

浓乳液双相聚合方法制备异形聚合物粒子

项爱民^{1,2*}, 杜中杰¹, 乔金梁¹, 励杭泉¹

(1. 北京化工大学 新型高分子材料的制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

(2. 北京工商大学 材料科学与工程系, 北京 100037)

摘要:采用浓乳液双相聚合方法, 成功制备了聚丙烯酸丁酯(PBA)的异形粒子, 通过在连续相中引入聚合物隔层, 大大提高了浓乳液聚合过程中的稳定性, 探讨了隔层种类对浓乳液稳定性的影响, 并研究了浓乳液分散相体积分数和交联剂用量对 PBA 粒子异形程度的影响, 并结果表明, 浓乳液双相聚合过程中, 分散相体积分数越高, 交联剂用量越高, PBA 粒子的异形程度越大。

关键词:浓乳液; 双相聚合; 聚丙烯酸丁酯; 异形粒子

前言

浓乳液是指分散相体积分数(Φ)大于 74%, 甚至可以达到 99% 的乳液^[1]。从上世纪 60 年代中期起, 国外乳液聚合专家开始在理论和实践上对浓乳液聚合开展了相关研究。Lissant 提出了超浓乳液的二维模型理论, 并对超浓乳液的流变学、触变性理论等进行了较为深入的研究^[2,3]。上世纪 80 年代后期, Ruckenstein 和他的助手们对超浓乳液聚合进行了大量的试验, 率先将浓乳液体系引入到聚合反应中, 获得了高分子量的聚合物, 研究了聚合机理及应用, 获得了许多有益的结论^[5~8]。

从 20 世纪 80 年代以来, 乳液聚合技术制备聚合物微球引起了高分子界的极大兴趣。一方面, 通过选择不同的核壳组分, 可以得到期望性能的复合微球, 如橡胶态核、玻璃态壳的复合微球可以用在防震、增韧和阻尼材料方面; 以无机粒子作核, 以高分子作壳的复合微球具有光、热、电、磁的功能, 在电子、生物技术和医药载体方面具有重要作用。另一方面, 通过调整聚合参数, 如改变引发剂类型与用量、交联度、体系的反应温度尤其是聚合环境, 能够使形成的例子在不同程度上偏离球状形态^[11~13]。非球形的粒子可统称为异形粒子。由于可以特殊设计微球的结构, 异形粒子具有球形粒子所不具有的性能。Chen 等研究了无皂种子乳液聚合法制备异型粒子的聚合工艺参数等对粒子形态的影响^[12~14]。

分散相体积分数超过 85% 时, 浓乳液液滴紧密堆积, 浓乳液体系中液滴呈多面体状。聚合时生成的粒子能够复制液滴的形态, 生成多面体粒子。本文中所称的异形粒子即使用浓乳液方法制备的多面体粒子。但液滴相互挤压导致浓乳液稳定性大大下降, 因此如何提高聚合过程中高分散相体积分数条件下浓乳液的稳定性一直是近年来浓乳液研究者研究的重点^[9,10,15]。本论文采用分散相和连续相同时聚合的方法, 通过在连续相中形成聚合物隔层的方法来提高浓乳液的稳定性, 同时制备了异形的柔性聚合物粒子, 并研究了连续相中隔层的种类、分散相体积分数和交联剂用量等因素对聚合物异形粒子形态的影响。

1 结果与讨论

1.1 浓乳液双相聚合方法制备聚合物异形粒子

浓乳液体系中, 分散相体积分数很大。Lissant 等从纯几何学角度进行了研究, 认为当球体体积分数 Φ 达到 74% 时, 球体开始紧密排列、堆积^[2,3]。图 1 为浓乳液体积分数大于 85% 时的模型示意图, 此时浓

基金项目:国家 973 项目 (No. 1999064804);

作者简介:项爱民(1967-), 女, 北京化工大学博士研究生, 北京工商大学副教授, 主要从事浓乳液聚合及水溶性聚合物的研究。Email: xam-pp@sohu.com

乳液液滴(一般为可聚合型单体)由于相互挤压而变形成多面体状,液滴之间通过连续相(一般为水)的液膜隔开。本论文利用浓乳液的结构特点,在连续相中引入溶有引发剂的油溶性单体,同时在连续相中引入水溶性单体。首先采用氧化还原引发体系引发连续相中单体完成聚合反应,所生成的聚合产物作为聚合物隔层而将分散相的液滴隔开。然后再进行分散相中单体的聚合,由此得到双相聚合的聚合产物。将聚合产物中的连续相用水清洗干净,即可得到完全分散的聚合物异形粒子。这样就完全避免了聚合物粒子间的粘连。

