

分散聚合反应

张凯 曾敏 雷毅 江璐霞*

(四川大学高分子材料科学与工程系 成都 610065)

摘 要 分散聚合反应是一种新的聚合方法, 反应开始前, 单体、引发剂和分散剂均溶解在介质中, 随着反应的进行, 当聚合物链达到临界值时便会从介质中分离出来, 并借助于分散剂稳定地悬浮在介质中。分散聚合方法已被应用于许多领域, 如涂料工业、生物工程、医学、化学工业等。本文对分散聚合反应的两个主要问题, 即分散体系的稳定作用和反应机理的研究状况进行了概述。

关键词 分散聚合 稳定作用 反应机理

Dispersion Polymerization

Zhang Kai, Zeng Min, Lei Yi, Jiang Luxia

(Dep. of Polym. Mat. & Eng., Sichuan Univ., Chengdu 610065)

Abstract Dispersion polymerization is a new polymerization method. This method involves monomer, stabilizer and initiator dissolved in the reaction media to polymerize with the formation of insoluble polymer dispersed in the reaction media by the stabilizer. Dispersion polymerization has been applied in many fields, such as coating, bioengineering, medicine, chemistry industry etc. In this paper, the two major problems of the polymerization process, including the stabilizing effect of the polymer dispersion and reaction mechanism are reviewed.

Key words Dispersion polymerization, Stabilization effect, Reaction mechanism

分散聚合是一种特殊类型的沉淀聚合, 反应开始前, 单体、引发剂和分散剂均溶解在反应介质中。一旦反应开始, 聚合物就以类似于乳液聚合中粒子形成的方式均相成核, 当聚合物链达到临界值后, 便会从反应介质中分离出来, 并借助于分散剂稳定地悬浮在有机溶剂中。反应结束时, 整个体系呈有机溶剂和聚合物粒子均匀分散的多相状态^[1~3]。

分散聚合技术起步于 20 世纪 70 年代, 当时涂料的研究人员为了改变乙烯基涂料和丙烯酸酯涂料在成膜时必须用稀溶液多次涂布的缺点, 采用有机溶剂为介质制备高固体含量且稳定的胶态分散体系, 从而取代传统涂料。由于分散聚合技术的应用, 成功地开发出了非水分散涂料、粘合剂、表面活性剂等一些新产品, 极大地推动了涂料工业的发展^[3,4]。

近年来, 分散聚合技术再次成为国内外学者关注的热点, 用分散聚合法制备的单分散微米级聚合物微球, 不但广泛应用于高档涂料、特种粘合剂及精细化工产品等, 而且在某些高新技术领域(如生物工程、医学处理、免疫检验、信息产业、高效液相色谱等)也显示出了良好的应用前景^[1,2,4,5]。表 1 为几种制备聚合物微球的聚合方法比较。

张凯 男, 28 岁, 硕士, 主要从事高分子材料合成及改性研究, E-mail:zhangkaiw@elong.com *联系人
2002-01-28 收稿, 2002-04-03 修回

表 1 几种制备聚合物微球的聚合方法比较

Tab.1 Comparison of several polymerization of preparing polymer microspheres

比较项目	乳液聚合	无皂乳液聚合	悬浮聚合	分散聚合	无重力种子聚合	种子溶胀法
单体存在场所	单体珠滴、乳胶粒、胶束、介质	单体珠滴、乳胶粒、介质	颗粒、介质	颗粒、介质	单体珠滴、颗粒、介质	颗粒、介质
引发剂存在场所	介质	介质	颗粒	介质、颗粒	颗粒	颗粒
分散剂	不需要	不需要	需要	需要	不需要	需要
乳化剂	需要	不需要	不需要	不需要	需要	需要
粒径范围, μm	0.06~0.50	0.5~1.0	100~1000	1~20	2~30	1~100
粒径分散性	分布较窄	分布窄	分布宽	单分散	单分散	单分散

