

接枝法构建聚醋酸乙烯酯反向核壳结构乳胶粒及形成机制

张霄¹, 白龙¹, 娄春华², 李志国¹, 顾继友¹

5

(1. 东北林业大学材料学院, 哈尔滨 150040;

2. 齐齐哈尔大学材料学院, 齐齐哈尔 161006)

10

摘要: 本文以马来酸酐(MA)作为接枝共聚单体, 亲水性的聚醋酸乙烯酯(PVAc)为核, 疏水性的聚苯乙烯(PSt)为壳, 成功构建出一种新颖的PVAc-MA/PSt反向异形核壳结构乳胶粒, 从而解决了因竞聚率差异大而无法实现醋酸乙烯酯(VAc)与苯乙烯(St)复合的难题。同时, 利用接枝共聚所形成的过渡层, 能够很好的抑制核壳翻转, 从而成功地解决了反向核壳结构乳胶粒容易发生核壳翻转的问题。所制备出的反向核壳结构乳胶粒子平均粒径为330nm左右, 粒径大小均一。结合热力学分析与扫描电镜的实验结果, 证实了PVAc-MA-PSt过渡层结构的存在, 并明确地提出了PVAc-MA/PSt反向异形核壳结构乳胶粒子的形成机制。

15

关键词: PVAc; 反向核壳; 马来酸酐; 过渡层; 形成机制

中图分类号: O632; TQ316.6+2

Fabrication and formative mechanism of poly(vinyl acetate)-based inverse core/shell structural latex particles

20

Zhang Xiao¹, Bai Long¹, Lou Chunhua², Li Zhiguo¹, Gu Jiyu¹

(1. College of Materials, Northeast Forestry University, Harbin 150040;

2. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006)

25

Abstract: In this paper, using maleic anhydride(MA) as graft-copolymeric monomer, a novel inverse anomalous core/shell latex particle of PVAc-MA/PSt was successfully structured with hydrophilic poly(vinyl acetate)(PVAc) as core and hydrophobic polystyrene(PSt) as shell by semi-continuous seed emulsion polymerization. Based on this, the compound difficulty owing to the reactivity ratio difference and the influence of "core/shell turning" due to hydrophilic difference between vinyl acetate and styrene of the two monomer can be eliminated. The particle size of the latex particles was 330nm and had a uniform distribution. Meanwhile, combining thermodynamics and scanning electron microscope analyses, it was indicated that the transition layer of PVAc-MA-PSt existed. Furthermore, the formative mechanism of PVAc-MA/PSt latex particle was proposed.

30

Key words: PVAc; inverse core/shell; maleic anhydride; transition layer; formative mechanism

0 引言

35

聚醋酸乙烯酯是一种重要的化工原料,因其性能优异,价格低廉,无污染等特性而倍受青睐,目前主要作为涂料或黏合剂使用^[1,2]。但聚醋酸乙烯酯自身存在一些固有的缺陷,如耐水、耐热以及耐候性能差等,严重限制了其应用范围^[3]。如何改善其自身的固有缺陷,已成为众多该领域研究的热门话题。

40

在此之前,国内大多数的研究主要集中在共混、共聚和乳化剂改性等方面^[4,5],通过改善合成工艺或者调控大分子链的组成成分等方式来解决其自身缺点,从而拓展其应用领域。然而,从研究结果来看,聚醋酸乙烯酯固有的一些缺陷依旧没有得到根本性的解决。随着核

基金项目: 教育部博士点基金(373-20130062110002), 国家自然科学基金(31270609)

作者简介: 张霄, 出生于1990年9月28日, 男, 硕士研究生, 主要从事高性能复合乳液的合成研究

通信联系人: 顾继友, 出生于1955年8月, 男, 教授, 主要从事木材胶黏剂、人造板工艺、植物纤维复合材料、水性高分子材料等方面的研究. E-mail: dldgujy@nefu.edu.cn

