

核/壳乳液聚合工艺中乳化剂的定量研究^{*}

张继德^{1,2**} 杨慕杰² 贺全国¹ 王吉清¹ 苏伟¹

(¹ 湖南工业大学绿色包装与纳米生物技术应用重点实验室 株洲 412008) (² 浙江大学高分子科学研究所 杭州 310027)

摘 要 以十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂,采用多步种子乳液聚合方法制备了核/壳结构乳液,研究了乳化剂加入量以及加料速率对核壳乳液聚合的影响,并推导了核及壳乳液聚合阶段所需乳化剂量的计算公式.研究表明,当种子、核、壳乳液聚合阶段单体量分别为 12 g、50 g 和 50 g,种子乳液聚合阶段加入的乳化剂量为 0.44 g 时,控制核、壳乳液聚合阶段乳化剂的加入量分别在 0.64 ~ 2.07 g 及 0.04 ~ 2.12 g 之间,且预乳化单体的滴加速度低于 2.3 g/min 时,可以防止二次成核及新乳胶粒子的形成,制得粒径分布窄、核/壳结构明显的乳胶粒子.利用透射电镜(TEM)对所制备的核壳结构乳胶粒子的结构形态进行了验证,试验结果与理论预测结果一致.

关键词 乳液聚合,核/壳结构,乳化剂,定量

核/壳乳液聚合是近年来在种子乳液聚合基础上发展起来的一项新技术.核/壳乳液聚合提出了‘粒子设计’的新概念,即将性质不同的两种或多种单体分子在一定条件下通过多步乳液聚合得到具有核/壳结构的聚合物,根据需要对乳胶粒子进行分子设计,得到一系列不同组成和不同形态的非均相乳胶粒子,赋予核、壳各不相同的功能,得到性能独特的复合乳液聚合物^[1-6].影响乳胶粒子结构形态的因素非常多,如单体的加料方式、单体的亲水性、引发剂的种类和乳胶粒子内部的粘度等等^[7-12],其中单体的加料方式对乳液粒子的结构形态影响最大.在壳聚合阶段滴加预乳化单体时,若乳化剂的加入量或滴加速度控制不当,使聚合体系中乳化剂浓度大于临界胶束浓度导致形成新的胶束,从而形成新的乳胶粒子而得不到核/壳结构乳胶粒,因此壳聚合阶段乳化剂的补加量和滴加速度必须严格控制.核/壳结构乳液一般采用预乳化单体两步乳液聚合方法得到,即首先采用间歇乳液聚合方法制备种子乳液,然后滴加预乳化壳单体进行聚合,得到核壳结构乳液.在制备种子乳液时如采用间歇乳液聚合方法存在以下几个弊端^[13], (1)大量的单体进行间歇乳液聚合,特别是丙烯酸酯等单体聚合时,凝胶效应严重,在反应的早期出现剧烈地自动加速现象及一个很大的放热高峰,容易造成‘冲料’和‘暴聚’现象,酿成

事故;(2)各种单体的竞聚率不同,竞聚率大的单体过早的被消耗,留下竞聚率小的单体,导致反应前期和后期聚合物组成不同,严重影响产品质量;(3)在间歇乳液聚合过程的阶段Ⅰ和阶段Ⅱ,体系中一直存在大量的单体液滴,容易造成单体液滴成核,生成大颗粒的聚合物,乳胶粒以这些大颗粒为中心发生聚结而形成凝胶,导致乳液聚合体系稳定性下降.最好的方法是采用多步乳液聚合来制备核/壳结构乳胶粒子^[14],即首先制备低固含量的种子乳液,然后采用预乳化单体半连续乳液聚合方法分别制备核聚合物和壳聚合物.这就涉及到乳化剂在种子乳液聚合、核乳液聚合和壳乳液聚合3个阶段之间的分配问题,因球形粒子表面积的增加和其体积的增加呈非线性关系,即在核聚合阶段和壳聚合阶段加入等量单体时所需补充的乳化剂量是不同的,因此有必要对乳化剂在种子乳液聚合、核乳液聚合及壳乳液聚合这3个阶段的分配进行定量研究.

本文通过预乳化单体半连续乳液聚合方法制备核壳结构乳液,推导计算核乳液聚合和壳乳液聚合阶段所需的乳化剂量的数学计算公式,并通过透射电镜(TEM)对乳胶粒子进行表征,验证数学模型的正确性.

