

核壳型聚(丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸十二酯)乳液的制备及表征

郑玉艳 史铁钧* 杭国培 刘 兵

(合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

摘 要 以丙烯酸丁酯(BA)为核单体,甲基丙烯酸十二酯(LMA)为壳单体,二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)为交联剂,采用分阶段饥饿态加料方式和半连续乳液聚合方法合成了具有软核软壳结构的聚(丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸十二酯)。采用复配比为2:1的OP-10和十二烷基硫酸钠(SDS)复合乳化剂,采用乳化剂的质量分数为4%左右时的乳液稳定;壳单体的滴加速度在8 mL/h时,体系稳定,且转化率高。用FTIR分析了聚合物的结构。透射电子显微镜观察表明,交联剂交联场所不同形成的粒子的形态也不同即核层不加交联剂、核层加交联剂与核、壳层均加交联剂分别形成了球形、核壳结构和梅花形状的粒子;DSC分析表明,聚合物具有2个玻璃化转变温度 $T_{g1} = -64\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{g2} = -51\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

关键词 丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸十二酯,核壳结构,制备

中图分类号:O631.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2008)10-1146-05

核壳丙烯酸酯类高分子微球可作为改善材料抗冲强度、增韧性和透明性的改性助剂^[1,2],在免疫学和抗菌方面也有很高的应用价值^[3-5],已成为近年来高分子领域的研究热点。国外对核壳丙烯酸酯类高分子微球研究主要是丙烯酸丁酯(BA)同甲基丙烯酸甲酯(MMA)或苯乙烯(St)单体进行乳液聚合,并且以软核硬壳的二层结构为主^[6,7],而其它丙烯酸酯类单体的软核软壳聚合的研究报道极少^[8]。田大昕^[9]用甲基丙烯酸十二酯(LMA)与丙烯酸反应生成两亲高分子聚合物,将其用作乳液膜稳定剂。以往对BA和LMA的研究主要是采用悬浮聚合的方法合成高吸油树脂^[10],对于采用乳液聚合方法合成P(BA/LMA)核壳结构的聚合物研究尚未见报道。本文采用分阶段饥饿态加料方式和半连续乳液聚合方法合成了新型的具有软核软壳结构的P(BA/LMA),为甲基丙烯酸长链烷基酯(如甲基丙烯酸十四酯、甲基丙烯酸十八酯)在功能高分子材料领域的研究应用和软核软壳体系的进一步研究提供了依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲基丙烯酸十二酯(LMA)为工业级,含量92%;十二烷基硫酸钠(SDS)和辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10)均为化学纯试剂;丙烯酸丁酯(BA)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)(美国Alfa Aesar公司)、过硫酸钾(KPS)均为分析纯试剂。

Hitach H-800型透射电子显微镜(TEM)(日本日立),加速电压为100 kV。将乳液用去离子水稀释,超声振荡,取少量滴在铜网上晾干,用质量分数为2%的磷钨酸(PTA)进行染色;Vector22型傅立叶变换红外光谱(FT-IR)(德国Bruker公司),KBr压片。将转化率达到98%的乳液滴到KBr片上,在红外灯下适当烘烤,除去微量水分;VP-DSC型差示扫描量热分析仪(DSC)(美国Microcal公司),Ar气氛, -120 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;NDJ-1型旋转粘度计;BT-930021型激光粒度仪(丹东市百特仪器有限公司)。

采用称重法测定转化率,取平行测定3个样品的平均值。

乳液凝聚率是指乳液聚合过程中所产生凝胶部分对所用单体总量的比率,可用来表征体系的稳定

2007-09-21 收稿,2007-12-09 修回

国家自然科学基金(20174007)资助课题

通讯联系人:史铁钧,男,教授,博士生导师; E-mail: stjhfut@163.com; 研究方向:功能高分子

性。

1.2 丙烯酸酯共聚物的合成

称取 1.6 g 的乳化剂 SDS 和 OP-10 加入到四口烧瓶中,加入 90 mL 去离子水、23 g BA 及 1.2 g EGDMA 乳化。待乳化完成后,升温至 65 ℃,同时通入 N_2 气,加入 2/3 (将 0.05 g 的引发剂溶解在 20 mL 水中) KPS 反应 1 h,然后滴加 18 g LMA 壳单体,同时补加剩余 1/3 的 KPS,壳单体滴加时间为 1.5 h 左右,引发剂在 15 ~ 20 min 内加完,升温到 85 ℃ 反应 1 h 后,降温到 50 ℃ 左右出料。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂的选择和用量

