

# 马来酸类可聚合乳化剂及其在乳液聚合中应用

孙迎利<sup>1</sup>, 乔卫红<sup>1\*</sup>, 刘洪珠<sup>2</sup>, 李宗石<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116012;

<sup>2</sup> 大连振邦氟涂料股份有限公司, 大连 116036)

**摘要:**使用可聚合乳化剂可以很好地解决传统乳化剂的缺点, 提高乳液的应用性能。马来酸类乳化剂其可聚合基团反应活性适中, 可以很好地键合在乳胶粒表面上, 且更为突出的是这类乳化剂不易发生均聚, 而是倾向于与单体发生共聚。研究表明, 马来酸类可聚合乳化剂应用到乳液聚合中, 可以改善乳胶液的性能, 提高乳胶膜的耐水性等。文章介绍了这一类新型的乳化剂, 并根据其亲水基团进行了分类, 分别介绍其合成路线, 总结了马来酸类乳化剂的特点, 概述了在常见乳液聚合体系中的应用与研究。

**关键词:**马来酸类可聚合乳化剂; 分类; 乳液聚合体系

## 引言

乳化剂在乳液聚合中起着重要的作用: 聚合前可以分散并增溶单体, 形成稳定的单体乳液; 聚合中为单体提供聚合场所, 并影响单体的聚合行为、乳胶粒子大小和分布、乳胶粒的性质; 聚合后稳定乳胶粒子使之不发生凝聚。传统的乳化剂是通过物理作用吸附于乳胶粒表面, 在冻融循环<sup>[1]</sup>, 或者施以剪切力<sup>[2]</sup>, 或者加入电解质时, 乳液稳定性会发生变化乃至破乳; 成膜时, 乳化剂会发生迁移<sup>[3]</sup>, 或富集于膜与空气间的界面, 影响膜的光泽和其它表面性质, 或富集于膜与基体的界面, 影响膜的粘接性能; 残留的乳化剂还会造成成膜速率慢<sup>[4]</sup>, 降低膜的耐水性<sup>[3]</sup>。在某些生产应用中, (1) 乳胶液中添加颜料等组分时, 乳化剂会与颜料分散剂在乳胶粒和水、颜料和水的两个界面产生竞争吸附, 从而影响乳胶液的流变性能和稳定性<sup>[5,6]</sup>; (2) 在通过凝胶法制取固体产品时, 乳化剂会残留在水相, 造成环境污染<sup>[3]</sup>; 因此人们在传统乳化剂中引入可聚合的基团, 构成新的表面活性单体, 又称可聚合乳化剂。可聚合乳化剂分子通过共价键的方式键合在乳胶粒的表面, 这种强烈的键合使乳化剂分子在乳胶液存放和使用时不发生解吸, 有效解决传统乳化剂的缺点, 使膜的力学性<sup>[2]</sup>、光泽性、黏接性<sup>[8]</sup>、耐水性<sup>[8~10]</sup>等都得到很大的提高。目前所研究的可聚合乳化剂, 主要有烯丙(氧)基型、(甲基)丙烯酸型、丙烯酰胺型、苯乙烯型、马来酸类等。其中马来酸类乳化剂反应活性适中, 而且不易发生均聚<sup>[11]</sup>, 倾向于与单体发生共聚, 而且在碱性水解条件下保持很好的稳定性<sup>[12]</sup>。因此, 马来酸类可聚合乳化剂成为人们的研究热点。

## 1 马来酸类可聚合乳化剂的分类

按传统乳化剂分子中亲水基团的不同, 马来酸类可聚合乳化剂也可分为四类: 阴离子乳化剂、阳离子乳化剂、非离子乳化剂和两性乳化剂。

### 1.1 阳离子型

近年来有关阳离子研究较多的主要为季铵盐类, 也包含一些杂环季铵盐和少量伯铵盐乳化剂。Abele<sup>[14]</sup>首先通过脂肪醇与马来酸酐反应制得马来酸单酯, 再与二烷基氨基卤代烷反应得到一种水溶性较差的油状物质。在酸性 pH 时, 该物质也可认为是一种阳离子乳化剂, 但为了改善其水溶性, 对氮原子

**基金项目:**大连市科技计划项目(2005A10GX103);

**作者简介:**孙迎利(1982—), 男, 硕士, 主要从事表面活性剂的合成与应用研究;

\* 通讯联系人, E-mail: qiaoweihong2001@sina.com.

