

反应性聚合物微凝胶的合成及应用^{*}

袁才登^{**} 王艳君 张彤 刘德华 曹同玉

(天津大学化工学院有机合成与高分子化工系, 天津, 300072)

提要 反应性聚合物微凝胶是一种具有反应活性、分子内交联的高分子,它具有优良的加工性能,涂膜的力学性能及耐久性也十分优异,主要应用于制备高档涂料或对涂料进行改性。本文着重介绍了反应性聚合物微凝胶的合成方法及其在涂料改性方面的应用。

关键词 反应性聚合物微凝胶, 分子内交联, 涂料

简介

早在 1934 年, Staudinger 等人^[1]以二乙烯基苯为单体进行溶液聚合, 制备得到了一种分子内交联的聚合物颗粒, 但那时人们并不知道这种聚合物颗粒的形成机理和其独特的分子结构; 1948 年, Schulze 和 Crouch^[2]注意到苯乙烯/丁二烯交联共聚物的可溶部分在凝胶化以后其粘度大幅度降低, Baker^[3]认为这也是由于形成了分子内交联聚合物颗粒的缘故, 他称这种聚合物颗粒为微凝胶。图 1 为线型大分子、支化大分子、聚合物微凝胶和交联聚合物网络的结构示意图^[4]。线型大分子的分子链在溶液中呈无规线团状态, 支链大分子的主链上有许多支链, 呈树枝状, 而宏观聚合物网络的分子链间充分交联, 整块聚合物为一个大大分子。聚合物微凝胶则另具独特的分子结构。

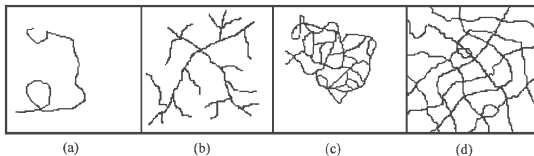


图 1 聚合物分子结构示意图

(a) 线型大分子; (b) 支化大分子; (c) 聚合物微凝胶;
(d) 宏观聚合物网络

聚合物微凝胶也常被称为 μ 凝胶, 其分子结构介于支链大分子和宏观网络聚合物之间, 一个微凝胶颗粒即为一个大分子, 这个大分子链被限定在一定区域内进行分子内交联而形成网状结构。在微凝胶颗粒之间, 或者说在各个微凝胶分子之间, 不存在化学键合。Funke^[5]把微凝胶定义为尺寸范围在(1~100) nm 的亚微米级交联聚合物颗粒, 后来人们合成并研究了具有相同性质的较大粒径的聚合物凝胶颗粒, 故人们又将其定义修正为凡具有胶体尺寸(1 nm~1 μ m) 且分子内交联的颗粒都叫聚合物微凝胶。

若在聚合物微凝胶颗粒的表面或内部带有可以进一步反应的基团, 即为反应性聚合物微凝胶。这种微凝胶可以通过多官能度单体进行聚合而制成。在聚合过程中, 由于空间障碍, 并非所有的官能团都能参与形成网状结构的反应, 部分未反应的基团, 如双键、羧基、羟基、氨(胺)基、环氧基及带卤素的基团等, 可以残留在微凝胶颗粒的内部或表面。这些残余基团在适当的条件下可以进一步和其它单体或聚合物进行交联反应, 从而形成

袁才登 1968 年 12 月 9 日生于湖北宜昌, 1987~1991 年就读于天津大学应化系高分子化工专业, 毕业后继续攻读高分子材料专业硕士学位, 1994 年 3 月留校工作, 1996 年 9 月开始攻读有机化工专业博士学位, 导师许锡恩、曹同玉。现为天津大学化工学院有机合成与高分子化工系讲师, 从事乳液聚合、分散聚合及反应性聚合物微凝胶的研究。

^{*} 天津市 21 世纪青年科学基金资助项目;

