

专·论·与·综·述

无皂乳液聚合

程时远 李建宗 纪庆绪

(湖北大学化学系, 武汉, 430062)

摘要 本文综述了无皂乳液聚合的理论研究, 如核生成及成长机理、无皂乳液的制备方法、胶乳颗粒的结构及性能以及无皂乳液聚合技术的进展情况。

关键词 无皂乳液聚合、均相沉淀、齐聚物胶束、两步注射增长过程

引 言

所谓无皂乳液聚合 (Soap-Free Emulsion Polymerization), 即指完全不含乳化剂或仅含微量乳化剂的聚合, 但乳化剂所起的作用与传统乳液聚合完全不同。

无皂胶乳具有粒径单分散性和粒子表面比较“洁净”的特点, 它避免了传统乳液聚合中乳化剂带来的许多弊端, 如乳化剂消耗大、不能完全从聚合物中除去从而影响产品纯度及性能等。近来, 对无皂聚合的研究已得到普遍重视, 产品应用也越来越广。本文拟对近年来无皂乳液聚合的理论研究和实施方法等方面作一综合评述。

一、无皂乳液聚合机理

自从1965年 Matsumoto 和 Ochi^[1] 用无皂聚合方法制备了单分散性的聚苯乙烯胶乳以来, 人们便对无皂乳液聚合机理进行了深入探讨, 形成了“均相沉淀”^[2,3] 及“齐聚物胶束”^[4] 等理论。

与传统的乳液聚合相比, 无皂聚合的特点主要在于粒子的形成机理以及颗粒得以稳定的条件完全不同。对于象甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 这种水溶性较大的单体, Fitch 等人认为^[2] 单体分子在水中由引发剂引发后, 链

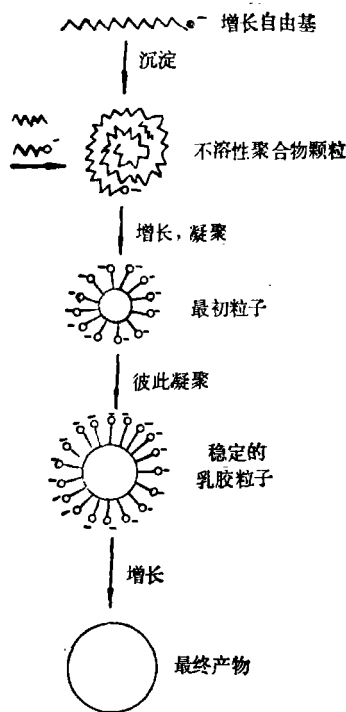


图 1 均相成核示意图



程时远 男, 1942 年生。1981年毕业于武汉师范学院化学系, 获理学硕士学位, 1984~1986年在英国曼彻斯特理工大学高分子系进修, 回国后在湖北大学化学系从事高分子物理教学和研究。近年来在国内外发表论文20余篇。

增长速度比较快,当生成的聚合物分子链长达到某一临界值时,即从水相中析出,形成初始的乳胶粒子。由于这些粒子表面电荷密度比较低,粒子之间静电排斥力不足以使粒子稳定,便互相聚结,直至生成稳定的乳胶粒子。同时,乳胶粒被单体溶胀,进行增长反应。这种成核机理可用图1表示^[4]。

Arai等人发展了Fitch的“均相沉淀”理论^[5],他们认为每个超过临界尺寸的增长自由基及“死”聚物均形成新的颗粒;形成的聚合物粒子稳定而不发生凝聚;整个聚合物颗粒的体积增长通过三个步骤实现:(1)新颗粒的生成;(2)增长自由基进入聚合物颗粒;(3)颗粒内的增长反应。

对于象苯乙烯这种亲水性较弱的单体在水相中聚合时,Goodall等人认为^[6]引发速率比链增长速率快,生成大量具有表面活性的齐聚物自由基,它们在水相中可形成齐聚物胶束。起初这些胶束比较稳定,当单体分子或链增长自由基扩散到胶束中进行反应

时,颗粒体积增大,表面电荷密度下降,颗粒变得不稳定,彼此发生聚结,直至生成稳定的粒子,其成核机理可用图2^[4,6]表示。他们在研究中发现,聚合初期的GPC曲线在分子量为1000左右有一明显的峰,电镜观察表明粒子均有异常的缺口^[4,7],经分析认为,这是由胶束成核引起的。