^{*} 2007-11-19 收稿,2007-12-28 修稿.湖南省教育厅(项目号 07C240)、国家自然科学基金(基金号 20505020)资助项目和湖南省科技厅(项目号 06FJ3037);** 通讯联系人,E-mail: jide.zhang@hotmail.com

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯酸丁酯(*n*-BA),丙烯酸(AA),丙烯酸异辛酯(2-EHA),苯乙烯(St)化学纯,上海五联化工厂,以上单体经减压蒸馏后储存于冰箱中备用;十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,汕头市西陇化工厂;碳酸氢钠(NaHCO₃),分析纯,上海虹光化工厂;过硫酸铵(APS),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司.

将乳液稀释 400 倍后滴在镀有碳膜的铜网上,先用 RuO₄ 正染色,再用磷钨酸负染色,然后在透射电镜(JEM-1200EX transmission electron microscope,Japan Electronics)上观察乳胶粒子的形貌和大小.为了便于观察乳胶粒子的核壳结构,在壳聚合时加入微量的苯乙烯,因乳胶粒子核的组成全是丙烯酸酯,不能被 RuO₄ 染色,呈白色;而壳层苯乙烯富集区被 RuO₄ 染色后呈现灰色^[15,16];乳胶粒的粒径以及单个乳化剂分子在乳胶粒上的覆盖面积按照参考文献^[17]进行测定.乳胶粒子密度的分析按照参考文献^[18]进行.

1.2 核/壳乳液聚合物的制备

采用多步种子乳液聚合合法制备核/壳结构乳液,包括种子乳液聚合、核乳液聚合和壳乳液聚合 3 个聚合阶段.具体操作是将核单体和壳单体分别加入到计量的乳化剂水溶液中预乳化得到预乳化核单体和预乳化壳单体.将计量的乳化剂,缓冲剂和水加入到装有搅拌器、冷凝管和恒压滴液漏斗的 500 mL 反应釜中,升温到 60℃ 并快速搅拌(1000 ~ 1500 r/min),加入计量的种子单体预乳化,升温到 80℃,降低搅拌速度到 300 r/min,加入 APS 引发剂溶液引发聚合反应,当反应体系溶液变蓝且单体回流消失后继续反应 2 h,得到种子乳液(种子乳液聚合阶段),在上述种子乳液中加入 APS 引发剂溶液,以一定的进料速率滴加预乳化核单体进行乳液聚合,单体加完后继续反应 2 h 得到核乳液聚合物(核乳液聚合阶段);在上述核乳液聚合物中加入 APS 引发剂溶液,以一定的进料速率滴加预乳化壳单体进行壳乳液聚合(壳乳液聚合阶段),单体加完后继续保温反应 2 h,停止加热,冷却得到核/壳结构乳液,单体转化率大于 99.9%,凝胶含量低于 0.1%.

2 结果与讨论

2.1 乳化剂计算公式的推导

2.1.1 核乳液聚合阶段所需乳化剂量 令 S_1 、 S_2 、 S_3 分别为种子乳液聚合阶段、核乳液聚合阶段、壳乳液聚合阶段所需乳化剂量(g),则:

$$S_1 + S_2 = \frac{M_s \cdot \pi \cdot d_2^2 \cdot N_p \cdot \phi}{A_{s,1} \cdot N_A} \quad (1)$$

式中, M_s 为乳化剂分子量; d_2 为核聚合物乳胶粒的平均粒径(cm); N_p 为体系中乳胶粒总数; ϕ 为乳化剂在乳胶粒上的覆盖率; N_A 为阿佛加德罗常数($6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); $A_{s,1}$ 为单个乳化剂分子在核乳胶粒上的覆盖面积(cm^2).体系中乳胶粒总数 N_p 由式(2)求得:

$$N_p = \frac{W_1 X_1}{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_1^3 \cdot \rho_1} \quad (2)$$

式中, W_1 为种子单体总质量(g); X_1 为种子乳液聚合反应单体转化率; d_1 为种子聚合物乳胶粒平均粒径(cm); ρ_1 为种子聚合物乳胶粒子的密度(g/cm^3).核聚合物乳胶粒平均粒径 d_2 由式(3)计算得到:

$$\rho_2 \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_2^3 \cdot N_p = W_1 X_1 + W_2 X_2 \quad (3)$$

比较式(2)和(3)得:

$$d_2 = \left[\left(1 + \frac{W_2 \cdot X_2}{W_1 \cdot X_1} \right) \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \right]^{\frac{1}{3}} \cdot d_1 \quad (4)$$