壳理论的逐渐成熟,有学者提出利用聚醋酸乙烯酯和苯乙烯构建核壳结构来解决其自身缺陷的设想^[6-8]。然而由于醋酸乙烯酯和苯乙烯之间竞聚率和亲水性差异的缘故,二者的复合以及乳液的稳定性难以保障,容易发生核壳翻转。目前,还没有看到关于通过乳液聚合的方式构建以亲水性的聚醋酸乙烯酯为核,疏水性的聚苯乙烯为壳的具有反向核壳结构乳胶粒的报道。因此,设计一种合理的实验方案来构建一种能够稳定存在的以聚醋酸乙烯酯为核,聚苯乙烯为壳的反向核壳结构乳胶粒依旧是一个很大的挑战。

本研究利用马来酸酐作为桥接单体,通过接枝的方法,采用半连续法种子乳液聚合的方式,构建以亲水性较大的聚醋酸乙烯酯为核,疏水性的聚苯乙烯为壳的反向核壳结构乳胶粒,并对其形成机制做了深入的探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

药品:苯乙烯(St)是天津市富晨化学试剂厂生产的分析纯试剂,并在聚合前将其中的阻聚剂去除掉。其它单体,如乙酸乙烯酯(天津富晨)和马来酸酐(天津密欧)均为分析纯试剂。阴离子型乳化剂二异辛基琥珀酸(OT-75,亨斯迈)和二己基磺酸钠(MA80,亨斯迈)均为分析纯试剂。引发剂过硫酸铵(APS,天津密欧)、缓冲剂碳酸氢钠(NaHCO₃,天津密欧)同样是分析纯。实验所用的水为经过二次蒸馏的去离子水。

仪器:NDJ-5S型旋转黏度计,上海平轩科学仪器有限公司;SANS型万能力学试验机,深圳新三思集团有限公司;DSC-204型差示扫描量热仪和TGA-209型热分析仪均为德国耐驰公司;Magna-IR560型红外光谱仪,美国尼高力公司;Zeta PLAS型激光粒度分析仪, Brookhaven公司;QUANTA-200型扫描电镜,美国FEI公司。

1.2 实验过程

种子乳胶粒的合成:在一定温度下,一定质量水、碳酸氢钠和阴离子复合乳化剂(OT-75和MA80)在四颈烧瓶中混合均匀,然后将少量乙酸乙烯酯种子单体溶液加入到烧瓶中。该混合物在200rpm搅拌下于恒温水浴中加热至55℃,一定时间后,将引发剂APS(溶解在水中)加入到烧瓶中引发聚合反应,同时将反应体系加热至75℃。反应30分钟后,可以得到需要的种子乳胶粒。

核/壳胶乳粒的合成:将剩余的醋酸乙烯酯核单体逐滴加入反应体系中,滴加速率为1滴/4s,同时每隔30分钟加入一次引发剂水溶液,此反应在75℃下进行。当剩余的醋酸乙烯酯核单体滴加完后,加入马来酸酐单体(溶解在水中),并在75℃下保温10分钟。然后,将苯乙烯的壳单体以1滴/3s的滴加速度滴加到反应体系中,引发剂同样30分钟滴加一次。待苯乙烯滴加完后将体系升温至85℃,保温1小时,最后制得PVAc-MA/PSt反向核壳乳胶粒。

1.3 测试与表征

(1) 玻璃化转变温度(T_g):采用DSC(差示扫描量热)法进行测定(液氮气氛,升温速率为10 K/min)。

(2) 结构特征:采用红外光谱(FTIR)法进行表征(KBr压片法制样)。

(3) 粒径及分布:采用激光粒度分析仪进行表征。

(4) 微观形貌:采用扫描电镜(SEM)(喷金处理试样表面)以及透射电镜(TEM)(四氧化钨染色)进行观测

80 2 结果与讨论

2.1 透射电镜 (TEM) 表征

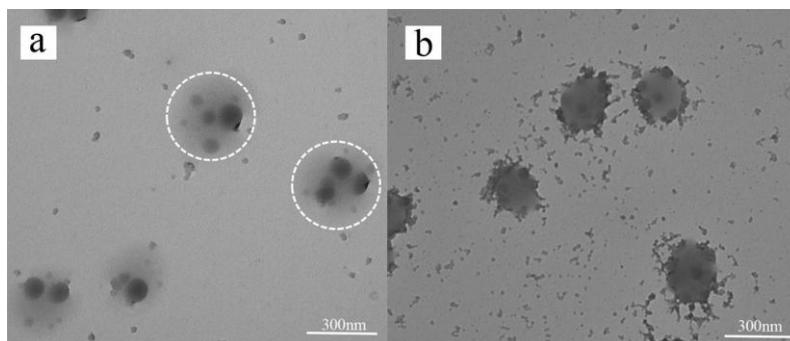


图 1 不同马来酸酐含量的复合乳液透射电镜 (TEM) 图
(a MA 为 0.6%, b MA 为 1.3%)

