

氯丁胶乳-聚甲基丙烯酸甲酯复合乳胶粒结构形态

张凯^{a*} 黄春保^a 沈慧芳^b 陈焕钦^b

(^a湖北黄冈师范学院化学与生命科学学院,经济林木种质改良与资源综合利用湖北省重点实验室 黄州 438000;

^b华南理工大学化学与化工学院 广州 510631)

摘 要 以氯丁胶乳(Pa)为种子乳液,甲基丙烯酸甲酯(Pb)为第二单体,采用种子乳液聚合法,制备了氯丁胶乳-聚甲基丙烯酸甲酯复合乳胶粒。热力学分析表明,当Pb的体积分数 $\Phi_b < 0.69$ 时,可同时形成Pa-Pb型正核-壳和(Pa+Pb)分离型乳胶粒,当 $\Phi_b > 0.69$ 时,形成Pb-Pa型翻转型核壳结构乳胶粒,并伴有Pa-Pb型正核-壳结构乳胶粒的形成。动力学分析表明,引发剂类型、第二单体的加入方式、种子乳胶粒的交联、单体/聚合物质量比是影响乳胶粒形态的主要因素。采用水溶性引发剂过二硫酸钾(KPS),以饥饿态方式加入单体,氯丁胶乳-聚甲基丙烯酸甲酯(Pa-PMMA)复合乳胶粒呈现正核-壳结构,以充溢态方式加入单体则不能形成明显的核-壳结构;而以油溶性偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂时,单体无论以充溢态方式加入还是饥饿态加入均倾向于形成翻转核-壳型粒子。在种子乳胶粒中加入一定量交联剂二缩三乙二醇二甲基丙烯酸酯,有利于形成明显的正核壳结构。以饥饿态进料,KPS为引发剂时,随着单体用量增加,壳层变厚,仍呈正核-壳结构,与热力学分析结果相吻合;以AIBN为引发剂时,随着单体用量增加,Pa-PMMA复合乳胶粒逐渐由翻转核壳型结构变为互穿结构。

关键词 乳胶粒形态,热力学,动力学,种子乳液聚合

中图分类号:O633

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)10-1111-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00522

复合高分子乳液粒子形态的控制一直是乳液聚合和高分子复合材料研究领域的热点问题。核壳型乳液粒子是复合乳胶粒子的一种,与无规共聚物或共混物相比,这种核壳结构的粒子具有独特的性能,在涂料、胶粘剂、塑胶和生物医药等许多领域已得到应用^[1]。

核壳型复合乳液粒子通常采用种子乳液聚合方法制备^[2]。影响粒子形态的因素很多,如聚合工艺、单体进料方式、单体和聚合物的亲水性,相界面张力,乳液中其它一些成分,如乳化剂、引发剂、链转移剂、交联剂等的类型和用量、聚合场所的粘度等。根据条件的不同,乳胶粒可能取规则的正核壳型、翻转核壳型、互穿网络型、不规则的草莓型等多种结构形态^[3-7]。由于跟踪和模拟种子乳液聚合进程非常困难,加上不同体系、不同聚合工艺核壳结构粒子的成因不尽相同,研究体系也仅限于丙烯酸酯和苯乙烯。目前,对种子乳液聚合最终乳胶粒结构形态的预测和控制,主要是靠经验和实验完成。为了给种子乳液聚合中复合乳胶粒结构形态的预测提供一种定量方法,阚成友等^[8]从热力学角度,分析了有机硅氧烷改性的聚丙烯酸酯体系形成稳定的不同结构形态乳胶粒的热力学条件。Tilliera等^[7]结合热力学和动力学方法,对甲基丙烯酸甲酯-乙烯-丙烯-丁二烯进行了分析。有关氯丁胶乳-甲基丙烯酸酯接枝体系乳胶粒形态的研究目前还未见报道。

