

聚硅氧烷/丙烯酸酯核/壳复合胶乳的粒径分布与成核机理*

孟 勇 翁志学** 单国荣 黄志明 潘祖仁

(浙江大学高分子工程研究所 杭州 310027)

摘 要 通过种子乳液法合成出具有高有机硅含量核/壳结构的聚硅氧烷/丙烯酸酯复合粒子.研究了聚合方法、乳化剂浓度、引发剂浓度、单体滴加速度等工艺条件对复合乳液粒径尺寸、分布与形态的影响,并对复合乳液的成核机理进行了探讨.研究表明,乳化剂浓度对乳液粒子的粒径分布和形态、结构有显著影响,引发剂浓度增加将使粒子粒径减小;相对一次投料法,种子乳液法生成的粒子分布窄,具有明显核壳结构,通过壳层单体滴加速度可以控制粒子的粒径尺寸和分布;而壳层丙烯酸酯聚合物主要是在聚硅氧烷种子表面的“过渡层”聚合、富集而成.

关键词 种子乳液聚合, 核/壳结构, 聚硅氧烷, 粒径分布, 成核机理

聚硅氧烷/丙烯酸酯复合乳液由于兼具极性相差很大的有机硅和丙烯酸酯聚合物的优良性能,具有重要的理论和应用价值,近年来一直受到人们的关注^[1~4].然而目前这一领域的研究大多集中在聚合动力学、聚合工艺对乳液性能的影响以及乳液表征和应用等方面^[5~8],对于具有核/壳结构复合乳液的粒径分布以及成核机理等方面的研究则较少.

本文以八甲基环四硅氧烷(D_4)和四甲基四乙烯基环四硅氧烷($ViMeSiO$)₄为有机硅共聚单体,三官能团甲基三乙氧基硅烷(MTES)为交联剂,通过开环和自由基聚合,合成了具有核/壳结构的聚硅氧烷/丙烯酸酯复合粒子,研究了聚合方法、聚合工艺等对乳液粒径分布和形态的影响,并对其成核机理进行了初步探讨.

1 实验部分

1.1 实验药品

八甲基环四硅氧烷(D_4)、四甲基四乙烯基环四硅氧烷($ViMeSiO$)₄和甲基三乙氧基硅烷(MTES),工业品,减压蒸馏;甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,减压精馏;乳化剂,十二烷基硫酸钠(SDS)和聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10),化学纯;对甲苯磺酸(催化剂)、过硫酸钾-KPS(引发剂)、1,4-对苯二酚,分析纯.

1.2 聚合

1.2.1 一次性投料法(以其中一组配方为例)

将水 250 g、 D_4 15 g、($ViMeSiO$)₄ 15 g、MTES 5 g、MMA 30 mL、乳化剂($m_{SDS}:m_{OP-10}=5:1$)2 g 超声乳化形成稳定预乳液.将预乳液转移到反应釜中,通 N_2 ,再加入甲苯磺酸 1 g、KPS 引发剂 1 g,80℃恒温聚合 5~8 h,转化率达到 90%左右时降温,加入阻聚剂,调节 pH 值 = 7.

1.2.2 种子乳液聚合(以其中一组配方为例)

将乳化剂($m_{SDS}:m_{OP-10}=5:1$)2 g 溶于 250 g 水中,加入 D_4 15 g、($ViMeSiO$)₄ 15 g、MTES 5 g 超声乳化,形成稳定的预乳液.将预乳液加入反应釜中,通 N_2 ,加入对甲苯磺酸 1 g,80℃恒温聚合 2 h,得微交联的聚硅氧烷种子乳液.加入引发剂 KPS 1 g,反应 1~2 h 使转化率达到 85%,滴加 MMA 单体 30 mL,聚合 3~5 h,转化率达到 90%左右时降温,加入阻聚剂,调节 pH 值 = 7.

用氯化钾水溶液破乳,抽滤、干燥、粉碎后,即得到聚硅氧烷/丙烯酸酯复合粒子.

1.3 粒径表征

将合成的乳液用水稀释 10~20 倍,超声分散 5 min,用 Coulter LS-230 激光粒径分析仪测量胶乳的粒径.

