

嵌段共聚物在乳液聚合和分散聚合中的应用

程时远 徐祖顺 袁建军

(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉, 430062)

提要 综述了嵌段共聚物在乳液聚合和分散聚合中作为稳定剂应用的进展, 主要讨论了共聚物化学组成、比例、分子量、浓度以及胶束形成等因素对聚合体系的影响。

关键词 嵌段共聚物, 稳定剂, 乳液聚合, 分散聚合

稳定剂是乳液聚合和分散聚合体系中的重要组份和影响因素之一, 也一直促使人们通过对它的研究了解机理, 拓宽应用。传统的稳定剂由于其分子设计和可控性都比较差, 而且离子型稳定剂体系对电解质很敏感、以及介质的限制都大大地制约了理论和应用的深入研究。在胶体分散体系中, 嵌段共聚物通过锚结基(anchoring moiety)和稳定基(stabilizing moiety)以空间稳定机理^[1,2]有效地实现了体系的稳定, 它们在胶粒表面的形态^[3]被认为如图1所示。采用这类物质作为稳定剂,

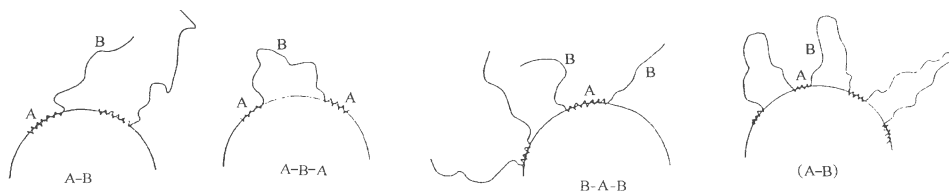


图1 嵌段共聚物在粒子表面的可能构象

A—锚结基; B—稳定基

通过对其分子的设计与控制, 可望在理论研究和工业生产上出现全新的局面。本文就嵌段共聚物的化学组成、分子量、两亲比例以及胶束等对聚合体系影响的研究做一综述。

1 嵌段共聚物作为乳液聚合的乳化剂

乳液聚合乳化剂主要有离子型(阴离子型、阳离子型)、非离子型、两性、高分子及聚合型几大类^[4], 应用较多的是离子型乳化剂。然而, 采用嵌段共聚物这类合成高分子型的乳化剂, 出现了一些可喜的结果和潜在的发展势头。

1.1 化学组成

有效的锚结与稳定首先要依靠锚结基与稳定基分别对聚合物分散相和分散介质的相容性, 相容性越好, 就越提供有效稳定。Piirma 用结构清晰、单分散系列的 PS_t(聚苯乙烯)-*b*-POE(聚氧乙烯)共聚物做苯乙烯乳液聚合的乳化剂^[5], 在一定分子量及两亲比例范围内制得了粒径在 80 nm 附近的稳定体系。用 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)-*b*-POE 系列共聚物分别进行 MMA(甲基丙烯酸甲酯)、St(苯乙烯)、VAc(醋酸乙烯酯)的乳液聚合表明^[6]: 对 MMA 聚合的稳定效果最好, St 次之, VAc 在同样条件下不生成胶体; 而把稳定剂换为 PIB(聚异丁烯)-*b*-POE-*b*-PIB^[7], 对 3 者都得到了几乎相同的稳定效果。原因是极性的 PMMA 对非极性的 PS_t 的相容性不如 PMMA, 但可以形成有效的锚结。VAc 可能有别的原因发生, 而 PIB 对 3 者的相容性都较好。总之, 锚结基与同类聚合