进行进一步烷基化制得季铵盐。图 1 给出了合成路线：

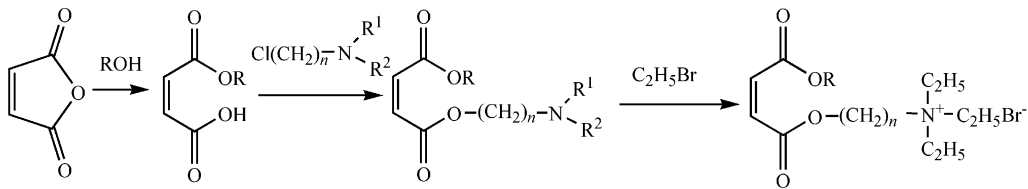


图 1 马来酸双酯类乳化剂合成路线

Figure 1 The synthesis of maleate diester emulsifier

Klimenkovs<sup>[17]</sup>继续这方面的研究,合成了一系列马来酸双酰胺的可聚合乳化剂(合成路线见图 2),将其中两个酯键换成相应的酰胺键,通过改善分子的耐水解性和亲水性,得到了满意的应用效果。

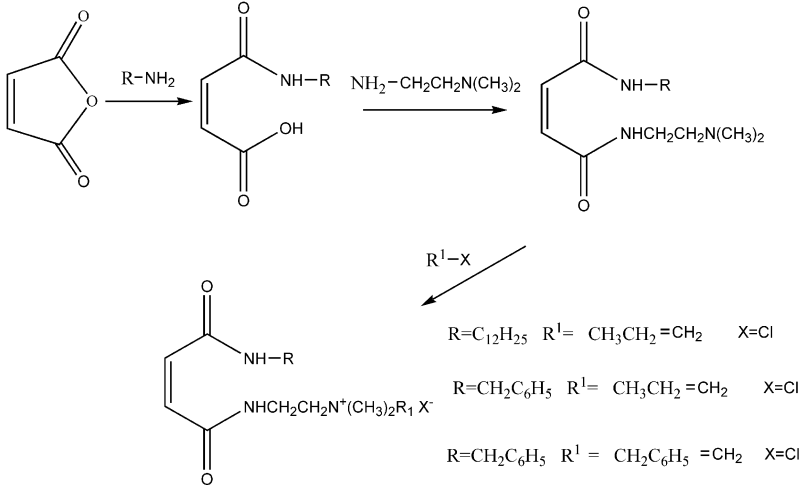


图 2 马来酸双酰胺类乳化剂的合成路线

Figure 2 The synthesis of maleic diamide polymerizable emulsifier

Montoya<sup>[18]</sup>等合成了一系列烷基吡啶溴的马来酸双酯类乳化剂(见图 3)。

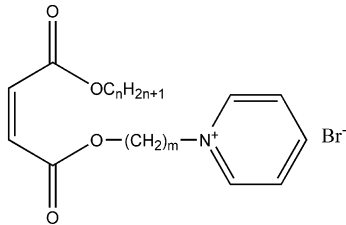


图 3 烷基吡啶溴马来酸双酯乳化剂结构式

Figure 3 Structure of alkyl pyridinium bromide maleate diester emulsifier

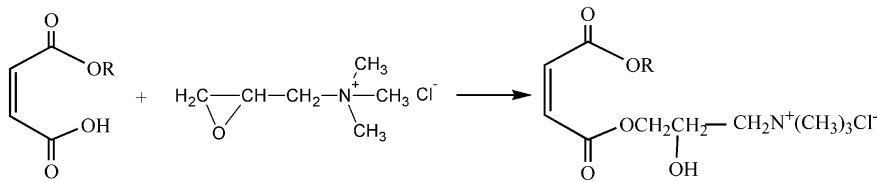


图 4 阳离子缩水甘油醚马来酸酯的合成路线

Figure 4 The synthesis of cationic polyglycidyl ether maleate ester emulsifier

徐健<sup>[19]</sup>以马来酸酐和十二醇为原料制备马来酸酐单十二醇酯,然后与环氧丙基三甲基氯化铵反应,合成了一类新型的马来酸酐双酯型阳离子表面活性单体(合成路线见图 4)。

