

交联剂对无皂 P(MMA-EA-MAA) 种子聚合乳胶粒成孔的影响*

康凯¹ 闾成友^{1**} 杜奕¹ 李玉中² 刘德山¹

(¹清华大学化工系材料科学与工程学院 北京 100084) (²中国农业科学院气象研究所 北京 100081)

摘 要 采用完全无皂种子乳液聚合技术合成了粒径窄分布的 P(MMA-EA-MAA) 乳胶粒, 通过对上述胶乳进行碱处理, 制备出了具有空腔结构和多孔结构的聚合物乳胶粒, 研究了交联剂的种类和用量对聚合过程、胶粒特性及胶粒结构形态的影响。结果表明, 体系中加入交联剂后, 单体转化率都有不同程度的提高; 随交联剂用量的增加, 乳胶粒粒径略有减小, 交联剂用量较高时, 乳胶粒粒径分布加宽; 二乙烯基苯(DVB)的交联效率稍高于双甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA); 不加入交联剂及 EGDMA 用量低于 0.5% 时, 处理后乳胶粒呈空腔结构, 加入 DVB 及 EGDMA 用量高于 1.0% 时, 处理后乳胶粒呈多孔结构, 并且乳胶粒体积增量随交联剂用量的增加而减小。

关键词 无皂乳胶粒, 交联剂, 空腔结构, 多孔结构, 甲基丙烯酸甲酯

多孔聚合物微球是 20 世纪 80 年代开发的特种高分子材料, 近年来在化妆品、涂料、生物医药、造纸等领域越来越引起人们的关注^[1-3]。Vanderhoff^[4] 首先采用乳液聚合技术制得亲水性聚合物在内、疏水性交联聚合物在外的软核硬壳型乳胶粒, 然后经烘干处理制得可做为颜料用的中空粒子。Okubo 等^[5-7] 合成了苯乙烯(St)-丙烯酸丁酯(BA)-甲基丙烯酸(MAA)和 St-MAA 共聚物胶乳, 经后处理制得了具有多孔结构的乳胶粒。Benson^[8] 和 Kitagawa^[9] 制备了亲水性的多孔交联聚合物微珠, 作为吸附材料或固相载体, 可用于生物医学等众多领域。我们曾采用有皂种子乳液聚合技术制备了一系列粒径均一的 PS_t 型核壳结构乳胶粒, 研究了不饱和酸、溶胀剂、交联剂及碱酸处理中初始 pH 对乳胶粒结构形态的影响, 获得了具有多孔结构的乳胶粒^[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^[5-7, 10-13], 而采用甲基丙烯酸甲酯(MMA)为主单体的体系还少有报道。最近我们采用批量法无皂乳液聚合技术和碱后处理法, 制备出了具有异型结构的多孔型甲基丙烯酸甲酯(MMA)-丙烯酸乙酯(EA)-丙烯酸(AA)三元共聚物胶乳, 探讨了 AA 用量及 MMA/EA 质量比对胶粒结构形态的影响^[14]。MMA 的极性较 St 大, 以 MMA 为主单体的无皂乳胶粒与生物体的相容性较好, 预计该类带有功能基的多孔结构乳

胶粒在生物医学领域将会获得更为广泛的应用。本文在不加任何表面活性物质的前提下, 采用两步种子乳液聚合法制备出了具有不同交联程度的 P(MMA-EA-MAA) 胶乳, 然后进行碱处理得到了具有空腔结构和多孔结构的乳胶粒, 研究了交联剂的种类和用量对聚合过程、胶粒特性及胶粒结构形态的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸乙酯(EA)、甲基丙烯酸(MAA), 分析纯, 以上单体均经减压蒸馏后使用; 过硫酸铵(APS), 分析纯, 用去离子水重结晶两次后使用; 双甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA), 聚合级; 二乙烯基苯(DVB), 含量为 55% (其余为乙基乙烯基苯)、NH₄HCO₃、丁酮、NaOH、HCl, 分析纯, 直接使用; 所用水均为去离子水。

