

核-壳型聚丙烯酸酯复合乳液

成国祥 盛 京, 沈宁祥 姚康德

(天津大学材料科学与工程系, 天津)

提要 简述了核-壳型聚丙烯酸酯复合乳液的合成方法、形态及其影响因素与判断方法、结构与性能等方面的研究进展; 认为核-壳型复合乳液膜机械性能优良的原因是: 核、壳两相间存在的过渡区适当地抑制了二者的相分离。

关键词 核-壳微粒子、复合乳液、聚丙烯酸酯、微相分离、粒子设计

复合乳液一般可划分为有机高分子——有机高分子、无机微粒子——有机高分子和功能性复合乳液^[1,2,3]。图1是目前复合乳液的研究、开发内容示意图。

将异种高分子共混或进行分子级别的组合以改善材料的性能是材料科学的重要手段, 而将高分子在 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 的乳胶粒内(亚微观)完成复合并控制微相分离及形态, 即所谓的粒子设计技术(Design of Polymer Microspheres), 则是材料技术领域出现的新发展。大量工作表明, 这类有机——有机高分子复合乳液具有独特而优良的性能。

近年来, 从要求材料的品种、高性能、省能源、高附加价值化等原则出发^[2], 出现了用有机高分子包覆无机微粒子的新材料, 即所谓无机微粒子——有机高分子复合乳液。另外, 人们又开发了功能性复合乳液, 目前的研究主要在生物医学、高分子触媒等领域。

核-壳(core-shell)型复合乳液, 是指乳胶粒的内侧(核)和外侧(壳)分别富集着不同高分子成分的复合微粒子分散体系。这种有机-有机复合乳液一般用种子乳液聚合获得。工业上的许多应用表明这种形态的乳液具有优异的性能。聚丙烯酸酯类乳液作

为涂料、胶粘剂及精细化工产品等有广阔的前景, 本文试图结合笔者的部分工作, 对核-壳型复合乳液特别是聚丙烯酸酯类乳液的合成、形态、表征、结构与性能等进行一些概述和讨论。

一、合成与形态

1. 核-壳型乳液的合成

种子乳液聚合或称分段乳液聚合是制备核-壳型复合乳液的典型方法。其优点是可制取粒径分布很窄的微粒子并可减少凝聚物的产生等。但最重要的是用来制备不同形态、功能的乳胶粒, 即粒子设计。根据不同目的, 先合成适当的种子乳液, 再通过不同方式加入和引发第二部分单体聚合。所得乳胶粒形态各异, 一般通称为核-壳型。

第二阶段单体的加入方式很重要。有间歇式、半间歇式(即半连续式或滴加式)、溶胀式等。研究表明^[4], 3种方式所制备的聚丙烯酸丁酯-聚苯乙烯(PBA-PS)复合胶粒的形态、结构均有很大差异。在合成过程中, 为防止第二阶段产生新胶粒, 可采用无皂乳液聚合或将种子乳液经透析除乳化剂后再进行第二阶段聚合。

