

乳液聚合及其历程的发展

高 国 經 孫 家 珍

(中国科学院应用化学研究所)

乳液聚合是将单体借乳化剂的作用分散在介质中而进行聚合的,所用的分散介质通常是水,所以它是实现游离基型加聚反应的一种。由于乳液聚合有许多优点而且操作简便,因此适合于工业上大规模进行,许多种大量生产的高分子化合物如塑料中的聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯等,合成纤维中的聚丙烯腈、聚偏氯乙烯等以及合成橡胶中的丁苯橡胶、氯丁橡胶等均借乳液聚合方法制造的。其中丁苯橡胶目前的世界年产量已在 150 万吨以上。在发展这种合成橡胶的进程中,为着要经济地和安全地进行大量生产,因此对于乳液聚合进行了较多的科学研究,目前已基本上阐明乳浊液体系中的各个组份的作用,大体上搞清了乳液聚合的历程,因此在生产上已能稳当地控制这一反应过程。早在 1946 年 W. P. Hohenstein 和 H. Mark 就评述了这一反应^[1], 1955 年 F. A. Bovey 等又出版了关于这一反应的专著^[2]。1957 年苏联 С. С. Медведев 院士在布拉格国际高分子会上做了乳液聚合的专题报告^[3],最近又有 П. М. Хомиковский 对于这一反应作了详细的综述^[4,5]。本文拟就聚合乳浊液组份的作用及乳液聚合历程的发展作简要的介绍。

一、乳液聚合的特点

乳液聚合不同于溶液聚合,它是一个非均相体系的聚合。溶液聚合是单体溶解在溶剂中,在单体的溶液中进行聚合,是均相体系的聚合,只是在生成的聚合物不溶于溶剂时,才成为非均相聚合。乳液聚合也不同于悬浮聚合,两者虽然都是非均相聚合,但是在悬浮聚合中,整个聚合过程是在体系的单体悬浮粒中进行的,实质上它是分散的单体小粒的本体聚合。乳液聚合主要不在乳浊液的单体乳胶粒中进行,它有其特异的历程,因此这一过程具有多方面的特点:

1. 首先是乳液聚合的速度快,比本体聚合或溶液聚合的速度快 2 到 3 数量级,例如在同样单体浓度及温度条件下,苯乙烯的乳液聚合总速度为 3×10^{-3} 克分子/升/秒,溶液聚合则为 2×10^{-6} ^[3]。而且乳液聚合在较宽的温度范围内速度均快,并可能利用调节聚合温度来控制聚合物的性质。例如支化活化能往往大于增长活化能,因此在低温聚合可得支化度低的聚合物。

2. 乳液聚合所得的聚合物具有较大的聚合度,即使在聚合速度快的情况下,聚合度仍然大。上述苯乙烯聚合的例中,相应的聚合度是 2400 和 300。所以乳液聚合能在聚合速度快的条件下生成分子量大的聚合物,在这样条件下,本体聚合和溶液聚合所得聚合物的分子量往往颇低的。

3. 在乳液聚合时,有较多的方法来控制反应速度和聚合物的分子量。除一般的方法如单体的浓度,聚合温度及使用调节剂外,尚可利用乳化剂及电介质的性质和用量的方法来控制。

4. 在乳液聚合时,单体在大量的分散介质中进行,聚合热易于传递给介质,因而易于排散,这就便于控制聚合温度,不致于发生如象本体聚合中常见的局部过热困难。由于聚合温度易于控制准确,聚合物的分子量分布也比本体聚合物的均匀。

5. 乳液聚合易于进行共聚合,单体的结构和溶解度大有差异的,亦能借乳液聚合进行共聚合。

6. 工业生产上应用乳液聚合具有许多优点。首先是易于控制聚合温度,因此有可能进行大规模的聚合,聚合釜的容积可增大到 15 立方米左右。其次是反应速度快,有利于进行连续作业。成品是胶乳的形式,为聚合物胶粒的稳定的水分散体,含固形物多而粘度低,便于直接使用。需要制成固体聚合物时,仅须经凝聚、洗涤和干燥等简便的后处理,不如溶液聚合须用大量溶剂并有回收溶剂的工序。