1.2 隔层对 BA 乳液聚合稳定性的影响

丙烯酸丁酯(BA)浓乳液聚合过程中,由于乳胶粒之间的紧密堆积而生成异形的聚合物粒子。然而柔性的 PBA 粒子往往会粘连在一起,无法分离。为此需要在乳胶粒之间添加隔层,所采用的隔层分别为聚乙烯吡咯烷酮的水溶液、聚丙烯酰胺的水溶液和连续相原位聚合生成的聚丙烯酰胺。采用不同的隔层所制备的 PBA 粒子的扫描电镜照片见图 2。

从图 2 可以看出,不添加隔层的聚合产物中,PBA 粒子呈紧密堆积的结构,粒子间粘连在一起。添加隔层以后,产物中 PBA 粒子被隔层中的聚合物包裹起来,避免了 PBA 粒子间的粘连。以聚合物 PAM、PVP 水溶液为隔层制备的聚合产物中 PBA 粒子分布不均匀,而以两相聚合合法在反应过程中形成 PAM 溶液做隔层时,所制备的 PBA 粒子的粒径均匀。由此表明采用双相聚合方法的浓乳液体系稳定,隔层效果好。

1.3 隔层对 PBA 粒子形态的影响

浓乳液聚合完成后,作为隔层的聚合物必须清洗干净。本研

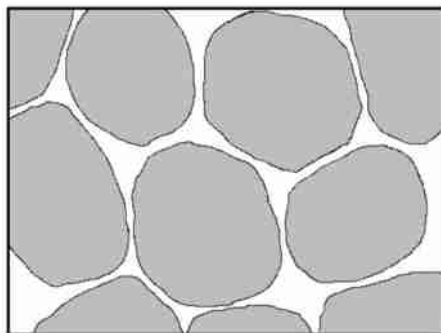


图 1 浓乳液模型示意图(分散相体积分数大于 85%)

Figure 1 Schematic description of concentrated emulsion (volume fraction of dispersed phase >85%)

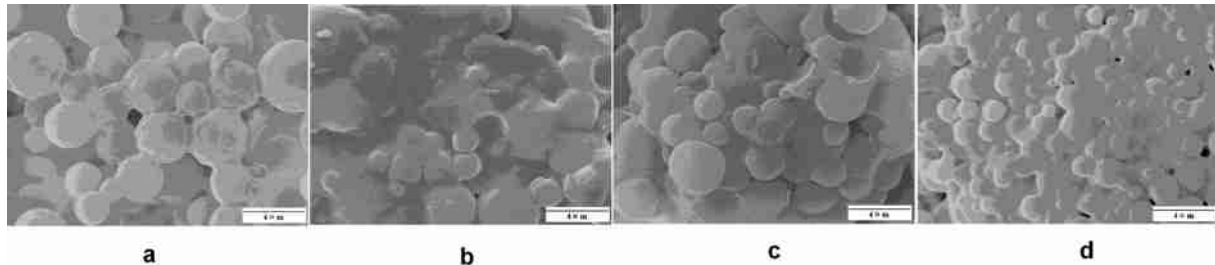


图 2 不同隔层条件下制备的 PBA 粒子的扫描电镜照片(分散相体积分数 $\Phi=80\%$)

连续相隔层为浓度是 0.2% 的水溶液,其中隔层聚合物分别为 a—不加隔层;b—PVP c—PAM d—连续相聚合生成的 PAM

Figure 2 SEM micrographs of PBA particles using different interlayer (volume fraction of dispersed phase=80%)

Concentration of the interlayers=0.2%, the interlayer a—interlayer free; b—PVP;

C—PAM; d—PAM prepared via polymerization of continuous phase

究所采用的隔层为水溶性聚合物,水洗后的 PBA 粒子照片见图 3。

由图 3 中的照片可以看出,作为隔层的 PAM 能够被清洗干净。水洗后的聚合产物为表面洁净的 PBA 粒子。以聚合物作为隔层,浓乳液液滴在聚合过程中避免了液滴间的融并,从而提高了浓乳液体系的稳定性。