85

四氧化钨作为放射性金属聚合物,可以与分子结构中含有苯环的聚合物发生反应。通过透射电镜观察时,带有苯环结构的聚合物会显深色,故而常用四氧化钨作为苯环类聚合物的染色剂^[9]。图 1 为经四氧化钨染色后,稀释 10000 倍的不同马来酸酐含量的复合乳液透射电镜图。由图 1 可以看出,乳胶粒上有明显的颜色深浅变化,显深色部分为聚苯乙烯,浅色的部分为聚醋酸乙烯酯,说明粒子表面是经过染色的聚苯乙烯壳,颜色较浅的部分是聚醋酸乙烯酯核。由图 1 (a, b) 可以看出,随着马来酸酐含量的增加,聚醋酸乙烯酯核表面聚苯乙烯颗粒的数量有所增加,说明聚苯乙烯壳对聚醋酸乙烯酯核的包覆程度与马来酸酐的含量有直接的关系。随着马来酸酐含量的逐渐增加,会在聚醋酸乙烯酯表面形成一定数量的活性接枝点,能够为苯乙烯单体提供更多的聚合位点,从而实现聚苯乙烯在聚醋酸乙烯酯核表面的自聚,进而增大对聚醋酸乙烯酯核的包覆程度。

90

95

2.2 扫描电镜 (SEM) 表征

图 2 为不同乳胶粒子的扫描电镜图。由图 2 (a) 可以看出,在未加入苯乙烯和马来酸酐之前,由乳液聚合得到的聚醋酸乙烯酯乳胶粒子为直径为 200nm 左右的均一球型粒子。当体系中没有加入马来酸酐作为接枝单体时,苯乙烯单体与醋酸乙烯酯单体由于竞聚率差异很大的缘故,只能形成各自自聚的乳胶粒子,最后因粒子间聚集而附着于聚醋酸乙烯酯乳胶粒子表面。从图 2 (b) 可以看出,体系中因为自聚而形成的聚苯乙烯小球粒径较大,约为 100nm 左右,且聚苯乙烯小球与聚醋酸乙烯酯乳胶粒子之间存在明显的界面,而非一个整体。结合透射电镜结果 (图 1) 可以说明,随着马来酸酐的加入,马来酸酐会在聚醋酸乙烯酯核表面形成接枝活性共聚点,从而诱导苯乙烯单体在聚醋酸乙烯酯核表面发生自聚。同时,由于苯乙烯为疏水性较强的单体,故而自聚形成的聚苯乙烯大分子链因界面张力的作用而向聚醋酸乙烯酯核表面聚集,最终在核表面形成球型的聚苯乙烯小颗粒 (图 2 (c))。随着马来酸酐含量的增加,聚醋酸乙烯酯核表面形成的接枝共聚活性点增加,从而在聚醋酸乙烯酯核表面能够形成更多的聚苯乙烯小颗粒。随着小颗粒之间的彼此靠近,聚苯乙烯分子链由于同性之间的相容性作用会自发的进行缠结、融合,从而增大了对聚醋酸乙烯酯核的包覆程度 (图 2 (d))。通过扫描电镜和透射电镜的结果 (图 1,2),说明利用马来酸酐作为接枝单体,可以将竞聚率差异很大的醋酸乙烯酯和苯乙烯单体通过构建核壳结构的方式进行复合。