当然乳液聚合也有其缺点,它不象定向聚合能使聚合物的结构极有规律。乳液聚合物的纯度不及本体聚合物和悬浮聚合物,它常带有未洗净的乳化剂和电解质等夹杂物。虽然有这些缺点,但乳液聚合在过去和现在仍然是合成高分子材料的重要过程之一。

二、乳液聚合的体系及其主要组份的作用

最早出现在文献上的在分散体系中进行聚合的是 1909 年 F. Hofman 和 K. Delbrück 的专利^[6]。他们应用蛋白质、淀粉、白明胶或血浆分散异戊二烯而进行聚合。这些分散剂只是起保护胶体的作用,只能分散单体成为细小的粒子悬浮于水中,聚合在单体的细粒中进行,所以这是悬浮聚合。1927 年 R. P. Dinsmore^[7] 及 M. Luther 和 C. Henck^[8] 分别地应用脂肪酸皂分散单体而进行聚合。这里所用的乳化剂不仅能分散单体而且在水相中能形成乳化剂的胶束,所以这是真正的乳液聚合。乳液聚合的体系中必须包括:进行聚合的单体,作为分散介质的水,能生成胶束的乳化剂及引发聚合的引发剂。为着更好地控制聚合反应,在这体系中常引入调节剂、电解质、酸或硷以及缓冲剂。体系的各个组份均有个别的和相互联系的作用,兹分别简述之。

单体 单体是进行聚合的材料,是乳浊液的油相,通常占体系重量的 30—40%。在均聚反应中,单体仅是一种;在共聚反应中,单体可为两种或两种以上单体的混合物,其中比量小的叫做共聚单体。单体可为乙烯衍生物、二烯类或是两者的混合物。乙烯衍生物的聚合物通常是塑性材料,二烯类的聚合物则为弹性材料,利用不同比例的两类单体的共聚,可以调节共聚物的塑性和弹性并能改进其他性质,从而制得多种多样的高分子材料。

单体按在水中的溶解度来分有下列三类。由于溶解度的不同,当乳液聚合时,它们的引发反应的地区亦各异。在这方面,引发剂的性质也有影响。在室温时溶解度为 8—9% 的单体是属于**水溶性较大的单体**,例如丙烯腈。当使用水溶性引发剂时,这类单体的引发反应主要发生在水溶液部份;使用油性引发剂时,则发生于乳化剂胶束中。溶解度为 1—3% 的单体是**水溶性较小的单体**,属于这一类的单体是乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯等。当使用水溶性引发剂时,它们在水溶液及胶束中引发;使用油性引发剂时,则在胶束中引发。溶解度低于 1% 的通常认为是**不溶于水的单体**,实质上是微溶于水的单体,例如苯乙烯、氯乙烯、二烯类等都属于这一类。它们的引发反应,不论是使用水溶性的或是油溶性的引发剂,绝大部分发生于胶束中。

分散介质 分散介质是分散油相的介质,通常的乳液聚合体系系指在水乳浊液中的聚合,介质是水,其量一般占体系重量的 60—70%。当聚合温度降至零下时,为了避免冰冻则用甲醇、乙醇或甘油溶液作介质。非水乳液聚合被研究得极少,曾有用甲酰胺作介质聚合苯乙烯的报导^[9]。作为介质的水须用蒸馏水或脱除电解质的水,使用前并须驱除溶解的氧。体系中的水除作为分散介质外,同时也是乳化剂、水溶性引发剂及电解质等的溶剂。体系在生成的胶粒粒度小时,往往使胶乳的粘度大,可以增加水对单体的比量以降低胶乳粘度。当制备高固形物含量的胶乳时,可以减少水量至 40—50%,但此时须采用生成大粒度胶粒的聚合条件以避免胶乳粘度过大。

