

荧光探针法研究核壳结构有机硅-丙烯酸酯乳液的聚合行为*

甘孟瑜** 李小梅 马利 严俊 刘艳

(重庆大学化学化工学院 重庆 400030)

摘 要 以芘为荧光探针,探讨了有机硅-丙烯酸酯核壳乳液聚合过程中,芘的第一振动峰(373 nm处)与第三振动峰(384 nm处)荧光强度的比值 I_1/I_3 与乳化剂、有机硅单体(D_4)和引发剂(KPS)用量之间的关系,并结合聚合过程中探针芘的 I_1/I_3 峰值与单体转化率及乳胶粒形态演变之间的关系,研究了核壳结构有机硅-丙烯酸酯乳液的聚合行为. 研究表明,探针芘的 I_1/I_3 峰值随乳化剂用量、 D_4 用量、KPS用量不同发生相应的变化,随单体转化率的增加而增大. 当乳化剂用量、 D_4 用量、KPS与总单体的质量比依次为2 g、8 g、0.7%时,得到的乳液具有优良的综合性能. 聚合反应过程中,当种子乳胶粒转变为核壳乳胶粒时,芘的 I_1/I_3 峰值仍呈现出明显的转变,说明有机硅-丙烯酸酯核壳乳液具有互穿聚合物网络结构. 因此,荧光探针可用于研究有机硅-丙烯酸酯核壳乳液聚合反应进程.

关键词 荧光探针, 有机硅-丙烯酸酯乳液, 核壳结构, 聚合行为

荧光探针技术在高分子体系研究领域中有广泛应用^[1-7]. 芘的荧光光谱中有5个振动峰,其中第三振动峰的荧光强度 I_3 (384 nm处)在非极性溶剂中较强,而第一振动峰的荧光强度 I_1 (373 nm处)在极性溶剂中较强,因此 I_1/I_3 可以作为测定环境极性的一个重要指示. 利用荧光探针技术可测出探针周围环境的物化特征^[8-12],包括极性、黏度等,这些性质的了解与监测对研究聚合反应过程是十分重要的.

有机硅-丙烯酸酯核壳乳液兼具有有机硅与丙烯酸酯的优良性能,是目前乳液合成及新材料研究的热点内容. 目前的研究报道多是针对乳液的制备及乳液聚合稳定性的探讨^[13,14]和对乳液的聚合反应速率及成核机理的研究^[15,16]. 利用荧光探针技术来研究有机硅-丙烯酸酯核壳乳液聚合行为则鲜见报道. 芘在水中的溶解度非常小,大约为 10^{-7} mol/L,但其易在乳化剂胶束以及乳胶粒疏水微区富集. 核壳乳胶粒中包含疏水和亲水两相,芘优先溶进疏水相中. 通过水相和疏水微区中探针芘的分布的分析可知疏水缔合结构的重要信息. 由 I_1/I_3 值的大小可以判断其疏水缔合结构的紧密程度和体积大小. 随着有机硅-丙烯酸酯核壳乳液反应的进行,体系中乳胶粒的内部形态结构将发生变化,荧光探针芘 I_1/I_3 峰值也将随之而发生变化,因此本文利用芘 I_1/I_3 峰值来研究乳液聚

合过程.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

RF-5301型荧光光谱仪(日本,岛津公司); CS501超级恒温器(中国,重庆试验设备厂); 芘(99%, Alfa Aesar公司); 十二烷基硫酸钠(SDS); 烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10); 无水乙醇; 甲基丙烯酸甲酯(MMA); 丙烯酸丁酯(BA); 丙烯酸(AA); 八甲基环四硅氧烷(D_4); 乙烯基三乙氧基硅烷(NQ-71),上述试剂均为分析纯. 实验中均用去离子水配制溶液;实验温度为室温.