100

105

110

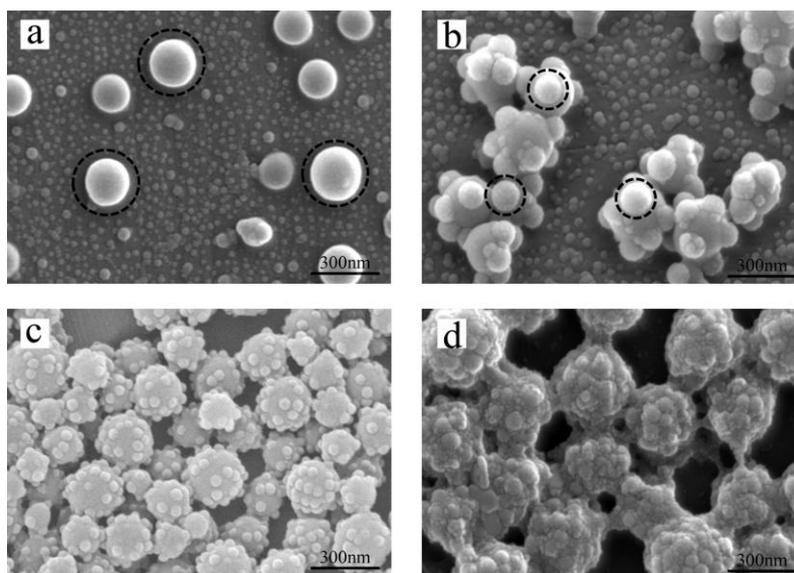


图 2 乳胶粒子的扫描电镜 (SEM) 图

(a 纯聚醋酸乙烯酯, b MA 含量为 0% c MA 含量为 1% d MA 含量为 1.6%)

115 2.3 扫描电镜 (SEM) 表征

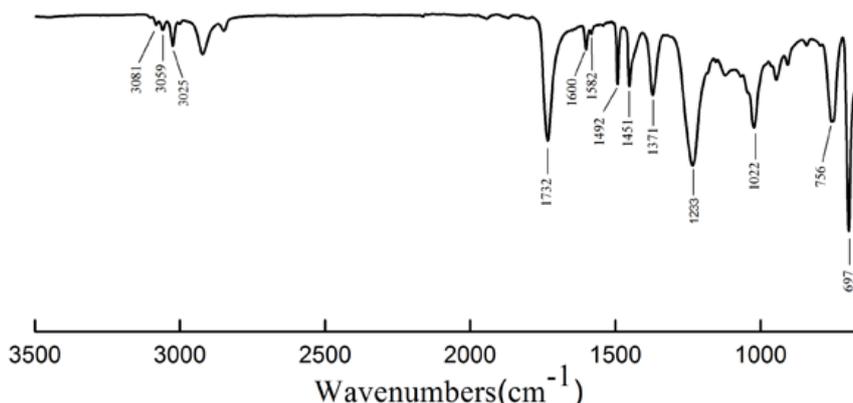


图 3 PVAc-MA/PSSt 复合乳液红外谱图

120 为了进一步研究聚合物的组成结构,需要对聚合物中存在的一些化学基团进行分析。红外光谱分析是一种非常有效的结构分析手段,通过对谱图中一些基团的峰值的研究,可以从侧面反映出聚合反应过程中可能存在的一些官能团之间的化学反应,从而推测出聚合物的分子结构。图 3 为 PVAc-MA/PSSt 复合乳液红外光谱图。由图 1 可以看出,苯乙烯的特征吸收峰(苯环上 C-H 的伸缩振动吸收峰: 3081 cm⁻¹、3059 cm⁻¹、3025 cm⁻¹, 苯环骨架 C=C 的振动吸收峰: 1601 cm⁻¹、1582 cm⁻¹、1492cm⁻¹、1451cm⁻¹ 以及苯环中相邻 5 个氢的面外弯曲振动峰: 756cm⁻¹、697cm⁻¹) 以及醋酸乙烯酯的特征吸收峰 (C=O 的伸缩振动特征吸收峰: 1730 cm⁻¹, C-O 的伸缩振动特征吸收峰: 1233 cm⁻¹、1022 cm⁻¹ 以及 CH₃ 吸收峰: 1370cm⁻¹) 均出现在红外谱图中,说明体系中存在聚醋酸乙烯酯和聚苯乙烯结构。而马来酸酐的五元环结构的特征吸收峰 (1220 cm⁻¹) 并没有出现,说明在反应体系中,马来酸酐的五元环结构被打开,形成 1,4-顺丁烯二酸的结构。通过红外谱图,进一步说明在 VAc-MA-St 的反应体系中,利用马来酸酐作为接枝单体,能够将因竞聚率差异很大而无法实现复合的醋酸乙烯酯和苯乙烯单体利用构建核壳的手段,通过马来酸酐在核表面的接枝桥接作用实现复

