

乳液聚合的最新进展(上)

王 群 府寿宽 于同隐

(复旦大学高分子科学系, 上海, 200433)

提要 本文对近 10 多年中发展起来的与乳液聚合相关的聚合技术, 如无皂乳液聚合、细乳液聚合、微乳液聚合、分散聚合等, 也对其实施方法、理论研究结果和应用作了介绍; 还针对近年来已成为热点的核壳乳液、单分散聚合物微球及表面官能化的乳液微球的制备方法及应用进行了综述。

关键词 乳液聚合动力学, 无皂乳液聚合, 细乳液聚合, 微乳液聚合, 乳液微球

1 引言

乳液聚合是制备聚合物的一种重要技术。最早的关于乳液聚合方法的报道出现在 1932 年^[1], 其后, 在经历了 1930~1950 年的初步发展之后, 才成为目前在聚合物制备中举足轻重的工业方法。

乳液聚合与其他聚合方法相比具有一些突出的优点: (1) 由于聚合体系在聚合过程中始终处于流动性良好的状态, 因此, 自由基聚合放出的反应热很容易通过水相传递出去; (2) 聚合速率比通常的本体平衡聚合高得多; (3) 聚合产物的分子量比本体或溶液聚合的产物高得多; (4) 聚合产物以乳胶形式生成, 因而操作容易, 而且若产物直接以乳胶形式使用, 则其优点更是显而易见了; (5) 很容易通过加入链转移剂来控制产物分子量, 从而控制最终产物的性质; (6) 聚合过程和产物乳胶均以水为介质, 因此安全和环境问题较少。乳液聚合方法及聚合产物也有着一些与生俱来的缺点: 例如, 由于产物中含有表面活性剂和引发剂分解产物, 且很难除去, 因此乳液聚合的产物无法用于需要高纯度的领域; 与本体聚合相比, 乳液聚合的反应器有效容积量由于分散介质的存在而被降低。

乳液聚合已经成为工业上广泛使用的聚合方法, 其产物也被应用于许多领域。

2 乳液聚合及其相关技术的最新发展

乳液聚合技术最重要的特征为分隔效应, 即聚合增长中心被分隔在为数众多的聚合场所内, 这一特征也使乳液聚合具有聚合速率高及产物分子量高等优点, 同时还使生产工艺乃至产品结构及性能易于控制和调整。随着人们对精细聚合物和新型材料需求的上升, 又从乳液聚合衍生出一系列新的聚合技术。从本质上看, 这些新兴的技术与乳液聚合有着共同的特征, 即都是分隔体系的聚合反应, 体系为胶态稳定的体系, 不易凝聚等。然而, 在某些方面又存在着差异, 具体来说, 无皂乳液聚合体系不含或仅含少量乳化剂; 细乳液聚合体系是由离子型表面活性剂和长链脂肪醇或长链烷烃组成的复合乳化剂提供稳定性的; 微乳液聚合体系是热力学稳定的; 分散聚合体系是立体稳定化的。



王 群 生于 1967 年。1989 年毕业于复旦大学高分子科学系高分子化学专业, 此后攻读高分子化学与物理专业硕士, 在府寿宽教授的指导下进行乳液聚合及相关聚合技术的研究。1992 年起攻读该专业博士学位, 师从于同隐教授,

主要从事短链尼龙及丝素蛋白模拟物的合成和结构研究。

由于这些聚合技术各有独到之处,它们的产物也都独具特色且应用广泛,例如,单分散聚合物微球、聚合物复合胶乳、表面功能化微球等。

上面提到的各种聚合技术和具有特色的聚合产物将在本文中分别介绍。

2.1 无皂乳液聚合

2.1.1 聚合方法 虽然无皂乳液聚合是一种没有外加乳化剂的乳液聚合技术,但是体系从下列反应物获得胶态稳定性:(1)离子型引发剂(如过硫酸钾^[2](KPS)、偶氮二异胺盐酸盐^[3]);(2)亲水性共聚单体(如含羧基的单体^[4,5]、丙烯酰胺及其衍生物^[6,7]);(3)离子型共聚单体(如苯乙烯磺酸钠^[8]和甲基丙烯酸 2-磺酰乙酯钠盐(NaSEM)^[8]、二甲基乙烯基吡啶甲基磺酸盐^[9])。含有其他添加剂的无皂乳液聚合体系也有报道(包括无机盐,如亚硫酸钙^[10]和硫酸钡^[11]);有机溶剂(如甲醇^[12]和丙酮^[13])以及相转移催化剂(如 18-冠-6^[19])。这些体系的动力学和聚合机理各不相同。在无皂乳液聚合中,成核的机理和胶态稳定性是了解聚合机理的关键部分,因此受到特别的重视。

Goodall 等人^[14]研究了苯乙烯/过硫酸钾/水体系的无皂乳液聚合的成核机理。从聚合物胶粒的 GPC 分析结果发现在成核阶段体系存在着大量的苯乙烯齐聚物,因此,他们提出了一种胶束成核机理。带有离子链端的齐聚物先在水相形成胶束,引发剂分解产生的初级自由基扩散进入胶束而引发聚合。然后,随着聚合的进行,可以观察到由于胶粒表面积增大而导致的表面电荷密度下降,此时,早期产生的初级胶粒通过凝聚重新获得胶态稳定性^[3,14]。一旦稳定的胶粒生成之后,聚合主要在单体溶胀的胶粒中进行,其后的胶粒增长类似于常规乳液聚合。由于这类体系中的胶粒稳定性来自引发剂的离子碎片,胶粒表面的电荷密度通常较低,因此体系的固含量一般限制在 10% 以下。体系中典型的胶粒数目为 10^{12} 个/ cm^3 ,与常规体系中的 10^{15} 个/ cm^3 相比低得多,所以无皂体系的聚合速率较低。另外,还发现体系的