1.2 P(MMA-EA-MAA) 三元共聚乳液的制备

1.2.1 种子乳液[S]的制备 将 19 g MMA、1 g EA、0.20 g NH₄HCO₃ 及 120 g H₂O 加入装有搅拌器、温度计和回流冷凝器的四口瓶中, 通氮气 0.5 h 后, 边搅拌边升温, 搅拌速率控制在 300 r/min。当体系温度升至 80℃ 时加入 0.24 g APS, 在此温度下反应 6 h, 得到聚合物种子乳液。

1.2.2 种子乳液聚合 按表 1 的配方将种子

乳液放入反应器中,加入除溶解 APS 所用水以外的所有去离子水.将单体和交联剂混匀后放入恒压滴液漏斗中.通氮气并搅拌 0.5 h,升温至 80℃

后加入 2/3 的 APS,并同时滴加混合单体,单体滴加至一半时加入剩余的 APS,单体全部滴完后反应 3 h.

Table 1 Seeded emulsion polymerization recipe

Ingredients	[S](g)	MMA(g)	EA(g)	MAA* (mol%)	APS (g)	Crosslinking agent** (wt%)	H ₂ O (g)
Seeded latex	20	17.68	0.93	8.0	0.20	0.0~3.0	113

* MAA is expressed as the mole percentage to all monomers

** Crosslinking agent is expressed as the weight percentage to all monomers

1.3 碱处理

将 10 mL 原乳液用 90 mL 水稀释后加入装有玻璃搅拌器、球形冷凝器和温度计的 250 mL 反应瓶中,开动搅拌,搅拌速率维持在 450 r/min.5 min 后加入 5 mL 丁酮,继续在室温下搅拌 15 min.用 5% 的 NaOH 水溶液将体系 pH 值调到 11.0 后,将反应瓶移入水浴升温至 80℃进行碱处理,90 min 后取出反应瓶,迅速冷却至室温.再用 5% 的 HCl 水溶液将体系 pH 值调到中性,取样分析碱处理结果.

1.4 表征

乳液固含量用重量法测定,然后计算单体转化率.利用 H-800 型透射电子显微镜表征乳胶粒的形态,从照片上得到干态下乳胶粒的数均粒径(D_p),并用标准偏差(δ)与数均粒径之比(δ/D_p)作为乳胶粒的分散系数,该值越小,粒子越均一.乳液的胶粒数 N_p (L⁻¹)按文献^[15]方法计算.

共聚物交联百分数(P_c)的测定方法是取约 2 g 聚合物干物放入已准确称量的滤纸筒(W_1)中,准确称量(W_2),用索氏提取器以甲苯为溶剂提取 48 h,然后干燥称重(W_3),按下式计算聚合物交联百分数:

$$P_c = [(W_3 - W_1)/(W_2 - W_1)] \times 100\%$$

处理前后乳胶粒体积变化百分率(ΔV)由下式计算:

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

式中, D_p 和 D_c 分别为处理前后的乳胶粒粒径.

2 结果与讨论

2.1 关于乳液聚合反应

合成 P(MMA-EA)种子乳液[S]时的单体转化率为 97.74%.种子乳液的电镜照片见图 1,乳胶粒均为球形且分布均匀,粒径为 335 nm,符合种子乳液聚合的要求.

