

## 亚微米中空聚合物微球的制备及其形貌调控

陈国顺<sup>1,3</sup>, 李雪坤<sup>1,3\*</sup>, 尤雅芳<sup>2,3</sup>, 崔慧<sup>2,3</sup>,  
卞嘉祺<sup>2,3</sup>, 罗勇<sup>1,2,3</sup>, 杨维成<sup>1,3\*</sup>

(1. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海 200062; 2. 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062; 3. 上海化工研究院有限公司, 上海 200062)

**摘要:** 以甲基丙烯酸 (MAA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸丁酯 (BMA)、苯乙烯 (St)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 为原料, 采用乳液聚合协同碱渗透溶胀法, 制备了亚微米中空聚合物微球 (HPM)。通过 SEM、TEM、DLS 分别对 HPM 的形貌和粒径进行了表征, 并考察了 HPM 的遮盖性能。考察了引发剂用量对核粒径的影响、中间层和壳层聚合物质量比对 HPM 形貌结构及其遮盖性能的影响。结果表明: 在核制备过程中, 核的粒径随引发剂用量的增加而减小; 对于平均粒径为 148 nm 的核, 当中间层  $m(\text{MAA}) : m(\text{BMA}) : m(\text{MMA}) = 3 : 10 : 87$ , 壳层  $m(\text{St}) : m(\text{TMPTA}) = 97 : 3$  时, 可制备平均粒径 414 nm、中空率为 40.6% 的 HPM, 且 HPM 表面较为光滑, 此时 HPM 具有优异的遮盖性能, 遮盖度达到 66%。

**关键词:** 中空聚合物微球; 形貌调控; 乳液聚合; 功能材料

中图分类号: TQ637; TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2020)05-0941-07

## Preparation and morphology control of submicro-hollow polymer microspheres

CHEN Guoshun<sup>1,3</sup>, LI Xuekun<sup>1,3\*</sup>, YOU Yafang<sup>2,3</sup>, CUI Hui<sup>2,3</sup>, BIAN Jiaqi<sup>2,3</sup>,  
LUO Yong<sup>1,2,3</sup>, YANG Weicheng<sup>1,3\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis, Shanghai 200062, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062, China; 3. Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** Submicro-hollow polymer microspheres were prepared by emulsion polymerization and alkali osmotic swelling method using methacrylic acid (MAA), methyl methacrylate (MMA), butyl methacrylate (BMA), styrene (St), and trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) as raw materials. The morphology and particle size of the hollow polymer microspheres were characterized by SEM, TEM and DLS. The covering performances of hollow polymer microspheres were also tested. The effect of the initiator dosage on the particle size of core and the effect of mass ratio of interlayer to shell on the morphology and covering performance of the hollow polymer microspheres were investigated. The results showed that the particle size of core decreased with the increasing initiator dosage. For the core with an average particle size of 148 nm, hollow polymer microspheres with smooth surface were obtained when  $m(\text{MAA}) : m(\text{BMA}) : m(\text{MMA}) = 3 : 10 : 87$  (as interlayer) and  $m(\text{St}) : m(\text{TMPTA}) = 97 : 3$  (as shell). The average particle size of the hollow polymer microspheres was 414 nm and their hollow rate was 40.6%. The as-synthesized hollow polymer microspheres exhibited excellent covering performance with a covering rate up to 66%.

**Key words:** hollow polymer microspheres; morphology control; emulsion polymerization; functional materials

钛白粉具有优异的遮盖性、白度和光亮度, 被认为是世界上性能最好的白色颜料, 但随着涂料中钛白粉添加量的增大, 钛白粉粒子在涂层中的大量

团聚会导致涂层的光散射指数大幅降低, 影响涂料光学性能<sup>[1]</sup>。此外, 早在 2010 年世界卫生组织国际癌症研究机构认定钛白粉为“潜在引起癌症的物质”

收稿日期: 2019-10-10; 定用日期: 2020-01-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20190954

基金项目: 上海市科学技术委员会资助 (18120731100, 18511109200)

作者简介: 陈国顺 (1991—), 男, 工程师, 硕士。联系人: 李雪坤 (1986—), 男, 高级工程师, E-mail: painkillerlxk@163.com; 杨维成 (1982—), 男, 高级工程师, E-mail: ywcjc@163.com。

