

复合微乳液聚合制备 P(MMA-UA) 纳米乳胶粒子的研究*

张洪涛 黄锦霞 任天斌

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

摘 要 将聚氨酯预聚体可聚合乳化剂(APUA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的复合微乳液体系,分别用水溶性过硫酸钾($K_2S_2O_8$)和油溶性偶氮二异丁腈(AIBN)作引发剂,进行微乳液聚合研究,制备了 P(MMA-UA)复合纳米乳胶粒子.研究了 APUA 用量、聚合温度对聚合动力学的影响;用透射电子显微镜(TEM)观察了不同乳化剂浓度及引发剂体系对胶粒形态、大小及分布的影响.结果表明,用可聚合乳化剂 APUA 可制得稳定性很好的 P(MMA-UA)纳米级核/壳型乳胶粒子,乳胶粒径在 50 nm 左右.随着乳化剂用量增加,粒子变小;不同类型的引发剂对胶乳的性质有较大影响,以 APUA 为乳化剂, $K_2S_2O_8$ 为引发剂,在聚合反应过程中或在聚合反应后的放置中,会出现 P(MMA-UA)的纳米水凝胶(Nanogel)现象.

关键词 聚氨酯预聚体,复合微乳液聚合,可聚合乳化剂,纳米乳胶粒子

聚(氨酯-丙烯酸酯)[P(U-A)]复合乳液,兼有聚氨酯(PU)乳液和聚丙烯酸酯(PA)乳液各自的优点,使胶乳和乳胶膜的性能均得到明显改善,因而具有广阔的发展前景.目前国外在这方面研究甚为活跃,其中新型的 P(U-A)复合乳液倍受研究者青睐,如 P(U-A)互穿聚合物胶乳、核/壳 P(U-A)乳液、P(U-A)超浓乳液、封端型 P(U-A)乳液等^[1].其中核/壳型 P(U-A)乳液比一般聚合物乳液具有更优异的性能,使其自 80 年代以来成为这一研究方向中的热点.目前 P(U-A)核/壳复合乳液通常采用种子法制得,即先制备不饱和的聚氨酯(PUA)乳液,然后加入丙烯酸酯单体共聚合,如 Kim 等^[2,3]由聚乙二醇(PEG)、甲基丙烯酸 β -羟乙酯(HEMA)等合成非离子型自乳化不饱和 PUA 乳液,再分别用水溶性引发剂过硫酸钾和油溶性引发剂偶氮二异丁腈引发丙烯酸酯类单体共聚,制得 P(U-A)核/壳乳液.董岸杰等^[4]在自乳化的阴离子型 PU 微乳液中,加入丙烯酸酯类单体溶胀,并通过自由基引发聚合,制备了聚氨酯为壳、丙烯酸酯类为核的核/壳结构的微乳液.种子法乳液聚合制备 P(U-A)核/壳型乳液,存在一些不足.其一是丙烯酸酯溶胀于 PU 种子中较为困难,需要较长的时间,且溶胀不可能完全;其二是 P(U-A)微乳液的平均粒径随核/壳比增大而增大,当核/壳比大于 50/50 时,乳液的稳定性就变差,不能制备核/壳比大于 70/30 的 P(U-A)复合乳液.而用可聚

合乳化剂制备核/壳乳液和微乳液是一种非常新而且有效的方法^[5].