乳化剂 乳化剂是乳液聚合体系的重要组份,其用量一般为单体重量的 5% 左右。最常用的是阴离子乳化剂,如脂肪酸皂、松香酸皂、二丁基萘磺酸钠(即拉开粉)及十二烷基硫酸钠等。其中头两种羧酸盐只用于硷性介质中,磺酸盐及硫酸盐除常用于硷性介质中外,也能应用于弱酸性介质中。阳离子乳化剂用得较少,例如溴化十二烷基吡啶及溴化十二烷基三甲基铵等,它们是用于酸性介质的。此外,尚有非离子乳化剂如聚乙烯醇,不论在硷性或酸性介质中均能组成稳定的乳化体系。

乳化剂的作用首先是包被**单体乳胶粒**,使单体分散在介质中成为稳定的乳浊液。部份的乳化剂则溶解于作为介质的水中,当乳化剂在水中的浓度达一定程度时,大部份溶解的乳化剂分子即团集成**乳化剂胶束**。在一般的乳化剂用量(单体重量的 5%)情况下,乳浊液中所形成的胶束数量远大于单体乳胶粒数。在胶束中则溶有单体,遇来自水溶液的游离基,即在胶束中引发单体而聚合。聚合在胶束中开始后,不断吸收从单体乳胶粒及未引发聚合的胶束中经水溶液扩散而来的单体,继续聚合,并逐渐吸收包被单体乳胶粒及组成胶束的乳化剂分子包被逐渐增大的聚合中的胶束,形成**聚合物-单体乳胶粒**。据测定聚合进行至转化率为 15—20% 时,胶束即消失;至 60% 时,单体乳胶粒即消失。包被单体乳胶粒的及组成胶束的乳化剂转而包被聚合物-单体乳胶粒生成稳定的胶乳。所以,在聚合过程的体系中,乳化剂有被胶粒吸附的,组成胶束的,溶解于水的,及电离的几种状态,而且各个状态的乳化剂处在动态的平衡之中。从单体的乳浊液经聚合成为胶乳的过程中,在各个阶段乳化剂起了重要的多样的作用。

乳化剂在乳液聚合体系中能组成胶束,在胶束中能溶解单体,同时引发反应又在胶束中进行,因此乳化剂的性质及其用量对聚合反应速度应有密切的关系。张庆余等^[10]就苯乙烯的乳

液聚合研究了油酸鈉、十二烷基硫酸鈉及二丁基萘磺酸鈉在不同用量时的聚合反应速度。这

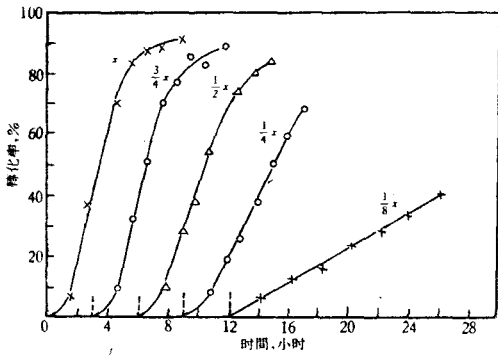


图 1. 十二烷基硫酸鈉作乳化剂的苯乙烯乳液聚合的轉化率与聚合時間的关系

三种乳化剂在一定范围内均表現随着用量增加反应速度亦增大。图 1 是不同用量的十二烷基硫酸鈉作乳化剂的苯乙烯聚合的轉化率与时间的曲綫，这里明显地看出乳化剂用量与反应速度的关系。作者并計算了使用不同用量的三种乳化剂时的常速部份聚合速度(見表 1)，从表 1 可以看出使用同用量的三种乳化剂时，聚合速度快慢不一，以使用油酸鈉的速度最快，十二烷基硫酸鈉的次之，二丁基萘磺酸鈉的最慢。所以乳化剂的性質对聚合速度影响頗大。在这一工作中，曾測定在使用不同乳化剂的条件下所得胶乳的乳胶粒介面积(見表1)，发现不同性質