(第 2B 类)<sup>[2]</sup>, 欧盟多国通过动物样本实验研究后, 2017 年欧洲化学品管理局 (ECHA) 正式将钛白粉列入怀疑通过吸入可能引起癌症的物质分类<sup>[3]</sup>, 导致钛白粉的应用受到越来越多的限制。中空聚合物微球 (HPM) 是一种具有规整中空结构的功能材料, 其空腔内空气和壳层聚合物之间较高的折光系数差赋予其良好的光散射能力, 已被广泛应用于水性涂料领域, 用于部分替代钛白粉, 在维持钛白粉涂料遮盖性能的同时, 还具有隔音、隔热、降低成本等优点<sup>[4]</sup>。在国家相关政策的引导下, 具有极大应用潜力的 HPM 将成为未来的研究热点之一<sup>[5]</sup>。

HPM 的制备方法多样, 最为成熟的是乳液聚合协同碱渗透溶胀法, 其制备过程如下所示, 可分为 4 个步骤: (1) 合成含羧基的亲水性聚合物核乳胶粒; (2) 在核乳胶粒表面包覆中间层, 起到极性过渡作用; (3) 在中间层表面包覆疏水性壳层; (4) 核内溶胀作用形成中空结构。溶胀机理为<sup>[6]</sup>: 在溶胀温度下, 碱渗透进入核层, 与核中含羧基的聚合物 (如聚甲基丙烯酸) 发生中和反应产生强亲水性的羧酸根 ( $\text{COO}^-$ ), 离子排斥效应导致富含羧酸根的链段拉着整个分子链向微球表面迁移, 导致微球的粒径和中空体积不断增加, 实现了聚合物微球的溶胀, 中和反应生成的水挥发后形成中空结构。



原罗门哈斯公司经过近 40 年的研究, 开发出具有遮盖性能的 HPM, 可作为涂料添加剂改善涂料性能<sup>[7-8]</sup>。随后, 欧莱雅公司将 HPM 添加至化妆品中, 提升了化妆品的防晒指数<sup>[9]</sup>。HPM 逐渐表现出更多的应用价值, 相关专利报道较多<sup>[10-13]</sup>。国内对具有遮盖性能的 HPM 的研究起步较晚<sup>[14-18]</sup>, 陈剑伟等<sup>[15]</sup>采用碱溶胀法, 以甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、苯乙烯 (St) 为聚合单体, 通过优化核粒径、核壳比、碱处理条件等工艺, 制备了粒径约 400 nm 的 HPM, 但中空率仅为 17.0%, 且粒径分布较宽。聂冬梅等<sup>[18]</sup>通过优化溶胀时 pH 值、溶胀温度, 将 HPM 的中空率从 17.3% 增大至 24.6%。上述制备的 HPM 与国外商品化产品相比存在明显差距, 如中空率偏低 (< 40%), 球形规整度较差、表面光滑程度低等。这些问题将削弱 HPM 的光散射及光反射效率, 影响其遮盖性能。

解决上述问题的关键在于如何控制溶胀过程中内外两种作用力 (核中富含羧酸根链段向微球表面

迁移的作用力, 以及壳层聚合物链段由于其疏水性产生的向内迁移趋势) 和每一层聚合物的强度, 使得聚合物微球发生适当溶胀的同时, 又不发生塌陷, 最终得到球形完整、外表光滑、壳层薄、空腔体积大的 HPM, 使其遮盖性能达到最佳。

HPM 的多步骤制备是一个多因素共同影响的复杂过程, 每一个因素的微小变化, 都决定着最终 HPM 的性能。聚合物配比是其中一个重要影响因素, 直接影响每一层共聚物的强度, 进而影响溶胀时内外作用力平衡效果, 并影响最终 HPM 的形貌。目前, 通过聚合物配比对中空聚合物微球进行形貌调控的研究鲜有报道。本文通过 SEM、TEM 对 HPM 形貌进行了表征, 系统地研究了中间层、壳层聚合物的质量比对 HPM 形貌的影响, 以期进一步提高 HPM 的中空率及遮盖性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA, 质量分数为 85%)、甲基丙烯酸 (MAA), AR、MMA, AR、甲基丙烯酸丁酯 (BMA), AR、St, AR、过硫酸钾 (KPS), AR, 阿拉丁试剂有限公司; NaOH, AR, 江苏强盛功能化学有限公司; 聚丙烯酸酯类成膜剂, AC-261, 美国陶氏化学公司; 复合乳化剂, EO-4, 主要成分为烷基酚聚氧乙烯醚和月桂醇, 实验室自制。