其中, X_2 为核乳液聚合反应单体转化率; W_2 为核单体总质量(g); ρ_2 为核聚合物乳胶粒子密度(g/cm^3).由式(1)~(4)可得:

$$S_2 = \frac{6 \cdot M_s \cdot W_1 X_1}{N_A \cdot A_{s,1} \cdot d_1 \cdot \rho_1} \cdot \left[\left(1 + \frac{W_2 \cdot X_2}{W_1 \cdot X_1} \right) \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \right]^{\frac{2}{3}} \cdot \phi - S_1 \quad (5)$$

因在种子乳液聚合阶段和核乳液聚合阶段反应时间足够长,单体的转化率都可以近似等于 1,则式(5)简化为:

$$S_2 = \frac{6 \cdot M_s \cdot W_1}{N_A \cdot A_{s,1} \cdot d_1 \cdot \rho_1} \cdot \left[\left(1 + \frac{W_2}{W_1} \right) \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \right]^{\frac{2}{3}} \cdot \phi - S_1 \quad (6)$$

为了验证公式(6)的正确性,按照表 1 进行种子和核乳液聚合,试验测得的 d_1 、 ρ_1 、 ρ_2 、 $A_{s,1}$ 以及

计算得到的 N_p 和 S_2 结果见表 2. 因此,只要确定好种子乳液聚合阶段所加的乳化剂量 S_1 并测定种子聚合物的 d_1 , 就可以根据式(6)计算出核乳液聚合所需补加的乳化剂量. 将上述数据代入式(6), 得到 S_2 的数学表达式, 见表 2.

Table 1 Typical recipe for two steps emulsion polymerization		
Component	Seed	Core
Distilled water(mL)	70	50
SDS(g)	0.44	1.09
NaHCO ₃ (g)	0.15	—
MMA(g)	7.92	33.0
BA(g)	—	17.0
2-EHA(g)	4.08	—
APS/H ₂ O(g)	0.10/10	0.15/10

采用预乳化半连续法滴加核层单体时乳化剂加入量与核单体加入量之比 S_2/W_2 是固定的, 呈线性关系. 由式(6)可见在实际的核/壳乳液聚合过程中加入的单体 S_2 与所需的乳化剂 W_2 并不

成线性关系. 在实际操作过程中,只要满足乳化剂在乳胶粒上的覆盖率在 30% ~ 70% 之间, 体系就可以达到稳定且无新的胶束生成, 当乳胶粒子表面乳化剂覆盖率为 50% 时为最佳的乳化剂加入量. 对表 2 中 $S_2 = 1.2 \times (1 + W_2/12)^{2/3} \times \phi - 0.44$ 进行图解, 令 $\phi = 30\%$, 作 W_2-S_2 图得到最低临界曲线; 令 $\phi = 70\%$, 作 W_2-S_2 图得到最高临界曲线, 见图 1(a). 将 $W_1 = 12, W_2 = 50, S_1 = 0.44$ 和 $\phi = 50\%$ 代入式 S_2 中, 得到点(50, 1.35), 将该点与点(0, 0)相连, 可以得到最佳操作线, 即乳胶粒子表面乳化剂覆盖率为 50% 时所加入乳化剂的量, 见图 1(a). 由图 1(a) 可见两条临界曲线并不是两条直线, 两条曲线之间的距离较宽, 在核聚合阶段乳化剂在乳胶粒子表面的覆盖率在 30% ~ 70% 之间比较容易满足. 核聚合阶段所需补加的乳化剂量在 0.64 ~ 2.07 g 之间为宜.

Table 2 The results of $d_1, \rho_1, \rho_2, N_p, A_{s,1}$ and S_2 for latexes						
S_1 (g)	d_1 (nm)	ρ_1 (g/cm ³)	ρ_2 (g/cm ³)	N_p	$A_{s,1}$ (cm ²)	S_2 (g)
0.44	48.1	1.1147	1.1357	1.85×10^{17}	0.53×10^{-14}	$1.2 \times (1 + W_2/12)^{2/3} \times \phi - 0.44$