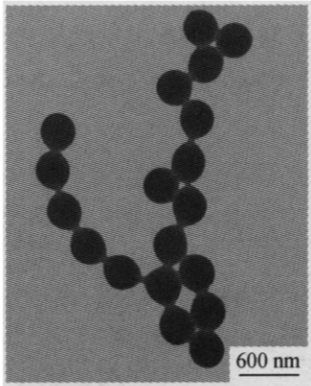


Fig. 1 TEM photograph of P(MMA-EA) seed latex particles

种子乳液聚合中,混合单体的滴加速度对乳液 N_p 值有较大影响.固定 MAA 用量为 8.0% mol、EGDMA 用量为 0.5%,控制滴加时间为 5 h、7 h 和 8 h 时所得乳液的 N_p 值分别为 1.264×10^{15} 个/L, 9.302×10^{14} 个/L 和 9.125×10^{14} 个/L,而本实验条件下 N_p 的理论值为 9.044×10^{14} 个/L.可见滴加时间越短, N_p 值越大.这是因为单体滴入体系的瞬间总是存在局部过浓的现象,而单体向乳胶粒的扩散需要一定的时间,滴速过快会增加水溶性的 MAA 在水相中的浓度,使水相成核的几率增加,从而产生较多的新胶粒.本实验中选择滴加时间为 8 h,所得 N_p 实验值与理论值差别不大,表明种子乳液聚合过程中基本未产生新胶粒.

2.2 EGDMA 的影响

EGDMA 对聚合反应和乳胶粒特性的影响结果见表 2.体系中加入交联剂后,单体转化率稍有提高,这与文献报道的交联反应可以加快单体的聚合速率的结果一致^[16-18].在交联剂用量低于 1.5% 时,乳胶粒的分散系数都很小,且变化不大,但交联程度(P_c)随交联剂用量的增加而迅速增加.交联剂用量超过 1.5% 后, P_c 上升缓慢,乳胶粒粒径逐渐减小,粒径分布略有加宽,这与 Tanrisever^[17] 和 Tuncel^[19] 等分别对以 MMA 及 St 为

主单体的交联聚合体系的研究结果一致。

EGDMA (wt%)	Conv. (wt%)	P_x (wt%)	D_p (nm)		$N_p \times 10^{-14} (L^{-1})$		d/D_p
			Theo.	Expt.	Theo.	Expt.	
0.0	94.48	0.00	672	671	8.778	8.817	0.022
0.5	97.34	16.76	672	670	9.044	9.125	0.021
1.0	98.15	59.63	671	670	9.160	9.201	0.023
1.5	95.28	80.53	670	667	8.932	9.053	0.026
2.0	96.54	85.34	671	663	9.009	9.340	0.029
3.0	97.11	87.68	671	655	9.063	9.743	0.039

图 2 为不同 EGDMA 用量乳胶粒经碱处理后的电镜照片,可以看出不加交联剂或 EGDMA 用

量低于 0.5%时,交联程度低于 17%,处理后乳胶粒呈空腔结构(1~3 个空腔不等)(图 2a,2b),空腔内部有一个黑色的核,核的大小与种子乳胶粒相当,这种具有几百纳米大空腔结构的异型乳胶粒明显不同于传统的以 St 为主单体的多孔乳胶粒(孔径在几到几十纳米范围内)^[5~7,10~12];当 EGDMA 用量增加到 1.0%时, P_x 已高于 59%,这时碱处理后的乳胶粒开始呈多孔结构(图 2c);以后随着 EGDMA 用量的增加,尽管这种结构得以保持,但处理前后乳胶粒体积变化百分率(ΔV)却明显减小(图 2d,2e)。

