

《高分子化学》教学过程中乳液聚合反应难点解析

刘伯军¹, 吴广峰¹, 张明耀^{1*}, 张会轩^{1,2}

(1. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012; 2. 中国科学院 长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要:乳液聚合是高分子化学课程教学过程中的重点讲授内容,旨在让学生进一步掌握自由基聚合反应特点,能够设计和分析简单的乳液聚合配方体系。但由于乳液聚合过程中粒子成核机理的多样性和动力学的复杂性,学生对乳液聚合的理解仅停留在表观认识层面,不能深刻理解乳液聚合的特点。本文从乳液聚合配方着手,结合自由基引发、增长和终止的特点,深刻解析了乳液聚合过程中的粒子成核及增长过程,简化了乳液聚合过程中的动力学过程,并结合实际说明了乳液聚合中基本概念对解决实际问题的重要性,有助于加深学生对乳液聚合方法的理解。

关键词:高分子化学; 乳液聚合; 成核机理; 动力学

乳液聚合是《高分子化学》课程中的重要章节,也是高分子化工的基石之一,是制备合成树脂、橡胶、胶黏剂、涂料的主要方法^[1,2]。国内详细介绍乳液聚合的教材较少,教材中更没有深刻系统地讲述乳液聚合的成核与增长,及其分类的依据。笔者在教授硕士研究生乳液聚合课程中发现,尽管学生在本科阶段学习过乳液聚合理论,但却对乳液聚合概念模糊不清、过程描述混乱,无法将乳液聚合理论用于实验研究。现将乳液聚合中的难点要点做如下分析,以助于其他教师和学生理解乳液聚合的特点。

乳液聚合技术作为自由基聚合技术的一种重要方法,具备反应速率快、产物分子量高等特点^[3,4]。乳液聚合技术可以简单地划分为以水相为连续相的正相乳液聚合技术和以油相为连续相的反相乳液聚合技术,在日常工业生产中如丁苯胶乳、丙烯酸胶乳等都是正相乳液聚合的产物,而聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸等则为反相乳液聚合的产物。还有一些特殊的聚合物乳液如聚苯胺等,既可以利用正相乳液聚合技术制备也可以用反相乳液聚合技术制备^[5,6]。乳液聚合反应过程机理及动力学复杂,其成核机理和粒子的增长方式种类繁多,并且在同一个聚合反应过程中常常伴有几种聚合机理和增长方式,因此从基础定义和概念上去掌握乳液聚合的特点尤为必要。

1 从乳液聚合的定义出发理解成核机理

在教科书中乳液聚合的概念为单体借助于乳化剂和搅拌,使单体分散在水中形成乳液,再加入引发剂引发单体聚合^[7]。在此概念中,明确了乳液聚合的配方组成及条件,即配方组成包含单体、乳化剂、水和引发剂,形成条件是搅拌作用。进一步可以归纳成引发剂引发单体形成聚合物,这样一来就可以把乳液聚合反应与高分子自由基聚合反应联系到一处,引发剂的作用是提供引发自由基,引发单体聚合,进而体系中的单体逐渐转变成成为聚合物,实现分子量的增加。而配方中的乳化剂又该如何理解呢? 乳化剂是表面活性剂的一种,其结构上具有两亲结构(亲油端和亲水端),根据相似相容的道理我们可以知道乳化剂的亲油端指向单体,而亲水端指向水,这样乳化剂在乳液中就有了隔离单体和水的作用,而这种作用的存在使其乳液聚合具有界面特征,乳化剂是将单体与水隔离的关键因素。但仅仅依靠两相界面中的乳化剂分子是不能形成乳液的,必须由外界提供动能,将漂浮在液面上方的单体分散成单体液滴,而外界提供

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.09.010

收稿:2019-01-10;修回:2020-05-22;

基金项目:国家自然科学基金(51573022);

作者简介:刘伯军,博士,讲师, E-mail:liubaijun111@126.com;

* 通讯联系人:张明耀,教授,主要从事高性能塑料纤维研发工作。E-mail:zmy@mail.ccut.edu.cn.

