

知识介绍

核壳聚合与核壳结构聚合物乳液

张心亚 瞿金清 蓝仁华 涂伟萍 陈焕钦

(华南理工大学化工研究所, 广州 510640)

摘要: 对核/壳乳液聚合机理、方法、工艺以及核/壳结构聚合物乳液的制备和性能进行了综述, 重点讨论了各种因素对核/壳结构聚合物乳胶粒子形态的影响, 并回顾了核/壳乳液聚合最新的研究动态。

关键词: 核/壳乳液聚合; 核/壳结构乳液; 粒子形态

中图分类号: TQ316.334

文献标识码: A

Core-shell polymerization and core-shell structure polymeric emulsion

ZHANG Xin-ya, QU Jin-qing, LAN Ren-hua, TU Wei-ping, CHEN Huan-qin

(Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Reaction mechanisms, methods, techniques of core-shell emulsion polymerization, preparation and performances of core-shell structure polymeric emulsion are reviewed. Effects of various factors on particle configuration of core-shell structure polymeric emulsion are discussed. Latest research trends of core-shell polymerization are also reviewed.

Key words: core-shell polymerization; core-shell structure emulsion; particle configuration

核/壳结构聚合物乳液的合成是近些年在种子乳液聚合基础之上发展起来的新技术^[1]。核-壳乳液聚合提出了“粒子设计”的新概念, 即在不改变乳液单体组成的前提下改变乳液粒子结构, 从而提高乳液性能。采用常规乳液聚合得到的乳胶粒子是均相的, 核-壳乳液聚合得到的乳胶粒子是非均相的(采用特殊工艺可以设计乳胶粒子的核结构和壳结构的组成)。用核-壳乳液聚合和常规乳液聚合得到的乳液的最大差异在于: 核-壳乳液聚合得到的乳液抗回黏性好, 成膜温度低, 成膜性、稳定性以及力学性能更好, 因此核壳乳液技术极有实用价值, 在许多乳液产品中已经获得了广泛的应用^[2]。

1 核/壳乳液聚合

1.1 核/壳乳液聚合机理

在 20 世纪 70 年代, Williams 和 Grancio 根据 Smith-Ewart 关于乳液聚合反应阶段 II 的动力学理论, 由苯乙烯种子乳液聚合动力学、形态和溶胀数据, 最早提出了核壳模型^[3]。他们认为增长的胶乳粒子被单体非均匀溶胀, 是聚合物富集的壳构成的,

壳层是聚合的主要场所。近期美国 Behigh 大学乳液聚合研究所的 T. Matsumoto 教授等做了系统的研究^[4,5], 探讨了核壳乳液聚合的机理, 以及乳液粒子形态与各反应参数间的关系, 核壳之间的连接情况对粒子形态和乳液性质有很大的影响。

人们对各种单体匹配的种子乳液聚合进行了广泛研究, 如: 聚丙烯酸丁酯(I)/苯乙烯-丙烯腈(II) [PBA(I)/St-AN(II)], 聚丙烯酸乙酯(I)/苯乙烯(II) [PEA(I)/St(II)], 聚丙烯酸丁酯(I)/丙烯酸丁酯(II) [PBA(I)/BA(II)], 聚苯乙烯(PS)(I)/各种(甲基)丙烯酸酯(II)^[4], 证明对于间歇和半连续种子乳液聚合, 尽量使用低量的乳化剂, 也会产生明显的第二层胶乳粒子, 而 Snuparakek^[6] 和 Uglsted^[7], 对各种水溶性单体, 在极低量的乳化剂, 包括无乳化剂的情况下的种子乳液聚合进行了研究, 提出了水溶液中的齐聚物残基增长到某个临界尺寸时就从溶液中沉淀出来, 这些新的粒子吸引乳化剂, 吸收未反应的单体或捕获其他新生的颗粒, 它们自己也可被早期生成的种子颗粒吸收。

Vanderhoff 等人研究 PBA(I)/St-AN(II) 体系

时,发现存在两种类型的粒子:一种是小尺寸的新粒子,另一种是大尺寸的增长粒子^[4]。分析表明:新生成的小粒子是 St-AN 共聚物壳组成的,且核壳间存在 PSt-g-(St-AN)共聚物,因此他们认为聚合机理是:聚合反应是在被单体溶胀的增长粒子中进行;水相聚物和初级粒子在增长过程中凝聚。他们进一步研究了 PBA 核/PSt 壳体系,提出了一种接枝涂层的核壳乳液聚合机理,即苯乙烯主要是水相聚合成壳 PSt 粒子,主要的聚合机理是新成核粒子吸收与单体富集的 PBA 种子颗粒表面层的聚合之间的平衡^[5]。