物可以形成好的锚结,与异类聚合物在一定条件下也可以形成有效锚结;POE 由于强烈的水化作用溶胀或溶解在水介质中形成有效的空间障碍。

1.2 分子量及两亲比例

嵌段共聚物分子量太大或太小都会使稳定效果减弱甚至失去。太小,要么锚结无效,要么稳定无效,或者两者均无效;太大则两嵌段的溶解性变差以及所形成的胶束与单分子乳化剂之间的不可逆平衡都会导致稳定作用的丧失。由于体系的差异,见诸文献报道的一般都在(1000~10000) $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间选择。不同类体系对两亲比例的要求也不完全一致。在 PSt-*b*-POE 稳定苯乙烯乳液聚合中^[5],有效锚结并不需要超过 10 个苯乙烯单元,POE 含量 75%~90% 之间均可获得有效稳定。对 PMMA-*b*-POE 稳定 MMA 和 St 乳液聚合研究^[6]表明 PMMA = 800 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 就可以提供有效的稳定所需要的锚结,而 POE = 750 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时不能提供有效的空间排斥,POE 含量为 71% 时能稳定最多数目的粒子。图 2 是 POE 分子量为 2000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, POE 的质量百分数与聚合速度与乳胶粒数目之间的关系。

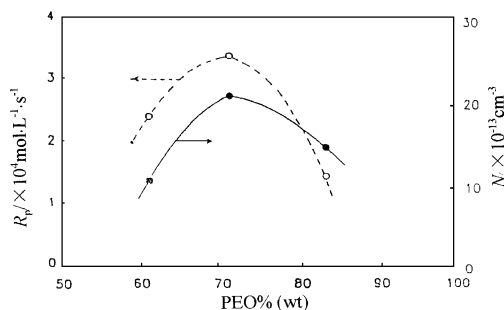


图 2 在 MMA 乳液聚合中, POE 的质量百分数与聚合速度 R_p 、乳胶粒数 N 的关系

同时, PIB-*b*-POE-*b*-PIB 稳定 MMA、St、VAc 乳液聚合体系的研究也表明^[7], POE 含量为 70% 时能稳定最多数目的粒子。

1.3 浓度

在 PSt-*b*-POE 稳定 St 乳液聚合体系中, 实验条件下, 胶粒数随浓度增加而线性增加^[5], 然而聚合速率却没有表现出相应的变化。当浓度从 1.5% 增加到 4.5% 时, 聚合速率从 1.9×10^{-4} ($\text{mol/L} \cdot \text{s}$) 增加到 4.1×10^{-4} ($\text{mol/L} \cdot \text{s}$), 增加的幅度小于浓度增加, 可能的解释为: 增加的粒子数目导致了每个粒子中自由基数目的减少, 从而使其低于理想值。

2 嵌段共聚物做分散聚合稳定剂

已有专著和综述对分散聚合方法及应用进行了描述和总结^[8,9]。其制备单分散微球的独特优点越来越受人们青睐。HPC(羟丙基纤维)^[10,11]、PVP(聚乙烯吡咯酮)^[12]、PAA(聚丙烯酸)^[14]、PEG(聚乙二醇)^[15]及糊精^[16], 这些都是从商业上可以直接获得的、宽分散的空间稳定剂。对 HPC、PVP 等做分散聚合稳定剂的系统研究, 已使人们初步得到了介质对粒径大小、分布及动力学影响的一些规律, 并提出了预测粒径的简单机理模型^[13]。Lok 和 Ober^[11,3]还提出了如图 3 所示的成核与增长过程, 认为如 HPC、PVP、PAA 等这些具有活泼氢的稳定剂是通过接枝的机理来进行稳定的。然而分散聚合的理论却只能说是刚刚起步。采用结构清晰、单分散的嵌段共聚物代替 HPC、PVP、PAA 等结构较为单一的多分散稳定剂, 无疑给人们提供了一个认识和利用分散聚合的非常好的契机。

