

专题综述

无皂乳液聚合的进展

王玉霞¹, 张 芳², 王艳君¹, 袁才登¹, 曹同玉¹

(1 天津大学化工学院, 天津 300072; 2 天津第一轻工业学校, 天津 300131)

摘要: 本文介绍了无皂乳液聚合的反应机理(包括成核机理和核增长机理)、反应动力学, 着重介绍了影响无皂乳液稳定性的因素以及提高无皂胶乳稳定性和固含量的方法, 包括引发剂碎片法、引入亲水性或表面活性单体法、调整聚合反应的分散介质法和选择适当的聚合工艺法。并概括了当今无皂乳液聚合的研究动态、应用和发展前景。

关键词: 无皂乳液聚合; 乳液稳定性; 固含量; 前景

中图分类号: TQ316.33⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-9533(2003)01-0015-05

Development in Emulsifier-Free Emulsion Polymerization

WANG Yu-xia, ZHANG Fang, WANG Yan-jun, YUANG Cai-deng, CAO Tong-yu

(1. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Tianjin First Light Industry, Tianjin 300131, China)

Abstract: In this paper, the mechanism (including the nucleation and growth of polymer particles) and kinetics of emulsifier-free emulsion polymerization was presented. The factors to influence the stability and the ways to improve the stability and solid content of emulsifier-free polymer emulsion were reviewed in detail. The ways include the introduction of initiator fragmentation, hydrophilic or surfactant comonomers, modification of reaction medium and selection of proper processes. Also the present status of application and foreground in the research field was outlined.

Key words: emulsifier-free emulsion polymerization; stability of emulsion; solid content; prospect

收稿日期: 2002-05-22

作者简介: 王玉霞(1978-), 女, 河北衡水人, 硕士研究生, 主要从事高分子合成研究。

无皂乳液聚合是指完全不加乳化剂或乳化剂用量小于临界胶束浓度的乳液聚合。由于在反应过程中不含乳化剂或乳化剂浓度很低,和传统乳液聚合相比,无皂乳液聚合产物具有以下特点:1)不使用乳化剂降低了产品成本,同时在某些应用场合也免去了去除乳化剂的后处理;2)制得的乳胶粒表面洁净,避免了应用过程中由于乳化剂的存在对聚合物产品电性能、光学性质、表面性质、耐水性及成膜性等不良影响;3)制得的乳胶粒子的粒径单分散性好。

1 无皂乳液聚合的理论基础

1.1 无皂乳液聚合的反应机理

1.1.1 成核机理

由于无皂乳液聚合体系中不存在乳化剂形成的胶束,因此体系的成核机理不同于传统乳液聚合。该领域的研究者们针对不同的聚合体系提出了多种成核机理。

早期的研究者认为无皂乳液成核机理主要有齐聚物胶束机理和均相成核机理。1969年, Fitch 等人首先提出均相成核机理^[1,2],认为象甲基丙烯酸甲酯(MMA)等亲水性较大的单体在水中由引发剂引发后,链增长速度较快,当生成的聚合物分子链长达到某一临界值时,即从水相析出,形成初始乳胶粒子。这些粒子比表面积较大,表面电荷密度较低,粒子间会相互聚结直到生成稳定的乳胶粒;同时,乳胶粒被单体溶胀并继续进行聚合反应而使粒子不断增大。

1977年, GoodWall 等人^[3]提出了齐聚物胶束机理,认为对于象苯乙烯(St)等疏水性单体在水相中聚合时,引发速率比链增长速率快,生成大量一端带有引发剂碎片的具有表面活性的齐聚物自由基,该自由基增长到一定的聚合度且达到一定的临界浓度时,就凝聚形成初级粒子,初级粒子继续吸收齐聚

物和单体形成乳胶粒,聚合反应在乳胶粒中进行。Chang 等人^[4]研究了St和离子型共单体共聚体系的无皂乳液聚合,认为由于离子型共单体反应活性大,亲水性好,乳胶粒成核依照胶束机理进行。

1989年, Song^[5,9]等人提出了两阶段模型,即聚合过程分为齐聚物胶束形成和粒子增长聚并两个阶段,此理论既适用于均相成核又适用于胶束成核。张茂根等^[7]对MMA/丙烯酸丁酯(BA)体系的无皂乳液聚合全过程机理进行了研究,认为乳胶粒子的形成过程属多步成核机理。他们把无皂乳液聚合过程分成三个阶段:成核—凝聚阶段,成核—凝聚与增长—聚并共存阶段以及增长—聚并阶段。他们还研究了加入少量离子型共单体(乙二醇马来酸单酯钠盐)时体系的成核机理,发现在整个聚合过程中周期性地产生小粒子,即使是在聚合中晚期,成核过程也并未真正结束,而是处于成核—聚并的动态平衡中。

