

多层壳核结构 ACR 树脂的合成与性能研究^{*}

I. 乳化剂对 ACR 乳液聚合反应及 PVC/ACR 共混物性能的影响

陈旭东¹, 高 翮², 吴忠辉³, 沈家瑞³, 谭作勤³

(1. 中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275;

2. 佛山新达复合材料有限公司, 广东 佛山 528000;

3. 华南理工大学高分子材料科学与工程系, 广东 广州 510641)

摘 要: 研究乳化剂的种类、复配比例及质量分数对聚丙烯酸正丁酯/聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯 (ACR) 壳核乳胶粒径、PVC/ACR 共混物性能的影响。结果表明 3 种阴离子乳化剂十二烷基硫酸钠 (K_{12} -Na)、十二烷基磺酸钠 (SDS)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 中, 合成的 ACR 乳胶粒子粒径依次增大, PVC/ACR 共混物的抗冲强度增大。将十二烷基苯磺酸钠与非离子型乳化剂壬基苯聚氧乙烯醚 (OP-10) 复配使用时, 随着非离子乳化剂 OP-10 质量分数的增加, ACR 乳液聚合各阶段乳胶粒子粒径均相应增大, PVC/ACR 共混物的抗冲强度增大。ACR 粒子的粒径都随着乳化剂浓度的增加而降低, 而粒径大小分布加宽, PVC/ACR 共混物的抗冲强度降低, PVC/ACR 共混物的透光率升高。

关键词: 壳/核乳胶粒子; 聚丙烯酸正丁酯/聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯 (ACR); 粒径; 乳化剂; 抗冲强度; 共混物

中图分类号: TQ316.33 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2001) 02-0050-04

作为 PVC 抗冲改性剂的 ACR 树脂, 因其具有优良的耐候性、极高的抗冲性能和良好的加工流动性, 而受到国内外的广泛重视^[1,2]。ACR 树脂多为具有“壳/核”结构的丙烯酸酯共聚物。“壳/核”结构聚合物一般在共聚反应时先投入一种或几种单体聚合, 待到一定转化率后形成“核”(种子), 再加入作为“壳”的单体在原来的种子表面继续聚合, 通过“核”和“壳”的不同组合, 得到一系列不同形态的结构, 从而赋予树脂不同的功能^[3,4]。ACR 树脂采用先制备聚丙烯酸丁酯 (PBA) 乳液作为种子乳胶, 再接枝苯乙烯 (St) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 生成多层结构的 ACR 树脂。因此如何合成既具有很高的抗冲强度, 又有优良的加工塑化性能和耐热、耐候性能的 ACR, 就成为 PVC 改性剂研究中的一个重要课题。

在乳液聚合体系中, 乳化剂虽不直接参与化学反应, 但它是重要的组分之一, 而乳化剂的种类和浓度将直接影响引发速率及链增长速率, 它也会影响决定聚合物性能的聚合物的相对分子质量及相对分子质量分布, 以及影响与乳液性质有关的乳胶粒浓度、乳胶粒的尺寸及分布等等。同

时, 乳化剂的选择是否合理, 不仅涉及到乳液体系是否稳定, 生产过程能否正常进行, 而且决定其后的储存及应用安全性能。因此, 本文作为系列研究工作之一, 选用聚丙烯酸正丁酯/聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯 (ACR) 体系, 研究了乳化剂对 ACR 乳胶粒子粒径及 PVC/ACR 性能的影响。

1 实 验

1.1 主要原料

丙烯酸丁酯 (BA)、苯乙烯 (St)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA): 均为 CP, 佛山化工实验厂, 使用前用 $\rho = 5\%$ NaOH 溶液洗涤至中性, 冷冻放置。过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$), 亚硫酸氢钠 ($NaHSO_3$), 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS), AR, 广州化学试剂厂。壬基苯聚氧乙烯醚 (OP-10): 工业级, 广州助剂厂。聚氯乙烯 (PVC): SG-5, 广州化工厂; TVS 8831、硬脂酸单甘油酯、LDPE 均为工业品。

1.2 ACR 的合成

在装有氮气导管、回流冷凝器、搅拌器、滴加装置的四口 500 mL 反应釜中, 采用乳液聚合法合成。后期经破乳, 过滤, 真空干燥处理制

* 基金项目: 中国石化总公司科技开发项目

收稿日期: 2000-05-15; 作者简介: 陈旭东, (1966—), 男, 博士, 副教授。

得.

1.3 乳液粒径的测定

用英国产 MALVERN Lo-C 型粒径分析测定仪测定.

