

种子乳液聚合法制备多孔乳胶粒*

阚成友** 李惠慧 孙 瑾 袁 青 孔祥正

(山东大学化学系 济南 250100)

摘 要 用批量乳液聚合法制备了苯乙烯(St)—甲基丙烯酸甲酯(MMA)二元共聚种子乳液 S_1 以及St-MMA-丙烯酸(AA)三元共聚种子乳液 S_2 ,通过连续法无皂种子乳液聚合合成了一系列不同AA或MAA(甲基丙烯酸)含量的St-MMA三元共聚乳液.将所得复合胶乳进行碱/酸分步处理,得到具有多孔结构的乳胶粒.用透射电镜对胶粒形态进行了表征,考察了不饱和酸种类和用量、碱处理初始pH值及溶胀剂对胶粒成孔的影响.

关键词 多孔乳胶粒,种子乳液聚合,胶粒形态,苯乙烯,不饱和酸

用乳液聚合法制备的多孔聚合物粒子自八十年代有产品问世以来^[1],已在医药卫生、抗震阻尼、情报纪录和特种涂料等领域展示出其良好的应用前景. Vanderhoff等^[2,3]首先制备出亲水性聚合物为核、疏水性聚合物为壳的复合乳胶粒,然后经烘干得到多孔颜料所需的中空粒子. Okubo等^[4,5]发现,St-BA(丙烯酸丁酯)-MAA三元共聚乳液经碱/酸分段处理后可得到多孔性乳胶粒. 我们也曾报道了具有多孔结构St-MMA-AA三元共聚乳胶粒的合成方法^[6]. 本文通过种子乳液聚合技术首先制得一系列含有羧基的共聚乳液,然后通过碱/酸分步处理,制得具有多孔结构的乳胶粒,研究了形成多孔结构乳胶粒的最佳配方及工艺条件. 并就成孔机理进行了初步探讨.

1 实验部分

1.1 主要原料

St、MMA、AA和MAA均为AR级,减压蒸馏除去阻聚剂后使用;过硫酸铵(APS),AR,重结晶后使用;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),CP;丁酮,AR;所用水为在使用前通氮气煮沸15min后的三次蒸馏水.

1.2 共聚乳液的制备

首先用批量法制备种子乳液 S_1 [P(St-MMA)]和 S_2 [P(St-MMA-AA)],合成 S_1 的配方为St 19g、MMA 1.0g、SDBS 0.10g、APS 0.24g、H₂O 120g; S_2 的配方和 S_1 基本相同,只是 S_2 中SDBS的用量为0.08g和加入1.0g AA,二者反应条件均为70℃、6h. 然后在85℃下按如下基本配方进行种子乳液聚合:St 19.0g、MMA 1.0g、APS 0.54g、水 120g、AA或MAA用量按表1变化. 具体步骤及条件见文献[6].

* 1998-02-24 收稿,1998-04-21 修稿;国家自然科学基金资助课题(基金号 29374168)

** 北京化工大学 96 级博士研究生(邮政编码 100029)

多孔胶粒乳液的制备方法如下:将 10mL 乳液、100g 水、0.1g SDBS 和一定量丁酮放入反应器,升温到 90℃,用 10% 的 NaOH 水溶液调整体系的 pH 到一定值,反应 3h 后迅速冷却到室温,然后用 10% HCl 水溶液调整体系的 pH 值到 2.2,并在 90℃ 下反应 3h,最后调 pH 值到 7 即得多孔胶粒乳液。

1.3 表征

聚合反应转化率用重量法测定.胶粒粒径(D_p)及形态用 JEM-100CX II 型透射电子显微镜(TEM)表征,染色剂为磷钨酸.胶粒数密度(N_p)根据粒子大小、单体转化率和聚合物密度按文献[7]方法计算.乳胶粒碱/酸处理后的体积变化百分数(ΔV)按下式计算:

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

其中 D_p 和 D_i 分别为处理前后乳胶粒的粒径.