搅拌通过影响单体从单体液滴向胶粒的扩散而影响聚合速率^[11,15]。

含有非离子型亲水共聚单体并由过硫酸钾引发的苯乙烯无皂乳液聚合已有不少报道,共聚单体有甲基丙烯酸缩水甘油酯^[16]和甲基丙烯酸羟乙酯^[17]。人们认为这类体系中的成核机理为均相成核机理。引发剂分解产生的初级自由基在水相中引发苯乙烯与亲水共聚单体的共聚合,生成共聚自由基,当该自由基达到一定的聚合度时,就变得不溶于水而沉淀形成初级胶粒。然后,由于表面电荷密度不足以及水溶性较好的分子链伸展到水相中而导致的链缠结,初级胶粒将发生凝聚。胶粒成核过程在转化率达到 1% 之前就结束了,此后胶粒数目保持恒定,聚合在胶粒中进行。由于在实验中发现(转化率)^{2/3}与 $[\text{KPS}]^{1/2} N_p^{1/2}$ (N_p 为单位体积反应体系中的胶粒子浓度)成正比,人们提出了壳层增长机理。在此类体系的胶粒成核过程中,KPS 起着决定作用,而亲水的共聚单体只是对已生成的胶粒产生额外的稳定作用。亲水共聚单体的用量会影响壳层厚度和物理性质,从而也影响单体的溶胀能力、单体的扩散速率和体系的聚合速率。这种体系的固含量可提高到 45%,是迄今报道的无皂体系中最高的。

当无皂乳液聚合体系中有离子型共聚单体存在时,胶粒的成核机理随共聚单体的亲水性和相对聚合活性的不同而有显著差异。对于一种比主单体活泼得多的共聚单体,如当苯乙烯为主单体而甲基烯丙基磺酸钠(NaMS)为共聚单体时,在聚合的最初阶段大多数共聚单体聚合生成 poly(NaMS)或富含 NaMS 的共聚物。两者均为水溶性很好的聚合物,在不同的溶解度和浓度下,它们可能溶解在水相中从而降低胶粒的稳定性,也有可能吸附在胶粒表面而提高胶粒的稳定性。胶粒的产生主要遵循胶束成核机理,就象 Goodall 等人^[14]根据聚合初期的分子量分布得出的机理。相反,当共聚单体的聚合活性与主单体相近时,如 1,2-二甲基 5-乙烯基吡啶甲基磺酸盐或溴化 1-甲基-2-乙基-5-

乙烯基吡啶为共聚单体而苯乙烯为主单体时,则是通过均相成核机理形成初级胶粒然后通过凝聚或增长形成稳定的胶粒^[3,14]。另一种无皂乳液聚合体系是采用具有表面活性的离子型单体作为共聚单体,例如以十一碳烯羟乙磺酸钠(NaUI)^[18],或2-磺乙基甲基丙烯酸钠作为共聚单体^[8]。胶粒成核机理与常规乳液聚合体系相似,即当共聚单体的浓度低于CMC时,胶粒遵循均相成核机理;而当共聚单体浓度高于CMC(临界胶束浓度)时,主要按胶束成核机理成核。

据报道^[12,13],当体系中加入某种对单体而言为溶剂但对聚合物而言非溶剂的有机溶剂时,聚合速率和体系固含量可大大提高。实验结果显示这类溶剂(如甲醇和丙酮)主要是提高了单体对聚合物胶粒的溶胀能力。还发现,加入这类溶剂会使最终的胶乳粒径分布大大变窄。

Chang等人^[19]报道了有诸如18-冠-6之类的相转移催化剂存在下进行的苯乙烯无皂乳液聚合。相转移催化剂与引发剂KPS分解产生的钾离子形成配合物,增加了初级自由基在胶粒中的溶解度,从而提高了聚合速率和胶乳的固含量。

另一种广为研究的无皂乳液聚合技术涉及无机粉末的引入,这种技术在制备均匀分散的含有无机填料的聚合物材料方面具有巨大潜力^[11,20]。Yamaguchi等人^[21~23]研究了各种无机粉末存在下乙烯类单体(如MMA)在水介质中的自由基聚合。他们发现,在多数情况下粉末的表面被生成的聚合物部分或全部覆盖,而采用不同种类粉末时,聚合速率有很大差异。他们认为,用于无皂乳液聚合的无机粉末可分为两个大类,一种是参与引发反应的而另一种则对聚合反应为惰性的。这两类无机粉末以不同的方式影响聚合反应,后者可能通过改变聚合场所的物理环境而显著影响聚合速率,而前者对聚合反应的影响则包括改变引发机理、引发场所及聚合场所的物理环境。物理环境的变

化极其复杂,但结果通常是提高了反应场所的单体浓度从而提高了聚合速率。当加入一种参与引发反应的无机粉末,如亚硫酸钙,引发机理从过硫酸盐热分解引发转变为氧化还原引发,于是提高了自由基的产生速率乃至聚合速率。

2.1.2 应用 无皂乳液聚合产生的胶乳粒径分布比常规乳液聚合的要窄得多。这是因为无皂体系的胶粒成核阶段较短,而且体系中的胶粒数目比常规体系小,这两者均有利于生成窄分布的胶乳。无皂乳液聚合产生的胶乳粒径取决于一系列参数,具体来说,有体系的离子强度、引发剂浓度、共聚单体类型和浓度以及反应温度。无皂乳液聚合产物的另一个特点是单分散胶粒的表面较为纯净。胶粒表面所带的电荷及基团可通过选择引发剂、共聚单体来控制,并且胶乳不含小分子乳化剂。这一优点对生产粘合剂和涂料尤为重要,因为这能增强产物的耐水性和耐候性。

无皂乳液聚合的另一个应用为生产含有无机填料和聚合物的复合材料。以前,无机填料通常是通过机械共混加入聚合物的,但是所得复合材料的均一性始终很成问题。同时,由于聚合物与填料的界面没有化学键维系,在外应力作用下断裂往往出现在界面有缺陷的位置。然而,对无机填料存在下的无皂乳液聚合来说,在适当的条件下能够获得均一性良好的复合材料,而且,在某些条件下可以在聚合物与填料的界面生成化学键,从而使所得复合材料的强度大为改善。

2.2 细乳液聚合(Miniemulsion Polymerization)