的乳化剂所形成的胶粒界面积不同，形成界面积大的聚合速度快，反之則慢。同一乳化剂所形成的胶粒界面积則随用量增加而增大，相应的聚合速度在一定范围内亦加速。因此，乳化剂的性質及用量对聚合速度的影响是由于所形成的胶乳中胶粒界面积有大小而导致的。

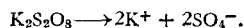
表 1 用不同用量的三种乳化剂时苯乙烯乳液聚合常速部份的反应速度及胶乳乳胶粒的界面积

乳 化 剂	用 量*	反应速度,轉化率%/小时	界面积,平方米/一克胶乳
油 酸 鈉	$\frac{1}{8}x$	12.3	—
	$\frac{1}{4}x$	17.3	9.4
	$\frac{1}{2}x$	21.8	13.7
	$\frac{3}{4}x$	23.0	15.7
	x	23.0	17.1
十二 烷 基 硫 酸 鈉	$\frac{1}{8}x$	2.7	—
	$\frac{1}{4}x$	10.5	8.8
	$\frac{1}{2}x$	15.0	12.3
	$\frac{3}{4}x$	19.8	14.1
	x	19.8	16.4
二叔丁基萘磺酸鈉	$\frac{1}{8}x$	3.9	—
	$\frac{1}{4}x$	6.2	1.6
	$\frac{1}{2}x$	9.8	6.2
	$\frac{3}{4}x$	10.3	6.5
	x	10.3	8.9

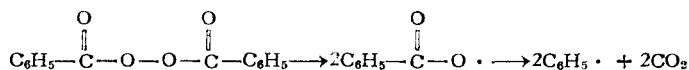
* x 相当于单体重量的 5%。

引发剂 引发剂是分解成游离基因而引发单体聚合的組份，一般用量为单体重量的

1.0—0.1%。水溶性引发剂如过硫酸钾、过氧化氢等能在水溶液中受热后分解为游离基,例如:



用这类引发剂促使水溶性较大的单体进行乳液聚合时,引发反应大部份发生于水溶液中;对难溶于水的单体,则发生于乳化剂胶束中。油溶性引发剂如过氧化苯甲酰、偶氮异丁腈等则在聚合体系的油相中分解为游离基,例如:



应用这类引发剂进行乳液聚合时,不論单体的溶解性质如何,引发反应大部份在乳化剂胶束中进行,因为在胶束中溶有单体和引发剂。在单体乳胶粒中也溶有引发剂,引发反应亦能在这种胶粒中进行,成为悬浮聚合。引发剂也有采用氧化-还原引发体系的,体系的主要组份是:氧化剂如过氧化苯甲酰、过氧化氢异丙苯或过硫酸钾及还原剂如变价金属盐,常用的是硫酸低鉄,或多元胺类。在使用硫酸低鉄的体系中还須有另一种还原剂使生成的高价鉄离子轉变为低价鉄离子,俾氧化-还原反应能反复地进行下去。作为这类还原剂的是亚硫酸氢鈉。甲醛合連二亚硫酸鈉(即雕白粉)、对苯二酚(与亚硫酸鈉一併使用)及二羥基丁烯二酸等。游离基的产生是借氧化-还原反应而完成的,能在較低的温度以至零下温度产生游离基,这就对低温乳液聚合提供了必要的基础。这种氧化还原反应可用如右图所表示。