1.2 阴离子型

这一类是目前应用和研究最多的乳化剂,因此阴离子的马来酸类乳化剂研究开发也比较多。常见的

阴离子乳化剂类型有羧酸盐类、硫酸盐类、磺酸盐类和磷酸盐类。用马来酸和脂肪醇或脂肪胺反应<sup>[20]</sup>, 就可以得到羧酸盐的马来酸类乳化剂(结构示意图如图 5 所示)。Gaspar<sup>[21]</sup>将该结构的马来酸单酰胺钠盐乳化剂应用到丙烯酸丁酯的乳液聚合中。

Schoonbrood<sup>[22]</sup>合成了一类硫酸盐马来酸双酯类乳化剂(见图 6)。

唐雅娟<sup>[38]</sup>通过三步法合成了马来酸单十二胺丙基磺酸钠可聚合乳化剂。首先用马来酸酐和十二烷基伯胺开环生成马来酸单十二胺,再用氢氧化钠中和成钠盐,丙磺酸内酯做磺化剂生成磺酸钠盐。所合成的这种乳化剂能够参与聚合反应起到内乳化的作用,可改善乳液的性能。

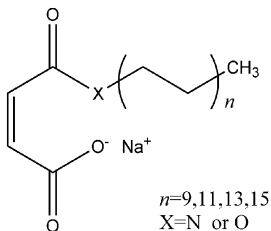


图 5 羧酸钠盐类马来酸酯乳化剂的结构式

Figure 5 Structure of carboxylic acid sodium maleate ester emulsifier

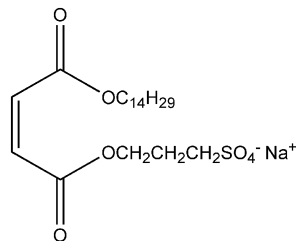


图 6 硫酸盐马来酸双酯乳化剂结构式

Figure 6 Sulphate maleate diester emulsifier

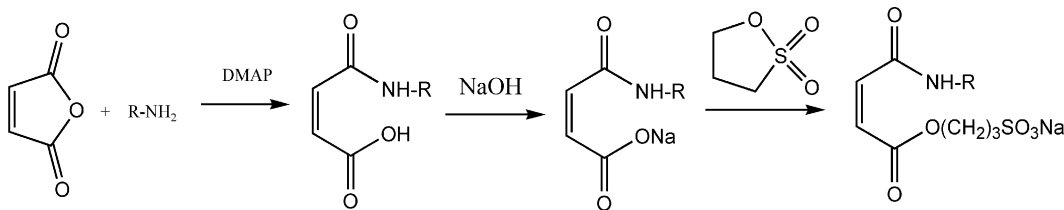


图 7 马来酸单十二胺丙基磺酸钠合成路线

Figure 7 The synthesis of sodium maleic monododecylamide propylsulfonate

由于近年来含氟的材料研究比较多,并且被证明具有许多显著的特点,例如低表面活性,低绝缘常数和折射系数<sup>[24]</sup>,高化学和热力学稳定性和在超临界 CO<sub>2</sub> 中溶解性<sup>[25]</sup>。Pich<sup>[26]</sup>等采用含氟的乳化剂单体-单氟烷基马来酸酯(结构见图 8),通过乳液聚合得到含氟的乳胶粒。

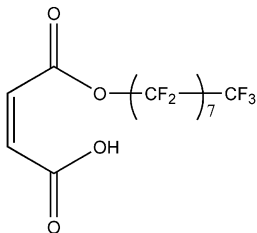


图 8 含氟马来酸可聚合乳化剂结构式

Figure 8 Fluorinated maleic polymerizable emulsifier

### 1.3 非离子型

该类型的主要是聚氧乙烯和嵌段聚醚类。一般非离子乳化剂都具有很好的空间稳定作用,制得的乳胶粒有很好的耐寒,耐电解质和耐剪切性<sup>[27]</sup>。Chuong<sup>[28]</sup>报道了一种新型的非离子马来酸类乳化剂(如图 9 所示)。它以氧乙基为亲水基团,可以通过改变亲水链的长度来调节产品应用的性能。

Ktopotek<sup>[29]</sup>通过马来酸脂肪醇酯与缩水甘油醇反应,得到了一种新型的非离子马来酸类可聚合乳化剂(合成路线如图 10 所示),在表面张力,发泡能力,洗涤性能和抗污能力等方面具有比一般非离子表面活性剂更优异的性能<sup>[30]</sup>。

