

P(MMA-EA-AA)共聚物组成对无皂乳胶粒 碱处理后结构形态的影响 ——异型结构粒子的形成*

康 凯¹ 阚成友** 杜 奕 刘德山

(清华大学化工系 材料科学与工程学院 北京 100084)

摘 要 采用批量法无皂乳液聚合技术合成了粒径窄分布的甲基丙烯酸甲酯(MMA)-丙烯酸乙酯(EA)-丙烯酸(AA)三元共聚物胶乳,并通过碱后处理,制备出了具有异型结构的乳胶粒,探讨了 AA 用量及 MMA/EA 质量比对胶粒结构形态的影响.结果表明,当 AA 含量大于 0.04 mol 时,胶乳中开始出现异型结构粒子,随着 AA 用量的增加和 MMA/EA 质量比的减小,异型粒子在胶乳中所占比例增加,胶粒体积先增大后减小.当 EA 用量较高时,粒子边界模糊,异型结构不明显.

关键词 无皂乳胶粒,碱后处理,异型结构,甲基丙烯酸甲酯,共聚物组成

近年来,各种结构形态的异型粒子(如空洞型、草莓型、多孔型、核-壳型)胶乳在抗震阻尼、医药卫生、特种涂料等领域展示出了良好的应用前景^[1-3]. Alexander 等^[4]最早采用“干燥法”制备出了多孔聚合物乳胶粒,后来 Vanderhoff 等^[5]采用类似的方法制备了可作为颜料用的中空聚合物粒子.上世纪末,Okubo 等^[6-9]采用“萃取法”和“碱酸分段处理法”制备了多孔结构的乳胶粒.我们曾采用种子乳液聚合法制备了粒径均一的苯乙烯(St)-甲基丙烯酸甲酯(MMA)-丙烯酸(AA)/甲基丙烯酸(MAA)和 St-丙烯酸乙酯(EA)-AA/MAA 共聚物乳胶粒,研究了不饱和酸、溶胀剂、交联剂及碱酸处理中初始 pH 对胶粒结构形态的影响,获得了具有多孔结构的粒子,并对胶粒成孔机理进行了探讨^[10-12].

就无皂乳液聚合和多孔聚合物乳胶粒而言,目前的研究多限于 St 体系,采用 MMA 为主单体的体系还很少有报道. MMA 的极性较 St 大,以 MMA 为主单体的无皂胶粒与生物体的相容性良好并可消除乳化剂带来的不良影响.最近我们对采用批量法制备的 P(MMA-EA-AA)纯无皂共聚物胶乳的聚合过程进行了系统研究,探索出了聚合配方及工艺条件与乳胶粒大小及分布之间的内在关系^[13],通过电导滴定法测定了羧基在胶乳中的分布^[14]. 本文在碱性条件下对上述胶乳进行了后处理,制备出了具有异型结构的聚合物乳胶粒,研

究了 AA 用量及 MMA/EA 质量比对乳胶粒结构形态的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

MMA、EA、AA,分析纯,以上单体经减压蒸馏后使用. 过硫酸铵(APS),分析纯,用去离子水重结晶两次后使用. NH_4HCO_3 、丁酮、 H_2SO_4 、NaOH、HCl,分析纯,直接使用;所用水均为去离子水.

1.2 P(MMA-EA-AA)无皂共聚物乳液的制备与表征

以批量法合成 P(MMA-EA-AA)无皂乳液. 124 g 水、0.2 g NH_4HCO_3 、0.285 g APS 及混合单体在 80℃ 下反应 7.5 h,升温至 90℃ 后再反应 0.5 h; APS 溶于 24 mL 水中,分别在聚合前及聚合反应进行至 4 h 和 6 h 时加入 16 mL、4 mL 和 4 mL;搅拌速率控制在 300 r/min 左右.

乳胶粒形态用 H-800 型透射电子显微镜观察拍照. 转化率(Conv.)、粒径(D_p)、Zeta 电位(ζ)的测定方法、以及乳胶粒的多分散性(δ/D_p)、胶粒数(N_p)的计算方法参见文献[13],玻璃化转变温度(T_g)的测定方法参见文献[14]. 其中,Zeta 电位越低,表明乳液的稳定性越好;多分散系数 δ/D_p 越小,表明粒子越均一.