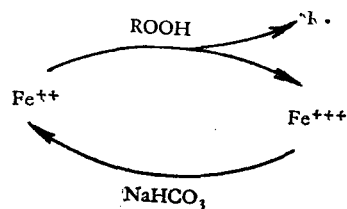


图 1

这里 $R\cdot$ 代表产生的游离基。設氧化-还原引发体系中的氧化剂及还原剂都是水溶性的,引发反应进行的地区則相当于水溶性引发剂的情况;設两种组份之一是油溶性的,則相当于油溶性引发剂。高能射綫的輻射聚合是不用引发剂引发的聚合,应用于乳液聚合还刚开始研究。最近 Л. П. Межилова 等^[11]发表以 CO^{60} 作能源借 γ -射綫引发苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的乳液聚合,指出水經輻射后生成 $\text{H}\cdot$ 及 $\text{HO}\cdot$ 两种游离基也引发聚合反应。輻射乳液聚合时在胶束中有单体經輻射后产生的游离基所引发的反应,在水相中有 $\text{H}\cdot$ 及 $\text{HO}\cdot$ 所引发的反应。至于在胶束中或水相中的引发反应比量熟多,則将取决于单体在水中的溶解度。

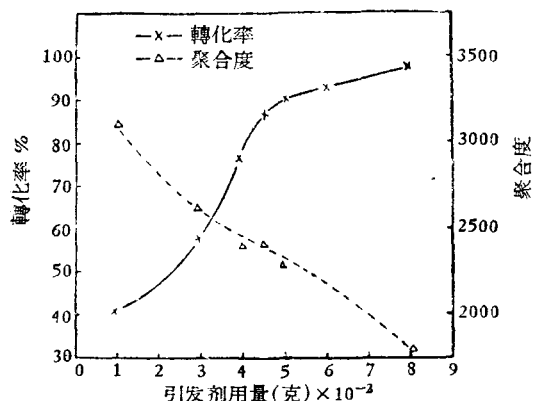
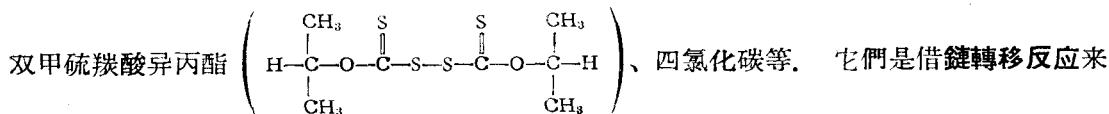


图 2 引发剂用量与轉化率及聚合度之关系

引发剂的用量对聚合速度的关系,在一定用量范围内成比例关系,用量愈多,速度愈快。但随着引发剂用量增加,产生的游离基愈多,当单体浓度不变时,所得聚合物的聚合度則趋低。作者等^[12]在以过硫酸钾引发氯乙烯乳液聚合的工作中所得到的結果清楚地表现了这样的規律(见图 2)。

調剂剂 調剂剂是用以調剂聚合物分子量的,主要是避免或减少产生过大分子量的聚合物以致发生交联而形成大量凝胶。它的用量一般很小,約占单体重量的 0.1—1.0%。常用的調剂剂有十二碳硫醇、二硫化



完成調節作用的。但也有通过其他途径进行調節的,例如在氯丁二烯的乳液聚合中^[13],加入少量硫使之共聚,在聚氯丁二烯分子中生成多硫键,这些多硫键可借 *N*, *N*'-四甲基二硫化双甲

硫碳酸胺 ((CH₃)₂N-C(=S)-S-S-C(=S)-N(CH₃)₂)的作用而折开从而达到調節分子量的目的。

高国經等^[14]在丁二烯苯乙烯的乳液共聚中,曾用不同量的十二碳硫醇作調節剂进行試驗,所得結果列表 2:

表 2 硫 醇 用 量 試 驗

硫醇用量%*	0.30			0.40			0.50		
	轉化率%	lnη _{rel} /C	凝膠%	轉化率%	lnη _{rel} /C	凝膠%	轉化率%	lnη _{rel} /C	凝膠%
2	21.5	0.85	0	21.4	1.15	0	23.2	0.80	0
4	31.9	1.17	0	33.2	1.47	0	34.4	1.00	0
6	48.1	1.65	0	49.9	1.38	0	48.5	1.58	0
8	55.6	2.34	0	65.2	1.79	0	66.7	2.03	0
10	80.3	2.79	0	79.0	2.00	0	79.4	2.09	0
12	88.3	3.04	21.4	88.4	2.36	0	90.1	2.34	0
14	93.2	0.78	49.8	94.0	2.77	7.3	96.0	1.96	4.4
16	95.6	0.74	64.8	96.7	1.07	61.2	106.3	1.28	21.5
18	94.0	0.97	80.0	95.6	0.94	68.8	101.8	0.90	54.4

