

辐射引发丙烯酸酯互穿聚合网络(IPN)的研究

吴明红¹ 包伯荣 陈捷 徐引娟

(上海大学化学与化工学院 上海 201800)

摘要 用顺序 IPN 方法合成了核-壳结构的 P(BA-MMA)/P(EA-AA-NMA) 复合乳胶, 研究了聚合引发方式, 组成单体配比及 NMA 功能性基团对乳胶粒子的结构和性能的影响。结果表明: 辐射引发乳液聚合可制得核-壳界面明显且相分离完全的复合乳胶, 所得复合乳胶的拉伸强度、伸长率、耐水压、稳定性、成膜性等都得到了很大的改善和提高。

关键词 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯, 互穿聚合网络, 核-壳结构

共聚物乳胶的结构形态对乳胶的稳定性、粘合性、流动性、成膜性等均有很大影响^[1,2]。为了制得稳定性和成膜性更佳的乳胶涂层, 近年来, 有人提出了一种具有特殊结构的丙烯酸酯乳胶, 即核-壳结构层状复合乳胶^[3~5]。这是一种顺序互穿聚合网络, 壳由亲水性聚合物构成, 核由疏水性聚合物构成, 使较难分散的疏水性聚合物位于芯层, 亲水性聚合物位于壳层, 有利于复合乳胶的分散稳定性, 成膜后深层膜呈疏水性, 从而可提高膜的耐水性。但是这种核-壳结构的复合乳胶在合成上及结构表征上均很困难, 尤其是在核、壳单体均为丙烯酸酯时, 形成的核-壳界面杂乱, 过渡层大, 这种核-壳结构的丙烯酸酯乳胶未能充分体现其优越性。至今为止, 具有明显核-壳界面的丙烯酸酯复合乳胶尚未见其它报道。

1 实验部分

1.1 实验原料

EA(丙烯酸乙酯), BA(丙烯酸丁酯), AA(丙烯酸), MMA(甲基丙烯酸甲酯), NMA(N-羟甲基丙烯酰胺)为市售化学纯, K₂S₂O₈(过硫酸钾), Tx-10(壬基酚基聚氧乙烯醚), R-12(十二烷基硫酸钠)为分析纯。

1.2 聚合反应

1.2.1 配方 按配方要求精确称取乳化剂、引发剂、单体备用。乳化剂 Tx-10 为 6.8 g/l, R-12 为 4.2 g/l, 单体配比 EA/BA/AA/MMA/H₂O=69/46/3/8/150, K₂S₂O₈ 为 0.9%。

1.2.2 核的合成 (1) 化学引发: 在四颈瓶中, 按配方要求, 依次加入乳化剂、H₂O、BA、MMA、K₂S₂O₈, 室温乳化 0.5h, 然后倾出大部分乳液至恒压漏斗中。将反应瓶加热至 60℃, 发生聚合反应, 并开始滴加乳化单体, 滴加 1.5h 完毕, 最后升温至 80℃ 恒温 2h。(2) 辐射引发: 在四颈瓶中,

上海市高教局发展基金资助课题

¹ 中国科学院上海原子核研究所 在读博士生

收稿日期: 初稿 1997-10-28, 修回 1998-03-09

按配方要求依次加入乳化剂、BA、MMA、H₂O,室温搅拌乳化0.5 h,抽空冲氮10 min,置于40℃恒温搅拌水浴中,γ辐照,剂量率为3 Gy/s,辐照剂量为30 kGy。

1.2.3 壳的合成 称取一定量的壳层单体于滴液漏斗中,在一定温度和时间内,滴加混和单体(辐射引发的聚合物为芯层时,不加引发剂,化学引发的聚合物为芯层时,需加引发剂)同时逐步加入NMA,然后升温,恒温2 h,即得IPN复合乳胶。

2 结果与讨论

2.1 乳胶粒子结构的研究

2.1.1 聚合方法对乳胶粒子结构的影响 聚合方法不同,所得乳胶粒子结构有很大区别,如图1~3所示(图中放大倍数为 2×10^5)。



Fig. 1 The particle transverse micrograph of homogeneous P(BA-MMA-EA-AA-NMA) latex (sample 1) $\times 2 \times 10^5$

Fig. 2 The particle transverse micrograph of chemical-initiated PBA/P(EA-AA-NMA) latex (sample 2) $\times 2 \times 10^5$

Fig. 3 The particle transverse micrograph of radiation-initiated PBA/P(EA-AA-NMA) latex (sample 3) $\times 2 \times 10^5$