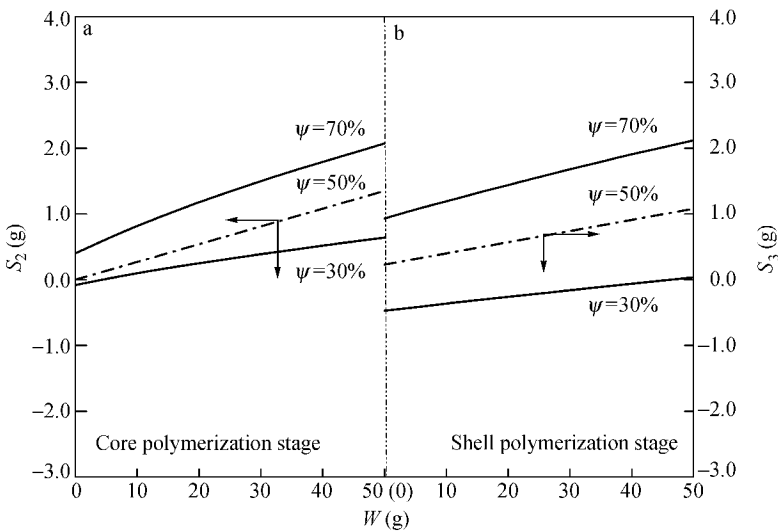


Fig. 1 The surfactant versus monomer in different polymerization stages

2.2.2 壳乳液聚合阶段所需乳化剂量 由上面讨论可知通过两步乳液聚合得到核聚合物乳液, 以此核聚合物乳液为种子进行壳乳液聚合, 因无二次成核, 种子数目不变, 按照上面的分析方法, 可以推导出壳乳液聚合阶段加入单体量为 W_3 时所需乳化剂量(S_3)的计算公式:

$$S_3 = \frac{6 \cdot M_s \cdot (W_1 + W_2)}{N_A \cdot A_{s,2} \cdot d_2 \cdot \rho_2} \cdot \left[\left(1 + \frac{W_3}{W_1 + W_2} \right) \frac{\rho_2}{\rho_3} \right]^{\frac{2}{3}} \cdot \phi - (S_1 + S_2) \quad (7)$$

 $A_{s,2}$ 为单个乳化剂分子在壳乳胶粒上的覆盖面积 (cm²); ρ_3 为核壳复合乳胶粒的密度 (g/cm³). 按表 3 进行多步乳液聚合制备核壳结构乳液, 测试结

果见表 4. 根据乳液测试结果及式(7)可得到壳乳液聚合阶段所需乳化剂量的计算式：

$$S_3 = 3.52 \times \left(1 + \frac{W_3}{62}\right)^{\frac{2}{3}} \times \psi - 1.53 \quad (8)$$

Table 3 Typical recipe for three steps emulsion polymerization			
Component	Seed	Core	Core-shell
Distilled water(mL)	70	50	50
SDS(g)	0.44	1.09	0.90
NaHCO ₃ (g)	0.15	—	—
MMA(g)	7.92	33.0	33.0
BA(g)	—	17.0	15.0
2-EHA(g)	4.08	—	—
AA	—	—	2.0
St	—	—	1.0
APS/H ₂ O(g)	0.10/10	0.15/10	0.15/10

Table 4 The results of <i>d</i> , ρ and <i>A_s</i> for latexes			
Latex	<i>d</i> (nm)	ρ (g/cm ³)	<i>A_s</i> × 10 ¹⁴ (cm ²)
Seed	48.1	1.1147	—
Core	76.5	1.1357	0.53
Core-shell	92.7	1.1418	0.58

同样对式(8)进行图解可以得到壳乳液聚合过程中的 W_3 - S_3 两条临界曲线 ($\psi = 30\%$ 、 $\psi = 70\%$)和一条最佳操作曲线 ($\psi = 50\%$)，见图 1 (b). 由图 1 可以看出壳乳液聚合阶段所需补加的乳化剂量在 0.04 ~ 2.12 g 之间比较好，核、壳乳液聚合阶段所需补加的最佳乳化剂量分别为 1.35 g 和 1.08 g. 由上面的讨论可知，只要知道上一步乳液聚合所制得的乳胶粒径大小和密度，就可以计算出下一步乳液聚合所需补加的最佳乳化量，试验操作非常简便.

2.2 核、壳聚合阶段单体进料速率

在核、壳聚合阶段，单体进料速率的控制也非常重要. 如果加料太快，加入的乳化剂量大于乳胶粒子增长所需要补充的乳化剂量，反应体系中的乳化剂浓度超过临界胶束浓度，将形成新的乳胶

