

高性能核壳乳液结构设计 制备与性能

李志国 顾继友 白 龙 著



科学出版社

高性能核壳乳液结构设计 制备与性能

李志国 顾继友 白 龙 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

核壳乳液是一种异相结构化复合乳液,呈现三维层化相分离结构,易于实现乳胶粒形貌与乳液性能的调控,在乳液高性能化、多功能化和高附加值化应用中展现出巨大潜力。

本书论述了核壳乳液形成、形貌衍化与形态控制的机理,探究了过渡层对乳胶粒形貌结构的调控机制,阐述了接枝结构和共聚-接枝结构在反向核壳乳液制备中的乳胶粒构建规律。书中提出了在高能微射流乳化作用下形成新型稳定的生物质基核壳乳液技术,拓宽了核壳乳液的范畴,丰富了核壳乳液的应用。

本书可供从事高分子科学、生物质材料、木材科学、复合材料、胶接涂饰、纺织印染等领域的研究生和科研人员、工程技术人员学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

高性能核壳乳液结构设计 制备与性能/李志国,顾继友,白龙著. —北京:科学出版社,2017

ISBN 978-7-03-053517-7

I. ①高… II. ①李… ②顾… ③白… III. ①乳液胶粘剂-研究 IV. ①TQ437

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 141032 号

责任编辑:任加林 / 责任校对:刘玉靖

责任印制:吕春珉 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2017 年 6 月第 一 版 开本: B5 (720

2017 年 6 月第一次印刷 印张: 12 3/4

字数: 244 000

定价: 65.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换《京华虎彩》)

销售部电话 010-62136230 编辑部电话 010-62139281

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-64030229; 010-64034315; 13501151303



前 言

随着社会的发展,人们环保意识的增强和对绿色健康生活要求的逐步提升,对于环保、无污染高分子材料的需求越来越高。乳液作为一种水性高分子材料,因其良好的使用性能及环境友好特性而备受青睐。伴随工业发展与科学技术进步,对乳液及乳液聚合过程提出了更高的要求,不仅要求不断提高乳液聚合物的产量,而且要求能够生产出具有多种功能和性能优良的乳液聚合物产品,以适应不同的需求。

核壳结构化乳液属于具有多相分离结构的异相复合聚合物乳胶,是通过结构化聚合物制备技术构建得到的多级层化乳胶粒。核壳结构可使乳胶粒内富集的不同聚合物相按特定的空间构型有序排布,使其在不增加成本的前提下,能够显著提升乳液聚合物的耐磨、耐水、耐热等性能,改善乳液产品透明性以及加工性能,并提高乳液制品的抗冲强度、抗张强度及黏结强度等。此外,由于核壳结构乳胶粒特殊的三维层化效应,使其能够负载或包覆具有功能特性的组分,从而实现核壳乳液的复合功能化,赋予核壳乳液产品新颖的抗菌、抗氧化、防辐射、防静电、环境响应、药物负载与靶向等特殊的功能。因此,相比于传统的共聚物乳液或乳液共混体系,核壳结构化乳液不仅具有更优越的使用性能,还可兼具新颖独特的功能特性,在塑料、涂料、黏合剂、纺织印染、汽车工业、生物医学等诸多领域具有广阔的应用前景。

自从20世纪80年代提出“粒子设计”思想以来,人们一直致力于核壳乳液设计、构建及应用的研究,在核壳结构化工艺、乳胶粒形态测定、乳胶粒颗粒形态调控及其对聚合物乳液的影响机理等方面取得了引人注目的成就,迄今仍在不断发展深化,新产品、新方法不断出现。尽管如此,核壳乳液的研究仍然落后于实践,远远不能满足人们对于高性能乳液产品的需求。鉴于此,作者在多年从事核壳乳液研究工作的基础上撰写成此书,力图通过本书吸引更多的科技人员投身到核壳乳液的研究工作中,以推动乳液聚合技术的发展。

本书从核壳乳胶粒形成与形态控制的动力学和热力学因素切入,详细论述核壳乳液形成、形貌衍化与形态控制的机理。以此为理论基础,针对差异性大、常规聚合方法难以实现的核壳乳液体系,提出乳胶粒结构设计思想,进行工艺实施,从具体实例的角度展现乳胶粒的形貌衍化、