通过含多官能团物质的引入, 可获得具有IPN结构^[5]的乳胶粒和表面含反应性基

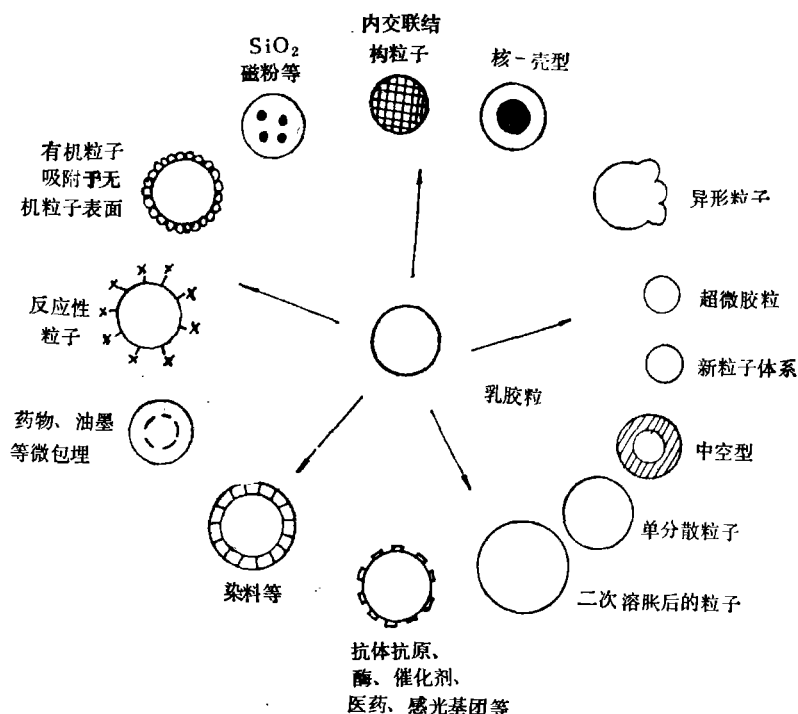


图1 复合乳液的研究和开发领域

图^[6]的乳胶粒。在第二阶段再加入则可使反应性基团更有效地富集于粒子的表层^[7]。这种乳液可有特殊功能或用来增加乳液膜的强度及其对基材的附着力^[8]。

工业中种子乳液聚合技术得到了充分地发挥，即不止是两段聚合，而是多段，这样可满足某些特殊的性能，但由于过程和形态因素复杂，目前未见研究。

2. 影响形态的因素

圆球的表面能最小，通常乳液聚合所生成的微粒子为较标准的圆球状。种子乳液聚合可看成是异种高分子在 $10^{-2} \sim 10 \mu\text{m}$ 范围内共混的过程；由于微相分离等原因，复合粒子常形成异常的核-壳形态，即异形化现象。如有不倒翁状、半月状、草莓状、含空腔状、浆果状等^[9]。影响形态的因素主要有，两阶段单体及聚合物的溶混性差异和亲水性差异，聚合地点的粘度，加料方式等等。

S. Muroi等^[10]研究了如下体系。I为丙烯酸乙酯(EA)和甲基丙烯酸(MAA)；II为丙烯酸甲酯(MA)和MAA；按照相反的顺序加料并聚合，即得到EA-MAA(90/10)/MA-MAA(90/10)(No.1)和MA-MAA(90/10)/EA-MAA(90/10)No.2两种乳液，其中种子和第二阶段物料摩尔比为1。结果发现，胶粒No.1和No.2中，壳层均由P(MA-MAA)组成，并含大量PMAA，而核均由P(MA-MAA)和P(EA-MAA)构成，如图2所示。由此可知，No.2的核-壳结构发生了反转，这是由于P(MA-MAA)比PEA有更强的亲水性。通常在最终的胶粒中，总是由更亲水的聚合物形成外壳。因而当第二段聚合物为较疏水性时，便会形成反转的核-壳型。