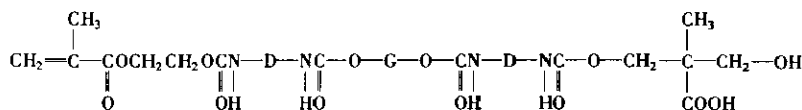
用热力学稳定的微乳液体系进行聚合,可以得到纳米级(20 ~ 50 nm)单分散乳胶粒子,为合成新的特定材料开辟一条重要的新途径.例如,形态和结构相当规则的多孔材料,有目标的药物传送,包复有生物活性或细胞的微胶囊等.有目的合成特定多孔结构的聚合物,被称作聚合物形态学研究(Morphology of polymer),是当前高分子合成研究的一个新的课题^[6].我们通过分子设计合成了阴离子含不饱和和双键的聚氨酯预聚体 APUA^[7],将在水中含量仅为 2% ~ 4% 的 APUA 作为可聚合乳化剂和 MMA 成功地进行了微乳液聚合,制得了 P(MMA-UA)复合核/壳纳米乳胶粒子,固含量可达 20%.研究了 APUA 用量、聚合温度对聚合动力学的影响;用透射电子显微镜(TEM)考察了不同引发剂体系及乳化剂浓度对胶粒形态、大小及分布的影响;讨论了聚合过程中及聚合以后,该体系形成纳米水凝胶的一些新的有趣现象.

1 实验部分

1.1 原料

聚氨酯预聚体可聚合乳化剂(APUA),由甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚丙醚二醇(N_{210})、二羟甲基丙酸和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)自制^[7];其分子结构式如下式:

* 2001-06-29 收稿,2001-08-25 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29974007)



其中 G: $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n-$; D: TDI group

甲基丙烯酸甲酯(MMA)化学纯 碱洗,减压蒸馏,低温储藏备用;偶氮二异丁腈(AIBN)重结晶;过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)分析纯;十二烷基硫酸钠(SDS)精制工业品;去离子水。

1.2 乳液聚合

将一定量的可聚合乳化剂 APUA 放于安装有机械搅拌器、滴液漏斗、冷凝管及通 N_2 气管装置的四颈烧瓶中,在搅拌下缓慢滴加去离子水,然后将 N_2 气管插入液面下,通 N_2 气 20 min,将 AIBN 溶于 MMA 单体中,以一定的速度滴入烧瓶中搅拌乳化(当使用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作引发剂时,将其溶于少量水中,在单体加完后加入),继续搅拌 10 min,在电子继电器控温的热水浴中加热,在 75°C 下聚合反应 2h. APUA/MMA 复合乳液聚合反应的基本配方见表 1。

Table 1 Basic recipe for the preparation of APUA/MMA emulsion

Chemicals	Weight(g)
MMA	15
APUA	1.5 ~ 5.0
H_2O	80
AIBN	0.075 ~ 0.15
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.075 ~ 0.15

1.3 转化率的测定

用重量法测定^[7]。

1.4 胶粒形态、大小的测定

将聚合物乳液稀释至一定浓度,乳胶粒子置于涂有 PVA 膜的铜网上,用磷钨酸染色,室温干燥.用 JEM-100XS 型透射电子显微镜观察胶粒形态并拍照,统计具有代表性的 500 个粒子,用公式

$$D = \frac{\sum D_i^3}{\sum D_i} / n$$

计算平均粒径,或取少量乳液稀释后用 SA-CP3 旋转粒度分布仪测定。

2 结果与讨论

2.1 聚合动力学

2.1.1 乳化剂 APUA 用量对转化率-时间关系的影响 在实验过程中,当向 APUA 乳化剂溶液中滴加 MMA 单体乳化时,若 MMA 的质量分数小于 15% 时,乳液呈微兰荧光半透明溶液,为热力学稳定体系,说明该体系为微乳液

(Microemulsion) 体系^[5,6];当 MMA 用量在 15% ~ 20% 时乳液由半透明逐渐变为乳白,说明部分液滴体积变大,但乳化液的聚合稳定性很好^[8];当 MMA 用量超过 20% 时,乳液稳定性下降,聚合过程中产生较多凝胶。

图 1 为用 AIBN 作引发剂,不同 APUA 浓度,测得聚合转化率随时间的变化情况.由图 1 可知,在该微乳液聚合体系中,聚合速度非常快,30 min 转化率即可达到 90% 以上,而且有明显的恒速阶段.这与单体含量低($< 10\%$),乳化剂含量高($> 10\%$)的已研究微乳液体系不同,而接近于传统的乳液聚合.随着乳化剂 APUA 浓度的增加,聚合速度有较明显的增加.这是由于随着乳化剂用量的增加,聚合场所增加,反应速度加快.对图 2 的恒速部分进行线性回归,得到直线斜率为 0.50,即 $R_p \propto [S]^{0.5}$,此结果接近于传统乳液聚合中的 $R_p \propto [S]^{0.6}$ (见图 2)。