自从核/壳理论提出后,引起了广泛的争论,到目前为止,还没有一个较为全面的理论,同样的证据常常引起争论或反对。第二阶段的聚合场所是争论的基本问题。

1.2 核/壳乳液聚合方法

核/壳乳液的制备,根据壳层单体的添加方法可以分为间歇、半连续和溶胀法,与之对应的胶乳粒子的核壳结构也有所不同,Min 等人研究了 PBA(I)/PSt(II)体系,结果表明,间歇法和溶胀法所得产物的接枝共聚物 P(BA-g-St)的含量比连续法要高,储存稳定性要好些,且壳层硬单体组分 PSt 的比例相对减少,软单体组分 PBA 的比例相对增加,但半连续法所得胶乳粒子尺寸比较均匀,分散性小^[8]。

Uglsted 介绍了一种制备单分散性胶乳的两步溶胀法,并将此法应用于交联的种子体系,可制备新型的核/壳粒子^[9]。Merkel 等人介绍了一种制备核/壳胶乳的普通方法就是将聚合物溶液直接乳化,制备稳定的人工胶乳,然后加入作为壳的单体进行聚合,与一般的种子乳液聚合进行了比较,发现二者的接枝反应机理不同^[10]。

工业上最普遍的是半连续种子乳液聚合。在过去 20 年里,多阶段胶乳粒子的非均相特征通过透射电镜^[5,11]、乳化剂的吸收行为或皂化滴定^[11]、表面官能团分析^[12]、粒子的溶胀、酸碱或电位滴定^[13]、薄层色谱、火焰离子检测技术^[4,5]、光散射、小角度中子散射^[14]以及荧光技术^[15]等得到了广泛研究。

2 核壳结构聚合物乳液

在乳液聚合中,粒子性能除取决于其组分外,还和其结构有密切的联系,通过用不同的单体组成和生成方法,已能在一定程度上控制粒子的结构。许多研究工作表明:活性基团如果在乳液粒子的表面或在表面附近,那么交联反应主要发生在乳液粒子表面或乳液粒子之间,活性基团所参与的反应容易

进行,反应温度降低,反应时间缩短。这类乳液微观交联密度是多相分散的,且从核到壳逐渐增加^[16]。

核壳结构乳液聚合物属于异种分子复合乳液,是由不同性质的两种或多种单体在一定条件下按阶段聚合(即种子聚合或多阶段聚合),使乳液颗粒内部的内侧和外侧分别富集不同种成分,通过核壳的不同组合,得到一系列不同形态的非均相粒子,从而赋予核/壳乳液不同的功能,得到具有一般无规共聚物、机械共混物难以得到的优异性能^[9,10,17]。

2.1 核/壳结构聚合物乳液的乳胶粒形态

控制胶粒的形态对许多实际应用是非常重要的,人们利用种子乳液聚合技术制备了各种不同的形态、特征的胶乳粒子,研究了均相和非均相的各种聚合物匹配体系的动力学和形态学,但一般较为系统的研究仅限于苯乙烯同丙烯酸、甲基丙烯酸及其酯的两阶段乳液聚合。Matsumoto 和 Okubo 等系统地研究了复合胶乳,这种胶粒的直径为 0.1 ~ 1.7 μm ,一般大多数配对的聚合物是不相溶的,并弄清了一些非均相结构的形成^[15,18]。另外发现,乳液聚合也会导致形成不规则的粒子形状,如山梅形、糖果形、含有空穴的粒子等,并对在种子聚合过程中与水相接触的胶乳粒子内部的聚合物混合过程进行了表征^[19]。还发现粒子的形态会随着陈化而改变,并制备了对温度敏感性的复合物胶乳膜^[20]。