目前,国内有关分散聚合反应的研究,多侧重于反应体系中各组分(分散剂、引发剂、单体等)的种类和用量对分散聚合反应的影响研究,而有关分散体系的稳定作用及反应机理的相关论述几乎没有涉及^[3,6]。本文对分散聚合反应中的两个主要问题,即分散体系的稳定作用和反应机理的研究状况进行了概述。

2 分散体系的稳定作用

有机溶剂中的分散聚合,是以溶于有机溶剂的单体进行聚合反应,产生一种不溶于该溶剂的聚合物,并使这种聚合物均匀分散在连续相中的聚合方法。在分散聚合过程中,聚合物微粒周围必须形成一层由分散剂(可溶性聚合物)组成的保护层。保护层的隔离作用可以破坏聚合物微粒间由于范德华力而产生的相互吸引,从而阻止聚合物微粒发生快速聚集,这种分散剂的作用称为立体稳定效应,如图 1 所示。

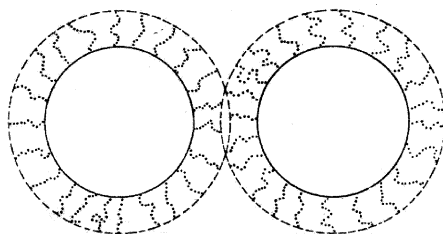


图 1 立体稳定效应示意图

Fig.1 Schematic representation of steric stabilization

立体稳定效应的原理是建立在 Flory 关于聚合物溶解的热力学定理之上的。从图 1 可看出:当两个表面包覆有保护层的聚合物微粒相互靠近时,由于保护层的相互渗透或挤压,造成了自由能的增加,同时在渗透区域内保护层分子链段浓度的增加,形成了渗透压。保护层分子链构象受限而产生的排斥力将迫使聚合物微粒分离,直到包覆聚合物微粒的保护层不再接触为止,这样就可以阻止聚合物微粒发生聚集,从而达到稳定的分散效果。实践证明 10nm 厚的保护层即可以稳定直径 10 μm 左右的聚合物微粒^[7,8]。

在分散聚合中,一种有效的分散剂必须能够完全包覆住聚合物微粒,而每一个保护层也必须紧紧地附着于聚合物微粒表面。只有这样,当两个聚合物微粒相互碰撞时,附着的高分子保护层才不会从聚合物微粒表面脱离,也不会发生横向迁移。最理想的分散剂是那些具有两亲性基团的接枝或嵌段共聚物,一般由两个部分组成,一部分可溶于连续相中,另一部分则不溶于

连续相中。由于不溶链段的作用,分散剂会以一种不可逆的方式吸附在聚合物微粒表面并形成一永久性的聚合物亲液保护层,从而可以完全阻止聚合物微粒发生聚集^[3,7~10]。

3 反应机理

在分散聚合中,初级聚合物粒子形成阶段一般是很快的,通常只需几分钟,而且在进一步的反应中粒子的数目基本保持恒定,但是若大幅度改变溶剂的溶解度,或者在体系中添加分散剂,则会引起粒子数目的变化。由于形成一个稳定的分子需要一定的活化能,所以只有当体系达到过饱和状态时,核才能够生成。微粒的形成可以描述为几个阶段,如表 2 所示^[7]。

表 2 分散聚合中微粒形成的几个阶段
Tab.2 Stages of particle formation in dispersion polymerization

阶 段	现 象
1.阻聚阶段	无聚合反应发生
2.诱导阶段	溶解并达到超饱和
3.初期聚集	分散剂的均匀分散
4.核的形成	达到临界尺寸时即成核
5.核的稳定	靠分散剂稳定(若分散剂效果不好将会产生二次聚集或凝聚现象)
6.核的增长	得到齐聚物,单体吸收,微本体聚合

分散聚合具有与沉淀聚合及乳液聚合相类似的特点,但又完全不同于这两种聚合方法。沉淀聚合既可以在有机溶剂中进行,又可以在纯单液体中进行,并在体系中产生不溶性聚合物,例如甲基丙烯酸甲酯可以在环己烯、丙烯腈或氯乙烯中进行沉淀聚合反应。在聚合过程中可以观察到自加速聚合反应,这是由于在反应体系中增长的聚合物链粘度增大,限制了正常的链终止过程而引起凝胶化效应的结果^[11~13]。