乳胶粒尺寸分布(多分散指数) = d_w/d_n (d_w 为体均粒径, d_n 为数均粒径).

* 2003-05-15 收稿,2003-07-11 修稿;高等学校国家重点实验室(硅材料国家重点实验室)访问学者基金资助项目(基金号 02012);

** 通讯联系人

将合成的乳液用蒸馏水稀释 50 倍,超声分散 5 min,滴加在 300 ~ 400 目的铜网上,用四氧化钼溶液染色,在 JEM-1200EX 型透射电镜进行测试。

2 结果与讨论

2.1 聚合方法对乳液粒径分布的影响

从图 1 可知,一次投料法胶乳平均粒径大,分布较宽,乳液的稳定性不理想(10 天左右底层就会出现部分细小的胶乳沉淀,20 天后产生分层现象);而种子聚合法胶乳平均粒径小,分布窄,乳液储存稳定性好(90 天后无分层现象)。这是因为对一次投料法而言,在酸性体系中,单体和引发剂一次性加入,浓度都相对较高,体系内阳离子开环聚合和自由基聚合同时进行,使硅氧烷与丙烯酸酯不能充分共聚,因两种产物相容性很差,导致交联物析出,使粒子粒径分布变宽,形状不规则。而对种子乳液法而言,单体的滴加速度慢、浓度低,反应以自由基聚合为主,同时缓慢的搅拌不可能使 MMA 形成稳定的乳化粒子,大部分以液滴的形式存在,相对种子而言,液滴数量很少,反应主要发生在种子和乳化剂的界面层,形成具明显核/壳结构的稳定粒子,因此乳液粒子的粒径小且分布窄,而且核壳结构聚合物胶乳极大地提高了硅氧烷与丙烯酸酯的相容性,使胶乳贮存稳定。

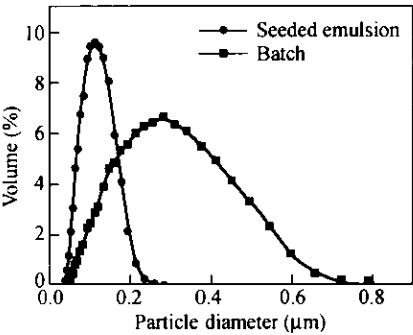


Fig. 1 Effect of polymerization method on particle size and distribution
[E] = 4.42%, [I] = 6.05 × 10⁻³ mol/L

2.2 乳化剂浓度对乳液粒径分布的影响

采用相同的工艺条件,仅仅改变聚合反应时乳化剂的用量,考察其对聚合物乳液平均粒径及其分布的影响,如图 2 所示。

由图 2 可知,随乳化剂用量的增加,聚合物粒子的平均粒径不断减小,分布变宽。根据乳液乳胶粒数目与乳化剂浓度的关系 $N_p = X(\rho/\mu)^{2/5}(\alpha_s[S])^{3/5[9]}$ 可知,乳胶粒数目与乳化剂浓度 [S]^{0.6} 成

正比。因此随乳化剂浓度的增加,体系胶束数目增多,聚合过程中成核几率增大,导致可成核胶束 N_m 随之增多,乳胶粒数目 N_p 增加,故乳胶粒粒径 d_p 减小、乳液稳定性增强,分布变宽。

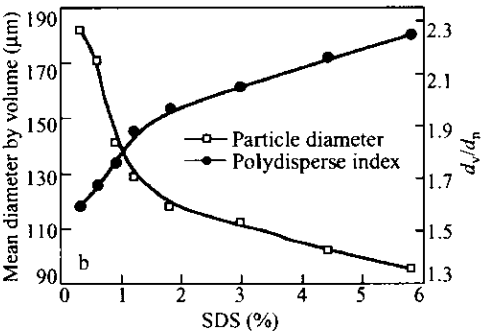
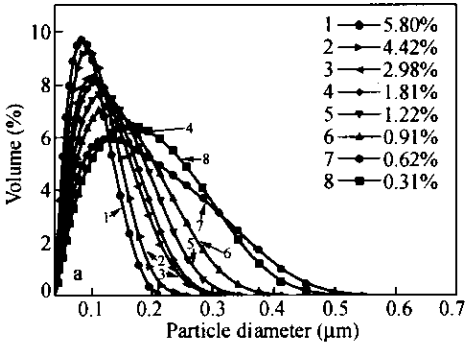