粒子. 当乳化剂在乳胶粒子上的覆盖率为 30% ~ 70%之间，并控制聚合反应使单体处于‘饥饿’态时即可保证体系中的乳化剂浓度不会超过临界胶束浓度. 在半连续乳液聚合过程中聚合反应速率 (R_p)与加料速率 (R_a)有关. R_p 的最大值为相同条件下间歇乳液聚合的速率 ($R_{p,max}$)，当 $R_a < R_{p,max}$ 时，反应处于单体‘饥饿’态，此时 R_p 受 R_a 控制，随时间的变化较小^[19]. 若测得这个最大反应速率 $R_{p,max}$ ，并使加料速率 R_a 小于 $R_{p,max}$ ，就可以使聚合反应处于单体‘饥饿’态. 间歇乳液聚合反应速率 $R_{p,max}$ 可以用转化率随时间变化曲线中的直线部分斜率来表示. 图 2 是壳聚合阶段采用间歇乳液聚合方法测得的转化率-时间曲线. 由图 2 可以看出，在反应的最初 10 ~ 30 min，转化率上升很快，随后变缓. 由曲线的斜率可以得到最大聚合反应速率 $R_{p,max}$ 为 2.3 g/min. 因此只要控制单体滴加速度在 2.3 g/min 以下，即可使反应在单体“饥饿”态下进行.

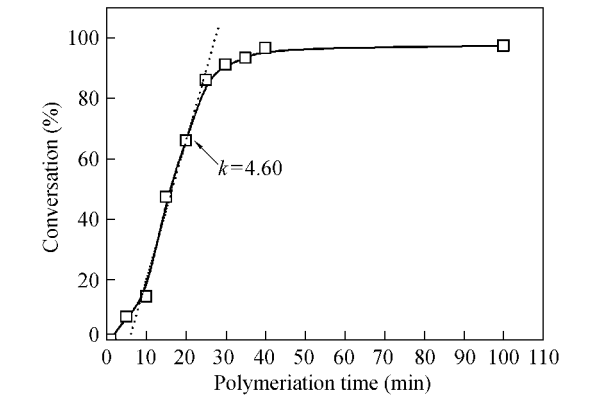


Fig. 2 The polymerization conversion versus reaction time

2.3 核/壳乳胶粒子的表征

图 3(a) ~ 3(b)分别是种子聚合物、核聚合物和核/壳聚合物乳胶粒子放大 1×10^5 倍的透射电

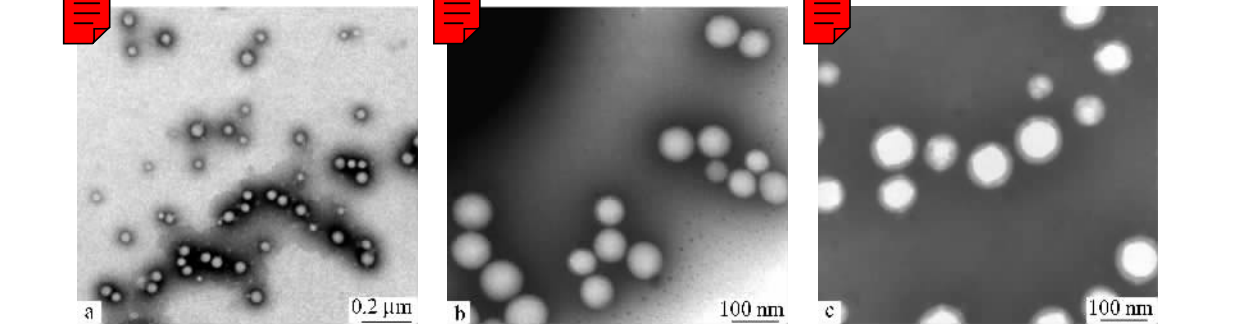


Fig. 3 TEM micrographs of latex particles in different polymerization stages
a) Seed particle ; b) Core particle ; c) Core-shell particle

镜图,图 3(c)是核/壳聚合物乳胶粒子放大 2×10^5 倍的透射电镜图.从图 3(a) ~ 3(c)可以看出,种子粒径约为 48 nm,核聚合物粒径约为 77 nm,壳聚合物粒径约为 93 nm.粒子呈规则的球形,粒径分布比较均匀,没有生成二次粒子.从图 3(c)可以看出,经过多步乳液聚合制得的复合乳胶粒子核/壳结构非常明显.

3 结论

采用多步种子乳液聚合方法,根据推导的公

式可以方便地计算在核乳液聚合以及壳乳液聚合阶段所需补加的乳化剂量,使加入的乳化剂量落在临界操作线 $\phi = 30\% \sim 70\%$ 之间,并控制预乳单体的进料速率,使乳液聚合处于单体“饥饿”态,便可以防止二次粒子的生成,制得粒径分布均一、核/壳结构明显的乳胶粒子并可保证聚合体系的稳定性.