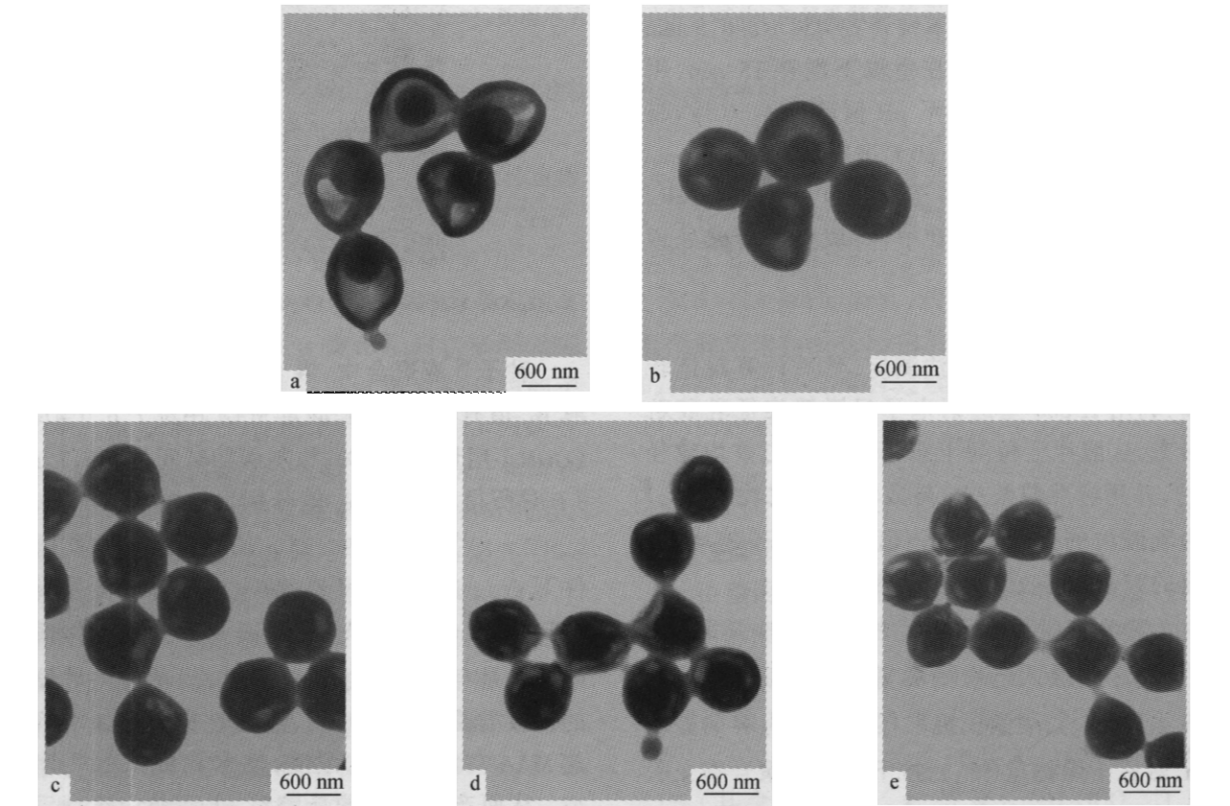


Fig. 2 TEM photographs of P(MMA-EA-MAA) latex particles using different amount of EGDMA after alkali treatment
a) 0.0%; b) 0.5%; c) 1.0%; d) 2.0%; e) 3.0%

图 3 为图 2 (e)中多孔结构乳胶粒在高放大倍数下的电镜照片.可以看出,当 EGDMA 用量较高时,经碱处理后一般乳胶粒中会形成 8 个左右尺寸不等的微孔。

图 4 为 EGDMA 用量与碱处理后乳胶粒粒径(D_p)和乳胶粒体积变化百分率(ΔV)之间的关系曲线.通过与表 2 中 P_x 数值相关联,可以看出随交联剂用量的增加,即 P_x 的增加, D_p 和 ΔV 都减小;当交联剂用量大于 2.0%后,交联程度增加不多, ΔV 减小趋势变缓.可见,乳胶粒的形态变化

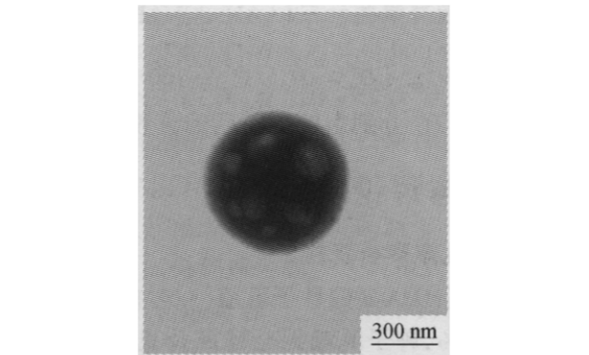


Fig. 3 Amplifactory TEM photograph of P(MMA-EA-MAA) latex particles using 3.0% EGDMA after alkali treatment