在常规乳液聚合中的引发反应已证明是发生于溶胀胶束或水相中,而单体液滴通常被排除在外,因为很明显,单体液滴的表面积远远小于单体溶胀的胶束。然而,在某些条件下,如Ugelstad等人^[24]在称作“细乳液”的体系中发现的那样,单体液滴有可能成为引发的主要场所。细乳液由于使用了助乳化剂而与常规乳液体系有所不同,形成的液滴直径在100~400nm

范围,因此,单体液滴的表面积与单体溶胀的胶束相当。因此,细乳液聚合在胶粒成核及增长机理方面都具有独到之处。对细乳液聚合的研究着眼于体系的稳定性^[25,26]、聚合反应动力学^[27,28]以及最近的共聚研究^[29~32]。

与常规乳液聚合相比,细乳液聚合具有以下特点:(1)体系稳定性高,有利于工业生产的实施;(2)产物胶乳的粒径较大,而且通过助乳化剂的用量很容易控制;(3)聚合速率适中,生产易于控制。此外,细乳液聚合在制备具有较好微相分离的复合胶乳和互穿聚合物网络(IPN)胶乳方面也有较大的潜力。正因如此,细乳液聚合受到日益增加的重视。

2.2.1 细乳液的制备及稳定性 细乳液的制备通常包括 3 个步骤:(1)预乳化 将表面活性剂(如十二烷基硫酸钠 SDS,或十六烷基硫酸钠 SHS)和助乳化剂(如十六醇 CA,或十六烷 HD)溶于水;(2)乳化 将油相(单体或单体混合物)加入上述水溶液,并通过搅拌使之混合均匀;(3)细乳化 将上述混合物通过超声振荡进一步均化。

细乳液中的单体液滴尺寸用透射电子显微镜测定,结果发现其直径在 100~400nm 范围,与乳液聚合体系相比,其尺寸大于溶胀胶束(10~50nm)而小于单体液滴($10^3\sim10^4$ nm)。也有人用透射电子显微镜对细乳液中单体液滴的形态进行研究^[33]。结果显示,当没有油相存在时,乳化剂(SDS)和助乳化剂(CA)(摩尔比为 1:3)在较稀的水溶液中生成长度为 100~200nm 的棒状粒子,其长度随 CA 浓度的减小而减小,最终生成球状粒子;当加入油相(苯乙烯)时,棒状粒子聚集形成星型的聚集体,进一步加入苯乙烯时,星型聚集体逐渐变圆,最终生成球状液滴。

Delgado 等人^[29]用溶有混合显示剂的氯仿进行两相滴定测定细乳液中单体液滴吸附的表面活性剂量,发现助乳化剂的加入有利于表面活性剂的吸附。这是由于助乳化剂的加入会使单体液滴的尺寸减小,从而导致表面活性剂吸

附量的增加。

上述作者还研究了 VAc/HD/SDS/H₂O 细乳液体系的离心稳定性^[29]。结果表明稳定性随着表明活性剂浓度和助乳化剂/乳化剂摩尔比的增加而增加。

对甲苯/CA/SDS/水细乳液体系的动电性质的研究表明^[34],在一定的电解质浓度范围内(10^{-2} M),动电声波振幅(ESA)随电解质浓度的增大而增大,并达到一个极大值。这是由于 CA 被连续相中的 SDS 取代或对离子吸附,或两者的共同作用。在达到极大值以后,电解质浓度进一步增加时,ESA 由于双电层的塌缩而减小。

2.2.2 细乳液聚合的动力学 细乳液聚合的动力学与常规乳液聚合有显著差异。转化率/时间曲线显示出聚合速率有两个阶段^[35],阶段 I 中聚合速率上升而阶段 II 中聚合速率下降。阶段 I,即成核阶段,比常规体系的成核期长,因为单体液滴与水相间的界面由乳化剂/助乳化剂复合物构成,因而降低了自由基的捕获率,并使胶粒成核变慢^[28,35]。在聚合速率达到最大值以后,由于单体的消耗并且无法象常规体系那样从单体库中获得补充,聚合速率就开始下降。

2.2.3 细乳液体系的共聚合 醋酸乙烯酯(VAc)与丙烯酸丁酯(BA)在 SHS 和 HD 存在下的共聚合研究表明^[29~32],加入少量助乳化剂 HD 并采用细乳化方法使体系的聚合反应动力学迥异于常规体系,包括乳化剂的吸附行为、聚合速率、胶粒直径及其分布、共聚组成的变化以及共聚物的性能等方面。具体来说,聚合速率变慢,最终的胶粒直径变大,产物中几乎没有絮凝物;凝胶效应增强,因为初期的乳化剂浓度较低而又使用了助乳化剂;在聚合过程中,直到转化率达到 70%之前,共聚物的组成中 VAc 都是偏低的,最终的共聚物产物比常规乳液聚合产物具有更大的微相分离^[29]。这些现象均能用细乳液体系中独特的单体传输行为和聚合机理来解释。

为了研究聚合过程中助乳化剂的作用以及不同组分和聚合参数对共聚速率、单体在各相中的分配及共聚物组成的影响,建立了一种细乳液共聚中单体的传输模型^[30]。模型研究表明,长链助乳化剂能够增加细乳液的稳定性和单体液滴中单体的含量。后一种作用在聚合初期能够加强早期生成的胶粒的溶胀度,而在聚合后期则使胶粒中的单体平衡浓度低。这些结果都已被实验结果证实,而且发现在细乳液聚合中助乳化剂至少有4种作用:(1)在细乳化过程中形成并稳定亚微米级单体液滴,其表面吸附了大多数乳化剂分子;(2)聚合被引发且单体液滴刚成为聚合场所时,助乳化剂有助于保持液滴中原有的单体;(3)在其后的聚合中,助乳化剂在未引发的单体液滴中的存在降低了聚合物胶粒中的平衡单体浓度;(4)由于胶粒的成核发生在含有助乳化剂的单体液滴中,它在聚合物胶粒中的存在有助于聚合产物在聚合结束后的进一步溶胀^[31]。