^{**} 通讯联系人。

具有非均相结构的网状聚合物。图2为由烯类单体和二烯类单体制得反应性微凝胶及其进一步交联的示意图^[4](图中 f 为官能度)。

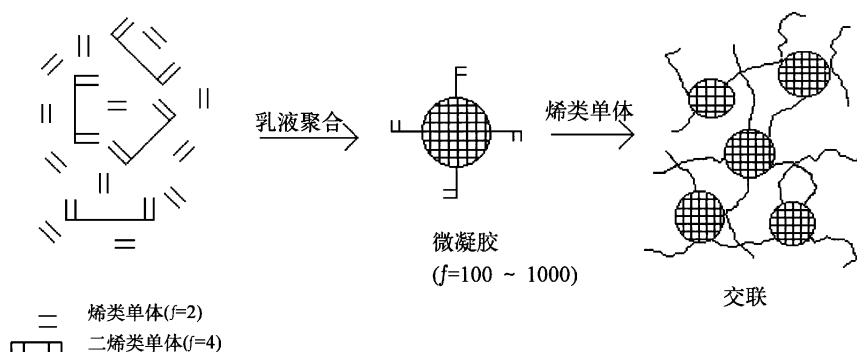


图2 反应性聚合物微凝胶的生成与交联

1 反应性聚合物微凝胶的合成

反应性聚合物微凝胶通常是在适当的体系中采用多官能度单体进行自由基聚合,或者采用多官能度单体和二官能度单体进行自由基共聚合而制得。较常用的多官能度单体有二乙烯基苯、乙二醇双甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、对苯二甲酸二烯丙基酯、异腈脲酸三丙烯酸酯等;常见的聚合方法有乳液聚合、溶液聚合、分散聚合及沉淀聚合,其中最常用的是乳液聚合与分散聚合。

1.1 乳液聚合^[6-13]

乳液聚合是目前最常用也是最有效的合成微凝胶的聚合方法。由于乳液聚合中各个乳胶粒相互隔离,这就有利于在每一个反应微区,即乳胶粒内进行聚合反应并形成交联结构,这种交联结构被局限在单个乳胶粒范围内部,最终一个乳胶粒即成为一个反应性聚合物微凝胶颗粒。

采用乳液聚合法制备反应性聚合物微凝胶最常用的引发剂为过氧类或偶氮类引发剂,如过硫酸钾、过硫酸铵、4,4'-偶氮(-4-氰基戊酸)、过硫酸盐/亚硫酸氢盐氧化还原体系以及2,2'-偶氮(-2-脒基丙烷)等,这些引发剂最终都会在乳胶粒的表面上引入阴离子或阳离子基团,从而可提高乳液的稳定性。这就为采用无皂或低皂乳液聚合法制备微凝胶提供了便利条件。

1.2 溶液聚合^[6,14]

反应性聚合物微凝胶也可以采用溶液聚合法制备,尤其是在交联单体用量较大时溶液聚合更有利。根据Ziegler稀释定律,溶液的浓度越稀,进行分子内交联的几率就越大。这是因为反应生成的聚合物颗粒吸附更多的单体,形成微凝胶颗粒,在微凝胶颗粒的表面或内部,富集了大量的反应性基团(如双键等)。当溶液浓度很低时,这些反应基团在微凝胶范围内的浓度远远高于分散介质中溶解的单体的浓度,因此,在稀溶液中进行分子内交联的几率大,而分子间交联的几率较小;当溶液稀至一定浓度时,就几乎不形成分子间交联的宏观聚合物网络,而只生成微凝胶颗粒。采用溶液聚合法制备反应性聚合物微凝胶的缺点是反应必须在极稀的溶液中进行,否则就可能生成聚合物宏观网络,这不利于制备高固含量的微凝胶分散液,因而在实际应用中尚不多见。

1.3 沉淀聚合^[15,16]

沉淀聚合也可以用来合成反应性聚合物微凝胶,但目前这种合成方法尚不成熟,只见于反应性

微凝胶生成机理的研究。Kawaguchi 等人^[15]曾进行了丙烯酰胺、 N,N' -甲撑二丙烯酰胺和甲基丙烯酸三元共聚,制备得到了单分散的水凝胶(hydrogel)微球。沉淀聚合方法和乳液聚合法有一些相似,即通过形成单体溶胀的聚合物微球并以这些微球作为反应中心,自由基链在彼此隔离的单个微球内部进行增长反应和交联反应,其反应速度要比均相聚合来得快,当微球长大到一定粒径后,就从分散介质中沉淀出来。

1.4 分散聚合^[7,17]

分散聚合是一种新型的聚合方法。分散聚合的基本反应组分应包括分散介质、分散剂、单体和引发剂。在反应的初期,反应体系为均一的溶液,当反应开始后,所生成的聚合物不溶于分散介质,逐渐从分散介质中沉析出来,并吸附分散剂形成稳定的分散体系,而且反应中心也逐渐从溶液相向粒子相转移。从这种反应机理来看,分散聚合的前期类似于溶液聚合,而反应的后期则类似于乳液聚合。

用分散聚合法可以制备反应性聚合物微凝胶的非水分散液(nonaqueous dispersion, 简称为 NAD),所用的分散介质主要为脂肪烃或脂肪烃的混合物,尤其是当反应温度和分散介质的沸点相近时更好,这样在聚合过程中可以通过介质的回流冷凝而带走反应热^[18]。