的动能正是由搅拌所提供的。在搅拌的作用下,单体分散成液滴,而乳化剂吸附在液滴表面,稳定单体液滴,进而形成了白色的乳液。

在这里有一个问题值得注意。如果乳液聚合过程中搅拌的强度小,则单体液滴的尺寸大,反之,如果搅拌强度大,则液滴尺寸小。液滴尺寸的大小决定了液滴的表面积的大小,液滴的表面积决定了乳化剂的吸附面积,这样搅拌分散液滴,乳化剂稳定液滴,最终达到平衡状态而形成乳液。在体系中除了吸附在单体液滴表面和完全溶解在水中的乳化剂外,多出来的乳化剂分子会聚集在一起,形成乳化剂的聚集体,教科书中称作为胶束。由于胶束的尺寸比较小,直径仅为几个纳米左右(为液滴尺寸的几万分之一),因而比表积极大,具有极强的捕捉能力。在乳液聚合概念中涉及的引发剂,通常为水溶性引发剂如过硫酸盐,引发剂以分子的形态溶解于水中,在外界刺激下如升温等,会分解产生自由基,产生的自由基也是完全溶解于水的,且具有很高的活性,称之为引发剂自由基。引发剂自由基与水中溶解的单体相遇,引发单体聚合进而形成初级自由基,当初级自由基的分子量增加到一定值时,初级自由基由于极性的原因就会从水中析出,进而被捕获能力极强的胶束所捕获,在胶束内部引发单体聚合,进行链的增长反应,此过程被称之为胶束成核。当然,尽管单体液滴的捕获能力比较弱,但也会捕获少量初级自由基而引发单体聚合,此过程就叫做单体液滴成核。

还有一种情况,就是初级自由基不被胶束和单体液滴捕获。怎样才能发生这种情况呢?就是初级自由基的分子量比较大,运动相对困难,这样的分子量大的初级自由基自身会吸附乳化剂分子和游离单体,而以自己为中心成核,此种成核方式在水中发生,因此叫做水相成核,也可以叫做均相成核。均相成核特点是初级自由基分子量大,而要使其初级自由基分子量大的方式仅有增强其亲水性,减缓其在水中沉淀析出的速度,因而对应的单体为亲水性单体如醋酸乙烯酯等。这样,仅仅从乳液聚合的概念出发,就可以理解乳液聚合反应的各种成核机理和其本质原因。

2 从成核机理理解乳液聚合的分类

上面章节描述了乳液聚合的成核方式主要可以分成三种,分别为胶束成核、单体液滴成核和均相成核。在实际的乳液聚合过程中,几种成核机理是同时发生的,只是各种成核机理所占的比率不同,如在 MMA 聚合中,研究表明既有胶束成核也有均相成核^[8],如何控制成核机理是乳液聚合研究的重点问题^[9]。

前面我们讲到,胶束成核过程中是由于胶束所具有的比表面积大,因此捕获初级自由基的能力强而导致的。如果减小胶束成核过程中的单体液滴尺寸,使其尺寸从原来的几十或几百微米下降到几十或者几纳米尺寸,那么整个聚合反应的过程就会发生变化,因为单体液滴尺寸的减小会增加乳化剂分子在单体液滴表面的吸附总量,减少胶束的存在,并且小尺寸的单体液滴捕获初级自由基的能力会加强,增加单体液滴成核的概率。除此之外,如果选择油溶性引发剂,如偶氮二异丁氰或者是过氧化苯甲酰等作为乳液聚合的引发剂,此时较小的单体液滴会成为引发剂存在的主要场所,因此有利于单体液滴成核的发生。在乳液聚合反应中,我们可以利用超声波或者均质机将单体液滴的尺寸分散成几十纳米的级别,并且利用乳化剂和助乳化剂协同作用稳定其微小的单体液滴,进而使其发生单体液滴成核,此种乳液聚合叫做细乳液聚合,较传统乳液聚合而言,细乳液聚合可以有效地制备各类有机/无机杂化粒子,也可以制备疏水性极强的单体。