2 结果与讨论

2.1 关于乳液聚合反应

种子乳液 S_1 和 S_2 的胶粒粒径分别为 74nm 和 65nm,聚合反应转化率分别为 95.4% 和 95.6%,从 TEM 照片(图 1)可见粒径分布比较均匀,这是下一步进行种子乳液聚合的基础.为了尽量抑制种子乳液聚合过程中新胶粒的产生,除了在第二步聚合时不加乳化剂外,必须控制混合单体的滴加速率,同时加大 APS 的用量,使聚合过程中单体转化率始终维持在较高水平而使体系处于“饥饿”状态.

从实验结果(表 1)可看出,以 S_1 为种子的 St-MMA-AA 三元共聚体系(A_1 - A_5),当 AA 摩尔分数小于 11% 时,种子乳液聚合所得乳胶粒 D_p 其实验值和理论值吻合的较好;当 AA 用量等于或大于 11% 时二者相差较大,而且除 A_1 外, N_p 的实验值都稍大于理论值,这说明种子乳液聚合过程中仍有新胶粒产生,而且总的趋势是产生新胶粒的数目随着 AA 用量的增加而增加.对于以 S_1 为种子的 St-MMA-MAA 共聚体系(A_6 - A_9),产生新胶粒的数目随 MAA 用量的增加而增加的趋势更为明显,但若种子乳液聚合时不加不饱和酸(A_0 , B_0),不管种子乳液含酸与否都不产生新胶粒.可见新胶粒的产生和加不饱和酸有关.我们认为在第二步聚合时即使体系处于“饥饿”状态,在单体滴入体系的瞬间仍存在局部过浓现象,在单体向胶粒的扩散过程中,水溶性的不饱和酸可在水相中引发成核而产生新胶粒,不饱和酸用量越多,这种由不饱和酸均相成核而形成的新胶粒数就越多.同时我们还注意到,第二步聚合时用 MAA 比用 AA 更易产生新胶粒(A_3 与 A_7 , B_1 与 B_2),这似乎和上述结论不符,因为 AA 的水溶性比 MAA 大,AA 理应比 MAA 更易在水中均相成核.实际上,水相成核速率不仅和单体的水溶性有关,而且还随成核时低聚物临界链长的缩短而迅速增大^[8,9],尽管 AA 的水溶性大于 MAA,但 MAA 低聚物从水相中析出而均相成核的临界链长显然比 AA 低聚物更短,从而使 MAA 更易均相成核而产生更多的新胶粒.

2.2 影响多孔乳胶粒形成的因素

2.2.1 溶胀剂的影响 选择样品 A_3 ,固定碱处理时初始 pH 值为 12.20,改变丁酮/聚合物的质量比为 2.90、2.03、0.58、0.00,碱/酸处理后胶粒体积的变化 ΔV 分别为 53.1%、59.7%、-3.6% 和 -7.9%,不加丁酮时胶粒不产生微孔,胶粒体积有所减小;当丁酮/聚

合物的质量比为 0.58 时有微孔产生,但胶粒体积略有减小;当丁酮/聚合物的质量比大于等于 2.03 时, ΔV 大于 50%,因此实验中我们选择丁酮/聚合物的质量比为 2.90.

Table 1 Results of seeded emulsion polymerizations

Run	Seed (g)	AA (mol %)	MAA (mol %)	Conversion (wt %)	D_p (nm)		$N_p \times 10^{-15} (l^{-1})$	
					Theo.	Exp.	Theo.	Exp.
A ₀	S ₁ , 2.0	0.0	0.0	95.6	314	315	8.36	8.35
A ₁	S ₁ , 2.0	4.1	0.0	91.1	307	313	8.40	7.90
A ₂	S ₁ , 2.0	6.1	0.0	89.1	306	298	8.38	9.07
A ₃	S ₁ , 2.0	8.0	0.0	92.0	311	308	8.36	8.57
A ₄	S ₁ , 2.0	11.5	0.0	94.0	315	293	8.33	10.40
A ₅	S ₁ , 2.0	14.8	0.0	90.2	313	293	8.31	10.15
A ₆	S ₁ , 2.0	0.0	5.0	98.3	318	310	8.36	8.99
A ₇	S ₁ , 2.0	0.0	8.0	89.0	307	293	8.36	9.65
A ₈	S ₁ , 2.0	0.0	11.0	99.5	319	301	8.36	9.95
A ₉	S ₁ , 2.0	0.0	14.0	95.5	315	273	8.36	12.80
B ₀	S ₂ , 1.28	0.0	0.0	98.1	316	316	8.37	8.37
B ₁	S ₂ , 1.28	8.0	0.0	95.4	313	307	8.37	8.90
B ₂	S ₂ , 1.28	0.0	8.0	97.9	316	301	8.37	9.70