REFERENCES

1 Okubo M, Ando M, Yamada A, Katsuta Y, Matsumoto T. J Polym Sci, Polym Lett Ed, 1981, 19(10) 143 ~ 153

2 Okubo M, Yamada A, Matsumoto T. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1980, 18(12) 3219 ~ 3228

3 Matsumoto T, Okubo M, Katsuta Y. J Polym Sci, Polym Lett Ed, 1982, 20(1) 45 ~ 51

4 Zhang J D, Yang M J, Zhu Y R, Yang H. Poly Inte, 2006, 55 951 ~ 960

5 Yang M J, Zhang J D. J Mater Sci, 2005, 40(16) 4403 ~ 4405

6 Zhang Jide(张继德), Yang Mujie(杨慕杰), Yang Huan(杨欢), Zhu Yangrong(朱扬荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (7) 877 ~ 883

7 Cho I, Lee K W. J Appl Sci, Polym Chem Ed, 1985, 30(5) 1903 ~ 1926

8 Muroi S, Hashimoto H. J Appl Sci, Polym Chem Ed, 1984, 22 1365 ~ 1368

9 Huo Dongxia(霍东霞), Liu Dazhuang(刘大壮), Sun Peiqin(孙培勤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1) 55 ~ 60

10 Karlsson L E, Karlsson O J, Sundberg D C. J Appl Polym Sci, 2003, 90(4) 905 ~ 915

11 Ferguson C J, Russell G T, Gilbert R G. Polymer, 2003, 44(7) 2067 ~ 2619

12 Joensson J E L, Hassander H, Jansson L H, Toernell B. Macromolecules, 1991, 24(1) 126 ~ 131

13 Cao Tongyu(曹同玉), Liu Qingpu(刘庆普), Hu Jinsheng(胡金生). Synthesis, Properties 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), 2002. 415 ~ 419

14 Liu R, Winnik M A. Macromolecules, 2001, 34(21) 7306 ~ 7314

15 Trent J S, Scheinbeim J I, Couchman P R. Macromolecules, 1983, 16 589 ~ 598

16 Trent J S. Macromolecules, 1984, 17 2390 ~ 2391

17 Maron S H, Elder M E, Ulevith I N. J Colloid Sci, 1954, 9 89 ~ 103

18 Zhang Jide(张继德). Synthesis and Characterization of Self Cross-linkable Core-shell Latex at Ambient Temperature(室温交联核壳结构乳液的制备及其性能研究). Doctoral Dissertation of Zhejiang University(浙江大学博士学位论文), 2006

19 Zhao Ke(赵科). Studies on the Morphological Development of Latex Particles in Semi-continuous Emulsion Polymerization Process(半连续乳液聚合乳胶粒形态演化研究). Doctoral Dissertation of Zhengzhou University(郑州大学博士学位论文), 2002

STUDY OF THE AMOUNT OF SURFACTANT IN THE CORE-SHELL EMULSION POLYMERIZATION

ZHANG Jide^{1,2}, YANG Mujie², HE Quanguo¹, WANG Jiqing¹, SU Wei¹

⁽¹⁾ Key Laboratory of Green Packaging and Biological Nanotechnology, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008)

⁽²⁾ Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract In order to prepare a core-shell structure latex with a narrow size distribution and without the secondary nucleation to form new latex particles, a method was given for calculating the amount of surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS), in the process of multi-step seeded semi-continuous emulsion polymerization. From the total area of soap adsorbed particles and the effective molecular surface area of the soap, the above quantities can be calculated. In this method, the number of particles was the weight of monomer divided by the average particle weight, the seed particle density and average particle size could be measured by weighing strips of particles of measured volume and TEM, and the effective molecular surface area of the soap could be determined by soap titration. The influence of the amount and dropping speed of surfactant in every polymerization stage on the particles structure was studied. The amount of surfactant needed in the second and third polymerization stage was decided by both the amount surfactant added in the seeded polymerization and the particle size of seeds. A core-shell latex was synthesized with a narrow size distribution and without secondary nucleation when the amount of monomer for the seed, core and shell was 12 g, 50 g and 50 g, the amount of surfactant was 0.4 g, 0.64 ~ 2.07 g and 0.04 ~ 2.12 g, respectively, and the dropping speed of pre-emulsified monomer was below 0.021 mol/min. The core-shell morphology, size distribution of the final latex were confirmed by TEM analysis.

Keywords Emulsion polymerization, Core-shell structure, Surfactant, Quantitative calculation