

## 科研与开发

# 中空型聚丙烯酸酯/聚苯乙烯 塑料颜料胶粒的合成

靳丽强<sup>1</sup> 刘宗林<sup>1</sup> 徐清华<sup>2</sup> 李彦春<sup>2</sup>

(1. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2. 山东轻工业学院轻化工系, 山东 济南 250100)

**摘要:**采用无皂种子乳液聚合制备了以聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸)为核, 聚苯乙烯为壳的复合乳液, 该乳液在温度为 95℃, pH 值约为 12.0 的条件下处理 3 h, 得到具有中空结构的塑料颜料胶粒。利用红外光谱对其化学结构进行了表征, 利用透射电镜、激光散射粒度仪研究了合成过程中胶粒的形态变化。

**关键词:**中空结构; 塑料颜料; 无皂种子乳液聚合

中图分类号: TQ628.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)09-0027-04

## Synthesis of polyacrylate/polystyrene plastic pigment latex particle with hollow structure

JIN Li-qiang<sup>1</sup>, LIU Zong-lin<sup>1</sup>, XU Qing-hua<sup>2</sup>, LI Yan-chun<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. Department of Light Chemical Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100, China)

**Abstract:** The plastic pigment latex particle with polyacrylate as core and with polystyrene as cell was synthesized by the soap-free emulsion polymerization. The particles can turn into hollow structure after treated in pH 12.0, at 95℃ for 3 h. The structural characterization and properties of the latex particles were studied in detail by IR analysis, and the changes of particles in preparation were also studied by TEM and QELS.

**Key words:** hollow structure; plastic pigment; soap-free emulsion polymerization

自从 Okubo<sup>[1]</sup>等人通过种子乳液聚合技术和酸碱分步处理制得具有中空结构的聚合物乳胶粒以来, 中空型聚合物粒子的合成和应用研究引起了广泛重视。以聚(丙烯酸酯/苯乙烯)为代表的具有中空结构的热塑性球状聚合物粒子作为塑料颜料, 具有密度低、白度高、遮盖力强等优点, 近年来在轻定量涂布纸的生产中得到广泛应用。将塑料颜料和其他颜料相混合配制的涂料可以用来改善纸张的不透明度和整饰性, 或在较低的涂布量下获得相等的涂布目标。目前国内有关塑料颜料的研究多集中于应用方面<sup>[2-3]</sup>, 其合成方面的研究鲜有报道。笔者率先采用无皂种子乳液聚合技术制备了聚(甲基丙烯酸酯-甲基丙烯酸)/苯乙烯, 即 P(MMA-MAA)/PSt

复合乳液胶粒, 该乳液粒子经碱处理得到了具有中空结构的塑料颜料粒子, 并利用红外光谱对其化学结构进行了表征, 利用透射电镜、激光散射粒度仪研究了合成过程中胶粒的形态变化。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA), 分析纯, 经减压蒸馏后使用; 甲基丙烯酸(MAA), 分析纯, 经活性炭吸附处理后使用<sup>[4]</sup>; 过硫酸钾(KPS)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 分析纯; 蒸馏水在使用前通氮气煮沸 15 min, 以除去溶解的氧气。

收稿日期: 2003-06-11

作者简介: 靳丽强(1971-), 男, 博士生, 讲师; 刘宗林(1941-), 男, 教授, 博导, 主要从事高分子合成化学、功能高分子材料的研究工作, 通信联系人, 0531-8366322, liuz@sdu.edu.cn。

## 1.2 合成方法

### 1.2.1 种子乳液的合成

向装有搅拌器、回流冷凝器、温度计和 N<sub>2</sub> 导气管的 250 mL 四颈瓶中加入一定量的水、聚乙烯吡咯烷酮、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸(用量见表 1), 搅拌均匀, 室温下抽真空及通氮气各 3 次, 升温到 70℃, 注入计量 KPS 水溶液, 反应 6 h。得到乳白色聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸), 即 P(MMA-MAA)乳液, 单体转化率为 98.5%。

表 1 乳液聚合配比

原料	P(MMA-MAA) 种子乳液配比/g	P(MMA-MAA)/PSt 复合乳液配比/g
甲基丙烯酸甲酯	18	—
甲基丙烯酸	1.5	—
过硫酸钾	0.2	0.6
聚乙烯吡咯烷酮	0.3	—
苯乙烯	—	30
水	80	50
种子乳液	—	50