1.2 有机硅-丙烯酸酯核壳乳液的制备

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管以及恒压滴液漏斗的烧瓶中加入适量的去离子水(50 mL)和乳化剂SDS及OP-10($m_{\text{SDS}}:m_{\text{OP-10}} = 1$)2 g,搅拌升温,用盐酸调节pH值为3,待温度升到80℃时,开始缓慢滴加有机硅单体(D_4)8 g,偶联剂NQ-17 0.56 g,滴加2 h左右,得到种子乳液;再加入过硫酸钾(KPS)0.28 g,滴加由BA、MMA和AA组成的混合单体(质量比16:16:0.5),滴加3 h左右,滴加完毕后保温1.5 h;反应结束,冷却,用氨水调节pH值为7~8,过滤出料.

1.3 核壳乳液荧光光谱的测定

取0.1 mL浓度为 1.00×10^{-5} mol/L的芘乙

* 2009-01-25 收稿,2009-05-27 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: mlsys607@126.com

醇溶液于 10 mL 的比色管中,用纯 N_2 吹干后备用. 在种子乳液聚合阶段、壳单体聚合阶段以及出料阶段分别取出 1 mL 样品 A、样品 B、样品 C 于准备好的比色管中,加水稀释到 10 mL, 其中芘浓度为 1.00×10^{-7} mol/L. 摇匀后测定芘的荧光光谱. 激发波长为 335 nm, 狭缝宽度 EX = 3 nm, EM = 1.5 nm.

1.4 透射电镜分析

取少量核壳乳液,用去离子水稀释约 20 倍,再配制 1.5% 的磷酸(PTA)水溶液,按稀释乳液与磷酸染液 1:1 混合均匀,一段时间后将混合液浸涂在喷碳的铜网上,自然干燥后采用透射电子显微镜(TEM)观察粒子形态并拍照.

2 结果与讨论

2.1 芘 I_1/I_3 峰值与乳化剂用量的关系

在乳液聚合体系中,乳化剂的种类和浓度将直接影响乳胶粒的数目、尺寸及乳液的稳定性等. 本文以 SDS 与 OP-10 为复配乳化剂($m_{SDS}:m_{OP-10} = 1$),在只改变乳化剂用量的情况下,按上述实验合成核壳乳液,在聚合过程中取出样品 A、样品 B、样品 C,测定其荧光光谱,结果见图 1 和图 2.

图 2 可以看出,在核聚合阶段,随着乳化剂用量增大, I_1/I_3 峰值先减小,再增大. 这是因为乳化剂用量太少时,形成的胶束少,在核单体一定的情况下形成的种子乳胶粒少. 此时探针芘接触的水分子较多,所处微环境的极性较大,因此 I_1/I_3 峰值较大. 随着乳化剂用量的逐渐增多,形成的胶束多,生成的种子乳胶粒增多,探针芘主要富集在种子乳胶粒的疏水微区,因而 I_1/I_3 峰值变小,在 2 g 达到最小. 而后随着乳化剂用量的继续增大,乳胶粒子数增加^[17],使得粒径减小,比表面积增大,乳胶粒子间接触面积也相应增加,乳液黏度增大,从而阻止了探针芘在乳胶粒疏水微区的富集, I_1/I_3 峰值增大.

壳聚合阶段,壳单体在 KPS 的作用下聚合生成核壳乳胶粒. 核壳乳胶粒由疏水内核和亲水壳层组成. 由于亲水壳层的屏蔽作用使探针芘难于富集到疏水微区中而检测到壳层聚合物的极性,并且随着乳化剂用量的增大生成的核壳乳胶粒数目增大,壳层聚合物增多,因而 I_1/I_3 峰值增大. 但乳化剂大于 2 g 后,体系中存在空胶束,壳单体自身聚合生成新粒子,影响核壳乳胶粒的生成,因而 I_1/I_3 峰值变小. 图 3 为乳液的透射电镜图,从图