Olivier<sup>[27]</sup>用十二醇和马来酸酐反应得到马来酸单十二酯后,再和催化的乙氧基化合物反应得到含 32

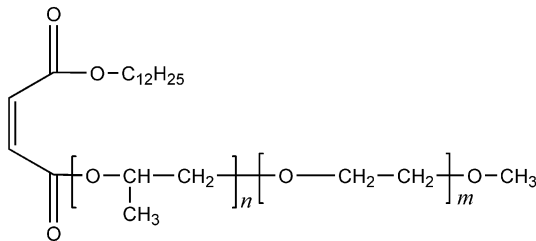


图 9 嵌段聚醚马来酸酯非离子乳化剂结构式

Figure 9 Block poly (ester ether) maleate ester emulsifier

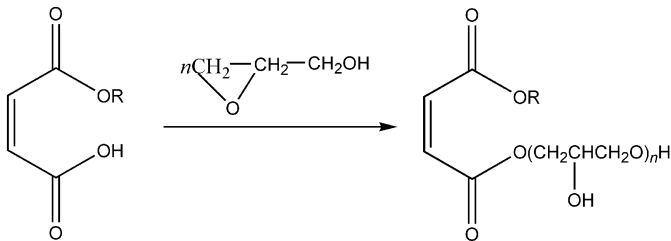


图 10 聚缩水甘油醚马来酸酯乳化剂合成路线

Figure 10 The synthesis of polyglycidyl ether maleate ester emulsifier

或 41 个氧乙烯基团的非离子乳化剂(见图 11)。另一方面,用甲苯作溶剂,对甲苯磺酸催化,马来酸和聚乙二醇甲醚(含 45 个氧乙烯基团)反应生成非离子乳化剂(见图 12)。

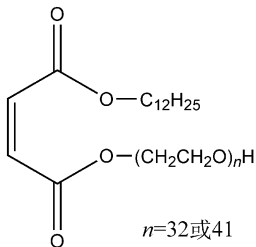


图 11 聚氧乙烯醚马来酸酯乳化剂结构式

Figure 11 Structure of polyoxyethylene maleate ester emulsifier

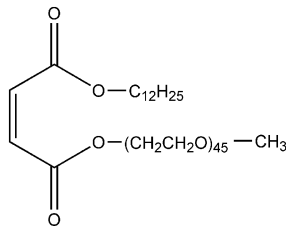


图 12 聚乙二醇甲醚马来酸酯乳化剂结构式

Figure 12 Structure of poly (ethylene glycol) methyl ether maleate ester emulsifier

1.4 两性型

该类乳化剂分子中既含有阳离子亲水基又含有阴离子亲水基。Abele<sup>[14]</sup>用合成的马来酸双酯的叔胺和 1,3-丙烷磺内酯进行烷基化反应,得到了两性乳化剂,同样 Klimenkovs<sup>[17]</sup>用和 1,3-丙烷磺内酯马来酸二胺的叔胺继续烷基化,反应得到了两性的马来酸类乳化剂。示例给出 Klimenkovs 的合成路线(如图 13 所示)。

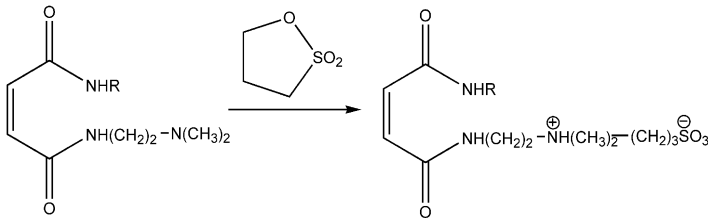
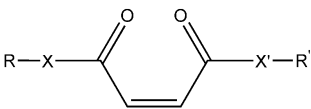


图 13 马来酸类两性乳化剂的合成路线

Figure 13 The synthesis of zwitterionic maleic polymerizable emulsifier

2 马来酸类可聚合乳化剂的性质

马来酸酯型可聚合乳化剂一般是由马来酸酐与高级脂肪醇(胺)进行反应,再引入亲水基团而得到的马来酸单酯(单酰胺)或双酯(双酰胺)的结构。可聚合基团为马来酸的双键,结构通式如图 14 所示:



$X, X' = O \text{ or } N$   
 $R, R'$  is hydrophilic group or hydrophobic group

图 14 马来酸类乳化剂的结构通式  
Figure 14 General structure of maleic emulsifier

2.1 马来酸类乳化剂的异构化

在合成马来酸类可聚合乳化剂时, 一个很重要的问题就是马来酸的衍生物很容易异构成富马酸类。异构过程中双键的活性发生改变。Dymicky<sup>[13]</sup>指出, 在较高的温度下或者有强酸的存在下, 异构化很容易发生, 如图 15 所示。