* 单体重量的%。

表 2 的数据表示,随着硫醇用量的增加,共聚物的最大比浓对数粘度漸次下降,凝膠点逐漸移向較高的轉化率,在同样轉化率时凝膠量亦依次減少。这說明十二碳硫醇是丁苯共聚的有效調節剂。在以二硫化双甲硫碳酸异丙酯作丁苯共聚的調節剂时^[15],也得到相似的结果。

电解质 电解质的作用是多方面的,但是它的用量一般很少,低于单体重量的 0.5%。常用的电解质是氯化鉀、硫酸鈉、磷酸鈉等。电解质对乳液聚合体系的胶体性质影响极大,它能降低乳化剂的临界胶束浓度,增加单体的增溶溶解度,影响引发剂的分解速度,增加胶乳颗粒的粒度因而降低胶乳的粘度。电解质的作用是密切联系着乳化剂和引发剂的,因此它必然影响乳液聚合速度和聚合物的聚合度。关于电解质对乳液聚合的影响,前人^[16,17,18]已有所研究。对于阳离子的作用目前了解得比較地多些,但是研究阴离子的影响还极少。

孙家珍等^[19]曾就苯乙烯的乳液聚合研究了三种卤化鈉的影响,結果表示三种卤化鈉均能有效地降低乳化剂的临界胶束浓度,其降低的程度則随卤离子半径增加而愈甚(见图 3)。卤化鈉的用量对聚合速度的影响是起初增加速度,经过一极大值后又降低聚合速度(见图 4),作

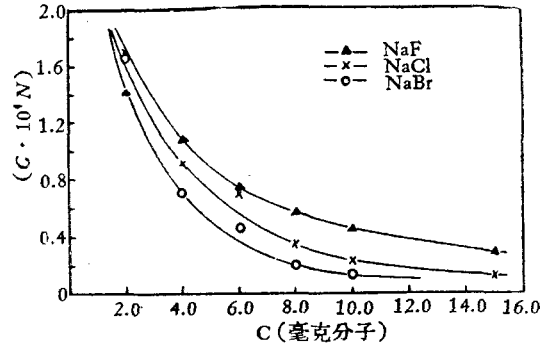


图 3 卤化鈉的用量对乳化剂临界胶束浓度的影响。

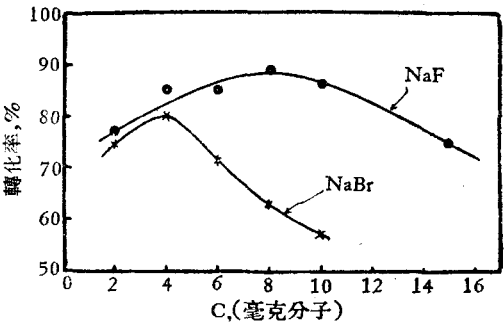


图 4 卤化鈉的用量和苯乙烯聚合轉化率之关系。(聚合時間 14 小时)

者并從聚合時間和轉化率之間的关系曲綫計算了鹵化鈉的用量对誘導期及常速部份的聚合速度(見圖 5, 以溴化鈉試驗为例)。从圖 5 可以得出这样的結論即随着溴化鈉的用量增加, 誘導期則縮短, 速度則下降。这两种影响对聚合总速度來說是互相矛盾的, 但可用以解释圖 4 曲綫的极大值。比較同用量的三种鹵化鈉的作用得到这样的規律, 即随着鹵离子半径的增加, 誘導期愈短, 常速部份聚合速度愈小。