分散剂(或稳定剂)在用分散聚合法制备微凝胶的工艺中起着至关重要的作用。从作用原理上讲,分散剂分子应该是两亲性的,即分子链的一端或多个链段亲微凝胶颗粒,而另一端或一些链段则亲分散介质。其稳定机理主要是通过吸附在微凝胶颗粒表面上的分散剂的空间位阻效应。分散剂一般是低分子量的聚合物,它在反应体系中的状态与乳液聚合体系中的乳化剂极其相似,如图 3 所示^[19],分散剂在聚合物颗粒表面、介质相和分散剂胶束间的分配存在着一个动态平衡。

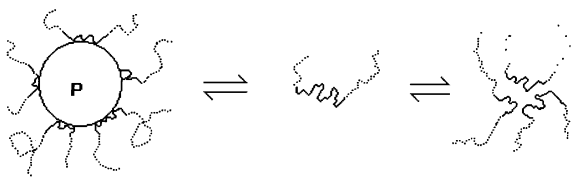


图 3 分散聚合体系中分散剂的动态平衡

----- 为可溶解链段; — 为不可溶解链段;

P 为正在增长的聚合物颗粒(微凝胶)

如果分散剂具有某些特殊的分子结构,例如图 4 所示^[17],以分子量为 1700 的端乙烯基(-12-羟基硬脂酸)和甲基丙烯酸甲酯共聚得到的“梳形”接枝共聚物稳定剂是一种十分有效的空间位阻型稳定剂,这种稳定剂的聚甲基丙烯酸甲酯主链为极性基团,被吸附在微凝胶颗粒的表面上,而亲油性的硬脂酸烷基支链则象梳子的齿一样伸向介质中,使微凝胶颗粒稳定地分散在介质中。

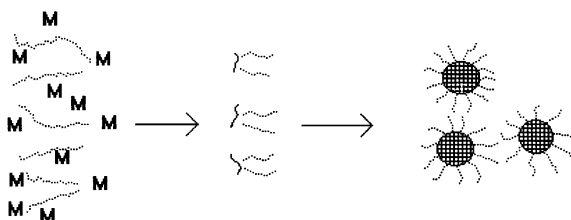


图 4 梳形稳定剂的空间位阻作用

M — 甲基丙烯酸甲酯单体; — 聚甲基丙烯酸甲酯链;

····· 一端乙烯基(-12-羟基硬脂酸)

分散剂可以通过不同方式附着在微凝胶颗粒表面上,图 3 所示的通过分散剂亲聚合物链段而将分散剂分子吸附在微凝胶颗粒表面上的方式是一种物理吸附的方式;当然,如果分散剂能参与聚合反应,通过化学键^[20,21](包括酸碱中和的离子键、氢键等)接枝在微凝胶颗粒的表面,则这种分散剂的稳定作用将会更好。

在此应该补充说明一点,将乳液聚合法制得的微凝胶经离心分离、冷冻或喷雾干燥,然后重新分散到有机介质中,一样也可以形成微凝胶的非水分散液 NAD^[22]。

2 反应性聚合物微凝胶的性能

反应性聚合物微凝胶具有很多优异的性能,集中表现在其优异加工性能和良好的膜性能两个方面。

与溶剂型聚合物产品相比,微凝胶分散液优异的加工性能表现在以下 3 个方面。

(1) 由于每一个微凝胶颗粒就是一个聚合物分子,尽管其中存在着交联,但这种交联被局限在分子内,因而,这种交联分子与一般的线性大分子在溶液中的形态有相似之处,但也不尽相同:它同一般线性大分子一样能形成真溶液,但由于分子内交联的存在,致使其分子(微凝胶颗粒)内结构致密,微凝胶颗粒之间以及微凝胶颗粒与分散介质之间的相互作用很小,所以即使在高固含量下(40~60%),微凝胶分散液的粘度也比低固含量的线性聚合物溶液的粘度低,而且其粘度随分子量的变化也较小。表 1 列出的是微凝胶分散液和线性聚合物的 $[\eta]$ 和 α 值^[8],由表可以看出,在分子量 M_v 与特性粘数 $[\eta]$ 的关系 $[\eta]=K M_v^\alpha$ 中,微凝胶分散液的 $[\eta]$ 和指数 α 值显著低于结构相类的线性聚合物相应的值。

表 1 微凝胶分散液与相同分子量线性聚合物溶液 $[\eta]$ 和 α 值的比较
($\overline{M}_v=10^6, T=20^{\circ}\text{C}$)