125

130

合。

2.4 差示量热(DSC)分析

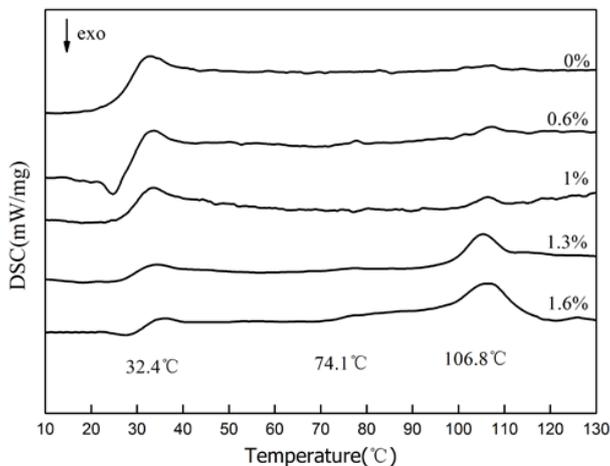


图 4 复合乳液的 DSC 曲线

135 在常见的多组分复合乳胶粒中，由于多组分聚合存在不同的玻璃化转变，从而利用动态力学实验进行检测时，会出现两个或多个玻璃化转变温度（ T_g ），这也是表明所制备乳胶粒子为核壳结构的一个必要证明手段^[10]。图 2 为马来酸酐含量变化的复合乳液的 DSC 曲线。由图 2 可以看出，所有不同核壳比的复合乳液都具有两个明显的 T_g ，分别对应于高温区的壳聚合物($T_g=106^\circ\text{C}$)和低温区($T_g=32^\circ\text{C}$)的核聚合物。在图 2 中出现两个明显的 T_g 峰，说明

140 制备的复合乳胶粒子具有明显的两相分离结构，这也为所制备的 PVAc-MA/PS 乳胶粒子为核壳结构提供了有力的证明。值得注意的是，在 PVAc-MA-PS 体系中不加马来酸酐时，仅存在两个玻璃化转变温度，而加入马来酸酐后，体系在高温区和低温区之间出现一个较小的玻璃化转变（ $T_g=74^\circ\text{C}$ ），这是因为加入马来酸酐后，在核层与壳层之间出现一个薄的过渡层造成的。这一实验结果表明在马来酸酐加入反应体系后，马来酸酐会在聚醋酸乙烯酯核表面发生接枝共聚，之后再与后加入的苯乙烯发生聚合，形成 VAc-MA-St 过渡体系。这也进

145 一步说明，马来酸酐对于构建以醋酸乙烯酯为核，以苯乙烯为壳的反向核壳乳胶粒中起到非常关键的竞聚率中和调节以及桥接作用，从而实现对竞聚率差异很大的两种单体的复合。结合电镜（图 1,2）和红外分析结果（图 3），明确地说明所制备的复合乳液乳胶粒子为具有反向异形核壳结构乳胶粒子。