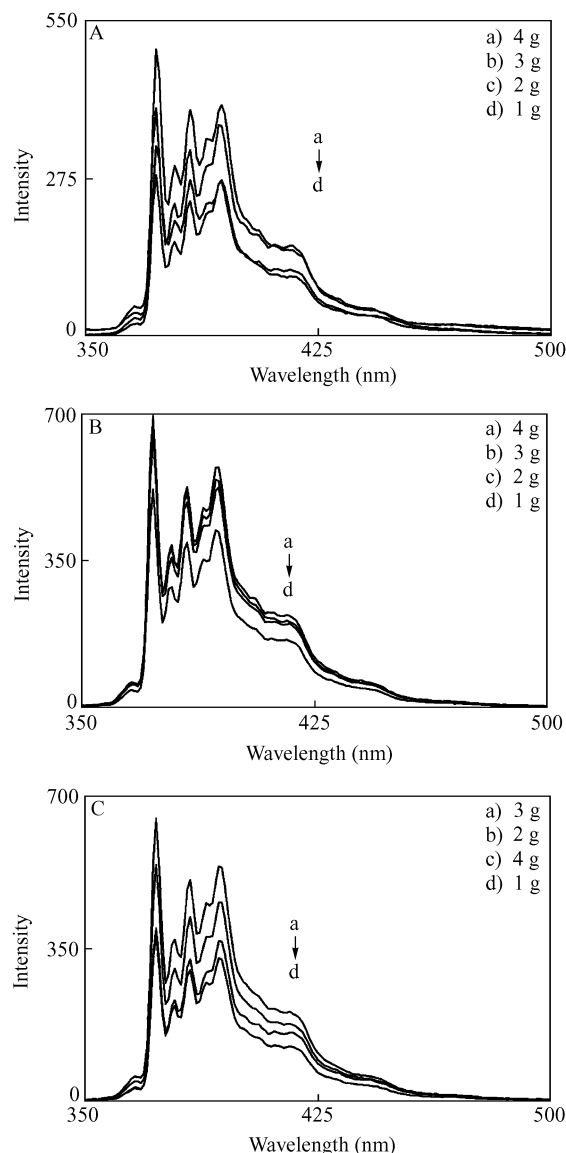


Fig. 1 Fluorescence spectra of pyrene under different amounts of emulsifier

A) Sample of seed emulsion polymerization; B) Sample of shell polymerization monomers; C) Sample of the resulting latex

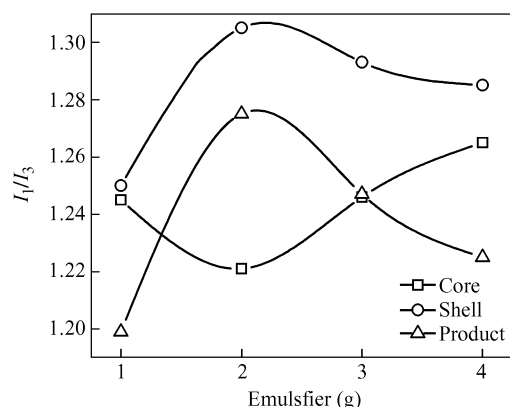


Fig. 2 Effect of emulsifier amount on the I_1/I_3 values of pyrene

中可以看出,当乳化剂用量在 2 g 时生成的乳胶粒大小均匀且有明显的核壳结构,乳化剂用量过多时,乳胶粒交联在一起也没有核壳结构,说明乳化剂过多不利于核壳乳胶粒的生成. 与荧光探针的检测结果一致.

