

悬浮态乳液聚合

魏真理, 包永忠, 翁志学, 黄志明
(浙江大学化工系高分子工程研究所, 杭州 310027)

摘要:对一种新的聚合方法——悬浮态乳液聚合的研究进展进行了综述。通过对比悬浮聚合、乳液聚合和悬浮态乳液聚合方法的异同, 突出了悬浮态乳液聚合的优点。讨论了悬浮态乳液聚合的机理, 以及分散剂、表面活性剂、水油比等对聚合物颗粒形态的影响。

关键词:悬浮态乳液聚合; 氯乙烯; 丙烯腈; 丙烯酸甲酯; 颗粒形态

前言

悬浮聚合和乳液聚合是两种重要的聚合方法, 聚合机理和聚合产物的性状各不相同。这两种方法均以水作分散介质或连续相, 单体液滴和聚合物颗粒为分散相, 分散相体积一般小于连续相的体积^[1]。从悬浮、乳液聚合方法可以衍生出一些新的聚合方法, 如从悬浮聚合衍生的微悬浮、反相悬浮聚合; 乳液聚合衍生出种子和核-壳乳液聚合、无皂乳液聚合、微乳液聚合等^[2]。悬浮态乳液聚合则是在悬浮、乳液聚合方法的基础上发展起来的, 兼有悬浮和乳液聚合部分特征的一种新的聚合方法, 悬浮、乳液、悬浮态乳液聚合的比较如表 1 所示。

悬浮态乳液聚合源于法国阿托公司专利, 将少量引发剂水溶液加入单体中进行本体聚合^[3]。Nogues 等^[4]将引发剂水溶液量提高到占体系的 20%~40%, 进行氯乙烯(VC)聚合, 得到具有类似悬浮聚氯乙烯(PVC)树脂颗粒形态的树脂, 并首次命名为悬浮态乳液聚合(Suspended emulsion polymerization)。Chauvin 等^[5]对丙烯腈/丙烯酸甲酯(AN/MA)悬浮态乳液共聚体系也进行了研究。AN/MA 与 VC 聚合体系相类似, 同属单体(混合单体)/聚合物不相溶体系。对于这类体系, 通过悬浮态乳液聚合, 可以得到初级粒子大小均匀、聚集程度较低、表观密度和孔隙率均高的疏松型聚合物, 有利于干燥, 并改善加工性能。对于单体(混合单体)/聚合物相容体系(如甲基丙烯酸甲酯聚合体系), 通过悬浮聚合和常规的悬浮态乳液聚合得不到疏松型聚合物, 但 Nogues 等^[6]研究发现只要加入聚合物的不良溶剂, 通过悬浮态乳液聚合也可得到了疏松型的聚合物。因此, 悬浮态乳液聚合的开发为制备初级粒子均匀分布的疏松型聚合物提供了一种新的聚合方法。

1 悬浮态乳液聚合机理研究

最简单的悬浮态乳液聚合配方仅包含单体和引发剂水溶液, 为了控制颗粒和初级粒子形态, 也可加入少量的分散剂和表面活性剂。在聚合过程中, 通过高速搅拌使水相分散在单体连续相中, 水溶性引发剂(如过硫酸钾)分解在水相产生自由基, 并引发溶于水相的单体, 当聚合物增长到一定长度后, 沉析形成微区并继而成长为初级粒子, 聚合生成的初级粒子稳定性差, 聚集成形态和尺寸类

基金项目:国家自然科学基金资助项目(批准号 29906009);

作者简介:魏真理(1977—), 男, 重庆市人, 浙江大学硕士研究生, 主要从事传递过程、聚合反应工程研究。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

似于悬浮聚合的产物。因此,从聚合机理上看,悬浮态乳液聚合基本上是水相成核的乳液聚合过程,自由基在水相中生成,并引发溶于水相的单体,但产物颗粒结构类似于悬浮聚合产物。