2.2.2 碱处理时初始 pH 值的影响 固定丁酮/聚合物的质量比为 2.90,改变 A₃ 碱处理初始 pH 值为 10.50、11.50、11.98、12.10、12.20、12.35,处理后都有微孔产生, ΔV 值分别为 5.6%、3.7%、55.3%、56.7%、53.1%和 25.6%. ΔV 值对 pH 值很敏感,只有 pH 值在 11.98~12.20 范围内, ΔV 才大于 50%,故碱处理初始 pH 值均固定为 12.20.

2.2.3 不饱和酸的影响 第二步聚合时不饱和酸的种类及用量对胶粒成孔有重要影响(见表 2).以 S₁ 为种子的 St-MMA-AA 三元共聚体系(A₁-A₄),含 AA 少的 A₁ 处理后没有微孔形成,胶粒体积基本没有变化;AA 用量增加后的 A₂、A₃ 和 A₄ 样品,处理后都产生微孔且体积增大,但在 AA 用量为 8.0%(A₃)附近 ΔV 有一最大值. St-MMA-MAA 三元共聚体系(A₆-A₉),MAA 含量较低的 A₆ 和 A₇ 处理后有微孔产生,A₆ 胶粒体积基本不变,A₇ 胶粒体积有所增大;对于 MAA 用量较高的 A₈ 和 A₉ 处理后没有观察到微孔并且胶粒体积明显缩小,原因有待进一步研究.以 S₂ 为种子,AA 或 MAA 为 8.0%时所得乳胶粒(B₁、B₂)处理后均产生少量微孔,但胶粒体积基本没有变化.不管种子乳胶粒是否含有羧基,只要第二步聚合时不加不饱和酸,所得乳胶粒碱/酸处理前后粒径均不发生变化(表 2 中 A₀、B₀).A₃、A₇ 和 B₁ 的 TEM 照片分别见图 2、图 3 和图 4,可见用不含酸的乳液作种子、第二步聚合时加入 8.0%的 AA,所得乳液经碱/酸处理后可得理想的多孔结构乳胶粒.

2.3 胶粒成孔机理的探讨

上述结果表明,第二步聚合时不饱和酸的加入是胶粒成孔的必要条件,而胶粒中含羧基分子链段的运动是胶粒成孔的关键.丁酮的加入,减弱了乳胶粒中分子链间的相互作用力,增加了分子链段的运动性,使得碱处理时氢氧根离子易于进入胶粒内部和羧基反应生

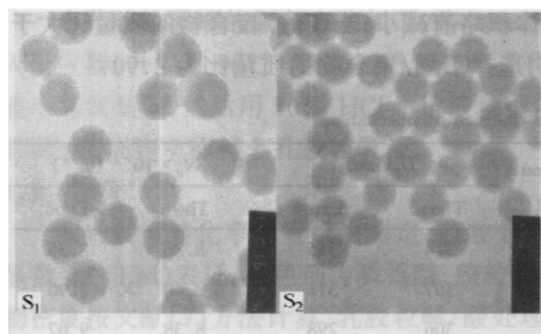


Fig. 1 TEM photographs of seed latex particles
Magnifications: 140000; S₁ P(St-MMA),
S₂ P(St-MMA-AA)

