

高固含量聚合物乳液制备方法新进展

艾照全, 周奇龙, 张洪涛

(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

摘要:高固含量一直是聚合物乳液制备追求的目标, 本文将高固含量($>60\%$)聚合物乳液的制备方法按机理分为控制乳胶粒直径分布, 增大乳胶粒直径和使乳胶粒发生形变三类, 详细评述了各种制备方法的研究进展, 并对高固含量乳液制备的发展进行了展望。

关键词:高固含量; 乳液; 制备; 进展

近年来, 在涂料、胶粘剂等领域, 正在发生一场意义重大的技术革命, 即以水乳型环保产品全面替代溶剂型产品。但是, 相同固含量时, 水乳型产品的干燥速度明显慢于溶剂型产品, 而减少乳液中水的含量即提高固含量可解决这一难题。除此之外, 高固含量聚合物乳液还具有以下优点: 更高的设备利用率; 更低的运输成本; 降低单位产品能耗。关于高固含量聚合物乳液的制备, 近年来时有报道。

提高乳液固含量的实质就是在一定粘度范围内改善乳胶粒的堆砌。单分散的球形刚性粒子在一立方容器中堆砌所能获得的最大体积分数(ϕ_m)为 $0.74^{[1]}$ 。对聚合物乳液而言, 如果能在大乳胶粒间隙中填充适当粒径和数量的小乳胶粒或使乳胶粒发生变形, 便可进一步提高聚合物的体积分数即固含量。理论上讲, 乳液中聚合物乳胶粒的 ϕ_m 可达到 99% 。除超浓乳液外, 高固含量乳液制备时粘度控制十分关键。粘度过高, 其应用范围将大大缩小, 而乳胶粒表面存在的双电层及水化层会增加乳胶粒的流体力学体积, 提高乳液的粘度。由于双电层的厚度与乳胶粒的大小无关^[2], 因而在其它条件相同时, 平均粒径大的乳液粘度比平均粒径小的低。

由此可见, 在一定粘度下提高聚合物乳液固含量可通过控制粒径分布, 增大乳胶粒直径和使乳胶粒发生变形三种方法实现。本文将对高固含量聚合物乳液制备方法进展进行评述与展望。

1 高固含量聚合物乳液制备方法

1.1 混合浓缩法

将二种或三种单分散聚合物乳液混合, 然后蒸馏^[3,4]或者以差压渗透^[5,6]的方法进行除水浓缩, 达到所需固含量。由于方法简便, 容易定量控制, Chu^[3,4]、Greenwood^[5,6]、Berend 等^[7]曾以此研究聚合物乳液中乳胶粒粒径分布(PSD)、乳胶粒体积分数、固含量与粘度之间的关系。但从工业角度考虑, 则成本太高。

1.2 细乳液聚合法

细乳液是乳化剂、助乳化剂(一般为长链脂肪醇)、水与单体混合后在均化器或超声波作用下制备的单体液滴分散体系, 一般具有多分散性且十分稳定。细乳液聚合时成核主要发生在液滴内, 生

作者简介:艾照全(1957—), 男, 湖北钟祥人, 副教授, 在读材料学博士, 主要从事聚合物乳液反应机理及应用研究。

成的乳胶粒与液滴大小相当,也具有多分散性^[8]。

Arbina 等^[9]首先以月桂基磺酸钠(SLS)为乳化剂,十六醇(HD)为助乳化剂通过细乳液聚合制备了固含量在 60%以上的苯乙烯(St)/2-二乙基己基丙烯酸酯(2-EHA)/甲基丙烯酸(MAA)的稳定共聚物乳液。后来, Masa 等^[10]分别利用半连续细乳液聚合和半连续传统乳液聚合方法制备了固含量为 55%的乳液。比较两种聚合方法的动力学过程及产物的流变性和稳定性时发现,与传统乳液聚合相比,虽然细乳液聚合速度慢,但产生乳胶粒少,粒径大,分布宽,因而产物粘度低。

Leiza^[11]则首先利用半连续种子细乳液聚合成功制备了固含量为 61%的丙烯酸酯类聚合物乳液。其制备过程如下:首先合成单分散聚丙烯酸丁酯种子乳液,其平均粒径为 161nm,固含量为 24.4%;然后向种子乳液中滴加预乳化单体细乳液获得多分散种子,在一定条件下使种子增长达到期望固含量。乳液粒径分布测试表明乳液为宽粒径分布,且大小乳胶粒的直径差达到 600nm。