结构控制以及性能提升途径。通过对核壳乳液的深入探索,进一步提出新型生物质基核壳乳液的概念,丰富了新型非聚合法制备核壳乳液的技术与途径,拓宽了核壳乳液的范畴。本书涉及高分子核壳乳液的概念、结构设计、制备工艺、表征手段以及性能测试等诸方面的内容,极大地丰富了核壳乳液聚合理论,拓展了核壳乳液的应用领域,并对生产实践具有理论指导作用。

在本书所列内容的研究过程中得到了国家自然科学基金(项目编号:31570557,31270609)和中央高校基本科研业务费专项基金项目(项目编号:2572017DB06)的资助,特致殷切谢意。在本书撰写过程中,张霄博士协助编辑与修改,并提出许多宝贵意见,同时也得到研究生加朝、孙嘉星等的大力协助,他们在资料收集、文字校对等方面尽心尽力。在此一并致以深深的谢意!

由于作者知识面和学术水平有限,书中难免存在不足之处,恳请广大读者批评指正。

作 者

2017年4月

缩 略 表

acrylonitrile (AN) 丙烯腈
butyl acrylate (BA) 丙烯酸丁酯
beet pectin (BP) 甜菜果胶
corn fiber gum (CFG) 玉米纤维胶
divinyl benzene (DVB) 二乙烯基苯
gum arabic (GA) 阿拉伯胶
maleic anhydride (MA) 马来酸酐
methacrylic acid (MAc) 甲基丙烯酸
methyl methacrylate (MMA) 甲基丙烯酸甲酯
polyacrylonitrile (PAN) 聚丙烯腈
poly(butyl acrylate) (PBA) 聚丙烯酸丁酯
poly(methacrylic acid) (PMAc) 聚甲基丙烯酸
poly(methyl methacrylate) (PMMA) 聚甲基丙烯酸甲酯
polystyrene (PS) 聚苯乙烯
poly(vinyl acetate) (PVAc) 聚乙酸乙烯酯
q-Natural (QN) 皂苷
rhamnolipids 90 (R90) 鼠李糖脂 90
styrene (St) 苯乙烯
soy lecithin (SL) 大豆磷脂
vinyl acetate (VAc) 醋酸乙烯酯
whey protein isolated (WPI) 乳清蛋白

目 录

前言	
缩略表	
第 1 章 绪论	1
1.1 乳液及乳液制品概述	1
1.2 高性能乳液研究进展	1
1.3 高性能核壳乳液	2
1.3.1 核壳乳液类型	2
1.3.2 核壳乳液制备	4
1.3.3 核壳乳液表征	7
1.3.4 核壳乳液性能与应用	9
1.3.5 核壳结构对聚合物乳液的影响	13
1.4 生物质基核壳乳液	14
1.4.1 生物质基核壳乳液简述	14
1.4.2 生物质基核壳乳液制备	16
1.4.3 生物质基核壳乳液稳定性	20
1.4.4 生物质基核壳乳液应用前景	22
参考文献	23
第 2 章 核壳乳液反应动力学	31
2.1 引言	31
2.2 核壳乳液热力学基础	32
2.3 核壳乳液形成机制	34
2.4 核壳乳液动力学控制机理	36
2.4.1 热力学控制机理	36
2.4.2 反应动力学控制机理	37
2.5 核壳乳液形成的影响因素	41
2.5.1 聚合反应条件的影响	41
2.5.2 聚合单体的选择	42
2.5.3 引发剂的影响	43