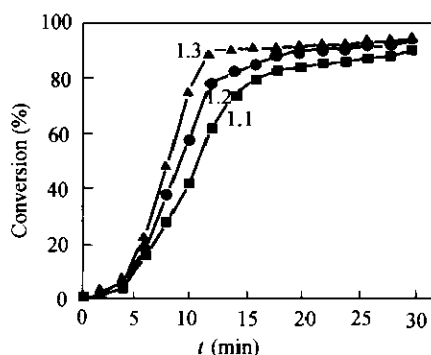


Fig. 1 Effects of APUA concentration (Run = 1.1; 1.2; 1.3 in table) on the conversion-time AIBN 5.71 mmol/L 75°C

2.1.2 反应温度对转化率-时间关系的影响

图 3 是反应温度对聚合速度的影响.由图 3 看出,不论用 AIBN 还是 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作引发剂,温度对聚合反应速度的影响都很大.在 65°C 时反应相对较为缓慢,而在 75°C 时反应速率比较快,这和传统乳液聚合方法类似,随着温度升高,引发剂分解速率增大,聚合反应速率常数增大。

比较图 3(a) 和 3(b) 还可以看出,用引发剂 AIBN 比用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 聚合速度要慢一些.这是因为

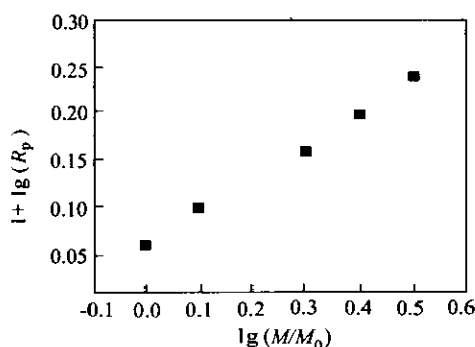


Fig. 2 Double logarithmic plots of the rate of polymerization (R_p) versus AUPA concentrations

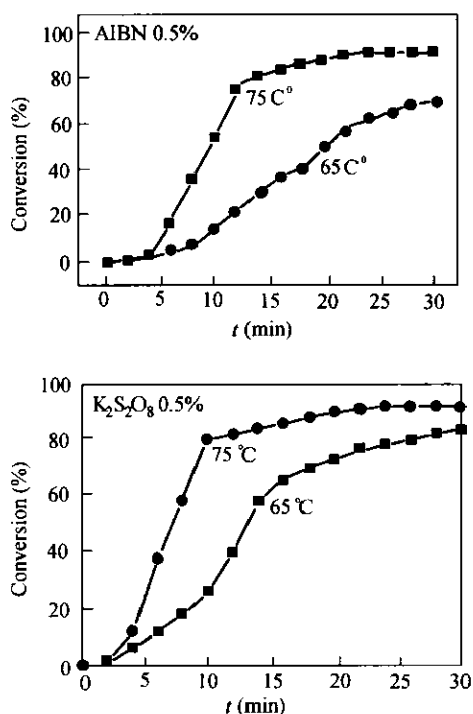


Fig. 3 Conversion versus time at different temperatures and initiators

油溶性的 AIBN 溶于单体 MMA 的液滴中,每个液滴相当于一个小本体,AIBN 产生的自由基易相互终止;另外,AIBN 的分子质量大,相同质量的引发剂,摩尔浓度小,产生的自由基也少.水溶性的引发剂 $K_2S_2O_8$ 是在水相中分解,不断产生自由基,属于典型的传统乳液聚合机理.自由基被各个微液滴吸收后,不易被终止.

