

可聚合表面活性剂的研究进展

熊娉婷, 鲁德平^{*}, 黄宏志

(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

摘要:在乳液聚合中, 表面活性剂发挥着非常关键的作用, 但同时它们也存在不足的方面, 一个比较有前景的方法就是使用可聚合表面活性剂。可聚合表面活性剂以牢固的共价键键合到聚合物粒子上, 有效避免了表面活性剂的解析及其在膜中的迁移。本文综述了近年来可聚合表面活性剂的进展, 主要讨论了阴离子、非离子、阳离子可聚合表面活性剂的特征和性质及其在乳液聚合中的应用。

关键词:可聚合表面活性剂; 阴离子; 非离子; 阳离子; 乳液聚合

简介

乳液聚合四大要素中(单体, 水, 引发剂, 表面活性剂), 表面活性剂的用量虽然很少, 但它却发挥了非常关键的作用。它们对于乳胶粒子的成核, 单体液滴和/或预聚体的乳化, 以及聚合过程中聚合物粒子的稳定性和贮存期间产品的稳定性都是非常重要的。但是, 它们也有不利的方面, 即表面活性剂不是以牢固的共价键键合而只是吸附到聚合物材料上, 在某些场合下, 如冻融循环, 施以高剪切力等, 表面活性剂容易从胶乳粒子表面解吸下来, 使胶乳变得不稳定, 并且表面活性剂容易在膜中发生迁移, 形成聚集体^[1]而降低产品的耐水性, 导致由水引起的增塑作用。

为此, 从多条途径进行了探索, 其中比较有前景的就是使用可聚合表面活性剂。它是通过将双键引入到表面活性剂分子结构中, 使其在乳液聚合过程中通过自由基聚合, 将表面活性剂分子永久地键接到胶粒上^[2]。这类表面活性剂不仅具有常规表面活性剂的所有性质, 如形成胶束和降低界面张力, 且有着常规表面活性剂不可替代的优势。首先, 表面活性剂的解吸将更加困难, 稳定性更好; 第二, 当胶乳成膜时, 可聚合表面活性剂的使用可减少甚至抑制表面活性剂向膜表面或膜内亲水性领域的迁移; 第三, 部分包埋的表面活性剂可作为聚结剂改进所形成的膜的性能; 最后, 用可聚合表面活性剂所制备的乳液应用于橡胶工业中, 如在使用之前先将胶乳凝聚, 那么用作凝聚或洗涤的水的处理将会简化, 或者说对这种水进行去污处理所需要的氧的量减少。

自从 1956 年 Bistline 等应用可聚合表面活性剂进行聚合反应以来, 经过几十年的发展, 现在可聚合表面活性剂的品种已越来越多, 美国化学文摘仅 1997 年相关专利就达 20 多项。国外, 特别是日本有大量应用可聚合表面活性剂的专利^[3~6]。在所研究的表面活性剂中, 用于乳液聚合的主要有丙烯酸和甲基丙烯酸^[7~9]、丙烯酰胺^[10]和苯乙烯^[11]等可聚合表面活性剂, 反应活性较低的烯丙型^[12~14]和烯丙氧型^[15, 16]也可用于乳液聚合, 目前研究比较多的是马来酸型^[17~21]可聚合表面活性剂, 因为与其它可聚合表面活性剂相比, 它的最大特点是只能共聚不能均聚。

本文主要从阴离子、非离子、阳离子三个方面综述了不同结构可聚合表面活性剂的特征和性质及其在乳液聚合中的应用, 同时还简要概括了磺化聚丁二烯可聚合表面活性剂的特征。

1 阴离子可聚合表面活性剂

Uzulina^[22]将某一可聚合醇如甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、羟丁基丙烯酸或乙烯基苄醇与

作者简介:熊娉婷(1981-), 女, 湖北荆门人, 湖北大学化学与材料科学学院研究生, 主要从事可聚合乳化剂及其乳液聚合研究;

^{*} 通讯联系人。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

联产物。对于已应用于工业生产中的 MAEM 和 AMS,其 CMC 值很高,且一旦 $\gamma>50\text{ mN/m}$,表面活性就变得很差,所以更多情况下是用作功能型亲水单体。