D. I. Lee等^[11]研究了下面两组聚合物对，软聚合物对EA-MAA(90/10)/S-B(60/40)和硬聚合物对EA-S-MAA(50/40/10)/

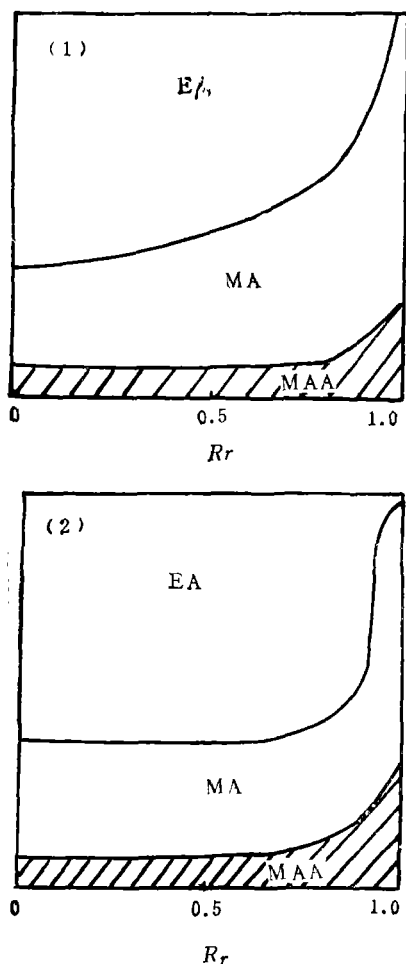


图 2 胶粒中各组分沿粒径方向的分布

S; 结果表明, 软对体系中, 反转了的核-壳形态同正常核-壳形态一样完整, 而且与亲水性聚合物的分子量无关; 而硬对体系中, 反转的效率依赖于两种聚合物的分子量。图 3 是随阶段加料比核-壳形态反转变化的示意图。

两类聚合物的混溶性的变化也会改变胶粒形态。Min 等^[4]对 PBA/PSt 体系的研究表明, 改变加料方式, 使作为中间结构的 PBA-PSt 接枝物生成量增加, 可有效地改善核-壳两层聚合物的溶混性, 从而影响到最后的形态和性能。

3. 核-壳胶粒形态的研究方法

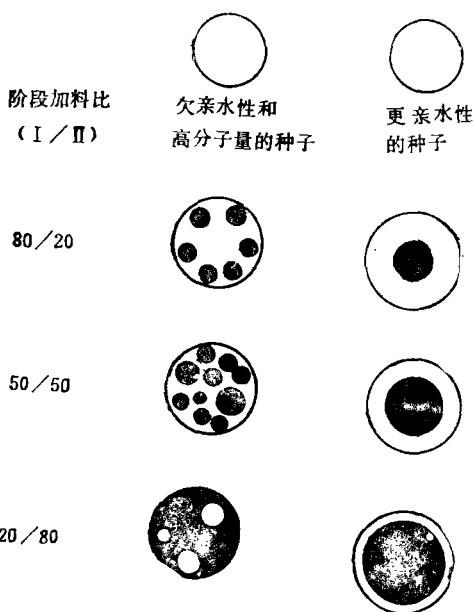


图 3 胶粒的形态[亲水性聚合物 I (亮区)/疏水性聚合物 II (暗区)]

电镜法是最直观也是最好的研究手段。

透射电镜法 (TEM) 用水稀释胶乳样品至固含量 50ppm 左右, 然后滴在铜网上晾干。照电镜时, 由于抽真空, 会将胶粒中的残余单体及其它低沸点物质除去。

扫描电镜法 (SEM) 制样时需用离子溅射器, 一般涂 Au 层 50 埃左右。若需观察胶粒内部形态, 则要进树脂包埋再超薄切片, 必要时需染色。

最低成膜温度法 (MFT) 需将胶乳浓缩。这种方法对研究硬-软或软-硬对体系很有效。

薄层色谱法 (TLC) 用于鉴别乳液聚合物的组成和核-壳层结合部的成份, 以判断胶粒形态 (可与核磁共振谱配合使用)。

通过测定两阶段生成的胶粒粒径的变化, 可推断胶粒的最终层结构。光散射法、离心法、电导滴定法等也可成为判断形态的辅助手段。需要指出的是, 使用碱滴定的方法特别适用于丙烯酸类体系的研究。

我们对PMMA/PEA硬-软聚合物对进行了研究^[12]。在用TEM观察胶粒时,有一个特殊情况是当胶粒聚合物的 T_g 低于室温较多时,会在铜网上流动塌陷呈扁平状。PMMA/PEA体系为PMMA硬核和PEA软壳($T_g \approx 251K$),它在铜网上的塌陷如图4。塌陷导致电镜照片上乳胶粒呈现粗糙的周边。由TEM观察到^[12], PMMA种子胶粒和PMMA/PEA粒子的大小都很均匀,且后者比前者粒径大,由此判断为PMMA核-PEA壳形态。

