

乳化剂在制备核-壳结构 PBA/P(-MS-AN)反应中的应用

岳冬梅 戚银城 武冠英 魏永康

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 研究了以丙烯酸丁酯(BA)、-甲基苯乙烯(-MS)和丙烯腈(AN)为单体,在合成 PBA/P(-MS-AN)核-壳结构乳液聚合过程中,乳化剂的性质、用量对聚合反应及乳液稳定性的影响。结果表明,两性乳化剂 MS-1 具有较高聚合速度,同时具有较好的乳液稳定性,在聚合后的乳液中加入 Op-10,可提高胶乳的化学机械稳定性。此外,通过 DSC 测定 T_g ,进一步验证了该结构不同于 P(BA-MS-AN)的三元无规共聚物和 PBA 与 P(-MS-AN)的三元机械共混物,而是微观上的具有核-壳结构的聚合物。

关键词: 丁二烯; 丙烯腈; -甲基苯乙烯; 核-壳结构

中图分类号: TQ 314.255

引言

复合乳液技术是近 20 年发展的高新技术,而核-壳结构正是其中一种,它不同于一般的机械共混或乳液共混,而是在几个到几十个微米的乳胶粒内,通过核-壳的不同组成达到微观上的混合。因此,在乳液的成膜性、粘结性以及某些力学性能方面优于共混物和无规共聚物^[1~3]。

有关 PBA/P(-MS-AN)体系的合成及表征,作者已作了一些工作^[4],其中影响核-壳结构形态和体系稳定性的因素,除了单体加料方式、引发剂和聚合温度外,乳化剂也是重要因素之一,因此,本文重点讨论各种乳化剂对反应及体系稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 原料及合成

实验所用原料及合成方法详见文献[4]。

1.2 分析及测定

1.2.1 玻璃化温度 T_g 测定 DSC-2C 型测试仪,升温速度 20 /min。

1.2.2 乳液化学稳定性的测定 取 5 g 乳液试样,加水稀释后,用质量分数为 5% 的 CaCl_2 水溶液滴定,直至乳液全部破乳。所消耗的 CaCl_2 毫升数越小,表明稳定性越差。

1.2.3 乳液机械稳定性的测试 将乳液用 0.32 mm 的标准筛过滤除去凝聚物,倒入试管中,在 4 000 r/min 离心机内转 20 min,将生成的凝聚物通过 0.32 mm 的标准筛过滤,洗涤、干燥后称重,用凝聚物占乳液中固含量(质量分数)表示。

1.2.4 凝聚率的测定 将聚合体系中悬浮的固体聚合物经干燥处理后称重,并按下式计算凝聚率:

$$\text{凝聚率} = \frac{\text{凝聚物质量}}{\text{总固体质量}} \times 100\%$$

1.2.5 乳液粘度的测定 NDJ-1 型旋转粘度计,25 下测定。

2 结果及讨论

2.1 乳化剂种类对聚合的影响

乳化剂是乳液聚合中重要组分之一,它的种类和浓度,将直接影响转化率、分子量以及乳液的性质。本文选择了 4 种不同种类的乳化剂进行试验,其中有阴离子型乳化剂十二烷基磺酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、两性乳化剂(MS-1)、非离子型乳化剂(Op-10),结果见表 1。

由表 1 看出,用 MS-1 型乳化剂单体转化率高,且凝聚物少,而用 SDBS 型乳化剂的凝聚物明显高于 MS-1 的,可能是因为在乳化剂用量相等的情况下,由于 SDBS 的临界胶束浓度(CMC)低,用量过大聚合速度加快,温度升高使离子不稳定聚结成胶团。由于 MS-1 两性乳化剂具有阴离子和非离子乳化剂的综合性能,对本体系较适宜。