传统乳液聚合的配方体系包含乳化剂、水、引发剂和单体,如果将配方体系中的乳化剂去掉,则乳液聚合体系便成为无皂乳液聚合体系。整个体系中不包含任何乳化剂分子,聚合物链依靠引发剂残基或者是共聚单体提供的电荷来实现自身的稳定性,无皂乳液聚合的特点是产品纯净,不包含任何杂质,粒子尺寸较传统乳液聚合也大得多,多为亚微米和微米级别,多用来制作聚合物模板和医药缓释微球的载体。与之相反,如果在传统乳液聚合中增加乳化剂的含量,使其乳化剂的浓度很高,这样在乳液聚合的过程

中,粒子的成核作用占据主导地位,甚至粒子只有成核过程,而没有对应的增长过程,乳液聚合停留在第一阶段,此时的乳液聚合称之为微乳液聚合。关于微乳液聚合的成核机理,可以分成两种观点来看待:一是乳液中胶束的浓度非常高,几乎不存在较大尺寸的单体液滴,因此微乳液的聚合反应机理可以看成是胶束成核机理^[10];另外一种观点则认为,微乳液体系中由于乳化剂含量的增加,导致液滴尺寸减小至几个纳米至几十纳米的尺寸,粒子成核机理是由于单体液滴尺寸减小而导致的单体液滴成核^[11]。两种观点所着重的角度不同,但其实结果一样,其根本区别就是微小的反应单元是纳米级别的微小液滴还是溶胀的胶束。

按照上面乳液聚合的成核机理和配方组成,乳液聚合可以简单分成有皂乳液聚合和无皂乳液聚合。而有皂乳液聚合又可以细分为:传统乳液聚合、微乳液聚合和细乳液聚合。按照乳化剂的性质,乳液聚合又可以分成阴离子乳液聚合、阳离子乳液聚合和非离子乳液聚合等三种方式。而如果参考连续相和单体的性质,乳液聚合又可以分成水相乳液聚合和反相乳液聚合。乳液聚合博大精深,在工业生产中根据聚合反应的需要可以有不同的形式,因此按照工艺结构分又可以分成间歇乳液聚合、连续乳液聚合和半连续乳液聚合三种方式,关于乳液聚合的分类,读者可以参考图 1。