在水中进行的乳液聚合具有聚合速率快,产生的聚合物分子量高的特点。在聚合过程中,自由基被分散在各个增长微粒中。对于悬浮聚合或“液珠”聚合(即利用在水中的单液体滴作为聚合场所的聚合方式),由于它们可用油性引发剂进行引发聚合,所以实质上它们都属于微本体聚合。所有这些多相聚合过程都要形成一个稳定的聚合物分散体系,并且都是以水作为连续相的。

在分散聚合反应中由于用两亲性接枝或嵌段共聚物作分散剂,可以使不溶性的聚合物稳定地分散于连续相中。实际上,一般分散聚合都可以看作是一种特殊的沉淀聚合,只是在分散聚合体系中可以阻止微粒聚集并控制微粒尺寸。以甲基丙烯酸甲酯为例,其分散聚合反应过程为:甲基丙烯酸甲酯与分散剂、引发剂相混合后溶解于汽油中,在搅拌下加热至回流,开始时反应体系呈透明,但是几分钟之后,体系变为微乳液,并很快转变为白色,直至成为乳白色的乳液。随后虽然反应仍在继续进行,但反应体系的外观变化已不明显。图 2 是 80°C 时甲基丙烯酸甲酯的溶液聚合和分散聚合反应速率曲线,对于典型的分散聚合来说,开始时反应速率都比较慢,然后逐渐加速至最高速率,在这以后随着单体浓度的降低,反应速率也逐渐减小。一般情况下,反应转化率达到 90% 只需 1h 左右,而且很容易获得高分子量的聚合物。用分散聚合制备聚甲基丙烯酸甲酯可得到分子量达几百万的聚合产物。用硫醇类链转移剂进行分散聚合,则可以获得较低分子量的产物^[12,13]。

分散聚合反应一般速度较快,而且整个体系为低粘度小颗粒的均匀分散体系,具有良好的散热性,特别是在有回流的条件下,散热性更好。在可比条件下,对于许多单体而言,分散聚合反应均要比在其他溶液中进行的聚合反应更快,如图 2 所示。

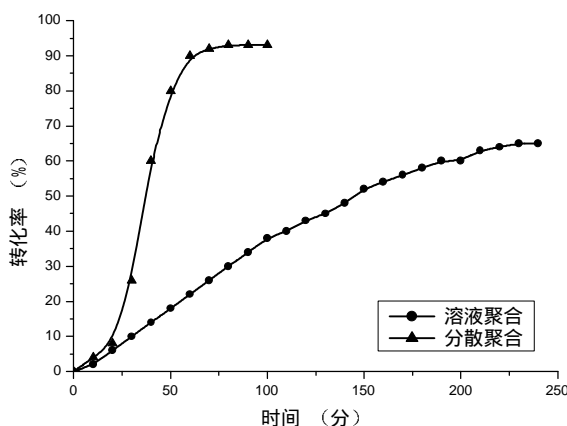


图 2 80°C 时甲基丙烯酸甲酯的聚合反应曲线

Fig.2 Relation between monomer conversion and reaction time of dispersion and solution polymerization of methyl methacrylate at 80°C (50% MMA, 0.1% AIBN, 分散聚合反应中以正十二烷烃为反应介质, 分散剂用量为 2.5%; 溶液聚合反应中以苯为反应介质)

甲基丙烯酸甲酯在汽油中的分散聚合表现出如下动力学特征:

- (1) 分散聚合反应速率相对于相应的溶液聚合而言较快,说明聚合物微粒是主要的聚合场所;
- (2) 在很宽的范围内,分散聚合的速率与粒径大小是无关的,这说明表面聚合机理是不可能的;
- (3) 分散聚合的速率与微粒数目无关,但是却和引发剂浓度的平方根成正比,由此可知经典乳液聚合中的受限终止也没有发生;
- (4) 甲基丙烯酸甲酯在汽油中进行分散聚合反应时,单体被等量地分配在分散聚合物相和连续相中;