Fig. 2 Effect of emulsifier concentration on particles size and distribution by seeded emulsion
[I] = 6.05 × 10⁻³ mol/L

2.3 引发剂浓度对乳液粒径分布的影响

在种子乳液合成过程中恒定其他工艺条件,仅改变引发剂用量,可获得引发剂浓度对乳液粒径尺寸和分布的影响(见表 1)。可知,随引发剂用量的递增,乳液的粒径逐渐减小,分布逐渐变窄。

Table 1 Effect of initiator concentration on particles size and distribution by seeded emulsion^{*}

K ₂ S ₂ O ₈ (× 10 ⁻² mol/L)	d _v (μm)	d _n (μm)	d _v /d _n
0.121	0.192	0.0916	2.10
0.303	0.178	0.0861	2.06
0.605	0.168	0.0857	1.96
1.210	0.161	0.0841	1.92
1.815	0.156	0.0823	1.90
2.420	0.152	0.0809	1.88

^{*} [E] = 1.81%

产生此结果的原因主要与引发剂在聚合过程中所起的作用有关。对于过硫酸钾水溶性引发剂,它在反应过程中具两个方面作用,首先在水相中分解形成引发剂自由基,并引发微量溶解于水的单体分子形成一端为带自由电子疏水端、一端为

带引发剂碎片($-\text{SO}_4^{\cdot-}$)亲水端的自由基活性链,之后自由基活性链通过水相扩散进入胶束或乳胶粒中引发聚合.根据乳液聚合理论,对于水溶性不大的单体,有 $N_p \propto [\text{S}]^{0.6} [\text{I}]_0^{0.4}$, $r_p \propto [\text{I}]_0^{0.4}$. 随引发剂用量的增加,自由基浓度增大,在单体浓度一定的情况下,生成乳胶粒数目增多,成核粒子增加,进入乳胶粒参加反应的平均单体量相对减少,导致生成粒子粒径减小;且由于聚合速率加快,使乳胶粒的成核增长期缩短,导致最终获得粒子粒径分布变窄.另一方面,因聚合物自由基硫酸根离子鲜端为亲水基,而带自由电子的一端为疏水基,KPS 具有与乳化剂类似作用,可提高乳胶粒稳定性,故增加引发剂用量,乳胶粒粒径减小,但引发剂稳定作用远低于乳化剂,因此引发剂浓度对乳液粒径的影响不如乳化剂显著.

2.4 单体滴加速度对乳液粒径分布的影响

固定其他工艺条件,控制 MMA 滴加速度,考察其对复合乳液粒径与分布的影响,见表 2.

由表 2 可知,随单体滴加速度的增加,乳液粒子粒径逐渐减小,但分布却变宽.这是由于单体 MMA 具有一定的水溶性(1.59 g/100 g 水),存在一定的均相成核速率,当单体滴加速度快时,单体浓度大于反应速度,单体处于“充溢”状态,且 MMA 与聚硅氧烷共聚的竞聚率不同^[10], $r_{\text{硅氧烷}} = 2.01$, $r_{\text{MMA}} = 0.78$,此时将有部分未参加反应 MMA 单体通过均相成核形成 MMA 均聚物新粒子,导致乳液粒径变小,分布却变宽.而单体滴加速度慢时,单体加料速率小于聚合反应速率,单体处于“饥饿”状态,所加入单体大部分将通过水相扩散到种子乳胶粒表面进行壳层单体的聚合,生成核壳结构的聚合物粒子,使乳胶粒粒径增长,而均相成核生成的新粒子较少,且由于滴加速度慢,MMA 单体反应时间较长,反应充分,故生成乳液的粒径增大,但分布较窄,胶乳稳定性好(大于 6 个月).