2.5.4 接枝结构的影响	44
参考文献	45
第3章 聚苯乙烯/聚丙烯酸酯正向核壳乳液的制备及其结构与性能	49
3.1 引言	49
3.2 聚苯乙烯/聚丙烯酸酯正向核壳乳液的制备与微观结构	50
3.2.1 PS/PBA 核壳乳胶粒结构设计	50
3.2.2 PS/PBA 核壳乳液制备工艺	51
3.2.3 PS/PBA 核壳乳液表征手段	53
3.3 PS/PBA 核壳乳液形貌与微观结构	54
3.4 PS/PBA 正向核壳乳液性能研究	57
3.4.1 核单体组成对 PS/PBA 核壳乳液理化性质及乳胶膜性能的影响	57
3.4.2 壳单体组成对核壳乳液理化性质及乳胶膜性能的影响	65
3.4.3 核壳比对核壳乳液理化性质及乳胶膜性能的影响	70
3.4.4 PS/PBA 核壳乳液胶接性能研究	76
参考文献	79
第4章 聚乙酸乙烯酯/聚苯乙烯核壳乳液共聚构建及其结构与性能	80
4.1 引言	80
4.2 PVAc/PS 核壳乳液的制备与表征	81
4.2.1 PVAc/PS 核壳乳液的制备工艺	81
4.2.2 PVAc/PS 核壳乳液的表征测试方法	84
4.3 无过渡层 PVAc/PS 核壳乳液的微观结构与形貌衍化	84
4.3.1 无过渡层 PVAc/PS 核壳乳液理化性质	84
4.3.2 无过渡层 PVAc/PS 核壳乳胶粒的微观结构	85
4.4 过渡层法构建 PS/PVAc 正向核壳乳液及其结构表征	86
4.4.1 过渡层法构建 PS/PVAc 正向核壳乳胶粒结构设计	87
4.4.2 PS/PVAc 正向核壳乳液结构、热力学性质及其微观形貌	87
4.5 过渡层 PVAc/PS 反向核壳结构的设计、制备与性能	92
4.5.1 PVAc/PS 核壳乳液的设计思想	92
4.5.2 PVAc/PS 核壳乳液的理化性质	93
4.5.3 过渡层结构形成及其作用机制	95
4.5.4 过渡层组成对 PVAc/PS 核壳结构乳胶粒形貌的影响	96
4.5.5 壳单体对 PVAc/PS 核壳结构乳胶粒形貌的影响	98
4.6 PVAc/PS 核壳乳液性能研究	101
4.6.1 PVAc/PS 核壳乳胶膜吸水率	101

4.6.2 PVAc/PS 核壳乳液耐沸水性能	102
4.6.3 PVAc/PS 核壳乳液胶接性能	103
参考文献	105
第 5 章 聚乙酸乙烯酯/聚苯乙烯核壳乳液马来酸酐接枝构建及其 结构与性能	107
5.1 引言	107
5.2 MA 接枝构建 PVAc/PS 反向核壳乳胶粒结构设计	108
5.3 PVAc/PS 核壳乳液 MA 接枝构建与微观结构	110
5.3.1 实验原料	110
5.3.2 PVAc-MA/PS 核壳乳液合成工艺	110
5.3.3 PVAc-MA/PS 核壳结构乳胶粒微观结构	111
5.4 PVAc-MA/PS 核壳结构乳胶粒形貌衍化与形成机制	115
5.4.1 核壳比对 PVAc-MA/PS 核壳结构乳胶粒形貌的影响	115
5.4.2 MA 含量对 PVAc-MA/PS 核壳结构乳胶粒形貌的影响	117
5.4.3 PVAc-MA/PS 核壳结构乳胶粒形成机制探究	118
5.5 PVAc-MA/PS 核壳乳液性能研究	119
5.5.1 PVAc-MA/PS 核壳乳液胶接性能	119
5.5.2 PVAc-MA/PS 核壳乳液耐水性能	122
参考文献	124
第 6 章 聚乙酸乙烯酯/聚苯乙烯核壳乳液丙烯腈接枝构建及其 结构与性能	126
6.1 引言	126
6.2 AN 接枝构建 PVAc-AN/PS 反向核壳乳胶粒结构设计	127
6.3 PVAc-AN/PS 核壳乳液丙烯腈接枝构建与微观结构	128
6.3.1 实验原料	128
6.3.2 PVAc-AN/PS 核壳乳液合成工艺	128
6.3.3 PVAc-AN/PS 核壳结构乳胶粒微观结构	129
6.4 PVAc-AN/PS 核壳乳胶粒形貌衍化与形成机制	133
6.4.1 核壳比对 PVAc-AN/PS 核壳结构乳胶粒形貌的影响	133
6.4.2 AN 含量对 PVAc-AN/PS 核壳结构乳胶粒形貌的影响	135
6.4.3 PVAc-AN/PS 核壳结构乳胶粒形成机制探究	137
6.5 PVAc-AN/PS 核壳乳液性能研究	138
6.5.1 PVAc-AN/PS 核壳乳液胶接性能	138
6.5.2 PVAc-AN/PS 核壳乳液耐水性能	140