2.2 乳胶粒子形态及大小

表 2 为不同乳化剂、引发剂对乳胶粒子大小的影响.由表 2 (Run 1.1 ~ 1.3)可以看出,APUA 乳化剂浓度对粒径有一定的影响,乳化剂浓度越

大、粒径越小,这与 Kim 及孙多先等研究结果一致^[3].

由表 2 还可以看出,当用 APUA 作乳化剂时,随着 AIBN 用量增加,粒径增加;而随着 $K_2S_2O_8$ 用量增加粒径减小;但用 SDS 作乳化剂时,随着 $K_2S_2O_8$ 用量增加粒径增大.

这是由于油溶性的 AIBN 溶于单体 MMA 的液滴中,用量多,聚合速率加快,根据聚合过程中乳胶粒中单体与聚合物比基本为一常数的原则,它会吸收更多的单体增长,因而粒径增大;水溶性的引发剂 $K_2S_2O_8$ 是在水相中分解,用量多,产生的自由基也多,被更多的单体微液滴吸收,不仅加快了聚合速度,而且粒子数也增多,因而粒径减小;用 SDS 作乳化剂时,因为用量较小(0.3% 水为基准),刚刚大于临界胶数浓度(CMC), $K_2S_2O_8$ 的用量较多时,在水相中会生成更多的自由基,产生较多的新粒子,因没有更多的乳化剂来稳定,将和新生成的乳胶粒发生聚结,因而粒径增大.

Table 2 Effects of emulsifiers and initiators on the size of P(MMA-UA) latex

Run	APUA (%)	AIBN (%)	$K_2S_2O_8$ (%)	SDS (%)	Size (nm)
1.1	1.9	0.5	—	—	56.7
1.2	2.8	0.5	—	—	50.4
1.3	3.8	0.5	—	—	44.1
1.4	5.0	0.5	—	—	25.2
2.1	2.8	0.3	—	—	46.2
2.2	2.8	0.5	—	—	50.4
2.3	2.8	0.8	—	—	59.7
3.1	2.8	—	0.5	—	54.4
3.2	2.8	—	1.0	—	48.3
3.3	2.8	—	1.5	—	28.2
4.2	—	—	0.5	0.38	58.8
4.3	—	—	1.0	0.38	60.4
4.4	—	—	1.5	0.38	62.5

APUA (%): based on water; AIBN (%) and $K_2S_2O_8$ (%): based on monomer; $T = 75^\circ\text{C}$

图 4 为不同浓度乳化剂 APUA 和 AIBN 的 P(MMA-UA)乳胶粒子 TEM 照片.由图 4(Run1.1 和 1.2)可以看出,当乳化剂 APUA 用量较少时,乳胶粒子较大,且形态不规整,随着乳化剂浓度增大,粒子变小并趋向于规整的球形.这是因为乳化剂太少时不足以覆盖粒子表面,胶乳不稳定,粒子相互粘连.若要使胶乳更加稳定,乳化剂的用量应当在 2.8% (以水的重量为基准)以上,此时乳胶粒子在 25 nm 左右(表 1 的 Run 1.4).在 P(MMA-UA)乳胶粒中,PMMA 位于粒子内部,而 APUA 作

为乳化剂位于粒子表面,对乳胶粒子起稳定作用.董岸杰等已采用 X 射线光电子能谱(XPS)和原子力显微镜技术对这一体系的核/壳结构进行了证明^[4].聚合后乳胶粒径按乳化剂的用量不同,乳胶粒子在 20~50 nm 左右.据有关文献^[5,6]以及我们所测定该乳液外观为透明、热力学稳定的性质,这应属于微乳液聚合(Microemulsion polymerization)体系.虽然没有用中等链长的脂肪

醇作助乳化剂,但 APUA 相对于传统乳化剂有特殊的结构,一是亲油部分极性较大,对 MMA 这种极性稍高的单体亲和力较好;二是分子量大,且是多分散性,分子链较长,柔性好等,乳化剂不是形成典型的胶束,而是一种大分子聚集体;三是乳化剂 APUA 的用量相对较大(占单体量的 15%),可能还含有游离的 HEMA,相当于助乳化剂,因此能形成微乳液.