本文首先根据热力学分析,预测了形成达到能量最低时的氯丁胶乳-聚甲基丙烯酸甲酯复合乳胶粒的条件。同时还研究了能判定达到热力学稳定结构难易程度的主要动力学因素(如第二单体的加料方式、引发剂类型、种子乳胶粒的交联度、单体/聚合物配比)对氯丁胶乳-聚甲基丙烯酸甲酯复合乳胶粒的结构形态的影响,以达到进行可控聚合的目的。

2011-11-25 收稿,2012-03-26 修回

湖北省自然科学基金面上项目(2010CDZ065),黄冈师范学院博士基金项目(09CD156)

通讯联系人:张凯,副教授; Tel/Fax:0713-8833606; E-mail:kaizhangchem@yahoo.com.cn; 研究方向:精细化学品的研发

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Dataphysics OCA40 Micro 型接触角测量仪(德国 Dataphysics 公司),TECNAI 12 分析型透射电子显微镜(荷兰 FEI 电子光学有限公司),加速电压 100 kV,磷钨酸负染法。

氯丁胶乳(PCR)(拜耳(中国)有限公司),固体总质量分数为 58%,pH 值约为 13。甲基丙烯酸甲酯(MMA)工业品,使用前经减压蒸馏纯化;二缩三乙二醇二甲基丙烯酸酯(SR209,广州 sartomer 公司);偶氮二异丁腈,过二硫酸钾,十二烷基苯磺酸钠,均为化学纯试剂;去离子水,自制。

1.2 合成方法

在装有电动搅拌器、温度计、冷凝管及滴液漏斗的 1 L 四口圆底烧瓶内,加入 100 g 氯丁胶乳和一定量的乳化剂十二烷基苯磺酸钠,在搅拌下用去离子水稀释至固含量为 30%,通 N₂ 气 0.5 h 后,升温至 75 ℃,在 100 min 内滴加单体与引发剂,保温反应 3.5~4.0 h,乳液冷却至室温,出料保存备用。

2 结果与讨论

2.1 热力学分析

由于乳液聚合体系组成复杂,影响因素较多,在进行热力学分析时作如下简化处理:1)体系连续相为水,分散相初始态由氯丁胶乳(聚合物 A)和聚甲基丙烯酸甲酯(聚合物 B)2 种分离的乳胶粒 Pa 和 Pb 组成;2)不考虑动力学因素(如加料方式、引发剂类型和交联度等)对体系达到热力学平衡时乳胶粒结构形态的影响;3)达到热力学平衡时,体系中乳胶粒的相对位能等于乳胶粒的总界面能。根据“能量最低原理”,种子乳液聚合时最终乳胶粒取位能最低的结构形态。

种子乳液聚合时最终乳胶粒的结构形态取决于体系中的界面张力 γ_{aw} 、 γ_{bw} 、 γ_{ab} 以及两聚合物的体积分数 Φ_a 和 Φ_b ^[8]。

若满足:

$$\frac{\gamma_{aw} - \gamma_{bw}}{\gamma_{ab}} > \Phi_a^{2/3} - \Phi_b^{2/3} \quad (1)$$

$$\frac{\gamma_{aw} - \gamma_{ab}}{\gamma_{bw}} > \frac{1 - \Phi_b^{2/3}}{\Phi_a^{2/3}} \quad (2)$$

则形成 Pa-Pb 正核-壳结构乳胶粒。

若满足:

$$\frac{\gamma_{aw} - \gamma_{bw}}{\gamma_{ab}} < \Phi_a^{2/3} - \Phi_b^{2/3} \quad (3)$$

$$\frac{\gamma_{bw} - \gamma_{ab}}{\gamma_{aw}} > \frac{1 - \Phi_a^{2/3}}{\Phi_b^{2/3}} \quad (4)$$

则形成 Pb-Pa 翻转型核-壳结构乳胶粒。

若满足:

$$\frac{\gamma_{aw} - \gamma_{ab}}{\gamma_{bw}} > \frac{1 - \Phi_b^{2/3}}{\Phi_a^{2/3}} \quad (5)$$

$$\frac{\gamma_{bw} - \gamma_{ab}}{\gamma_{aw}} > \frac{1 - \Phi_a^{2/3}}{\Phi_b^{2/3}} \quad (6)$$