1.1.2 无皂乳液聚合的核增长机理

无皂乳液聚合乳胶粒的增长机理主要分为构相增长和非均相增长两种,其中非均相增长又可分为核—壳增长和连续凝聚增长两种模式。

均相增长机理最初是由 Harkins 和 Smith—Ewart 提出的^[1]。他们认为在核增长过程中,单体扩散到乳胶粒内部并形成均相结构,进行本体聚合。在乳胶粒的核—壳增长模式的各种理论中具有代表性的是 Chen 和 Lee^[8]。他们认为初期粒子增长是均相进行的,当粒子半径大于聚合物链平均末端距时,粒子长大只在链平均末端距所包含范围的外层进行,即按核—壳增长模式进行。1991年 Pan 等^[9]在研究 MMA/BA 体系的无皂乳液共聚时提出连续凝聚增长模式,认为在单体转化率较小时,粒子内的反应为均相进行,当单体转化率提高时,粒子间发生凝聚,导致粒

子长大。

1.2 无皂乳液聚合反应动力学

由于无皂乳液的成核及稳定机理不同于传统的乳液聚合, 因此在反应成核阶段和粒子增长阶段的动力学也不同于传统的乳液聚合。

在无皂乳液的成核阶段, 由于不存在单体增溶胶束, 因此反应初期的动力学遵从溶液聚合。在乳胶粒增长阶段, 传统乳液聚合乳胶粒内的自由基数为 0.5, 并存在着一个恒速期, 对苯乙烯体系该恒速期可持续到单体转化率 40%。对无皂乳液聚合乳胶粒增长反应将主要在壳层进行, 且壳层的厚度与聚合物分子尺寸构方末端距尺寸相当。这种壳层增长机理, 使自由基间相互碰撞, 终止几率较小, 乳胶粒内部自由基数目远大于 1。单体转化率的 $2/3$ 次方与聚合时间 t 成线性关系, 这种线性关系可一直持续到单体转化率达 50%^[10,11], 该阶段比常规乳液聚合的恒通期要长。这种线形关系与 Smith-Gardon 理论: 当乳胶粒内平均自由基数数 $n \gg 1$ 时, 用于壳层增长的理论估计是完全一致的^[12]。

近来, 人们对加入亲水性和离子型共聚单体的无皂乳液聚合动力学进行了研究, 发现极性共聚单体的引入会对反应动力学产生重要影响。许涌深等^[13]对 St/MMA 体系进行研究, 讨论了共聚单体组成的变化对动力学和成核机理的影响, 指出即使少量 MMA 参与共聚, 也可大大提高反应速率, 且聚合速率随 MMA 摩尔分数的增大而提高。

Zhang 等^[14]还讨论了单体极性对聚合反应动力学及粒子形态的影响, 提出极性单体用量增加会导致聚合速率和粒子数增加, 粒子半径、表面张力和粘度下降。

2 无皂乳液聚合体系的稳定性

由于无皂聚合体系中无外加乳化剂, 聚

合过程和存储过程中聚合物粒子的稳定性差, 因此固含量一般较低, 不高于 40% (质量分数), 大规模应用于涂料和粘合剂中时还存在一些问题。如何提高无皂乳液特别是高固含量无皂乳液的稳定性是当今无皂乳液聚合研究的重点。提高无皂乳液稳定性的途径通常包括以下几个方面:

1) 利用聚合物链末端的亲水性引发剂碎片。在无皂乳液聚合体系中, 乳胶粒主要通过结合在聚合物链末端上的离子基团、亲水基团等而得以稳定的, 所以增加无皂乳液稳定性的方法最基本的是由离子型引发剂引发聚合, 引发剂碎片及其它在聚合过程中引入的亲水基团分布在粒子表面而使粒子稳定, 这种体系一般只可得到固含量为 10% (质量分数) 的乳液。要得到高固含量的乳液, 应从影响其稳定性的因素出发, 研究提高无皂乳液稳定性的方法。