表 1 三种聚合方法的对比

	悬浮聚合	乳液聚合	悬浮态乳液聚合
体系组成	单体相与水相的体积比保持在 0.1~0.5	单体相与水相的体系比保持在 0.1~0.5	单体相与水相的体积比在 1.2~10 之间
分散状态	单体只存在于悬浮分散于连续水相的单体液滴中	单体存在于分散在连续水相的单体液滴或胶束中	水滴悬浮分散在连续的单体相中
引发剂	溶于单体的引发剂	溶于水的引发剂	溶于水的引发剂
所用助剂	分散剂	乳化剂	少量分散剂或乳化剂
聚合机理	在每个悬浮的单体珠滴中进行本体聚合	聚合在乳胶粒中进行,或在连续的水相进行	类似乳液聚合,但是在分散的水滴中进行
成粒机理	单体液滴成粒	胶束成核或均相成核	乳胶粒子凝聚成粒
颗粒形态	规整球形粒子(珠状悬浮聚合)或不规整疏松粒子(粉状悬浮聚合)	球形乳胶粒子,干燥后为乳胶粒子聚集体	类似悬浮聚合
颗粒尺寸	50~500 μm	0.1~3 μm	接近悬浮聚合颗粒尺寸

VC 悬浮态乳液聚合过程取样分析表明聚合物颗粒在 2.6%转化率时就已形成,颗粒表面初级粒子较为密集,类似悬浮 PVC 树脂中的皮膜;在干燥后所得聚合物颗粒中发现有过硫酸盐晶体,说明水相被封闭在颗粒内,确证水相分散在油相中;用超声波破坏颗粒分离出初级粒子,发现初级粒子是由小得多的实体熔合成的聚结体,大小约 200 μm ,这正是乳液聚合制备胶乳粒子的典型尺寸^[7]。显而易见,因为引发剂是水溶性的,聚合是由水相自由基引发溶解的单体开始,当 PVC 链自由基增长到一定的长度后,就有沉析出来的倾向。在很低的转化率,如 0.1~1%以下,一定数目的链自由基线团缠绕聚结在一起,很快沉淀形成原始微粒,由于稳定性差,这些原始微粒就会聚结。过硫酸盐的残余物使它们有一定的亲水性,避免进入 VC 相,但有机性使其优先存在于水相的边缘。因此,聚结过程优先发生在水滴表面,形成较为致密的表层。

聚合物粒子被溶解在水中的单体所溶胀,其玻璃化温度比聚合温度小得多,故原始微粒容易合并为初级粒子。这些初级粒子通过溶胀在其中的单体的聚合和捕获新的乳胶粒子两个过程而增长。颗粒聚并和增长过程同时发生。在聚合过程中,整个体系的物理状态也逐渐变化。从最初的两个液相的混合体系,首先经历固体(细粒子,然后是有固体皮膜包裹着水相的颗粒)在液相单体中的分散。随着聚合进行,液相 VC 逐渐地因被颗粒中形成的聚合物溶胀并在颗粒中聚合而消失,到最后体系是粉末状的多孔 PVC 颗粒^[7]。

同 VC 的悬浮态乳液聚合过程一样,AN/MA 共聚体系也有连续不同的物理状态:最初是液相,当转化率大约为 3%时,在水滴中开始形成固体聚合物粒子。接着颗粒体积变大,单体的混合液相减少,得到的连续的液相中高度分散的固体颗粒,故在 10%~20%转化率时体系类似“蛋黄”。之后体系变为粉粒状,被单体溶胀的粉粒中包裹着水;当转化率达到 40%,搅拌困难,所以一般把反应只进行到 40%~50%转化率^[8]。图 1 为 AN/MA 悬浮态乳液共聚得到的聚合物颗粒(a)和其中的初级粒子(b)的电镜照片(a、b 中标尺长度分别为 100 μm 和 10 μm)^[8]。