Vanderhoff 等人对聚合工艺对粒子形态的影响方面做了系统的研究^[4,5],他们利用透射电子显微镜技术(TEM)研究了粒子的形态,认为核壳类的结构依赖于聚合方法,确定了影响粒子形态的参数有:pH 值、引发剂的浓度、固含量、搅拌速度、壳阶段乳化剂的滴加速度、单体的滴加速度、离子强度、种子尺寸等。而对于具有相同形态性质的复合胶乳粒子,其 PSt 微区又依赖于:pH 值、引发剂浓度、单体滴加速度、离子强度、搅拌速度、种子尺寸等。要彻底弄清粒子的形态,需要考虑许多因素。总之,聚合物形成的粒子大小取决于单体的亲水性和早期形成的聚合物共混性或相水溶性;每个聚合物组分的流动性;增长链与早期阶段生成的聚合物之间可能的接枝反应以及乳液的热历史等^[21]。

Cho 采用玻璃态配对体系聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/PSt,利用 TEM 和扫描电子显微技术(SEM),系统地研究了各反应参数下粒子形态随聚合过程的变化。认为离子型引发剂引入的残余官能团所显示的抛锚效应对粒子的形态有显著的影响。结果表明使用油溶性、疏水性引发剂和水溶性,但亲

水性较低的引发剂得到的是反相核/壳结构,而使用水溶性、亲水性引发剂,则粒子形态为从反相核/壳、半月形、夹心形变到规则的核/壳结构^[22]。

为了得到某种具体形态结构特征的乳液,在工艺操作上必须考虑各种因素的影响,刘国杰等就以下几个主要因素进行了讨论^[1]:壳层单体的加入方式影响、核与壳层聚合物亲水性的影响、引发剂种类及浓度的影响、乳胶粒中黏度的影响、溶剂的影响、碱/酸构段处理的影响。

根据大量的研究结果,得出了以下几条规律:

(1)如核层聚合物不溶于壳层单体,则可能形成正常乳胶粒,且核壳层间界限明显;如核层和壳层聚合物相容,则可能生成正常乳胶粒,但核壳层相互渗透,两者之间界限不明显;

(2)如壳层单体可溶胀核层聚合物,但两种聚合物不相容,则可能发生相分离,生成异形结构的乳胶粒;如核层聚合物交联,与壳层聚合物不相容,则壳层聚合物可能穿透核层聚合物生成富含壳层聚合物的外壳;

(3)如果壳层聚合物的亲水性大于核层聚合物,则可能形成正常核壳结构;反之,若壳层聚合物的亲水性小于核层聚合物,则可能生成非正常核壳结构乳胶粒。

2.2 核/壳型结构聚合物乳液的性能

多阶段乳液聚合提供了一种控制非均相胶乳粒子的各种形态的方法,由这些胶乳形成的膜,可以比各种组分的均聚物的简单机械共混物或无规则共聚物具有更好的物理性能。

人们对胶乳膜的性能进行了研究,试图弄清楚胶乳粒子的形态与性能之间的关系。应用于聚合物共混物的技术和方法,也被成功地用于表征复合高分子乳液所形成的膜。

(1)成膜性能 聚合物胶乳形成机械完整性的连续性膜的能力取决于粒子表面张力作用下的粘弹松弛性,以及粒子与粒子界面间分子的相互作用,这两个参数都与聚合物的玻璃化温度(T_g)有关,特别是粒子表面层的 T_g 有关。这样,胶乳的成膜能力可以提供一些关于粒子形态的信息,当胶膜形成时,只是粒子的壳层附近参与溶合。研究表明:复合乳液的最低成膜温度(MFT)与其中硬单体组分的含量之间不存在线性关系,在某一临界组成以下,其 MFT 低于相应共聚物的 MFT^[23]。

(2)玻璃化转变行为 差示量热扫描技术(DSC)是表征聚合物相溶性的重要手段。两种无规

聚合物共混,如果二者不相溶,则显示出两个组分各自的玻璃化转变温度 T_g ,对于复合胶乳粒子也是如此。据沈宁祥等人对 PMA/PEA 复合乳胶的研究结果:由于核/壳界面上两种具有一定的相溶性的均聚物链段扩散,相互贯穿,这种作用在一定程度上抑制了软组分 PEA 的链段运动,而使其微区的 T_g 变高,相应地使硬组分 PMMA 构成的微区的 T_g 下降^[24]。Vanderhoff 讨论了 PBA(I)/PMMA(II)体系乳胶膜的 T_g 与接枝率之间的关系,结果表明壳聚合物的 T_g 受到接枝的影响。增加 PMMA 在 PBA 上的接枝率,使壳聚合物的 T_g 下降,而橡胶的 T_g 受到两方面的影响:一方面增加交联剂使 T_g 升高,但同时降低了接枝率,从而降低 T_g ^[24,25]。