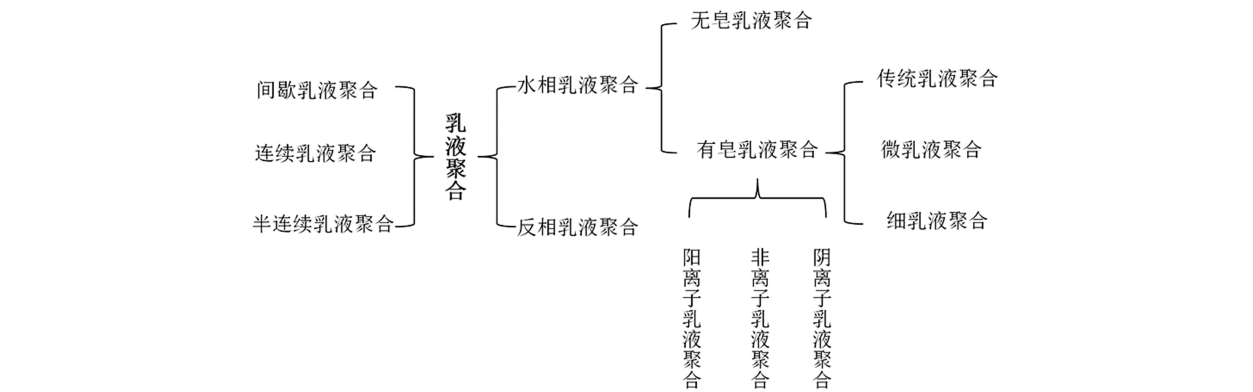


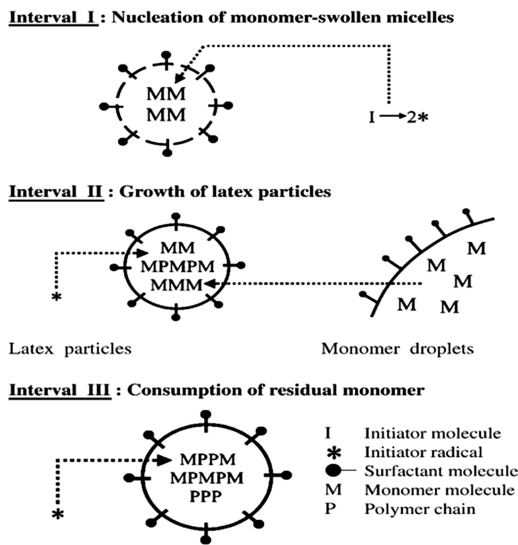
图 1 不同乳液聚合方法分类图

Figure 1 Classification Diagram of emulsion polymerization based on different methods

3 从聚合过程理解乳液聚合动力学

若要理解乳液聚合动力学过程就必须了解乳液聚合反应的特点,目前高分子化学教材中仅对传统乳液聚合的动力学特征进行了描述。按照聚合反应的特点乳液聚合可以分成三个阶段:第一阶段,成核期,也可以叫做增速期,此阶段的特点就是聚合反应以粒子成核为主,此阶段的粒子数目快速增加,聚合反应速度加快,由于传统乳液聚合是按照胶束成核机理进行的,因此该阶段结束的标志就是空胶束的消失。当胶束完全消失后,乳液聚合反应进入到第二阶段,此阶段的特点是粒子数目恒定,无成核反应发生,动力学反应以粒子增长为主要方式,粒子内部的自由基与单体反应进行链增长,而单体液滴又会通过连续相将单体源源不断地贡献给聚合物粒子,此时的单体液滴就像储存单体的仓库一样,此阶段的特点就是聚合反应速率接近于恒速,因此该阶段也可叫做乳液聚合的恒速期,该阶段结束的标志就是单体液滴的消失。单体液滴消失后粒子失去了原料供应来源,因此开始消耗粒子内部残留的单体,残留的单体浓度越来越低,因此聚合反应也就越来越慢,因此该阶段可称之为降速期,此阶段结束的标志是单体液滴的完全消失,传统乳液聚合的特点可以参考图 2 来进行理解。

按照乳液聚合的三个阶段的特点,乳液聚合动力学的研究也可以分成三段,即增速期动力学、恒速期动力学和降速期动力学。因为在本科和研究生课堂教育中,教材主要阐述的内容为恒速期的动力学,因此我们此章节就对乳液聚合反应过程中的恒速期动力学进行分析,以加强读者对该阶段动力学的认识。

图 2 传统乳液聚合中粒子成核和生长示意图^[5]Figure 2 A schematic representation of the particle nucleation and growth in traditional emulsion polymerization^[5]