则形成 Pa + Pb 分离型乳胶粒。

式中, γ_{aw} 、 γ_{bw} 、 γ_{ab} 分别为聚合物 A 与水、聚合物 B 与水、和聚合物 A 与聚合物 B 间的界面张力, Φ_a 和 Φ_b 分别为聚合物 A 和 B 的体积分数。

在 20 ℃ 下测得氯丁胶乳(Pa)和聚甲基丙烯酸甲酯(Pb)与水的界面张力 γ_{aw} 和 γ_{bw} 分别为 9.45 和 16.22 mN/m,利用调和平均方程^[9]计算出两聚合物之间的界面张力 γ_{ab} 为 4.16 mN/m。将这些数据代

入式(1)~式(6),可得:当 Pb 的体积分数 $\Phi_b < 0.69$ 时,可同时形成 Pa-Pb 型正核-壳和(Pa + Pb)分离型乳胶粒,当 $\Phi_b > 0.69$ 时,形成 Pb-Pa 翻转型核-壳结构乳胶粒,并伴有 Pa-Pb 型正核-壳结构乳胶粒的形成。

2.2 动力学分析

由热力学分析可知,对于给定的种子乳液聚合体系,主要是通过调节聚合反应配方中的 Φ_a 和 Φ_b 控制最终乳胶粒的结构形态,但在合成具有指定性能的材料时, Φ_a 和 Φ_b 的调节范围不会很大。由于热力学分析只能预测乳胶粒达到能量最低时的结构形态,与聚合结束时乳胶粒的结构形态不一定相一致。复合乳胶粒的最终结构形态是由热力学因素和动力学因素共同决定的。在诸多动力学因素中,加料方式,种子乳胶粒是否交联,引发剂的类型等对乳胶粒形态结构的影响较大。

2.2.1 引发剂对复合乳胶粒形态结构的影响 单体以饥饿态加入,用 KPS 和 AIBN 分别制得了 PCR/PMMA-KPS 和 PCR/PMMA-AIBN 复合乳胶粒($m(\text{单}):m(\text{聚合物})=3:7, \Phi_b=0.31$),其形态如图 1 所示。由图 1 可知,当采用水溶性引发剂 KPS 时,PCR/PMMA 复合乳胶粒呈现典型的正核-壳结构,而采用油性引发剂 AIBN 时,PCR/PMMA 复合乳胶粒呈现翻转核-壳型结构。这主要是因为引发剂可改变第二阶段聚合物粒子表面极性,从而改变聚合物与水相之间的界面张力,进而影响复合乳胶粒子形态。当采用水溶性引发剂 KPS 时,第二阶段聚合物 PMMA 链从引发剂中获得了一 SO_4^- 基团,增大了壳层聚合物分子链的亲水性,减小了其与水相之间的界面张力;而使用 AIBN 引发剂时,第二阶段聚合物 PMMA 中含有一 CN 基团,增加了其与水相之间的界面张力 γ_{bw} ,同时 AIBN 引发剂的引发中心主要产生于氯丁胶乳内,也倾向于形成翻转核-壳型结构。

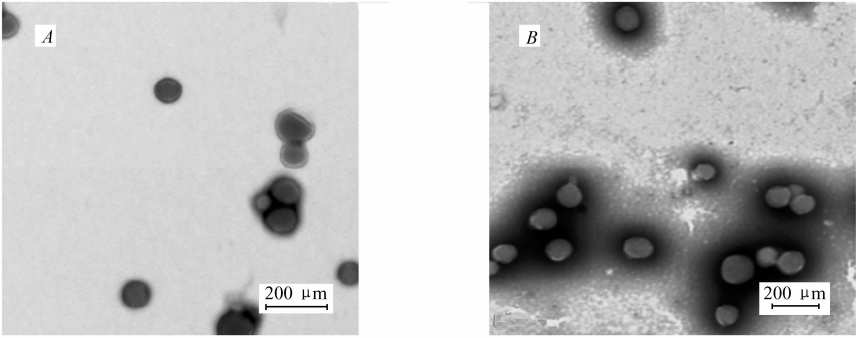


图 1 不同引发剂下氯丁胶乳-聚甲基丙烯酸甲酯复合乳胶粒的电子显微镜照片

Fig. 1 TEM images of polychloroprene-PMMA composite latex
Initiator; A. KPS; B. AIBN