近几年,又发现了一种“母体颗粒凝结成核”(Coagulative nucleation of precursor particles)理论^[8~10]。这种理论认为,母体颗粒通过均相成核而形成,母体颗粒的聚结参加最后颗粒的形成。成核速度由三部分组成:(1)母体颗粒的形成速率;(2)母体颗粒的聚结;(3)颗粒内的增长反应。这种理论实质上是上述两种理论的综合,因为在均相成核与胶束成核中均有初始颗粒的凝结现象发生。

一般认为,不论是哪种成核理论,当形成稳定的聚合物粒子后(即成核阶段结束),表面活性剂不再起多大作用,以后的核增长阶段反应活化能与传统胶乳相同^[11],反应遵循经典的乳液聚合理论。但由于无皂乳液与传统胶乳存在着两个显著区别,即第一,颗粒数目、直径不同,无皂乳液颗粒数目数量级一般为 $10^{12}/\text{cm}^3$,颗粒半径为500nm,而传统胶乳则分别为 $10^{15}/\text{cm}^3$,50nm;第二,无皂乳液聚合产物分子量低,一般在 10^5 左右,而传统乳液则在 10^6 左右,所以聚合过程同传统Smith-Ewart case III、Gardner等理论并不符合^[11,12],分子量分布曲线出现双峰^[11,12,14,15],并随反应进行逐渐向高分子量移动,从而表现出阶梯聚合特点^[13]。

二、无皂胶乳的制备

无皂乳液聚合中,粒子主要是通过键合在聚合物链或端基上的离子基团来得以稳定的。引入这些基团主要通过三种方法,一是利用引发剂如过硫酸盐分解产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 引发聚合而引入 $-\text{SO}_3^-$,二是与水溶性单体进行

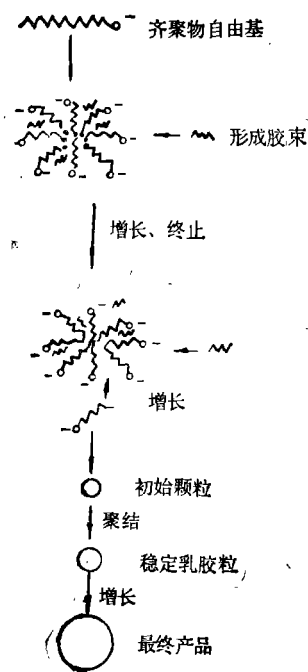


图2 齐聚物胶束成核示意图

共聚,在一定pH值下,其亲水基以离子形式存在,三是加入离子性单体参加反应,这些单体本身带有离子基团,由于其强亲水性而倾向于排列在聚合物粒子-水界面。

1. 引发剂碎片法

利用这种方法制得的胶乳,颗粒仅仅依靠引发剂分解产生的离子基团而稳定,颗粒表面电荷密度小,体系稳定性差,因此固含量不能太高(一般在10%左右),聚合速度缓慢。

运用这种方法,采用不同的引发剂便可控制颗粒表面性质,用过硫酸盐作引发剂可制得阴离子型胶乳,而用AAP($[(H_2N)_2CHC(CH_3)_2N=NC(CH_3)_2CH(NH_2)_2] \cdot HCl$)作引发剂则可获得阳离子型胶乳^[6]。

Arai等人用 $K_2S_2O_8$ 作引发剂,制备了PMMA无皂乳液,讨论了影响聚合速率的两个因素:(1)颗粒数目^[5];(2)每个颗粒内的反应速率^[17],并比较了本体聚合、传统乳液聚合和无皂聚合的异同(结果见图3),其区别主要在于随着反应的进行,体积变化

趋势及颗粒数目均不相同。搅拌速度对反应也有很大影响^[18,19],搅拌速度不同,单体的扩散速度也就不同,从而导致颗粒内单体浓度 M_p 发生变化而影响聚合速率。聚合反应在胶粒内进行,而不是在单体珠滴中进行^[18]。

最近,用此法制得了反应性St/GMA(甲基丙烯酸缩水甘油酯)无皂胶乳^[20],结果发现引发剂浓度、离子强度及单体浓度对粒子尺寸、形态均有影响。在聚合过程中,由于环氧基团的反应性而发生一些副反应,导致官能团的损失。对于丙烯酸乙酯(EA)这种水溶性比较大的单体,用 $K_2S_2O_8-Cu^{2+}-Na_2SO_3$ 作引发体系,可以很容易地制得无皂胶乳^[21]。

2. 水溶性单体参加共聚制备无皂胶乳

采用这种方法进行无皂乳液聚合,主要是利用共聚单体的强亲水性,聚合过程中它们倾向于位于粒子表面而使胶粒稳定,所采用的单体一般为羧酸类和丙烯酰胺及其衍生物。不同的水溶性单体及聚合工艺都会对产品产生不同的影响。

