

种子乳液聚合的研究进展

邵 谦^{1,2*}, 王成国¹, 郑 衡², 王建明²

(1. 山东大学 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061;

2. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 青岛 266510)

摘要:种子乳液聚合法因具有乳液稳定性更好、粒径分布窄、易控制等优点,在乳胶粒子设计及制备各种功能性胶乳方面具有重要作用,是制备高固含量乳液及具有核壳结构乳液的最常见最简便的方法。本文综述了近年来种子乳液的聚合工艺、聚合机理,包括接枝机理、互穿聚合物网络机理、聚合物沉积机理、种子表面聚合机理和离子键合机理等,以及种子乳液聚合在乳胶粒子设计方面的应用研究进展,并讨论了影响种子乳液聚合的各种因素。

关键词:种子乳液;乳液聚合;粒子设计

传统的乳液聚合制得的聚合物乳胶粒粒径一般较小,且粒径分布较宽,不能满足特殊需要。20 世纪 70 年代,Williams^[1]根据苯乙烯种子乳液聚合动力学和溶胀等数据首先提出了核壳理论。80 年代日本神户大学的 Okubo^[2]教授提出了“粒子设计”的新概念,在不改变乳液单体组成的前提下改变了乳胶粒子的结构。

与其它方法制备的乳液相比,种子乳液聚合法制备的乳液具有稳定性更好、粒径分布窄、易控制等优点。利用种子乳液聚合技术可以容易地制得不同结构的胶乳,是制备高固含量乳液最常见最简便的方法,也是实用化的制备各种功能性胶乳的重要方法之一^[3, 4]。本文就近年来种子乳液聚合的工艺、机理研究及在乳胶粒子设计方面的应用进行了综述,并讨论了影响种子乳液聚合的各种因素。

1 种子乳液聚合工艺

种子乳液聚合法是核壳型乳液的典型制备方法,形成的高聚物一般是均聚物或共聚物,所以制备方法和通常的乳液聚合工艺基本相同^[5]。根据壳层单体的加入方式,可以分为间歇法、溶胀法、半连续法、连续法。间歇法是按配方一次性将种子乳液、水、引发剂、乳化剂、壳层单体加入到反应器中,升温至反应温度进行聚合。溶胀法是将壳层单体加入到种子乳液中,在一定温度下溶胀一段时间,然后再升温至反应温度后加入引发剂进行聚合。Ugelstad^[6]介绍了一种制备单分散性胶乳的两步溶胀法,制备出新型的核壳粒子。半连续法是将水、乳化剂和种子乳液加入到反应器中,升温至反应温度后加入引发剂,然后再将壳层单体以一定速度滴加进行聚合。连续法是在搅拌下将单体、引发剂加入到种子乳液中,然后将所得的混合液连续地滴加到溶有乳化剂的水中进行聚合。工业上普遍采用半连续种子乳液聚合法。

种子乳液聚合过程中易产生新胶粒,不利于乳液的稳定及最后的性能。为了避免新胶粒的产生,可以采用如下三种方法:

- (1)进行胶粒增长反应实验,严格控制反应体系的加料速度,维持聚合体系的单体转化率始终处于较高水平,使聚合体系处于“饥饿”状态;
- (2)在合成时尽量少用乳化剂,第一步的胶粒增长反应过程中可采用无皂乳液聚合;
- (3)采用加入油溶性引发剂的方法予以避免。

作者简介:邵谦(1942-),女,博士,副教授,主要从事高分子材料合成方面的研究。E-mail: gss620818@163.com

* 通讯联系人, Email: gss620818@163.com

2 种子乳液聚合机理

种子乳液聚合中的种子分为外加型和自生成型。目前常用的是自生成种子法,首先用乳液聚合法将成核单体合成种子乳液,然后按一定的方式将第二单体加入到种子乳液中聚合制得。其基本原理如下图所示:

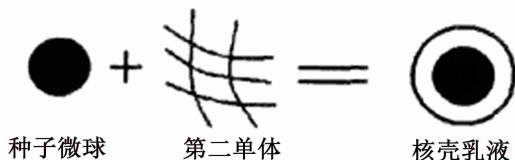


图 1 种子乳液聚合的基本原理

Figure 1 The basic principle of seeded emulsion polymerization

壳层单体与种子乳液聚合成乳胶粒的生成机理主要有以下五种:

(1)接枝机理 该机理认为在核与壳之间存在一过渡层,它是由第二单体接枝到种子聚合物上形成的,这个过渡层降低了核与壳聚合物间的界面能,从而使复合粒子得以稳定。Pedro 等^[7]用种子乳液聚合法,把 DMAEMA(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)成功地接枝到天然橡胶上,通过 NMR 证实了分枝的存在。王郁翔等^[8]采用预乳化种子乳液聚合法,通过甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯接枝共聚反应,制得了抗冲击改性剂乳液。叶志斌等^[9]通过正交实验,考察了各个单体的用量及其它因素对丙烯酸酯接枝天然橡胶胶乳的转化率和接枝率的影响,得到了转化率高且稳定的乳液,可以用于压敏胶胶乳的制备。

(2)互穿聚合物网络(IPN)机理 在核壳乳液聚合反应体系中加入交联剂,使核层、壳层中一者或两者发生交联,聚合物分子链相互贯穿并以化学键的方式各自交联而形成网络结构,生成互穿聚合物网络乳液^[10]。晏欣等^[11]利用种子乳液聚合和双丙酮丙烯酰胺与己二酰肼的交联反应合成了自交联乳胶 IPN,该乳胶为微观层次互穿,互穿几率大,协同效应好,具有优异的阻尼性能,可以方便地以水基涂料的形式应用。严伟才等^[12]采用原位聚合和互穿网络的方法,以氟树脂乳液作为种子乳液,合成了聚丙烯酸酯和氟树脂胶乳型互穿网络聚合物,所合成的乳液稳定性良好。

(3)聚合物沉积机理 在种子乳液聚合的反应初期,水相中的第二单体浓度高达极限时,有一部分单体沉积下来形成基本粒子,这种基本粒子来不及长大就被种子粒子所吸附,从而在种子表面形成壳层,第二单体的聚合反应就在这些粒子中进行。对于水溶性大的单体或以连续法进行的种子乳液聚合,核壳结构的形成基本遵循该机理。

(4)种子表面聚合机理 多数种子乳液聚合用的是水溶性引发剂,所产生的自由基有较好的亲水性,易附在粒子的表面。该机理认为乳液粒子中不仅自由基的分布不均匀,而且单体也呈梯度分布,形成单体富集的壳层,因而聚合反应也主要发生在壳层,从而生成核壳聚合物粒子。Chern 等^[13]经过研究证实了该理论。

(5)离子键合机理 若核层聚合物和壳层聚合物之间分别带有相反电荷的离子,它们靠离子键结合形成核壳结构的乳胶粒子,这种机理称为离子键合机理^[14]。研究表明^[15],采用含有离子键的共聚单体制得的复合聚合物乳液,由于不同分子链上异性离子的引入抑制了相分离,从而能控制非均相结构的生成。

3 影响种子乳液聚合的因素

利用种子乳液聚合可以得到形态各异的乳胶粒子,聚合过程中,种子乳液用量及壳层单体、加料方式、乳化剂、引发剂等都对乳液聚合有较大的影响。其它如反应体系的 pH 值、反应温度、搅拌速度等对乳液聚合也有一定的影响。

3.1 种子乳液用量及壳层单体的影响

种子乳液的用量及亲水性都对乳胶粒的大小直接有影响,进而影响乳液的稳定性和性能。目前,种子乳液的用量还没有一个理论的方法来计算,只能根据实验和经验来确定。壳层单体多为功能性单

体,聚合过程加入功能性单体后,反应稳定性增加,粒径降低,粒径分布变窄。随着其用量的增加,聚合稳定性增加,当超过一定量时,聚合反应稳定性有下降趋势,且粒径增加。张静等^[16]用半连续种子乳液聚合合法合成了核壳型丙烯酸酯类反应性微凝胶乳液,研究了反应条件对乳胶粒粒径及分布的影响,并用 FTIR,TEM 和流变仪测定了乳液结构和性能,发现壳层单体中加入功能性单体甲基丙烯酸,乳胶粒粒径减小,粒径分布初期变窄,但随着甲基丙烯酸用量的增加粒径分布变宽,甲基丙烯酸用量以 3%~4% 为佳。