单 体	聚合方法	聚合物种类	溶 剂	$\eta/\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	α
1,4-DVB	乳液聚合	微凝胶	甲苯	9.7	0.23
<i>t</i> -DVB	乳液聚合	微凝胶	二乙基酮	3.5	0
1,4-DVB/St(60/40)	溶液聚合	微凝胶	甲苯	9.5	0.22
UP/St(60/40)	乳液聚合	微凝胶	二氧六环	3.1	0.13
St	阴离子聚合	线形聚合物	甲苯	234	0.7
St	乳液聚合	线形聚合物	甲苯	222	0.7
1,4-DVB	阴离子聚合	线形聚合物	甲苯	150	—

St—苯乙烯;DVB—二乙烯基苯;UP—不饱和聚酯。

(2) 微凝胶分散液呈现很大的假塑性。微凝胶分散液在静置或低剪切速率下粘度很高,而随着剪切速率的增大,粘度大幅度下降(如图 5 所示^[17])。微凝胶分散液的这种特性十分有利于将其作为涂料使用,因为在静止状态下粘度较大,可使体系在存放过程中不分层,施工时涂在垂直面上不流挂;而在高剪切速度下粘度降低,则便于施工,有利于涂刷均匀,尤其有利于喷涂。

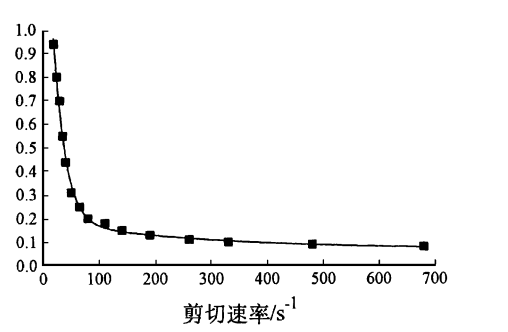


图 5 微凝胶分散液的流变曲线

(3) 和溶剂型产品相比,微凝胶分散液干燥速度快,其原因有三:由于微凝胶分散液在静置时粘度低,溶剂分子易扩散,故溶剂蒸发速率快;微凝胶因其分子内交联而堆砌密实,线形大分子溶液中无规线团当量密度低于 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$,而微凝胶分散液中颗粒当量密度可达 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$,因此微凝胶分散液中聚合物的溶剂化作用较小,溶剂迁移、蒸发阻力小;微凝胶分散液的固含量可高达40%~60%,这样一来,单位厚度、单位面积微凝胶涂层中溶剂量少,所以微凝胶型涂料干燥速度快,可缩短施工时间,显著提高工效。

反应性聚合物微凝胶作为涂料的添加剂或改性剂使用,有利于提高涂膜的性能。如前所述,反应性聚合物微凝胶由于其分子内交联而具有致密的内部结构,而且,在其表面或内部又带有许多反应性基团,这些基团可以和其它基团进一步反应,生成具有非均相结构的网状聚合物,如图 2 所示,我们可将这种非均相结构称为“石垣结构”。从外观上看,具有这种“石垣结构”的涂膜致密、连续而且透明,但在显微镜下可以发现,这种涂膜却是由聚合物微凝胶颗粒镶嵌在涂膜内形成的,这就象混凝土中掺有小石子一样,赋予涂膜以优异的抗张强度、抗冲击强度、耐水性、耐热性、耐候性及耐光性等性能。

3 反应性聚合物微凝胶的应用

由于反应性聚合物微凝胶具有优异的加工性能和涂膜性能,因此可以广泛地应用于许多领域。

反应性聚合物微凝胶主要用于涂料工业中,以改善涂料的流变性和涂膜的力学性能。将反应性聚合物微凝胶添加到涂料中,可赋予涂料以假塑性和触变性,这样就有利于涂料的长期稳定存放和施工;将其应用于汽车涂料中,所配制鳞片状涂料,具有闪亮的金属光泽,而且从不同的角度对光的反射效果不同,而显现出不同的漂亮色泽。

例如,有人将反应性聚合物微凝胶用于对醇酸树脂的改性,以提高漆膜的力学性能。常规醇酸漆膜在空气中长期使用会因交联度逐渐增大而变脆,抗冲击性能变差,甚至发生开裂或剥离。若向醇酸漆中添加一定量的反应性聚合物微凝胶,则可以显著地降低涂膜的氧化脆化作用,改善其耐久性,如图 6 所示^[17]。另外,将不饱和聚酯和丙烯酸丁酯共聚,可以制成带有羧基且具有柔韧性的反应性微凝胶,它可以用作环氧树脂的增韧固化剂,加入这种微凝胶后,可显著地提高环氧树脂的抗剪切强度、抗撕裂强度及剥离强度等性能。有人^[23]在含有聚酯的水性介质中于无皂情况下制成了用于汽车涂料的微凝胶,可以显著增强涂料的金属光泽效果。采用水性丙烯酸系微凝胶分散体对环氧树脂进行改性,可以制得用于食品罐装的低 VOC 涂料,其粒径小于 1 μm ,尤其适用作啤酒罐的内表面涂料^[24]。