(1) 单体种类 由于不同的水溶性单体在水中的溶解度、离解度常数各不相同,由此而引起它们在水-油两相的分配比发生变化,以致影响粒子的生成、增长以及反应体系的稳定性。甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸(AA)、衣康酸(IA)对St无皂聚合的影响见图4^[22]。

其结果正与它们在水中的溶解度顺序($IA > AA > MAA$)相反,从而说明单体向颗粒内的扩散起重要作用,越易溶于油相的单体,越易扩散到颗粒中进行聚合,从而更有效地起到稳定作用。颗粒尺寸越小,反应速度也就越快,但它们在颗粒表面的分配情况却正好相反,即 $IA > AA > MAA$,和它们的亲水性一致。MAA、马来酸、富马酸与St-Bd(丁二烯)的反应中,也存在这种规律^[23]。

Ohtsuka等人研究了St与丙烯酰胺及其同系物的无皂聚合^[24,25],发现对于丙烯酰胺、HMA($CH_2=CHCONHCH_2OH$)、DMA($CH_2=CHCON(CH_3)_2$)3种单体,反

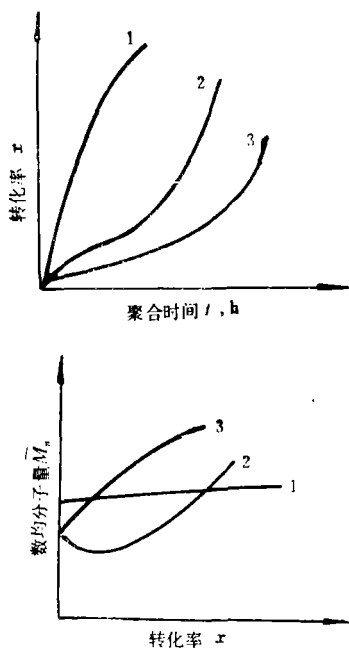


图3 三种聚合方法的比较

1—传统乳液聚合; 2—本体聚合; 3—无皂聚合

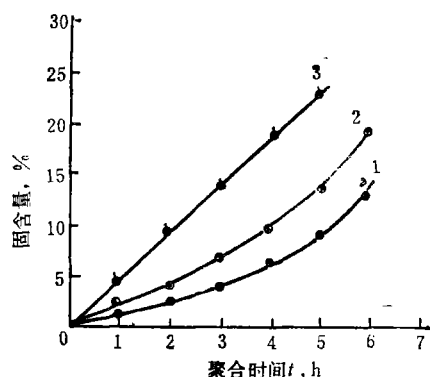


图 4 不同羧酸对聚合速度的影响

1—St-IA; 2—St-AA; 3—St-MAA

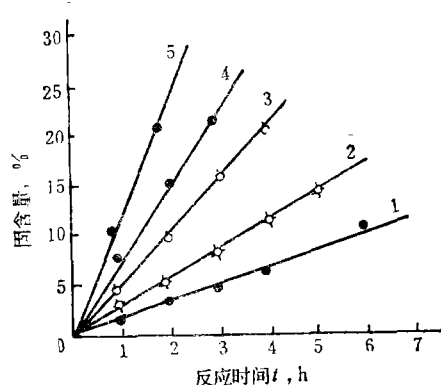


图 5 MAA浓度对反应速度的影响

1—0%; 2—1.6%; 3—3.3%; 4—5%; 5—6.7%

应过程遵循同样的规律,即反应速率均出现快、慢、快三个阶段,且它们在产物中含量均随转化率而出现一最小值。但由于它们在油-水中分配比不同,与St的反应活性不同,含量随转化率而变化的程度也就不同。而MA[CH₂=C(CH₃)CONH₂]却有着与上述三种单体不同的动力学行为。

(2) 共聚单体浓度 一般说来,聚合体系中水溶性单体增加时,在共聚物中的含量就会增加,对粒子稳定作用加强,导致颗粒数目增多,聚合速度加快^[22](见图5)。Sakota^[26]和Guillaume^[27]也发现了同样的规律。

(3) 羧酸单体的中和度 所谓中和度,即加入的碱与羧酸单体的摩尔比。中和度的变化必然引起羧酸单体在油-水相的分配比以及在水相中的离解程度发生变化,从而影响羧酸在聚合物中的含量、颗粒的形成及其稳定性。中和度对St-AA聚合过程的影响见图6^[26]。聚合过程中还发现随中和度增大,反应速度 R_p 下降,当中和度在0.8时, R_p 有一最大值与之相对应,聚合体系也有高的稳定性,因此可以认为,胶乳的稳定性主要是由颗粒表面的一COO⁻决定。计算结果表明每个羧基所占表面积约为0.14~0.23 nm²,它比SDS的0.48 nm²要小得多,所以