表 1 乳化剂种类对聚合的影响

Table 1 Effect of types of emulsifiers on polymerization

乳化剂	固含量 w/ %	转化率/ %	η / (mPa·s)	凝聚率/ %
MS-1	41.0	88.2	16.0	2.2
SDBS	31.0	67.2	13.5	7.4
SDS	31.7	67.9	3.8	-

聚合条件:乳化剂与单体质量比 3 : 100, 引发剂与单体质量比 0.3 : 100, $t = 6\text{ h}$, $T = 70^\circ\text{C}$ 。

2.2 MS-1 用量对聚合的影响

改变所用 MS-1 用量 $w = 0.2\% \sim 5.0\%$, 考察对单体转化率和体系粘度影响, 结果见图 1。

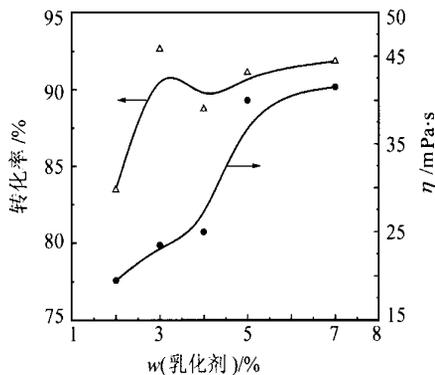


图 1 乳化剂 MS-1 与转化率、粘度的关系

Fig. 1 Effect of emulsifier MS-1 on conversion and viscosity of the system

从图 1 可以看出, 随乳化剂用量的增大, 转化率与粘度均上升; 当乳化剂浓度增加到 5.0% 以后, 转化率及粘度增加缓慢。由于乳化剂用量增加就意味着乳胶粒数增多, 而聚合速度是与胶粒数成正比的, 所以乳化剂浓度增加, 转化率增大。转化率高即表明其中聚合物固含量增加, 或者由于生成乳胶粒的粒径变小, 所以体系粘度也必然增大。乳化剂用量太多易起泡, 且使涂膜的耐水性和介电性能降低, 因此在保证足够的聚合速度和胶乳稳定情况下, 应尽量降低其用量。

2.3 非离子型乳化剂对乳液稳定性的影响

非离子型乳化剂由于不带电荷, 可在很宽的 pH 值范围内使用, 且可以很方便调节亲水和疏水基团的比例, 以满足不同的需要, 本实验选择了结构不同的 span-40 和 Op-10 两种非离子型乳化剂与 MS-1 型乳化剂并用, 结果见表 2 所示。

可以看出, 在本实验条件下, 非离子型乳化剂加入使转化率下降, 尤其是 span-40, 但胶乳的化学稳

表 2 非离子型乳化剂对反应及乳液稳定性的影响

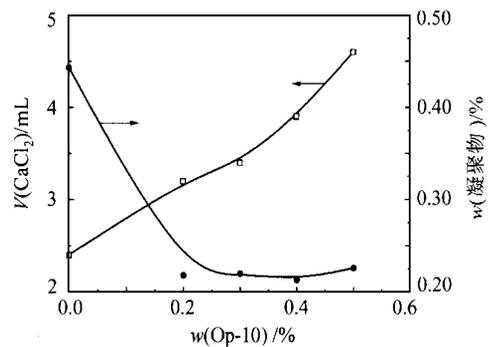
Table 2 Effect of nonion emulsifiers on reaction and emulsion stability

乳化剂	质量比	转化率 / %	$V(\text{CaCl}_2)$ / mL	$w(\text{凝聚物})$ / %
MS-1/ span-40	10 : 1	81.4	4.0	0.17
MS-1/ Op-10	10 : 1	89.7	3.4	0.22
MS-1	10	92.6	2.4	0.41