Table 2 Effect of adding rate of monomer on the particles size and distribution by seeded emulsion *

ν_{MMA} (mL/h)	d_v (μm)	d_n (μm)	d_v/d_n
5	0.174	0.0903	1.92
10	0.168	0.0857	1.96
15	0.163	0.0805	2.03

* $[\text{E}] = 1.81\%$, $[\text{I}] = 6.05 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

2.5 影响因素与成核机理

为进一步考察聚合过程中复合乳液的成核机理,对种子乳液聚合过程中乳胶粒的粒径变化和

分布进行了跟踪,获得了乳液粒子粒径尺寸与分布随时间的变化规律,见图 3.

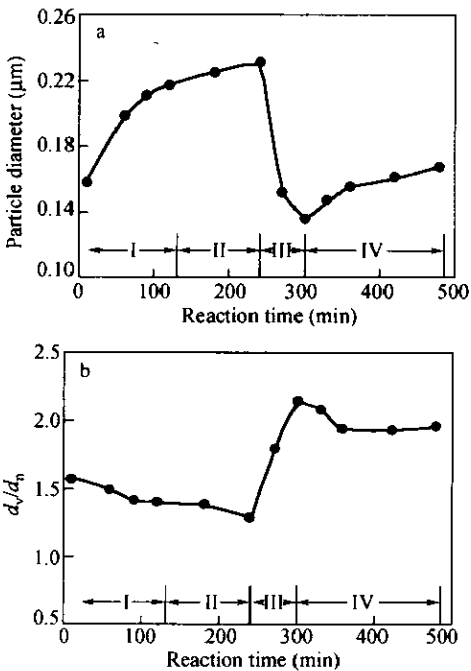


Fig. 3 Changing of particle size and distribution with time at MMA adding rate 15 mL/h by seeded emulsion polymerization
[E] = 1.81%, [I] = 6.05 × 10⁻³ mol/L

复合乳液聚合可分 4 个阶段,第一阶段为前 120 min,硅氧烷单体在酸性条件下发生阳离子水解开环聚合,进而进行缩聚反应,生成微交联聚硅氧烷低分子聚合物,随反应进行粒子粒径不断增加;第二阶段为含乙烯基的低分子聚硅氧烷自由基聚合 120 ~ 240 min, KPS 的加入使未反应 (ViMeSiO)₄ 单体和含乙烯基聚硅氧烷分子进一步发生自由基聚合,这时反应单体量较少,且分子间自由基聚合使疏松的聚硅氧烷大分子相对致密,故这一阶段乳液粒径增加幅度比第一阶段明显减小;第三阶段为 240 min 以后,滴加的 MMA 单体与含乙烯基的聚硅氧烷发生自由基共聚.因 MMA 有一定水溶性(1.59 g/100 g 水)且滴加速度较快,存在一定的均相成核,产生部分新粒子(粒径小于 100 nm),导致乳液平均粒径减小,这时新粒子将和种子粒子竞争 MMA 单体,新粒子越多,核/壳结构粒子的数量越少;单体滴加速度越快,核/壳结构粒子所占比例越少.第四阶段为种子乳液粒子与 MMA 新粒子间粒径竞争增长阶段,滴加的 MMA 单体将在它们的粒子上聚合增长.

由图 4 可知,乳化剂浓度不但对粒径影响显著,且对其结构有明显影响.图 4(a)中粒子大多

呈明显核/壳结构,图 4(b)中核/壳结构粒子百分比相对减少,而图 4(c)中基本无核壳结构粒子.认为是因图 4(c)中乳化剂浓度高,MMA 单体加入,不但有部分均相成核新粒子产生,且过量乳化剂还使 MMA 通过胶束成核产生大量新粒子,受竞聚率 $r_{\text{硅氧烷}} = 2.01$ 、 $r_{\text{MMA}} = 0.78$ 的影响,MMA 将形成均聚物而不与聚硅氧烷种子聚合形成核壳结构复合粒子.因此乳化剂用量必须严格控制,一般

情况下其在粒子表面的覆盖率最好控制在 70% 以内,这样才能避免新粒子生成^[11].而图 4(a)中乳化剂浓度低,MMA 单体滴加速度慢,产生新粒子数少,且 MMA 处于“饥饿”状态,大部分单体与聚硅氧烷种子发生共聚生成核/壳结构复合粒子.但因单体滴入瞬间仍存在局部过浓现象,在向乳胶粒扩散过程中,水相中仍有少量新粒子生成.