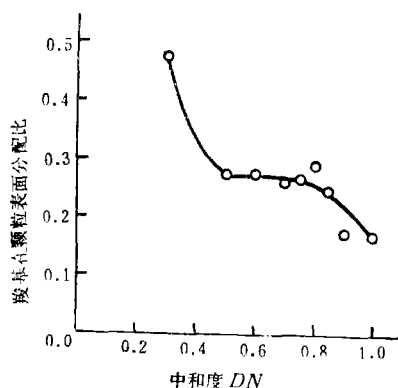


图 6 中和度对羧基分布的影响

乳液可以有很高的稳定性。

(4) 加料方式 共聚单体的加入方式会影响它们在颗粒表面的分布,从而影响到体系的稳定性。羧酸分两次加入^[28]及种子聚合法^[27]均可提高羧基在乳胶粒表面的分配量。

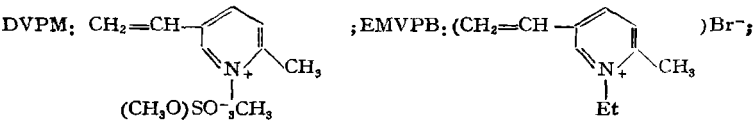
(5) 微量乳化剂的作用 在含有羧基单体的聚合中,加入微量乳化剂(浓度低于临界胶束浓度)可以保护生成的初始粒子,提高它们的稳定性,从而增加系统中的总颗粒数目,加快反应速度^[29,30]见图7^[29]。

图7表明,当乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS)用量在0.00~0.05 g以内时,随用量的增加,颗粒数目急剧增加,而在0.05~

表 1 不同反应体系的比较

体 系	成核机理	成核特点	离子单体影响	离子强度影响	文献
St-NaMS-KPS-H ₂ O	齐聚物胶束机理	$\bar{D}$ 逐渐增大, 转化率小于 4% 时成核即已结束	随离子单体浓度增大 R_p 下降, N_p 出现最小值	$N_p \propto I^{-1.1}$	15
St-NaSS-KPS-H ₂ O	均相沉淀机理	反应开始时 N_p 急剧增大, 60min 后 N_p 不再变化	随离子单体浓度增大, R_p 增大, $\bar{D}$ 直线下降(说明 N_p 增大)	$N_p \propto I^{-1.92}$	32
St-NaSEM-KPS-H ₂ O	—	—	随离子单体浓度增大, $\bar{D}$ 下降 (说明 N_p 增大)	$N_p \propto I^{-0.81}$	32
St-BA-SPM-KPS-H ₂ O	均相沉淀机理	连续成核, 与传统乳液聚合相似	随离子单体浓度增大, N_p 出现最大值	—	27
St-NaUI-KPS-H ₂ O	均相沉淀机理与齐聚物胶束机理共存	转化率为 10% 时成核结束	$N_p \propto [\text{NaUI}]$ $R_p \propto [\text{NaUI}]$	随离子强度增大 N_p 出现最小值 $\bar{D}$ 有最大值	33
St-BA-SSA-KPS-H ₂ O	同上	N_p 逐渐下降	随离子单体浓度增大 N_p 有最大值 $\bar{D}$ 有最小值	随离子强度增大, N_p 减小, $\bar{D}$ 增大	31
St-BA-SUA-KPS-H ₂ O	—	—	随 SUA 浓度增大 R_p 增大, N_p 增大	—	34
St-DVPM-AIBA-H ₂ O	均相沉淀理论	开始 N_p 急剧下降转化率达到 15% 时成核结束	随离子单体浓度增大, $\bar{D}$ 有最小值表明 N_p 有最大值	$N_p \propto I^{-0.97}$	35
St-EMVPB-AIBA-H ₂ O	同上	同上	同上	$N_p \propto I^{-1.88}$	35

NaMS: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$; NaSS: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$; NaSEM: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$;
SPM: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$; NaUI: $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$; SSA: $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$; SUA: $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$;



AIBA: $[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{CH}_3)_2]\cdot 2\text{HCl}$ $\bar{D}$: 颗粒半径; BA: 丙烯酸正丁酯。