表 1 新型阴离子可聚合表面活性剂
Table 1 New polymerizable surfactants

表面活性剂名称	分子式	CMC/(mol·L ⁻¹)	γ/(mN·m ⁻¹)
ABM	CH ₂ =CHCOO(CH ₂) ₄ OCOCH=CHCOOH	0.040	33
MAPM	CH ₂ =CH(CH ₃)COOCH ₂ CH(CH ₃)OCOCH=CHCOOH	0.035	45
MAEM	CH ₂ =CH(CH ₃)COO(CH ₂) ₂ OCOCH=CHCOOH	0.220	32
VBM	CH ₂ =CHC ₆ H ₄ CH ₂ OCOCH=CHCOOH	0.008	46
VBS	CH ₂ =CHC ₆ H ₄ CH ₂ OCOCH ₂ CH ₂ COOH	0.002	45
AMS	CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ OCO CH ₂ CH ₂ COOH	0.054	55
ABS	CH ₂ =CH(CH ₂) ₄ OCO CH ₂ CH ₂ COOH	0.016	52
VBSS	CH ₂ =CHC ₆ H ₄ CH ₂ OCOCH ₂ CHSO ₃ COOH	0.0092	56
MAESS	CH ₃ CH ₂ SO ₃ COOCH ₂ CH ₂ OCOCH=CHCOOH	-	-

ABM: Acryloxybutyl Maleate; MAPM: Methacryloxypropyl Maleate; MAEM: Methacryloxyethyl Maleate; VBM: Vinylbenzyl Maleate; VBS: Vinylbenzyl Succinate; AMS: Acrylylmethyl Succinate; ABS: Acrylyxybutyl Succinate; VBSS: Vinylbenzyl Sulfosuccinate; MAESS: Methacryloxyethyl Sulfosuccinate

Uzulina^[22]使用这些可聚合表面活性剂进行苯乙烯(St)的批量乳液聚合,得到表 2 所列的结果,实验发现:大多数反应不到 3h 就达到非常高的转化率,而没有显示 CMC 值的 MAESS 却在 5h 之后才完全转化,由此可知其成核比较困难,但粒径是单分散性的,且最终所得胶乳的粒径也比其它胶乳大的多。测试胶乳的表面张力发现,所有值都与纯水很接近,由此可知,可聚合表面活性剂的转化率非常高,清液中几乎没有残留的表面活性剂。

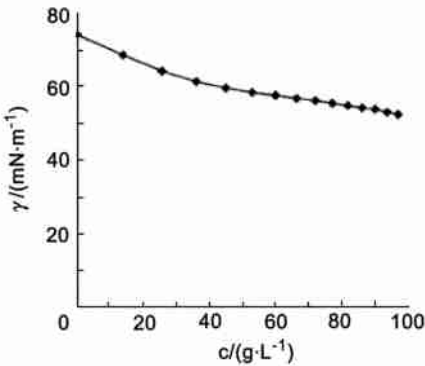


图 1 可聚合表面活性剂 MAESS 无 CMC 值的曲线图
Figure 1 Lack of CMC for surfmer MAESS (24℃)

表 2 批量苯乙烯乳液聚合
Table 2 Batch styrene polymerization

表面活性剂 (0.8g)	时间 /min	胶乳性能						
		固含量/%	直径/nm	多分散度	转化率/%	凝胶量/%	粒子数(E+16)	γ/(mN·m ⁻¹)
ABM	150	20.4	111	0.05	100	1.7	5.3	74.9
MAPM	180	20.4	100	0.07	100	1.6	7.3	74.6
MAEM	150	20.4	81	0.07	100	1.2	13	74.7
VBM	160	20.5	121	0.08	100	2.5	4.1	74.6
VBS	130	19.9	81	0.05	97.3	0.8	13.3	74.4
AMS	110	20.4	94	0.05	100	6.2	8.8	72.9
ABS	130	20.4	112	0.05	100	1.7	5.2	73
VBSS	150	20.4	108	0.06	100	1.1	5.8	74.3
MAESS	300	20.4	216	0.06	99.8	2.4	0.72	73.3

Guyot^[23]又将这些可聚合表面活性剂应用于核-壳苯乙烯-丙烯酸丁酯(St-BA)(或甲基丙烯酸丁酯)的饥饿态种子半批量乳液共聚,得到表 3 所列的结果。由表面张力值可知,残留在清液中的表面活性剂很少,对羧基进行电导分析滴定发现只有一部分(约 1/2)可聚合表面活性剂位于粒子表面,这意味着大约有 50%的可聚合表面活性剂包埋于粒子内部,这可能是因为这些表面活性剂活性太高,在聚合反应初期就