Merlin Compact 型扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Zeiss 公司; JEM-2010 型透射电子显微镜 (TEM), 日本 JEOL 公司; 蓝波 1 型 (BWSL) 动态力学光散射激光粒度仪 (DLS), 美国 Microtrac 公司; BT-300M 型恒流蠕动泵, 创锐泵业有限公司; Ref310 型遮盖度测试仪, 英国 Sheen 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 核乳胶粒的制备

将 75.0 g 去离子水加入带有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和回流冷凝管的 500 mL 四口烧瓶 (下同) 中, 水浴加热, 搅拌转速为 250 r/min,  $\text{N}_2$  保护下升温至 80 °C。升温过程中配制种子预乳液: 将 14.5 g 水, 0.6 g 质量分数为 25% 的 EO-4 水溶液, 0.2 g MAA, 18.5 g MMA 加入烧杯中, 8000 r/min 转速下搅拌 5 min。取出乳化后的乳液 3.5 g 备用 (预乳液 A)。将 0.4 g 质量分数为 25% 的 EO-4 水溶液和 7.8 g MAA 加入上述剩余的预乳液中再次搅拌乳化 (预乳液 B)。将 5.0 g 质量分数为 3% 的 KPS 水溶液及预乳液 A 加入到烧瓶中, 保持温度为 80 °C, 反应 15 min 后开始滴加预乳液 B, 2 h 滴加完毕, 滴加完毕后在 80 °C 恒温继续反应 1 h, 降温, 过滤

除去凝聚物, 得到核乳液, 经称重法测量固含量为 21.5%。

### 1.2.2 核-中间层聚合物微球的制备

根据文献报道, 当 HPM 的粒径在 380~420 nm 时, 其具有最佳的遮盖性能<sup>[19]</sup>。本实验根据不同粒径的核, 通过包覆配方控制来制备满足上述粒径范围的 HPM。下述制备方法具体配方如表 1 所示,  $m(\text{MAA}) : m(\text{BMA}) : m(\text{MMA}) = 3 : 10 : 87$  (即 BMA 含量为 10%, 本文后续涉及的 BMA、MAA 含量均以中间层聚合单体总质量计); 壳层  $m(\text{St}) : m(\text{TMPTA}) = 97 : 3$  (即 TMPTA 含量为 3%, 本实验后续涉及的 TMPTA 含量均以壳层聚合单体总质量计)。

表 1 中间层及壳层典型配方

Table 1 Typical recipe of interlayer and shell

成分	中间层用量/g	壳层用量/g
MAA	0.21	0
MMA	6.09	0
BMA	0.70	0
EO-4	0.04	0.35
去离子水	3.00	7.00
St	0	27.16
TMPTA	0	0.84

根据表 1 中的各组分用量来配制中间层单体预乳液。在四口烧瓶中加入 75.0 g 去离子水, 并加入 16.3 g 的核乳液, 搅拌转速为 250 r/min,  $\text{N}_2$  保护下升温至 80 °C。随后, 将 5.0 g 质量分数为 3% 的 KPS 水溶液一次性加入烧瓶中, 10 min 后开始滴加中间层单体预乳液, 1 h 内滴加完毕, 并恒温 1 h, 冷却, 过滤除去凝聚物得到核-中间层聚合物乳液。

### 1.2.3 核-中间层-壳层聚合物微球的制备

根据表 1 中的各组分用量来配制壳层单体预乳液。将 135.0 g 制备好的核-中间层聚合物乳液, 在  $\text{N}_2$  保护下搅拌升温至 80 °C, 搅拌转速为 250 r/min。随后, 同时滴加壳层单体预乳液及 5.0 g 质量分数为 3% 的 KPS 水溶液, 2 h 内滴加完毕, 再恒温 1 h, 得到核-中间层-壳层聚合物乳液。

### 1.2.4 碱溶胀处理

将上述核-中间层-壳层聚合物乳液加入三口烧瓶中, 控制搅拌转速为 250 r/min, 温度为 90 °C。达到温度后加入 5.86 g NaOH 水溶液 (质量分数为 10%) 进行碱渗透溶胀处理。反应 60 min, 将反应瓶置于冰水浴中降温, 过滤除去凝聚物, 得到中空聚合物微球乳液 (HPME)。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 扫描电子显微镜 (SEM) 表征