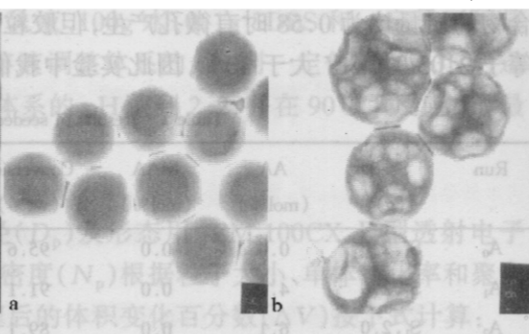


Fig. 2 TEM photographs of seeded latex A₃ before (a)
and after (b) alkali/acid treatments
Magnification: (a) 48000; (b) 58000

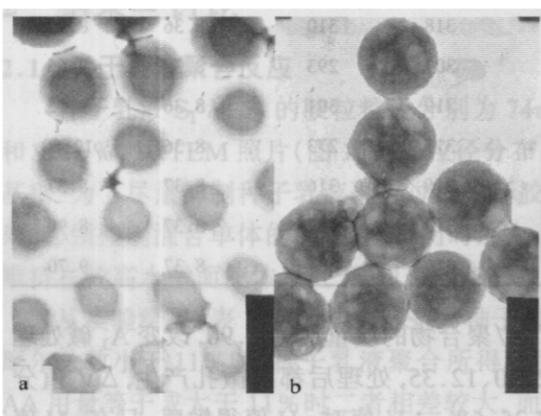


Fig. 3 TEM photographs of seeded latex A₇ before (a)
and after (b) alkali/acid treatments
Magnification: 58000

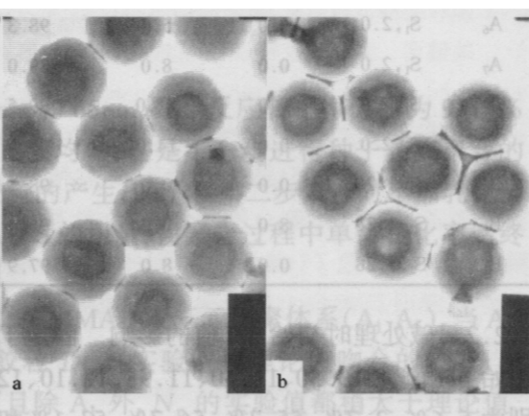


Fig. 4 TEM photographs of seeded latex B₁ before (a)
and after (b) alkali/acid treatments
Magnification: 58000

Table 2 Volume change and hollow observation in seeded latex particles after alkali/acid treatments

Run	AA(mol%)	MAA(mol%)	D_p (nm)	D_t (nm)*	ΔV (%)	Hollow observed
A ₀	0.0	0.0	315	315	0.0	No
A ₁	4.1	0.0	313	309	-3.8	No
A ₂	6.1	0.0	298	328	33.3	Yes
A ₃	8.0	0.0	308	355	53.1	Yes
A ₄	11.5	0.0	293	301	8.4	Yes
A ₆	0.0	5.0	310	306	-3.8	Yes
A ₇	0.0	8.0	293	305	12.6	Yes
A ₈	0.0	11.0	310	276	-22.9	No
A ₉	0.0	14.0	273	245	-27.7	No
B ₀	0.0	0.0	316	315	-1.0	No
B ₁	8.0	0.0	307	300	-6.7	Yes
B ₂	0.0	8.0	301	296	-4.9	Yes

* Particle diameter after alkali/acid treatments

成羧酸根离子,由于羧酸根离子的亲水性远大于羧基,所以富含羧酸根的链段(或分子)会拉着整个分子链向胶粒表面迁移,部分富含羧酸根分子也会脱离乳胶粒而溶入水相,结果使胶粒的体积增大;并在其内部形成了多孔;酸处理时,胶粒表面上所含羧酸根离子重新成为羧基,如果这些羧基的密度足够大,在胶粒表面就可以形成靠氢键而结合的壳层,阻止了链段向胶粒内部的收缩,从而在 TEM 下观察到多孔结构。