已发生反应了。

表 3 由表 1 中表面活性剂制备的核(聚乙烯)-壳(乙烯/丙烯酸丁酯)共聚物的数据
Table 3 Data for core(polystyrene)-shell(styrene/butylacrylate) copolymers prepared using surfmers of Table1

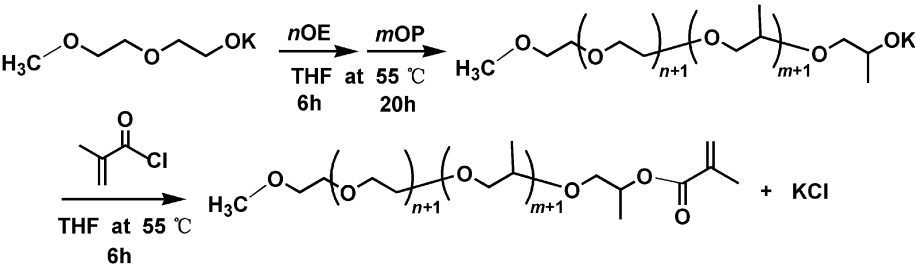
可聚合表 面活性剂	所占单体 百分数	转化率 /%	直径 /nm	凝胶量 /%	γ /(mN·m ⁻¹)	COO ⁻ /(μ eq·g ⁻¹)	COO ⁻ %表面活性剂
ABM	3.5	89	159	0.5	63.2	52.4	46.4
MAPM	3.5	92.1	152	2.0	66.6	43.9	35.4
MAEM	3.3	91.5	152	0.7	67.7	50.6	45.2
VBM	3.3	83.8	136	1.1	71.5	29.2	24.5
VBS	3.3	91	143	1.0	67.6	53.7	47.8
AMS	3.3	87.6	145	2.4	65.8	—	—
ABS	3.5	87.8	148	3.7	59.3	52.6	46.2

根据 Schoonbrood 和 Asua 的建议^[24], 将其中的某些可聚合表面活性剂应用于甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯(St)的微乳液聚合^[25]。当使用 VBSS 为表面活性剂时, 在十六烷的存在下, 很容易得到稳定的微乳液, 粒子直径在 100~250nm 之间。由最终胶乳的表面张力测试可知, 除了清液中残留的表面活性剂, 大约有 50%~75%已聚合到聚合物粒子上。在加入电解质或进行冻融测试时, 胶乳表现出了不同的稳定性, 其稳定性主要取决于所使用的引发剂。与偶氮二异丁腈(AIBN)相比, 使用过硫酸钾(KPS)所得胶乳的稳定性要好的多, 主要是由于阴离子磺基表面活性剂引起的静电稳定性。

另外, 两种丙烯酸型可聚合表面活性剂已成功用到了甲基丙烯酸甲酯(MMA)的微乳液聚合^[26]中, 不同的是, 这些微乳液不是由可聚合表面活性剂稳定的, 而是由可聚合表面活性剂和少量常规阴离子或非离子表面活性剂的混合物稳定的。当使用 SDS 为助表面活性剂时, 不仅聚合速率比较快, MMA 的转化率也比较高。由于这些可聚合表面活性剂的水溶性很大且表面活性较低, 更多情况下, 它们是一种水溶性单体而不是表面活性剂, 一部分残留在水中没有发生聚合, 另一部分与 MMA 共聚得到水溶性聚合物。倘若初始表面活性剂混合物中 SDS 的量很多, 则绝大部分表面活性剂都会接枝到粒子上以稳定胶乳, 所制得的胶乳甚至能抵抗冻融循环, 这在单独使用阴离子表面活性剂时是不常见的。

2 非离子可聚合表面活性剂

由环氧乙烷首先开环聚合得到活性阴离子聚合物, 然后再与环氧丙烷开环反应生成一系列环氧丙烷(憎水序列)-环氧乙烷(亲水序列)嵌段共聚物; 将这些非离子嵌段共聚物与二甘醇一甲醚的钾盐反应, 然后再与带有可聚合基团的氯化物反应即可得非离子嵌段共聚物可聚合表面活性剂^[27], 整个反应过程可在同一反应器中进行。以甲基丙烯酰氯为可聚合氯化物的合成步骤如下:



通过调节环氧乙烷(EO)和环氧丙烷(PO)序列的长度可调节表面活性剂的亲水亲油平衡值(HLB)。前人对环氧丁烷-环氧乙烷嵌段共聚物进行的苯乙烯乳液聚合研究^[28]表明, 由这些表面活性剂制得的胶乳的稳定性完全取决于该表面活性剂的 HLB 值, 其中结果最好的是由 7 个憎水性环氧丁烷单元和 35 个亲水性环氧乙烷单元组成的表面活性剂。对于本文所研究的 PO-*b*-EO, 如选择同样的 HLB 值, 需要 10 个憎水性的 PO 单元和 37 个亲水性的 EO 单元。以 NMR 表征上述制得的非离子可聚合表面活性剂的化学结构, 并测定其表面张力, 得到的甲基丙烯酰型化合物的结果如表 4 所示。

表 6 2-(N,N,N-三烷基氨基)乙基马来酸酯的表征(6 和 7)
Table 6 Characterization of obtained 2-(N,N,N-trialkylammonio)ethyl alkyl maleates (6 and 7)

R	阴离子	分子量/(g·mol ⁻¹)	产率/%	CMC/(mol·L ⁻¹)	γ/(mN·m ⁻¹)
C ₁₀ H ₂₁	I	511.47	76	0.066	35
C ₁₂ H ₂₅	I	539.52	60	0.041	32
C ₁₆ H ₃₃	I	595.62	83	0.010	35
C ₁₀ H ₂₁	Br	464.48	24	0.090	36
C ₁₂ H ₂₅	Br	492.63	25	0.012	29
C ₁₆ H ₃₃	Br	548.63	66	0.006	34
C ₁₆ H ₃₃	HSO ₄	565.79	66	0.025	35
C ₁₆ H ₃₃	Br	560.64	56	0.020	38
C ₁₈ H ₃₇	Br	588.69	-	0.010	43

将所制得的马来酸酐型阳离子可聚合表面活性剂应用于 St 的乳液聚合^[27],发现最终所得到的胶乳的粒径很小而其粒度分布却较大,由此可以看出聚合早期表面活性剂可以稳定最初的微粒,但不久后这种稳定就被破坏,从而导致某种程度的絮凝。如使用含有长链烷烃 C₁₈H₃₇ 的表面活性剂会得到多分散乳胶,但如使用含有长烷烃链 C₁₆H₃₃ 的烯丙基型表面活性剂,最终可能生成单分散乳胶。这是因为与烯丙基相比,烷基亲水更强,且烷基可以改变分子的亲水—憎水平衡,从而使表面活性剂时更易于亲水,在反离子为 HSO₄⁻ 时,所得到的结果最好。

用二价 MgSO₄ 和不同浓度的单价盐测试乳胶对电解质的敏感性及其冻融稳定性^[27]。结果表明:所检测的乳胶对电解质的加入很敏感,但并没有观察到立即凝聚。所有的乳胶都能抵抗 MgSO₄,并且有些胶乳能够稳定很长一段时间。所有的乳胶对最低浓度的 NaCl(0.1M)都具有抵抗性,当加入 1.0M 的 NaCl 时,胶乳立即凝聚,或在 2h 到 4 天之内凝聚,而有些乳胶只有在加入 0.5M 的 NaCl 时才会发生凝聚。

以所制得的聚合物薄膜进行吸水率的测试^[31](见图 2),结果表明,由不可聚合表面活性剂制得薄膜的吸水率比用可聚合表面活性剂所制得的薄膜高。这可能是因为聚合物中的不均匀部分更容易亲水,从而导致了更高的吸水率。

使用不可聚合表面活性剂作稳定剂所制得的薄膜易破裂且对水很敏感。相反地,使用可聚合表面活性剂由于发生了共聚,所以其耐水性能有所提高。

4 磺化聚丁二烯可聚合表面活性剂及其与聚环氧乙烷的嵌段共聚物

Tauer 和 Ziemmermann^[32]曾对聚丁二烯和聚异戊二烯的磺化进行过研究,发现如果只是部分磺化,聚合物中残留的双键能够在乳液聚合中和主要单体共聚。对丁二烯和异戊二烯的均聚物或这两种单体和 St 的嵌段共聚物进行部分磺化,测得磺化度在 11%~47%之间时,就足以使产品具有较好的水溶性。虽然这种类型的产品结构并不是很清楚,但它们都具有表面活性和水溶性,并且含有有反应活性的双键,可以在乳液聚合中和主要单体发生共聚。在乳液聚合中,可聚合表面活性剂的使用已有很长一段时间,但这种类型的可聚合表面活性剂却是一个新发现。