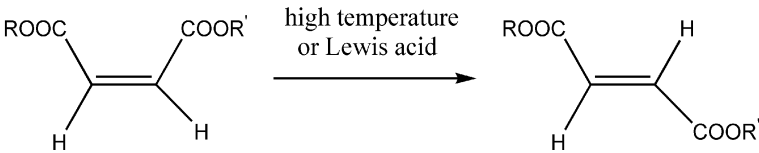


图 15 马来酸类衍生物向富马酸类的转变  
Figure 15 The isomerization from maleate to fumarate esters

Abele<sup>[14]</sup>等在合成一系列马来酸阳离子可聚合乳化剂时, 发现温度固定在 70℃时, 随着反应时间的延长, 发生异构化, 并利用<sup>1</sup>H NMR 检测到了一定量的反式异构体(见表 1), 从而影响产品的纯度。因此很多马来酸类乳化剂的合成中, 反应的温度和时间都控制在适宜范围内, 最终的产品通过核磁双键上的氢的偶合常数来判断异构化。

表 1 反应时间与异构体含量的关系  
Table 1 The relation between reaction time and isomer content

| reaction time/h | isomer content/% | melting point/℃ |
|-----------------|------------------|-----------------|
| 24              | 3                | 60              |
| 68              | 80               | 85              |
| 85              | 100              | 96              |

2.2 马来酸类乳化剂的活性

随着可聚合乳化剂的广泛研究, 许多新的种类被不断的开发出来, 并且应用到传统单体现的乳液聚合中, 例如苯乙烯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸等。然而, 如果单体的聚合基团反应活性过大, 乳化剂会在反应早期过多地与单体共聚。这样随着乳胶粒的长大, 乳化剂就会过多被包埋在乳胶粒内部。乳胶粒表面的乳化剂就比较少, 生成的乳胶粒就不能稳定存在; 如果聚合基团的反应活性过低, 在反应后期乳化剂都很少有键合到乳胶粒上, 而只是吸附在乳胶粒表面。这样就丧失了可聚合乳化剂的功效。而易发生共聚的可聚合乳化剂则会在水相聚合形成能引起桥键絮凝的聚合物电解质<sup>[15]</sup>。因此, 引入相对活性(共聚单体活性和聚合单体活性的比率)就显得很重要。

Schoonbrood 等<sup>[16]</sup>建议单体与乳化剂的相对活性为:  $0.5 < r_{\text{comonomer}} < 10, r_{\text{surfmmer}} \rightarrow 0$ 。研究<sup>[9, 22, 36]</sup>比较了三种活性不同的可聚合乳化剂-丁烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸酯类。结果发现: 相对于活性适中的马来酸酯类乳化剂, 使用活性偏大的甲基丙烯酸类乳化剂制得的乳液, 凝胶量比使用马来酸类乳化剂得要多很多; 而使用活性偏小的丁烯酸类制得的乳液耐电解质稳定性较差, 且所成的膜耐水性也更差。一般来说马来酸类可聚合乳化剂的反应活性比较适中, 可很好地键合在乳胶粒表面, 且可很少被包埋在乳胶粒内部。更为重要的是这类乳化剂不易发生均聚<sup>[11]</sup>。

3 马来酸类可聚合乳化剂在乳液聚合中的应用

能够进行乳液聚合的单体数量很多, 目前已应用的有 600 多种可进行乳液均聚合和乳液共聚的单体。

体<sup>[31]</sup>,其中应用比较广泛的有:乙烯基单体,如苯乙烯、乙烯、醋酸乙烯酯、氯乙烯等;共轭二烯单体,如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等;丙烯酸及甲基丙烯酸系单体,如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺、丙烯腈等。Schoonbrood<sup>[22]</sup>认为没有一个理想的可聚合乳化剂结构能够广泛地应用,也就是说对于一种单体体系应用效果很好的可聚合乳化剂在另外一个单体体系中效果可能就不好。因此所研究的马来酸类乳化剂,在不同的聚合体中得到的结论也会不同。