不同种类不饱和酸生成的乳胶粒中羧基的分布形式不同,其成孔的难以程度亦不同。前人曾就 St-AA 及 St-MAA 的乳液共聚合进行了研究^[10],发现前者胶粒表面单位面积上羧基的数目随共聚物中 AA 含量的增加而增加,当共聚物中 AA 摩尔含量大于 4% 时,单位面积上羧基的数目达到一恒定值(约为 4.2×10^{12} 个/cm²),共聚物中羧基主要集中分布在胶粒的表层;对于 St-MAA 体系,虽然胶粒表面单位面积上羧基的数目也随共聚物中 MAA 含量的增加而增加,但羧基在整个乳胶粒中的分布是均匀的。相对于用 MAA 的乳胶粒,对于用 AA 的体系,由于羧基主要集中在乳胶粒的表层,在碱处理过程中易于形成富含羧酸根的分子链段,使得这些链段和分子移向胶粒表面的驱动力增大,所以在本实验条件下,第二步聚合时用 AA 的乳胶粒比用 MAA 的乳胶粒更易形成多孔结构。

REFERENCES

- 1 Kowalski A, Vogel M, Blankenship J. Eur Pat, 22, 633. 1981-01-21
- 2 Vanderhoff J W. Polym Mater Sci, 1991, 64:345~35
- 3 Vanderhoff J W, Park J M, El-Aasser E S. In: Daniels E S eds. Polymer Latex: Preparation, Characterization and Properties. Washington DC: ACS Publisher, 1992. 273~281
- 4 Okubo M. In: Division of Polymer Chemistry ed. International Conference on Synthesis and Properties of Polymer Emulsion. Japan: Kob, 1993. 118~124
- 5 Okubo M, Ichikawa K, Fujimura M. Colloid & Polymer Science, 1994, 272(8):933~937
- 6 Kan Chengyou(阎成友), Yuan Qing(袁青), Kong Xiangzheng(孔祥正). Polymeric Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 1997, 13(1):117~119
- 7 Xiangzheng Kong, Chengyou Kan, Huihui Li. Polymers for Advanced Technologies, 1997, 8:627~630
- 8 Fitch R M. In: Bassett D R eds. Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization. ACS Symp Ser 165. Washington DC: 1981. 1~16
- 9 Ugelstad J, Hansen F K. Rub Chem Techn, 1976, 49(3):536~542
- 10 Okudahei I., Translated by Huang Zhiqi(黄志启译). Synthetic Resin Latex(合成树脂乳液). Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 1989. 38~42

PREPARATION OF MULTIHOLLOW PARTICLES BY SEEDED EMULSION COPOLYMERIZATION

KAN Chengyou, LI Huihui, SUN Jin, YUAN Qing, KONG Xiangzheng

(*Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100*)

Abstract Seed latex S_1 consisting of styrene(St) and methyl methacrylate(MMA), and S_2 consisting of St, MMA and AA(acrylic acid), were first prepared by batch process, then a series of St-MMA-AA or MAA(methyl methacrylate) terpolymer latexes containing different amount of unsaturated acid monomers were synthesized by continuous seeded emulsion copolymerization in the absence of emulsifiers, and the composite latexes were then treated by alkali and acid subsequently at 90℃ for 3h. Particle size and morphologies were characterized by TEM using phosphotungstic acid as staining agent. The influence of swelling agent MEK(methyl methacrylate) and the initial pH value in the alkali treatment on the formation of multihollow were investigated. Experiments showed that multihollow particles, accompanied by the largest volume expansion, were observed after treatments for $S_1/P(\text{St-MMA-AA})$ using 8.0% mole of AA in the second step monomers. At the present conditions, AA is more suitable than MAA to prepare the desired multihollow latexes particles, and seed latex S_1 is more effective than S_2 on the forming multihollow structure in latex particles.

Key words Multihollow polymer particle, Seeded emulsion copolymerization, Particle morphology, Styrene, Unsaturated acid