值得注意的是恒速期阶段的乳液聚合动力学要基于以下几个假设:(1)恒速期内粒子成核不发生且粒子聚并不发生;(2)此阶段的粒子为单分散粒子。只有在这两个条件同时满足的条件下,乳液聚合的动力学中聚合反应速率(R_p)才可以按照下面的公示进行推导演算:

$$R_p = k_p [M][M \cdot] \quad (1)$$

公式中, k_p 为反应速率常数,而 $[M]$ 和 $[M \cdot]$ 代表胶粒中单体浓度(mol/L)和胶粒中自由基浓度(mol/L)。 $[M \cdot]$ 则等于每个胶粒中平均自由基($\bar{n}$)量与胶粒数目(N)的乘积再除以阿伏伽德罗常数(N_A),其具体计算公式为:

$$[M \cdot] = \frac{\bar{n}N}{N_A} \quad (2)$$

将公式(2)带入到公式(1)中则可以得到:

$$R_p = \frac{k_p [M] \bar{n} N}{N_A} \quad (3)$$

从公式(3)中可以进一步理解乳液聚合反应第二阶段的动力学过程特点,因为在第二阶段单液体滴的存在,导致其粒子内部单体浓度不变,且粒子数目不变,因而导致其聚合反应速率恒定。关于胶粒内部平均自由基数目,一般认为其理想值为 0.5。0.5 数值的大小是根据粒子内部动力学所确定,即假设粒子内部的自由基是进行双基终止,且终止速率极快,因而粒子内部自由基数目为 0 或 1,其平均值为 0.5。当然在实际反应的不同阶段,粒子内部平均自由基数目与实际值不同,甚至有些情况会大于 1。因此,在分子化学教学中,应该让学生明确乳液聚合动力学中的假设和公式的使用条件,如果背离假设条件,其公式本身失去意义。

关于乳液聚合物的平均聚合度($\bar{X}_n$)可以按照自由基聚合的方法计算,等于链增长速率与链引发速率的比值,而每个粒子内部的引发速率(r_i)为总的引发速率(R_i)与捕获自由基胶粒数目的比值,因此其胶粒中自由基引发速率 r_i 的数值可以根据公式(4)计算:

$$r_i = \frac{R_i}{nN} \quad (4)$$

而每个胶粒中的链增长速率 r_p 为 $r_p = k_p [M]$,因此最终的平均聚合度为:

$$\overline{X}_n = \frac{r_p}{r_i} = \frac{k_p [M] \overline{n} N}{R_i} \tag{5}$$

从公式(5)可以看出聚合物平均链长随着粒子数目的增加而增大,并且聚合反应速率也是随着粒子数目的增加而增大,这说明乳液聚合可以在提高聚合反应速率的同时可以增加聚合物的分子量,这也是乳液聚合的最大特点^[12]。

能够理解上面乳液聚合的基本原理、使用条件以及动力学方程就可以轻松地处理乳液聚合相关的实际问题,列举一个实际问题来进行说明:

已知乳液聚合的经典配方如下:苯乙烯 100g,水 200g,过硫酸钾(引发剂 KPS)0.3g,硬质酸钠 5g,试计算 50℃引发过程中初级自由基的形成速率($k_d(\text{KPS}, 50^\circ\text{C}) = 9.5 \times 10^{-7} \text{S}^{-1}$)以及当转化率达到 60%时,体系中每毫升乳胶中的粒子个数(个/mL)(此时体系中聚苯乙烯粒子的粒径为 100nm,苯乙烯的相对密度按照 0.9 计算,聚苯乙烯的密度为 1.05)

在解决此类过程中首先要明确乳液聚合过程中初级自由基形成的概念和计算公式,初级自由基即是引发自由基,本过程中引发剂是过硫酸钾,过硫酸钾的在受热分解的过程中一个分子会形成 2 个自由基,而且题中已给出此条件的引发剂分解速率常数,因此只要计算出引发剂的浓度就可以简单地计算出初级自由基的形成速率。

基础配方中已经给出了引发剂的使用量为 0.3g,而过硫酸钾的摩尔质量为 270g/mol,体系中水的质量为 200g。大家必须注意:如果在计算引发剂浓度时将体积设定为水的体积(200mL)时,则本试题计算的结果错误。这是因为实际的引发剂自由基会扩散进入单体以及胶束,因此其计算体积必须是整个反应体积,即水的体积和苯乙烯体积两相之和,具体值为 $V = (200 + 100/0.9) = 311\text{mL}$,因此,

$$[I] = m N_A / (MV) = 0.3\text{g} \times 6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} / (270\text{g/mol} \times 311\text{mL}) = 4.09 \times 10^{12} / \text{mL}$$