(3)力学性能 Yamazaki 研究了 PMMA/PEA 胶乳体系时发现,复合聚合物乳胶膜在 100% 伸长率下的拉伸强度比组成相同的无规共聚物乳胶膜大 4 倍,还发现核壳胶乳膜与相同组分的无规共聚物相比,具有较高的气阻模量,复合乳胶膜的力学性能与壳层聚合物的性能有关,也与粒子的形态有关^[25]。研究表明 PMMA/PEA 复合胶乳膜的强度高于相应的无规共聚物和共混物胶膜。这是由于 PMMA/PEA 复合胶乳粒子内部,PMMA 与 PEA 之间存在一种相互结合力,于是构成一种由 PMMA(硬相、分散相)—PMMA/PEA 相互结合部(过渡相)—PEA(软相、连续相)组成的复合体系,这一过渡相的存在加强了核与壳层之间的联系,并改善了两者界面结合状况^[26]。当该体系承受外界载荷作用时,这一过渡相将会引起一种分散应力和传递应力的作用。

(4)热处理性能 Matsumoto 等研究了 PEB/PS_t 复合胶乳膜的热处理性能,发现复合胶膜在热处理前像 PEA 乳胶膜,又软又弱,经热处理后,变成刚性和脆性,膜拉伸强度增加^[26]。Ocounor 认为膜的性能依赖于粒子的凝聚现象,对于质量比为 50:50 的 PBA/PS_t 复合胶乳膜,其粒子形态由相分离的 PS_t 微粒子分散在连续相 PBA 中,这些膜的力学行为属于软的热塑性弹性体,经过高于 T_g 以上温度热处理,其膜量、断裂强度和断裂能量明显增加,这是由于高于 PS_t 的 T_g 时,PS_t 分子链可以有效地移动,于是 PS_t 和 PBA 相互作用,进行重排,即通过自行扩散达到平衡状态,此时,PBA/PS_t 相的界面张力达到最小,PS_t 能以半连续的方式分散于 PBA 相中,从热力学的角度降低了 PBA 的凝聚作用^[24]。

3 国外有关核壳聚合物乳液的最新研究

国外对这一领域的研究日见活跃,每年都有许

多文献报道,其研究工作表现出如下特点:

(1)从聚合体系来看,基本上是丙烯酸酯同甲基丙烯酸酯或苯乙烯单体进行的复合乳液聚合,并且以软核硬壳的二层结构为主,而其他烯酸类单体的硬核软壳、硬核硬壳、软核软壳聚合以及多层核壳结构的复合体系的研究报道极少;

(2)从聚合工艺来看,大多数采用半连续加料法,而有关间歇法、连续法和平衡溶胀法的研究甚少;

(3)从考察内容来看,一般都是研究几种复合体系在某种聚合方法下或某种聚合体系在几种聚合方法下进行乳液聚合形成乳胶粒的结构形态,从核壳结构或均相结构粒子的角度对观察到的某些现象进行解释,而较少报道有关这种结构的乳液物理性能和应用方面的性能。

4 结语

综上所述,在有关核/壳聚合物乳液的研究中,还有许多方面有待于进一步的探索,在基础理论研究方面:

- (1)完善核壳粒子的形成机理;
- (2)粒子形态变化与影响因素间的定量关系;
- (3)在核层或壳引入其他功能性单体;
- (4)不同核/壳粒子形态的聚合物乳液的性质。