利用细乳液聚合方法制备高固含量乳液一是不能严格控制乳胶粒的粒径分布,另外需要特殊的设备,两者都在一定程度上限制了细乳液聚合制备高固含量乳液的工业化。

1.3 种子半连续乳液聚合

种子半连续法是制备高固含量乳液最常见最简便的方法。Masa^[12]较早利用种子半连续乳液聚合制备了 St/2-EHA/MAA 高固含量乳液。在考察乳化剂用量对粒径分布的影响时发现,乳化剂增加到一定量后会发生二次成核得到双峰粒径分布乳液。廖水蛟等^[13~16]采用种子半连续乳液聚合以过硫酸铵(APS)为引发剂,十二烷基硫酸钠(SDS)、脂肪醇聚氧乙烯醚(OS-15)等作乳化剂制备了固含量高达 65%~70%的丙烯酸酯类系列聚合物乳液。其获得乳液平均粒径在 200nm 左右,且不具备很宽的粒径分布,因而其粘度往往很大,在剪切速率为 40.33s^{-1} 时为 $30\sim 40\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。这对聚合散热,聚合设备的设计及乳液的传输和使用都不利。

Chu 等^[17~22]通过三种途径实现对粒径及粒径分布的控制:(1)注入乳化剂法^[17,20]。用种子乳液聚合制备单分散乳液,在预乳化单体滴加过程中注入乳化剂引发二次成核制备双峰粒径分布或三峰粒径分布乳液;(2)二代种子法^[19,21]。先用连续滴加预乳化单体和引发剂的半连续工艺制备种子乳液 I,在单体滴加到总单体量 60%时,一次性加入种子乳液 II。I 和 II 制备方法相同,但 I 的直径为 130nm,固含量为 24%;II 的直径为 75nm,固含量为 50%。通过控制 II 的量在一定范围调整粒径分布;(3)二代种子+注入乳化剂法^[22]。将两种方法结合起来,在加入 II 的同时注入乳化剂,获得三峰粒径分布乳液。其中大乳胶粒由 I 增长而成,中乳胶粒由 II 增长而成;小乳胶粒由二次成核粒子增长形成。通过控制 II 和注入乳化剂的用量可以很好控制粒径分布。相对于相同配方的单分散乳液,上述产物具有较低的粘度和凝胶率,并具有更高的化学稳定性和机械稳定性^[22]。但仍有不足之处:乳化剂用量过大(7%);反应时间过长(13h);难以获得足够的粒径差。

1.4 含有大量水溶性单体的高固含量聚合物乳液的制备

水溶性单体与油溶性单体乳液聚合成核机理大不相同^[23]。若含有大量水溶性单体,在连续滴加预乳化单体时,会产生大量均相成核乳胶粒,这些新成核的乳胶粒在稳定过程中要消耗大量乳化剂,这将最终造成整个乳液体系的不稳定。

最近, Schneider^[24]先制备单分散,低粘度,高固含量的大(500nm)、中(250nm)、小(50~100nm)乳胶粒种子乳液,其中大、中种子乳液固含量为 50%,小种子乳液固含量 35%~45%,然后采用种子半连续乳液聚合^[32,33]制备了含有 20% MMA 的高固含量聚合物乳液。制备过程见图 1。其中第一步和第二步是用于乳胶粒增长的二个半连续过程。

与 Chu 等^[17~22]不同的是:(1)在滴加预乳化单体的半连续过程开始前先用 5%的单体溶胀种子

乳液;(2)在加热升温前注入引发剂的水溶液。原因在于,溶胀乳胶粒会提高聚合速率,可在一定程度上减少均相成核;另外,相对于未被单体溶胀的乳胶粒,单体扩散进被溶胀的乳胶粒要容易得多^[25]。

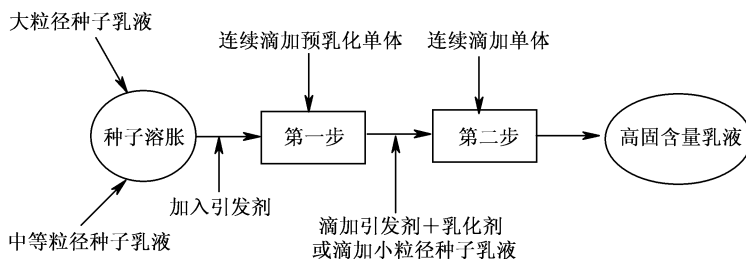


图1 Schneider 利用水溶性引发剂制备高固含量乳液过程示意图

Figure 1 The schematic of preparing high solid content latex with water-soluble initiator used by Schneider