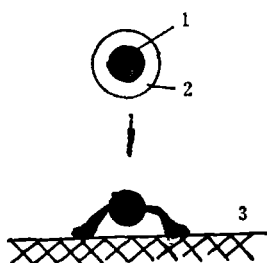


图4 硬核-软壳复合胶粒塌陷示意图
1—硬核; 2—软壳; 3—铜网

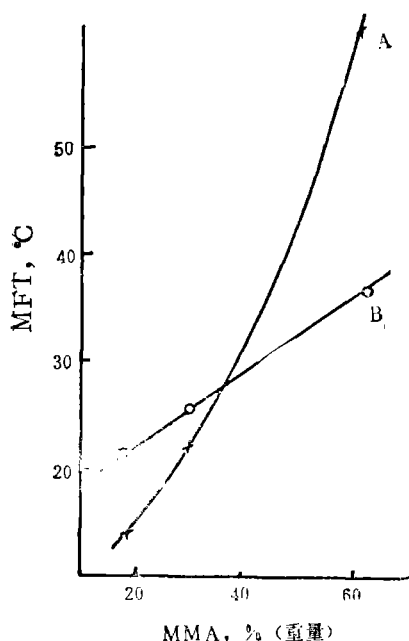


图5 乳液的MFT变化(PMMA-PEA)
A—核-壳乳液; B—共聚物乳液

图5是PMMA/PEA和相同单体组成共聚物乳液的最低成膜温度MFT随MMA含量变化的关系曲线。这种形状的MFT变化是硬核-软壳体系的典型曲线。

当在制备第二阶段加入乙烯基三乙氧硅烷(VTES)时^[7], 由于其交联作用, 使粒子外壳变硬, 如图6电镜照片所示, 可以看出不再有明显的塌陷, 而且仍保持核-壳形态。

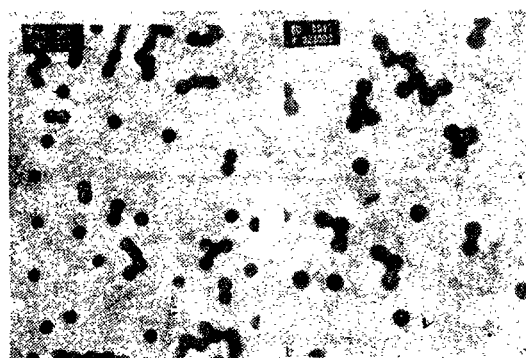


图6 复合乳液的TEM照片(X23,000)
a. PMMA种子乳液; b. PMMA/PEA-VTES
复合乳液

二、结构与性能

1. 微相分离

Hughes和Brown^[13]最早研究了非均相聚合物复合粒子的物理特性; Paxton^[14]用肥皂滴定法证明了PS核-PMMA壳体系中的相分离现象; Dickie等^[15]用TEM和MFT方法研究了非均相丙烯酸类的胶粒形态; 大久保政芳^[16~18]Lee等^[19]研究了众多因素对粒子内相分离及形态的影响。这种在胶粒尺寸内异种高分子的相分离形成了一类特殊的微相分离。

乳液成膜时胶粒形态基本上保持原样, 因此其形态结构便成为决定乳液膜性能的主要因素, 而微相分离正是形态结构变化即异形化的本质。胶粒中微相分离是在聚合过程

中并与水相互交界这种特定环境下形成的,因而具有通常共混体系所不同的特点。

如 PBA/PMMA 复合乳液体系^[20], 在 400K 以下其乳液膜是非粘性的, 但经 420~470K 热处理后便呈现粘性。这是由于 PBA 核-PMMA 壳在加热时发生破裂而引起的。而 PEA/PSt 与之正相反, 乳液膜经热处理后由粘性变成无粘性状态, 如图 7 所示。由于 PEA 和 PSt 溶混性差, 在粒子中相分离; 当低温成膜时连续相为 PEA, 因而呈粘性; 而加热时, 大量独立的 PSt 粒子熔接在一起形成包埋 PEA 的壁层, 形成所谓 POO (Polymeric Oil in Oil) 形态, 从而使粘性消失。