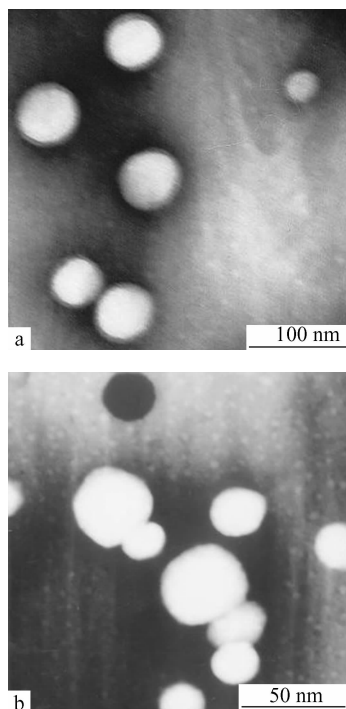


Fig. 3 TEM images of latex under different amounts of emulsifier
a) 2 g; b) 4 g

保温出料阶段,虽然壳单体滴加完毕,但聚合反应还在进行,并且壳层聚合物与种子聚合物之间相互渗透贯穿,壳层聚合物对探针的屏蔽作用减小,探针检测到核壳过渡层的极性,因而 I_1/I_3 峰值变化趋势与壳聚合阶段相同但要小些.

2.2 芘 I_1/I_3 峰值与 D_4 用量的关系

有机硅单体用量是影响种子乳胶粒生成的重要因素,为此我们在只改变其用量的情况下,按上述实验合成核壳乳液,考察了有机硅用量对乳液的影响,结果见图 4 和图 5.

由图 5 可知,在整个聚合过程中, I_1/I_3 峰值随着 D_4 含量的增加先增大后减小的总趋势是一致的. 在核聚合阶段, D_4 在盐酸催化下水解开环生成种子乳胶粒,但 D_4 很少时生成的种子乳胶粒也少,体系中存在乳化剂空胶束,探针芘分别富集在胶束和种子乳胶粒的疏水微区中,检测到的极性变化不大. 但当 D_4 用量超过 8 g 后,乳化剂不足以将种子乳胶粒的端基完全隔开,因此邻近的

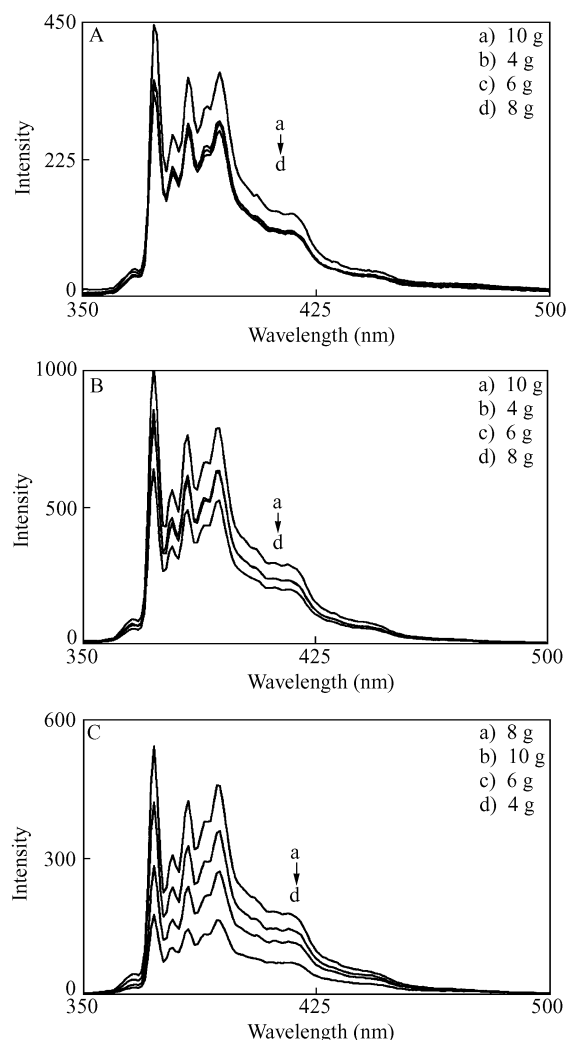


Fig. 4 Fluorescence spectra of pyrene under different amounts of D_4

A) Sample of seed emulsion polymerization; B) Sample of shell polymerization monomers; C) Sample of the resulting latex