1.3 碱后处理

将 1.43 g 原乳液和 100 g 水加入装有玻璃搅拌器、球形冷凝管和温度计的 250 mL 反应瓶中,在 450 r/min 左右搅拌 5 min 后,加入 5 mL 丁酮,并继续在室温下搅拌 15 min.用 5% 的 NaOH 水溶液将体系 pH 值调至 11.5,然后将反应瓶移入水浴中,升温至 90℃,120 min 后取出反应瓶,迅速冷却至室温,用 5% 的 HCl 水溶液将体系 pH 值调到中性.

处理后胶粒体积变化由下式计算:

$$\Delta V = (D_e^3 - D_p^3)/D_p^3 \times 100\%$$

式中,ΔV 为处理后胶粒体积变化百分率,D_p 和 D_e 分别为处理前后的胶粒粒径.

2 结果与讨论

2.1 AA 摩尔用量对乳胶粒形态的影响

固定 MMA/EA = 19/1(质量比),改变 AA 用量进行批量无皂乳液共聚合,随后对聚合物胶乳进行碱处理,实验结果见表 1.

当 AA 用量小于 0.08 mol 时,随着 AA 用量的增加,单体转化率呈上升趋势.当 AA 用量增加到

0.09 mol 时,聚合过程中有少量凝聚物生成,反应开始变得不稳定,单体转化率下降.随着 AA 用量的增加,D_p 逐渐减小,δ/D_p 值都很小且变化不大.这是由于随着水溶性 AA 用量的增加,AA 被引发的几率增加,导致成核速率和聚合反应场所增加,在其他条件一定的情况下,表现为单体转化率的升高和乳胶粒粒径的减小.

Table 1 Properties of latices before and after alkali treatment*

AA (mol)	Conv. (wt%)	D _p (nm)	N _p × 10 ⁻¹⁵ (L ⁻¹)	δ/D _p	ζ (mV)	D _e (nm)	ΔV (%)	MC**
0	92.03	359	5.638	0.011	-35.4	359	0	No
0.02	92.30	352	5.999	0.014	-35.1	353	0.9	No
0.04	93.53	340	6.745	0.010	-36.7	347	6.3	Yes
0.06	94.26	325	7.791	0.009	-38.6	353	28.1	Yes
0.08	96.56	320	8.311	0.013	-41.2	358	40.8	Yes
0.09	93.62	316	8.409	0.017	-30.9	348	33.6	Yes

* MMA/EA = 19/1 in weight; ** The morphology change (MC) of particles after alkali treatment