2) 在乳胶粒表面引入活性物质, 从而降低油(乳胶粒) - 水(介质)两相之间界面张力。表面活性物质的分子尺寸因体系而异, 相对分子质量从 10^2 到 10^5 不等, 对提高乳液的稳定性特别是稀释稳定性具有重要作用。

传统的乳液聚合中所采用的乳化剂即表面活性剂, 可以在聚合物乳液的制备和存放过程中可以起到保护乳胶粒的稳定作用, 从而得到高固含量的乳液。但是这些乳化剂是通过物理吸附结合在乳胶粒表面, 并以游离方式残留在产品中, 影响产品的某些应用性能; 为解决这个问题, 人们常采用具有表面活性的单体共聚或采用具有表面活性的引发剂, 使表面活性物质通过化学键接合在聚合物粒子上, 从而达到提高聚合物乳液稳定性的目的。

3) 提高乳胶粒表面的电荷密度。在无皂乳液聚合体系中, 乳胶粒表面上以离子形式存在的基团, 在乳胶粒表面形成一层电荷。该电荷层的周围会吸附一层反电荷, 从而在

乳胶粒子周围形成双电层结构。乳胶粒表面的电荷,使乳胶粒之间由于静电斥力而难以接近并聚结,从而保持了聚合物乳液的稳定性。表面电荷对乳胶粒稳定性的影响可通过表面电荷密度、双电层之间的电位差进行研究和表征。粒子表面电荷密度越大,稳定性越好;Zeta 电位越高,稳定性越好。当体系中离子强度增大时,粒子周围的 Zeta 电位会下降,使体系趋于不稳定。

乳胶粒表面的离子基团可以通过采用离子型引发剂或离子型共聚单体来引入。引发剂离子碎片结合在聚合物链末端并分布在粒子表面来给乳胶粒提供稳定性。常用的引发剂用阴离子型引发剂、阳离子型引发剂;采用离子型共聚单体可以引入强亲水性离子基团。目前常用的离子单体有苯乙烯磺酸钠、甲基烯丙基磺酸钠等。

离子基团的引入对聚合物乳胶粒大小、形态、动力学及乳液稳定性都有重要影响,因此提高粒子表面电荷密度是增加乳胶粒子的稳定性的有效方法之一。如适当增加引发剂浓度,与离子型单体共聚以及提高聚合体系 pH 值,使存在的 $-\text{COOH}$ 中和成 $-\text{COO}^-$ 离子基团等均可增加无皂乳液的稳定性,制得高固含的稳定乳液。Tang 等^[15]合成了离子型共聚单体 3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸钠(AHPS)分别用于 MMA/BA 体系和 MMA/BA/MAA 体系,制得了固含量高达 60% (质量分数)的稳定无皂乳液。Yuan 等^[16]采用羧基封端的低相对分子质量不饱和聚酯作为共聚单体和交联剂,在碱性条件下和 St 进行共聚,制备得到了核壳结构的无皂聚合物微凝胶乳液。

4)在乳胶粒表面引入亲水性物质。增加粒表面亲水性,可以使粒子表面与水相界面的相互作用增强,粒子表面能下降,粒子的稳定性提高,从而提高产物的稳定性和固含量,同时还可以大大提高聚合速率。可以通过与

亲水性单体共聚的方法来引入亲水性基团。所用单体一般为羧酸类和丙烯酰胺及其衍生物,如甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸(AA)、衣康酸(IA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)等。此外,水溶性共单体的种类、浓度、加料方式等对粒子大小、形态、动力学及乳液稳定性都有影响。Chen 等^[17]将亲水性共单体甲基丙烯酸羟乙酯与苯乙烯进行无皂乳液聚合,使无皂胶乳的稳定性大大提高。

5)调整聚合反应的分散介质。在体系中加入一种既与水与单体无限混溶又不溶解聚合物的有机溶剂(甲醇、乙醇、丙三醇、丙酮等),可以增大单体在分散相中的溶解度,提高引发剂在引发反应中的消耗量,使所形成的乳胶粒子表面具有更多的离子基团。这既能提高乳液的稳定性,又有利于无皂乳液聚合的聚合速率和无皂乳液的固含量。Ou 等^[18]在 $\text{St}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}$ 体系中加入非极性溶剂(如乙醇、甲基异丁酸酯)或极性溶剂(如丙三醇、丙酮),发现有机溶剂使聚合速率增大且极性溶剂的加入可使乳胶粒子变小。