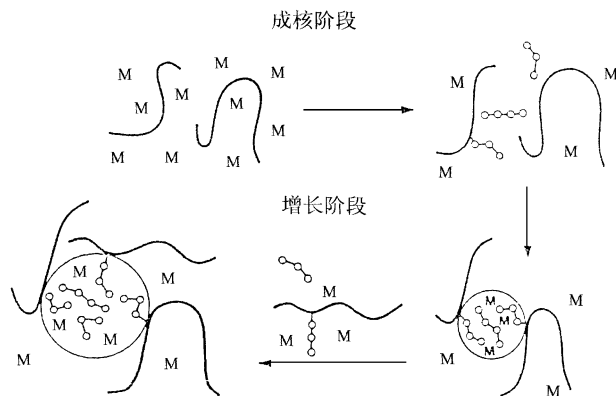


图 3 分散聚合接枝稳定的成核、增长过程

2.1 化学组成

通过表 1 所列各体系的研究中,在适当分子量及两亲比例的条件下,都获得了稳定的分散体系。

表 1 嵌段共聚物做分散聚合稳定剂各类体系比较

嵌段共聚物稳定剂	分子量分布	聚合单体	介质	粒径/ μm	参考文献
PDMS ^(a) - <i>b</i> -PSt- <i>b</i> -PDMS	~	MMA	正己烷	~	17
PSt- <i>b</i> -PDMS	<1.25	MMA	直链烷烃	0.1~0.5	18
PSt- <i>b</i> -PE/PP ^(b)	1.1	MMA(VAc)	直链烷烃	0.1~0.3	21
PSt- <i>b</i> -PE/PP	~1.1	MMA	直链烷烃	0.2	24,25
PSt- <i>b</i> -PTMS ^(c)	1.08~1.20	St ^g	环己烷	0.5~0.38	26
PSt- <i>b</i> -PB ^(d)	1.05~1.5	St ^g	正己烷	1.4~6.6	27
PSt- <i>b</i> -PVA ^(e) (部分水解)	多分散	St	乙醇	~	28
PVA(30%水解)	多分散	St	甲醇	0.5~3.0	29
PSt- <i>b</i> -POE	接近单分散	St	甲醇	2	30
PDMAEMA- <i>b</i> -PAMA ^(f)	1.08~1.14	St	醇	2.8	31

(a) PDMS 聚二甲基硅氧烷;(b) PE/PP 聚乙烯/聚丙烯;(c) PTMS 聚三甲基硅氧烷;(d) PB 聚丁二烯;(e) PVA 聚乙烯醇;(f) Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-*b*-Poly(alkyl methacrylate) 聚甲基丙烯酸(2-二甲氨基)乙酯-*b*-聚甲基丙烯酸烷基酯;(g) 用丁基锂引发苯乙烯的活性聚合。

Dawkins 和其合作者还进行了分散体系的絮凝研究。PSt-*b*-PDMS^[20]稳定 MMA 分散聚合体系研究表明,最低临界絮凝温度(LCFT)接近于 θ 温度,而独立于 PDMS 稳定基的长度[$M=(3200\sim48000)\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]。而 PSt-*b*-PP/PE 稳定 MMA 分散聚合体系中^[22],分散体系在 θ 条件下保持稳定,而当介质略劣于 PE/PP 链的 θ 条件时絮凝发生。更为有意义的是,Dawkins 在研究稳定剂在胶粒表面层厚度时,对稳定基链的构象进行了研究^[19,23]。当 PDMS 分子量小于 $10000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,采用伸展链构象,而当分子量更高时,构象将介于无规线团与伸展链之间。稳定基在聚合物粒子与界面之间的紧密组装可能对伸展链构象做出贡献。而对于锚结基来讲,由于 PMMA 和 PSt 的相不相容性,在锚结过程中两相趋于最小接触面。故他提出,在粒子增长过程中,PSt 以紧密线球的形式被包埋在 PMMA 粒子的基质中,或者 PSt 以一系列的形式吸附在 PMMA 球的表面,个别列被包埋在粒子界面下。如果锚结基与聚合物微球的化学组成相同,则其构象趋于在粒子表面下无规