2.2.2 单体加入方式对复合乳胶粒形态结构的影响 充溢法和饥饿法加料对乳胶粒形态的影响如图 2 所示($m(\text{单}):m(\text{聚合物})=3:7, \Phi_b=0.31$)。当以 KPS 为引发剂时,饥饿法进料形成正核-壳粒子,充溢法进料则不能形成明显的核-壳结构。原因是采用饥饿法半连续加料时,种子乳胶粒表面及内部的单体 MMA 浓度均很低,水溶性的引发剂自由基主要产生在水相以及水相与橡胶相的界面,容易形成正相的核-壳结构;而采用预溶胀充溢法加料时,不但种子乳胶粒的表面单体 MMA 浓度很高,而且单体 MMA 有充分的时间向种子乳胶粒内部渗透,在核壳之间容易发生接枝或相互贯穿。另外,在以充溢法进料时,由于单体 MMA 在水中的溶解度较大,不可避免地形成了一些二次成核的 PMMA 粒子。当以 AIBN 为引发剂时,无论以充溢法进料还是饥饿法进料均倾向于形成翻转的核-壳粒子,原因是自由基产生于油相(橡胶相),大量 MMA 单体进入氯丁胶乳胶粒中,少量进入水相,于是 MMA 在橡胶相中聚合,形成了翻转的核-壳结构。

2.2.3 交联对复合乳胶粒形态结构的影响 无论是采用水溶性引发剂还是油性引发剂,在种子乳液中加入一定量交联剂二缩三乙二醇二甲基丙烯酸酯,均有利于形成正核-壳结构(图 3),($m(\text{单}):m(\text{聚合物})=3:7, \Phi_b=0.31$,交联剂二缩三乙二醇二甲基丙烯酸酯质量分数为单体的 1%)。这是因为当种子乳胶粒没有交联时,软的 PCR 链容易变形,易被逐渐长大的硬 PMMA 壳排挤。当采用交联剂预先将

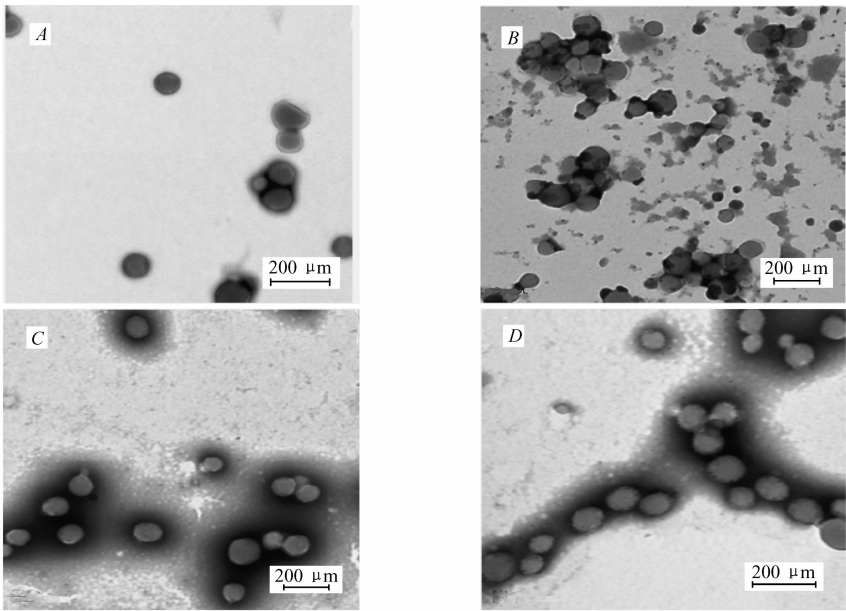


图 2 不同单体加入方式下氯丁胶乳-聚甲基丙烯酸甲酯复合乳胶粒的电子显微镜照片

Fig. 2 TEM images of polychloroprene-PMMA composite latex

A. initiator:KPS, monomer feed type:starved-feed; B. initiator:KPS, monomer feed type:flooded-feed; C. initiator:AIBN, monomer feed type:starved-feed; D. initiator:AIBN, monomer feed type:flooded-feed