0.5 g 以内, N_p (颗粒数) 基本保持不变, 然后又随 SDS 用量增加而逐渐增加, 同时颗粒呈多分散性, 从而可以得出结论, 当 SDS 用量在 0.00~0.5 g 以内时, 反应主要按均相沉淀机理进行, 当大于 0.5 g 时, 则按传统胶束机理反应。

3. 加入离子型单体共聚制备无皂胶乳
这类单体一般都因具有强亲水离子基团

如 $-\text{SO}_3\text{Na}^+$ 而溶于水。运用这种方法制得的乳液, 颗粒表面都被离子基团包围, 表面电荷密度很高, 从而使反应体系稳定性提高, 反应速度加快。

不同的离子型单体, 由于它们的亲水性不同, 在油-水中的分配比不同, 加上它们的竞聚率相差很大, 所以不同的单体对反应的影响就有很大差异。成核机理、成核现象

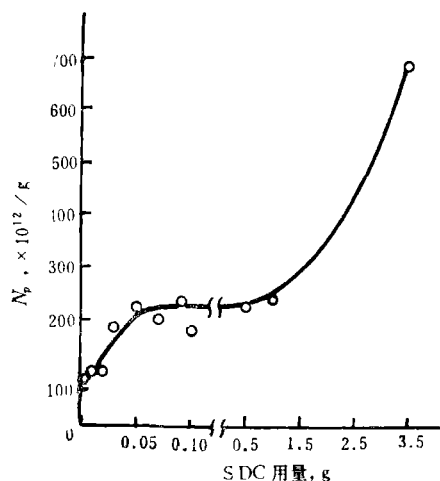


图 7 乳化剂用量对颗粒数目的影响反应体系
 $H_2O/St/AA/FA$ (富马酸)
 $/NaHCO_3/SOS/KPS(K_2S_2O_8) = 100/90.9/51.52/$
 $8/\text{变值}/1.32$

以及所得乳液的性质都随共聚单体的不同而发生变化。表1列出了目前已经研究过的不同体系的比较。

4. 无皂乳液聚合技术的进展

(1) 难溶无机固体物质存在下的无皂乳液聚合 在无皂乳液聚合体系中加入难溶的无机固体物质,可以制得有机聚合物与无机物质的复合材料。Arai等人在MMA的无皂聚合中加入 $CaSO_3$ 固体粉末^[36],发现随 $CaSO_3$ 用量增加, R_p 增大,当加入的 $CaSO_3$ 的量低于或高于它在水中的饱和溶解度时,聚合行为显著不同。当用 $BaSO_4$ 代替 $CaSO_3$ 时^[18],发现 $BaSO_4$ 用量存在一临界值,当用量小于这一临界值时,随用量增加,出现凝胶效应的时间延长,而当 $BaSO_4$ 用量大于该临界值时,正好相反。电镜观察表明液相中无乳胶粒存在。这些现象均是由于聚合场所内的单体浓度随 $BaSO_4$ 用量变化而变化引起的。

(2) 加入有机溶剂制备无皂乳液 对于St这种在水中溶解度特别小的单体,进行无皂聚合时,反应速度相当慢,往往需要20多个小时才能完成,而且体系固含量不能太高(一般仅在10%左右)。为克服这些困难,

Homol等人把甲醇这种既能与水和St无限混溶而又不溶解其聚合物的有机溶剂引入St的无皂聚合体系^[37],结果大大加快了聚合速度,提高了固含量,而且颗粒半径随甲醇用量的增大而减小。用丙酮代替甲醇也发现了这些现象^[38],但因丙酮对St的增溶能力远远大于甲醇,所以它对颗粒尺寸的影响比甲醇显著得多。

Chonde在St与离子型单体NaVBS($CH_2=CH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$)组成的体系中加入甲醇^[39],提高了颗粒的单分散性,减少了聚电解质的量,但随甲醇用量的增加,颗粒尺寸增大,颗粒数目相应减小。

(3) 加入相转移催化剂制备无皂胶乳 程纪渝等人把相转移催化剂18-冠-6用于St的无皂聚合^[40],使之与水溶性引发剂 $K_2S_2O_8$ 中的 K^+ 络合,然后与 SO_3^- 形成离子对,溶于油相而引发聚合,结果大大加快了聚合速度,提高了最终产品的固含量。

(4) 利用种子聚合工艺制备无皂胶乳 Hansen等人为了检验他们提出的均相沉淀成核理论^[3],又探讨了St的无皂种子聚合机理^[41],分别考察了种子颗粒浓度、颗粒大小及表面电荷密度对新形成颗粒的影响。结果表明, $N \cdot r$ 是阻止新颗粒生成的主要因素(N 为种子颗粒数目, r 为它们的半径),初始颗粒与已存在颗粒(包括种子和新生成的颗粒)间一定程度的聚结对新生成颗粒的最终数量起着重要作用。