除作为涂料或其添加剂使用外,(反应性)聚合物微凝胶还可应用在喷墨打印及印刷油墨中,以改善印刷品图案的干燥速度和耐水性^[25];如果用聚合物微凝胶乳液浸渍纤维水泥板,则可以提高水泥板的抗冻性^[26];即使是很少量的粒径小于 100nm 的反应性聚合物微凝胶也可以大幅度的提高橡胶的加工性能;另外,反应性聚合物微凝胶在染料或颜料行业、生物化学、医学等众多领域都有较为广阔的应用前景。

4 参考文献

- 1 Staudinger H, Husemann E. Ber, 1935, 68, 1618
- 2 Schulze W A, Crouch W. Ind Eng Chem, 1948, 40, 151~154
- 3 Baker W O. Ind Eng Chem, 1949, 41, 511~520
- 4 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, 1997, 452~461

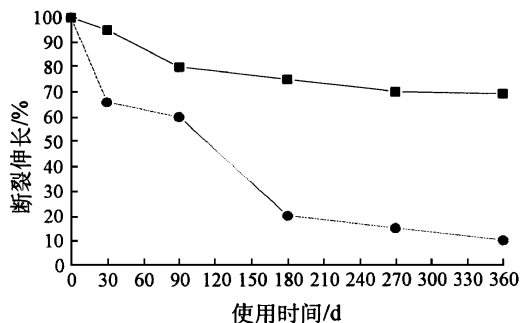


图 6 反应性聚合物微凝胶对醇酸漆耐久性的影响
■—添加微凝胶的醇酸漆; ●—常规醇酸漆

5 Funke W E· J Coat Tech, 1988,60(767) :69~76

6 Murray M J, Snowden M J· Adv in Colloid Interface Sci, 1995,54:73~91

7 Bromley B W A· J Coat Tech, 1989,61(768) :39~43

8 Funke W E· British Polym J, 1989,21(2) :107~115

9 Theodore A N, Chattha M S· US Patent 4, 528,317.1985

10 Bromley C W A, Graystone J A· EP 171,235.1984

11 徐德恒,管云林译·功能性乳液·胶乳·上海:上海科学技术出版社,1989,87

12 Okay O,Funke W E· Macromol Chem, 1990,191(7) :1565

13 Funke W E, Walter K· Polym J, 1985,17(1) :179~187

14 Autonietti M· Angew Chem, 1988,100(12) :1813~1817

15 Kawaguchi H, Fugimoto K, Saito M et al· Polym Int, 1993,30(2) :225~231

16 Hearn J, Wilkinson M C, Goodall A R· Adv in Colloid Interface Sci, 1981,14(2, 3) :173~236

17 Downing S B· High Value Polymers, London:Royal Society of Chemistry, London, 1989,326

18 Backhouse A J, Palluel A L· US Patent 4,340, 511.1982

19 Barrett K E J· Dispersion Polymerization in Organic Media· London:John Wiley & Sons, 1975,75

20 Waite F A, Waters J A· ICI Paints Division, unpublished results, 1966

21 BALM Paints· British Patent 1,269,964. 1972

22 Andrew A J, Baackhouse A J· US Patent 4,180,489.1979

23 Hille Hans-Dieter, Neis Stephan, Muller Horst· DE 19,504,015.1996

24 Crawn Gary P, Kaminski Victor V· US 5,554,671.1996

25 Onishi H· Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 03 56,573.1991

26 Ishijima· Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 02 275,784.1990

Syntheses and Applications of Reactive Polymer Microgels

Yuan Caideng, Wang Yanjun, Zhang Tongxuan, Liu Dehua, Cao Tongyu
(*Department of Organic Synthesis and Polymer Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Summary Reactive polymer microgels are a kind of further reactivable polymers that are intramolecularly crosslinked. Because of their excellent processable properties and outstanding durability and mechanical properties of the coating film, they are extensively used to prepare high value paints or used in coating-modification. In the present paper, the syntheses and coating-modification applications of reactive polymer microgels are reviewed.

Key words Reactive polymer microgels, Intramolecular cross-linking, Paints, Coatings