取适量 HPME, 加去离子水将乳液样品稀释 300 倍, 取 1~2 滴稀释乳液于玻璃片上, 50 °C 下干燥 5 h 成膜后用于 SEM 表征。

### 1.3.2 透射电子显微镜 (TEM) 表征

按  $m(\text{乙醇}) : m(\text{去离子水}) = 1 : 1$  配制稀释液后, 取适量 HPME 稀释 100 倍, 用磷酸水溶液 (质量分数为 2%) 染色, 取 1~2 滴染色后的稀释乳液于镀有碳膜的铜网上, 室温干燥 12 h 后进行 TEM 表征。

### 1.3.3 动态光散射激光粒度仪 (DLS) 表征

取适量 HPME 用去离子水稀释 2000 倍进行 DLS 测试, 设置基准折光率为 1.36。

### 1.3.4 HPM 遮盖度表征

按  $m(\text{HPME}) : m(\text{AC-261}) = 1 : 2$  配制混合乳液, 使用鸟型涂布器进行涂布, 湿膜厚度为 150  $\mu\text{m}$ , 50 °C 烘箱中干燥 1 h 后使用遮盖力测试仪测定其遮盖度。

### 1.3.5 HPM 中空率计算

根据 TEM 表征结果, 选取 TEM 照片上 10 个完整微球, 测量每个微球的粒径 ( $D_T$ ) 及空腔直径 ( $D_H$ ), 并按照下式计算得到中空率  $A$ 。

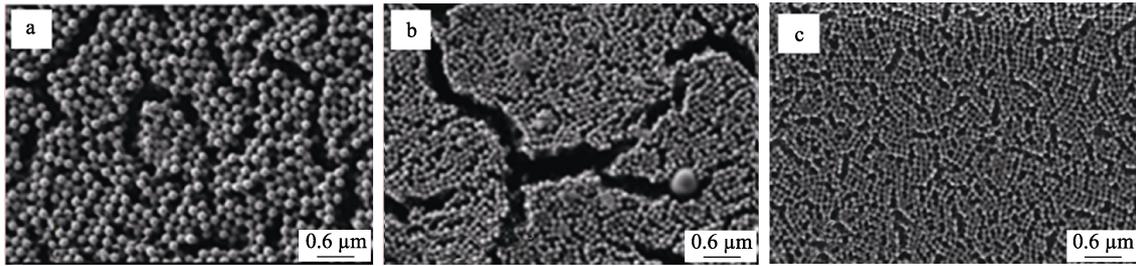
$$A/\% = \frac{D_H^3}{D_T^3} \times 100$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 引发剂用量对核粒径的影响

在乳液聚合过程中, 引发剂、乳化剂的种类和用量会影响乳胶粒的成核数目及粒径。本实验中由于乳化剂浓度远高于临界胶束浓度, 其浓度变化对粒径的影响较小, 所以重点考察引发剂用量对核粒径的影响<sup>[20]</sup>。

核乳胶粒是制备核壳结构聚合物微球的基础, 若核乳胶粒无法聚合形成规整的球型, 将影响后续球型 HPM 的制备。核中强极性含羧酸亲水性聚合物分布不均, 将增大后续非极性疏水聚合物的包覆难度, 甚至引发二次成核。而核粒径大小将直接影响中间层和壳层厚度, 以及最终中空率, 进而影响其成膜遮盖性能。因此, 需要严格控制核的成球形貌及粒径, 并使后续工艺优化具有良好的重复性及对比性。在  $m(\text{MAA}) : m(\text{MMA}) = 3 : 7$ , 搅拌转速  $r = 250 \text{ r/min}$ , 80 °C 条件下, 考察了引发剂用量对核乳胶粒形貌及粒径的影响, 结果如图 1 和表 2 所示。



a—0.45%\*(C1); b—0.75%(C2); c—1.0%(C3)

注: \*代表以核层聚合单体质量计算得到的引发剂用量

图 1 不同引发剂用量制备的核的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of core microspheres prepared with different initiator dosages

从图 1 可以看出,当引发剂的用量在 0.45%~1.00% (以核层聚合单体质量计) 时,随着引发剂用量的增加,核粒径逐渐减小。乳液聚合成核机理主要有两个,分别是胶束成核机理和低聚物成核机理<sup>[20]</sup>。水溶性引发剂浓度增大,自由基生成速率增大,水相中自由基浓度增大,从而导致自由基从水相向胶束中扩散速率增大,即胶束成核速率增大,在相同反应时间内成核数目增多;同时也会导致在水相中按低聚物机理成核速率增大。当乳化剂浓度不变,乳液中胶束数量不变,成核速率增大,则成核过程中消耗的胶束及水相中单体数量增大,生成的乳胶粒增多。因此,上述两种情况均会引起乳胶粒数目增大,粒径减小,这与表 2 中 C1, C2, C3 的 DLS 结果相符。