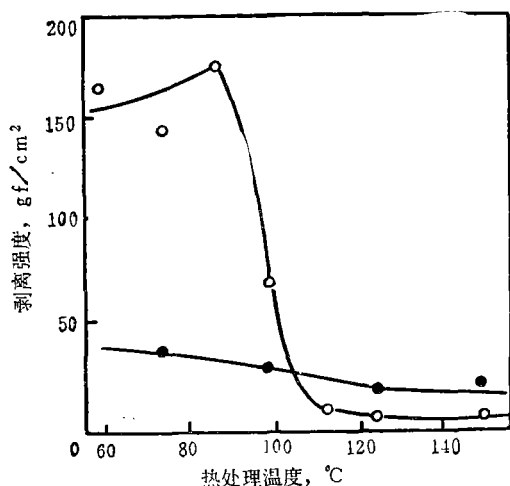


图 7 PEA/PSt(1/1, wt)乳液膜剥离强度
随热处理温度的变化
○乳液膜; ●苯溶液涂膜

在我们制备的 PMMA/PEA 胶粒中, PMMA 和 PEA 也处于相分离状态。其差热曲线(DSC)表明^[12], 两转折 260K 和 365K 分别对应于 PEA 和 PMMA 微区的玻璃化转变。由此可知, 在核-壳型胶粒中微相分离是普遍存在的。

2. 微相分离的控制

在实际应用中需要适当控制相分离, 使之形成较更微细的非均相结构。

形成 IPN 的方法对抑制胶粒内的微相分离依然适用。Hourston 等^[21,22]对聚丙烯酯类 IPN 的研究表明, 对 PEA/PtBA 体系, PEA 核和 PtBA 壳相容性差, 层间较难贯穿, 核-壳形态明显; 而 PEA/PEMA 体系则层间存在一个很厚的相互贯穿网络区。

聚合中引入交联成份 VTES, 使 PMMA 核与 PEA 壳间轻度交联, 也可有效地抑制相分离^[7]。大久保政芳等^[20]通过在粒子中异种高分子间引入氢键或离子键, 形成了微细的非均相结构。而 PBA/PSt 体系中的中间层即接枝共聚物的存在, 也可以改善核-壳层间的结合性, 从而抑制了胶粒的塌陷^[4]。

3. 过渡区与乳液膜性能

用种子乳液聚合制备的核-壳复合乳液, 其乳液膜的机械性能明显优于同样组成的共混物和共聚物^[12], 对此的解释目前尚不统一。

T. I. Min^[4]用 TLC 等分析 PBA/PSt 核-壳体系, 证明了 PBA-g-PSt 接枝物的存在。由此人们认为, 接枝物是核-壳型乳液膜性能优良的控制因素, 即所谓的粘着效应(adhesion effect)。

我们对 PMMA-PEA 核-壳体系的研究证明, 该体系中没有接枝物或共聚物存在, 只有 PMMA 和 PEA 两种组分, 而核-壳型乳液膜的机械性能仍优于相同单体组成的共混物和无规共聚物。

我们认为, 不仅由于 PMMA 和 PEA 两相间有一定的相容性; 而且由于在聚合第二阶段, PEA 分子链向被水和单体部分膨润的种子颗粒(PMMA)中有一定的扩散, 因而在核-壳之间, 两相存在一定程度的相互贯穿, 即过渡区。这样, 乳液膜便成为由 PMMA (硬相、分散相)—过渡区(PMMA-PEA 相互结合部)—PEA (软相、连续相)三者构成的复合体系。过渡区的存在, 加强了核和壳之间的联系, 改善了两相的界面结合状态。当该体系承受外界载荷作用时, 这

一过渡区会起到分散、传递应力的作用。其本身也由于力场的作用,会诱发银纹且向周围发展,消耗能量,从而使体系得到增强,并使膜强度提高。

过渡区的存在,还可以从乳液膜的玻璃化转变得到证实。共混物乳液膜的两个转变分别是257 K和380 K;而核-壳乳液膜则为260 K和365 K;分别对应于PEA和PMMA的玻璃化转变。这说明,核壳两层间通过过渡区使两种大分子的分子链相互贯穿,有一定的溶混,在差热实验时,分子链相互发生扰动,使两个转变点趋向靠拢。