VAc-BA/SHS/HD/H₂O体系的细乳液聚合动力学研究发现,聚合速率显示4个阶段。第一阶段为胶粒成核阶段,聚合速率随转化率增大并在本阶段末达到一个极大值。在第二阶段中,聚合速率随转化率下降,这是因为对BA单体的优先消耗,以及由于自由基终止速率参数的增大和自由基逸出的增加而引起的胶粒中平均自由基数目的减少。在BA单体消耗完毕时聚合速率达到一个极小值。第三阶段对应于剩下的VAc单体的均聚。这一阶段中聚合速率的上升是由于VAc的增长速率参数比BA或交替增长大,以及因自由基终止变为扩散控制(凝胶效应)导致的胶粒中平均自由基数目的增大。最后,在第四阶段中,由于单体含量的降低以及增长变为扩散控制,聚合速率也开始下降。细乳液聚合获得的胶粒数目低于常规乳液聚合。对VAc-BA体系来说,胶粒数与乳化剂浓度的0.25次方成正比,而该体系的常规乳液聚合中乳化剂的指数为0.6。另一方面,细乳液聚合中胶粒数正比于引发剂浓度的0.8次

方,而在该体系的常规乳液聚合中胶粒数与引发剂浓度无关。

对共聚组成的研究表明,细乳液聚合获得的共聚物中VAc的含量低于常规乳液聚合产物。这一事实也从共聚物玻璃化转变温度的数据得到证实。

2.3 微乳液聚合(Microemulsion Polymerization)

微乳液可以定义为油分散在水的连续相中或水分散在油的连续相中的由表面活性剂界面层提供稳定作用的热力学稳定体系。测试结果表明,微乳液体系的分散相液滴直径约为5~80nm,因而是透明或半透明的^[36]。这类体系与动力学稳定的常规乳液或细乳液有显著的差异。造成这一差异的原因在于,分散体系中液滴之间的范德华吸引力是随着液滴尺寸增加的,而且在某个临界值以上才变得重要^[37]。微乳液的液滴尺寸小于该临界值,因此是稳定的。体系的光学透明性有利于进行光化学实验。常规乳液体系的光引发聚合也有可能进行,但由于体系不透明,因此光源只能照到反应器壁以内很短的距离而不能有效地引发聚合,除非采用特制的反应器。对于微乳液来说,就不必如此麻烦,在普通的反应器内也能够进行光引发聚合。

O/W微乳液只有在较高的表面活性剂/单体比例下在很窄的表面活性剂浓度范围内才能形成并且通常需要使用助乳化剂;而W/O微乳液则较容易形成。因为单体在体系中往往充当助乳化剂,存在于油-水界面,所以在加入单体后相图中形成微乳液的相区会变大。微乳液与常规乳液的区别还在于,常规乳液只能分为O/W和W/O两种,而微乳液却还能采取许多其他织态结构。微乳液的分散相尺寸较小,在富水或富油的区域,体系由纳米级尺寸均一的球状油滴分散在水连续相中(正相微乳液)或水滴分散在油连续相中(反相微乳液)。在相翻转区域,即体系中油和水的含量相当时,通常认为体系是由无规相连的油微区和水微区构成

的双连续结构^[38,39]。微乳液的另一个特点是它在从 W/O 型向 O/W 转变时没有明显的不连续性。在表面活性剂含量较低的体系中还观察到片层结构^[39]。

微乳液聚合的研究始于 80 年代,是石油危机中对微乳液进行深入研究的结果。由于在多次采油中对高分子量水溶性聚合物的需求^[40]以及水溶性聚合物在水处理、造纸工业和采矿业中的应用^[41],而在通过常规反相乳液聚合生产这类聚合物的尝试遇到困难,如反相胶乳的粒径分布很宽且容易凝聚^[42,43],人们转向了微乳液聚合。近来对在微乳液体系中合成高分子量水溶性聚合物的研究表明,该体系能够克服存在于常规体系中的一些问题^[44,45]。此外,微乳液体系还有可能在控制分子量和分子量分布方面具有潜在的优势。

微乳液聚合的研究着眼于单体和助乳化剂在各相中的分配、微乳液聚合动力学、胶粒成核机理、光引发聚合以及生成的微胶乳的粒径分布和分子量分布等。

在含有 SDS 和 1-戊醇的苯乙烯 O/W 微乳液中,用¹³C-NMR 化学屏蔽法研究了单体和助乳化剂在各相中的分配^[46]。结果发现 60% 以上的戊醇存在于界面层中,而且水相和界面层的戊醇浓度随着苯乙烯的加入而下降,因为油性液滴中需要更多的戊醇来保证苯乙烯的增溶。仅有很小部分(约 5%)的苯乙烯存在于界面层,而绝大部分则存在于油性液滴内。曾报道过一个用来模拟微乳液分配行为的热力学模型^[46],它对各相组成的预测与核磁共振的实验结果相当吻合。

微乳液聚合的动力学研究报道较多,其中 Candau 等人^[47]和 Carver 等人^[48]研究了丙烯酰胺和丙烯酰胺与丙烯酸混合单体在 Aerosol OT(琥珀酸二异辛酯磺酸钠)存在下的反相微乳液聚合;Atik 和 Thomas^[49]及 Tang^[50]报道了不同引发(水溶性引发剂、油溶性引发剂和 γ -辐射引发)类型的苯乙烯微乳液聚合。结果表明微乳液聚合的动力学行为既不遵从溶液聚

合的规律也不遵从常规乳液聚合的规律,它的动力学特征为,无论采用何种引发类型,都能观察到极快的聚合速率,通常在 100min 以内转化率即可达到 90% 以上。有报道^[51]称在微乳液聚合的转化率/时间曲线上只能看到两个阶段,乳液聚合中常见的恒速期和凝胶效应均不出现。然而,也有人认为聚合过程中凝胶效应仍然存在,只是表现出来的现象稍有不同^[52a]。普遍观察到的试验现象为,在反应最初的几分钟内聚合速率就达到一个最大值,随后,通常在转化率为 20%~30% 时,聚合速率开始下降。在第二阶段中,聚合速率下降的趋势在某一转化率处变缓,而这个转化率的值随反应温度的升高而增大^[53]。这一试验现象暗示,在聚合进行过程中,胶粒中的聚合物浓度越来越高,胶粒中反应混合物的粘度也随之增大,于是自由基减少的趋势变缓^[52a]。虽然,在 Feng 等人^[53]通过实时喇曼光谱研究以 AIBN 为引发剂的类似体系时,也观察到类似的现象,但作者给出的解释则有所不同。