图1是连续滴加法所得的P(BA-MMA-EA-AA-NMA)乳液,这时乳液呈无规的共聚乳液。因为连续滴加法成核在水相中进行,由于共聚单体的主要是BA和EA,而它们的反应活性及亲水性相差不大,混合单体在粒子表面发生反应,整个聚合过程中均有新粒子形成,粒子的增长主要靠小粒子与齐聚物以及与大粒子合并,因此最终形成无规的共聚乳液。图2和图3中,采用顺序IPN方法使乳胶粒子产生相分离,形成以BA富集的核,以(EA-AA-NMA)富集的壳层的两相结构。图2是化学引发顺序IPN方法制得的复合乳胶,这时复合乳胶形成很多芯层,核-壳界面杂乱。这是因为在化学引发乳液聚合中,核层单体的转化率最多只能达80%左右,且当壳层单体加入时,反应温度又高(80℃),壳层单体较容易渗入,所以形成的乳胶核-壳结构界面混乱。而在辐射引发乳液聚合时,反应可在较低温度(40℃)进行,且壳层单体加入时芯层单体的转化率高达95%,壳层单体便能均匀地扩散到PBA周围,形成壳层聚合物,因而得到的丙烯酸酯复合乳胶的核-壳界面较清楚。可见辐射引发乳液聚合对乳胶核-壳结构的形成有其独到之处。

2.1.2 组成单体对核-壳复合乳胶结构的影响 用DSC测定图2,3中所示乳胶的玻璃化转变温度T_g(如图4),曲线中只有一个转折点(-30℃),可见此时复合乳胶的相分离仍不完全。

在合成单体中加入少量的MMA组分,用DSC测定连续滴加法制得的均相P(BA-MMA-EA-AA-NMA),所得的曲线只有一个T_g,用顺序IPN方法得到如图5,6所示的复合乳胶,用DSC测定图5,6所示乳液的T_g(如图7),曲线中出现两个T_g(-25℃和-8℃),说明已得到相分离完全的P(BA-MMA)/P(EA-AA-NMA)复合乳胶。这是因为组成核-壳单体的软硬程度相差越大,越有利于核-壳结构的形成^[3,4],因此在芯层单体中加入MMA,由于MMA的T_g与壳层的主要单体EA的

T_g 相差较大,使得核壳组分的软硬差提高。

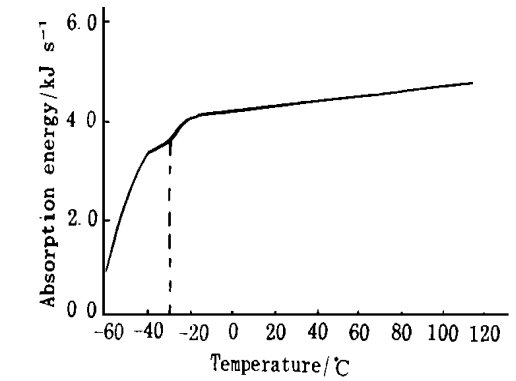


Fig. 4 T_g of PBA/P(EA-AA-NMA) copolymer latex

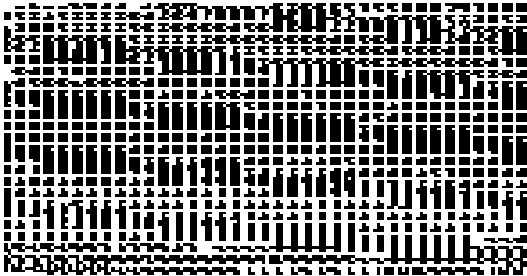


Fig. 5 The particle transverse micrograph of chemical-initiated P(BA-MMA)/P(EA-AA-NMA) latex (sample 4) $\times 2 \times 10^5$

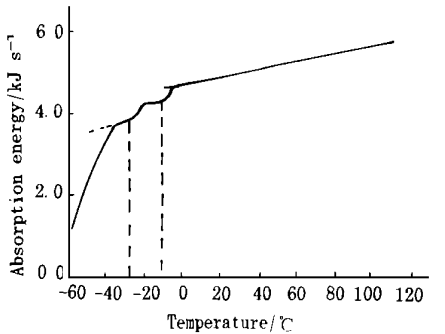


Fig. 6 The particle transverse micrograph of radiation-initiated P(BA-MMA)/P(EA-AA-NMA) latex (sample 5) $\times 2 \times 10^5$

Fig. 7 T_g of P(BA-MMA)/P(EA-AA-NMA) copolymer latex

2.2 复合乳胶的性能

2.2.1 NMA 对复合乳胶性能的影响 在壳层单体中加入 NMA 后对复合乳胶的性能有很大的影响,如表 1 所示。(1) P(BA-MMA)/P(EA-AA-NMA)复合乳液中残存的未反应单体含量低于 1.0%,说明聚合反应比较完全;(2) 随 NMA 用量的增大,复合乳胶的含固量逐渐增加,乳液外观由乳白半透明变为白色;(3) 当 NMA 含量超过 7.19%后,反应体系聚合过程中凝聚成块,得不到稳定的复合乳液;(4) P(BA-MMA)/P(EA-AA-NMA)复合乳胶的表面张力随 NMA 用量的增加而逐渐增大;(5) NMA 用量为零时,所得复合乳胶的稳定性最差,这说明加入适量的 NMA 对复合乳液的稳定性起着重要的作用。