参考文献	143
第 7 章 聚乙酸乙烯酯/聚苯乙烯核壳乳液共聚接枝构建及其结构与性能	145
7.1 引言	145
7.2 共聚-接枝法构建 PVAc/PS 反向核壳乳胶粒结构设计	146
7.3 共聚接枝连续聚合构建 PVAc/PS 核壳乳液的制备工艺及其 微观结构	147
7.3.1 实验原料	147
7.3.2 核壳乳液连续聚合合成工艺	148
7.3.3 PVAc/PS 复合核壳结构乳胶粒微观结构	148
7.4 PVAc/PS 复合核壳乳胶粒形貌衍化与形成机制	153
7.4.1 核层 BA/VAc 比对乳胶粒形貌的影响	153
7.4.2 壳层 St/BA 比对乳胶粒形貌的影响	155
7.4.3 共聚-接枝连续聚合构建核壳结构乳胶粒的形成机理初探	156
7.5 PVAc/PS 复合核壳乳液性能研究	157
7.5.1 PVAc/PS 复合核壳乳液胶接性能	157
7.5.2 PVAc/PS 复合核壳乳液耐水性能	159
参考文献	161
第 8 章 生物质基核壳乳液单通道微流射乳化法制备与性能	163
8.1 引言	163
8.2 单通道微射流技术构建乳液原理	164
8.3 单通道微射流制备多糖基乳化剂稳定的乳液	165
8.3.1 材料与方法	166
8.3.2 乳化剂界面特性表征	167
8.3.3 乳化剂类型及浓度对乳液粒径的影响	168
8.3.4 微射流压力对纳米乳液粒径的影响	170
8.3.5 油相组成对纳米乳液粒径的影响	172
8.4 多糖基乳化剂稳定的乳液储存稳定性研究	172
参考文献	176
第 9 章 生物质基核壳结构纳米乳液双通道微射流乳化法制备与性能	177
9.1 引言	177
9.2 双通道微射流技术构建纳米乳液原理	178
9.3 实验因素对纳米乳液粒径的影响	179
9.3.1 材料与方法	179

9.3.2 乳化剂浓度影响	180
9.3.3 微射流压力的影响	182
9.3.4 油相浓度的影响	184
9.4 纳米乳液储存稳定性研究	187
9.4.1 材料与方法	188
9.4.2 乳化剂类型及浓度对纳米乳液粒径的影响	188
9.4.3 生物质基乳化剂稳定的纳米乳液储存稳定性	191
参考文献	193

第1章 绪 论

1.1 乳液及乳液制品概述

乳液制品作为现代人类社会中必不可少的商品,由于其价格低廉、使用方便、制备方式简单、使用性能普适等优点,已被广泛地应用于化工、食品、医药、化妆品、家居行业及建筑材料等领域^[1]。乳液本身属于一类处于亚稳态的胶体体系,它是由互不相容的两种液体相混合组成,在乳液中,其中一种液体相作为分散相分散于另一种连续液体相中^[2]。根据乳液连续相的组成,乳液类型可以分为水包油型(O/W)、油包水型(W/O)、水包水型(W/W)和油包油型(O/O)^[3]。不同类型的乳液具备不同的性质,因而分属于不同的应用学科。本书主要研究的乳液类型为水包油型乳液,即以非极性油相为分散相、以极性水相为连续相。

众所周知,即使将互不相容的两相剧烈混合后形成悬浮体系,两相也会由于热力学的不相容性而发生相分离,进而自发形成两相分离的结构^[4]。因而,为了实现互不相容的相之间的稳定复合,需要在乳液体系中加入乳化剂,以降低分散油相与连续水相之间的界面张力,进而实现乳液的稳定。此外,在乳液储存过程中,由于体系自发地向热力学平衡转变,因而乳液会受到多种不稳定因素的影响^[5],因此,乳化剂的作用也在于保证乳液具有长期的稳定性。基于上述原因,乳化剂的选择至关重要且影响着乳液及其制品的应用性。