在应用上,除在冲击改性剂、阻透材料、涂料、阻尼材料等方面继续发挥其作用外,有望在核或壳中加入其他物质,制备具有特殊功能的复合材料。

参考文献

- [1] 刘国杰,耿耀宗.涂料应用科学与工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1994
- [2] 黄鹤,程时远,李建宗.合成聚合物乳液的研究与开发[J].湖北化工,1997,1:13~16
- [3] Williams D J. Morphology of the monomer-polymer particle in styrene emulsion polymerization[J]. J Polym Sci(A-1), 1970(8):2617
- [4] Dimonie V, et al. Core-shell emulsion copolymerization of styrene and acrylonitrile on polystyrene seed particles[J]. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1984, 22:2197
- [5] Stutman D R, Klein A, El-Aasser M S, et al. Mechanism of core-shell emulsion polymerization[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1985, 24: 404
- [6] Snuparkek J. Emulsion polymerization by continuous addition of monomers[J]. Angew Makromol Chem, 1980, 88:61
- [7] Ansen F K, Ugelstad J. Particle nucleation in emulsion polymerization. II. Nucleation in systems with anionic emulsifier investigated by seeded and unseeded polymerization[J]. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1979, 17:3033
- [8] Min T I, Klein A, El-Aasser M S, et al. New aspects of score-shell emulsion polymerization polybutylacrylate and styrene pair systems[J]. Org Coat Appl Polym Sci Proc, 1981, 46:314~321
- [9] Ugelstad J, et al. Monodisperse polymer particles and their dispersions [J]. J Polym Sci, Polym Symo, 1985, 72:225
- [10] Markel M P, Dimonie V L, El-aasser M S, et al. Morphology and grafting reactions in core/shell latexes[J]. J Polym Sci(Part A), Polym Chem Ed, 1987, 25:1219~1233
- [11] 单军,孙禹,郁建飞,等.丙烯酸酯乳液的电镜研究方法探讨[J].化学与粘合,1989,3:141
- [12] Lee D I, Ishkawa T. The formation of "inverted" core-shell latexes[J]. J Polym Sci, Polym Chem Ed. 1983, 21:147
- [13] Muroi S, Hashimoto H, Hosoi K. Morphology of core-shell latex particles [J]. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1984, 22:1365
- [14] Markel M P, Dimonie V L, El-aasser M S, et al. Process parameters and their grafting reactions in core/shell latexes[J]. J Polym Sci(Part A), Polym Chem Ed, 1987, 25: 1755~1767
- [15] Okubo M, Namada Y, Matsumoto Y, et al. Behaviors of gel formation in molter polycaprolactam under vacuum [C]. 高分子论文集 [日], 1979, 36(6):355~363
- [16] 中村吉伸,大久保政芳,松本恒隆,等. Introduction of various functional groups by organic reaction on polymer emulsion surface[J]. 高分子论文集 [日], 1983, 40(5):291~297
- [17] Min T I, et al. Morphology and grafting in poly (butylacrylate) polystyrene core-shell emulsion polymerization[J]. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1983, 21(10):2845
- [18] Okubo M, Katsuta Y, Matsumoto T. Erratum to "synthesis of micron-sized monodispersed, core-shell composite polymer particles by seeded dispersion polymerization"[J]. J Poly Sci Poly Lett Ed, 1982, 20:45~51
- [19] Minagawa M, Iwamatsu T. Relation between the thermal behavior of polyacrylonitrile and polymerization factors[J]. J Polym Sci, Polym Lett Ed, 1980, 18:481
- [20] Okubo M, Katsuta Y, Matsumoto T. Studies on suspension and emulsion. IX. Composite polymer emulsion film with temperature-sensitive properties[J]. J Appl Polym Sci, 1983, 28:383
- [21] 谢金万.核壳乳液的性质、制备和应用[J].粘合剂,1990(2):44
- [22] Cho I, Lee K W. Morphology of latex particles formed by poly(methyl methacrylate)-seeded emulsion polymerization of styrene [J]. J Appl Polym Sci, 1985, 30:1903
- [23] Hughes I. J, Brown G L. Heterogeneous polymer systems. I. Tensional modulus studies[J]. J Appl Polym Sci, 1961, 17:580
- [24] 沈宁祥,陈国祥,姚康德,等.聚甲基丙烯酸酯/聚丙烯酸乙酯复合乳液聚合物的结构和性能[J].高分子材料科学与工程,1987(3):21
- [25] Yamazaki S. Preparation of two-layer structure composite polymer latex by two-stage heterogeneous polymerization of methyl methacrylate and ethyl acrylate in aqueous medium [C]. 高分子论文集 [日], 1976, 33: 663
- [26] Okubo M, Katsuta Y, Matsumoto T. Studies on suspension and emulsion. XXXV. Effect of epoxy groups at the methacrylate copolymer emulsion particles on its crosslinking reactivity[J]. J Appl Polym Sci, 1983, 28: 383