1.4 分散相体积分数对 PBA 粒子形态的影响

由图 4 可以看出,浓乳液分散相体积分数是影响 PBA 粒子异形程度的关键因素。当分散相体积分数低于 85% 时,粒子基本上为球形。当分散相体积分数超过 85% 以后,粒子为异形。异形的程度随着分散相体积分数的增加而增大。当分散相体积分数为 90% 时,PBA 粒子的外形基本上为多面体状。

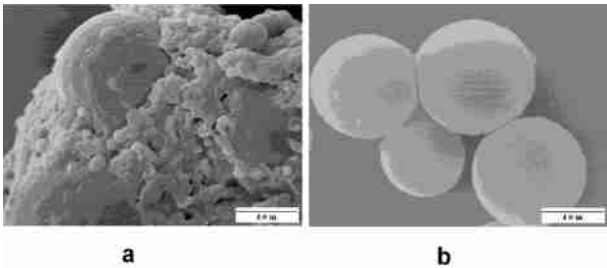


图 3 双相聚合方法制备的 PBA 粒子的 SEM 照片(分散相体积分数 $\Phi=80\%$)
a—水洗前;b—水洗后

Figure 3 SEM micrographs of PBA particles prepared via bi-phase polymerization (volume fraction of dispersed phase $=80\%$)
a—with interlayer; b—after washing

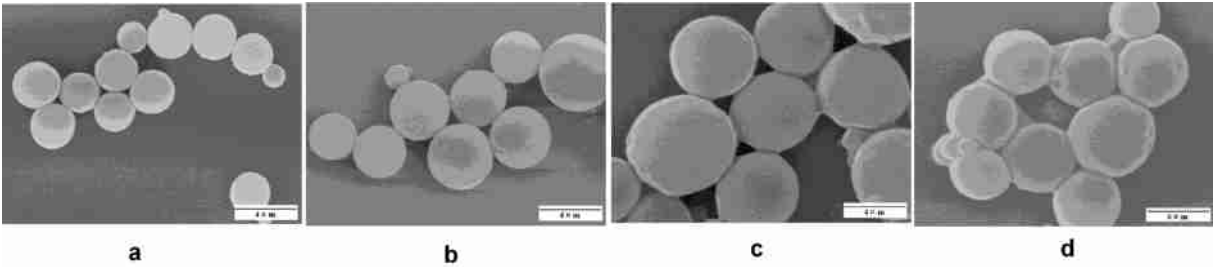


图 4 分散相体积分数对 PBA 异形粒子形态的影响
分散相体积分数(%)：a—75;b—80;c—85;d—90

Figure 4 Effect of volume fraction of dispersed phase on the heteromorphous extent of PBA particles
Volume fraction of dispersed phase(vol%)：a—75; b—80; c—85; d—90

1.5 交联度对 PBA 粒子形态的影响

为了提高液滴在聚合过程中的稳定性,采用 DVB 对 PBA 粒子进行了适度交联,使之形成三维交联网络的结构。图 5 为分散相体积分数均为 85%时,不同交联剂用量时所制备 PBA 粒子的 SEM 照片。

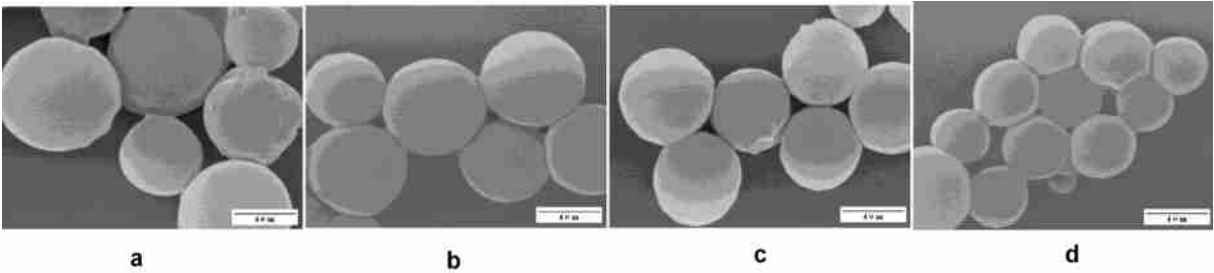


图 5 DVB 用量对 PBA 粒子形态的影响(分散相体积分数 $\Phi=85\%$)
交联剂 DVB 用量(vol/100mL BA):a—10; b—20; c—30; d—40