表 2 核乳胶粒及部分 HPM 的 DLS 结果  
Table 2 DLS results of cores and HPM

编号	粒径/nm	粒径分布 (PDI)
C1	148	0.077
C2	95	0.080
C3	50	0.046
C1-S1 <sup>①</sup>	380	0.196
C1-S2 <sup>②</sup>	394	0.114
C1-S3 <sup>③</sup>	414	0.265
C1-S4 <sup>④</sup>	442	0.226
C1-S5 <sup>⑤</sup>	458	0.235

注: C1、C2、C3 为使用不同引发剂用量制备的核。C1-S1 表示使用 C1 核,中间层 BMA 含量为 5% 时制备的 HPM; C1-S2 表示核为 C1,中间层 BMA 含量为 8% 时制备的 HPM; C1-S3 表示核为 C1,中间层 BMA 含量为 10% 时制备的 HPM; C1-S4 表示核为 C1,中间层 BMA 含量为 15% 时制备的 HPM; C1-S5 表示核为 C1,中间层 BMA 含量为 20% 时制备的 HPM。粒径及粒径分布由 DLS 测量得到。

在  $m(\text{核}) : m(\text{中间层}) : m(\text{壳}) = 1 : 2 : 8$  条件下,148 nm 的 C1 可保证后续包覆具有合适的中间层、壳层厚度,从而保证溶胀过程中整个 HPM 具有合适的强度,并控制最终 HPM 的粒径及中空率,使 HPM 的遮盖性能达到较佳效果。对于相同质量的核乳胶粒,粒径为 50 nm 的 C3 核乳胶粒数

目较多,在  $m(\text{核}) : m(\text{中间层}) : m(\text{壳}) = 1 : 2 : 8$  条件下,每个核乳胶粒包覆的中间层、壳层厚度减小,溶胀过程中易发生 HPM 的破裂、塌陷,甚至增稠凝胶。因此,选择 C1 核进行后续实验。

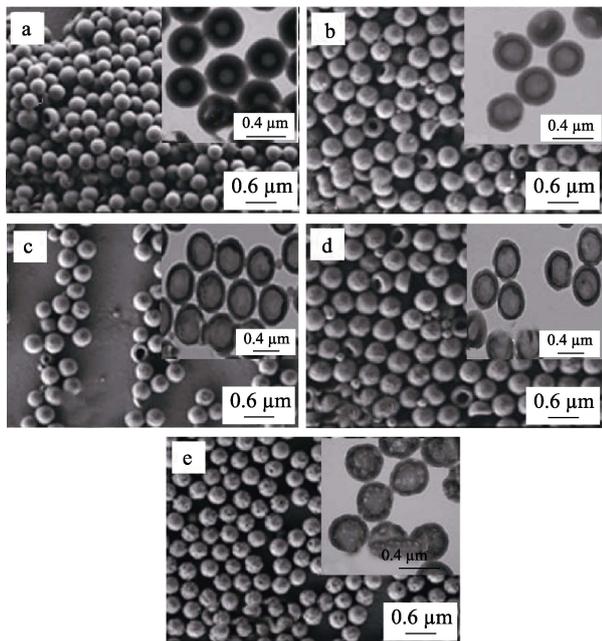
## 2.2 中间层 BMA 含量对 HPM 形貌的影响

如表 1 所示,中间层聚合物主要为 MMA 和 BMA,其极性介于核中的 MAA 和壳层的 St 之间,中间层作为极性过渡层,可避免核壳之间极性差异较大导致的二次成核和相反转,从而制备具有稳定核壳结构的单分散性聚合物微球<sup>[21]</sup>。此外,中间层在整个结构中起到支撑层作用,故其强度对溶胀阶段的难易程度及最终 HPM 的形态结构有重要影响。中间层的强度受共聚物玻璃化温度 ( $T_g$ ) 的影响,通过聚合物配比来调节中间层  $T_g$ ,使碱能够在适宜条件下渗透壳层及中间层进入核内发生反应,在离子排斥效应下形成中空结构。据此,利用前述 C1 核,在  $m(\text{核}) : m(\text{中间层}) : m(\text{壳}) = 1 : 2 : 8$ ,壳层  $m(\text{St}) : m(\text{TMPTA}) = 97 : 3$  条件下,考察了中间层 BMA 含量对 HPM 形貌的影响,得到的 HPM 形貌见图 2,粒径及其分布见表 2,其遮盖性能结果见图 3。

