

核壳聚合物研究的进展

武利民 李伯耿 于在璋 潘祖仁

(浙江大学化工系, 杭州, 310027)

提要 本文综述了国外有关核-壳聚合物乳液的理论和应用研究近况, 并对这一领域的发展进行了展望。

关键词 核-壳聚合物、橡胶态(玻璃态)核(壳)

一、前言

核-壳(Core-Shell)聚合物是通过多步复合乳液聚合方法生产的一种具有特殊结构的共聚物, 具有常规乳液共聚产物所不具备的许多优异性能, 所以被广泛地应用于塑料, 特别是PVC塑料的改性方面。早在1957年美国的Rohm Hass公司首先开发成功了商品名为K120的产品以后, 60年代中期日本的东洋纺以至70年代的德国Hüls公司等相继推出了类似的产品, 已形成了一类重要的改性剂产品系列。

本文综述了近年来国外有关核-壳结构的复合聚合物乳液的研究近况, 并对这一领域的发展进行了展望。

二、国外有关核-壳复合聚合物乳液的基础研究

通过复合乳液聚合, 用作核的聚合物A和用作壳的聚合物B形成的大分子结构有下列几种可能情况:

1. A和B无规共聚物混合;
2. 带有B微域的A核;
3. 有均匀壳B的核-壳结构;
4. A、B相分离成半球形或哑铃形。

归纳起来, 具有核-壳结构的粒子可以分为

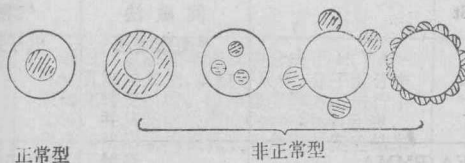


图1 核-壳结构示意图

正常型和非正常型两大类(如图1所示), 取决于单体Ⅱ在聚合物Ⅰ中的溶解性、聚合物Ⅰ和聚合物Ⅱ(从第二种单体或单体混合物聚合的)的相容性、表面张力、亲水性以及分子量大小等因素。一般有图2所列规律。

自70年代以来, 国外对这一领域的研究日见活跃, 每年都有许多文献报道。表1列举了国外有关用于核-壳复合聚合物乳液基础研究的聚合体系、聚合工艺、研究手段



武利民 27岁, 浙江大学化工系聚合反应工程博士研究生。

表 1 国外核-壳复合聚合物乳液研究概况一览表

体系	聚合方法	主要研究手段	主要研究内容和结论	文献
PMA/PMMA PMA/PSt PEA/PMMA PEA/PVAc	半连续法	扭转模量和成膜	通过扭转模量和成膜透明度的观察,研究了这些体系在溶液混合、乳液混合及种子乳液聚合3种方法下的物理性能,只有第三种方法才能形成透明薄膜	[1]
PEA/PAA PEA/PMAA	半连续法	电导计 电位计 电子显微镜 分光光度计	考察了体系的电导、电位滴定曲线、光密度随pH值的变化以及乳胶粒子在酸碱处理后的变化,随pH值升高,粒子表面层溶解核开始膨胀;随pH值降低,聚合物凝结核形成细小粒子,壳层随酸用量增加而增大	[2]
PMMA/ (1) P(BA-BDMA)	半连续法	热膨胀计 粘弹谱仪 折光仪 电子显微镜	考察了PMMA/P(BA-BGMA)和P(BA-BGMA)/PMMA粒子形态和物理性质,从Core-Shell结构进行了解释	[3]
PSt	间歇法 平衡膨胀法	气相色谱 电子显微镜	考察了Smith-Ewart Case II时粒子中单液浓度的变化和电子显微镜照片,指出在间歇法以及平衡膨胀法下,单体并不能均匀分散,在种子粒子中,发生胶囊现象,导致形成Core-Shell结构,聚合物-聚合物不相容性决定次级形态结构	[4~6]
PEA/PMMA (PMMA/PEA)	半连续法	电子显微镜 最低成膜温度仪 电子拉力机	研究了这种体系在共聚合、机械混合及种子聚合时自然干燥成膜、最低成膜温度及成膜的机械性能。具有Core-Shell复合聚合物的最低成膜温度受粒子的组成影响很大,膜的机械性能取决于粒子的结构,在100%伸长时拉伸强度是相应共聚物的4倍	[7]
PEA/PSt	间歇法	电子显微镜 最低成膜温度仪 界面张力仪	通过考察聚合反应的转化率、引发剂的预先加入以及凹凸粒子作种子时在KPS、BPO、AIBN、HPO引发的种子乳液聚合,提出这种凹凸的粒子的形成机理	[8]
PBA/PSt	平衡膨胀法 半连续法	电子显微镜 自动分光光度计	通过考察搅拌速度、转化率及单体的加成方式对在种子(PBA)中形成苯乙烯的平均粒子的影响及成膜光学性质的影响,指出控制复合聚合物粒子形态的因素是单体的浓度,即种子乳液聚合中粒子内粘度	[9]
P(EA-MAA)/ P(St-B) P[EA-St-MAA]/PSt	半连续法	电子显微镜 电位计	利用电子显微镜和电位滴定证明形成了反核-壳结构(Inverted Core-Shell)(在聚合物I比聚合物II亲水性强时),对于“软”聚合对体系中,形成完全反核-壳结构;而对“硬”聚合对体系中,只有低分子量的聚合物I才可以形成反核-壳结构	[10]
PMMA/PSt PMA/PSt PSt/PMMA PMA/PMMA	平衡膨胀法 半连续滴定法	表面张力仪 电子显微镜	利用碱滴定法考察了这些体系吸附在粒子表面上乳化剂的占有面积同粒子表面及内部组成的关系。对于PMMA/PSt和PMA/PSt体系,利用连续滴定法可以得到Core-Shell→POO(polymer in oil)→raspherrylike→Core-Shell结构,视体系中St量不同而异,而利用平衡膨胀法只得到POO或raspherrylike结构;对于PSt/PMMA,二种聚合方法均得Core-Shell结构。PMA/PMMA基本均相结构	[11]