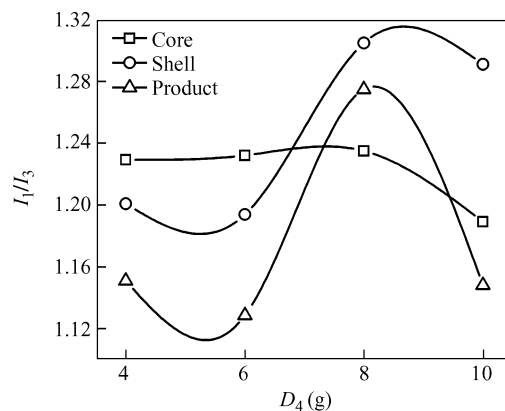


Fig. 5 Effect of D_4 amount on the I_1/I_3 values of pyrene

2 个种子乳胶粒端基上的硅羟基发生缩合反应, 种子乳胶粒疏水内部结构变得紧密, 进入疏水微

区的水分子减少,因此 I_1/I_3 峰值变小. 在壳聚合阶段和出料阶段, I_1/I_3 峰值随着 D_4 的增加先迅速增大后变小, 8 g 出现峰值. 这是由于随着 D_4 用量增加生成种子乳胶粒越多, 核壳乳胶粒也越多, 探针检测到具有极性的壳层, 因而 8 g 时 I_1/I_3 峰值最大.

2.3 茈 I_1/I_3 峰值与 KPS 用量的关系

本文采用水溶性引发剂过硫酸钾 (KPS) 作为引发剂, 在只改变其用量的情况下, 按上述实验合成核壳乳液, 考察了引发剂用量对乳液的影响, 结果见图 6 和图 7.

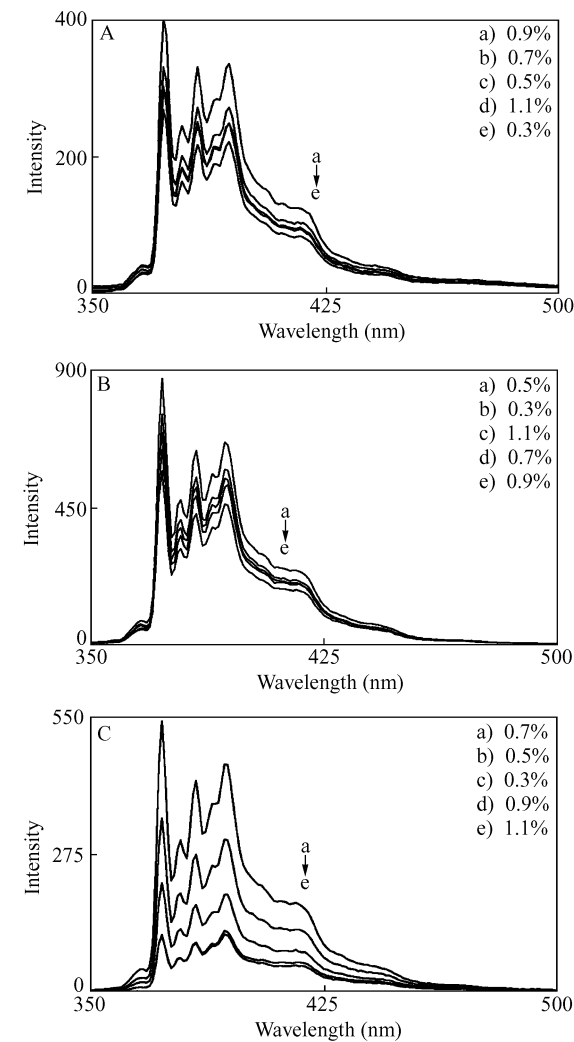


Fig. 6 Fluorescence spectra of pyrene under different amount of KPS
A) Sample of seed emulsion polymerization; B) Sample of shell polymerization monomers; C) Sample of the resulting latex