采用阴离子型乳化剂 SDS 和非离子型乳化剂 OP-10 进行复配,复配比为 2:1 时可得到均一、稳定的乳液。改变复合乳化剂的用量,其它组成的用量列于表 1,其中 EGDMA 加入到核单体中。

表 1 乳液聚合的组成及实验条件

Table 1 Ingredients and conditions for the synthesis of the emulsion

BA/g	LMA/g	KPS/g	EGDMA/g	H ₂ O/mL	Time/h	t/℃
23	18	0.05	1.2	90	7.5	65

当复合乳化剂用量较少时,形成的胶束数目少,乳液粒径大(图 1a),随着乳化剂用量的增加,粒径逐渐变小,粘度增大(图 1b),稳定性提高。但是,随着乳化剂用量的增加,涂膜吸水率增大,对产物性能产生不利的影响。因此选取复合乳化剂质量分数为 4% 左右(相对于参加反应的单体总质量分数)。

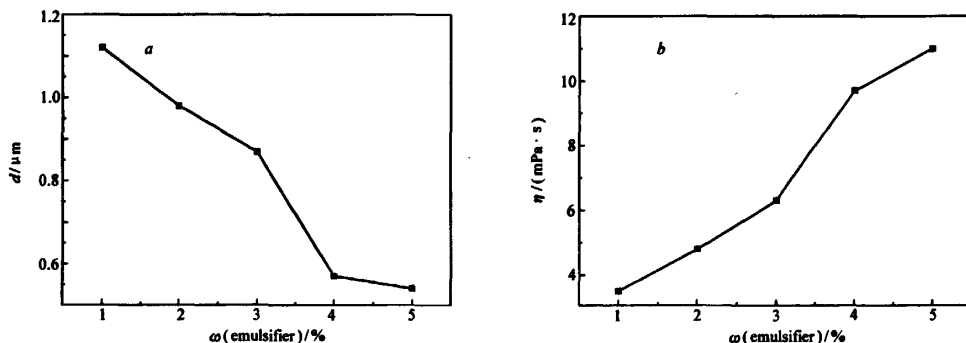


图 1 乳化剂的用量对粒径和粘度的影响

Fig. 1 Influence of the emulsifier concentration on (a) particle size and (b) viscosity

2.2 壳单体的滴加速度对乳液的影响

正常物料加入速度略慢于聚合反应速度,若加料过快,放热增加,反应加剧,产生暴聚凝胶。当壳单体的滴加速度在 10 mL/h 时,体系出现分层。当滴加速度在 5 或 8 mL/h 时,体系稳定(放置 6 个月不分层)。因此,选择壳单体的滴加速度为 8 mL/h,既可提高转化率又可使体系稳定。

2.3 引发剂用量对乳液的影响

引发剂 KPS 用量(占单体总质量的分)对转化率和凝聚率的影响结果列于表 2。由表 2 可知,当

表 2 引发剂浓度对转化率和凝聚率的影响

Table 2 Influence of the initiator concentration on the rate of conversion and the rate of coagulation

$\omega(KPS)/\%$	Rate of coagulation/%	Rate of conversion/%	$\omega(KPS)/\%$	Rate of coagulation/%	Rate of conversion/%
0.06	2.4	90	0.3	0.71	94
0.1	0.31	98	0.4	1.04	94
0.2	0.55	96			

BA = 23 g, LMA = 18 g, EGDMA = 1.2 g, SDS + OP-10 = 1.6 g.