传统的乳液制备方法主要分为两个大类:一是通过乳液聚合的方式制备聚合物乳液^[6],即在体系中存在单体、自由基、乳化剂等组分时,通过单体聚合的形式制得乳液;二是通过乳化作用的方式制备乳液^[7],即在体系中存在油相、水相、乳化剂等组分时,通过体系自发或外力作用而制得乳液。对应不同的应用领域,需要采用不同的乳液制备方式,从而实现既定性质乳液的制备及其利用。

1.2 高性能乳液研究进展

一直以来,相比于传统的乳液制品,人们对于具有良好的使用性能、具备新颖的结构或特殊功能的高性能乳液都有很大的研究兴趣^[8]。这主要是由于高性能乳液可以很大程度上解决常规乳液存在的问题,实现常规乳液所不具备的功

能特性,并能拓展乳液制品的应用领域^[9]。此外,在学术研究中,高性能乳液及胶体材料的研究,往往可以推动先进材料、智能聚合物、仿生材料等尖端技术的发展^[10]。

随着乳液聚合技术的进步和新型聚合方式的发展,在制备传统乳液的基础上,诸多新颖的粒子构建方法用于制备具有特殊乳胶粒结构的高性能乳液。Wang 等^[11]通过乳液聚合制备了具有 pH 响应特性的核壳结构高性能乳液,通过对乳胶粒中载体释放性质的研究,证明该核壳型乳液在医药投递体系中具有较大应用潜力。Lu 等^[12]制备了具有规整的突触型表面结构的乳胶粒,该特殊形貌的乳胶粒可以通过乳液聚合工艺、组分性质等进行调控,为具有可控微观形貌的高性能乳液的制备提供了思路。Kobayashi 等^[13]运用两阶段种子乳液聚合手段及特殊的构建方法,将苯乙烯单体成功地引入到种子乳胶粒表面进行聚合反应,形成了以聚苯乙烯微球覆盖的异相结构化乳胶粒。此外,通过对传统乳液制品进行重新设计,并结合新型乳液聚合技术,能够有效提升非常规乳液产品的性能,实现了乳液的高性能化^[14]。

与乳液聚合法制备的高性能乳液相比,乳化技术多是以乳化特殊的乳液组成材料实现高性能乳液的制备,其组分包括特殊的乳化剂、特殊的油相或水相等。Liu 等^[15]采用简单的乳化法制备出了具有二氧化碳响应性的乳液,该乳液主要是通过选择对二氧化碳具有响应结构的乳化剂以达到乳液对二氧化碳有刺激响应的目的。Burapapadh 等^[16]研究了乳化法制备以高分子材料为乳化剂的高性能纳米乳液。在乳液制备过程中,油相中加入了具有特殊性质的疏水材料,通过该材料与乳化剂的相互作用,进而实现了乳液粒径从传统乳液到纳米乳液的转变。Wooster 等^[17]研究了具有高度透明特性的纳米乳液的制备。他们在传统纳米乳液制备基础之上,结合了热力学稳定的微乳液的制备方法,通过改变水相组成实现对油水界面曲率的调节,进而制备了高性能透明纳米乳液。此外,通过新型乳化技术构建出具有特殊形貌的乳液也受到了广泛的研究。Zarzar 等^[18]研究了形貌结构可动态变化,且具有复杂结构的多相乳液。在其研究中发现,通过简单地调控油相与水相之间的界面张力,就可以实现乳液粒子形貌的改变,从而制备出响应性乳液基材料。Chu 等^[19]研究了可控的单分散多级乳液的制备。在微流控乳化技术条件下,成功实现了多级乳液的可控制备,为乳液在载体投递等领域的应用提供了保证。