由表 2 可知,制备的 HPM 粒径分布均小于 0.3,具有良好的单分散性,随着中间层 BMA 含量的增加,HPM 粒径逐渐增大,且均在 380~460 nm 范围内。由图 2、图 3 可知,随着中间层 BMA 含量的增加,HPM 粒径、中空体积增大的同时,表面光滑程度逐渐减弱,甚至出现孔隙,同时,遮盖性能呈现先增大后减小的趋势。

由于 PBMA 的理论  $T_g$  为 20 °C,远低于 PMAA、PMMA 的 185 和 105 °C。根据自由体积理论的 Fox 方程计算<sup>[22]</sup>可知,随着中间层 BMA 含量的增大 (C1-S4, C1-S5),中间层交联共聚物的  $T_g$  降低 (实测  $T_g$  依次为 90.7、80.9、76.4、66.0、59.3 °C),核中富含  $\text{COO}^-$  的链段更容易渗透至黏弹态的中间层,进一步迁移渗透至微球表面与水相接触,离子水合作用下,导致微球表面粗糙,甚至发生破损<sup>[23]</sup> (见图 2d、e),遮盖性能变差。但  $T_g$  过高 (C1-S1,

C1-S2) 时, 中间层强度高, 溶胀程度低, 空腔体积小, 其遮盖性能同样较差。



a—5% (C1-S1); b—8% (C1-S2); c—10% (C1-S3); d—15% (C1-S4); e—20% (C1-S5)

图 2 中间层不同 BMA 含量制备的 HPM 的 SEM 及 TEM 图  
Fig. 2 SEM and TEM images of HPM with different BMA content in interlayer

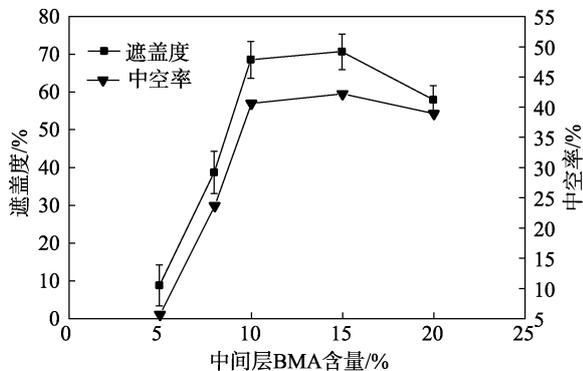


图 3 中间层不同 BMA 含量对 HPM 中空率及遮盖性能的影响

Fig. 3 Effect of BMA content in interlayer on the hollow rate and covering performance of HPM

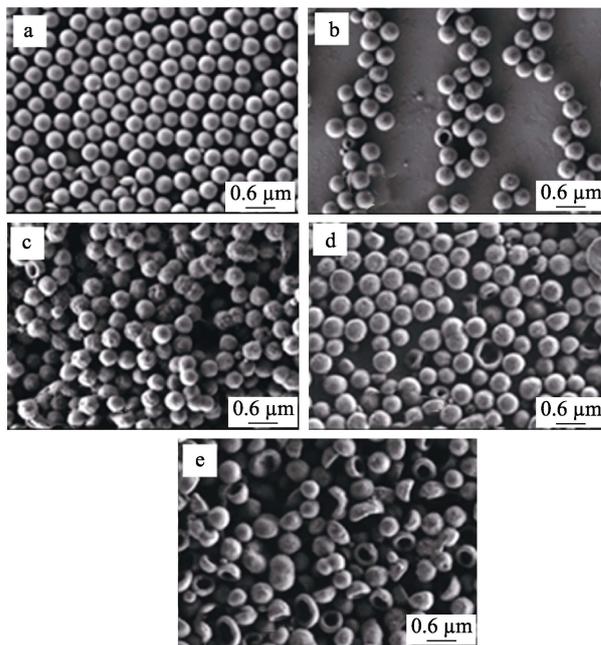
碱能渗透进入核中, 产生离子排斥效应, 但羧酸根离子的链段又不容易迁移渗透至微球表面, 抑制了离子水合作用, 此时, HPM 具有合适的中空结构及光滑的外表面。当中间层 BMA 含量为 10% (C1-S3) 时, 中间层共聚物处于黏弹态, 在溶胀温度下, 聚合物链段的热运动既能满足碱渗透进入核中, 发生溶胀形成较大的空腔体积 (中空率 40.6%), HPM 不发生塌陷破损, 又能阻碍含羧酸根离子的链段向壳层表面迁移, 故能得到表面光滑且遮盖性能较佳的 HPM (遮盖度 66%)。因此, 选择中间层 BMA