分布。

2.2 分子量及两亲比例

分散聚合所采用的嵌段共聚物稳定剂的分子量相对较大,在非极性溶剂中,一般从几万到十几万,极性溶剂中一般在几万左右。在这样一个分子量较宽的范围内,选择合适的条件可以一步合成单分散微米级微球。Winzor^[30]发现增加两嵌段的长度会导致粒径减小,粒子分散度增加,他们采用的大分子量三嵌段稳定剂形成了多粒子的絮凝集。曾有人建议^[34]有效稳定锚结基与稳定基摩尔比需在 0.33~3 中间,这个两亲范围大体上是符合实验结果的,如锚结基的质量百分含量在 80%~33%^[18]、38.5%^[21]、42%^[24]、50%~75%^[26]、30%~44.5%^[27]、21%~30%^[30]、70%~85%^[31]的条件下都获得了较好的效果。然而也有人拓宽了这个范围,如 Baines^[31]认为 15%的锚结便有效;Ober^[35]认为 10%锚结也可获得有效稳定。文献报道^[18]在给定 PDMS 链情况下,一个稳定剂分子在球粒表面所占的面积 A 独立于锚结基的分子量,而且对 St-MMA 的分散聚合都有相同的 A 值。这意味着 PSt 没有明显伸向介质中,PDMS 可能终止在粒子表面。

2.3 浓度

一般来讲,随着稳定剂浓度的增加,粒径减小,单位体积粒子数目增加。Dawkins^[18]在 PSt-*b*-PDMS 稳定 MMA 的分散聚合体系中,报道了如下经验关系式:

$$D = C^{-0.77}$$

式中 D ——粒径; C ——浓度。

这个关系式类似于 Brrett^[8]曾在研究接枝共聚物稳定 MMA 分散聚合中提出的:

$$D = C^{-0.5 \sim -0.6}$$

Stejska^[25]发现,在他研究的分散体系中,稳定剂的浓度对形成 PMMA 大分子的数目没有影响,稳定过程和聚合动力学在很大程度上相互独立。

2.4 胶束

嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束行为已得到或正得到了广泛而深入的研究^[36]。然而做为稳定剂在分散聚合介质中胶束的形成以及与粒径的关系的报道相对较少。1990 年,Stejska^[25]采用 PSt-*b*-PP/PE($M_n = 1.1 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.1$, 苯乙烯含量为 42%) 稳定 MMA 分散聚合,在浓度小于 $4 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时,静态光散射得到摩尔质量为 $M_w = 6.57 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的球形胶束,动态光散射得到 $R_h = 71 \text{ nm}$ 。并据此提出聚合过程可能发生在溶胀的胶束中,锚结基 PSt 包埋、至少是部分包埋在胶粒内,导致亚微米级胶粒的生成。这个稳定剂构象机理类似于 Dawkins^[19]提出的。同时,Stejska 在体系中加入大量环己烷(对两亲段都是良溶剂),空间稳定仍然存在,这进一步证实了他的看法。1994 年,Winzor^[30]采用的几组嵌段稳定剂在甲醇介质中均形成胶束。当共聚物的分子量较低时($10000 \sim 20000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)得到单分散微米级胶粒,而当分子量大于 $40000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时得到多分散微米级胶粒,甚至观察到了双峰分布,并认为这是大分子量稳定剂在介质中形成胶束的复杂性所致。而 Baines^[3]后来认为这是源于胶束与单分子之间的平衡关系:低分子量共聚物胶束与其单分子有一个快速有效的交换平衡,使得沉析下来的聚合物可以通过单分子稳定剂吸附获得稳定;而高的稳定剂分子量却使这个平衡变慢甚至完全不可逆,聚合发生在胶束中,导致了亚微米级微粒的生成。Baines 所采用的稳定剂在醇中不形成胶束^[32,33],以分子状态溶解,沉析的聚合物粒子被单分子状态的嵌段稳定剂吸附稳定,并认为这才是真正的分散聚合。