Hayashi等人^[42]将240.0g H_2O 、2.40g $K_2S_2O_8$ 、25.0gVAc在70℃、搅拌速度为57r/min的情况下反应1h,再把所得乳液经渗析除去残留引发剂、副产物和未反应单体,然后用120目尼龙滤布过滤,以此作为种子,再加入240.0g H_2O 、1.44g $K_2S_2O_8$ 和80.0gVAc在同样的条件下反应。结果发现,随加入种子量的增加,新生成的颗粒量呈直线下降,而颗粒半径却逐渐增大,当加入

的种子颗粒总表面积达到 $6.1 \times 10^{-2} \text{m}^2/(\text{g 胶乳})$ 时,便不再有新颗粒生成,同时,随搅拌加快,种子颗粒与新生成颗粒半径均增大,新颗粒数减少。

由于离子型单体的强亲水性,在它们参加的无皂聚合中往往会生成许多水溶性聚电解质,结果影响了乳液的稳定性及颗粒的单分散性。为克服这一矛盾, Kim 等人研究了传统分批法、种子法、半连续法以及“两步注射增长过程”(two stage shot growth process) 对于 St-Nass 无皂聚合过程的影响^[43]。经比较表明,前三种方法均不能提高 Nass 在聚合物中的含量,而采用“两步注射增长过程”却可以使 Nass 几乎百分之百地参加共聚,并分布在颗粒表面。其具体作法是,先将少量 Nass 与 St 反应,当达到一定转化率后,再加入一定量的 Nass、St 以及引发剂。它与普通种子法的区别在于颗粒对聚合物自由基的不可逆吸附,即自由基被吸附后,立即与颗粒内单体反应,而不能象种子法中那样可以再扩散到液相中。实验过程中发现,第二步加入原料时,转化率必须大于 90%、Nass 与 St 的比例在 0.16~0.46 以内才可制得单分散乳胶粒。而在转化率小于 90% 或者 Nass 与 St 比例大于 0.78 时,颗粒均呈“双分散”性(即有两种尺寸的颗粒)。通过调整两次投料中 Nass 的比例,便可控制最后颗粒大小及表面电荷密度。

三、无皂乳胶粒结构与性能

1. 颗粒的单分散性

同传统胶乳相比,无皂胶乳的一大特点是颗粒的单分散性,其均匀程度可用 U (uniformity) 表示:

$$U = \overline{D_w} / \overline{D_n}$$

$$\text{式中 } \overline{D_n} = \sum_i N_i D_i / \sum_i N_i \quad (24, 32, 33)$$

$$\overline{D_w} = \left(\sum_i N_i D_i^3 / \sum_i N_i D_i \right)^{1/3} \quad (32)$$

$$\text{或者 } \sum_i N_i D_i^4 / \sum_i N_i D_i^3 \quad (24, 33)$$

U 值越接近 1, 表明颗粒分布越均匀。

无皂胶乳颗粒之所以分散均匀,主要有两个原因:其一,颗粒成核时间短。传统的乳液聚合当转化率达到 15~20% 时,成核过程结束,而无皂乳液聚合则转化率在 10% 左右就已不再成核(见表 1)。在这样短的时间内,颗粒尺寸自然不会相差太大。其二,是不同尺寸的乳胶粒之间存在着吸附自由基和相互聚结的竞争。在无皂乳液聚合中,较小的颗粒表面电荷密度相对较低,比大颗粒更易吸附液相中的自由基^[33],也易彼此发生聚结^[6],从而使颗粒分布趋向均匀。在胶束成核体系中,能够观察到的最小颗粒可达 5~10 nm^[4],在均相成核体系中一般小于 10 nm,这些核或者开始就比较均匀,或者通过彼此聚结、竞争反应而达到均匀。

通常人们都通过改变聚合体系的离子强度来控制颗粒大小。随离子强度增大,颗粒间静电排斥力下降,变得不稳定,颗粒间便彼此聚结而形成更稳定的大颗粒。同时,引发剂浓度、单体浓度、反应温度等都影响最终颗粒的大小。Ottewill 等人曾提出用以下关系式:

$$\lg D = 0.238 \left[\lg \frac{[I][M]^{1.723}}{[P]} + \frac{4929}{T} \right] - 0.827$$