3 种不同 AA 用量所得乳胶粒碱处理前后的 TEM 照片见图 1.可以看出,处理后乳胶粒的密度

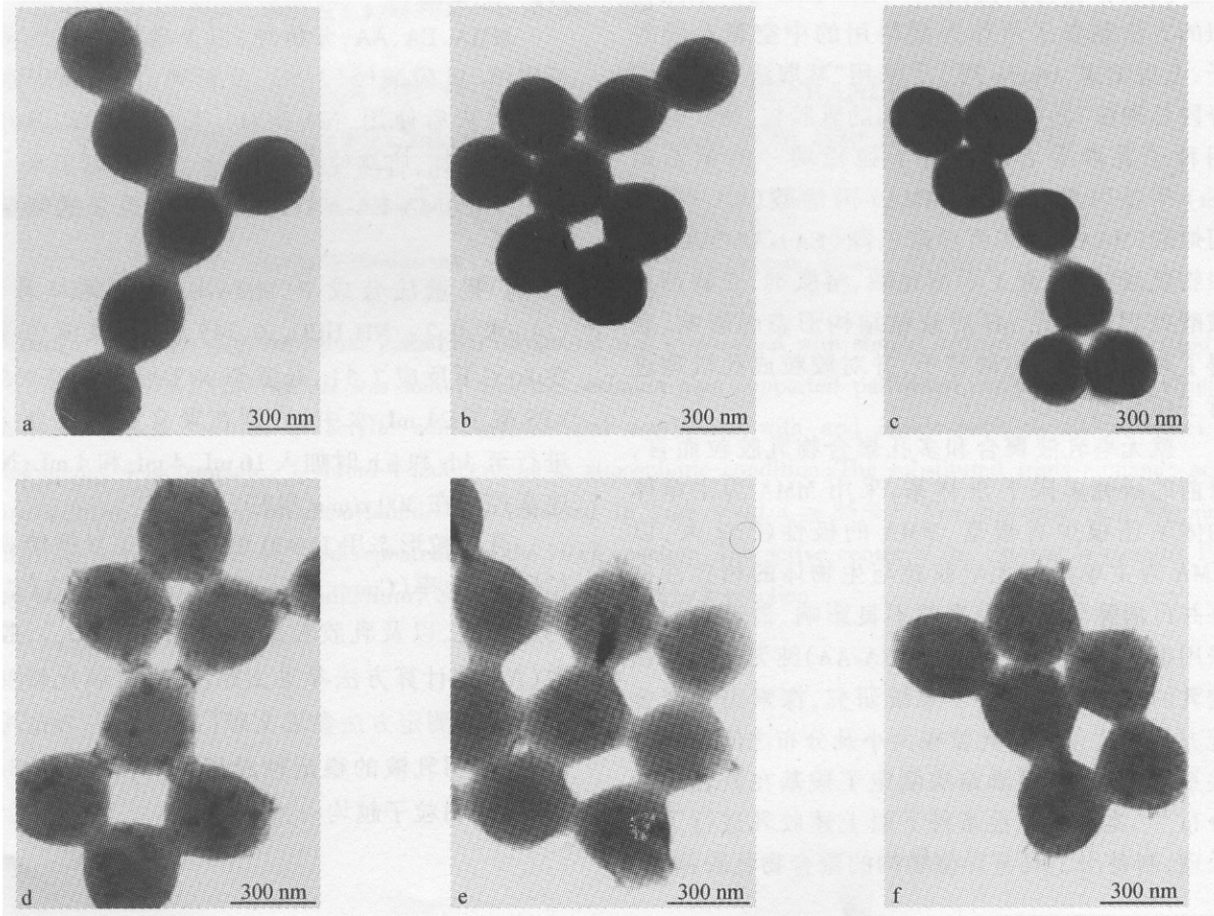


Fig. 1 TEM photographs of P(MMA-EA-AA) latex particles at different amount of AA before(a,b,c) and after(d,e,f) alkali treatment (a) and (d) AA,0.04 mol; (b) and (e) AA,0.06 mol; (c) and (f) AA,0.09 mol

明显减小(在 TEM 图上表现为乳胶粒的颜色变浅),体积明显增大.这是由于在碱处理过程中加入了丁酮,胶粒处于溶胀状态,并且胶粒中羧基被中和成羧酸根离子,富含羧酸根的聚合物链段由于亲水性较强,在高温下向胶粒表面迁移或溶入水相中造成的.

从不同 AA 用量乳液处理后的情况可以看出,AA 用量小于等于 0.02 mol 时,由于胶粒中含羧基的链节数较少,处理后虽体积稍有增大,但胶粒形态几乎没有变化;当 AA 用量达到 0.04 mol 时,分子链段迁移时有足够的动力,在 ΔV 迅速增大的同时胶粒出现异型结构;当 AA 用量达到 0.08 mol 时, ΔV 达到 40.8% 的峰值;此后再增加 AA 用量,由于链段亲水性的缘故,会有部分链段脱离乳胶粒而溶入水相,因此胶粒的体积反而有所下降.

实验中还发现,在所有碱处理后出现异型结构乳胶粒的体系中,并非所有乳胶粒都呈异型结构,而是一部分乳胶粒形态发生了明显变化,一部分乳胶粒形态变化较小,还有一些乳胶粒基本保持未处理前的形态(图 2). Okubo 在对 St 体系胶乳进行碱处理时也发现了类似的现象^[15],他通过实验证实,乳胶粒处理后非均相结构的出现是由胶乳中羧基的不均匀分布造成的.在本体系中,异型胶粒倾向于相互聚集在一起,与无形态变化的乳胶粒界限分明,这可能是由于这两类乳胶粒的表面组成与结构差别较大,从而导致极性相差较多,性质相似者倾向于相互聚集在一起的缘故.

为了进一步证实上述实验结果,还考察了不同 AA 用量下的乳液在碱处理后体系中异型粒子占乳液总粒子的百分数(取电镜照片上具有代表性的 400 个左右粒子进行计量),结果见图 3.