150 2.5 粒径分布

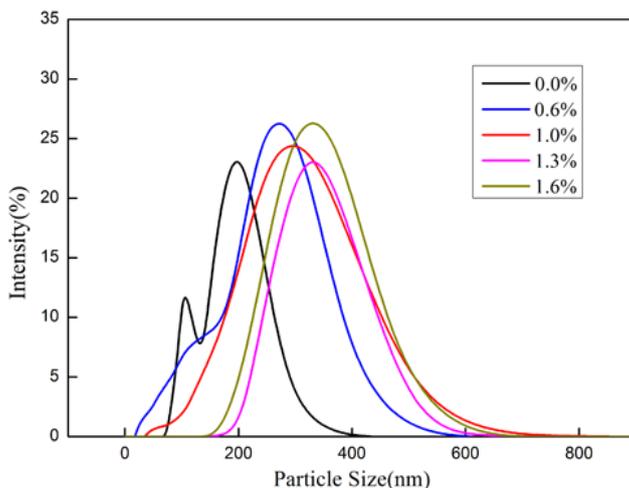


图 5 复合乳液粒径分布曲线

图 5 不同马来酸酐含量的复合乳液粒径分布曲线。由图 5 可以看出，体系中不存在马来酸酐时，乳液粒径分布呈现双峰分布，平均粒径分别为 100nm 和 200nm，其中 100nm 左右的粒径分布为聚苯乙烯小球的分布曲线，200nm 左右的粒径分布曲线为聚醋酸乙烯酯乳胶粒子的粒径分布曲线。结合没有加马来酸酐的扫描电镜结构（图 2（b）），说明在不存在马来酸酐作为接枝单体时，体系中只发生醋酸乙烯酯和苯乙烯的自聚，由于竞聚率的差异，两者之间不能发生复合。从图 2 可以看出。随着马来酸酐含量的逐渐增加，粒子的平均粒径逐渐变大，粒子粒径均一性增大。当马来酸酐含量为 1.3% 时，粒子粒径大小为 330nm 左右，且随着马来酸酐含量的进一步增大，乳胶粒的粒径不在发生明显的变化。

2.6 形成机制



图 6 PVAc-MA/PSt 反向异形核壳结构乳胶粒形成机制

在前期研究中^[6,7]，在制备 PVAc-PSt 复合乳胶粒的体系中，主要是从粒子尺寸、是否支化等方面考虑，最终通过理论模型[8]来说明 PVAc/PS 乳胶粒子构建的可行性。本研究中，采用的是化学接着共聚的方法，从单体竞聚率差异的层面入手，构建在热力学上不稳定，但

动力学稳定的反向核壳乳胶粒。图 6 为 PVAc-MA/PS_t 反向异形核壳结构乳胶粒形成机制示意图。众所周知, 醋酸乙烯酯的乳液聚合属于自由基聚合[11], 一定的温度以及乳化剂和引发剂存在的条件下, 醋酸乙烯酯单体自聚形成聚醋酸乙烯酯乳胶粒小球(图 6 (a))。聚醋酸乙烯酯小球表面会存在一部分未终止的醋酸乙烯酯活性端基, 在体系中不存在马来酸酐或者其他可聚合单体存在的条件下, 这些活性端基会最终通过耦合终止或者歧化终止而失去活性。当体系中大部分醋酸乙烯酯单体消耗完后, 将马来酸酐加入反应体系中时, 由于醋酸乙烯酯与马来酸酐之间竞聚率差异小^[12,13], 可以很快的发生接枝共聚反应, 从而在聚醋酸乙烯酯小球表面形成马来酸酐活性点(图 6 (b))。由于体系中还存在一小部分未反应的醋酸乙烯酯单体, 这部分醋酸乙烯酯单体会与马来酸酐活性点发生共聚, 从而重新形成醋酸乙烯酯活性点, 而这些新形成的活性点与后续加入的苯乙烯单体由于竞聚率的差异而无法发生共聚反应, 最终失活。只有大多数未能与醋酸乙烯酯单体发生共聚的马来酸酐活性点能够捕获后续加入的苯乙烯单体, 从而形成新的苯乙烯活性点。这个过程中, 会在聚醋酸乙烯酯核表面均匀的形成一层由 PVAc-MA-St 组成的薄的过渡层, 从而实现马来酸酐的桥接作用。新形成的苯乙烯活性点会引发后续加入的苯乙烯单体的自聚, 从而形成较长的聚苯乙烯分子链段(图 6 (c))。相邻的两个或多个活性点上的聚苯乙烯分子链段之间彼此会发生缠结, 从而在聚醋酸乙烯酯核表面逐渐形成絮状结构, 如图 6 (c)透射电镜图所示。随着聚合反应的进一步深化, 由于两相之间界面张力的作用变的明显, 从而迫使絮状结构的聚苯乙烯向半球型结构演变以减小受力表面积, 从而较小界面张力的影响^[14]。随着反应的进一步发展, 聚苯乙烯最终演变成半球型结构。这种情况在聚醋酸乙烯酯核表面不止一处发生, 故而最终形成具有草莓型结构的乳胶粒子(图 6 (d))。随着后续苯乙烯单体的加入, 聚醋酸乙烯酯核表面半球型的聚苯乙烯壳逐渐增大, 彼此靠近, 聚苯乙烯分子链会自发的进行缠结、融合, 从而增大了对聚醋酸乙烯酯核的包覆程度。而马来酸酐含量的变化直接影响了形成活性点的数量, 故而随着马来酸酐含量的增加, 聚醋酸乙烯酯核表面的聚苯乙烯半球型小颗粒增多, 从而使得其包覆面积增大。