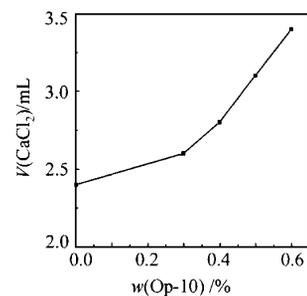
定性和机械稳定性有所提高。由于 span-40 是失去山梨醇的酯化物, 其结构与 MS-1 不同, 且亲水性较差 (亲水亲油值等于 6.5), 不能有效地增溶单体; 而 Op-10 是与 MS-1 中非离子部分有相同结构的烷基酚聚氧乙醚类, 亲水性较好 (亲水亲油质等于 13), 所以 Op-10 更适合本体系。此外, 非离子型乳化剂的加入, 增大了乳胶粒子的直径, 降低了引发几率, 使聚合速率下降, 但与此同时也降低了电荷间的斥力, 提高了乳胶粒的化学稳定性。

2.4 Op-10 用量及加入方式对乳液稳定性的影响

将 Op-10 分别在聚合时加入和聚合后加入至胶乳中, 并改变其用量, 考察对胶乳化学稳定性与机械稳定性的影响, 结果见图 2。



a. 聚合前加入 Op-10



b. 聚合后加入 Op-10

图 2 Op-10 用量及加入方式对乳液稳定性的影响

Fig. 2 Effect of Op-10 amount used and its ways of additions on emulsion stability

可以看出,两种加入方式下,随着 Op-10 加入量增加,化学稳定性和机械稳定性均得到提高。

由乳液聚合的机理可以解释这一现象,乳液聚合通常所用阴离子型乳化剂可使分散粒子带电,由于负电荷的斥力使乳液有较大的稳定性。但正是由于这种带电荷的粒子才易受外界的干扰,如在酸性或电解质存在下,就会发生粒子间的聚结,使乳液的化学稳定性下降。当加入不带电的非离子型乳化剂时,相当于在离子型乳化剂之间又楔入了非离子型乳化剂分子,这样就降低了同一乳胶粒上的离子之间静电斥力,增强了乳化剂分子在乳胶粒上的吸附牢度。此外,如非离子型乳化剂 Op-10,其中聚醚段 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 伸向水相,由于它的溶剂化结果,在乳胶粒表面上形成一很厚的水化层,这就为乳胶粒相互接近进而发生凝聚造成了空间障碍,使体系得以稳定,这就是乳化剂的协同效应。

乳液在机械力的作用下,乳胶粒会获得相当大的能量,当这个能量超过了聚集活化能时,乳胶粒就会越过势能屏障,使乳液失去稳定性而发生凝聚。随着 Op-10 用量增加,乳胶粒表面的水化层增厚,增加了相互接近的空间障碍,所以在外力的作用下也会有较好的稳定性。

因而,聚合后的胶乳中适当的加入非离子型乳化剂可以提高胶乳储存和运输上的稳定性。

2.5 共聚物玻璃化转变温度 T_g 的测定

用差示扫描量热仪(DSC)分别对具有同样组份但结构不同的聚合物测定了 T_g 值,结果见图 3。

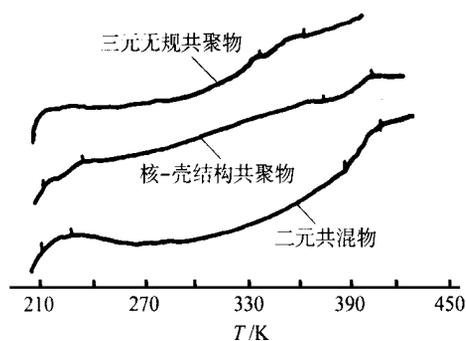


图 3 相同组份聚合物结构不同的 DSC 曲线

Fig. 3 T_g curves of the same composition containing copolymers with different structure

从图 3 可以看出, P(BA-MS-AN) 三元无规

共聚物由于是通过共价键聚合而成的大分子,因此只有一个 T_g 值。PBA 与 P(-MS-AN) 的共混物有两个 T_g , 其中 T_{g_1} (226.7 K) 是 PBA 软段的玻璃化转变温度,而 T_{g_2} (403.8 K) 则是 P(-MS-AN) 硬段的,由于二者结构上的不同,出现了相分离,当然就有两个各自的 T_g 出现。