图 3 表明,在 AA 用量较低时,碱处理后形成的异型粒子百分数随酸用量的增加而线性增加;当酸用量较高时,异型粒子所占百分数增加趋势减缓.乳胶粒羧基含量对其形态变化影响非常大,只有羧基含量达到一定值的乳胶粒在碱处理后才会产生异型结构.在 AA 用量较少的体系中,胶乳中的羧基相对集中在少数胶粒上,随 AA 用量的增加,羧基含量高的胶粒增多.这种胶乳中羧基的分布不均匀现象是由于共聚单体的竞聚率不同和特定的加料方式造成的.本研究中采用了批量法聚合工艺,由于 3 种单体的水溶性和竞聚率不同,造成成核阶段初级粒子中共聚物组成是不均一

的,根据相似相容原理,在乳胶粒的增长过程中 AA 倾向于进入 AA 单元含量较高的胶粒中聚合,因而造成部分胶粒中羧基含量较高.

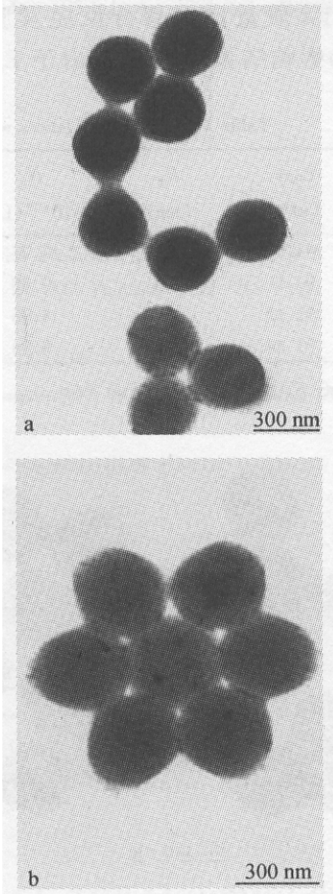


Fig. 2 TEM photographs of P(MMA-EA-AA) latex particles using 0.09 mol AA after alkali treatment at pH 12.0 and 90℃ at different time
a) 70 min; b) 90 min

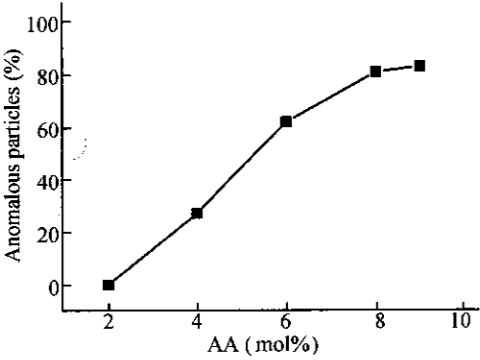


Fig. 3 Relationship between the amount of AA and the percentage of anomalous particles after alkali treatment

与主单体为 St 的体系相比,由于 MMA 体系聚合物链段的极性较大,同时胶乳中部分乳胶粒的羧基含量较高,导致这些乳胶粒中能够发生迁移的分子链段增多,大量分子链段迁移后留下一

些 PMMA 链段富集的区域,是形成异型结构粒子的主要原因.

2.2 MMA/EA 质量比对乳胶粒形态的影响

MMA/EA 质量比对聚合反应及胶粒碱处理前后特性的影响结果列于表 2. 由于 EA 的水溶性

(20℃, $w(\text{EA}) \approx 2.4\%$) 高于 MMA (30℃, $w(\text{MMA}) \approx 1.5\%$)^[16], 体系中加入 EA 后, 胶粒粒径有所减小; PEA 和 PMMA 的 T_g 分别为 -24℃ 和 105℃^[17], 所以随着 EA 用量增加, 共聚物的 T_g 逐渐降低.