将不同磺化度的一系列产品应用于 St 和 MMA 的乳液聚合^[33],当使用水溶性引发剂时,发现并不能进行乳液聚合,当使用水溶性非离子引发剂时,所得到的粒径和多分散性与 KPS 相比都要小一些。离子强度越高,可聚合表面活性剂越容易形成球状结构,而在这些球状结构中,表面活性剂并不能发挥其稳定作用,反而更容易生成一些凝聚物。对胶乳进行超过滤后发现清液的表面张力几乎与水相当,由此可知

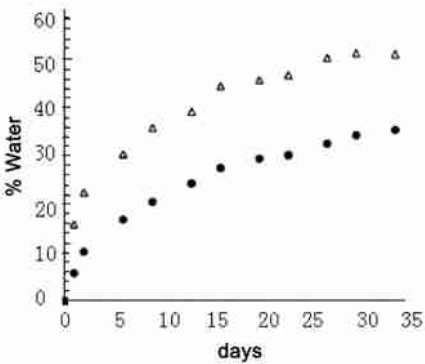


图 2 吸水率(%)动力学曲线
—●—马来酸型; —△—琥珀酸型
Figure 2 Kinetics of water absorption

水相中已没有表面活性剂。

5 结束语

可聚合表面活性剂以其独特的结构和优越的性能,开辟了表面活性剂合成和应用的新领域,但仍还有一些不足,如聚合过程中水溶性聚合物含量增加,可聚合乳化剂分子结构复杂,影响因素多,规律性不强等,加强这方面的基础研究和推广应用是非常急迫且重要的。

参考文献:

- [1] Freedman H H, Mason J P, Medaila A I. *J Org Chem*, 1958, 23, 76.
- [2] 任天斌,张洪涛. 胶体与聚合物, 1999, 17, 2.
- [3] Kino S K. *Pressure-sensitive and Water-resistant Adhesives* JP 0693, 239, 1994.
- [4] Myazaki K. *Water-thinned Primer Compositions for Water-resistant coatings*. JP 0726, 088, 1995.
- [5] Yoshida M. *Preparation of Crosslinked Polymer Microparticle Emulsions*. JP 0481, 405, 1992
- [6] Heiliger L. *Polymerizable Emulsifiers for Use in Polymerization and in Binding with Biologically Active Materials*. DE 4, 202, 050.
- [7] Ito K, Yokoyama S, Arakawa F. *Polym Bull*, 1986, 16, 345.
- [8] Ferguson P, Sherrington D C, Gough A. *Polymer*, 1993, 34, 3281.
- [9] Joynes D, Sherrington D C. *Polymer*, 1995, 37, 1453.
- [10] Greene B W, Sheetz D P, Filer T D. *J Coll Interfac Sci*, 1970, 32, 90.
- [11] Yokota K, Ichihara A, Shin 'ike H. In: *Industrial application of surfactants III*. London: RSC, 1992, 29.
- [12] Urqiola M B, Dimonie V L, Sudol E D, El-Aasser M S. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 1992, 30, 2619.
- [13] Urqiola M B, Dimonie V L, Sudol E D, El-Aasser M S. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 1992, 30, 2631.
- [14] Nagai K, Satoh H, Kuramoto N. *Polymer*, 1993, 34, 4969.
- [15] Holmberg K. *Prog Org Coatings*, 1992, 20, 325.
- [16] Leary B, Lyons C J. *Aust J Chem*, 1989, 42, 2055.
- [17] Tauer K, Goebel K H, Kosmella S, Stähler K, Neelsen J. *Macromol Chem, Macromol Symp*, 1990, 31, 107.
- [18] Hamaide T, Zicmanis A, Monnet C, et al. *Polym Bull*, 1994, 33, 133.
- [19] Goebel KH, Stähler K. *Polym Adv Tech*, 1995, 6, 452.
- [20] Zicmanis A, Hamaide T, Graillat C, Monnet C, et al. *Colloid Polym Sci*, 1997, 275, 1.
- [21] 徐健, 李干佐, 姚继发. *日用化学工业*, 2002, 32, 2.
- [22] Uzulina I, Zicmanis A, Graillat C, et al. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202, 3126.
- [23] Guyot A. *Adv Colloid Interfac*, 2004, 3(22), 108.
- [24] Schoonbrood A S, Asua J M. *Macromol*, 1997, 30, 6034.
- [25] Boisson F, Uzulina I, Guyot A. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22, 1135.
- [26] Guyot A, Graillat C. *Applied surfactants series*, 2003, 1, 71~92.
- [27] Dufour M, Guyot A. *Colloid Polym Sci*, 2002. 97~104.
- [28] Soula O, Guyot A, Williams N J, et al. *Polymer Sci: Part A: Polym Chem*, 1999, 37, 4205.
- [29] Dufour M, Guyot A. *Colloid Polym Sci*, 2002. 105~112.
- [30] Abele S, Zicmanis A, Graillat C, et al. *Langmuir*, 1999, 15, 1033~1044.
- [31] Abele S, Zicmanis A, Graillat C, et al. *Langmuir*, 1999, 15, 1045~1051.
- [32] Tauer K, Zimmermann A. *Macromol. Rapid Commun*, 2000, 21, 825.
- [33] Tauer K, Zimmermann A, Schlaad H. *Macromol Chem Phys*, 2001, 203, 319.