聚合物 **1**(氯丁胶乳)适当交联后,减小了 PCR 链的活动度,从而阻止了粒子的变形;且由于聚合物 **1**(氯丁胶乳)与聚合物 **2**(聚甲基丙烯酸甲酯)不相容,有利于形成正核-壳型结构。

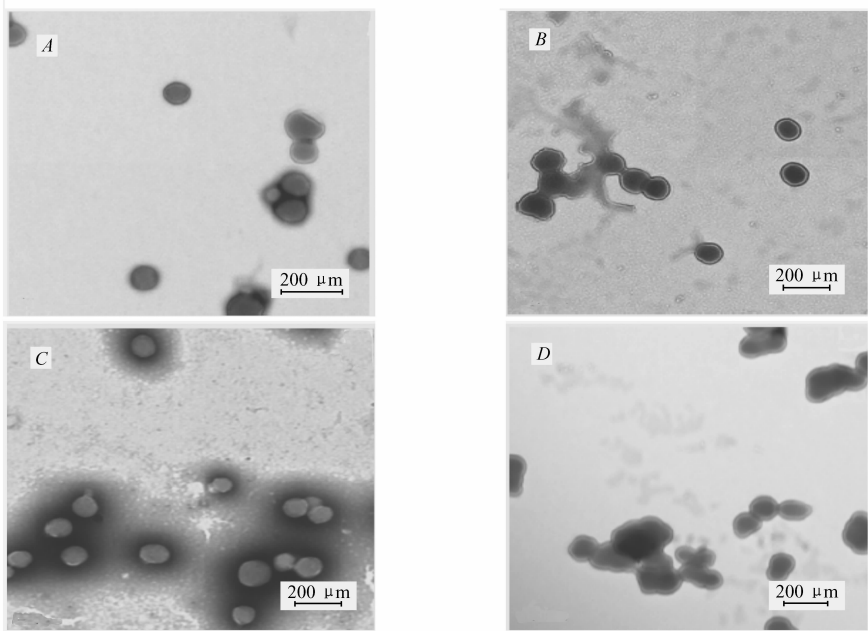


图 3 不同交联程度下氯丁胶乳-聚甲基丙烯酸甲酯复合乳胶粒的电子显微镜照片

Fig. 3 TEM images of polychloroprene-PMMA composite latex

A. initiator:KPS, $w(\text{SR209})=0\%$; B. initiator:KPS, $w(\text{SR209})=1\%$; C. initiator:AIBN, $w(\text{SR209})=0\%$; D. initiator:AIBN, $w(\text{SR209})=1\%$

2.2.4 单体/聚合物质量比对复合乳胶粒形态结构的影响 单体以饥饿态加入,用 AIBN 和 KPS 分别制得了 PCR/PMMA-AIBN 和 PCR/PMMA-KPS 复合乳胶粒,单体/聚合物质量比对乳胶粒形态结构的影

响如图 4 所示。当以 KPS 为引发剂时,随着单体用量增加,壳层变厚,乳胶粒粒径变大,仍呈正核-壳结构,与热力学分析结果相吻合。当以 AIBN 为引发剂时,随着单体用量增加,逐渐由翻转核壳型结构变为互穿结构,且粒子明显增大。当单体与聚合物质量比大于 40:60 时,乳胶粒不再稳定。