基于以上的动力学特征现象,可以通过以下假设来建立分散聚合的动力学模型:

- (1) 聚合物成核是在反应初期发生的,因此可以忽略这一阶段微粒增长的动力学因素;
- (2) 本体聚合发生在聚合物微粒中,而溶胀单体等量地分配于聚合物相和连续相中;
- (3) 反应中生成的自由基链很快地形成聚合物微粒,可以认为所有引发自由基的反应都是在单体微粒内部发生的。

在此基础上,可以得到分散聚合的速率方程。分散聚合与溶液聚合或本体聚合的速率方程比较列于表 3 中。在分散聚合的速率方程表达式中,速率 R_p 与本体聚合中的 R_p 实质上是相似的,但本体聚合中的单体浓度 C_m 在分散聚合中则由相应的体积分数 v 和微粒中的单体浓度 C_p 所代替。方程有两种极限情况,对于小的分布系数 a ,溶胀程度将受到限制;对于大的分布系数 a ,将发生充分溶胀。通过对分散聚合影响因素(引发剂浓度、单体种类、分散剂浓度、温度等)的研究,都证明了基本速率方程的正确性^[12~14]。

表 3 分散聚合与溶液聚合或本体聚合的速率方程的比较

Tab.3 Rate equations derived for dispersion polymerization compared with solution or bulk rate equations

分散聚合	溶液或本体聚合
$R_p=v^{1/2}c_p k_p(R_i/k_t)^{1/2}$ $dx/dt=t^{-1/2}(c_p/c_0)k_p(R_i/k_t)^{1/2}$	$R_p=c_m k_p(R_i/k_t)^{1/2}$ $dx/dt=(c_m/c_0)k_p(R_i/k_t)^{1/2}$ $=(1-x)k_p(R_i/k_t)^{1/2}$
对于小的分布系数 a : $dx/dt=ax^{1/2}(1-x)(c_0v_p c_i k_i)^{1/2}/2(k_p/k_t)^{1/2}$	
对于大的分布系数 a : $dx/dt=(t/c_0)^{1/2}(1-x)(k_p/k_t)^{1/2}$	
注: v —微粒的体积分数 c_p —微粒中单体的浓度 c_0 —单体的初试浓度 a —分配系数 k_i —链引发速率常数 c_i —引发剂浓度 v_p —聚合物的摩尔体积	c_m —单体浓度 R_i —引发速率 R_p —聚合速率 k_p —链增长速率常数 k_t —链终止速率常数 x —转化率 v_m —单体的摩尔体积

参考文献

[1] 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: 434~450.
[2] Ishizu K. Progress in Polym. Sci, 1998, 23 (8): 1383~1408.
[3] 王 群, 府寿宽. 高分子通报, 1996,(3):141~151.
[4] Paine A J. Macromolecules, 1997, 30: 3104~3109.
[5] Viswanathan N B, Thomas P A, Pandit J K. J. of Controlled Release, 1999, 58(1):9~20.
[6] 张洪涛, 黄锦霞, 江兵兵 等. 应用化学, 2001, 18(9):726~730.
[7] Okubo M, Yamashita T, Ise E. J. of Appl. Poly. Sci., 2002, 83(9):2003~2021.
[8] Okubo M, Konishi Y. Colloid & Poly. Sci., 2000, 278(10):919~926.
[9] 王 为. 天津大学学报, 1999, 32(2):145~148.
[10] 王 为, 郭鹤桐. 材料研究学报, 1998, 12(2):628~635.
[11] Xu X L, Zhang Z C, Zhang M W. J. Dispersion Sci. Tech., 1999, 20(6):1647~1657.
[12] Ishizu K, Yamashita M, Ichimura A. Poly., 1997, 38(21):5471~5474.
[13] Ishizu K, Yamashita M, Ichimura A. Macromol. Rapid Commun., 2000, 21(8):639~642.
[14] Holderle M, Bar G, Mulhaupt R. J. Poly. Sci., Part A, 1997, 35(13):2539~2548.