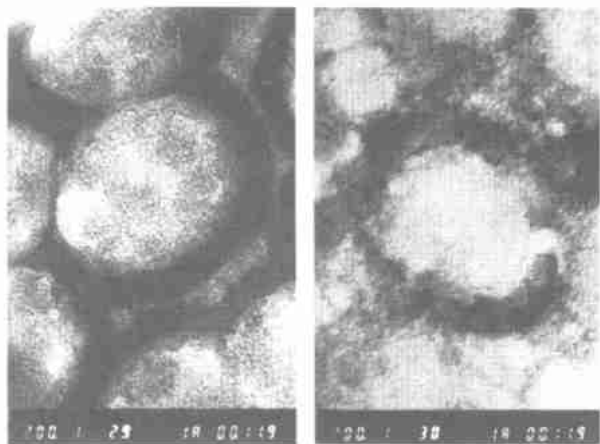


图 4 引入中间过渡层的核/壳乳胶粒子在碱/酸处理后的透射电镜照片(处理条件同图 3)

Fig. 4 TEM photograph of the latex particles with intermediate shell after treated by the stepwise alkali/acid method (treatment conditions shown as Fig. 3)



a. 处理前 b. 处理后

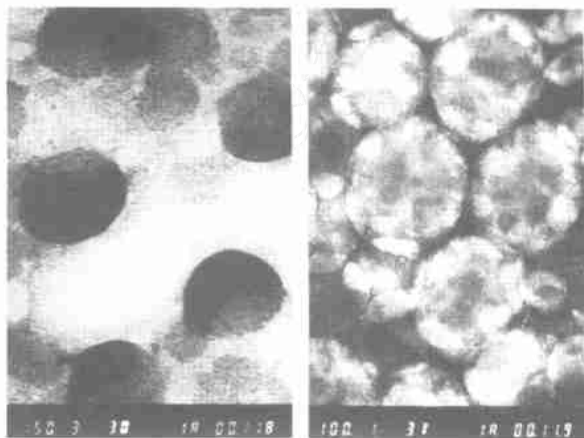
图 5 外壳层不含交联剂 DVB 的乳胶粒子在碱/酸处理前后的透射电镜照片(处理条件同图 3)

Fig. 5 TEM of photographs of the latex particles with DVB in outer shell before and after treated by the stepwise alkali/acid method (treatment conditions shown as Fig. 3)

能够保持完好的核/壳结构(如图 6a),而未引入交联剂的乳胶粒子(如图 6b),在适当温度下(如 120),经碱/酸处理后,聚苯乙烯相则均匀地分布于整个粒子内部,这是因为在高温下聚苯乙烯链段在聚丙烯酸酯的内增塑作用下进行重排,向熵增方向运动的结果。

2.2.3 碱/酸处理温度的影响 用碱对聚合得到的乳胶粒进行处理时,碱会首先和溶胀剂丁酮一起渗入进入壳层,并与壳层中羧酸中和,生成水溶性较高的羧酸根离子,而不与碱发生作用的聚苯乙烯此时起到了骨架的固定作用,使聚丙烯酸溶出后的孔隙得以保留。而在高温处理后迅速将体系降至室温,

可以保证具有较高 T_g 的壳层在来不及收缩的情况下就先固化,形成稳定的外壳,而核相在皂化得到小分子和部分聚合物盐溶出后就自然形成了稳定的多孔结构。

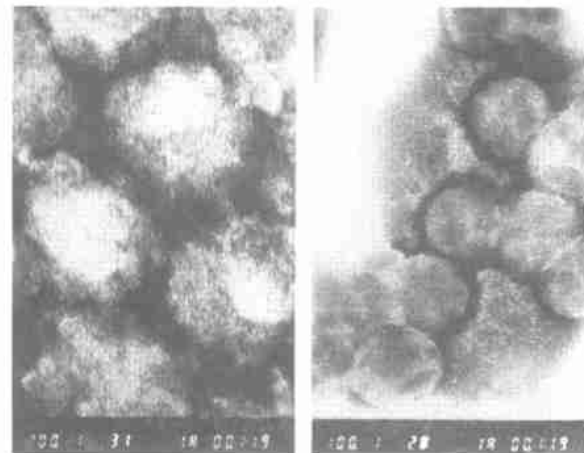


a. 处理前 b. 处理后

图 6 外壳层中含交联剂 DVB 的乳胶粒子在碱/酸处理前后的透射电镜照片(处理条件同图 3)

Fig. 6 TEM of photographs of the latex particles without DVB in outer shell before and after treated by the stepwise alkali/acid method (treatment conditions shown as Fig. 3)