如图 7 所示, 在壳单体聚合阶段, 随着 KPS 用量的增加, 生成的核壳乳胶粒增多, 壳聚合物也越多, 故 I_1/I_3 峰值增大. 但由于壳单体自身会均

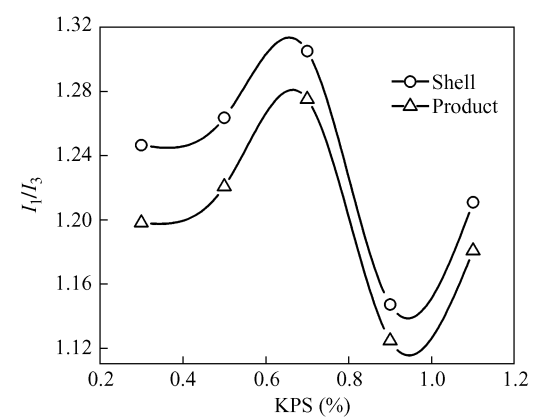


Fig. 7 Effect of KPS amount on the I_1/I_3 values of pyrene

相成核产生部分新粒子, KPS 用量的增加也会加快新粒子的生成, 不利于核壳乳胶粒的生成, 故用量超过 0.7% 时 I_1/I_3 峰值变小. KPS 用量再继续增大 ($> 1.0\%$), 反应速度过快, 乳液的黏度很大, 探针茈分子难以在其疏水微区富集, 故 I_1/I_3 峰值增大.

2.4 乳化剂、 D_4 和引发剂用量对硅丙核壳乳液性能的影响

在保持其他用量不变情况下, 进一步研究了乳化剂、 D_4 和 KPS 用量对乳液性能的影响, 以考察荧光探针法的有效性. 结果见表 1、表 2、表 3.

Table 1 Effect of emulsifier amount on emulsion properties				
Emulsifier (g)	Solid content (%)	Conversion (%)	Water absorption (%)	Calcium ion stability
1	36.1	87.4	4.53	Flocculated
2	39.7	95.3	5.07	Pass
3	39.1	93.4	7.83	Pass
4	37.6	92.2	9.24	Pass

Table 2 Effect of D_4 amount on emulsion properties				
D_4 (g)	Solid content (%)	Conversion (%)	Water absorption (%)	Calcium ion stability
4	41.7	89.8	8.43	Pass
6	42.1	92.4	6.89	Pass
8	39.7	95.3	5.07	Pass
10	39.9	95.8	4.85	Pass

Table 3 Effect of KPS amount on emulsion properties				
KPS (g)	Solid content (%)	Conversion (%)	Water absorption (%)	Calcium ion stability
0.3	36.4	89.4	4.43	Pass
0.5	37.5	91.5	4.89	Pass
0.7	39.7	95.3	5.07	Pass
0.9	38.3	96.8	6.85	Flocculated
1.1	37.9	96.2	6.32	Flocculated

从表 1、表 2、表 3 可以看出, 乳化剂用量为

2 g 时,乳液的固含量、转化率、吸水率等性能较好; D_4 用量的增加对固含量和转化率的影响不大;但对吸水率的影响较明显;引发剂浓度较低 ($<0.5\%$) 时,在反应时间内单体反应不完全,转化率低. 但当引发剂含量大于 0.9% 时,聚合反应过快,凝胶现象严重,钙离子稳定性差. 经过对乳液各方面性能的综合比较,认为乳化剂用量、 D_4 用量和引发剂用量依次为 2 g、8 g、 0.7% 为宜,与荧光探针的分析结果一致.

2.5 芘 I_1/I_3 峰值与单体转化率的关系

按实验方法合成硅丙核壳乳液,研究聚合过程中,芘 I_1/I_3 峰值与单体转化率之间的关系. 结果见图 8.