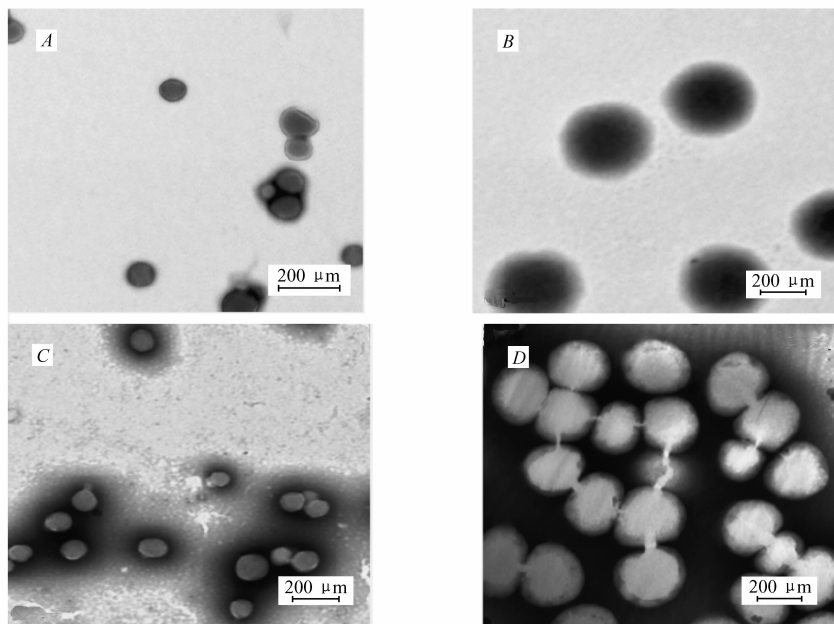


图 4 不同单体/聚合物质量比的氯丁胶乳-聚甲基丙烯酸甲酯复合乳胶粒的电子显微镜照片

Fig.4 TEM images of polychloroprene-PMMA composite latex

A. initiator:KPS, $m(\text{PCR}):m(\text{MMA})=3:7$; B. initiator:KPS, $m(\text{PCR}):m(\text{MMA})=4:6$; C. initiator:AIBN, $m(\text{PCR}):m(\text{MMA})=3:7$; D. initiator:AIBN, $m(\text{PCR}):m(\text{MMA})=4:6$

3 结 论

以氯丁胶乳(Pa)为种子乳液,甲基丙烯酸甲酯(Pb)为第二单体,采用种子乳液聚合法制备了氯丁胶乳-聚甲基丙烯酸甲酯复合乳胶粒。热力学分析表明,当 Pb 的体积分数 $\Phi_b < 0.69$ 时,可同时形成 Pa-Pb 型正核-壳和(Pa + Pb)分离型乳胶粒,当 $\Phi_b > 0.69$ 时,形成 Pb-Pa 型翻转型核壳结构乳胶粒,并伴有 Pa-Pb 型正核-壳结构乳胶粒的形成。动力学因素(主要包括引发剂类型、加料方式、单体聚合物质量比和交联程度等)分析表明,采用水溶性引发剂 KPS 和饥饿法加入单体,倾向于形成正核-壳结构 PCR-PMMA 复合乳胶粒,且随着单体用量增加,壳层变厚;若采用油溶性引发剂 AIBN,则单体无论以充溢法加入还是饥饿法加入,均倾向于形成翻转核-壳型复合乳胶粒,且随着单体用量增加,复合乳胶粒逐渐由翻转核壳型结构变为互穿结构。在种子乳胶粒中加入一定量交联剂二缩三乙二醇二甲基丙烯酸酯,有利于形成明显的正核壳结构。