Table 2 Properties of latices with different mass ratio of MMA to EA before and after alkali treatment*

MMA/EA (wt)	Conv. (wt%)	D_p (nm)	N_p $\times 10^{-15} (\text{L}^{-1})$	δ/D_p	ζ (mV)	T_g (℃)	D_o (nm)	ΔV (%)	MC
20:0	94.19	330	7.23	0.014	-40.2	132.67	331	0.9	No
19:1	97.51	306	9.80	0.009	-38.1	125.36	336	32.4	Yes
18:2	92.12	307	8.98	0.010	-37.8	116.80	341	37.0	Yes
17:3	91.84	307	8.94	0.011	-34.1	101.67	334	28.8	NC**

* AA, 0.065 mol; NH_4HCO_3 , 0 g; ** Not clear

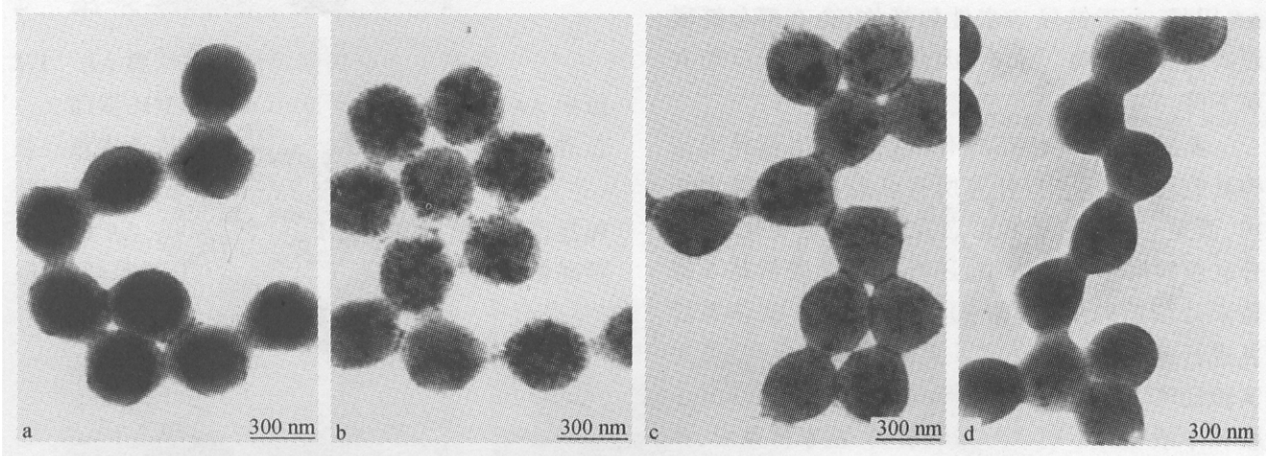


Fig. 4 TEM photographs of P(MMA-EA-AA) latex particles with different mass ratio of MMA to EA after alkali treatment
a) 20:0; b) 19:1; c) 18:2; d) 17:3

不同 T_g 共聚物乳胶粒碱处理后的形态变化情况见表 2 和图 4. 在相同的处理条件下, 由于其链段的活动性不同, 富含羧基的分子或链段在迁移过程中所受到的阻力不同, 因而乳胶粒形态改变的难易程度也有差别. 体系中若不加入 EA, 碱处理后无明显异型结构粒子出现; 随 EA 用量的增加, 共聚物的 T_g 依次降低, 处理后乳胶粒体积逐渐增大, 异型结构乳胶粒所占的比例增多, 异型结构趋于明显; 当 EA 用量较高时 (MMA/EA = 17:3), 聚合物链段活动性增强, 溶入水相的聚合物增多, 导致粒子边界模糊, 异型结构反而不明显.

由于聚合介质是水, 单体水溶性的不同会直接影响聚合反应和聚合物的链结构. AA 完全溶于水, EA 的水溶性比 MMA 好, 与连续法乳液聚合工艺相比, 本研究中 EA 与 AA 各自的均聚或二者发生共聚的几率较大, 在碱处理过程中, 这些富含羧基的聚合物链段和分子由于离子化和亲水性较强, 从乳胶粒内部逐渐迁移到表面甚至溶入水相. 对于 MMA/EA 为 17/3 的体系, 聚合物的 T_g 较低, 溶入水相中的聚合物增多, ΔV 稍有减小, 乳胶粒整体密度降低, 粒子边界模糊, 异型结构趋于消失.