试验中发现整个聚合过程中始终有胶粒成核,通常认为胶粒成核发生在微乳液的液滴或混合胶束中^[54,55]。一个考虑液滴中成核及增长自由基进入机理的数学模型被用来模拟苯乙烯 O/W 微乳液的聚合动力学^[55]。模型与除高转化率阶段以外的试验转化率/时间曲线相当吻合。

有人用二苯酮作为光敏剂对苯乙烯/SDS/戊醇/水微乳液体系的光引发聚合进行了研究^[54]。发现试验中很重要的一步是用等体积的甲苯稀释单体以防体系变浑浊。聚合所得的微胶乳的直径范围在 35~56nm,比聚合前的液滴直径(10~30nm)大得多。该现象被归因于凝聚和单体扩散。还发现聚合速率与光敏剂及光强的 0.2 次方成正比。在另一个动力学研究中^[56],采用二苯酮作为光敏剂,研究了 Aerosol OT/丙烯酰胺水溶液/癸烷体系的光引发聚合,试验中观察到高量子产率和双自由基终止以及高聚合速率。还发现引发是通过两种途径

的竞争进行的,一种是由湮灭二苯酮而产生的癸烷自由基,另一种为从二苯酮电子转移而产生的自由基。

微乳液聚合所得的均聚物和共聚物都具有很高的分子量,而且与引发剂浓度的关系不大^[51,52a]。此外,分子量分布也比常规乳液聚合产物窄得多。这些现象与认为胶粒中的大多数增长自由基通过向单体或助乳化剂链转移而终止的假说相符合^[51,54]。一个值得注意的现象是微乳液聚合所得的共聚物的微观结构与其他聚合方式的产物有巨大的差别。用¹³C-NMR测定的聚(丙烯酸胺-co-丙酸钠)微观结构表明^[57],两种单体的共聚参数均趋于 1,与文献报道的溶液聚合中的数据($\gamma_A \sim 0.3$, $\gamma_M \sim 0.95$)^[58]大相径庭。这被归因于微观聚合环境对丙烯酰胺与离子型单体自由基共聚的影响^[59,60]。

微乳液聚合产生的微胶乳的粒径分布在文献中颇多争议。在有些体系中,微胶乳是单分散的,而粒径比微乳液的液滴大^[51,52a]。在另外一些体系中,粒径分布存在双峰^[50,61]。出现双峰的原因尚不清楚,但据信与多阶段的动力学行为有关^[53]。

微乳液聚合的一个重要的也许又是最为突出的特点是,产生的微乳胶粒子中通常只有几个,甚至一个聚合物分子。每个胶粒中的聚合物分子数 N ,可以从胶粒体积和聚合物分子量来估算。在丙烯酰胺的反相微乳液聚合中,发现 N 与单体/乳化剂的重量比例直接有关,在使用 Aerosol OT 作为乳化剂时,可以达到每个胶粒含一个聚合物分子的极限情况^[47]。在仅含有单链或稀链的聚合物微球中,每条分子链都只能采取极为塌缩或紧密缠绕的构象,因而也必然决定了这种微球将具有非常特殊的性质。钱等人^[52b]发现稀链聚苯乙烯微球的 DSC 曲线在 T_g 以上有一个放热峰,并将其解释为来自玻璃态聚苯乙烯的向列型局域内聚缠结。吴等人采用孔度计^[52c]和激光散射^[52d]测得的稀链聚苯乙烯微球密度分别为 0.95 和

0.92 g/cm³,明显低于普通的无规立构聚苯乙烯,他们认为稀链微球中,虽然单个分子链采取了紧密缠绕的构象,但是由于每个微球中的分子链数目有限,因此总体的密度仍低于普通聚苯乙烯。最近,府等人^[52e]发现通过微乳液聚合获得的稀链聚苯乙烯微球的 DSC 曲线在 T_g 以上有两个放热峰,并采用偏光显微镜、核磁共振、红外光谱、光角 X-射线衍射等手段,通过与普通无规立构聚苯乙烯及等规立构聚苯乙烯的比较,证明稀链微球的特殊性质与聚合物的构型和立构规整度无关,而来源于由大分子链空间限制引起的局域准有序状态。

2.4 分散聚合

分散聚合可定义为:一种由溶于有机溶剂(或水)的单体通过聚合生成不溶于该溶剂的聚合物,而且形成胶态稳定的分散体系的聚合方式。体系的胶态稳定性来源于聚合物粒子表面吸附的存在于连续相中的两亲高分子稳定剂或分散剂,其作用的本质为立体稳定作用。因此,该聚合方式也可以认为是一种特殊的沉淀聚合,其产物的聚集受到阻碍,且粒子尺寸得到控制^[62]。

在 70 年代,分散聚合的起步是由于涂料工业界为了改变乙烯基涂料和丙烯酸酯类涂料的成膜依赖于稀溶液多次涂布的状况,而试图通过采用以有机溶剂为介质分散相比例较高的而且稳定的胶态分散体系,来取代传统涂料^[63,64]。这一技术已被应用于几乎所有能进行自由基聚合而获得不溶于有机溶剂的聚合物的单体,甚至还被用于某些离子型聚合体系。

分散聚合的典型配方为:40%~60%的溶剂或混合溶剂,30%~50%单体或混合单体,3%~10%的分散剂,单体量 1%的引发剂及诸如助分散剂和链转移剂等其他添加剂。聚合开始时,体系为均相的溶液。随着聚合的进行,不溶于连续相的聚合物生成并析出。析出的聚合物被一种嵌段或接枝的共聚物分散剂所稳定,以防发生无规的凝聚。分散剂通常含有一个溶于连续相的链段(称为溶解链段)和另一个不溶