### 1.2.2 种子乳液聚合

将上述得到的 P(MMA-MAA)乳液加入四口瓶中, 加入苯乙烯及助剂(见表 1), 使体系在 30℃ 下搅拌溶胀 24 h, 然后再升温到 80℃, 分批加入计量 KPS 引发聚合 5 h, 得到 P(MMA-MAA)/PSt 复合乳液, 单体转化率为 98.4%。将该乳液冷却, 用质量分数为 10% 的 KOH 调节 pH 值为 12, 升温至 95℃ 处理一定

时间, 然后冷却到室温得到中空型塑料颜料胶粒。

### 1.3 产物的分析检测

利用重量法测定未反应单体的含量<sup>[5]</sup>。表面羧基含量用电导滴定法测定<sup>[6]</sup>。

所得到产物经盐析、过滤、洗涤后晾干, 采用 KBr 压片法在 HITACHI 275-50IR 红外分光光度计上进行红外分析。

胶粒形态在 JEM-100CX II 型透射电子显微镜(TEM)上测定; 胶粒粒径及分散度在 Malvern Autosizer II c 型粒度测定仪(英国)上测定。

## 2 结果和讨论

### 2.1 P(MMA-MAA)种子乳液的合成

实验中首先选用甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸作为共聚单体, 经无皂乳液聚合制备了 P(MMA-MAA)种子乳液。在聚合体系中引入一定量的甲基丙烯酸不仅可以增加乳液稳定性, 而且得到的齐聚物具有相当的表面活性, 有利于对苯乙烯单体实现增溶。同时, 在种子乳液粒子中引入适量羧基, 有助于产品最终形成中空结构。由于甲基丙烯酸本身具有一定的疏水性, 倾向于与甲基丙烯酸甲酯发生共聚反应。图 1 中乳胶粒的电导滴定曲线表明, 3.29% 的甲基丙烯酸生成均聚物, 10.97% 的甲基丙烯酸存在于乳胶粒表面。可见甲基丙烯酸均聚物生成的量很少, 绝大部分的甲基丙烯酸生成了共聚物, 存在于乳胶粒内部和表面。从种子乳液透射电镜(TEM)照片(见图 2)看出, 种子乳胶粒粒径大小比较均匀, 平均粒径约为 0.22 μm 左右。

(上接第 26 页)

- [15] Komeda H, Kobayashi M, Shimizu S. [J]. Proc National Acad Sci, USA, 1997, 94(1): 36-41.
- [16] Degen O, Kobayashi M, Shimizu S, et al. [J]. ARCH Microbiol, 1999, 171(3): 139-145.
- [17] Miyana A, Fushinobu S, Ito K, et al. [J]. Biochem Bioph Res Co, 2001, 288(5): 1169-1174.
- [18] Mascharak P K. [J]. Coordin Chem Rev, 2002, 225(1-2): 201-214.
- [19] Endo I, Nojiri M, Tsujimura M, et al. [J]. J Inorg Biochem, 2001, 83(4): 247-253.
- [20] Nojiri M, Nakayama H, Odaka M, et al. [J]. FEBS Letters, 2000, 465(2-3): 173-177.
- [21] Ikehata O, Nishiyama M, Horinouchi S, et al. [J]. Eur J Biochem, 1989, 181(3): 563-570.
- [22] Hashimoto Y, Nishiyama M, Yu F, et al. [J]. J Genl Microbiol, 1992, 138: 1003-1010.
- [23] Duran R. [J]. J Basic Microbiol, 1998, 38(2): 101-106.
- [24] Bigey F, Chebrou H, Fourmand D, et al. [J]. J Appl Microbiol, 1999, 86(5): 752-760.
- [25] Wu S, Fallon R D, Payne M S. [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1999, 52(2): 186-190.
- [26] Kobayashi M, Yanaka N, Nagasawa T, et al. [J]. Biochem, 1992, 31: 9000-9007.
- [27] Kobayashi M, Goda M, Shimizu S. [J]. FEBS Letters, 1998, 439: 325-328.
- [28] Watanabe A, Yano K, Ikebukuro K, et al. [J]. Biochim et Biophys Acta, 1998, 1382: 1-4.
- [29] Piersma S R, Nojiri M, Tsujimura M, et al. [J]. J Inorg Biochem, 2000, 80(3-4): 283-288.
- [30] Cheong T K, Oriol P J. [J]. Enzyme and Microbial Technol, 2000, 26(2-4): 152-158.
- [31] Cedrone F, Ménez A, Quéméneur E. [J]. Current Opinion in Struc Biol, 2000, 10: 405-410. ■