含量为 10% 进行后续实验。

### 2.3 中间层 MAA 含量对 HPM 形貌的影响

为了促使碱能渗透通过壳层和中间层, 与核中羧基团反应, 除调节中间层  $T_g$  外, 还可以通过在聚合物单体中添加一定量的 MAA, 形成含羧基团的交联共聚物, 提供碱渗透通道, 从而增强碱的渗透能力。

利用前述 C1 核, 在  $m$  (核) :  $m$  (中间层) :  $m$  (壳) = 1 : 2 : 8, 壳层  $m$  (St) :  $m$  (TMPTA) = 97 : 3, 中间层 BMA 含量为 10% 条件下, 考察了中间层 MAA 含量对 HPM 形貌的影响, 得到的 HPM 形貌见图 4, 遮盖性能测试结果见图 5。



a—1%; b—3%; c—5%; d—6%; e—7%

图 4 中间层不同 MAA 含量制备的 HPM 的 SEM 图  
Fig. 4 SEM images of HPM with different MAA content in the interlayer

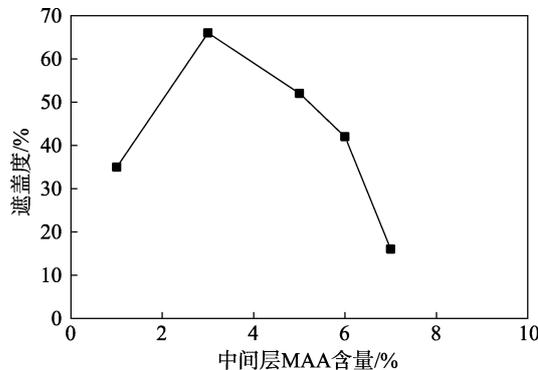


图 5 中间层不同 MAA 含量对 HPM 遮盖性能的影响  
Fig. 5 Effect of MAA content in interlayer on the covering performance of HPM

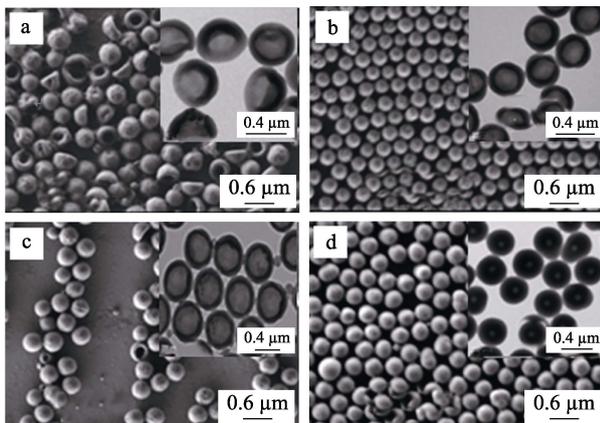
由图 4、图 5 可知, 随着中间层酸 (MAA) 含量增加, HPM 表面光滑程度降低, 塌陷 HPM 增多, HPM 遮盖性能呈现先增大后减小的趋势。

中间层聚合物中酸含量增大,一方面导致碱渗透通道增大,同时羧酸根离子浓度增大,有助于微球溶胀形成中空结构,提高其遮盖性能;另一方面导致中间层聚合物亲水性增强,与疏水性壳层之间的极性差异增大,中间层和壳层之间的相容性降低,导致壳层包覆不均匀,球型变差。

此外,中间层酸含量过多,碱渗透通道过大,核中  $\text{COO}^-$  聚合物分子链更容易迁移渗透至微球表面,发生离子水合作用,导致 HPM 表面粗糙,甚至内外作用力失衡,壳层聚合物发生破损、塌陷。当中间层酸含量为 3% 时,HPM 的遮盖性能较佳且表面光滑。