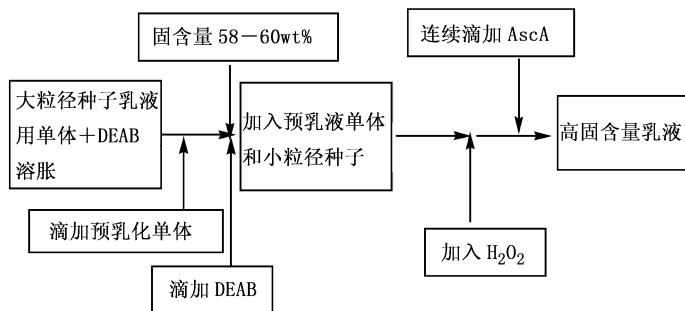


图2 Schneider 利用油性引发剂制备高固含量乳液过程示意图

Figure 2 The schematic of preparing high solid content latex with oil-soluble initiator using by Schneider

进一步工作中 Schneider^[26]用油性引发剂偶氮二乙基丁腈(DEAB)来代替水溶性引发剂 APS 制备与文献[25]具有相同单体组分的高固含量乳液。其制备过程见图2。此工艺对含有大量水溶性单体的高固含量乳液制备具有明显优势。首先油性引发剂的使用基本上避免了由于二次成核引起的乳液不稳定^[26];其次,由于自由基仅存在于大粒径种子中,即增长仅限于大乳胶粒,可更好地控制乳液的粒径分布;第三,水溶性氧化还原引发体系不仅能有效地除去水相和乳胶粒中的残余单体,而且分步加入 H_2O_2 和抗坏血酸(AscA)可使引发剂分布均匀,减少局部成核和局部凝胶。由于很好地控制了粒径分布,如果不考虑仪器测量偏差,大小乳胶粒的粒径比在8左右,此工艺制备的乳液比文献[25]具有更高的固含量(73%)和更低的粘度($300\sim 1000\text{mPa}\cdot\text{s}$, 剪切速率 20s^{-1})。

1.5 利用表面活性单体(Surfmer)制备高固含量聚合物乳液

Surfmer 是化学键合而不是物理吸附在乳胶粒上,既可提高乳液稳定性,又可消除残余乳化剂带来的不良影响,具有无皂乳液的特点^[32]:(1)没有乳化剂从乳胶粒表面解析现象,减少了当乳液遭受较大剪切作用或冻融变化时破乳的可能性;(2)成膜后没有乳化剂的迁移现象;(3)乳液凝聚后的清液中乳化剂含量少,污染小。利用 Surfmer 可制备不含游离乳化剂的高固含量乳液,是高固含量乳液制备的新方法^[33]。

唐广粮等^[27-31]合成了两种离子型表面活性单体:烯烷基甘油醚磺酸盐(AGES)和3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸钠(AHPS)。并利用 AGES^[27]和 AHPS^[28-30]制备了一系列聚丙烯酸酯类固含量60%的稳定乳液。聚合时无其它乳化剂和保护胶体,Surfmer 含量小于单体质量的1.2%,引发剂为过硫酸盐。由 AGES 制得的乳液粘度为 $530\sim 560\text{mPa}\cdot\text{s}$ (剪切速率 $40, 50\text{s}^{-1}$),乳胶粒直径为 $400\sim 500\text{nm}$;

由 AHPS 制得的乳液粒直径 $400\sim 600\text{nm}$, 粘度为 $280\sim 300\text{mPa}\cdot\text{s}$ (剪切速度 $729\sim 1310\text{s}^{-1}$)。相对于传统乳液聚合而言^[29], 即将配方中的 AHPS 换成等质量的十二烷基硫酸钠(SDS), AHPS 制得的乳胶直径要大得多, 同时乳胶粒子数目减少。由电镜观察表明两种 Surfmer 获得的乳液具有较好的单分散性。相对较大的乳胶粒直径是唐广粮等获得高固含量乳液的关键。