KPS 质量分数为 0.06% 时,凝聚率大、体系稳定性差、转化率低;当引发剂用量逐渐增大时,产物的转化率增大、凝聚率减小、贮存稳定性增加;但 $\omega(\text{KPS}) > 0.3\%$ 后,产物转化率降低,凝聚率增加。而当 $\omega(\text{KPS}) = 0.1\%$ 时,转化率最大而凝聚率最小。

2.4 红外光谱分析

图 2 为聚(丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸十二酯)的红外谱图。图中可见,在 1735 cm^{-1} 处为酯羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动特征峰, 1467 和 1165 cm^{-1} 处为酯基的碳氧键 ($-\text{C}-\text{O}-$) 的对称伸缩振动, 2955 和 2926 cm^{-1} 处为甲基 ($-\text{CH}_3$) 和亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的特征吸收峰, 3445 cm^{-1} 处为 $-\text{COOH}-$ 振动产生, 961 cm^{-1} 处为丙烯酸丁酯的特征峰, 722 cm^{-1} 处为甲基丙烯酸十二酯的特征峰。

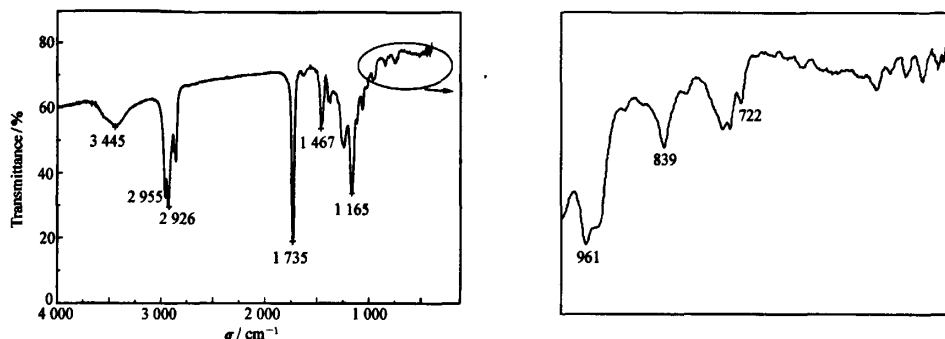


图 2 P(BA/LMA) 红外谱图

Fig. 2 IR spectra of PBA/PLMA

BA = 23 g, LMA = 18 g, EGDMA = 1.2 g, KPS = 0.05 g, SDS + OP-10 = 1.6 g

2.5 交联剂对核壳结构的影响

如果不加入交联剂则核层 PBA 与壳层 PLMA 相容,核壳层相互渗透,界限不分明^[11](见图 3a),粒径为 350 nm 左右。当核层交联时,核层交联聚合物与壳层聚合物之间不相容,核壳界限分明,形成明显的核壳结构(见图 3b),粒径为 300 nm 左右。当核、壳层聚合物都交联时,生成了梅花状的聚合物(见图 3c)。需要指出的是,图 3a、3b、3c 是固定了其它的组成 (BA = 23 g, LMA = 18 g, SDS + OP-10 = 1.6 g, KPS = 0.05 g) 和反应条件,改变交联剂在核壳聚合物中用量来实现的。图 3a 为不加交联剂,图 3b 在核聚合过程中加入 1.2 g 交联剂,图 3c 在核单体聚合阶段加入 1.2 g 交联剂、壳单体聚合阶段加入 0.3 g 交联剂。结果表明,当核层交联剂质量分数为 1% 时,聚合速率降低,聚合物核壳结构不明显;采用质量分数为 3% 时,聚合物核壳结构明显;随着核层交联剂用量的增加,交联密度增加,聚合速率降低更为明显。这是因为交联反应中乳胶粒内部单体浓度降低造成的^[12]。在交联乳液聚合中,乳胶粒内平衡单体