REFERENCES

- 1 Vanderhoff J W, Park J M, El-Aasser M S. Preparation of particles for microvoid coatings by seeded emulsion polymerization. In: Daniels E S, Sudol E D, El-Aasser M S, eds. *Polymer Latex: Preparation, Characterization and Properties*. Washington DC: ACS Publisher, 1992. 273 ~ 281
- 2 Devon M, Gardon J, Roberts G, Rudin A. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39: 2119 ~ 2128
- 3 Okubo M, Minami H. *Colloid Polym Sci*, 1996, 274: 433 ~ 438
- 4 Kowalski A, Vogel M, Blankenship J. Eur patent, C08F, 0022633. 1981-01-21
- 5 Vanderhoff J W. *Polym Mater Sci*, 1991, 64: 345 ~ 355
- 6 Okubo M, Nakagawa T. *Colloid Polym Sci*, 1994, 272: 530 ~ 535
- 7 Okubo M, Kanada K, Yamamoto Y. *Colloid Polym Sci*, 1991, 269: 217 ~ 221
- 8 Okubo M, Ichikawa K, Fujimura M. Production of multihollow polymer particles by stepwise alkali-acid method. In: Daniels E S, Sudol E D, El-Aasser M S, eds. *Polymer Latex: Preparation, Characterization and Properties*. Washington DC: ACS Publisher, 1992. 282 ~ 288
- 9 Okubo M, Ichikawa K. *Colloid Polym Sci*, 1994, 272(8): 933 ~ 937
- 10 Kong X Z, Kan C Y, Li H H, Yu D Q, Qing Y. *Polymers for Advanced Technologies*, 1997, 8: 627 ~ 630
- 11 Kan Chengyou(阚成友), Li Huihui(李慧惠), Sun Jin(孙瑾), Yuan Qing(袁青), Kong Xiangzheng(孔祥正). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1999, 2: 199 ~ 203
- 12 Kan Chengyou(阚成友), Sun Jin(孙瑾), Yuan Qing(袁青), Li Huihui(李慧惠), Kong Xiangzheng(孔祥正), Liu Deshan(刘德山). *Polymer Materials Science and Engineering*(高分子材料科学与工程), 2000, 16: 58 ~ 60
- 13 Kang Kai(康凯), Kan Chengyou(阚成友), Du Yi(杜奕), Li Yuzhong(李玉中), Liu Deshan(刘德山). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2004, (4): 580 ~ 584
- 14 Kang Kai(康凯), Kan Chengyou(阚成友), Du Yi(杜奕), Liu Deshan(刘德山). *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学), 2004, 21(7): 660 ~ 663
- 15 Okubo M, Okada M, Shiba K. *Colloid Polym Sci*, 2002, 280: 822 ~ 827
- 16 Liu Guangqi(刘光启), Ma Lianxiang(马连湘), Liu Jie(刘杰). *Handbook of Physical Properties in Chemistry and Chemical Engineering: Organic Materials*(化学化工物性数据手册: 有机卷). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002. 440 ~ 441
- 17 Liu Fengqi(刘凤岐), Tang Xinyi(汤心颐). *Polymer Physics*(高分子物理). Beijing(北京): Advanced Education Press(高等教育出版社), 1995. 216

INFLUENCES OF COPOLYMER COMPOSITIONS ON THE MORPHOLOGY OF P(MMA-EA-AA) SOAP-FREE LATEX PARTICLES PREPARED IN ALKALI POSTTREATMENT —— THE GENERATION OF ANOMALOUS PARTICLES

KANG Kai, KAN Chengyou, DU Yi, LIU Deshan

(Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Monodispersed latex particles were synthesized by soap-free batch emulsion polymerization of methyl methacrylate(MMA), ethyl acrylate(EA) and acrylic acid(AA), and the anomalous structure in the particles were obtained after alkali posttreatment. Effects of AA amount and the mass ratio of MMA to EA on the latex properties before and after the posttreatment were investigated. Results showed that when AA amount was more than 0.04 mol, anomalous particles were generated and heterogeneity in the formation of anomalous structure was observed in the treated latices. With the increase of amounts of AA and the decrease of the mass ratio of MMA to EA, the percentage of anomalous particles increased, and their volume expansion increased and then decreased. The edge of particles blurred and the anomalous structure was not obvious in TEM photographs as large amount of EA was used.

Key words Soap-free latex particles, Alkali posttreatment, Anomalous structure, Methyl methacrylate, Copolymer composition