### 3.1 苯乙烯(St)聚合体系

Montoya 等<sup>[18]</sup>合成的马来酸类可聚合乳化剂在苯乙烯的乳液聚合中可以获得稳定的胶粒,并且很容易和单体进行共聚。大部分键合在胶粒表面,很少残留在水溶液中。相比之下,具有同样结构但没有反应基团的琥珀酸类乳化剂,在水溶液中的残留比例较高。也指出,阳离子的可聚合乳化剂对苯乙烯的乳液聚合有一定阻碍作用。

Klimenkovs<sup>[17]</sup>合成的一系列双酰胺可聚合乳化剂应用到苯乙烯的批量聚合,指出当疏水基团为长链烷基时,可以获得较好的结果:在很短的时间内(数小时),乳化剂基本上都已经转化,乳胶粒的呈单分散性且直径在 80~200nm 之间,凝胶量没有或者很少。其中合成的非离子乳化剂在没有其它协同的乳化剂作用时,均不能获得较高的转化率。阳离子乳化剂可以获得更小粒径的乳胶粒。两性的乳化剂聚合速度慢一些,但获得的胶粒较大。

徐健<sup>[19]</sup>将合成的一系列马来酸双酯的阳离子乳化剂用于乳液聚合,考察了不同聚合工艺的效果。在间歇聚合反应中,所有乳化剂均能使乳液聚合稳定进行,且乳胶粒的稳定性良好,获得的乳胶粒粒径较小,呈单分散性。乳化剂的转化率很高,但有相当多的包埋在胶粒内部;采用半连续的聚合工艺,可以改善乳化剂分子在胶粒内部和表面的分配,提高乳化剂的使用效率。

### 3.2 苯乙烯-丙烯酸丁酯(St-BA)共聚体系

苯丙乳液因为具有优良的成膜性、耐油性、耐候性、保色性和粘结性,被广泛地应用于内外墙涂料、地板上光剂和纸张涂布胶粘剂等领域<sup>[39]</sup>,因此该体系研究较多。

Guyot<sup>[7]</sup>将 Uzulina I 合成的可聚合乳化剂应用于该体系种子乳液共聚,由表面张力值得出残留在清液中的乳化剂很少,发现有一部分(约 1/2)可聚合乳化剂位于乳胶粒表面,这意味着大约有 50%的可聚合乳化剂包埋于乳胶粒内部,这可能是因为这些可聚合乳化剂活性太高,在聚合反应初期就已经过多的参与聚合。

Francoise<sup>[32]</sup>用马来酸阴离子和苯乙烯类非离子乳化剂,研究对于核-壳乳液聚合体系稳定性的影响。他指出:混合使用两类乳化剂,可以提高乳胶粒对电解质的稳定性。单一使用马来酸阴离子乳化剂可以得到许多理想的结果,稳定核-壳胶粒,高固含量和少量的凝胶。在聚合过程中尝试加入苯乙烯类非离子乳化剂时,非离子基团(氧乙烯和氧丁烯)强烈驱使体系产生凝胶。然而,当单体转化率 $\geq 75\%$ 时加入定量的非离子乳化剂可以获得稳定的乳胶粒。

Javier 等<sup>[33]</sup>将一种马来酸双酯可聚合乳化剂与传统乳化剂 SDS 分别应用于苯乙烯-丙烯酸丁酯的共聚,结果发现可聚合乳化剂得到的乳胶液的机械稳定性、膜的耐水性均比 SDS 的性能好,且有效地阻止了乳化剂在成膜时向界面的迁移。

Abele<sup>[12]</sup>将合成的一系列阴离子马来酸单酯、马来酸单酰胺、琥珀酸单酯、琥珀酸单酰胺可聚合乳化剂用于苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚体系中,指出所有的乳化剂都可以提供很强的乳液的稳定性,与之前设想的马来酸的活性有些出入。但是在胶膜应用方面,使用可聚合乳化剂的表现出的耐水性能优越。Abele<sup>[34]</sup>在同样体系中,使用合成的阳离子和两性的马来酸类乳化剂,指出两性的乳化剂性能优越。阳离子乳化剂得 29~54nm 的粒子,两性乳化剂得到 100~300nm 的粒子。Abele 指出结构类似但没有反应活性的琥珀酸酯的阳离子和两性的乳化剂,在胶粒稳定性方面,没有本质的区别,它们在乳液聚合时也可以很强的吸附在胶粒的表面;但是形成的膜比较脆弱而且耐水性能较差。

Pich<sup>[26]</sup>采用单氟烷基马来酸酯乳化剂,通过乳液聚合得到含氟的乳胶粒,论证了可以通过降低乳化剂在反应体系中的含量来控制乳胶粒粒径和尺寸分布。含氟的乳胶液可以很容易的和苯乙烯-丙烯酸丁