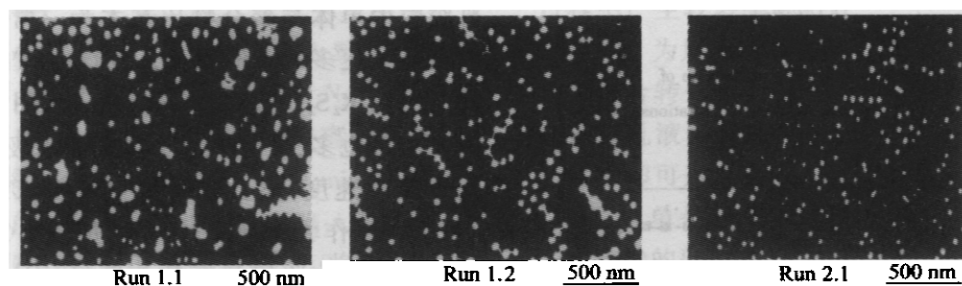


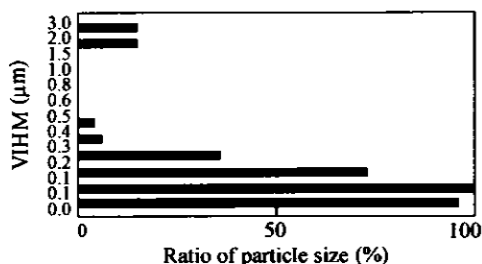
Fig. 4 EM photographs of latex particle at different [APUA] and [AIBN]

由表 2 (Run 2.1~2.3) 可见,随着引发剂 AIBN 浓度的增加乳胶粒径没有变小,而是有所增大.这与传统乳液聚合引发剂增加、粒子粒径变小不太一致,见图 4(Run 2.1 和 1.2).因为该体系中的乳化剂是可聚合的,当增加引发剂的量时,一方面激活了死乳胶粒,增加了聚合位置,提高了聚合速度,另一方面可聚合乳化剂 APUA 也在粒子上聚合,使粒子变大.因此,该聚合体系中不仅乳化剂的浓度和单体浓度决定微乳液的液滴数量与大小,进而决定成核数目和胶粒大小,而且引发剂的用量也会影响乳胶粒子的大小^[9].

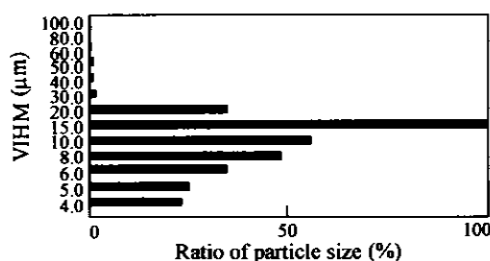
2.3 粒子的粗化及水凝胶的形成

当应用 $K_2S_2O_8$ 作引发剂时,P(MMA/UA)乳液在反应过程中或反应过程后会出现粒子粗化现象,并形成 P(MMA-UA)水凝胶^[10],引发剂的用量对粒子粗化程度有很大的影响.A (Run 3.1) 样在

放置两个月后经剪切有较轻度粗化现象.而当 B (Run 3.2) 样在反应进行到 80 min 时突然粒子全部粗化,形成水凝胶,再加入大量水后,该水凝胶可再分散.图 5 分别为样品 A、B 粗化后的粒径分布图.由图 5 可见样品 A 只有很少一部分(约 5%)粗化(在 2~3 μm 左右),分布较窄,大部分粒子有较小的粗化,其平均粒径没超过 200 nm,且也具有一定的单分散性.样品 B (Run 3.2)全部粒子粗化(在 5~30 μm).实验中还发现粒子粗化除引发剂用量影响最大外,反应温度、乳化剂用量也有一定的影响.反应温度越高、乳化剂用量越少,粗化程度越大.粒子粗化可能是由于极少一部分 APUA 乳化剂分子两端带有不饱和键,在聚合反应末期这些可聚合乳化剂分子参与共聚合,使粒子间发生交联而形成纳米水凝胶.以水溶性引发剂引发 MMA,特别是引发剂浓度较大时主要为水