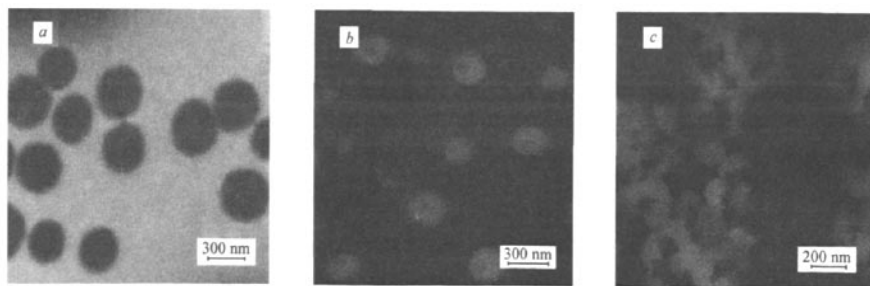


图 3 交联剂对 P(BA/LMA) 形态的影响

Fig. 3 TEM micrographs of P(BA/LMA)

a. no crosslinking agent; b. crosslinking agent in core; c. crosslinking agent in core and shell

的浓度取决于聚合物的交联密度^[13],由于网络收缩而引起的弹性自由能增加,导致交联体系相对于线性聚合体系的粒子内单体浓度降低,聚合速率因而降低^[14]。

2.6 DSC 分析

PBA 的 T_g 为 $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$, PLMA 的 T_g 为 $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 不加交联剂的 P(BA/LMA) 的 DSC 图(图 4A)上产生 $T_{g1} = -53\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这是因为在聚合过程中壳层 LMA 向核层迁移、渗透与核层 PBA 反应形成了共聚合物。由核交联的聚合物乳液 P(BA/LMA) 的 DSC 图(图 4B)可以看出,存在 2 个 T_g : $T_{g1} = -64\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{g2} = -51\text{ }^{\circ}\text{C}$, 其中 T_{g1} 对应于壳聚合物, T_{g2} 对应于核聚合物。当核层加入交联剂后,核层聚合物玻璃化转变温度略有升高,这是因为核层共聚合物大分子之间的交联作用限制了大分子链段的运动。由核壳均加交联剂的 DSC 图(图 4C)可以看出,聚合物存在 2 个 T_g : $T_{g1} = -47\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{g2} = -25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这是因为交联剂的加入使得核、壳层共聚合物大分子之间形成了交联键,限制了核、壳层大分子链段的运动,致使 T_{g1} 、 T_{g2} 升高。需要指出的是,图 4A、4B、4C 是固定了其它组成(BA = 23 g, LMA = 18 g, SDS + OP-10 = 1.6 g, KPS = 0.05 g)和反应条件,改变交联剂在核壳聚合物中用量来实现的。其中图 4A 不加交联剂,图 4B 在核聚合过程中加入 1.2 g 交联剂,图 4C 在核单体聚合阶段加入 1.2 g 交联剂,壳单体聚合阶段加入 0.3 g 交联剂。

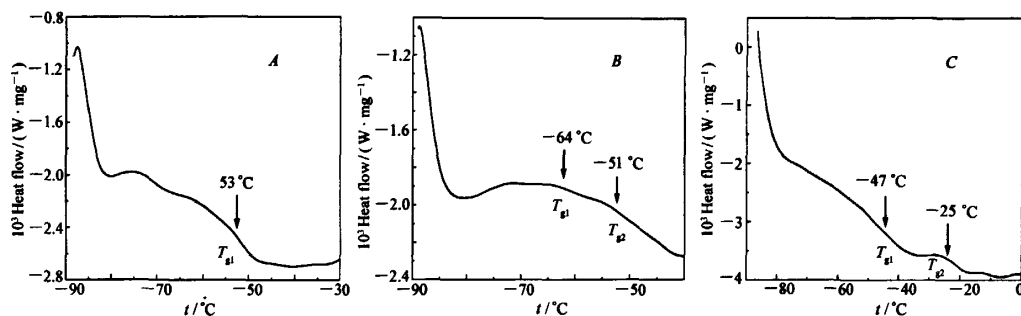


图 4 P(BA/LMA) 的 DSC 图

Fig. 4 DSC traces of P(BA/LMA)