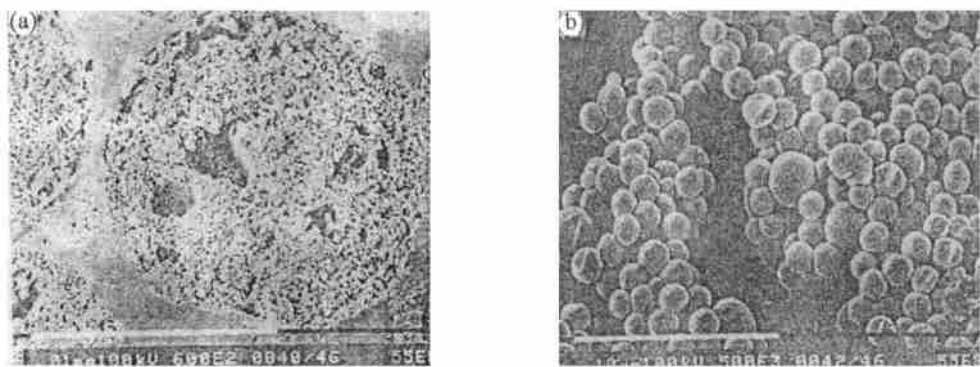


图 1 AN/MA 悬浮态乳液共聚产物的电镜照片
(a) 所得聚合物颗粒形态 (b) 颗粒内初级粒子的形态

2 影响悬浮态乳液聚合物颗粒形态的因素

由上可见,悬浮态乳液聚合的成粒机理较为复杂,因此影响最终聚合物颗粒形态的因素也较多,包括影响液-液分散的因素,如水/油比、搅拌强度等,和影响原始微粒和初级粒子稳定性的因素,如分散剂种类和用量、表面活性剂种类和用量等。

2.1 水油比的影响

悬浮态乳液聚合中,水相为分散相,因此体系的水/VC 比例较小,一般在 0.2~0.4 之间。水/VC 比例变化,聚合体系中初始水滴的尺寸变化,所得聚合物颗粒随之变化,初级粒子尺寸也可能变化。表 2 为水/VC 比对 VC 悬浮态乳液聚合物颗粒形态的影响。可见,随水/VC 比增大,颗粒尺寸和初级粒子尺寸均有增大趋势^[9]。

表 2 水油比对聚合物颗粒形态的影响

水油比 (H ₂ O/VC)	转化率 / %	所得颗粒尺寸 / μm	初始水滴尺寸 / μm	初级粒子尺寸 / μm
0.174	22	300	242	1.5
0.2	25	260	210	/
0.233	16	220	192	/
0.277	18	205	180	0.8
0.3	20	193	170	0.5
0.4	32	198	170	/

2.2 分散剂的影响

悬浮态乳液聚合采用的分散剂,可以是水溶性聚合物,也可以是水溶性单体,如丙烯酰胺等经聚合后而成水溶性聚合物。分散剂溶解在分散相(水相)里,对连续相(单体相)的增稠作用不重要。

悬浮聚合中常用的聚乙烯醇(PVA)和纤维素类分散剂可用于悬浮态乳液聚合。无 PVA 时,聚合得到的 PVC 颗粒的平均粒径为 260 μm(水/VC 比=0.2),当加入 PVA 分散剂后,平均粒径大大减小,而且随 PVA 醇解度增加,平均粒径变大,分布变宽。可以认为 PVA 对水滴起位阻稳定作用,故

得到较小的粒子。当 PVA 水解度增加时,水溶性也增加,即水滴界面上吸收变少,而水相溶解了更多的 PVA,则颗粒稳定性降低。但初级粒子的尺寸受 PVA 醇解度的影响较小,溶于水相的 PVA 被初级粒子吸附,并使之稳定。采用纤维素分散剂时,逐渐增加用量可以使颗粒和初级粒子尺寸增大,主要影响来自水相中逐渐增大的粘性,使分散更加困难^[9]。采用羟甲基纤维素(HMC)可以得到粒度较好而又有高增塑剂吸附量的颗粒,6%转化率时颗粒就有足够的粘性,初级粒子也较大(约 1 μm)。用水溶性单体如丙烯酸胺时,可以同时控制颗粒大小和初级粒子大小,而且颗粒内部形态更均匀,可得到有很好加工性能的树脂^[7]。

2.3 表面活性剂的影响

悬浮态乳液聚合特别不同于常规乳液聚合的是部分表面活性剂优先选择存在于单体与水的界面上,而不仅仅在聚合粒子与水的界面。另一方面,大多数情况下该方法所用表面活性剂量是很低的,因此聚合过程形成的粒子不够稳定,容易结合成大得多的初级粒子。