1.6 超浓乳液聚合法

使乳胶粒变形获得高固含量乳液的典型代表是由 Ruckenstein^[34] 提出的超浓乳液聚合 (Concentrated Emulsion Polymerization), 所制备的乳液固含量可达 90% 以上。超浓乳液的制备方法如下^[35]: 在一装有搅拌磁子、橡皮塞并充有氮气的烧瓶中加入少量乳化剂水溶液, 在强力搅拌下用注射器滴加分散相 (单体和油溶性引发剂) 得到糊状的超浓乳液。当分散相体积分数较大时 ($>74\%$), 连续相液膜将分散相形成的多面体液胞分开, 升温后在液胞中引发聚合。

后来, Ruckenstein 等^[36] 提出利用部分聚合的乳液作分散相的二步法制备超浓乳液。近来, Li 等通过将两种部分聚合 (转化率约 5%) 的超浓乳液机械混后进一步完成聚合^[35] 和利用种子半连续超浓乳液聚合^[37] 制备了相容性较好的高分子合金。

超浓乳液中乳胶粒无限变形, 使分散相体积分数无限增大 (理论上可达 99%)。同时, 乳液的粘度也趋近无穷大, 因而不能用常规方法和设备进行聚合。

2 展望

相对于高固含量乳液在工业上引起的广泛兴趣及潜在的深远意义, 其理论研究实在是少之又少, 作者在以前的评述中所作的一些展望^[33], 大多仍是高固含量乳液研究的重要方向, 结合近些年的研究进展, 作者认为高固含量聚合物乳液制备仍存在以下需要解决的问题。

2.1 建立更合理的数学模型

高固含量乳液粘度 (η)、体积分数 (ϕ)、最大体积分数 (ϕ_m) 和粒径分布 (PSD) 之间关系微妙, 目前尚无有效的模型。如果能够找到更合理的数学模型, 便可在制备过程中更好地预计和控制产品质量。

2.2 粒子性质的在线检测

控制乳胶粒直径分布是制备高固含量乳液的最常见的方法, 但粒径分布的表征是一个复杂的问题, 如何有效实现粒径分布在线检测将是高固含量乳液工业化的基础。

2.3 寻找更有效的乳化剂和引发剂体系

各种研究表明采用不同乳化剂和引发剂体系制备的乳胶粒大小和分布差别很大, 有效的乳化剂和引发剂不仅可以缩短反应时间, 简化制备工艺, 还会提高乳液聚合稳定性及产品性能。

2.4 聚合过程中的流变性研究

粘度及流变性是高固含量乳液制备的瓶颈。制备过程中的流变性不仅是粒径、粒径分布、聚合物的体积分数等各种因素的综合体现, 而且决定着乳液的最终性能, 对其进行深入研究能够对高固含量乳液制备起很好的指导和预测作用。

2.5 工业化聚合的工艺研究

乳液聚合研究的唯一目的就是工业化生产与应用, 无论是通过控制粒径分布, 增大乳胶粒粒径, 还是使乳胶粒变形来制备高固含量乳液。研究高固含量乳液工业化设备及聚合工艺将具有十分重要的意义。

参考文献:

- [1] Cipra B. Science, 1998, 281;1267.
- [2] Schneider M, Clavier J, Graillat C, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 84;1878.
- [3] Chu F, Guillot J, Guyot A. Colloid Polym Sci, 1998, 276; 305.
- [4] Chu F, Guyot A. Colloid Polym Sci, 2001,279;361.
- [5] Greenwood R, Luckham P F, Gregorg T. J Colloid Interface Sci, 1997, 191;11.
- [6] Greenwood R, Luckham P F, Gregorg T. Colloids Surf;A, 1998, 144;139.
- [7] Berend K, Richtering W. Colloids Surf;A, 1995, 99;101.
- [8] Landdester K, Bechthold N, Tiarks F, et al. Macromolecules, 1999, 32(16);5222.
- [9] Arbina L L D, Asua J M. Polymer, 1992, 33; 4832.
- [10] Masa J A, Arbina L L D, Asua J M. J Appl Polym Sci, 1993, 48;205.
- [11] Leiza J R, Sudol E D, El-aasser M S. J Appl Polym Sci, 1997, 64;1797.
- [12] Masa J A, Forcada J, Asua J M. Polymer, 1993, 34;2853.
- [13] 廖水姣,艾照全,李建宗.中国胶粘剂,1998,7(6);1.
- [14] 廖水姣,艾照全,李建宗.粘接,1998,19(5);6.
- [15] 廖水姣,艾照全,李建宗.高分子材料科学与工程,2000,16(4);50.
- [16] 廖水姣,艾照全,李建宗.高分子材料科学与工程,2000,16(2);74.
- [17] Chu F, Graillat C, Guyot A. J Appl Polym Sci, 1998,70;2667.
- [18] Chu F, Guillot J, Guyot A. Polym Adv Technol, 1998, 9;844.
- [19] Chu F, Guillot J, Guyot A. Polym Adv Technol, 1998, 9;851.
- [20] 储富祥, Guyot A. 粘接,1999(4);1.
- [21] 储富祥,唐传兵, Guyot A. 粘接,2000(2);1.
- [22] Tang C, Chu F. J Appl Polym Sci, 2001,82;2352.
- [23] 曹同玉,刘庆普,胡全生.聚合物乳液合成原理性能及应用,北京:化学工业出版社,2000.
- [24] Schneidler M, Graillat C, Guyot A, et al. J Appl Polym Sci, 2002,84;1897.
- [25] Schneider M, Graillat C, Guyot A, et al. J Appl Polym Sci,2002,84;1916.
- [26] Schneider M, Graillat C, Guyot A, et al. J Appl Polym Sci,2002,84;1935.
- [27] 唐广粮,郝广杰,宋谋道,等.高等学校化学学报,1999,11;1804.
- [28] 唐广粮,郝广杰,宋谋道,等.高分子学报,2000(3);267.
- [29] 唐广粮,郝广杰,郭天瑛,等.离子交换与吸附,2000,16(2);97.
- [30] Tang G L, Song M D, Hao G S, et al. J Appl Polym Sci, 2001,79;21.
- [31] Guo T Y, Tang G L, Hao G J, et al. J Appl Polym Sci, 2002,86;3078.
- [32] Sindt D, Gauthier C. J Appl Polym Sci, 2000,77;2768.
- [33] 艾照全,廖水姣,李建宗.合成橡胶工业,1996,19(6);331.
- [34] Ruckenstein E, Park J S. Polymer, 1990,31;2399.
- [35] Li H Q, Ruckenstein E. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001,39;757.
- [36] Ruckenstein E, Sun F. J Appl Polym Sci, 1992,46;1291.
- [37] Li H Q, Du Z J, Huang H H. J Appl Polym Sci, 2002,83;2915.

New Progress in Preparing High-Solid Content Polymer Emulsions

AI Zhao-quan, ZHOU Qi-long, ZHANG Hong-tao

(Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: High-solid content is always an aim of emulsion polymerization. This paper classified the approaches of preparing high-solid content latex to three kinds according to the mechanisms, i.e. controlling the particle size distribution (PSD), amplifying the particle size, and deforming the particles, and reviewed the progress in preparation of high-solid content latex. Also, some prospect was given.

Key words: High-solid content; Latex; Preparation; Progress

(上接 28 页)

[82] Langer R, Vacanti J P. Tissue Engineering Science, 1993, 260(5110): 920.

[83] Bostman O M, Pihlajamaki H K. J Bone Joint Surg, 1998, 80-A: 1791.

[84] 丁珊, 李立华. 生物医学工程学杂志, 2002, 19: 122.

[85] Sederel W L, Bantjes A, Feijen J. Polymer, 1975, 16(10): 735.

[86] Toshi H, Yasuko I, Masanao O. Polymer Journal, 1993, 25(5): 481.

[87] Higuchi A. Porima Daijesuto, 2001, 53(7): 17.

The Structures and Properties of Polypeptides and Their Applications in Biomaterial Field

ZHANG Su-ning, CHEN Tao, LIN Jia-ping^{*}, LIN Shao-liang, LIU Chang-sheng,

TANG Dong-mei, TIAN Xiao-hui

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Polypeptide is a kind of polymer synthesized by amino acid and their derivatives. Due to their unique structures and properties, synthetic polypeptides recently have been studied widely in the field of protein simulation, macromolecular conformational study and biomedicine. This paper mainly reviews the research and application statues of polypeptides in synthesis, molecular conformational study, liquid crystal phase behavior, self-assembly behavior and drug delivery system. The developing tendency of polypeptides in tissue engineering is also discussed.

Key words: Polypeptide; Structures and properties; Biomaterial