1.3 高性能核壳乳液

1.3.1 核壳乳液类型

20 世纪 80 年代 Okubo 提出“粒子设计”的概念后,核壳乳液的研究迎来一

个新的热潮,具有不同结构、形貌、性能的核壳乳液均有见报道。因而,根据不同的侧重点,核壳乳液具有不同的分类。Ramli 等^[20]从核壳聚合物自身的表观状态、现象的角度出发,将核壳聚合物分为凝胶型核壳结构聚合物和非凝胶型核壳聚合物。Ho 等^[21]从核壳聚合物不同组分亲水性差异的角度,论述了两亲性的核壳乳液(即核为疏水性聚合物,壳为亲水性聚合物)的合成和应用前景。核壳乳液在合成过程中,受到组成成分、热力学、动力学和其他实验条件的影响,乳胶粒的形态特征会出现不同的变化。从热力学的角度来看,这些核壳粒子形态存在两种不同的热力学形态,即热力学稳定态和热力学非稳定态。具有热力学稳定态形貌的核壳粒子一般不会受实验因素或环境因素的影响,形貌结构基本稳定,而热力学非稳定态形貌的核壳粒子,其有可能在聚合反应过程中,由于链段的迁移能力较大,会自发的向能量最低化形态衍变,也有可能因为粒子在制备过程中由于粒子中存在交联结构或因内相黏度较大,不能及时的衍变成热力学稳定态,而乳液体系在静置一段时间后,会缓慢地向热力学稳定态转化。因此,通过热力学的角度可以对核壳乳液进行较为全面的分类。基于此,在前期研究以及调研大量文献的基础上,我们从热力学的角度出发,将核壳乳液分为两大类,即正向核壳乳液和反向核壳乳液。

1. 正向核壳乳液

核壳乳液在制备过程中,粒子形貌主要受控于热力学和动力学两方面因素,其中热力学决定粒子的最终形态,而动力学则控制聚合反应过程中粒子的实时形态。具有热力学稳定的核壳乳液,其乳液聚合过程中,乳胶粒子的最终形貌特征与核壳单体的加入顺序无关,粒子最终形态属于能量最低态或接近能量最低态,即可称之为正向核壳乳液。一般情况下,通过种子乳液聚合可能得到的具有热力学稳定的粒子形貌结构包括核壳型、内吞物型、半月型以及翻转核壳型。如Ferguson 等^[22, 23]分别以聚乙酸乙烯酯(PVAc)和聚苯乙烯(PS)为种子制备了核壳型的PVAc/PS核壳乳液。其研究发现,当体系以PS为种子时,所制备的乳胶粒粒子是以PS为核,PVAc为壳,热力学稳定的核壳型结构;当以PVAc为种子时,所制备的乳胶粒子由于亲水性的差异,会发生核壳翻转,最终依旧形成以PS为核,PVAc为核,热力学稳定的翻转型核壳结构乳胶粒子。González-Ortiz 等^[24]利用数学模型探究了在乳液聚合体系中粒子形貌的发展变化过程。该模型以PS作为种子,模拟了MMA参与聚合反应时粒子形态的变化。研究表明,在初始阶段聚合物簇团会向粒子中心迁移,在形貌转换过程中形成翻转的核壳形貌,最终形成具有内吞物型结构的核壳粒子。