对于 VC 悬浮态乳液聚合,在无分散剂条件下,阴离子表面活性剂浓度低时(500ppm),平均粒径大大降低,逐渐增加表面活性剂的 HLB 值,颗粒尺寸随之增加^[9]。长烷基链使表面活性剂在水相中较少,并稳定更大的表面积。无分散剂时用非离子表面活性剂对颗粒大小的影响较小,增加其 HLB 值,颗粒尺寸可达到最小。在纤维素分散剂存在条件下,采用阴离子(十二烷基硫酸钠[SDS])、阳离子(氢化十二烷基溴胺[DTAB])和非离子(乙氧基壬基酚[NP30])表面活性剂进行实验。加入阳离子或非离子表面活性剂使初级粒子变大,粒径分布加宽,需要较大的表面活性剂量来获得较均一的分布。用 SDS 时,初级粒子的尺寸变化不大,但大小更均一,粒子堆积也更均一。几种表面活性剂对颗粒形态的影响如表 3 所示(水油比为 0.33)^[9]。

表 3 采用不同表面活性剂对聚合物颗粒形态的影响

表面活性剂		转化率	增塑剂	表观密度	直径/ μm	
性质	用量	%	吸附量	MVA%	颗粒	初级粒子
不用	0	65	21	0.486	120	1
阴离子	1/2CMC	71.8	18	0.515	84	1
SDS	CMC	72.5	24	0.585	32	1
阳离子	1/2CMC	65	22	0.550	113	3
DTAB	CMC	64	33	0.533	36	2
非离子	1/2CMC	67	20	0.428	91	2
NP30	CMC	65.5	27	0.526	45	2

在 AN/MA 悬浮态乳液共聚时,若不用表面活性剂,共聚物的颗粒直径大约为 100 μm ,其中的初级粒子直径约为 1.5 μm 。当加入 SDS,DTAB 和 NP30,分别在各自的 CMC 浓度下作实验表明:SDS 在水相中比在颗粒和单体混合物界面更活泼,得到较小的颗粒和初级粒子,颗粒大小分布变大,但初级粒子大小分布变窄;DTAB 对聚合有明显的阻碍作用;用 NP30 时,颗粒和初级粒子大小都变大,初级粒子尺寸分布更均匀^[8]。

2.4 其它影响因素

聚合过程中不同阶段的搅拌和温度条件也对聚合结果有影响,搅拌转速为 700r/min 时,可避免产生太细的粒子,并可以使 80%转化率时颗粒仍有高的孔隙率^[7]。

另外,在聚合过程中补加水溶液可以更好地控制颗粒形态,补加时间一般是在颗粒尺寸完全稳

定(转化率约 2~3%)以前。对于初始水/单体比为 0.25 的 VC 悬浮态乳液,聚合过程中添加不同组成的水溶液,最终水油比为 0.33^[9],结果如图 2 所示。

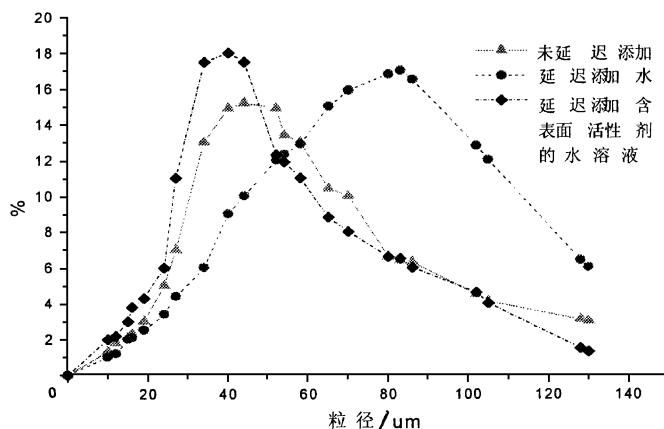


图 2 聚合过程添加水溶液对聚合物粒径的影响

若聚合过程中单独添加水,颗粒尺寸变大,无新颗粒形成,水只是分散到现有单体相的颗粒中。若加入只含纤维素的水溶液,粒径分布变化不明显,但颗粒平均粒径减少。当加入的水溶液只含引发剂(无分散剂)时,通过机械碰撞,引发剂可能在颗粒间发生转移,主要的变化是新的细粒子的形成,新生的小粒子并不容易被已存在的颗粒捕获。当加入的溶液包括复合纤维素和引发剂时,粒径明显减少,说明容易生成新颗粒^[9]。