1.4 PVC/ACR 共混物试样制备

将 PVC 与 ACR 按设计配方进行干法混合, 加入稳定剂 TVS-8831、硬脂酸单甘油酯、LDPE, 将此混合物在双辊开炼机上于 $(170 \pm 5)^\circ\text{C}$ 混炼 9 min, 然后在 15 MPa、 $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下层压 4 mm 的试片.

1.5 共混物冲击性能测试

将上述 4 mm 层压片按国家标准 GB1043-79 加工成缺口冲击式样条, 用 Charpy Xcj-500 型冲击试验机在 23°C 下测定.

1.6 聚合物转化率的测定

准确称取 2~3 g 聚合乳液加入 3 滴 $\rho=5\%$ 铜试剂, 在红外烘箱中烘至恒质量, 转化率 (p) 按下式计算:

$$p = [m_{\text{干}} - m_{\text{胶}} w_{(\text{不挥发组分})}] / m_{\text{胶}} w_{\text{单}} \times 100\%$$

式中, $m_{\text{胶}}$ 为胶乳质量; $m_{\text{干}}$ 为干样质量;

$w_{(\text{不挥发组分})}$ 为聚合物体系中不挥发组分的质量分数; $w_{\text{单}}$ 为聚合物体系中单体的质量分数.

2 结果与讨论

2.1 乳化剂种类及复配对聚合反应的影响

在有离子型和非离子型乳化剂可供选择时, 优先选择离子型乳化剂. 一方面由于乳化剂离子带电, 同时还会产生一定程度的水化作用, 在乳胶粒子间静电斥力和水化层的空间位阻的双重作用下可使聚合物乳液更稳定; 另一方面离子型乳化剂比非离子型乳化剂相对分子质量小得多, 加入质量相同的乳化剂时, 离子型乳化剂所产生的胶束数目多, 成核几率大, 会生成更多的乳胶粒, 聚合反应速率大, 合成的乳胶粒径小^[5]. 由于阳离子型乳化剂应用较少, 因此本文选择 3 种阴离子乳化剂: 十二烷基硫酸钠 ($\text{K}_{12}-\text{Na}$)、十二烷基磺酸钠 (SDS) 和 SDBS, 研究它们对 ACR 聚合反应中乳胶粒子大小及共混物 PVC/ACR 性能的影响, 结果如表 1 所示.

表 1 不同阴离子乳化剂对 ACR 乳液聚合及 PVC/ACR 性能的影响¹⁾

Tab. 1 Effect of various anionic emulsifiers on polymerization of ACR and properties of PVC/ACR blends

乳剂	转化率/ %			乳胶粒径/ nm			抗冲强度/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
	PBA	P(BA/St)	P(BA/St/MMA)	PBA	P(BA/St)	P(BA/St/MMA)	
$\text{K}_{12}-\text{Na}$	100	96.0	88.3	52.7	62.0	72.0	12.75
SDS	100	93.0	90.4	70.6	85.1	97.4	16.58
SDBS	100	94.0	92.1	96.8	100.3	103.6	18.83

1) 乳化剂用量为种子单体质量分数的 2%, PBA/PS 及 P(BA/St/MMA) 聚合反应中不再补加乳化剂

从表 1 可以看出, 这 3 种阴离子乳化剂中, 按 $\text{K}_{12}-\text{Na}$ 、SDS、SDBS 顺序, 乳胶粒子粒径依次增大, PVC/ACR 共混物的抗冲强度增大.

ACR 要具有较好的增韧效果, 使得 PVC/ACR 共混物具有较高的抗冲强度, ACR 树脂必须有较大的粒径. 阴离子乳化剂虽然乳化效率高, 聚合反应速度快, 乳胶机械稳定性好, 但制得的乳胶粒径小, 化学稳定性欠佳; 虽然单纯使用非离子乳化剂制得的聚合胶乳机械稳定性差, 但乳胶粒径大, 化学稳定性好; 当将两者复合使用时, 二者性能互补, 可以得到较好的结果, 因此本文选用 SDS 与非离子乳化剂 OP-10 复合使用, 乳化剂复配比例对 ACR 种子乳液聚合产物的粒径的影响如图 1 所示.

比例的增加而阴离子乳化剂比例的减少, ACR 乳液聚合各阶段乳胶粒子粒径均相应增大, 这是因为阴离子乳化剂不受亲水基种类的影响, 而受离子电荷的排斥作用的影响, 乳化剂缔合数目较少, 常为 50~60, 所以形成胶粒数目多, 粒径就小; 而非离子乳化剂由于亲水基间没有离子性电荷的相互排斥作用, 缔合数目异常大, 一般在 400 以上^[6], 形成胶粒数目少, 所以胶乳粒径就大. 但非离子乳化剂用量过多时, 易导致聚合体系不稳定, 特别是反应时间过长出现凝聚物, 造成粘釜; 或乳胶放置时间长易自动凝结. 因此, 将两者有机地配合使用便可以达到既稳定乳化体系又可增大乳胶粒径的目的.