3 结论

通过粒子设计的手段, 以马来酸酐作为接枝共聚单体, 成功构建出以亲水性的聚醋酸乙烯酯为核, 疏水性的聚苯乙烯为壳, 平均粒径为 330nm 左右, 粒径大小均一的 PVAc-MA/PS_t 反向异形核壳结构乳胶粒子, 从而解决了因竞聚率差异大而无法实现醋酸乙烯酯与苯乙烯复合的难题。同时, 利用接枝共聚所形成的过渡层, 能够很好的抑制核壳翻转, 从而成功地解决了反向核壳结构乳胶粒容易发生核壳翻转的问题。同时由于聚苯乙烯壳的存在, 提高了聚醋酸乙烯酯的耐水性和抗蠕变性。结合 DSC 分析与扫描电镜的实验结果, 证实了 PVAc-MA-PS_t 过渡层结构的存在, 从而明确地提出了 PVAc-MA/PS_t 反向异形核壳结构乳胶粒子构建过程中的成核机制, 为进一步深入研究反向核壳乳胶粒的构建提供了理论依据。

200 [参考文献] (References)

- [1] 龚良发, 李汝维. 醋酸乙烯酯乳液研究进展[J]. 河北化工, 2001, 6(3): 16-17.
- [2] 徐永祥, 高彦芳, 郭宝华. 醋酸乙烯酯乳液聚合的研究进展[J]. 石油化工, 2004, 33(9): 885-890.
- [3] KABOORANI A, RIEDL B. Improving performance of polyvinyl acetate (PVA) as a binder for wood by combination with melamine based adhesives[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2011, 31(7): 605-611.
- [4] 张小伟, 雷自强, 罗策. 丙烯酸(酯)改性聚醋酸乙烯酯乳液的研制 [J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(3): 32-36.
- [5] LU J, EASTEAL A.J, EDMONDS N.R. Crosslinkable poly(vinyl acetate) emulsions for wood adhesive[J]. Pigment & Resin Technology, 2011, 40(3): 161-168.

- 210 [6] FERGUSON C.J, RUSSELL G.T, GILBERT R.G. Synthesis of latices with polystyrene cores and poly(vinyl acetate) shells.1. Use of polystyrene seeds[J]. *Polymer*, 2002, 43(24): 6371-6382.
- [7] FERGUSON C.J, RUSSELL G.T, GILBERT R.G.Synthesis of latices with hydrophobic cores and poly(vinyl acetate) shells.2. Use of poly(vinyl acetate) seeds[J]. *Polymer*, 2003, 44(9): 2607-2619.
- [8] FERGUSON C.J, RUSSELL G.T, GILBERT R.G. Modelling secondary particle formation in emulsion polymerisation: application to making core-shell morphologies[J]. *Polymer*, 2002, 43(17): 4557-4570.
- 215 [9] CHOU T M, PRAYOONTHONG P, AITOUCHEN A, et al. Nanoscale artifacts in RuO₄-stained poly(styrene). *Polymer*, 2002(43):2085-2088.
- [10] STUBBS M J, SUNDBERG C D. Measuring the extent of phase separation during polymerization of composite latex particles using modulated temperature DSC. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2005(43): 2790-2806.
- 220 [11] MASTAN E, LI X H, ZHU S P. Modeling and theoretical development in controlled radical polymerization. *Progress in Polymer Science*. DOI:10.1016.
- [12] POPA I, OFFENBERG H, BELDIE C, et al. Benzocaine modified maleic anhydride copolymers-I. Synthesis and characterization of benzocaine modified poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate), poly(maleic anhydride-co-methyl methacrylate) and poly(maleic anhydride-co-styrene). 1997(33): 1511-1514
- 225 [13] PRICE C C. Some relative monomer reactivity factors. *Journal of Polymer Science*. 1948(3):772-775.
- [14] DONG Y, SUNDBERG C. D. Estimation of polymer/water interfacial tensions: hydrophobic homopolymer/water interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003(258):97-101.