#### 2.4 壳层交联剂 TMPTA 含量对 HPM 形貌的影响

壳层交联剂的使用有助于壳层聚合物通过交联形成三维网络结构,从而增加壳层强度,减少溶胀过程中 HPM 的破裂、塌陷。据此,利用 C1 核,在  $m(\text{核}) : m(\text{中间层}) : m(\text{壳}) = 1 : 2 : 8$ , 中间层  $m(\text{MAA}) : m(\text{BMA}) : m(\text{MMA}) = 3 : 10 : 87$  条件下,考察了壳层交联剂 TMPTA 含量对 HPM 形貌的影响,结果见图 6。



a—0; b—1.5%; c—3%; d—5%

图 6 壳层不同交联剂 TMPTA 含量制备的 HPM 的 SEM 图  
Fig. 6 SEM images of HPM prepared with different crosslinker TMPTA content in shell

由图 6 可知,当 HPM 壳层没有进行交联时,HPM 表面有较多粗糙结构,表面不光滑,且有较多的 HPM 在溶胀过程中发生破裂和坍塌。随着壳层中交联剂 TMPTA 含量的增大,HPM 的表面逐渐光滑,破裂及坍塌减少,HPM 形态完整,但空腔体积逐渐减小。

交联剂 TMPTA 含量较少时,壳层强度较低,酸性核中部分羧基中和后形成的  $\text{COO}^-$  聚合物分子链穿过壳层,分布于 HPM 表面,使其结构形态发生变形。随着交联剂 TMPTA 含量的增加,形成的壳层三维网络的交联密度增加,网络结构更加完善和

致密,从而增强了壳层的机械强度,导致羧基中和后形成的  $\text{COO}^-$  聚合物分子链难以穿过壳层,改善了 HPM 的表面光滑程度。此外,壳层强度的适当增加,有效抵御了溶胀过程中产生的内外压差,破裂及坍塌 HPM 减少。但交联剂的过量使用也会导致壳层强度过大,无法顺利溶胀形成中空结构,因此需要选择合适的交联剂用量。当交联剂含量为 3% 时,HPM 的中空率达到最大值(40.6%),且表面较光滑,破裂及塌陷 HPM 较少。

### 3 结论

通过乳液聚合协同碱渗透溶胀法制备了遮盖性能良好、形貌可控的 HPM,考察了制备过程中引发剂用量对核乳胶粒粒径的影响,以及中间层、壳层聚合物配比对 HPM 形貌及遮盖性能的影响。

在一定浓度范围内,核乳胶粒粒径随引发剂用量增大而减小。当中间层  $m(\text{MAA}) : m(\text{BMA}) : m(\text{MMA}) = 3 : 10 : 87$ , 壳层  $m(\text{St}) : m(\text{TMPTA}) = 97 : 3$  时,制备的 HPM 表面光滑,平均粒径为 414 nm,中空率为 40.6%,遮盖度为 66%。此外,核乳胶粒作为中空聚合物微球的起始包覆中心,其粒径、酸含量、聚合物组成及质量比、聚合物分布(如包埋的羧基和乳胶粒表面的羧基)等均会影响后续的包覆效果及溶胀效果,这将是进一步提高 HPM 遮盖性能及控制表面形貌的关键因素,也是下一步研究工作的重点。

#### 参考文献:

- [1] MCDONALD C J, DEVON M J. Hollow latex particles: synthesis and applications[J]. 2002, 99(3): 181-213.
- [2] International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans[R/OL]. 2010, (93): 272-275. <https://monographs.iarc.fr/monographs-available/>.
- [3] French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety (Anses). Community rolling action plan[EB/OL]. 2017-03-20/2019-11-27. <https://www.echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-table/-/di-slist/details/0b0236e1807ebca5>.
- [4] KOWALSKI A, VOGEL M, ROBERT M. Sequential heteropolymer dispersion and a particulate material obtainable therefrom, useful in coating compositions as a thickening and/or opacifying agent: US 4427836[P]. 1984-01-24.
- [5] FU G D, LI G L, NEOH K G, *et al.* Hollow polymeric nanostructures-synthesis, morphology and function[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(1): 127-167.
- [6] KAN C Y (阚成友), LI H H (李惠慧), SUN J (孙瑾), *et al.* Preparation of multihollow particles by seeded emulsion copolymerization[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1999, (2): 199-204.
- [7] KOWALSKI A, VOGEL M. Sequential heteropolymer dispersion and a particulate material obtainable therefrom, useful in coating compositions as an opacifying agent: US 4469825[P]. 1984-09-04.

(下转第 1009 页)