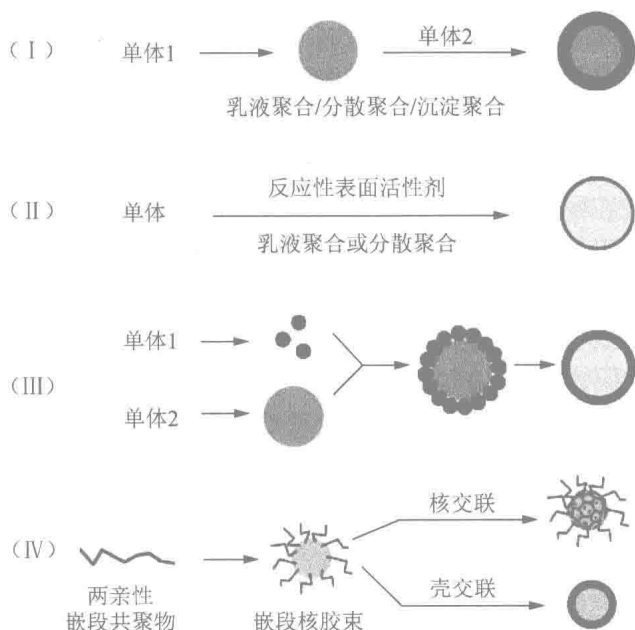
2. 反向核壳乳液

具有热力学不稳定的核壳乳液,其粒子形貌多属于异形核壳结构,该形貌属于热力学不稳定,但通过动力学调控可以实现的粒子形态,其与核壳单体的加入顺序有极大关系,这类核壳乳液可称为反向核壳乳液。一般在乳液聚合中,反向核壳结构型的乳胶粒形态大多属于聚合反应的中间态,如草莓型结构、雪人型结构、三明治型结构等。这种具有热力学不稳定的核壳结构,可以通过在乳胶粒的核层与壳层之间构建过渡层结构、网状交联结构或离子键合等具有物理或化学阻碍、束缚作用的特殊结构层,从而实现乳胶粒形貌结构的稳定存在。Sheu 等^[25, 26]将苯乙烯(St)单体加入预制的 PS 乳胶粒中对其进行溶胀后,引入二乙烯基苯(DVB)作为交联剂进行交联反应,通过种子乳液聚合制备出了具有核壳结构的乳胶粒子。研究发现,当 DVB 含量为 0.2% 时,乳胶粒形貌呈雪人型结构,而当 DVB 含量为 6% 时,粒子形貌呈覆盆子型结构。Wu 等^[27]以氯化钙作为交联剂,通过乳液聚合方法将壳聚糖-聚己内酯包覆在负载有血管内皮生长因子的海藻酸钠微球表面,由研究结果发现,所制备的微球具有明显的三明治型核壳结构。

1.3.2 核壳乳液制备

根据反应单体类型的不同,核壳聚合物可由乳液聚合、分散聚合或沉淀聚合等聚合方式制得。通常情况下,核壳聚合物粒子的制备过程分多步进行:首先使用种子粒子作为核材料,之后第二或第三阶段的单体在种子胶乳颗粒上进行聚合。种子乳胶粒的制备既可以在一个单独的步骤中,也可以在原位聚合中形成^[28, 29]。然而,由于在多步聚合反应过程中,其制备成本较为昂贵且耗时较长,使得该技术受到一定的限制。而一步法反应聚合成本相对较低,且制备周期较短,在核壳型聚合物乳液制备中应用较为广泛^[30]。

由分散聚合所得到的粒子粒径在 $1\sim 15\mu\text{m}$, 粒子不溶于连续相(乙醇、甲醇、水等)。分散聚合可认为是沉淀聚合的一种,但与其不同之处在于沉淀聚合所得到的粒子较大,粒子形貌不规整,而分散聚合一般得到的是相对较小的球形结构粒子^[31, 32]。乳液聚合是目前在商业化领域应用较为广泛的一种聚合方式,其优势在于可以将不溶于水的单体在水相中进行聚合反应,其所制备的乳胶粒子直径一般在 $1\sim 10\mu\text{m}$ 。图 1-1 是 Li 和 Stover 对常规聚合物制备方法的分类^[33]。两阶段乳液聚合(I)是最常用的一种制备核壳聚合物的方法;核壳聚合物颗粒也可以通过使用反应性表面活性剂在核层表面的反应包覆来制备(II);也可通过将较小的阳离子聚合物颗粒逐步异质-凝结到较大的阴离子聚合物颗粒上,包覆得到核壳型聚合物(III);此外,嵌段共聚物也可以用于制备核壳型聚合物纳米球(IV)。

图 1-1 常见核壳类聚合物的制备方法^[33]

1. 乳液聚合

乳液聚合法合成过程通常用于制备具有各种物理、化学和胶体性质的水基树脂。在聚合初期，借助于水包油型表面活性剂，油性单体液滴（直径为 $1\sim 10\mu\text{m}$ ，数量为 $10^{12}\sim 10^{14}\text{dm}^{-3}$ ）分散在连续的水相中。此外，由于水相中表面活性剂的浓度超过临界胶束浓度（CMC），反应体系中还存在大量的增容胶束（直径为 $5\sim 10\text{nm}$ ，数量 $10^{19}\sim 10^{21}\text{dm}^{-3}$ ）。大部分单体分子存在于巨大的单体库（即单体液滴）中，聚合反应时由引发剂引发聚合反应^[6]。乳液聚合具有较高的单体转化率，可针对所需乳液的性质对乳液聚合物进行特定的设计改性。目前，由于乳液聚合自身的多功能反应特性以及其专一性能乳液聚合物的设计及制备特点，该技术依旧在全球范围内大面积应用，已经形成了一个全球性的技术产业链。