的链段(称为锚系链段)。前一种链段伸展在连续相中,而后一种则吸附在分散相的表面或插入分散相的内部,即锚系于分散相(见图1)。接枝型的分散剂可以是聚合过程中由溶于连续相的分散剂组分与单体发生接枝共聚而生成的,也可以是预先制备好的。初级胶粒是通过均相成核机理形成的,在多数情况下,它们通过一定程度的凝聚而获得足够的胶态稳定性。分散相形成之后,单体即被吸入其中,此后,聚合主要在胶粒中进行

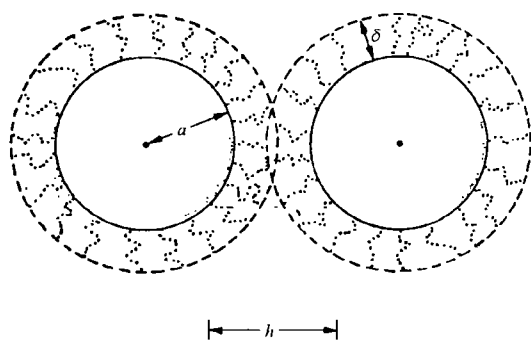


图1 相互靠近的立体稳定胶粒示意图

分散剂的结构和性能对分散聚合动力学行为的影响很大,而且还控制着产物的性能。因此,为了获得可靠的分散聚合工艺,必须首先了解立体分散剂的作用机理。

分散聚合的应用涉及汽车涂料、复印技术、印刷油墨、泡沫、聚合物增强剂、聚烯烃和单分散聚合物微球等的制备。

2.4.1 立体稳定作用的机理 立体稳定作用可以看作当两个胶粒相互靠近时,由于分散剂层的压缩或穿透导致的分散剂链段浓度局部升高而引起的。使体系中胶粒分开而产生胶态稳定性的排斥力可能来源于分散剂分子链构象受限而导致的熵减小,也可能来源于分散剂分子溶解过程放热而导致的焓增加。在前一种情况下,稳定作用被称为“熵稳定作用”,体系通常有一个最低临界絮凝温度(LCFT)^[65]。在后一种情况下,通常是在水基分散体系或强极性介质中,起主导作用的是分散剂分子与溶剂分子间的相互作用,体系一般具有一个最高临界絮凝

温度(UCFT)^[66,67]。立体稳定作用的理论处理采用了各种聚合物溶液理论,其中考虑了两个距离为 h 表面覆盖有厚度为 δ 的聚合物分散剂层的中性胶粒(见图1)之间的立体相互作用 V_S 。总的相互作用势能 V_T 可写作:

$$V_T = V_A + V_S \quad (1)$$

式中 V_A ——范德华作用势能。

对于由紧密结合的可溶性聚合物层稳定的聚合物胶乳,该聚合物层的厚度应该是,在达到最为接近的情况下,胶粒之间的范德华作用势能 V_A 会降低到足以使胶粒通过热运动而自动分开。图2给出了不同分散剂层厚度下势能与胶粒间距离的关系示意图。可以看出不存在长程作用力,胶粒只有在接近到分散剂层的外缘发生物理接触时才产生吸引力。对于吸引力强或分散剂层薄的胶粒,还可能存在一个次级极小值。因此,在一定的体系温度、浓度和胶粒尺寸及性质等条件下,胶态稳定性将取决于分散剂层的厚度和分散剂本身的溶液性质。

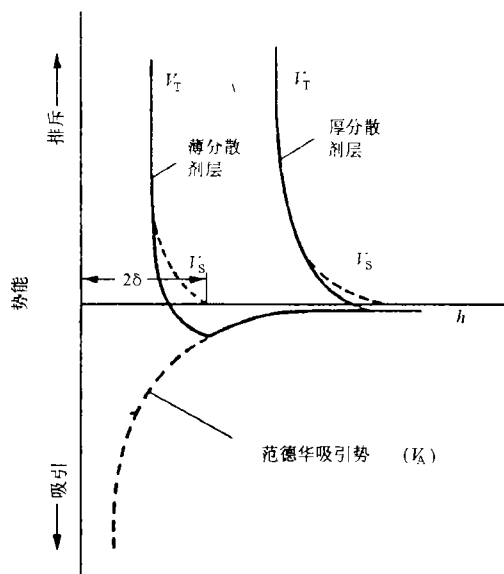


图2 不同分散剂层厚度的立体稳定胶粒势能随分隔距离的变化曲线

式(2)给出了立体稳定作用 V_S 的定量处理,其中分别对分散剂分子的弹性或体积限制(压缩)效应和混合或渗透效应进行了考虑。

$$V_S = 2\pi akTV_2\Gamma_2^2(\frac{1}{2} - \chi)S_{\text{max}} + 2\pi akTV_2\Gamma_2S_{\text{cl}} \tag{2}$$

式中 a ——胶粒半径；
 V_2 ——聚合物分子的体积；
 Γ_2 ——分散剂的吸附密度(单位表面积
 的分子链数目)；
 χ ——Flory 的聚合物-溶剂相互作用参
 数；
 S_{max} 和 S_{cl} ——分别为与垂直于分散剂层界面的
 方向上分散剂链节浓度分布 $\rho(Z)$ 有关的几何
 函数, $\rho(Z)$ 可以用小角中子散射(SANS)方法
 测定。

对于较高的表面覆盖率,分散剂层的流体
 厚度主要由较长的链决定,而较短的链段和环
 状链段的作用较小^[68]。这一方法对了解和预
 测立体稳定分散体系的行为较实用。但是,近
 来又提出了一种基于体积排除效应的处理方
 法,其中通过利用自洽场理论而摒弃了对弹性
 效应和混合效应进行单独处理的缺陷^[65,69,70],
 这是因为已经证明式(2)中的混合项远比弹性
 项重要,而且混合项可简单地从分散剂分子在
 分散介质中的 θ 温度估算^[65]。当体系的温
 度接近 θ 温度时, χ 则接近于 0.5,通常就会发
 生絮凝。所以,在分散聚合的实际应用中,应该
 选择一种分散剂,使分散介质大大优于其 θ 溶
 剂。