3.2 加料方式的影响

种子乳液聚合属于多单体的共聚,每种单体的反应活泼性和水溶性相差很大。若采用一次投料法,水溶性单体首先在水相中均聚产生水溶性聚合物,油性单体聚合后,粒子表面缺少亲水基团的保护,易聚并沉淀,不利于乳液的稳定。若采用半连续滴加法,整个反应过程始终处于“饥饿态”,竞聚率和水溶性不同的单体可以共聚,亲水基团均匀地分散在粒子表面,提高了聚合物的稳定性。Sajjadi 等^[17]研究了不同的加料方式对苯乙烯种子乳液聚合的影响。经 TEM 分析,一次加料得到的乳胶粒子的半径大于半连续滴加法得到的乳胶粒子半径,但因有液滴成核,其半径均大于传统的乳液聚合。半连续法聚合得到的乳液体系比较稳定,而且乳胶粒的粒径容易控制。

3.3 乳化剂的影响

种子乳液聚合过程中,乳化剂用量过少,反应不稳定,易产生凝聚物,乳液光泽性差。随着乳化剂用量增加,反应体系稳定性提高,凝聚物大量减少,粘度增大。当乳化剂增加到一定程度时,虽然其对聚合反应速率及单体转化率没有明显的影响,但是胶膜的吸水率增加,耐水性下降。因此,乳化剂用量应根据反应的情况进行选取。单一乳化剂不能达到良好的乳化效果,一般将阴离子型和非离子型乳化剂复合使用,产生协同效应,同时用量可以减少。乳化剂的对比对反应也有重要的影响,当配比恰当时,乳化剂的性能可以很好地互补,达到最好的效果。孟勇等^[18]采用种子乳液半连续法合成了具有高有机硅含量的复合乳液,研究了乳化剂的种类、复配比例对乳液性能与乳胶粒径、分布和结构的影响。结果表明,用阴离子型乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠所合成的乳胶粒子粒径依次增大,SDS 与 OP-10 复配使用时,随 OP-10 质量分数的增加,聚合速率和转化速率降低,乳液化学稳定性增加,乳胶粒子粒径增大,分布变宽,复合乳化剂的最佳配比 SDS/OP-10 为 5:1。廖水蛟等^[19]利用种子乳液聚合以十二烷基硫酸钠和壬基聚十五氧乙烯复合乳化剂制备了固含量高达 65.4% 左右的丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸共聚物乳液,并对其性能进行了测试,结果表明乳液性能良好,固含量高于一般的乳液。

3.4 单体亲水性的影响

单体亲水性对种子乳液聚合有很大的影响。如果以疏水性单体为核层单体,亲水性单体为壳层单体进行种子乳液聚合,可以形成正常结构的乳胶粒。反之,可以形成非正常的乳胶粒^[20]。李福等^[21]利用离子型小分子亲水单体和非离子型大分子亲水单体与两性单体进行无皂乳液共聚合,制备了高固含量、稳定的苯-丙乳液,并讨论了各功能性单体对乳液性能的影响,结果表明亲水性单体总量在 0.4%~0.8% 时,亲水性单体 NaSS(离子型单体苯乙烯磺酸钠):HEMA(两亲性单体甲基丙烯酸 β 羟乙酯)=3:1 时,少量的非离子型大分子亲水单体 HTP(非离子型聚氧乙烯大单体)的加入都能显著提高乳液的性能。

3.5 引发剂的影响

种子乳液聚合过程中,种子生成阶段加入的引发剂量将决定成核速率的快慢,影响乳胶粒粒径和分布。其它条件不变时,引发剂的浓度对第二阶段的反应速率影响相对较小,此时引发剂产生的自由基足够补充聚合过程中被中止的活性中心。刘杰凤等^[22]研究了引发剂对种子乳液聚合过程的影响,在种子聚合阶段,加入引发剂总量的 1/3~1/2,剩余引发剂溶液加少量水稀释随单体加入聚合体系,得到均匀的乳胶粒子,乳液稳定性增加。