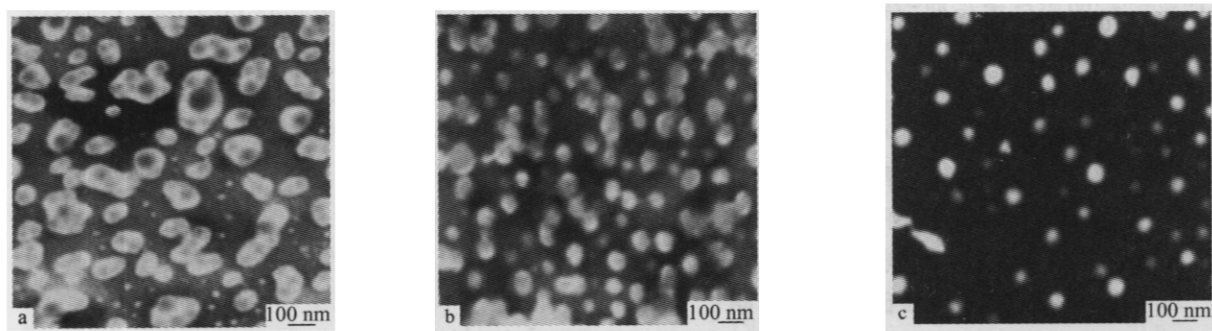


Fig. 4 Effect of emulsifier concentration on the particle construction and morphology by seeded emulsion polymerization

$[I] = 6.05 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

a) 0.62%; b) 2.98%; c) 5.80%

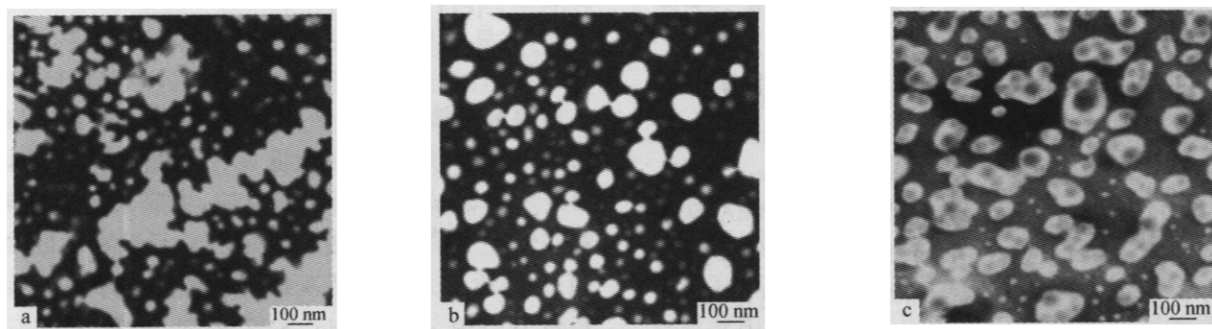


Fig. 5 Effect of adding method of MMA on particle construction and morphology by seeded emulsion polymerization

$[E] = 0.62\%$, $[I] = 6.05 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

a) Batch; b) Adding once all at second stage; c) Seeded emulsion

由图 5 可知,对图 5(a)由于一次投料法时阳离子开环聚合、缩聚以及自由基聚合存在速率的差异,导致相容性差的两种产物部分析出,使乳液粒子形状不规则、分布宽;对图 5(b),由于 MMA 单体一次性加入浓度较高,聚硅氧烷与 PMMA 的界面自由能较大 $\gamma_{\text{Si-MMA}} = 10.2 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$,因此链增长更倾向形成各自均聚物,导致核壳结构难以形成;而对图 5(c),由于 MMA 单体滴加速度慢,单体处于“饥饿”状态,滴加单体将被大量的种

子乳胶粒所吸附,且在乳胶粒表面与聚硅氧烷种子中未反应的乙烯基发生共聚,反应被限制在乳胶粒表面“过渡层”上,由于 PMMA 与聚硅氧烷相容性差,后续滴加的 MMA 单体将会在“过渡层”表层富集,形成壳层聚丙烯酸酯,产生复合粒子的微相分离,最终形成核壳结构.因此可以通过乳化剂浓度、MMA 单体滴加方法和速度来控制核壳结构复合粒子的形态、结构和粒径分布.