式(2)中的另一个决定因素为分散剂的表
 面覆盖率(Γ_2),实用中应该尽可能使分散剂分
 子在胶粒的表面达到或接近密堆积^[71]。而且,
 分散剂分子还必须牢牢固定在胶粒的表面,以
 防止因分散剂分子脱离胶粒而导致的胶粒凝
 聚。要满足上述要求,最为有效的方法就是采
 用前面提到的两亲嵌段或接枝的共聚物。

2.4.2 聚合物立体分散剂的设计与合成 上
 面的理论分析表明,在分散聚合进行的条件
 下分散介质必须优于分散剂溶解链段的 θ 溶
 剂。表 1 列出了已经成功应用的溶解链段与分
 散介质的配对。

虽然,分散剂溶解链段的分子量并没有一个
 极限值,但是出于实际应用的考虑,一般认为
 需要其分子量大于 1000~1500 的范围^[62]。曾
 有人证明甚至分子量为 300~400 的分子也具
 有立体稳定作用^[72],但问题在于如何将分子
 量如此低的基团接入分散剂。

表 1 加聚型分散聚合体系的典型实施例

分散剂聚合物	分散相聚合物	分散介质
天然橡胶	PMMA,PVAC(聚醋 酸乙烯)	烷烃
丁基橡胶 聚异丁烯	PMMA PMMA	
聚甲基丙烯酸十二酯	PVC,PMMA,聚缩醛	
聚丙烯酸乙基酯	PVAc	
聚(12-羟基硬脂酸)	PMMA,PAN,PVDC, PVAc,PVP	
聚二甲基甲硅烷	PMMA,PS,PAN, 聚 α -甲基苯乙烯	
聚对-丁基苯乙烯 聚苯乙烯	PS PAN(聚丙烯腈)	甲苯 氯仿
聚邻苯二甲酸乙二酯	聚丙烯酸	乙醇
乙烯基吡咯烷酮(PVP)	PS	甲氧基乙 醇/乙醇
羟丙基纤维素	PS	

有效的锚系链段的分子量应大于 500~
 1000,而且还必须考虑它在分散介质中难溶
 的程度和它与胶粒的结合能力。另一方面,如
 果锚系链段与胶粒中的聚合物结构不相似,则
 还须考虑它与胶粒中聚合物的不相容性,因
 此,有必要确定一个分子量上限。例如,当采
 用聚苯乙烯作为嵌段共聚物中的锚系链段来
 稳定聚苯乙烯胶粒时,SANS 的测试表明它在
 胶粒表面的分布是均匀的;而在用同一分散
 剂稳定聚甲基丙烯酸甲酯胶粒时,分散剂在
 胶粒的表面聚集成分立的微区^[73]。

非水体系分散剂分子中较大锚系链段会
 造成胶束型聚集体解离速率的下降^[74,75],因
 此,必须掌握分散剂中锚系链段与溶解链段
 长度的比例(ASB)。这一点也可通过改变分
 散介质的溶解度来解决,例如在聚合开始之
 前调整极性单体在体系中的浓度。

非水分散剂的典型结构为无规接枝、梳
 状接枝、ABA 型、AB 型嵌段共聚物。无规
 接枝共聚物可以通过自由基聚合过程中的夺
 氢反

应^[76]或在溶解链段中引入活性反应点而制得^[77]。值得注意的是,在前一种情况下,溶解链段的反应活性将通过接枝共聚物的得率对聚合过程产生强烈的影响。

梳状分散剂可以从廉价的原料很方便地制得,而且可任意选择溶解链段和锚系链段的比例。这样的分散剂可通过分子量为 1500 ~ 2000 的聚(12-羟基硬脂酸)(PHSA)的端羧基与甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应合成溶解链段,然后将该链段与(甲基)丙烯酸酯类单体(如 MMA)共聚使总的分子量达到 10,000 ~ 20,000,也可加入少量的甲基丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸,以接入可聚合的基团或其他功能基团^[78]。至今已有许多从 PHSA 制备梳状分散剂的实例^[71,79~81],并且被用于工业上的分散聚合及基础研究^[82,83]

嵌段共聚物在非水介质的分散聚合基础研究中广为应用。特别受到青睐的是有聚二甲基硅氧烷(PDMS,A 段)为溶解链段与聚苯乙烯(PS,B 段)为锚系链段构成的 AB 型或 ABA 型^[84~86]嵌段共聚物。其制备方法为通过正丁基锂或蔡二锂引发的苯乙烯阴离子聚合制得聚苯乙烯阴离子,然后与硅氧烷的环状三聚体,六甲基环三硅氧烷反应。如此制得的嵌段共聚物具有确定的嵌段长度和很窄的链长分布($M_w/M_n < 1.25$)。聚苯乙烯和乙-丙共聚物的 AB 型嵌段共聚物被用作 PMMA 和 PVAc 在烃类介质中的分散剂^[87]。

2.4.3 分散聚合的机理 如同任何一种胶态体系的非均相聚合一样,分散聚合可分为两个阶段:胶粒成核阶段和胶粒增长阶段。早期的分散聚合动力学研究^[88]表明成核过程初期遵从均相成核机理。当含有单体、分散剂、引发剂和分散介质的溶液被加热到聚合温度时,溶液中即开始聚合生成齐聚物自由基,它析出成核,并通过与分散剂结合而获得立体稳定性。这些初级胶粒也可能进一步通过凝聚或胶粒增长而获得胶态稳定性。一旦分散的聚合物相形成,单体就从溶液中迁徙至聚合物相,此后,几乎所

有的聚合反应均在单体溶胀的胶粒中进行。聚合在胶粒中进行时,动力学行为类似于本体聚合,也能观察到聚合加速现象,加速的幅度随单体种类的不同而各异^[88,90]。

分散聚合的动力学行为与乳液聚合在以下几个方面存在差异。聚合速率与胶粒尺寸及胶粒数目的依赖关系观察不到,因为分散聚合中胶粒增长的本质是微本体型的。此外,在聚合的初始阶段,单体存在于分散介质的溶液中而不存在一个单独的单体相,这一特点对成核阶段的动力学行为有巨大的影响^[89]。