通过对不同处理温度的考察可以发现,在 120 下(如图 7a),也就是接近壳层的 T_g 的条件下进行碱/酸处理,壳层的结构完好,且壳层中的羧酸基



a. 150 b. 90

图 7 外壳含交联剂 DVB 的乳胶粒子在不同温度条件下进行碱/酸处理后的透射电镜照片(碱处理:初始 pH=12.2;酸处理:初始 pH=6.0, 1.5 h, 17% 丁酮)

Fig. 7 TEM photographs of the latex particles with DVB in outer shell after treated by the stepwise alkali/acid method at different temperatures (alkali treatment: initial pH: 12.2; acid treatment: initial pH: 6.0, 1.5 h, 17% butanone)

团被充分溶出,能形成连接核相内部和外界的碱渗透扩散通道。这样的条件,一方面能够保证壳层中链段的自由运动,使羧酸基团与碱液能够充分中和、离子化。另一方面,可以克服热传导的滞后效应,使中间过渡层和核层也处在高于其玻璃化温度的条件下,增大了可皂化的酯基与碱液反应的几率。

而处理温度过高,如 150 (图 7a),壳层中的羧酸基团固然能够离子化,但是壳层中的聚苯乙烯链段由于得到的动能过大(因温度远超过壳层的 T_g),必然趋向于充分伸展,部分会向核相迁移,导致在过高温处理的结果是核壳的边界模糊,部分聚苯乙烯在核相出现。

而处理温度低于壳层 T_g (图 7b)时,壳层聚合物链段处于冻结状态,碱液很难渗入乳胶粒内部,难以使核相中的羧酸基团离子化,即使离子化成盐,也难以从聚合物相溶出。结果是在处理温度过低的条件下,很难实现对核层聚合物的碱/酸处理,导致聚苯乙烯富集于壳层,观察不到多孔结构。

2.2.4 酸处理时 pH 值的影响 进一步用酸进行处理的目的是为了除去聚合物中的羧酸盐、降低核相的亲水性,这样不仅可保证乳胶粒子形态的稳定化,而且乳胶粒子表面未完全溶进水相的羧酸根离子在酸处理时将重新还原成羧酸基团并在乳胶粒子的壳层部分形成氢键,从而进一步阻止链段向胶粒内部收缩。另一方面,酸化还可使多孔壁层的聚合物的 T_g 降低,提高吸声减噪能力。

在利用酸对乳胶粒子进行处理时,pH 值的高低对乳液的稳定性有较为明显的影响(见表 3)。

表 3 酸处理时初始 pH 值对乳液稳定性的影响

Table 3 Effect of the initial pH value in acid treatment on the stability of emulsion

pH	乳液状态
6.5	长期静置稳定
6.0	长期静置稳定
5.5	静置 24 h,出现少量结块
5.0	静置 24 h,出现大量结块

由表 3 可以看出,在 pH 值较低时,乳液的稳定性下降,这是因为体系选用 SDBS 为典型的阴离子乳化剂,易与酸发生反应,生成水溶性较小的十二烷基苯磺酸,从而降低了乳化的效果,故乳液体系的稳定性变差。为此以碱/酸处理法制备具有多孔结构乳胶粒时,体系的酸度应选择在 $\text{pH} = 6.0 \sim 6.5$,这

样可以达到酸化的目的,能保证乳胶粒子内部皂化后未完全溶出的羧酸盐重新转化为羧酸,增强了乳液的稳定性。故本制备方法在酸处理时选用的 pH 为 6.0。

2.2.5 溶胀剂的影响 在碱处理时,向体系内加入一定量的丁酮作为溶胀剂,会有助于碱溶液向乳胶粒子内部的渗透,同时能将乳胶粒子溶胀。溶胀剂丁酮的加入,减弱了乳胶粒子内部分子链间的相互作用,增加了分子链段的运动性。但是对于溶胀剂丁酮的量在不同温度下,有不同的极限值。实验考察了在 120 下,丁酮含量对多孔结构形成的影响,如表 4。

表 4 丁酮含量对多孔结构的影响

Table 4 Effect of the content of butanone on the porous structure

w(丁酮)/%	乳液处理后的现象
8	基本观察不到多孔结构(如图 8)
17	可以观察到明显的多孔结构(如图 5b)
20	分层破乳

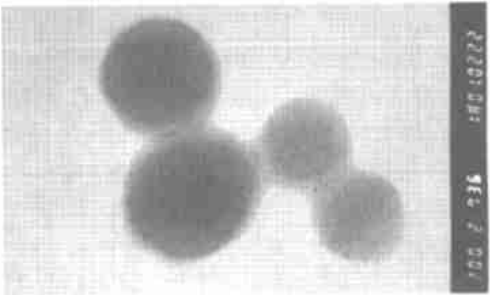


图 8 外壳层含交联剂 DVB 的乳胶粒子进行碱/酸处理后的透射电镜照片(处理条件同图 3,8%丁酮,未染色)