酯聚合乳胶液混合,形成组合乳胶膜,它的耐水性要好于单一苯乙烯-丙烯酸丁酯体系形成的乳胶膜。通过显微镜观察指出含氟胶粒在干燥过程中可以迁移胶膜表面,显示其在复合层的疏水特性。

### 3.3 苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸(St-BA-AA)共聚体系

Schoonbrood<sup>[22]</sup>等合成四类阴离子乳化剂,三类可聚合乳化剂和一类传统的阴离子乳化剂 SDS,并将其应用于上述乳液聚合体系,马来酸类的键合率可以达到 50%~95%。相对于丁烯酸类、甲基丙烯酸类可聚合乳化剂以及非可聚合乳化剂 SDS,由它所制的乳液耐电解质稳定性、耐水性、机械稳定性等均较好。同时也指出,胶粒的直径对马来酸乳化剂的转化率有影响,在乳胶粒直径大于 100nm 时,马来酸酯类可聚合乳化剂的键合率随其直径的增大迅速地减小。

Olivier<sup>[27]</sup>将两类由马来酸酐衍生的阴离子和非离子乳化剂应用到该体系种子乳液聚合中,乳化剂转化率可以超过 80%,由此形成的乳胶粒,在抵抗冻融循环和耐电解质性能上有了很大的提高。

### 3.4 最佳可聚合乳化剂行为与最佳聚合方式的实施方法<sup>[37]</sup>

根据 Schoonbrood<sup>[16]</sup>通过对可聚合乳化剂系统的研究,认为为了避免乳化剂的反应基团埋藏于聚合物粒子中,在粒子迅速增长的聚合反应初期,可聚合乳化剂应尽量不参与反应;为了保证可聚合乳化剂高度地键合到聚合物粒子表面,在粒子大小不再明显增长的聚合反应后期,可聚合乳化剂应完全参与反应,并将符合该条件的乳化剂定义为最佳的可聚合乳化剂。

Asua<sup>[35]</sup>将最佳可聚合乳化剂行为扩展为:(1)可聚合乳化剂首先应当是一个良好的乳化剂,也就是说其应有足够的乳化能力;(2)可聚合乳化剂的 CMC 值应该足够低,以杜绝乳化剂在水相中聚合产生的聚合物电解质影响乳液稳定;(3)可聚合乳化剂应能提供稳定的成核阶段,种子乳液聚合情况下可以不需要;(4)可聚合乳化剂不能过早地参与聚合。过早地聚合会导致乳化剂分子过多地包埋在乳胶粒之中,不能起稳定作用;(5)在单体聚合后期,可聚合乳化剂应完全的键合到乳胶粒的表面上。

Schoonbrood<sup>[22]</sup>提出了引导可聚合乳化剂进行最佳聚合的实施方法:(1)改变主要单体的反应活性;(2)改变可聚合乳化剂的活性;(3)改变可聚合乳化剂的加入方式;(4)抑制乳胶粒的增长。

## 4 结语

有关于可聚合乳化剂的研究起源于上世纪五六十年代。此后人们展开了对此类乳化剂的研究,尤其是九十年代末到本世纪初欧盟启动了两个连续关于可聚合乳化剂的研究项目,得出了一系列的结论,其中包括马来酸衍生物的乳化剂性能优异。马来酸类乳化剂以其独特的结构和优越的性能,开辟了乳化剂合成和应用的新领域。由于乳液聚合影响因素多,规律性不强,关于马来酸类乳化剂的研究也不是很充分,开发的品种有限,应用性能比较好的就更少。因此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] Digioia F A, Nelson R E. Ind Eng Chem, 1953, 45 (4): 745.
- [2] Greene B W, Sheetz D P J. Colloid Interface Sci, 1970, 32: 96.
- [3] Holmberg K. Prog Org Coat, 1992, 20: 325.
- [4] Guyot A, Tauer K. Adv Polym Sci, 1994, 111: 43.
- [5] Kronberg B, Kuortti J, Stenius P. Colloids Surf, 1986, 18: 411.
- [6] Hulden M, Sjoblom E. Prog Colloid Polym Sci, 1990, 82: 28.
- [7] Guyot A. Adv Colloid Interface Sci, 2004, 108: 3.
- [8] Yokota K, Ichihara A, Shinike H U S. USP 5324862, 1994.
- [9] Unzue M J, et al. Appl Polym Sci, 1997, 66: 1803.
- [10] Abele S, Gauthier C, Graillat C. Polymer, 2000, 41: 1147.
- [11] Busfield W K, Jenkins I D, Heiland K. Eur Polym J, 1994, 30(11): 1259.
- [12] Abele S, Zicmanis A, Graillat C. Polym Adv Technol, 1999, 10: 301.
- [13] Dymicky M. Org Prep Proced Int, 1983, 15: 233.