介質 pH 值 乳液聚合体系中的水溶液部分的 pH 值直接影响体系的胶体性質, 特别是和乳化剂的乳化效率有关。介質 pH 值也影响引发剂的分解速度。因此它是乳液聚合重要条件之一。曾就以十六烷基硫酸鈉作乳化剂的氯乙烯聚合中, 进行 pH 的影响試驗^[12], 結果見圖 6。这里明确地看到介質 pH 值对聚合速度及聚合物的聚合度有显著的影响。

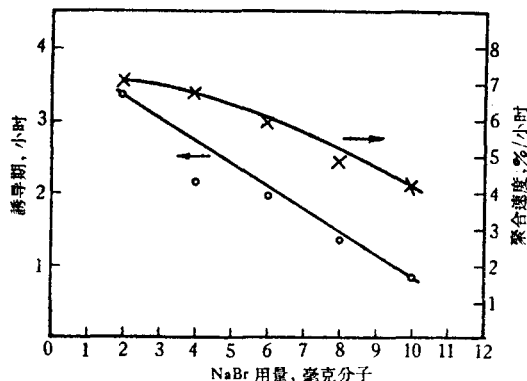


圖 5 溴化鈉用量对誘導期及常部分聚合速度的影响

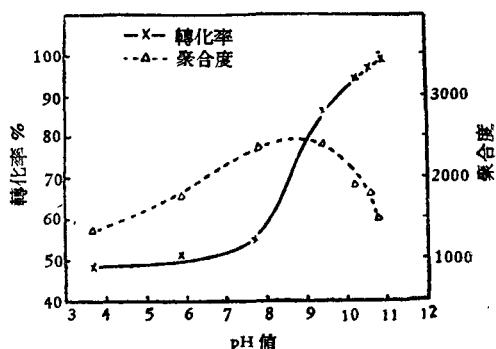


圖 6 介質 pH 值对轉化率及聚合度的影响

聚合溫度 聚合溫度直接影响引发剂的分解速度和单体的聚合速度, 因此对聚合度也有显著的影响, 是聚合反应的一个重要条件。一般說來聚合溫度愈高, 聚合反应愈快, 聚合度則愈低。在上述氯乙烯的乳液聚合中^[12]曾进行聚合溫度的实验, 結果列圖 7, 这些数据有力地說明聚合溫度对聚合速度及聚合度的影响。

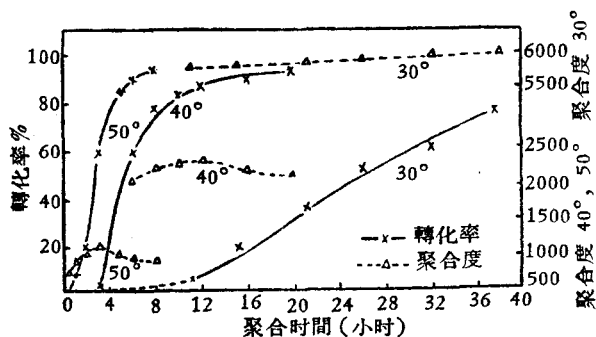


圖 7 氯乙烯的聚合溫度对轉化率及聚合度的影响。

三、乳液聚合历程的发展

乳液聚合历程的关键問題是要明确聚合反应的引发、增长及終止三个基本反应各自发生在乳液聚合体系的那一地区。在早期的合成橡胶的研究工作中, 人們就想制造如象天然胶乳形式的合成橡胶, 直到 1927 年发表了乳液聚合的专刊^[7,8]才得实现。此后乳液聚合逐渐被广泛应用, 但对这一过程进行深入的研究却是在多年以后才見发表。目前关于乳液聚合的历程