另外,在无皂乳液聚合体系中加入相转移催化剂也可以增加无皂乳液的稳定性,提高无皂乳液的固含量。程纪渝等人^[19]把相转移催化剂 18-冠-6 用于苯乙烯的无皂聚合,使之与水溶性引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中的 K 络合,溶于油相而引发聚合,大大加快了聚合速度,提高了最终产物的固含量。

6)选择适当的无皂乳液制备工艺。采用适当的聚合技术和聚合条件,使它能单体或基团在乳胶粒表面的分布率提高。如采用半连续法^[20]加入共聚单体,可保证其均匀地分布在聚合物粒子表面,提高其在表面的分布密度,从而提高乳液的稳定性。还可采用种子聚合技术^[21]、两步聚合^[22]及适当提高聚合温度、搅拌速率等,这些方法均可提高无皂乳液的稳定性。由于离子型共聚单体的强亲水性,在无皂聚合中往往会生成水溶性聚电

质, 并可能影响乳液的稳定性及乳胶粒径的单分散性。Kim 等人^[23] 在研究苯乙烯- 苯乙烯磺酸钠(NaSS) 体系的无皂乳液时采用“两步注射增长过程”, 即先将少量的 NaSS 与 St 反应, 当达到一定转化率后, 再加入一定量的 NaSS、St 及引发剂, 可以保证体系中的 NaSS 几乎 100% 参加乳胶粒内的共聚合反应, 并分布在粒子表面。

3 无皂乳液聚会的应用及发展前景

由于无皂乳胶粒表面洁净和颗粒尺寸分布窄的特点, 用无皂乳液聚合制备的高分子微球可在标准计量、情报信息、分析化学等领域, 在临床诊断和检验、免疫技术、细胞学研究及血液循环等医学领域发挥着较大的作用。例如 Mahasen^[24] 等人利用无皂乳液聚合方法制备了一种缓释注射药物, 其药效由 3h 延长到 11h。另外, 无皂乳液聚合可用于制备尺寸均一含无机填料的聚合物复合材料, 大大提高材料的性能。最近, 日本的 Katsutoshi 等^[25] 制得了一种表面带有活性脂基的聚苯乙烯无皂乳液, 在分别加入含氨基的硅烷和钛酸盐后, 涂在玻璃和钢材表面上会迅速固化, 可用作表面修饰剂。

近年来世界性对环保问题的重视, 有力地推动了无皂乳液聚合的研究进程, 溶剂型的涂料和胶粘剂逐渐被水乳型所替代, 对无皂乳液的需求也日益增大。但是, 人们对无皂乳液聚合的成核机理及动力学研究得较多, 对乳液固含量及稳定性的研究还不够充分, 所制得的无皂乳液固含量大都在 10% ~ 20%, 对制备高固含量无皂乳液的研究不多。提高无皂乳液体系的稳定性和固含量, 制备具有特殊功能的高分子无皂微球应该是今后研究的热点和主要方向。

参考文献:

- [1] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [2] ROBERT M F. The homogeneous nucleation of polymer colloids[J]. Br Polym J, 1973, 5(5): 467—483.
- [3] GOODWALL A R, WILKINSON M C, HEARN J. Mechanism and emulsion polymerization of styrene in soap-free systems[J]. J Polym Sci Chem Ed, 1977, 15(9): 2193—2218.
- [4] CHANG H S, CHEN S A. Kinetics and mechanism of emulsifier-free emulsion polymerization; styrene/surface active ionic co-monomer system[J]. J Polym Sci; (Part A) Polymer Chem, 1985, 23(10): 2615—2630.
- [5] SONG Z, GARY W P. Particle nucleation in emulsifier-free aqueous-phase polymerization; stage I[J]. J Colloid Interface Sci, 1989, 128(2): 486—500.
- [6] SONG Z, GARY W P. Particle nucleation in emulsifier-free aqueous-phase polymerization of styrene[J]. J Colloid Interface Sci, 1989, 128(2): 501—510.
- [7] 张茂根, 翁志学, 黄志明, 等. MMA/BA 无皂乳液聚合机理研究—三阶段成粒机理[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(11): 1795—1799.
- [8] CHEN S A, LEE S T. Kinetics and mechanism of emulsifier-free emulsion polymerization; styrene/hydrophilic comonomer (acrylamid) system[J]. Macromolecules, 1991, 24(11): 3340—3351.
- [9] PAN T C. The effect of sodium methacrylate on the soapless emulsion co-polymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate[J]. J Polym Sci; (Part A) Polymer Chem, 1991, 29(5): 709—718.
- [10] CHEN C S, POCHLEIN G W. Polymerization in nonuniform latex particles; distribution of free radicals[J]. J Polym Sci; (Part A) Polymer Chem, 1987, 25(2): 617—635. (下转第 50 页)