- [14] Abele S, Zicmanis A, Graillat C. *Langmuir*, 1999, 15; 1033.
- [15] Guyot A, Tauer K, Asua J M. *Macromolecules*, 1997, 30; 6034.
- [16] Schoonbrood H A S, Asua J M. *Macromolecules*, 1997, 30; 6024.
- [17] Klimenkova I, Zhukovska I, Uzulina I C R. *Chimie*, 2003, 6; 1295.
- [18] Montoya G A, Sherrington D C, Schoonbrood H A S. *Polymer*, 1999, 40; 1359.
- [19] 徐健. 微乳液微观结构和反应性表面活性剂合成及性质的研究. 山东: 山东大学, 2001.
- [20] Abele S, Graillat C, Zicmanis A, et al. *Polymer Adv Tech*, 1999, 10; 301.
- [21] Milton Gaspar L J, Geetha B. *Langmuir*, 2006, 22; 2795.
- [22] Schoonbrood H A S, Maria J, Beck O J. *Macromolecules*, 1997, 30; 6024.
- [23] Uzulina I, Abele S, Zicmanis A. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19; 397.
- [24] Feiring A E, Wonchoba E R. *Macromolecules*, 1998, 31(20); 7103.
- [25] DeSimone J M, Guan Z, Elsberndt C S. *Science*, 1992, 257; 945.
- [26] Pich A, Dattab S, Musyanovych A. *Polymer*, 2005, 46; 1323.
- [27] Olivier S, Gauthier C, Hamaide T. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77; 2768.
- [28] Chuong B, Carine L, Bernadette C. *Polymer Bulletin* 1999, 42; 287.
- [29] Klopotek B B, Kijenski J. *Tenside Surf Det*, 1997, 34(2); 78.
- [30] Klopotek B B, Kijenski J. *Tenside Surf Det*, 1997, 34(3); 174.
- [31] 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, 2004. 246.
- [32] Thenoz F, Soula O, Guyot A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37; 2251.
- [33] Javier I, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40; 2994.
- [34] Abele S, Zicmanis A, Graillat C. *Langmuir*, 1999, 15; 1045.
- [35] Asua J M, Schoonbrood H A S. *Acta Polym*, 1998, 49; 671.
- [36] Lam S, Hellgren A C, Sjoberg M. *Appl Polym Sci*, 1997, 66; 187.
- [37] 朱明月, 乔卫红, 毕晨光, 等. 化工进展, 2006, 25(6); 490.
- [38] 唐雅娟, 李成海, 张海明. 日用化学工业, 2006, 36(6); 345.
- [39] 接瑜, 张毅民, 王虹, 等. 化学工业与工程, 2007, 24(1); 40.

## Maleic Polymerizable Emulsifier and Their Applications in Emulsion Polymerization

SUN Ying-li<sup>1</sup>, QIAO Wei-hong<sup>1\*</sup>, LIU Hong-zhu<sup>2</sup>, LI Zong-shi<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

<sup>2</sup> Dalian Zebon Fluorocarbon Paint Stock Co., Ltd Dalian 116036, China)

**Abstract:** To use polymerizable emulsifier can solve the deficiency of traditional emulsifier and enhance the application functions of emulsion. The maleic emulsifier can make a firmer bond on latex surface because of its moderate reactivity. Furthermore, this kind of emulsifier can undergo copolymerization with comonomers, but cannot be homopolymerised. As a result, the application of maleic emulsifier in emulsion polymerization can meliorate the capability of emulsion along with water resistance of latex film. As a new type of emulsifier, Maleic polymerizable was introduced in the paper and it was classified according to the different kinds of hydrophilic groups. Besides, the features of maleic polymerizable emulsifier and various types of synthesis routes were summarized. Their applications in different polymerizable systems and progress were described as well.

**Key words:** Maleic polymerizable emulsifier; Classification; Emulsion polymerization systems