(下转第 63 页)

[33] Ai H, Jones S A, Lvov Y M, et al. J Control Release, 2003, 86, 59.
[34] Chung A J, Rubner M F. Langmuir, 2002, 18, 458.
[35] Das S, Pal A J. Langmuir, 2002, 18, 458.
[36] Emoto K, Nagasaki Y, Kataoka K. Langmuir, 2000, 16, 5738.
[37] Michel M, Vautier D, Schaaf P, et al. Langmuir, 2004, 20(12), 4835.
[38] Burke S E, Barrett C J. Macromolecules, 2004, 37, 5375.
[39] Etienne O, Aurore S, Picart C, et al. Biomacromolecules, 2005, 6, 726.
[40] Ganachaud F, Elaissari A, laagoun A. Langmuir, 1997, 13, 701.
[41] Vingradova O I, Lebedeva O V, Vasilev K, et al. Biomacromolecules, 2005, 6, 1495.
[42] Lvov Y, Decher G, Sukhorukov G. Macromolecules, 1993, 26, 5396.
[43] Sukhorukov G B, Mohwald H, et al. Thin Solid Film, 1996, 200, 280.
[44] Sukhorukov G B, Montrel M M, et al. Biosensor Bioelectron, 1996, 9, 913.
[45] Dai J H, Bruening M L. Nano Lett, 2002, 2(5), 497.
[46] Yang S Y, Lee D, Rubner M F, et al. Langmuir, 2004, 20, 5978.
[47] Lee D, Rubner M F, Cohen R E. Chem Mater, 2005, 17, 1099.
[48] Grunlan J C, Choi J K, Lin A, et al. Biomacromolecules, 2005, 6, 1149.

Progress on Layer-by-Layer Self-assemble Technique
in Surface Design of Biomaterials

LIN Quan-kui, JI Jian^{*}, TAN Qing-gang, REN Ke-feng, SHEN Jia-cong
(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The Layer-by-Layer self-assembly (LbL) of polycations and polyanions into multilayers has emerged as an efficient, versatile, yet simple, technique to create biologically active surfaces. By controlling the assemble condition, bioactive molecules, such as drugs, enzymes, DNA, or proteins, may be incorporated in the multilayer during the polyelectrolyte deposition process. The LbL technique has been recognized as an important means in designing the surfaces of the biomaterials. This paper summarized the progress on the Layer-by-Layer self-assemble technique in the design of the biointerface for cardiovascular device, tissue engineering scaffold, drug delivery systems, and so on.

Key words: Layer-by-Layer; Blood compatibility; Cell compatibility; Drug delivery; Antibacterial

(上接第 20 页)

Advances in Polymerizable Surfactant

XIONG Ping-ting, LU De-ping, HUANG Hong-zhi
(School of Chemistry and Material science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Surfactants play a crucial role in the emulsion polymerization. However, they also have some adverse effects. A promising way to reduce the negative effects of the surfactants is to use polymerizable surfactants. Application of polymerizable surfactants ensures that the surfactant moiety is bound covalently to the polymer material so that desorption from the polymer particles or migration in the polymer film are impeded. This text concludes the characterization and properties of anionic, noionic, cationic polymerizable surfactants and their applications in emulsion polymerization.

Key words: Polymerizable; Surfactant; Anionic; Noionic; Cationic; Emulsion polymerization