而后面一问是计算转化率在 60%时候的粒子数目,当解决此问题时应该明确在转化率为 60%条件下,乳液体系中单液体滴已经消失,乳液聚合已经进入第三阶段,此阶段的单体仅仅存在于乳胶粒子内部,因此其粒子数就可以按照下面方法计算出来:

当转化率为 60%的时候,体系中乳胶粒子的总体积为:

$$100 \times 60\% / 1.05 + 100 \times (1 - 60\%) / 0.9 = 101.58\text{mL}$$

$$\text{每个乳胶粒子的体积 } V_m = 4/3\pi R^3 = 4/3\pi \times (50 \times 10^{-7})^3 = 5.2 \times 10^{-16} \text{mL}$$

$$\text{最后其每毫升胶乳中粒子个数为 } 101.58\text{mL} / 5.2 \times 10^{-16} \text{mL} / 311\text{mL} = 6.28 \times 10^{14} / \text{mL}$$

4 结论

基于乳液聚合概念的分析理解可以将乳液聚合的具体过程和成核机理清楚系统地展现给学生,学生通过分析基本概念就可以掌握乳液聚合体系的动力学过程,有助于加深学生理解和记忆。利用公式推导说明了乳液聚合反应过程中的动力特点,能够让学生记得深、记得牢,并且可以在实验设计等课程中使用这些理论指导实验,有助于学生素质能力的培养和逻辑思维能力的提高。

参考文献:

[1] 韦双颖,张红,桂成胜等. 高分子材料科学与工程,2018,34(5):35~40.
[2] 杨妍,崔艳艳,苏嘉辉等. 高分子材料科学与工程,2018,34(8),31~35.
[3] Li X G, Zhou H J, Huang M R. Polymer, 2005, 46 (5): 1523~1533.
[4] Li X G, Huang M R, Zeng J F, et al. Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp, 2004, 248(1/3):111~120.
[5] 黄美荣,李新贵,杨海军. 涂料工业,2005, 35(3): 1~6.
[6] 李新贵,李碧峰,黄美荣. 塑料,2003, 32(6): 32~39.
[7] 潘祖仁. 高分子化学. 第五版,北京,化学工业出版社,2007,153~164.
[8] Chern C S, Lin C H. Polymer, 2000, 41(12): 4473~4481.

- [9] Chern C S. Prog Polym Sci, 2006, 31: 443~486.
- [10] Guo J S, El-Aasser M S. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1989, 27(2): 691~710.
- [11] Solans C, Izquierdo P, Nolla J, Azemar N, et al. Curr Opin Colloid Inter Sci, 2005, 10(3/4): 102~110.
- [12] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用. 第二版. 北京,化学工业出版社,2007,7~9.

Difficulties Analysis in the Teaching of Emulsion Polymerization in Polymer Chemistry Course

LIU Bai-jun¹, WU Guang-feng¹, ZHANG Ming-yao^{1*}, ZHANG Hui-xuan^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of technology, Changchun 130012, China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Emulsion polymerization is one of the most important sections in polymer chemistry course. The aim of this section is training the capabilities of late recipe designing and promoting the understandings of students about free radical polymerization. However, the understanding of emulsion polymerization concepts is difficult for many students due to the complexities of particle nucleation mechanism and kinetic. Authors analyzed the process of particle nucleation and growth in the emulsion polymerization through combining the knowledge of free radical polymerization from polymerization recipe view. This manuscript can help student understand the particle nucleation mechanisms and kinetics in emulsion polymerization.

Key words: Polymer chemistry; Emulsion polymerization; Nucleation mechanism; Kinetic