续表

体系	聚合方法	主要研究手段	主要研究内容和结论	文献
PBA/PSt PEA/PSt P(BA-EGDM)/PSt ₍₂₎	间歇法 平衡膨胀法 半连续滴定法	电子显微镜	这些体系的种子乳液聚合粒子的形态随聚合时间的变化, 对于PBA/PSt, 间歇法和平衡膨胀法得到的乳胶粒发生分裂, 而其它情况下不变化	[12]
PMMA/PSt	间歇法	电子显微镜	种子乳液聚合得到含有空洞(Void)的乳胶粒子	[13] [14]
P(MA-MAA)/ P(EA-MAA) P(EA-MAA)/ P(MA-MAA) P(EA-MAA)/ P(EA-MAA) P(MA-MAA)/ P(MA-MAA) P(EA-MA-MAA)/ P(EA-MA/MAA)	半连续滴定法	自动分光光度计 核磁共振仪 超离心机	利用含羧酸基的乳胶粒子随pH连续溶解及光密度测定, 考察了Core-Shell乳胶粒子的内部结构。对于前两种体系, 形成具有Core-Shell结构的乳胶粒子, 羧酸含量在表面最高, 在中心基本为零, 对于后3种体系, 则基本形成均匀结构	[15]
P(VAc-BA)	间歇法 半连续法	电子显微镜 差热分析仪 动态粘弹仪 凝胶渗透色谱仪 电子拉力机	通过间歇法和半连续法合成了P(VAc-BA)乳液共聚物, 从粒子尺寸、分子量分布、玻璃化转变温度、拉伸强度等方面进行了比较, 并从间歇法形成Core-Shell乳液、半连续法形成均相乳液的角度对实验结果进行了解释	[17]
PBA/PSt	平衡膨胀法 半连续法 间歇法	薄层色谱和火焰离子检测计(TLC/FID) 液相色谱 氢核磁共振谱 ¹³ C核磁共振谱 电子显微镜	通过薄层色谱分离、核磁共振谱表征及电子显微镜照片分析, 发现在种子乳液聚合的Core-Shell粒子中有接枝产物发生, 接枝率以间歇法最高, 平衡膨胀法次之, 半连续法最低。对于接枝率最低的半连续法, 随着时间的增长, Core-Shell结构形成哑铃形(dumbbellshaped)粒子, 而接枝率较高的其他两法的Core-Shell粒子保持球形	[17]
PSt/P(St-AN)	间歇法	薄层色谱和离子火焰检测计 电子显微镜	通过研究乳化剂的浓度、种子的尺寸和数目以及聚合温度对粒子形态的影响, 发现种子乳液聚合体系含有两种类型的粒子即新生成小粒子(St-AN)共聚物和带有接枝的Core-Shell结构的大粒子, 通过调整乳化剂的用量, 种子开始的总表面积可以得到只含有Core-Shell结构的乳液	[18]
P(MMA/EA/MAA) P(MMA/MAA)Shell ₍₁₎ P(EA/MAA)Shell ₍₂₎ P(MMA/EA/MAA) P(EA/MAA)Shell ₍₁₎ P(MMA/MAA)Shell ₍₂₎ P(MMA/EA/MAA) P(St/MAA)Shell ₍₁₎ P(BA/MAA)Shell ₍₂₎ P(MAA/EA/MAA) P(BA/MAA)Shell ₍₁₎ P(St/MAA)Shell ₍₂₎	半连续滴定法	最低成膜温度仪 自动分光光度计	研究了种子用量、单体类型及加料顺序、乳化剂用量及引发剂用量等因素对多步种子乳液聚合(种子/硬壳/软壳或种子/软壳/硬壳)的影响, 发现最低成膜温度和上述诸因素均有关, 并且种子聚合物与形成壳层单体的用量比对最低成膜温度有很大的影响	[19]