A (Run 3.1)



B (Run 3.2)

Fig. 5 Particle size distribution of latex

相成核,当乳胶粒在水相中成核、增长时,乳化剂分子需要从微液滴表面解析下来并扩散到乳胶粒上起稳定作用,而由于 APUA 乳化剂分子链很长,其不能迅速完成这一过程,于是聚合物粒子会相

互碰撞,聚集成不同大小的聚集体,水被固定在尺寸大小不一的网络孔隙中,形成纳米水凝胶结构^[5,10]。

REFERENCES

- 1 Yin Zhaohui(尹朝辉),Zhang Hongtao(张洪涛),Lin Liulan(林柳兰).Paint & Coating Industry(涂料工业),1998,(12):31 ~ 34
- 2 Kim J K,Suh K D.Colloid Polym Sci,1996,274:970 ~ 972
- 3 Kim J K,Suh K D.J Appl Polym Sci,1998,69:2291 ~ 2302
- 4 Dong Anjie,Feng Shiyu,Sun Duoxian.Macromol Chem Phys,1998,199:2635 ~ 2640
- 5 Xu Xiangling(徐相凌),Yin Yadong(殷亚东),Ge Xuewu(葛学武),Ye Qiang(叶强),Zhang Zhicheng(张志成).Chem J Chinese University(高等学校化学学报),1999,20(3):478 ~ 485
- 6 Cui Zhenggang(崔政刚),Yin Fushan(殷福珊).Microemulsion and Application(微乳化技术及应用).Beijing(北京):China Qinggongye Chubanshe(中国轻工业出版社),2001.358,390
- 7 Zhang Hongtao,Ren Tianbin,Yin Zhaohui.Chinese Journal of Polymer Science,2001,19(1):45 ~ 51
- 8 Ren Tianbin(任天斌),Zhang Hongtao(张洪涛).Chinese J Colloid Polym(胶体与聚合物),1999,2:1 ~ 5
- 9 Huang He,Zhang Hongtao,Li Jianzong,Cheng Shiyuan,Hu Fang,Tan Bien.J Appl Polym Sci,1998,68:2029 ~ 2039
- 10 Zhao Yiqiang(赵艺强),Ming Weihua(明伟华),Hu Jiabua(胡建华),Fu shoukuan(府寿宽),Li Minqian(李民乾),Chen Shengfu(陈圣福),Xiong Qihua(熊启华).Chem J Chinese University(高等学校化学学报),1999,20(6):984 ~ 486

STUDIES OF PREPARING P(MMA-UA) NANOMETER LATEX PARTICLE BY COMPOSITE MICROEMULSION POLYMERIZATION

ZHANG Hongtao, HUANG Jinxia, REN Tianbin

(Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Composite microemulsion of anionic polyurethane acrylate polymerizable emulsifier (APUA) and MMA was polymerized with AIBN and $K_2S_2O_8$ as initiator respectively, and the nanometer core-shell latex particle was synthesized. In the latex particles polyurethane is as the shell of the latex particles and PMMA as the core. Effects of APUA content and polymerization temperature on polymerization kinetics were studied. Influences of different initiators and emulsifier concentration on morphology and size of latex particles were observed by TEM. The results suggest that stable core-shell P(MMA-UA) nanometer latex particle can be synthesized by polymerizable emulsifier APUA, and the particle size is about 50 nm; with increasing APUA emulsifier content, size of latex particles decrease. Effects of different kind of initiators on properties of latex were significant. When APUA was used as emulsifier and $K_2S_2O_8$ as initiator, hydrogel of P(MMA-UA) may appear during polymerization or storing.

Key words Polyurethane prepolymer, Composite microemulsion polymerization, Polymerizable emulsifier, Nanometer latex particle