恰是核-壳形态,为过渡区存在提供了最适宜的存在场所(核壳间),这也正是亚微观结构(复合乳胶粒)和分子结构(共聚物)对宏观性能产生不同影响的区别所在。

由此看来,无论接枝物,还是氢键结合区,以及两相的贯穿,都是过渡区存在的特定形式,它们或强或弱地抑制了核-壳间的相分离,而且既区别于共混又区别于共聚,使最终乳液膜表现出优良的性能。这正是种子乳液聚合技术所提供的核-壳形态复合乳液的微妙之处,也是粒子设计的重点。

丙烯酸类乳液在我国的研究和应用目前正方兴未艾,而核-壳型丙烯酸酯复合乳液以其独特的特点引人注目,其应用现在已不局限于涂料、粘合剂工业,正在向其它高功能领域发展^[2,24]。

参考文献

[1] 大久保政芳、松本恒隆, 高分子论文集, 1985, 33(13), 103.

- [2] 古泽邦夫, 高分子加工, 1985, 34(3), 109.
- [3] 川口春马, 高分子加工, 1984, 33(10), 477.
- [4] Min T. I., Kien A., El-Asser M. S., Vandershoff J. W., J. Polym. Sci., Part A, 1983, 21, 2845.
- [5] Sperling L. H., Chin Tai-Woo and Thomas D. A., J. Appl. Polym. Sci., 1973, 17, 2443.
- [6] 中村吉伸、大久保政芳、松本恒隆, 高分子论文集, 1983, 40(5), 291.
- [7] 成国祥、沈宁祥、姚康德, 材料科学进展, 1988, 2(2), 26.
- [8] Cheng Guo-Xiang, Song Shi-Zhe, Yao Kang-De, Mater. Chem. Phys. 1988, 19, 179.
- [9] Cho Iwhan, Lee Kyung-Woo, J. Appl. Polym. Sci., 1985, 30, 1903.
- [10] Muroi S, Hashimoto H. and Hosoi K., J. Polym. Sci., Part A, 1984, 22, 1365.
- [11] Lee D. I. and Ishikawa T., J. Polym. Sci., Part A, 1983, 21, 147.
- [12] 沈宁祥、成国祥、姚康德、胡金生, 高分子材料科学与工程, 1987, 3(3), 21.
- [13] Hughes L. J. and Brown G. L., J. Appl. Polym. Sci., 1961, 5, 580.
- [14] Paxton T. R., J. Colloid Interface Sci., 1969, 31, 19.
- [15] Dickie R. A., Cheung M. F. and Newmen S., J. Appl. Polym. Sci., 1973, 17, 65.
- [16] 大久保政芳、崎田善春、山田祥、松本恒隆, 高分子论文集, 1979, 36(7), 459.
- [17] 松本恒隆、大久保政芳、柴尾进, 高分子论文集, 1976, 33(10), 575.
- [18] 大久保政芳、山口诚太郎、松本恒隆, 高分子论文集, 1985, 42(1), 17.
- [19] Lee D. J. and Ishikawa T., J. Polym. Sci., Part A, 1983, 21, 147.
- [20] 大久保政芳、山口诚太郎, 日本接着协会誌, 1986, 22(5), 276.
- [21] Hourston D. J. and Satgurunathan R., J. Appl. Polym. Sci., 1984, 29, 2969.
- [22] Hourston D. J., Satgurunathan R. and Varma H., J. Appl. Polym. Sci., 1986, 31, 1955.
- [23] 大久保政芳, 日本接着协会誌, 1981, 17(11), 482.
- [24] Takeshi Yangihara, Prog. Org. Coat., 1983, 11, 205.

Core-Shell Poly(meth)acrylate Composite Latex

Cheng Guoxiang, Sheng Jing, Shen Ningxiang and Yao Kangde
(Department of Material Science and Engineering, Tianjin University)

Summary The progress in syntheses, factors to effect the morphology, methods to judg the morphology, as well as the relationship between structure and property about core-shell poly(meth)acrylate composite latex were reviewed with 24 references.

Key words Core-shell particles, Composite latex, Poly(meth)acrylate, Microphase separation, Design of polymer microspheres