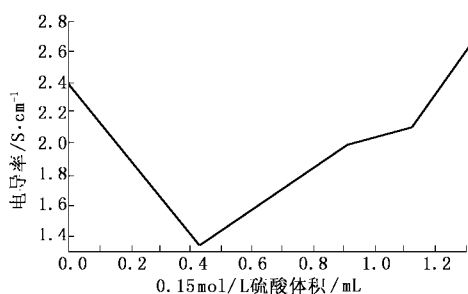


图1 种子乳胶粒的电导滴定曲线

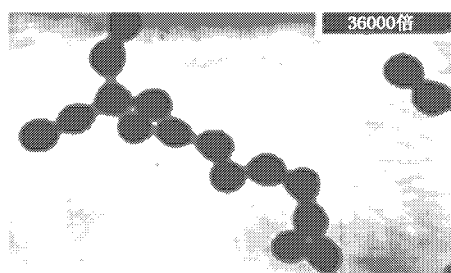


图2 种子乳胶粒的TEM照片

种子乳液粒子的红外光谱结果如下(见图3):  $3432\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为COOH的伸缩振动, $2995$ 、 $2990\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_3$ 的对称和反对称伸缩振动, $1730\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收; $1455$ 、 $1388\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_3$ 弯曲振动; $1250$ 、 $1276\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动。

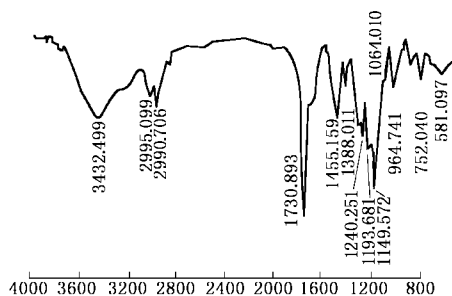


图3 P(MMA-MAA)种子乳胶粒的IR图

## 2.2 P(MMA-MAA)/PS<sub>t</sub>复合乳液

将苯乙烯单体在种子乳胶粒中溶胀24 h后,用过硫酸钾引发聚合反应,得到复合胶乳。复合乳液的红外谱图(IR)见图4。波数在 $3050\text{ cm}^{-1}$ 出现苯环 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰; $1026$ 、 $755$ 、 $700\text{ cm}^{-1}$ 为苯环 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动, $1600\text{ cm}^{-1}$ 为苯环中双键的特征吸收。

聚合物胶粒的形态既与热力学因素有关,也与动力学因素有关。从热力学的因素来看,PMMA与水的界面张力为 $2.24 \times 10^{-2}\text{ N/m}$ ,聚苯乙烯与水的

界面张力为 $2.42 \times 10^{-2}\text{ N/m}$ <sup>[7]</sup>,似乎应生成以聚苯乙烯为核,聚丙烯酸酯为壳的乳液,但从产物的透射电镜图片图5来看,显然生成了以聚丙烯酸酯为核、聚苯乙烯为壳的核壳乳液。由于聚苯乙烯中苯环的电子云密度高,在电镜照片中显深色,聚丙烯酸酯电子云密度低,则显浅色。这说明在该聚合体系中聚合物胶粒的形态主要由动力学因素控制。聚合时引发剂过硫酸钾分解产生 $\text{SO}_4 \cdot$ 自由基,由于 $\text{SO}_4 \cdot$ 本身具有亲水性,易在种子乳胶粒表面富集,溶胀在乳胶粒中的苯乙烯单体以及水相中的苯乙烯单体,不断扩散到乳胶粒的表面发生聚合反应,最终形成聚丙烯酸酯/聚苯乙烯核壳结构。另外,从透射电镜的照片中也发现有少量的没有核壳结构的聚苯乙烯微球,说明聚合时均相成核难以避免。

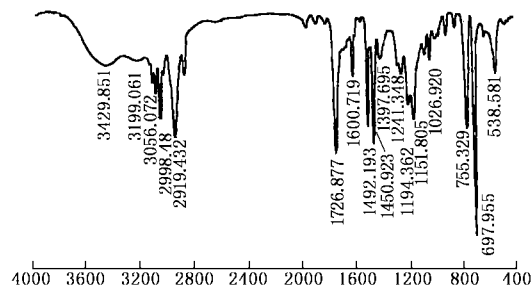
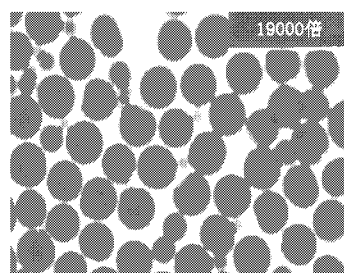
图4 P(MMA-MAA)/PS<sub>t</sub>复合乳胶粒的IR图