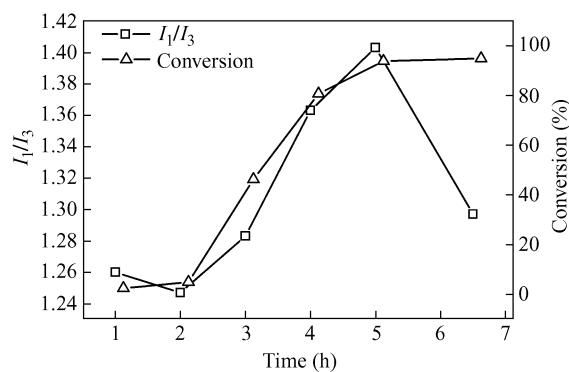


Fig. 8 Effect of polymerization time on I_1/I_3 values of pyrene and monomer conversion

图 8 为聚合过程中 I_1/I_3 峰值及单体转化率与时间的关系. 反应前 2 h 为核聚合阶段,随着反应的进行, D_4 生成的种子乳胶粒增多,探针芘富集在乳胶粒的疏水微区,故 I_1/I_3 峰值变小. 反应 2 ~ 5 h 为壳单体聚合生成核壳乳胶粒阶段. 随着反应的进行,单体转化率增大,更多的壳单体在

种子乳胶粒表面聚合,探针检测到极性壳层,因而 I_1/I_3 峰值增大. 当反应时间为 5 ~ 6.5 h 时,单体已滴加完毕进入保温期,此时少量未反应的单体继续反应,单体转化率略有增加,但此时核壳乳胶内部分子之间的相互作用没有停止,核壳聚合物分子链在界面上相互贯穿,并以离子键或其它作用力的形式相互交联,形成具有互穿网络结构的乳液 (LPIN)^[18],致使加入的探针芘分子受壳层聚合物的屏蔽作用减小,从极性较强的壳层聚合物向极性较弱的核聚合物迁移率增大,因而 I_1/I_3 峰值变小. 上述分析表明,聚合反应过程中,随着单体转化率的不断增加,乳胶粒形态从种子乳胶粒转变为核壳乳胶粒,壳层聚合物并非简单地覆盖在种子聚合物之上,而是相互渗透、贯穿形成互穿网络结构,说明核壳乳胶粒具有互穿网络结构. 同时也表明荧光探针法可用于研究聚合反应进程.

3 结论

利用荧光探针技术研究了硅丙核壳乳液聚合反应过程,探讨了荧光探针技术用于核壳硅丙乳液聚合行为研究的可行性. 考察了荧光探针芘的 I_1/I_3 峰值与乳化剂、有机硅单体、引发剂用量之间的关系. 根据荧光光谱分析与条件实验优化,确定乳化剂用量为 2 g, D_4 用量为 8 g, KPS 与总单体的质量比为 0.7% . 通过研究芘的 I_1/I_3 峰值与单体转化率之间的关系,说明核壳乳胶粒具有互穿网络结构. 证实了荧光探针技术用于研究硅丙核壳乳液聚合反应进程的可行性.

REFERENCES

- 1 Zeng Hongbo (曾宏波), Li Yaobang (李耀邦), Zhang Haoyu (张昊宇), Wang Xiaogong (王晓工). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (3): 327 ~ 332
- 2 Liu Shaojun (刘少君), Yuan Zhao (袁钊), Zeng Yi (曾毅), Li Yingying (李迎迎), Li Yi (李懿). Acta Phys Chim Sin (物理化学学报), 2008, 24(10): 1785 ~ 1789
- 3 Aguiar J, Carpena P, Molina-Bolívar J A, Carnero Ruiz C. J Colloid Interf Sci, 2003, (258): 116 ~ 122
- 4 Li Jun (李俊), Shi Xiangyang (史向阳), Wu Shikang (吴世康). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, 6(6): 763 ~ 767
- 5 Liu Jianhong (刘剑洪), Liu Dong (刘冬), Ren Xiangzhong (任详忠), Tian Deyu (田得余). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2001, (1): 127 ~ 129
- 6 Ilharco L M, Santos A M, Silva I M J, Martinho J M G. J Sol-Gel Sci Technol, 1997, 8: 877 ~ 882
- 7 Serrano B, Cabanelas J C, Gonzalez-Benito J, Baselga J, Bravo J. Journal of Fluorescence, 1997, 7(4): 341 ~ 345
- 8 Shen Yanqing (沈燕清), Wang Pengfei (汪鹏飞), Wu Shikang (吴世康). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1994, (4): 504 ~ 508
- 9 Liu Yu (刘钰), Lu Fusui (刘福绥), Chen Tiantian (陈甜甜), Liu Yue (刘月), Gao Cuili (高翠丽). Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 2008, 25(1): 73 ~ 76