阴离子乳化剂与非离子乳化剂的复配在增大乳胶粒径 (d) 的同时, 还会影响乳胶粒径分布

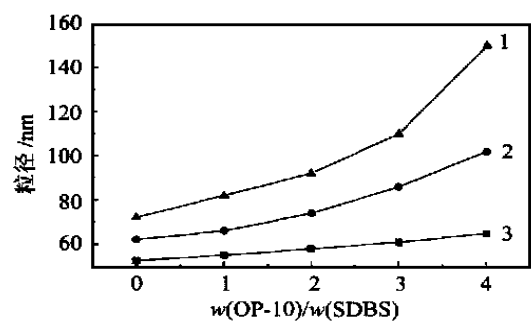


图 1 乳化剂复配比例 (OP—10/ SDBS) 对 ACR 种子乳液聚合各阶段产物粒径的影响

Fig. 1 Effect of ratio of OP—10 and SDBS on the latex particle size of ACR of various polymerization stages
乳化剂用量为种子单体质量分数的 2%;
 $m(\text{PBA}) : m(\text{PS}) : m(\text{PMMA}) = 45 : 35 : 20$;
1 PBA/PS/PMMA; 2 PBA/PS/St; 3 PBA

(d_{50}) 及 PVC/ACR 共混物的性能, 如表 2 所示. 单纯阴离子乳化剂时, 乳胶粒子分布较窄, 分散系数小, 但乳胶粒子粒径小, PVC/ACR 共混物的抗冲强度小; 随着非离子乳化剂用量的增加, 乳胶粒子分布较宽, 分散系数增大, 而乳胶粒子粒径相应增大, PVC/ACR 共混物的抗冲强度增大, PVC/ACR 共混物的透光率降低.

表 2 乳化剂复配比例 (OP—10/ SDBS) 对 ACR 乳胶粒径分布及 PVC/ACR 共混物性能的影响¹⁾

Tah 2 Effect of compounding ratio of OP—10/ SDBS on polymerization of ACR and properties of PVC/ ACR blends

样品 编号	$m(\text{OP—10}) / m(\text{SDBS})$	ACR		PVC/ ACR 共混物	
		d / nm	d_{50} / nm^2	抗冲强度 ³⁾	透光率/ %
1	0/ 1	78. 9	22. 1	16. 40	85. 8
2	1/ 2	87. 2	27. 8	17. 60	85. 2
3	1/ 1	90. 7	42. 1	18. 70	84. 6
4	2/ 1	113. 5	53. 7	21. 56	82. 0

1) $m(\text{PBA}) : m(\text{PS}) : m(\text{PMMA}) = 45 : 35 : 20$; 乳化剂用量占种子单体质量分数的 4%; 2) d_{50} 指 ACR 乳胶粒子数目分布的半峰宽; 3) 抗冲强度的单位为 kJ / m^2 .

2. 2 乳化剂质量浓度对聚合反应和 PVC/ ACR 共混物性能的影响

乳液聚合中, 除乳化剂种类外, 乳化剂质量浓度对乳液聚合反应有显著影响. 乳化剂质量浓度对合成 ACR 种子 PBA, 及 PBA/PS、PBA/PS/PMMA 乳胶粒径大小的影响如图 2 所示, 从图中可以看出, 无论对种子 PBA 还是对 PBA/PS、PBA/PS/PMMA, 粒子的粒径都随着乳化剂浓度的增加而

降低, 这是因为乳化剂质量浓度大时, 所生成的乳胶粒数多, 乳胶粒的平均直径小. 在一定范围内可调节乳化剂质量浓度的方法来调节乳胶粒的粒径, 从图 2 可知, 当乳化剂质量浓度小于 3%PBA 用量时, 可以控制最终 ACR 的粒径大于 120 nm. 但为增大乳胶粒径而使乳化剂质量浓度降低得太多, 又会引起乳液稳定性变差和聚合反应速率大幅度降低.