续表

体系	聚合方法	主要研究手段	主要研究内容和结论	文献
P(St-MMA)/PM(d_3)MA	半连续滴定法	小角中子散射仪	利用小角中子散射证明体系种子乳液聚合生成Core-Shell结构粒子	[20]

注: (1)BDMA——1,3-丁二烯的二甲基丙烯酸酯;

(2)EGDM——乙二醇二甲基丙烯酸酯; 另外,表中PA/PB均表示以PA为种子乳液, PB单体或单体混合物B在PA种子乳液中进行复合聚合。

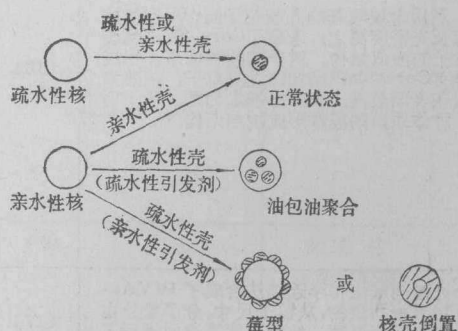


图 2 核-壳结构形成过程示意图

和考察内容等。

从表1中可以看出国外有关这一领域的研究工作具有下列特点:

1. 从聚合体系来看,基本上是丙烯酸酯类同甲基丙烯酸酯类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,而与其他烯类单体的“硬”核“软”壳、“硬”核“硬”壳、“软”核“软”壳聚合以及多层核-壳结构的复合聚合体系的研究报道极少;

2. 从聚合工艺来看,大多采用半连续加料法,而有关间歇法、连续法和平衡膨胀法的研究报道则甚少;

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

三、国外有关核-壳复合聚合物乳液的应用研究

通过复合乳液聚合可以改善聚合物的机械性能、成膜性能以及其他加工性能,如:

(1) 玻璃态的核-橡胶态的壳以制备增强塑料;

(2) 橡胶态壳中带有薄层玻璃态聚合物层可以制备剥离强度良好的聚合物乳液;

(3) 橡胶态的核-玻璃态的壳以改善冲击性能;

(4) 超强机械性能的核-成膜性能良好的薄层壳以改善机械强度。

国外现已报道不少应用专利,主要有下列方面。

1. 用作冲击改性剂

核-壳复合乳液聚合物广泛用作各种高分子材料的冲击改性剂,如Falk等^[21]采用以丙烯腈和苯乙烯共聚物为核,以丙烯酸丁酯为壳得到的复合乳液聚合物可以用许多热塑性树脂(如聚苯乙烯、聚烯烃、聚酯、聚酯等)的冲击改性剂;Boer等^[22]以丁二烯聚合物为核,以苯乙烯、丙烯腈和少量其他烯类单体的共聚物为壳得到的聚合物用以提高聚酰胺的冲击性和韧性;Rawlings等^[23]以丁二烯聚合物为核,以苯乙烯、丙烯腈共聚物为壳得到的乳液聚合物用以提高聚碳酸酯的冲击性;ChacRO等^[24]以丙烯酸酯聚合物为核,以甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈和苯乙烯共聚物为壳得到的乳液聚合物用于聚酰胺

的玻璃增强和改善冲击性。

2. 用作阻透材料

以偏氟乙烯聚合物为核的这类复合聚合物乳液广泛用作阻透材料。如Settlage^[25]和Borden^[26]利用偏氟乙烯和不饱和羧酸酯的这种乳液作阻透(溶剂、油)包装纸; Pflueger和Gehelein^[27]利用偏氟乙烯和不饱和羧酸酯的这种乳液作阻气纸涂层等。