其它如反应体系的 pH 值、搅拌速度、反应温度及聚合场所的粘度对种子乳液聚合均有影响。pH 值和反应温度直接影响引发剂的分解^[23],搅拌速度对乳液分散性及反应速度有影响,温度对分子链运动有影响。

4 种子乳液聚合在乳胶粒子设计方面的应用

种子乳液聚合技术在乳胶粒子设计方面具有其独到之处,通过调整聚合参数,可以制备不同形态的乳胶粒,得到期望性能的乳液,在防震、增韧和阻尼材料、涂料、电子、生物技术和医药载体方面具有重要作用。

首先,种子乳液聚合法可以制备多孔乳胶粒,可作为一种新型的功能材料广泛用作催化剂载体、吸附剂、气相色谱的固定相及生物医学材料等。Vanderhoff 等^[24]利用种子乳液聚合法制备了以亲水性聚合物为核、疏水性聚合物为壳的复合乳胶粒,然后经烘干得到多孔颜料所需的中空粒子。Okubo 等^[25]研究发现,St-BA(丙烯酸丁酯)-MAA(甲基丙烯酸)三元共聚乳液经碱/酸分段处理后可得到多孔性乳胶粒。阚成友等^[26]也曾报道通过种子乳液聚合技术制得含有羧基的共聚物乳液,然后经过碱/酸分步处理,制得具有多孔结构的乳胶粒。Kang 等^[28]还采用无皂种子乳液聚合制备了多孔乳胶粒,并讨论了乳胶粒中空结构的形成机理。

其次,种子乳液聚合可以制备大粒径乳胶粒。李凤岭等^[27]用种子半连续乳液聚合法,用油溶性氧化剂和水溶性还原剂引发剂体系,辅以水相阻聚剂合成了粒径大于 $0.8\mu\text{m}$ 的单分散聚苯乙烯乳胶粒。Smulder 等^[29]利用种子乳液聚合技术进行聚合,得到了平均分子量为 20000 的 P(MMA-BA)核壳聚合物。Dziomkina 等^[30]采用无皂种子乳液聚合,得到了聚合物的粒径在 $200\sim 500\text{nm}$ 的阳离子型胶粒,乳胶粒的直径随着单体浓度的增加而有了明显的增加。

再者,种子乳液聚合可以制备多层核壳结构。Kagawa 等^[31]在水性环境下,用二步种子乳液聚合成功地把甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯合成了亚微细尺寸的乳液。该乳液具有不同于一般常规乳液聚合的多层核壳结构。Lee^[32]经过无皂种子乳液多步聚合,合成了甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的聚合物乳液,并研究了聚合物的形态,结果表明乳胶粒有明显的多层核壳结构。

5 结束语

虽然种子乳液聚合的研究已经趋于成熟,应用范围也越来越广泛,但在某些方面仍有待进一步地探索。

(1)辐射引发种子乳液聚合^[33],利用高能辐射引发单体进行种子乳液聚合,易控制,易工艺自动化,但目前设备昂贵,能量利用率低,实用性不大,有待更进一步地研究;

(2)反相种子乳液聚合和完全亲水性种子乳液聚合可以使乳胶粒的结构和组成多元化,但此方面的研究报道很少,有待深入研究;

(3)聚合物/无机纳米粒子复合材料可将无机材料的刚性、尺寸稳定性、电磁性和热稳定性与聚合物的韧性、可加工性及介电性完美地结合起来^[34, 35],而成为当前材料研究的热点之一。本研究小组利用有机物改性的无机纳米粒子与聚合物乳液复合,制得了性能优异的无机纳米粒子改性复合乳液^[36]。如何利用种子乳液聚合技术制备以无机纳米粒子为核的复合乳液,以期进一步提高复合乳液性能是值得研究的课题;

(4)种子乳液聚合过程中经常含有大量的乳化剂,乳化剂的存在将影响最终乳液产品的性能。寻找新型、高效的乳化剂是十分重要的课题。反应型乳化剂,高分子乳化剂及特殊结构的乳化剂将是今后研究的重点方向之一。

参考文献:

- [1] Williams D J. J Polym Sci, 1970, 8(10): 2657.
- [2] Okubo M, Yamada A, Matsumoto T. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1980, 16(2): 3219.
- [3] 艾照全, 周奇龙. 高分子通报, 2004, 3: 43.
- [4] Ito F, Ma G H, Nagai M, Chihara C, Iida S, Sun A. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2003, 41(13): 109.
- [5] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用. 北京: 化学工业出版社, 2004, 360.
- [6] Ugelstad J. J Polym Sci Polym Symp, 1985, 72: 225.