Barrett 等人^[88]假定聚合主要在胶粒中进行,而给出了下列聚合总速率 R_p 的一般表达式。

$$R_p = \alpha C_d V^{1/2} k_p (R_i/k_t)^{1/2} \quad (3)$$

式中 α ——单体在聚合物相/连续相的分配系数;
 C_d ——单体在连续相中的浓度;
 V ——胶粒的体积分数;
 k_p ——增长速率常数;
 k_t ——终止速率常数;
 R_i ——引发速率。

聚合速率与胶粒的总体积成正比。在整个聚合过程中,终止速率并不恒定,而是随着胶粒内粘度的增大而下降。在高转化率条件下,当聚合速率变为扩散控制时,聚合速率有所下降。因此,聚合速率-反应时间曲线上也能观察到类似于本体聚合的聚合速率极大值。

当 α 值较低时,例如 MMA($\alpha = 1$)和 VAc($\alpha = 2$)在脂肪烃介质中进行分散聚合时,聚合初期转化速率的增加与时间成正比^[91]。对于强极性的单体,例如丙烯酸、(丙烯酰胺-丙烯酸)等, α 的有效值很大,因为在聚合初期大部分的单体都进入了胶粒,而这些单体的平衡 α 值并不比 MMA 高。于是,这类体系的聚合动力学行为类似于悬浮聚合;转化速率迅速达到一个最高值,然后处于因凝胶效应引起的加速效应和单体浓度下降的平衡中^[88]。

生成聚合物 T_g 较低的体系中,如 VAc 或 EA 体系,加速效应不如生成高 T_g 聚合物的体系(如 MMA 或 AN 体系)重要,因为后一类体

系中胶粒内部的粘度要高得多^[90]。

在 MMA、EA 和 VAc 体系中,胶粒的外观为光滑的球形,电子显微镜只能观察到精细的表面织态,而分散剂的消耗量对应胶粒表面单层覆盖的情况。相反,在氯乙烯和偏氯乙烯体系中,胶粒表面呈粒状织态而形状很不规整,分散剂的消耗量超过单层覆盖所需的量,而符合连续成核并伴有不完全稳定胶粒凝聚的机理,这是因为单体被胶粒吸附的倾向较小^[88]。

分散聚合中,胶粒的尺寸和数量受到分散介质对聚合物及分散剂的溶解性和分散剂的浓度及 ASB 的控制^[75,88,92]。实验中发现胶粒尺寸随分散剂浓度的下降而增大,这与成核机理的定量分析相吻合。另外,在以聚(N-乙基吡咯烷酮)为分散剂以不同链长的脂肪醇为分散介质的苯乙烯分散聚合中,发现胶粒尺寸还随着分散介质对分散剂溶解性的增加而增大。这被解释为由于分散剂溶解链段采取较为舒展的构象而减小了每个分散剂分子在胶粒表面的覆盖面积^[92]。

2.4.4 分散聚合技术 在普通的分散聚合中,反应物溶于分散介质而形成均相的溶液,聚合反应采用一步法。但是,为了获得高固含量的分散体系,也可将胶粒成核与增长分开进行。在种子阶段,体系中加入一部分单体和分散剂进行聚合,然后,将其余的单体和分散剂在 1~3h 内逐渐加入,以控制聚合速率。在制备高固含量分散体系时,逐步进料步骤相当重要,因为一步法聚合中,当单体含量超过约 35% 时,聚合放热难以控制,因此往往只能获得胶粒粗糙的胶乳。

在间歇式分散聚合中,胶粒成核结束之后胶粒数目基本保持恒定,除非改变反应条件,例如突然加入分散剂而导致二次成核。二次成核可能导致通常不受欢迎的粒径分布变宽,但是,这一技术可用来制备胶粒直径和体积分数达到最紧密堆积的高固含量分散体系^[93]。在工业上已经获得了固含量高达 85% 的双峰分布的分散体系^[94]。

分散聚合也被用于制备单分散聚合物微球。在分散聚合中,由于胶粒成核期较短,而且

成核结束后因单体向胶粒中的扩散而使溶液中的聚合减少,因此有利于单分散胶乳的生成。聚合可以采用一步法^[82],也可采用种子法^[95]。胶粒尺寸通过改变单体浓度、分散剂浓度和分散介质溶解性来调节^[92]。实验中发现,立体稳定的胶粒的稳定性对剪切力不太敏感,因此,反应中搅拌对胶粒尺寸影响很小^[96]。

2.4.5 非水聚合物分散体系的应用 非水介质聚合物分散体系具有一些特殊性质,例如,高固含量、低粘度、良好的剪切稳定性、较低的介质蒸发热,以及介质挥发性和分散剂类型可任意选择等,因此它在涂料和静电复印等工业中有广泛的应用。

分散聚合最重要,也许也是最早的工业应用是汽车油漆的生产,因为产物具有较高的固含量和良好的流变性能。在早期的专利中^[97],将多官能团组分与 PHSA-PMMA 梳状接枝共聚物分散剂的锚系链段反应,从而制得可交联的共聚物,并且随同分散胶粒进入交联反应阶段,于是生成了凝胶结构。当这样制得的分散体系被良溶剂溶胀时,涂料组合物就具备了假塑性或触变性,因而在喷涂中的自动化控制较为容易。在此之后,又开发了制备丙烯酸类聚合物交联微凝胶的方法,这种微凝胶可加入普通的聚合物容易而获得所需的流变性^[81,98~101]。这些方法中涉及的交联反应包括共聚物中带羟基的单体单元与异氰酸酯^[100]或氨基树脂^[98,102]的反应、环氧基与羧基的反应^[101]等。含有微凝胶的汽车涂料在世界各地均有广泛应用,而且特别是因为国际上对降低涂料中溶剂含量以保护环境的压力越来越大,而微凝胶的使用有利于高固含量低分子量涂料涂施中流变性能的控制,所以,这种技术正得到日益增加的重视。

另外,分散聚合产物还被用于静电复印的显色剂和墨粉^[103,104]、常温固化印刷油墨、以及光电导印刷油墨^[105,106]等。通过非水分散聚合获得的聚合物还被用于热塑性和热固性塑料的改性。由于分散聚合产物中,分散剂位于胶粒的表面,因此,分散聚合又是制备表面官能化微球的简单易行的方法(见 2.7 节)。