3 嵌段共聚物乳液聚合乳化剂和分散聚合稳定剂之比较

在乳液聚合和分散聚合中,两亲嵌段共聚物其共同的作用是使生成的聚合物胶粒稳定地分散

在介质中。但由于两种聚合技术各自不同的特点,使其所采用的两亲嵌段共聚物及其作用也有所不同。在乳液聚合中,两亲嵌段共聚物就是我们通常说的乳化剂,它不仅具有稳定胶粒的作用,而且对聚合单体起乳化、增溶等作用。采用结构清晰的嵌段共聚物,更着眼于研究其成核、稳定机理,故也叫它稳定剂。在分散聚合中,由于体系起始均相,故嵌段共聚物不再有乳化、增溶作用,主要起稳定胶粒作用,尽管在一些分散聚合体系中,起始体系有稳定剂胶束,但这是否是严格意义上的分散聚合,人们仍持不同意见^[31]。乳液聚合和分散聚合介质的差异,导致了它们对嵌段共聚物的不同要求。乳液聚合以水为介质,故选择亲水性好的 POE 为稳定基,而且乳化剂分子量不能过大,POE 含量不能过小,否则溶解性不好,容易导致聚合失败。而分散聚合以有机溶剂或有机溶剂如醇和水混合体系为介质,故有众多的高分子链可选作稳定基,稳定剂分子量也比较大,两亲比例也比较宽。再者,在乳液聚合中,由于单体需要乳化剂乳化、增溶,故其一般在 CMC(临界胶束浓度)以上使用;而严格意义上的分散聚合,由于要求起始体系均相,故一般在 CMC 以下使用,况且 CMC 以上的分散聚合会导致粒径变小和双峰分布,这有悖于分散聚合制备单分散大粒径微球的独特优点。

4 结束语

以上仅从稳定剂的角度进行了总结、综述。然而,介质、单体、引发剂、浓度、温度、加料方式等诸多因素都会复杂地影响聚合过程和分散稳定性,故研究体系的选择与控制往往要考虑多方面的因素。可喜的是,多方面的新进展,如活性聚合^[37~40],大单体及大分子引发剂的开发^[41~45],新的两亲物质的聚合方法^[46],高分子表面活性剂的分子设计^[47]等都可望使人们在较方便的条件下合成大量化学组成各异、结构清晰、接近单分散的嵌段共聚物,这将大大地促进其作为稳定剂的研究与应用进程。

5 参考文献

- 1 Vincent B. *Adv Coll Interface Sci*, 1974, 4:193
- 2 余钢,张开. *高分子通报*, 1990, 4:222
- 3 Irja Piirma. *Polymeric Surfactants*, Basel, Hong kong, New York, 1992, 127
- 4 曹同玉,刘庆普,胡金生. *聚合物乳液合成原理及性能*, 北京:化学工业出版社, 1997, 第三章
- 5 Jialanella G L, Firer E M, Piirm I. *J Pdym Sci- Pant A Polym Chem*, 1992, 30:1925
- 6 Wu W L. Ph.D Dissertation, the University of Akron, 1991
- 7 Sar B. Ph.D Dissertation, the University of Akron, 1992
- 8 Barrett K E J. (Editor) *Dispersion Polymerization in Organic Media*, London, Wiley, 1975
- 9 曹同玉,戴兵,戴俊燕. *高分子通报*, 1995, 3:174
- 10 Paine A J. *J Polym Sci part A Polym Chem*, 1990, 28:2485
- 11 Lok K P, Ober C K. *Can J Chem*, 1985, 63:209
- 12 Paine A J, Luymes W, McNulty J. *Macromolecules*, 1990, 23(12):3104
- 13 Paine A J. *Macromolecules*, 1990, 23(12):3109
- 14 Tseng C M, Lu Y Y, El-asser M S, et al. *J Polym Sci Part A Polym Chem Ed*, 1990, 28:2569
- 15 史俊杰,孙宗华. *功能高分子学报*, 1990 3(2):105
- 16 Douglas S J, Illum T, Davis S S. *J Coll Interface Sci*, 1985, 103:154
- 17 Everett D H, Stageman J F. *Coll Polym Sci*, 1977, 255:293
- 18 Dawkins J V, Taylor G. *Polymer*, 1979, 20, 599
- 19 Dawkins J V, Taylor G. *J C S Faraday 1*, 1980, 76, 1263