- [9] 杨志才, 余国琮, 莫志民, 等. 分批蒸馏优化策略与微机控制的研究(II)分批蒸馏的设备与微机控制[J]. 化工学报, 1989, 40(3): 280—284.
- [10] 李柏春, 杨志才, 热敏物料的新精馏方法的研究[J]. 河北工学院学报, 1994, 23(2): 84—92.
- [11] KLAUS E, CLEMENS C. 热敏性物料蒸馏的研究[J]. Chem Ing Tech, 1979, 51(2): 130—131.
- [12] NOWORYTA A W. Distillation of Heat—Sensitive Substances[J]. Chemical Engineering Journal, 1980, 19(1): 75—82.

※ ※ ※ ※

(上接第 19 页)

- [11] CHEN S A, LEE S T, LEE S. Shell growth mechanism in emulsifier—free emulsion polymerization: morphological and kinetic studies[J]. Polymer International, 1993, 30(1): 461—468.
- [12] UGELSTAD J, HANSEN F K. Kinetics and mechanism of emulsion polymerization[J]. Rubber Chem Technol, 1976, 49(3): 536—609.
- [13] 许涌深, 袁才登, 王艳君, 等. 无皂乳液聚合的动力学和机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1): 46—49.
- [14] ZHANG M G, WENG Z X, HUANG Z M, et al. Effects of monomer polarity on MMA/BA/NaMA emulsifier—free emulsion copolymerization[J]. Eur Polym J, 1998, 34(9): 1243—1247.
- [15] GUANG L T, SONG M D, HAO G H, et al. Studies on the preparation of stable and high solid content emulsifier—free latexes and characterization of the obtained copolymers for MMA/BA system with the addition of AHP[S J]. J Applied Polym Sci, 2001, 79(1): 21—28.
- [16] YUAN C D, XU Y S, WANG Y J, et al. Polymer microgels prepared by emulsifier—free emulsion polymerization of unsaturated polyester and styrene [J]. J Appl Polym Sci, 2000, 77(14): 3049—3053.
- [17] CHEN S A, CHANG H S. Kinetics and mechanism of emulsifier—free emulsion polymerization. III. Styrene/nonionic comonomer (2—hydroxyethyl methacrylate) system[J]. J Polym Sci: Part A: Polymer Chem, 1990, 28(9): 2547—2567.
- [18] OU J L, YANG J K, CHEN H. Styrene/potassium persulfate/water systems: effects of hydrophilic comonomers and solvent additives on the nucleation mechanism and the particle size[J]. Eur Polym J, 2001, 37(3): 789—799.
- [19] 程纪渝, 罗朝瑛, 马光复. 在 18—冠—6 存在下的苯乙烯的无皂聚合[J]. 高分子通讯, 1986, 1(1): 36—42.
- [20] BLOM H P, GAUTHIER M, LI K, et al. Soap—free emulsion polymerization of n—butyl acrylate: Copolymerization with 1, 1—(dimethyl)—1—(3—methacryloxyethyl)—1—(sulfo propyl) ammonium betaine[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70(1): 227—236.
- [21] OKANIWA M. Synthesis of poly(dimethyl—siloxane) and poly(butadiene) composite particles and the properties of their grafted polymer particles [J]. Polymer, 2000, 41(2): 453—460.
- [22] AKIHIKO K, HIDEKI F. Preparation of thermosensitive magnetic micro—spheres and their application to bioprocesses[J]. Colloids and Surfaces A, 1999, 153(3): 435—438.
- [23] KIM J H. Preparation of highly sulfonated polystyrene model colloids[J]. J Polym Chem Ed, 1989, 27(10): 3187—3199.
- [24] MAHASEN A R, IMAN Y Z, ZINAT H A. In vivo performance of parenteral theophylline—loaded polyisobutylycyanoacrylate nanoparticles in rats [J]. Eur J Pharmaceutical Sci, 1999, 8(1): 95—98.
- [25] KATSUTOSHIN, TAKESHI O. Preparation and applications of polymeric micro—spheres having active ester groups[J]. Colloids and Surface A, 1999, 153(1): 133—136.