图5 复合乳胶粒的TEM照片

## 2.3 碱处理过程中乳胶粒的变化

碱处理是制备具有中空结构聚合物胶粒的常用方法。其中碱处理的温度、时间等都对成孔有影响。根据Okubo<sup>[8]</sup>研究的结果,碱处理温度应满足 $T \geq T_g - 30^\circ\text{C}$  ( $T_g$ 为共聚物的玻璃化温度),适宜的pH值为12左右。根据Gordon-Taylor公式<sup>[9]</sup>可计算出核粒子的玻璃化温度为 $109^\circ\text{C}$ ,为此选择 $95^\circ\text{C}$ 作为碱处理的温度,碱处理初始pH值为12,重点研究了碱处理时间对成孔的影响。

当碱处理温度为 $95^\circ\text{C}$ ,处理3 h后pH值从开始的12.1变为8.9,说明包埋在复合乳胶粒内部大量

的羧基,在室温中和时并没有和 KOH 反应,而是随着反应的进行,在较高温度条件下逐渐被中和。从表 2 数据看出在碱处理过程中,乳胶粒体积不断变大,粒径分布变宽,这是由于随着—COOH 不断离解成亲水性更强的—COO<sup>-</sup>,开始出现相分离,水分子不断渗入乳胶粒内部所致。

表 2 碱处理前后乳胶粒粒径的变化

样 品	平均粒径/ $\mu\text{m}$	粒径分布指数	粒径变化/ $\mu\text{m}$
P(MMA-MAA)种子乳液	0.225	0.343	—
P(MMA-MAA)/PSI 复合乳液	0.476	0.387	0.251 <sup>①</sup>
碱处理开始时乳液	0.501	0.378	0.025 <sup>②</sup>
碱处理 1 h 后乳液	0.578	0.505	0.102 <sup>②</sup>
碱处理 2 h 后乳液	0.631	0.509	0.155 <sup>②</sup>
碱处理 3 h 后乳液	0.645	0.517	0.169 <sup>②</sup>
碱处理 4 h 后乳液	0.596	0.528	0.120 <sup>②</sup>

注:①复合乳液与种子乳液平均粒径之差;②碱处理前后复合乳液的粒径变化值,碱处理温度为 95℃。

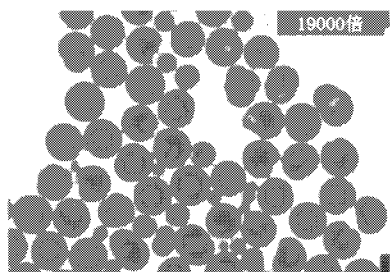


图 6 碱处理 3 h 后复合乳胶粒的 TEM 照片

当碱处理的时间为 3 h 时,乳胶粒体积增加到最大。这些富含水分子的高分子微球在使用过程中随着水分子的失去会逐渐转变成中空结构。从图 6 透射电镜照片也可看出,核层体积增大,并出现中空结构。继续增加处理时间,乳胶粒的平均体积反而降低,这可能是由于随着链段运动加剧,较多的核粒子从乳胶粒中逸出所致,这种逸出现象也造成在碱处理过程中,乳胶粒的粒径分布变宽。所以最终确定碱处理的时间为 3 h。

### 3 结语

采用无皂种子乳液聚合可制备 P(MMA-MAA)/PSI 复合乳胶粒,该乳液经碱处理可得到具有中空结构的塑料胶粒。在碱处理过程中温度为 95℃,初始 pH 值为 12,最佳处理时间为 3 h。将该塑料颜料胶粒与瓷土相配合制成涂料进行纸张涂布实验,结果表明涂布后纸张的不透明度、白度、弹性、挺度以及纸张印刷光泽度均有明显提高。

### 参考文献

- [1] Okubo M, Nakamura M. [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 1947 - 1951.
- [2] 肖世平. [J]. 造纸化学品, 1997, 9(4): 33 - 35.
- [3] 杨伟茹, 吴伟国. [J]. 上海造纸, 1994, 25(4): 156 - 159.
- [4] 大森英三. 功能性丙烯酸树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [5] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [6] 复旦大学化学系高分子科学系. 高分子实验技术(修订版)[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1996.
- [7] Lee C F. [J]. Colloid & Polymer Science, 2002, 280: 116 - 123.
- [8] Okubo M, et al. [J]. Colloid & Polymer Science, 1987, 265: 246.
- [9] 马德柱, 何平竿, 徐种德, 等. 高聚物的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 2000. ■

## 中国学术期刊综合引证年度报告

根据《中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED2002)》对 5 186 种统计刊源 100 余万篇论文引用参考文献进行的统计,并经综合评价分析,《现代化工》2001 年度各项文献计量指标如下:

总被引频次	影响因子	即年指标	2001 载文量	被引半衰期
722	0.7481	0.0762	223	4.5283

——《现代化工》编辑部