- 20 Dawkins J V, Taylor G. Coll. & Polym Sci, 1980, 258; 79
- 21 Dawkins J V, Maghami G G, Shakir S A, et al. Coll. & Polym Sci, 1986, 264; 616
- 22 Dawkins J V, Shakir S A. Coll. & Polym Sci, 1987, 265; 329
- 23 Higgins J S, Tomlins P E, Dawkins J V, et al. Polym Commun, 1988, 29; 122
- 24 Stejskal J, Kratochvil P, Koubik P, et al. Polymer, 1990, 31; 1816
- 25 Stejskal J, Kratochvil P, Konak C. Polymer, 1991, 32; 2435
- 26 Schneider M, Mulhaupt R. Polym Bull, 1994, 32; 545
- 27 Awan M A, Dimoonie V L, El-Aasser M S. Polym Prepr, Am Chem Soc Div Polym Chem, 1994, 35(2); 551
- 28 Terada K, Miyazaki H, Yoshibara M, et al. J Kobunshi Ronbunshu, 1993, 50(4); 279
- 29 Dawkins J V, Neep D J, Shaw P L. Polymer, 1994, 35(24); 5366
- 30 Winzor C L, Mrazek Z, Winnik M A, et al. Eur Polym J. 1994, 30(1); 121
- 31 Baines F L, Dionisio S, Billingham N C, et al. Macromolecules, 1996, 29; 3096
- 32 Baines F L, Billingham N C, Armes S P. Macromolecules, 1996, 29; 8151
- 33 Baines F L, Armes S P, Billingham N C, et al. Macromolecules 1996, 29; 3416
- 34 Croucher M D, Winnik M A. in Future Directions in Polymer Colloids; El-Aasser M S, Fitch R M, Eds. NATO ASI Series 138; Martinus Nijhoff Publishes; Boston, 1987
- 35 Ober C K. Makromol Chem Macromol Symp, 1990, 35/36; 87
- 36 陈永春. [硕士学位论文]. 武汉: 湖北大学, 1997
- 37 杨晓繁, 许守军. 丘坤元. 高分子通报, 1996, 3; 166
- 38 司, 董丽双, 丘坤元. 高分子通报, 1997, 2; 82
- 39 Patten T E, Xia J H, Abernathy T, et al. Science, 1996, 272; 866
- 40 Caynor S G, Matyjaszewski K, ACS Polym Prepr, 1997, 38(1); 758
- 41 谢洪泉. 高分子通报, 1990, 3; 161
- 42 丘坤元. 石油化工, 1993, 22(6); 409
- 43 Ueda A, Nagoi S. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1984, 22; 1783
- 44 杨大川. 化学通报, 1989, 5; 15
- 45 Velichkora R S, Christova D C. Prog Polym Sci, 1995, 20; 819
- 46 杨世泽, 周广昌, 王继勋, 黄鹏程. 高分子通报, 1996, 2; 105
- 47 徐坚, 高分子通报, 1997, 2; 90

Application of Block Copolymers in Emulsion Polymerization and Dispersion Polymerization

Cheng Shiyuan, Xu Zushun, Yuan Jianjun

(Chemistry & materials science college, Hubei University, Wuhan 430062)

Summary We review the application of block copolymers in emulsion polymerization and dispersion polymerization. The effect on polymerization system of copolymer composition, molecular weight and amphiphilic ratio, Stabilizer concentration, formation of micelle has been discussed.

Key words Block Copolymer, Stabilizer, Emulsion Polymerization, Dispersion Polymerization