A. no crosslinking agent; B. crosslinking agent(1.2 g) in core; C. crosslinking agent(1.2 g) in core and shell(0.3 g)

BA = 23 g, LMA = 18 g, SDS + OP-10 = 1.6 g, KPS = 0.05 g

参 考 文 献

- 1 PAN Ming-Wang(潘明旺), ZHANG Liu-Cheng(张留成), YUAN Jin-Feng(袁金凤), WANG Xiao-Mei(王小梅). *Acta Polym Sin*(高分子学报)[J], 2005, (1): 47
- 2 Pan M W, Zhang L C, Wan L Z, Guo R Q. *Polymer*[J], 2003, (44): 7 121
- 3 Ye W J, Leang M F, Xin J, Kwon T L, Len K D, Li P. *Polymer*[J], 2005, (46): 10 538
- 4 Lee C F, Young T H, Huang Y H, Chiu W Y. *Polymer*[J], 2000, (41): 8 565
- 5 Tenokuchi D, Yoshida M, Hatanaka C, Toorisaka E. *Polym Bull*[J], 2006, (56): 275
- 6 Dong L S, Tong Y, An Y C, Tang H, Zhuang Y G, Feng Z L. *European Polym J*[J], 1997, 33(4): 501
- 7 Graham R C, Brian J. *Tabner Eur Polym J*[J], 1997, 33(2): 213
- 8 ZHANG Xin-Ya(张心亚), SUN Zhi-Juan(孙志娟), HUANG Hong(黄洪), LAN Ren-Hua(蓝仁华), CHEN Huan-Qin(陈焕钦). *Synthetic Mater Aging and Appl*(合成材料老化与应用)[J], 2006, 35(1): 38
- 9 TIAN Da-Ting(田大听). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2003, 20(12): 1 180
- 10 HUANG Qi-Shan(黄歧善), WENG Zhi-Xue(翁志学), HUANG Zhi-Ming(黄志明), PAN Zu-Ren(潘祖仁), LIU Qing(刘青). *Polym Mater Sci And Eng*(高分子材料科学与工程)[J], 2002, 18(1): 79

- 11 CAO Tong-Yu (曹同玉), LIU Qing-Pu (刘庆普), HU Jin-Sheng (胡金生). *Syntheses, Properties and Applications Polymer Emulsion* (聚合物乳液合成原理性能及应用) [M]. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2000: 418
- 12 LIU Wen-Fang (刘文芳), GUO Chao-Xia (郭朝霞), YU Jian (于建). *Acta Polym Sin* (高分子学报) [J], 2006, (1): 59
- 13 Matsumoto A, Kodama K, Aota H, Capek I. *Eur Polym J* [J], 1999, 35(8): 1 509
- 14 Tobita H. *Macromolecules* [J], 1992, 25: 2 671

Synthesis and Characterization of P(BA/LMA) Polymer with Core-Shell Structure

ZHENG Yu-Yan, SHI Tie-Jun*, HANG Guo-Pei, LIU Bing

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract An acrylate polymer, P(BA/LMA), with soft core-soft shell structure was synthesized by semi-continuous emulsion polymerization under monomer starved condition. Butyl acrylate was used as the monomer for the core and for lauryl methacrylate as the monomer for the shell. Ethylene glycol dimethacrylate was used as the crosslinking agent for the core. The result indicated that the system was stabilized at a ratio (OP-10/SDS) of 2:1 and an emulsifier concentration of 4%. The monomer had a high rate of conversion at an addition rate of 8 mL/h. The structure of P(BA/LMA) was analysed by FT-IR. Presence of the crosslinking agent at different places led to different morphologies such as spheres (without crosslinking agent), core-shell structure (with crosslinking agent in the core), cinquofoil (with crosslinking agent in the core and the shell). DSC indicated that the polymer had two T_g at $-64\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-51\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively.

Keywords butyl acrylate, lauryl methacrylate, core-shell structure