用顺序 IPN 法制核-壳型复合乳胶,在异相粒子的形成阶段,通常认为不应加乳化剂以避免新的乳胶粒子的形成,而用 IPN 法制备含 NMA 功能性单元的 P(BA-MMA)/P(EA-AA-NMA)复合乳液时,在异相粒子形成阶段,如不加乳化剂则不能得到稳定的复合乳液,其原因可能与 NMA 的特征有关,比较 NMA、EA、BA、MMA 可知:BA、EA、MMA 在水中的溶解度极小,分别为 0.4%/1.0%/1.2%而 NMA 是水溶性的,而且 NMA 的反应活性很高,因此在异相粒子形成阶段,滴加没有乳化剂的混合单体 BA-AA-NMA,由于 NMA 的水溶性及 EA 的油溶性,NMA 更快的扩散到 P(EA-

MMA)种子粒子周围,聚合形成聚 N-羟甲基丙烯酰胺,而不能形成 BA-AA-NMA 共聚物^[6],PNMA 的形成时反应体系聚集成块。当在异相粒子形成阶段,加入少量的乳化剂时,则不是仅滴加单体混合物,而是滴加混合物乳状液,这种乳状液均匀地扩散到种子粒子的周围聚合形成共聚物,从而得到稳定的核-壳型复合乳液。

Tab. 1 The influence of NMA on the performance of P(BA-MMA)/P(EA-AA-NMA) latex

NMA/%	The performance of P(BA-MMA)/P(EA-AA-NMA) latex			
	Solid /%	Monomer /%	Surface tension /mN m ⁻¹	The height of pure liquid after centrifugal effects /mm h ⁻¹
0	35.6	0.9	43.8	4.0
1.52	38.6	0.7	47.5	2.0
3.21	39.2	0.6	53.6	1.2
4.56	40.8	0.4	58.4	1.1
6.04	41.1	0.3	62.5	1.9
7.19	condense solid in polymerization process, no stable latex			

2.2.2 复合乳胶的耐水压,拉伸强度和伸长率 表 2 列出了均相乳胶和复合乳胶耐水压、拉伸强度及伸长率,与普通均相乳胶相比,复合乳胶的耐水压升高,拉伸强度及伸长率增大,且复合乳胶的相分离越完全,即复合乳胶的核-壳结构越清楚,得到的复合乳胶的耐水压越高,拉伸强度及伸长率越大。1 号样品是连续滴加法得到的均相丙烯酸酯复合乳胶,2,3 号样品形成异相分离,耐水压、拉伸强度及伸长率都比 1 号样品的高,说明相分离能提高乳胶膜的性能。4,5 号样品的两相已完全分离,耐水性和膜强度更好,5 号样品形成了明显核-壳结构的复合乳胶,其耐水压最高、膜强度最好。这与乳胶分子量有很大关系,辐射引发乳液聚合的反应温度较低,能制得分子量更高的复合乳液,因此耐水压和膜强度较高。

Tab. 2 The water pressure resistance ,the extensile strength and extension ratio of latex

Sample	Water pressure resistance /mmH ₂ O	Tensile streugth /kg cm ⁻²	Extension ratio
1	320	20.4	410
2	450	28.5	450
3	500	35.2	510
4	580	36.5	550
5	720	48.3	650

3 结 论

- (1)组成单体及反应引发方式对形成核-壳结构清楚的丙烯酸酯复合乳胶有很大的影响。辐射引发乳液聚合可制得相分离完全的丙烯酸酯复合乳胶。
- (2)在反应单体中,加入适量的 N-羟甲基丙烯酰胺可提高乳液的稳定性。合成含 NMA 功能性基团的核-壳结构复合乳胶时,在异相粒子形成阶段,必须加入少量的乳化剂。
- (3)核-壳结构的 P(BA-MMA)/P(EA-AA-NMA)复合乳胶大大提高了丙烯酸酯的膜性能。

参 考 文 献

1 Wanderhoff T W *et al.* J Polym Chem, 1984, 22; 234

2 Ugelstad J, Mfutakamba H R *et al.* J Polym Sci Symp, 1985, 72; 225

3 Mccarthy, William, H U S US, 1984, 44492324, Apr

(C)1994-2025 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

4 日本特许公报, 昭 63-126756, 平-297452, 1988

5 Wu Minghong, Zhou Ruimin *et al.* Radiat Phys Chems, 1997, 49(3), 371

6 Sakota K, Okaya T. J Appl Polym Sci, 1976, 20, 1735

RADIATION-INITIATED INTERLUDE POLYMER NET ACRYLATE EMULSION COPOLYMER LATEX

Wu Minghong Bao Borong Chen Jie Xu Yinjuan

(Shanghai Radiation Application Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

ABSTRACT We adopt orderly IPN method to prepare core-shell structure acrylate emulsion copolymer latexes P(BA-MMA)/P(EA-AA-NMA), and investigate the influence of the polymerization initiation, monomer proportion and NMA function radical on the particle core-shell structure and properties. The results showed that the emulsion copolymer latexes P(BA-MMA)/P(EA-AA-NMA) with clear interface and complete homogeneous phase separation can be emerged by radiation polymerization. Correspondingly, the tensile strength, extension ratio, water pressure resistance and stability of the film showed much improvement.

KEYWORDS Ethyl acrylate, Butyl acrylate, Interludenet polymer, Core-shell structure