3. 涂料

利用复合聚合物乳液作涂料可以大大改善涂料的综合性能,使之用途更为广泛。如Hahn和Heaps^[28]利用苯乙烯和丙烯酸酯的这种乳液作上光涂料等。

此外,还可用作阻尼材料、纸浆浸渍剂以及其他加工助剂等等。

四、核-壳复合乳液聚合物乳液的研究展望

迄今为止,尽管已有不少应用专利和基础理论文献报道,但在有关核-壳聚合物乳液的研究中,还有许多方面有待进一步探索。在基础理论研究方面,今后的工作将主要集中在(1)完善核-壳结构粒子的形成机理;(2)粒子形态变化与其影响因素之间的定量关系;(3)在核里或壳层引入其他反应功能基团;(4)对应于不同核-壳粒子形态的乳液或聚合物性质。在应用研究方面,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,可望在核或壳层中加入其他物质以制备具有某些特殊功能(如导电、导热、导热性等)的复合材料。

五、结束语

核-壳复合乳液聚合物具有一般无规共聚物、机械共混物难以得到的优异性能,越来越多地引起人们的兴趣,国内有关这一领域的研究及生产尚在开拓阶段,有关核-壳

复合乳液聚合的研究无论在理论上还是应用上都是具有重要意义的。

参考文献

- [1] Hughes, L. J., Brown, G. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1961, 17, 580.
- [2] Muroi, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1966, 10, 713.
- [3] Ray, A. D. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 65.
- [4] Williams, D. J., Grancio, M. R., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1970, 8, 2617.
- [5] Williams, D. J., Keusch, D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1973, 11, 143.
- [6] Williams, D. J., et al., *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1973, A7, 623.
- [7] Yamazaki, S., *Kobunshi Ronbunshu*, 1976, 33, 663.
- [8] Okubo, M., et al., *Kobunshi Ronbunshu*, 1974, 31, 576.
- [9] Okubo, M., et al., *Kobunshi Ronbunshu*, 1976, 33, 575.
- [10] Lee, D. L., Ishikawa, T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 147.
- [11] Okubo, M., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1980, 16, 3219.
- [12] Okubo, M., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1980, 18, 481.
- [13] Okubo, M., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1981, 19, 143.
- [14] Okubo, M., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1982, 20, 45.
- [15] Muroi, S., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 1365.
- [16] Vanderhoff, J. W., et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 2363.
- [17] Vanderhoff, J. W., et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 2845.
- [18] Vanderhoff, J. W., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 2197.
- [19] Morgan, L. W., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 2033.
- [20] Hoel, R. H., et al., *Polymer*, 1987, 28, 918.
- [21] Falk, J. C., et al., U. S. P., 4473679.
- [22] Boer, M., et al., U. S. P., 4375532.
- [23] Rawlings, H. L., et al., U. S. P., 4487821.
- [24] Chacko, V. P., et al., U. S. P., 4495324.
- [25] Settlage, P. H., U. S. P. 3309330.
- [26] Borden, B. P., 1009486.
- [27] Pflueger, H. L., Gehelein, C. G., U. S. P., 3291768.
- [28] Hahn, F. J., Heaps, J. F., U. S. P., 3256233.

(下转封三)



中国化学会

第三届全国高分子液晶态学术会议征文启事

“第三届全国高分子液晶态学术会议”预定于1991年4月20日前后在济南市山东大学召开。现征集有关液晶高分子的合成、结构形态、物理性质、流变性质、加工应用和液晶态理论等方面有创造性的学术论文。

征文要求如下：

1. 应征论文应突出本工作的创造性部分；

2. 征文需寄3000字左右的中、英文摘要或全文。请署实际工作者姓名、单位，论文需经作者所在单位推荐，内容不要涉及保密问题。

征文请用24号中文铅字、19号英文字打在自备的8开稿纸上（一张纸打印中文，另一张纸打印英文、参考文献和图表，一律黑色）限在 $21 \times 31\text{cm}$ 范围内。征文格式请参看《高分子学报》的研究简报。投稿时请将两

一张8开稿纸和3000字中、英文摘要或全文并寄来；

3. 凡已在国内外刊物上发表或全国性学术会议上报告过的论文概不受理；

4. 应征论文须于1990年11月30日前寄至北京市2709信箱《高分子学报》编辑部，请在信封上注明“高分子液晶态学术会议应征论文”。

5. 本会议将出版《中国化学会高分子液晶态学术会议预印集》，每册30元，需购者请将书款汇至北京市2709信箱《高分子学报》编辑部。

中国化学会高分子委员会
第三届全国高分子液晶态学术会议

筹备组

1990年3月15日

（上接第75页）

Advancement in the Study of Core-Shell Polymer Emulsions

Wu Limin, Li Bogeng, Yu Zaizhang and Pan Zuren

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou)

Summary A review on theoretical and applied study of core-shell polymer emulsions is given, and some developments are predicted.

Key words: Core-Shell polymer, Rubber(glass)core(shell)