乳液聚合可以采用连续、间歇和半连续过程进行^[34]。在乳液类产品的实际生产中，间歇反应过程具有较大的限制，因而主要用于一些反应配方的设计和学术性研究。随着研究的深入，目前已经开发出如半连续乳液聚合^[35]和预乳化半连续种子乳液聚合方法等^[36]乳液聚合方式来取代间歇式乳液聚合。半连续乳液聚合广泛应用于具有较高放热的自由基聚合以及热散发能力较低的大规模反应器，是一种多用途的制备生产工艺。此外，半连续工艺可以通过精确控制反应物的质量，以达到对乳液产品中乳胶粒子的组成、聚合物结构、粒度分布、颗粒形态和分子量分布等的精细调控，实现具有特殊性能要求的乳液产品的制备^[37]。

通过半连续乳液聚合工艺，可以制备出乳胶粒粒径分布较窄，粒径大小均一

的乳液,也可以通过调节单体滴加方式,制备出非均一尺寸、多组分的复合乳液。目前关于半连续乳液聚合的研究报道较多,如 Lin 等^[38]利用半连续聚合工艺,在无表面活性剂的情况下,通过乳液共聚制备了温敏性的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸钠共聚物核壳乳胶粒。在聚合过程中,异丙基丙烯酰胺/丙烯酸钠和异丙基丙烯酰胺/丙烯酸十八酯体系的 pH 分别为 3~4 和 6~6.2,最终制得核壳型乳液,乳胶粒平均粒径为 200~500nm。Dupin 等^[39]采用半连续乳液聚合方法,在阳离子表面活性剂、DVB 交联剂、和亲水性单体,如单甲氧基-封端的聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(PEGMA)存在的条件下合成了聚 2-乙烯基吡啶(P2VP)。所得乳液体系的固含量为 10%,体系 pH 为 8,乳胶粒平均粒径介于 370~970nm,具有 pH 响应的微凝胶粒子。Pusch 等^[40]通过两阶段乳液聚合反应,利用 PDVB、St 和 VAc(醋酸乙烯酯)合成核壳型乳胶粒子,所得的核壳型乳胶粒具有透明的晶格,在生物相容的光学器件等方面具有很好的应用前景。

2. 分散聚合

分散聚合的主要组分包括可溶于有机相的表面活性剂、引发剂和反应单体,最终制备出不溶于连续相的聚合物粒子,且所制备的粒子粒径在 1~15 μm ^[41]。Li 等^[42]报道了采用两阶段分散聚合制备出具有窄分布的纳米凝胶。首先制备聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)核粒子,之后将聚 4-乙烯基吡啶(P4VP)作为壳层加入到反应体系中,最终通过分散聚合的手段制备出具有核壳结构的纳米凝胶粒子。Laus 和 Okubo 等^[43, 44]也采用类似的方法制备出了具有微米级尺寸的核壳型水凝胶粒子。

3. 沉淀聚合

沉淀聚合是指单体和引发剂能溶于连续相介质中,而最终生成的聚合物却不溶于连续相介质的聚合反应方式,其所得的颗粒具有高的多分散性系数,且粒子形貌不可控^[32]。基于 PNIPAM 通过沉淀聚合制得的微凝胶或水凝胶已经广泛应用于医疗领域^[45, 46]。美国格鲁吉亚的 Lyon 团队研究了通过两步沉淀聚合合成温敏型的核壳结构聚合物水凝胶颗粒。先由交联的 PNIPAM 或 P(NIPAM-co-AAc)(聚 *N*-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸)合成聚合物核,之后采用所制备的聚合物核参与后续 P(NIPAM-co-AAc)和 PNIPAM 的聚合,该方法最大优势在于可以通过自由基的热敏感性来调控聚合物的成核及其生长过程^[47]。

4. 其他聚合方式

除以上三种常见的核壳乳液制备方法外,核壳聚合物也可以利用其他制备方法进行制备,如乳化剂表面交联、毛细管微流控技术等,这些制备方法相对较为小众化,应用较少。如 Xiao 等^[48, 49]采用三步合成的方法制备了具有热电性的核壳