Figure 5 Effect of DVB content on the heteromorphous extent of PBA particles(volume fraction of dispersed phase $=80\%$)
Content of DVB(vol%)：a—10; b—20; c—30; d—40

由图 5 中的照片可以看出,适量交联剂 DVB 的加入有利于维持 PBA 粒子的异形形态。随着 DVB 用量的增加,PBA 交联度增加,PBA 形成时体积收缩增加,粒子的粒径变小。同时,交联度增加,柔性的 PBA 粒子形成后不易再次变形,异形程度较好地维持下来。

2 结论

通过浓乳液双相聚合方法,成功制备了粒径均匀的 PBA 异形粒子。连续相中原位生成的聚合物隔层大大提高了浓乳液聚合过程中的稳定性。浓乳液的分散相体积分数越高,交联剂用量越高,PBA 粒子的异形程度越高。交联剂用量较高时,PBA 粒子异形形态越稳定。

3 实验部分

3.1 PBA 异形粒子的制备与表征

在装有磁搅拌的 50mL 的平底单口烧瓶中加入 8.0% 的十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液 2mL, 1.0% 的聚乙烯醇(PVA)溶液 1mL, 丙烯酰胺(AM) 0.2g。称取 0.3gAIBN 将其溶于装有 10mL 丙烯酸丁酯(BA)和 3mL 二乙烯基苯(DVB)的试管中, 混合均匀后在快速搅拌作用下, 缓慢滴入上述加有 SDS、PVA、AM 的混合物溶液作连续相的烧瓶中。搅拌 15min 后, 在高速搅拌下分别加入 0.5% 的过硫酸铵水溶液和 0.5% 的亚硫酸氢钠水溶液各 0.2mL。搅拌均匀后将该体系转移到 55℃ 的恒温水浴中, 聚合 10h, 升温至 80℃, 继续聚合 1h 后取出。用去离子水在超声作用下洗涤产物, 然后转入试管中进行离心分离, 重复 3 次。将所收集的聚合产物在 30℃ 条件下真空干燥 20h, 然后在去离子水中稀释, 在超声作用下分散均匀后滴在铜网上, 干燥后采用英国剑桥 S-250MK III 型扫描电子显微镜进行观察。

参考文献:

- [1] Ruckenstein E, Sun F. J Membrane Sci, 1995, 103, 271~283.
- [2] Lissant K J. J Colloid Interface Sci, 1966, 22, 462~468.
- [3] Lissant K J. J Colloid Interface Sci, 1973, 42, 201~208.
- [4] Berend K, Richtering W. Colloids and Surfaces, 1995, 99, 101~119.
- [5] Li H, Ruckenstein E. J Polym Sci, 2001, 39, 757~764.
- [6] Li H, Ruckenstein E. J Appl Polym Sci, 1996, 61, 2285~2296.
- [7] Yun Y, Li H. J Colloid and Interface Sci, 2001, 238, 414~419.
- [8] Li H, Zhao J. Colloids Surface, 1999, 161, 489~498.
- [9] Li H, Ruckenstein E. Polym, 1995, 36, 2281~2287.
- [10] Baharvand H, Rabiee A. J Appl Polym Sci, 2004, 91, 2973~2979.
- [11] 陈明清, 等. 高分子学报, 2002, 5, 628~631
- [12] Zhang H T, Chen M. J Appl Polym Sci, 2004, 91, 570~576.
- [13] Shan S, Shin-ichi Kuroda. Colloid and Polym Sci, 2003, 281, 331~336.
- [14] Chen Z, Zhongjie Du Polym, 2002, 43, 2945~2951.

Preparation of Nonspherical Polymer Particles Based on Concentrated Emulsion Biphasic Polymerization

XIANG Ai-min, DU Zhong-jie^{*}, QIAO Jin-liang, LI Hang-quan

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A novel method of concentrated emulsion biphasic polymerization was proposed to prepare the poly-(butyl acrylate) (PBA) nonspherical particles. The effects of the types of polymer interlayer between PBA particles, the volume fraction of dispersed phase and the content of crosslinking agent on the heteromorphic extent of PBA particles were investigated. The results showed that the higher the volume fraction of dispersed phase and the content of divinyl benzene (DVB) crosslinking agent, the more heteromorphic the PBA particles, and the more the content of the DVB crosslinking agent, the more uniform of the PBA particles.

Key words: Concentrated emulsion; Biphasic polymerization; Poly(butyl acrylate); Nonspherical particles