3 小结和展望

综上所述,国外对悬浮态乳液聚合的研究已有初步成果,但今后仍可在以下几方面进一步探索:拓展更多单体的悬浮态乳液(共)聚合体系;通过对悬浮态乳液聚合的聚合动力学和成粒机理进行研究,进一步揭示悬浮态乳液聚合机理与悬浮、乳液聚合的异同;寻求颗粒形态控制和进一步提高聚合转化率的方法。

参考文献:

- [1] Dawkins J V. in Comprehensive Polymer Science, Vol. 4, Eastmond G, Ledwith A, Russo S et al. Eds, New York: Pergamon Press, 1989, 231.
- [2] 王群, 府寿宽, 于同隐. 高分子通报, 1996, 3, 141.
- [3] Chatelain J, Sousson S (Elf-Atochem). Fr. Pat. Demand 6901008, 1969.
- [4] Nogue P, Erard F. Fr. Pat. 2612520, 1987.
- [5] Chauvin C, Lefievre-Maihos V, Nogue P. Fr. Pat. Demand 9012698, 1990.
- [6] Lefievre-Maihos V, Nogue P. Fr. Pat. 2673184, 1991.
- [7] Guyot A, Vindevoghel P, Nogue P, et al. in 4th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, Berlin, German, 1992, 439.
- [8] Vindevoghel P, Guyot A. Polymer Reaction Eng, 1995, 3(1): 23.
- [9] Vindevoghel P, Nogue P, Guyot A. J Appl Polymer Sci, 1994, 52: 1879.

(下转第 78 页)

的特殊性表现在它可以在整链质量中心不移动的前提下发生运动,并且在链段运动时内能的变化是不重要的,主要发生的是熵的变化。其最根本的原因还是高分子的“大”,量变必然引起质变,量“大”引起的质变是新的结构参数“柔性”的产生,从而产生聚合物特有的橡胶高弹性,并具有自己特有的温度依赖关系——WLF 方程。

参考文献:

- [1] 徐种德,何平笙,周漪琴,马德柱.高聚物的结构和性能.北京:科学出版社,1981、1983、1986、1987:250;第二版 马德柱、何平笙、徐种德、周漪琴,1995、1998、1999,274.
- [2] 何平笙.高聚物的力学性能,合肥:中国科学技术大学出版社,1997,110.
- [3] 何曼君、陈维孝、董西侠.高分子物理,上海:复旦大学出版社,1990,358.
- [4] 托马斯主编.聚合物的结构与性能,施良和,沈静姝,等译.北京:科学出版社,1999,355.

WLF Equation—the Special Temperature Dependence of Segment Motion

HE Ping-sheng

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: WLF equation is the special temperature dependence of motion of segment—the special motion unit in polymer. The change of energy is not important in the motion of segment. The most important, alternatively, is the change of entropy. The reason is “giant” of macromolecule only, which causes a new parameter of structure—flexibility, its special temperature dependence of motion of segment—WLF equation and the special mechanical properties—rubber elasticity.

Key words: WLF equation; Segment; Free volume

(上接第 60 页)

Suspended Emulsion Polymerization

WEI Zhen-li, BAO Yong-zhong, WENG Zhi-xue, HUANG Zhi-ming

(Institute of Polymer Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The development of studies on a new polymerization process, suspended emulsion polymerization (SEP), was reviewed in this paper. The unique characteristics of SEP are showed by comparing it with suspension polymerization and emulsion polymerization. The mechanism of SEP and influences of suspending agent, surfactant and water/oil ratio on the particle morphology are also reviewed.

Key words: Suspended emulsion polymerization; Vinyl chloride; Acrylonitrile; Methylacrylate; Particle morphology