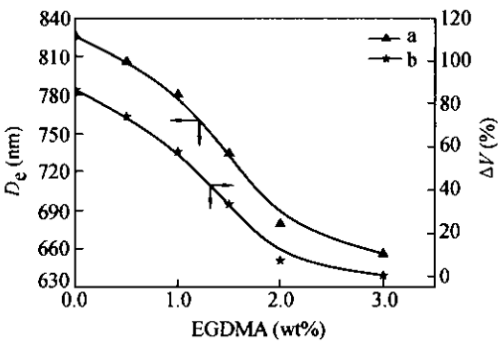


Fig. 4 Influences of EGDMA amount
a) EGDMA and the size of the latex particles (D_e) after alkali treatment; b) EGDMA and the volume expansion of the particles (ΔV)

是与聚合物的交联程度密切相关的。

我们对 St 体系多孔乳胶粒的形态研究表明^[11],种子乳液聚合中,无论种子含酸与否,只要第二步反应加入不饱和酸,处理后就能产生孔状结构.反之,即便使用含酸种子,若第二步不加人酸,电镜下仍观察不到孔结构.由于本研究中制备的种子不含酸,第二步聚合单体含酸并且基本都在种子胶粒上聚合,因此形成的是具有含酸壳层的乳胶粒.在碱处理过程中羧基被中和成羧酸根,亲水性增大,并且由于 MMA 体系本身聚合物链段亲水性较好,同时乳胶粒由于丁酮和水的增塑作用, T_g 大大降低,富含羧酸根的链段或分子会逐渐向乳胶粒表面移动,从而在乳胶粒内部形成空腔结构,并使乳胶粒体积增大,而不含酸的种子仍保持不变,因此会形成具有空腔结构的异型乳胶粒。

当乳胶粒交联以后,碱处理过程中富含羧基的聚合物链段向胶粒表面的迁移受到阻碍,因而乳胶粒体积增量减小,空腔结构转变成多孔结构.随交联程度的增加,链段迁移受阻程度加深,多数链段或分子不能发生长程迁移,只能在局部区域内做小范围的调整和重排运动,导致乳胶粒内孔的数目增多,孔的尺寸减小。

2.3 DVB 的影响

DVB 对聚合反应和乳胶粒特性的影响结果与 EGDMA 基本相同(表 3),含有交联剂的聚合反应的单体转化率稍高于未加交联剂的体系;随 DVB 用量的增加,交联程度增大,乳胶粒粒径逐渐减小,粒径分布明显加宽(图 5).从 P_n 值可以看出,对于本研究体系,DVB 做交联剂的交联效率稍高于 EGDMA。

Table 3 Influences of DVB amount on latex properties								
DVB (wt %)	Conv. (wt %)	P_n (wt %)	D_p (nm)		$N_p \times 10^{-14} (L^{-1})$		d/D_p	
			Theo.	Expt.	Theo.	Expt.		
0.0	94.48	0.00	672	671	8.778	8.817	0.022	
0.5	95.58	24.78	670	669	8.960	9.000	0.023	
1.0	96.72	65.95	669	667	9.107	9.190	0.024	
1.5	98.83	84.69	671	664	9.223	9.518	0.027	
2.0	97.96	89.94	671	658	9.142	9.695	0.035	
3.0	98.31	94.90	671	649	9.175	10.140	0.054	