参 考 文 献

- [1] KAN Chengyou, JIAO Shuke, ZHAO Peizhen, *et al.* Core-shell Polymer Latex Particles[J]. *China Synth Rubber Ind*, 1999, **22**(2):65-69 (in Chinese).
阚成友,焦书科,赵培真,等. 具有核壳结构的聚合物粒子[J]. *合成橡胶工业*, 1999, **22**(2):65-69.
- [2] Lovell P A, El-Aasser M S. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers[M]. Chichester: Wiley, 1997:230-295.
- [3] Merkel M P, Dimonie V L, El Aasser M S, *et al.* Process Parameters and Their Effect on Grafting Reactions in Core/shell Latexes[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1987, **25**(7):1755-1767.
- [4] Ferguson C J, Russell G T, Gilbert R G. Synthesis of Latices with Hydrophobic Cores and Poly(vinyl acetate) Shells: 2. Use of Poly(vinyl acetate) Seeds[J]. *Polymer*, 2003, **44**(9):2607-2619.
- [5] Omi S, Senha T, Nagai M, *et al.* Morphology Development of 10- μm Scale Polymer Particles Prepared by SPG Emulsification and Suspension Polymerization[J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, **79**(12):2200-2220.

- [6] Jonsson J E, Hassander H, Tornell B. Polymerization Conditions and the Development of a Core-Shell Morphology in PMMA/PS Latex Particles; 1. Influence of Initiator Properties and Mode of Monomer Addition[J]. *Macromolecules*, 1994, **27**(7):1932-1937.
- [7] Tilliera D L, Meuldijk J, Hohne G W H, *et al.* About Morphology in Ethylene-propylene (-diene) Copolymers-based Latexes[J]. *Polymer*, 2005, **46**(18):7094-7108.
- [8] KAN Chengyou, DU Yi, LIU Deshan, *et al.* Thermodynamic Analysis of Composite Latex Particle Morphologies in Seeded Emulsion Polymerization[J]. *Acta Chim Sin*, 2002, **60**(6):1129-1133 (in Chinese).
阚成友, 杜奕, 刘德山, 等. 种子乳液聚合中复合乳胶粒结构形态的热力学分析[J]. *化学学报*, 2002, **60**(6):1129-1133.
- [9] WU Si. Polymer Interface and Adhesion[M]. PAN Yuqiang, WU Dunhan, Trans. Beijing: Chemical Industry Press, 1987: 78-120 (in Chinese).
吴斯. 聚合物的界面与粘接作用[M]. 潘玉强, 吴顿韩, 译. 北京: 化学工业出版社, 1987: 78-120.

Structure and Morphology of Polychloroprene-Polymethylmethacrylate Composite Latex Particles

ZHANG Kai^{a*}, HUANG Chunbao^a, SHEN Huifang^b, CHEN Huanqin^b
(^a*School of Chemistry and Life Science, Hubei Key Laboratory of Economic Forest Germplasm Improvement and Resources Comprehensive Utilization, Huanggang Normal University, Huangzhou 438000, China;*
^b*School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

Abstract Polychloroprene-polymethylmethacrylate (PCR-PMMA) composite latex particles have been prepared through the seed emulsion polymerization with polychloroprene latex (Pa) and methyl methacrylate (Pb) as the seed and monomer, respectively. Thermodynamic analysis results showed that when Φ_b (volume fraction of polymer b) < 0.69 , the Pa-Pb core-shell latex particles and (Pa + Pb) separated latex particles were formed; while when $\Phi_b > 0.69$, the inverted Pb-Pa core-shell latex particles and Pa-Pb core-shell latex particles were formed. Kinetic analysis results showed that the initiator type, the monomer feed type, crosslinking of the seed latex particles, and the monomer-to-rubber ratios were major factors influencing the particle morphology. When potassium persulfate was used as the initiator, the monomer-starved conditions led to the formation of normal core-shell particles, whereas flooded-feed MMA could not favor in formation of typical core-shell particle. While when azobisisobutyronitrile (AIBN) was used as the initiator, it led to the formation of inverted core-shell particles no matter if monomer-starved or flooded condition was used. Crosslinking of the polychloroprene seed particles was found to favor to form obvious core-shell PCR-PMMA particles. With the monomer-to-rubber ratio increasing, the shell layer turned thicker, the composite latex particle still showed core-shell structure, which was in agreement with the predicted results of thermodynamic analysis. The inverted core-shell PCR-PMMA composite latex particles were gradually changed to interpenetrating structure as the amount of monomer was increased when AIBN was used.

Keywords latex particle morphology, thermodynamic, kinetic, seeded emulsion polymerization