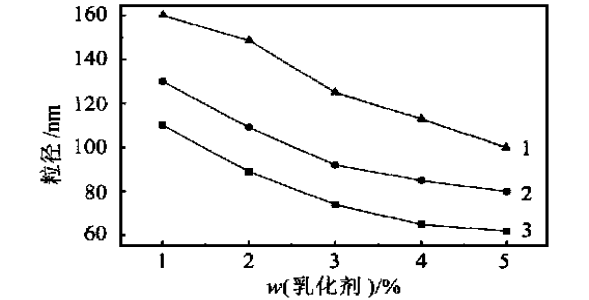


图 2 乳化剂质量浓度对 ACR 种子乳液聚合各阶段产物粒径的影响

Fig. 2 Effect of emulsifier mass concentration on the latex particle size of ACR during various polymerization stages
 $m(\text{OP—10}) : m(\text{SDBS}) = 1 : 2$;
 $m(\text{PBA}) : m(\text{PS}) : m(\text{PMMA}) = 45 : 35 : 20$;
1 PBA/PS/PMMA; 2 PBA/PS/St; 3 PBA

乳化剂质量浓度不仅影响 ACR 乳胶粒径大小, 而且影响 ACR 乳胶粒径分布及 PVC/ACR 共混物得性能(表 3).

表 3 乳化剂质量浓度对 ACR 乳胶粒径分布及 PVC/ACR 共混物性能的影响¹⁾

Tah 3 Effect of emulsifier mass concentration on the latex particle-size distribution of ACR and properties of PVC/ ACR blends

样品 编号	$w(\text{乳化剂}) / \%$	$d_{50}(\text{ACR}) / \text{nm}$	PVC/ ACR 共混物	
			抗冲强度 ²⁾	透光率/ %
1	2	90. 2	24. 19	75. 0
2	3	72. 4	22. 47	79. 7
3	4	53. 7	21. 56	82. 0
4	5	45. 7	20. 0	83. 2

1) $m(\text{PBA}) : m(\text{PS}) : m(\text{PMMA}) = 45 : 35 : 20$;
 $m(\text{OP—10}) : m(\text{SDBS}) = 1 : 2$;
2) 抗冲强度的单位为 kJ / m^2

ACR 粒子的粒径都随着乳化剂质量浓度的增加而降低, 而粒径大小分布加宽, 分散系数增大, PVC/ACR 共混物的抗冲强度降低, PVC/ACR 共混物的透光率升高. 比较表 2 和表 3 还可

以看出，阴离子乳化剂与非离子乳化剂复配使用，粒径明显增大，且复合乳化剂的用量越少，粒径提高得越多，但粒子的分散性也相应增大。ACR 粒径较小时，随着粒径的增加，PVC/ACR 共混物的抗冲强度增加不大，且 PVC/ACR 共混物的透光率降低幅度小；当 ACR 粒径大于 100 nm 时，PVC/ACR 共混物的抗冲强度随着 ACR 粒径的增加显著提高，而 PVC/ACR 共混物的透光率明显降低。

参考文献：

[1] 彭晓翊, 陈军, 倪海鹰, 等. CPE 与 ACR 或 MBS 复合增韧 R—PVC 体系流变性能研究[J] . 中国塑料,

1998, 12(3): 30.

[2] 温绍国, 翁志学, 黄志明, 等. 抗冲改性剂 ACR 的组成与粒径对 R—PVC 应用性能的影响[J] . 中国塑料, 1997, 11(5): 53.

[3] ZHANG L C. Study of the synthesis and properties of PBA/PS/PMMA latex interpenetrating polymer networks [J] . J Appl Polym Sci, 1991, 42: 891.

[4] CHEN Y C, EL-AASSER M S. Roles of surfactant in composite latex particle morphology [J] . J Appl Polym Sci, 1991, 45: 487.

[5] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理及应用[J] . 北京: 化学工业出版社, 1997. 117.

[6] 李克友. 乳液聚合(上册). 北京: 化学工业出版社, 1985. 87.

Synthesis and Properties of Multi-layer Core/ shell ACR Resin

I . Effect of Emulsifiers on Emulsion Polymerization of ACR and Properties of PVC/ ACR Blends

CHEN Xu-dong¹, GAO Pian², WU Zhong-hui³, SHEN Jia-rui³, TAN Zuo-qin³

(1. Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

2. Foshan Xinda Composite Materials Co. Ltd., Guangdong, Foshan 528000, China;

3. Department of Polymer & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The particle diameter of poly (butylacrylate) /polystyrene/poly (methyl methacrylate) (ACR) and properties of PVC/ACR blends were studied as a function of the type of emulsifiers, compounding ratio as well as the amount of emulsifier. The particle diameter of ACR and the impact strength of PVC/ACR blends increased in the order: sodium dodecyl sulfate (K12—Na), sodium dodecyl sulfonat (SDS) and sodium benzenesulfonat (SDBS) and with decreasing of the compounding ratio of SDBS/OP—10. With increasing of emulsifier concentration, the particle diameter of ACR and the impact strength of PVC/ACR blends decreased, while the particle-size distribution of ACR and the transmission ratio of transmission ratio PVC/ACR blends increased.

Keywords: core/shell latex particle; ACR; particle diameter; emulsifier; impact strength; blend