来表明它们之间的关系^[44],其中 I 、 P 分别为离子强度和引发剂。Juang 在研究 St-Nass 无皂聚合时,发现最终颗粒半径符合下列关系式^[32]:

$$\overline{D} = 166 \left[\frac{\text{Nass}}{I} \right]^{-0.64} \times [K_2S_2O_8]^{-0.20} \times [M]^{0.46}$$

可见调整体系的离子强度、单体、引发剂、共

聚单体浓度及反应温度均可控制粒子尺寸。

2. 颗粒表面的基团分布

前面已经谈到,无皂胶乳主要是靠键合在聚合物链或其端基上的离子基团而得以稳定的。研究颗粒表面基团的种类、性质以及分布情况对探讨聚合机理、制备理想的无皂乳液都有重要意义。这些基团主要是由引发剂及共聚单体所决定的。

研究基团分布的主要手段有渗析-电导滴定、离子交换-电导滴定、肥皂滴定、酸碱滴定以及元素分析等。

渗析是将胶乳装在渗析管内,放入20倍的去离子水中,除去引发剂、电解质、副产物及未反应单体,每24 h更换一次水,直至渗析后的水的电导接近去离子水的电导为止。这种方法比较浪费时间,一般需要15天才能完成^[4,45]。离子交换法则较简单,把乳液稀释到一定浓度,加入阴-阳离子(等重)混合树脂,在室温、N₂保护下搅拌,最后过滤除去树脂^[32,46]。通过上述两种方法将颗粒表面的离子基团变成H⁺形式,然后用标准碱液(NaOH或KOH)进行滴定,假设颗粒均呈单分散球状,根据滴定曲线计算电荷密度,确定基团分布情况^[46]。

Goodwin等人用渗析-电导滴定技术研究了PS无皂胶乳,发现表面电荷密度随离子强度增大而增大,随 $\bar{M}_n$ 增大而减小^[45]。他们还用K₂S₂O₈(0.3g/g聚合物),在10⁻⁵ mol/L AgNO₃存在下于90℃氧化6 h,测定由此生成的一COOH,从而求得—OH。结果发现随pH值降低,反应温度升高,—OH增多^[45]。Goodall也发现随乳液贮存时间的延长,—SO₃⁻减少,—OH增多^[4]。从而说明了一SO₃⁻易于水解:



同时—OH还可通过下列反应进入聚合物链端: $\text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HSO}_3^- + \cdot\text{OH}$



Juang用离子交换-电导滴定表征P(St-

Nass)胶乳^[42],表明Nass、KPS以及离子强度都对($-\text{SO}_3^- + -\text{SO}_3^-$)及 $-\text{COO}^-$ 产生影响。文献[27]则用这种技术考查了随反应进行、共聚单体SPM在颗粒表面的分布情况,发现随反应进行离子基团分布出现一最小值,从而提出了三阶段聚合机理。

在含羧基单体的无皂聚合中,许多作者^[26,29]也利用这种技术来表征 $-\text{COOH}$ 在表面的分配比以及每个 $-\text{COOH}$ 所占表面积,从而选择适当的中和度、羧酸浓度及乳化剂用量等反应条件。另外有作者采用肥皂滴定法考查 $-\text{COOH}$ 的分布情况^[22],他们用已知表面积/分子的乳化剂溶液滴定乳液,未被基团保护的颗粒表面便吸附乳化剂分子,根据体系表面张力的变化求出饱和时所消耗的乳化剂数量,计算出它们所占表面积,从而了解 $-\text{COOH}$ 分布情况。例如用表面积为0.61nm²/分子的SDS来滴定St-IA羧基乳液,发现随衣康酸浓度的增大,所占颗粒表面积的比例也增大。

结 束 语

自从无皂乳液聚合技术和理论问世以来,便引起了人们的极大兴趣,目前对这方面的研究正方兴未艾,制备方法和性能表征方法也在不断地探索和创新。我们相信,随着人们对高档涂料、粘合剂等产品的需求,将有力地推动无皂乳液的研究,应用范围也必将日益扩大。

参 考 文 献

- [1] Matsumoto, T. and Ochi, A., *Kobunshi Kagaku*, 1965, 22, 481.
- [2] Fitch, R. F., Prenosil, M. P. and Sprick, K. J., *J. Polym. Sci. Part C*, 1969, 27, 95.
- [3] Hansen, F. K. and Ugelstad, J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1978, 16, 1953.
- [4] Goodall, A. R., Wilkinson, M. C. and Hearn, J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1977, 15, 2193.
- [5] Arai, M., Arai, K. and Saito, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, 3655.
- [6] Munro, D., Goodall, A. R., Wilkinson, M.