[7] Pedro C, Oliveira. Polymer, 2005, 46; 1105.

[8] 王郁翔, 吴国旭, 林志勇, 等. 弹性体, 2004, 14(2); 43.

[9] 叶志斌, 石永生. 粘接, 2006, 27(3); 9.

[10] Masukawa T, Ozaki I, Hattori M, et al. Preprints of international symposium on advanced technology of fine particles. Yokohama, Japan, 1997; 125.

[11] 晏欣, 孙卫红. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2); 216.

[12] 严伟才, 陈莉. 南京工业大学学报, 2004, 26(2); 39.

[13] Chern C S, Poehlein G W. J Polym Sci; Part A; Polym Chem, 1987, 25; 617.

[14] 马千里, 顾利霞. 离子的交换与吸附, 2000, 16(1); 88.

[15] Lagass R, Wayne D. J Colloid Interface Sci, 2003, 267(1); 65.

[16] 张静, 涂伟萍. 华南理工大学学报(自然科学版), 2006, 34(3); 72.

[17] Sajjadi S, Jahanazad F. Eur Polym J, 2003, 39; 785.

[18] 黄勇, 翁志学, 单国荣, 等. 化工学报, 2005, 56(9); 140.

[19] 廖水蛟, 艾照全, 李建宗. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(4); 144.

[20] Okubo M, Fujiwara T. Short Commun, 1998, 276; 186.

[21] 李福, 方治齐. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(6); 63.

[22] 刘杰凤, 农兰平. 科学实验, 2004, 2; 15.

[23] Ito F, Ma G H, Nagai M, et al. Colloids Surf A, 2002, 201(13); 131.

[24] Vanderhoff J W. Polym Mater Sci, 1991, 64; 345.

[25] Okubo M, Ichikawa K, Fujimura M. Colloid Polym Sci, 1994, 272(8); 933.

[26] 阚成友, 袁青, 孔祥正. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(1); 117.

[27] 李凤岭, 常旭升. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3); 21.

[28] Kang K, Kan C Y, Du Y, et al. J Colloid Interface Sci, 2006, 297;505.

[29] Smulder W, Michael, Monteiro J. Macromolecules, 2004, 37(12); 4474.

[30] Dziomkina N V, Hempenius M A, G. Vancso J. Eur Polym J, 2006, 42; 81.

[31] Kagawa Y, Minami H, Okubo M, et al. Polymer, 2005, 46(4); 1045.

[32] Lee C F. Colloid Polym Sci, 2002, 280; 116.

[33] Wang T, Wang M Z. Mater Lett, 2006, 60(20); 2544.

[34] Hsiue G H, Kuo W J, Huang Y P, et al. Polymer, 2000, 41(8); 2813.

[35] Castelvetro V, Vita C D. Adv Colloid Interface Sci, 2004, 108-109; 167.

[36] 邵谦, 王成国, 朱云峰, 等. 功能材料, 2006, 37(4); 134.

Development of Seeded Emulsion Polymerization

SHAO Qian^{1,2*}, WANG Cheng-guo¹, ZHENG Heng², WANG Jian-ming²

(1. Key Laboratory of liquid Structure and Heredity of Materials Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, Chian; 2. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

Abstract:The seeded emulsion polymerization plays an important role in particle design and functional latex preparation because of the stability of latex, narrow distribution of latex particle size, easy to control and so on. It is the most simple and convenient method of preparing high solid content and core shell structure latex. The research progress in its techniques, mechanism such as grafting mechanism, interpenetrating polymer network mechanism, polymer deposition mechanism, seed surface polymerization mechanism and electrovalent bond mechanism etc., and the applications in particle design of seeded emulsion polymerization are reviewed. The effects of various factors on seeded emulsion polymerization are discussed especially.

Key words: Seeded latex; Emulsion polymerization; Particle design