- 10 Jiang Fubin(蒋福宾), Yang Zhengye(杨正业), Li Junjie(李俊杰), Song Baoling(宋宝玲). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2008, 25(10): 1166 ~ 1170
- 11 Rudschuck S, Adams J, Fuhrmann J. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B, 1999, (151): 341 ~ 345
- 12 Hu Huiling(胡惠龄), Xu Hujun(许虎君). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2008, 25(5): 792 ~ 795
- 13 Guo Ming(郭明), Sun Jianzhong(孙建中), Zhou Qiyun(周其云). Journal of Chemical Engineering of Chinese University(高校化学工程学报), 2002, 16(2): 180 ~ 184
- 14 Wen Xiufang(文秀芳), Cheng Jiang(程江), Pi Pihui(皮丕辉), Yang Zhuoru(杨卓如). Journal of Chemical Engineering and Industry(化工学报), 2004, 55(3): 460 ~ 463
- 15 Peng Hui(彭慧), Huang Guangfo(黄光佛), Lu Qin(鲁琴), Li Shengbiao(李盛彪), Huang Shiqiang(黄世强). Journal of Functional Polymer(功能高分子学报), 2000, 13(2): 173 ~ 176
- 16 Zhao Y S, Wang H, Liu Y M, Ye J L, Shen S G. Mater Lett, 2008, (62): 4254 ~ 4256
- 17 Cao Tongyu(曹同玉), Liu Qingpu(刘庆普), Hu Jinsheng(胡金生). Synthesis Principle Performance and Application of Polymer Emulsion(聚合物乳液合成原理性能及应用), 2nd ed(第二版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2007. 174 ~ 175
- 18 Cheng X L, Chen Z X, Shi T S, Wang H Y. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2007, (292): 119 ~ 124

STUDEIS ON POLYMERIZATION BEHAVIOR OF ORGANOSILICON-ACRYLATE LATEX WITH CORE-SHELL STRUCTURE USING FLUORESCENCE PROBE TECHNIQUE

GAN Mengyu, LI Xiaomei, MA Li, YAN Jun, LIU Yan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030)

Abstract The relationship of the amounts of emulsifier, organosilicon monomer octamethylcyclotetrasiloxane (D_4) and initiator (KPS) with the ratio of fluorescence intensity between first vibronic peak of pyrene ($f_1 = 373$ nm) and third vibronic peak of pyrene ($f_3 = 384$ nm) I_1/I_3 was discussed during the emulsion polymerization process, in which pyrene was used as a fluorescence probe. The polymerization behavior of the organosilicon-acrylate latex with core-shell structure was investigated on line with the relationship of monomer conversion and development of morphology in latex particles with the value of I_1/I_3 for probe pyrene during the polymerization process. It showed that the values of I_1/I_3 for probe pyrene changed with changing the amounts of emulsifier, D_4 , KPS and increased with increasing the monomer conversion. A good performance emulsion was obtained while the amounts of emulsifier, D_4 , mass ratio between KPS and the whole monomer was 2 g, 8 g and 0.7%, respectively. The values of I_1/I_3 for probe pyrene also changed obviously when the morphology of latex particles transformed from seeded latex particles into core-shell latex particles during the polymerization process. That means the organosilicon-acrylate latex with core-shell structure exhibits an interpenetrating polymer network (IPN) structure. Therefore, fluorescence probe technique can be used to study the progress of the polymerization behavior of organosilicon-acrylate latex with core-shell structure.

Keywords Florescence probe, Organosilicon-acrylate latex, Core-shell structure, Polymerization behavior