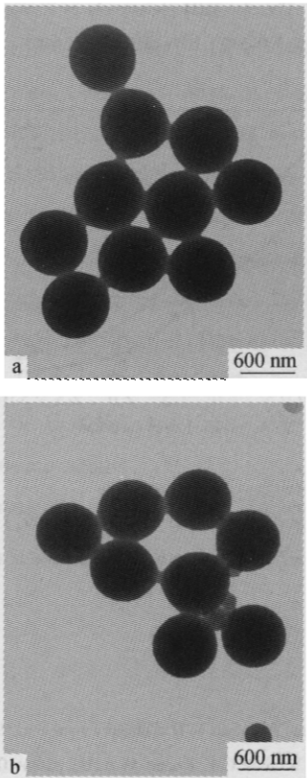


Fig. 5 TEM photographs of P(MMA-EA-MAA) latex particles using different amount of DVB
a) 1.0%; b) 3.0%

图 6 为不同 DVB 用量所得乳胶粒经碱处理后的 TEM 照片,通过与图 3 进行比较,可以发现,体系中只加入 0.5% DVB 就能使乳胶粒形态发生明显变化,即乳胶粒由原来的空腔结构转变为多孔结构.这表明当乳胶粒用 DVB 交联以后,即使轻度的交联,也会严重阻碍碱处理过程中富含羧基的聚合物链段向乳胶粒表面的迁移,致使乳胶粒体积变化较小,空腔结构转变成多孔结构.此后随 DVB 用量增加, P_n 进一步增大,乳胶粒内部孔的数目增多,乳胶粒体积增量和孔的体积同时减小。

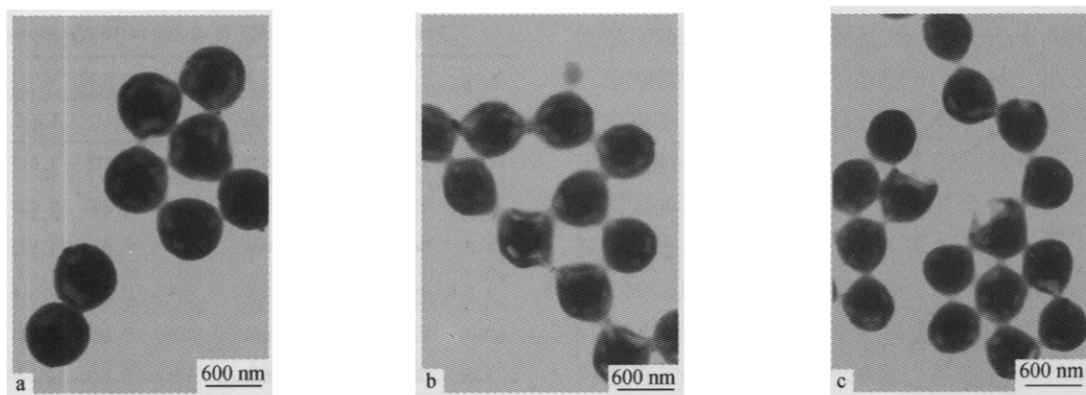


Fig. 6 TEM photographs of P(MMA-EA-MAA) latex particles using different amount of DVB after alkali treatment

a) 0.5% ; b) 1.5% ; c) 3.0%

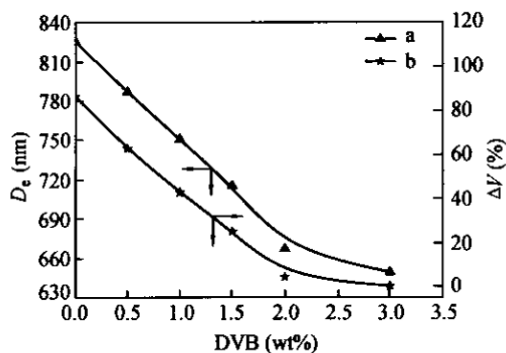


Fig. 7 Influences of DVB amount

a) DVB and the size of the latex particles (D_e) after alkali treatment; b) DVB and the volume expansion of the particles (ΔV)

图 7 为 DVB 用量与 D_e 和 ΔV 之间的关系曲线,变化趋势与采用 EGDMA 作交联剂的情况类似.但由于使用 DVB 作交联剂的体系交联程度较高,因此该体系的 D_e 和 ΔV 都明显小于使用 EGDMA 作交联剂的体系,并且当 DVB 用量超过 2.0% 后,碱处理前后乳胶粒体积差别不大.