REFERENCES

- 1 Chang T C, Chiu Y S, Chen Y C, Ho S Y. *Polymer*, 1996, (37): 2963 ~ 2971
- 2 Lin S T, Huang S K. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1996, (34): 1907 ~ 1919
- 3 He W D, Cao C T. *Polym Inter*, 1996, (39): 31 ~ 38
- 4 Naguchi T, Katoh T, Zhang W. Synthesis of organosilicone modified acrylates latexes. In: Nobuo H, Tetsuro A, eds. *International Conference on Synthesis and Properties of Polymer Emulsion*. Kobe(Japan): Norio, 1993. 19 ~ 22
- 5 Donald T Liles, David L. US patent, C08g, 5449716. 1995-09-12
- 6 Charrornu J K. *Progress in Organic Coatings*, 1996, (27): 87 ~ 93
- 7 Torstensson M, Ranby B, Hult A. *Macromolecules*, 1990, (23): 126 ~ 132
- 8 Chang T C, Liu Y F, Yang L T. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, (64): 227 ~ 233
- 9 Cao Tongyu(曹同玉), Liu Qingpu(刘庆普). *The Mechanism Performance and Application of Polymer Emulsion(聚合物乳液合成原理、性能及应用)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2000. 29 ~ 30
- 10 He Weidong(何卫东), Cao Chuntao(曹春涛). *Applied Chemistry(应用化学)*, 1996, 13(6): 15 ~ 19
- 11 Fan Qinghua(范青华), Huang Ying(黄英). *Applied Chemistry(应用化学)*, 1995, 12(3): 52 ~ 56

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION AND ITS FORMATION MECHANISM OF POLYSILOXANE/ACRYLATES CORE-SHELL COMPOSITE PARTICLES

MENG Yong, WENG Zhixue, SHAN Guorong, HUANG Zhiming, PAN Zuren

(*Institute of Polymer Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract The polysiloxane/acrylates copolymer latex with core-shell structure was prepared in the semi-batch emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA) in the presence of polysiloxane latex as seeds. The polysiloxane seeded latex was polymerized by octamethylcyclotetrasiloxane (D_4) and vinyl methylcyclotetrasiloxane ($ViMeSiO$)₄, and methyl triethoxysilane (MTES) as the crosslinking reagent. The effects of polymerization methods and preparation conditions (the concentrations of emulsifier and initiator, the adding mode and rate of MMA) on the average particle size, and its distribution, and the morphology of the obtained particles were studied. In comparison with batch process, the semi-batch process by adding MMA is more preferable for preparing a stable copolymer latex with smaller particle size and narrower distribution. The higher concentration of emulsifier and initiator will cause smaller particle size and narrower particle size distribution, the faster adding rate of MMA will cause smaller particle size, but wider particle size distribution. The TEM photos show that the composite particles prepared in the semi-batch process by adding MMA monomers have clear core/shell structure, but particles by batch method have irregular shape and no such structure. Besides the micelle nucleation during the seeded emulsion polymerization, the homogeneous nucleation can't be neglected because of the slight solubility of MMA in water. Under lower concentration of emulsifier and slower adding rate of MMA, the polymerization of shell monomers will be restricted in the "transition area" on the surface of the polysiloxane seeds. The particle size, distribution and morphology of the composite particles can be controlled by changing the concentration of the emulsifier and the adding rate of MMA.

Key words Seeded emulsion polymerization, Core-shell latex, Polysiloxane, Particle size distribution, Particle formation mechanism