Fig. 8 TEM photographs of the latex particles with DVB in outer shell after treated by the stepwise alkali/acid method (treatment conditions shown as Fig. 3, 8% butanone, undyed)

从表 4 可以看出,如果丁酮的量超过 20%,则体系在处理后将出现明显的分层破乳现象,聚合物会进入上层的丁酮之中。这是因为乳胶粒子具有亲油的壳层,当丁酮的量过高时,随着高温的不断回流,破坏了原有的稳定的乳化体系,使得聚合物溶进有机溶剂。同时,处理体系中适当高的溶胀剂含量,能够保证乳胶粒子的溶胀效果,故本制备方法在进行碱/酸处理时,丁酮的加入量为处理体系的 17%左右。

3 结 论

(1) 在无皂聚合体系中适当引入乳化剂 SDBS, 可以提高聚合反应的转化率。

(2) 在壳层中引入交联剂 DVB, 可提高壳层单体的转化率, 同时还可保证乳胶粒在碱/酸处理时乳胶粒子的形态稳定性。

(3) 合成了具有 T_g 梯度分布的三层结构乳胶粒子, 这种乳胶粒能够在碱/酸处理后得到具有较大孔径的多孔结构。

(4) 碱/酸处理的最佳温度应接近或略高于壳层聚合物的 T_g , 这样可得到较为理想的多孔结构的乳胶粒子。在 $\text{pH} = 6.0$ 的酸度条件下对乳胶粒进行处理, 既能保证乳液的稳定性, 又能防止乳胶粒的塌陷。

(5) 当溶胀剂丁酮含量为处理体系的 17 % 左右时, 可以在保证乳化体系稳定的情况下, 实现对乳胶粒的渗透和溶胀。

参 考 文 献

- [1] Kowalski A, Vogel M, Blankenship J. Process for making multistage polymer particles. Eur Pat, 22 633. 1981-01-21
- [2] Vogel M, Kowalski A, Scott J D. Process for Preparing Coreshell Particle Dispersions and Core-shell Particles, and Uses of Such Dispersions and Particles. Eur Pat, 0267726. 1987-03-11
- [3] Kreider W, Charles St. Method of making high opacity resin porous films and aqueous latex for producing said films. US Patent, 3819542. 1974-06-25
- [4] Kershaw R W, Lubbock F J, Polar L. Process of preparing vesiculated polymer. US Patent, 3891577. 1975-06-24
- [5] Okubo M, Ichikawa K, Fujimura M. Production of multi-hollow polymer particles by the stepwise alkali/acid method. Colloid & Polymer Science, 1994, 272(8): 933 ~ 937
- [6] Okubo M, Mori H. Production of multi-hollow polymer particles by the stepwise acid/alkali method. Colloid & Polymer Science, 1997, 275: 634 ~ 639
- [7] Okubo M, Kanenbu T. Production of submicron-sized multi-hollow polymer particles by alkali/cooling method. Colloid & Polymer Science, 1996, 274: 801 ~ 804
- [8] 阚成友, 李惠慧, 孔祥正, 等. 种子乳液聚合法制备多孔乳胶粒. 高分子学报, 1999, 4(2): 199 ~ 203
- [9] 耿耀宗, 曹同玉. 合成聚合物乳液制造与应用技术. 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 72 ~ 77

Preparation of acrylate polymer latex with hollow structure

CAO Xin XIA Yu-zheng KOU Yi SHI Shu-xian JIAO Shu-ke

(College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The polymer particles, which consist of the core including ethyl acrylate and methyl methacrylate, the intermediate shell including ethyl acrylate, methyl methacrylate and acrylic acid, and the outer shell including styrene, acrylic acid and methacrylic acid, were synthesized by semi-continuous seeded emulsion polymerization in the absence of emulsifiers. The latex particles prepared were treated in alkali and acid solution subsequently. Particles sizes and morphologies were characterized by TEM. The influences of the crosslinking agent, treating temperature, initial pH value during acid treating and the swelling agent on the formation of hollow structure were also investigated in detail. A series of results was got after careful study, which showed that hollow particles could be observed after treatments; the formation of the particles which have different glass transition temperature (T_g) distributions from shell to core is the key to form hollow particles.

Key words: seeded emulsion polymerization; hollow polymer particle; acrylate