REFERENCES

- Kim J W, Joe Y G, Suh K D. Colloid Polym Sci, 1999, 277: 252 ~ 256
- James K B, William C F, Robert M B. US patent, 0072560. 2002-01-13
- Landry-Coltrain C J, Leon J W, Franklin L M, Wang X P. US patent, 0138604. 2003-07-24
- Vanderhoff J W. Polym Mater Sci, 1991, 64: 345 ~ 354
- Okubo M, Ichikawa K. Colloid and Polymer Science, 1994, 272(8): 933 ~ 937
- Okubo M, Ito A, Hashiba A. Colloid Polym Sci, 1996, 274: 428 ~ 432
- Okubo M, Ito A, Nakamura M. Colloid Polym Sci, 1997, 275: 82 ~ 85
- Benson J R, Kitagawa N, Li N. WO patent, 9533553. 1995-06-06
- Kitagawa N. WO patent, 9900187. 1998-06-24
- Kong X Z, Kan C Y, Li H H, Yu D Q, Yuan Q. Polym Adv Technol, 1997, 8: 627 ~ 630
- 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
- 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
- Yan C E, Cheng S Y, Feng L X. Macromol Symp, 2000, 150: 127 ~ 134
- 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), 2005, (3): 427 ~ 431
- Kan Chengyou(阚成友), Liu Manhong(刘漫红), Yuan Qing(袁青), Hong Manqing(洪曼青), Kong Xiangzheng(孔祥正). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (6): 687 ~ 691
- Hsu S H, Liao Y L, Lee C F, Chiu W Y. J Appl Polym Sci, 1999, 74: 3111 ~ 3120

- 17 Tanrisever T, Okay O, Sorunozoglu I C. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 485 ~ 493
- 18 Cheng C M, Vanderhoff J W, El-Aasser M S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1992, 30: 245 ~ 256
- 19 Tuncel A, Tuncel M, Ergun B, Alagoz C, Bahar T. *Colloids and Surfaces*, 2002, 197: 79 ~ 94

INFLUENCES OF CROSSLINKING AGENT ON THE GENERATION OF VOIDS AND MULTIHOLLOW INSIDE SOAP-FREE P(MMA-EA-MAA) SEEDED LATEX PARTICLES

KANG Kai¹, KAN Chengyou¹, DU Yi¹, LI Yuzhong², LIU Deshan¹

(¹ Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² Agrometeorology Institute, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100081)

Abstract Narrow size distributed soap-free P(MMA-EA-MAA) latex particles with different crosslinking degree were synthesized by seeded emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate (EA) and methacrylic acid (MAA), and voids and multihollow latex particles were obtained after undergoing alkali treatment. Influences of kind and amount of crosslinking agents on the polymerization, particle properties and particle morphology were investigated. Results showed that the monomer conversion increased slightly in the presence of the crosslinking agents. The size of particles decreased slowly as the amount of crosslinking agent increased, and the size distribution of the particles broadened at a higher amount of crosslinking agent. Divinyl benzene (DVB) was more effective than ethyl glycol dimethyl methacrylate (EGDMA) to make polymer crosslinked. During alkali treatment process, void latex particles can be obtained when no DVB or less than 0.5 wt% of EGDMA was used, while multihollow structure was generated when DVB or more than 1.0 wt% of EGDMA was introduced. The volume expansion of the particles decreased with increasing the amount of crosslinking agents.

Key words Soap-free latex particles, Crosslinking agent, Void structure, Multihollow structure, Methyl methacrylate