对于本实验的 PBA/P(-MS-AN) 也出现了两个 T_g , 说明仍然有相分离存在,但不同的是这两个 T_g 值都向内靠近,即 $T_{g_1} = 230.1 \text{ K} > 226.7 \text{ K}$, 而 $T_{g_2} = 400.1 \text{ K} < 403.8 \text{ K}$, 这个微小的变化反映出这种聚合物的结构与 PBA-P(-MS-AN) 的共混物有一定的差距,这可能是由于在核-壳之间可能有接枝反应发生,或者在微小的乳胶粒子内核-壳上大分子相互贯穿。

通过 DSC 对 T_g 测定,再结合以前的电镜照片^[4],进一步验证了核-壳乳胶粒子结构是一种微观上的共混物,即在几个微米的乳胶粒子内通过核-壳的不同组成达到了共混的目的。显然它的性能与一般宏观的共混应当是有差别的。

3 结 论

(1) 在合成 PBA/P(-MS-AN) 的核-壳乳液共聚反应中,选用两性型的乳化剂 MS-1,可满足聚合速度和胶乳稳定性的需要。

(2) 在聚合后的胶乳中加入少量的 Op-10,可提高化学和机械稳定性。

(3) 通过 DSC 技术对 T_g 的测定,表明本实验合成的聚合物具有两个 T_g ,但不同于一般的共混物,是属于在乳胶粒内的微观共混物。

参 考 文 献

- [1] Miyasaka H. 粘结性微小球. JP61 261 381, 1986-3-01
- [2] Falk J C, Donald A V. Thermoplastic Acrylic Elastomers. USP 4473679, 1984-09-25
- [3] Chacko V P, Kraft T J. Glass reinforced polyamide composition containing acrylic core/shell polymer. USP 4495324, 1985-01-22
- [4] 岳冬梅,戚银城,武冠英,等. PBA/P(-MS-AN) 核-壳乳液聚合研究. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(2): 82 ~ 85

(下转第 28 页)

- [7] Krishnamoorti R, Gannelis E P. Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 1997, 30:4097~4102
- [8] Masaya K, Naoki H, Makoto K, et al. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. *Macromolecules*, 1997, 30:6333~6338

Preparation of PMMA/ montmorillonite hybrid by emulsion polymerization

WANG Yi-zhong WU Bao-hua YU Ding-sheng

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

Abstract: Montmorillonite is easily dispersed in water uniformly, therefore PMMA/ Montmorillonite intercalated hybrid can be prepared by a simple emulsion polymerization. The products are extracted by hot toluene and characterized by FT-IR, X-ray diffraction, DSC and TG. The results show that montmorillonite is intercalated with PMMA molecules. PMMA can not be extracted by toluene from the intercalated hybrid. DSC and TG show that the thermal stability of intercalated hybrid has improved apparently.

Key words: PMMA; montmorillonite; intercalated hybrid

(上接第 24 页)

Effects of emulsifier on the preparation of PBA/ P(-MS-AN) with core/ shell structure

YUE Dong-mei QI Yin-cheng WU Guan-ying WEI Yong-kang

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

Abstract: Emulsion copolymerization of PBA/ P(-MS-AN) with a product of core/ shell structure is studied. The characteristic of the emulsifiers and its concentration affect the polymerization rate and latex stability. Results show emulsifier MS-1, an amphoteric surfactant, providing relatively high polymerization rate with good latex stability. The addition of Op-10 after polymerization reaction will increase stability. In addition, T_g data shows that the product is neither a random terpolymer nor a mechanical mixture of PBA and P(-MS-AN) but it is a unique copolymer with a core/ shell microstructure.

Key words: butadiene; acrylonitrile; -methylstyrene; core/ shell structure