- C., Randle, K. and Hearn, J., *J. Colloid. Inter. Sci.*, 1979, 1, 1.
- [7] Goodall, A. R., Wilkinson, M. C. and Hearn, J., *J. Colloid. Inter. Sci.*
- [8] Lichti, G., Gilbert, R. G. and Napper, D. H., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 269.
- [9] Feeney, P. J., Napper, D. H. and Gilbert, R. G., *Macromolecules.*, 1984, 17, 2520.
- [10] Feeney, P. J., Napper, D. H. and Gilbert, R. G., *Macromolecules.*, 1987, 20, 2922.
- [11] Hearn, J., Wilkinson, M. C., Goodall, A. R. and Chainey, M., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1985, 23, 1869.
- [12] Chainey, M., Hearn, J. and Wilkinson, M. C., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1987, 25, 505.
- [13] Wessling, R. A. and Harrison, I. R., *J. Polym. Sci. A-1*, 1971, 9, 3471.
- [14] Ugelstad, J. and Hansen, F. K., *Rubber. Chem. Tech.*, 1976, 49, 536.
- [15] Chang, H. S. and Chen, S. A., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1988, 26, 1207.
- [16] Sakota, K. and Okaya, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 1725.
- [17] Arai, M., Arai, K. and Saito, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18, 2811.
- [18] Konno, M., Shimizu, K., Arai, K. and Saito, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1987, 25, 223.
- [19] Arai, M., Arai, K., Iwasaki, S. and Saito, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19, 1203.
- [20] Žurkova, E., Zdeňková, D., Pelzbauer, Z., Švec, F., Kálal, J., Batz, H. G. and Bouchal, K., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 2949.
- [21] 焦书科、余鼎声、李效玉、王建萍, 合成橡胶工业, 1986, 2, 115.
- [22] Ceska, G. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1974, 18, 427.
- [23] 沈志强, 合成橡胶工业, 1987, 4, 248.
- [24] Ohtsuka, Y., Kawaguchi, H. and Sugi, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1637.
- [25] Ohtsuka, Y., Kawaguchi, H. and Sugi, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1649.
- [26] Sakota, K. and Okaya, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 1035.
- [27] Guillaume, J. L., Pichot, C., Guillot, J. and CNRS., 1988, 26, 1937.
- [28] 张友顺, 合成橡胶工业, 1987, 2, 94.
- [29] Sakota, K. and Okaya, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 1745.
- [30] Sakota, K. and Okaya, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 3255.
- [31] 潘容华、唐辉, 涂料工业, 1988, 1, 1.
- [32] Juang, M. S. and Krieger, I. M., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 2089.
- [33] Chen, S. A. and Chang, H. S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1985, 23, 2615.
- [34] 戴李宗、潘容华, 聚合物乳液通讯, 1990, 1, 1.
- [35] Liu, L. J. and Krieger, I. M., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19, 3013.
- [36] Arai, M., Arai, K. and Saito, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20, 1021.
- [37] Homola, A. M., Inoue, M. and Robertson, A. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975, 19, 3077.
- [38] Okubo, M., Yamada, A., Shibao, S., Nakamae, K. and Matsumoto, T., *J. Applied. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1675.
- [39] Chonde, Y. and Krieger, I. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1819.
- [40] 程纪渝等, 高分子通讯, 1986, 36, 1.
- [41] Hansen, F. K. and Ugelstad, J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, 3033.
- [42] Hayashi, S., Komatsu, A. and Hirai, T., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1989, 27, 157.
- [43] Kim, J. H., Chainey, M. and Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1989, 27, 3187.
- [44] Goodwin, J. W., Ottwill, R. H., Petton, R., Vianello, G. and K. Yates, D. E., *Br. Polym. J.*, 1978, 10, 173.
- [45] Goodwin, J. W., Hearn, J., Ho, C. C. and Ottewill, R. H., *Br. Polym. J.*, 1973, 5, 347.
- [46] One, H. and Saeki, H., *Br. Polym. J.*, 1975, 7, 21.

Soap-Free Emulsion Polymerization

Cheng Shiyuan, Li Jianzong and Ji Qingxu

(Department of chemistry, Bu Bei University, Wu Han 430062)

Summary The nucleation and growth mechanisms of soap-free emulsion polymerization. methods to prepare soap-free emulsion, structure and property of latex partides, as well as the progresses in soap-free emulsion polymerization technology were reviewed.

Key words Soap-free emulsion polymerization, Homogenous precipitation, Oligomeric micellar, Two-stage shot growth process