大体上已研究清楚,但是达到目前境界的路程是漫长曲折的,而且是許多科学研究工作者辛勤劳动成果的累积。这里仅就主要的发展阶段依次作簡略介紹。

I. 早在 1935 年 H. Staudinger^[20] 即提出关于乳液聚合反应进行地区的見解,他在研究苯乙烯聚合时发现用乳液聚合可在較低的温度条件下进行聚合,聚合速度較快,而且所得聚合物分子量較大。他認為单体乳胶粒的表面是活泼的反应地区,因此加速了引发反应。单体在乳油液体体系中分散度愈大,即单体乳胶粒粒度愈小,乳胶粒的表面积愈大,則聚合反应愈快。在水相中增加引发剂用量則更能加速聚合反应。Staudinger 認為引发反应发生于水相,聚合反应(可能是指增长反应)則在单体乳胶粒表面进行。

現在我們已知苯在 0.1 克分子油酸鈉溶液中的乳油液中,其乳胶粒直径为 5,000—15,000 Å, 数量最多的是 10,000 Å^[21]。苯乙烯在同样乳油液中其乳胶粒粒度亦应在同样分布范围内。聚苯乙烯胶乳中的聚合物胶粒經測定其直径为 400—950 Å, 平均值为 760 Å^[21]。而且苯乙烯乳胶粒的数量較之聚苯乙烯胶粒的要少 2—3 个数量級。Staudinger 当时沒有考虑到聚合前后的胶粒的粒度和数量,以为乳液聚合速度大是由于单体乳胶粒表面的活性所导致的,因此認為聚合反应在乳胶粒表面进行的。根据現在的历程,在乳胶粒表面进行的增长反应占的比重是較小的。

II. 1936 年 В. Баландина 等^[22]发表在研究丁二烯的乳液聚合时,用显微鏡測得单体乳胶粒的直径为 1000—4000 Å, 聚合物胶粒的直径小于 4000 Å, 因此認為单体乳胶粒本身就是聚合反应的地区。

Баландина 等用显微鏡測得的聚合物胶粒的直径,实际上仅是測到极小部份的粒度大的聚合物胶粒,大部份的粒度小的粒子沒有观察到,同时他們沒有考虑到聚合物乳胶粒的数量远多于单体乳胶粒的数量,因此認為单体乳胶粒就是聚合的地区。实质在单体乳胶粒里所进行的聚合反应是极少的。

III. 1938 年 H. Fikentscher^[23] 提出与前人不同之說,他認為聚合反应不是在单体乳胶粒中进行的,而是在乳油液的水相中进行的,是溶解在水相中的单体在进行聚合。单体乳胶粒中的单体不断扩散入水相以补充因聚合而消失的单体,因此保持水相中有一定的单体浓度,直到单体乳胶粒消失为止。

此說对乳液聚合历程的認識上迈进了一大步,它突破了聚合反应在单体乳胶粒中进行的观念。但是 Fikentscher 沒有明确指出溶解于水的单体是指单体在水中的真溶液还是增溶溶解于乳化剂胶束的单体。他沒有提出乳化剂胶束的重要作用。

IV. 1946 年 А. И. Юрженко 等^[24]发表了乳液聚合历程着重說明聚合物胶粒的形成过程。他們在研究丁二烯和异戊二烯的乳液聚合时,应用油酸鈉、硬脂酸鈉、松香皂和皂土作乳化剂,并用折光指数法測定单体在乳化剂溶液中的增溶溶解度。发现皂土在水相中能分散单体,产生单体胶粒与水相之間的界面积,但这样分散的单体不起聚合反应。由此可知此項界面积不是进行聚合反应的地区。皂土为不溶于水的固体,因此不能在水相中組成胶束,所以单体不聚合。其余的乳化剂能溶于水,并能組成胶束,单体就能起聚合反应。因此水相中有否胶束的存在是決定能否起聚合反应的因素。他們又得到这样的規律,即随着乳化剂浓度增加,单体的增溶溶解度及聚合速度亦比例增加。由于乳化剂浓度增加形成的胶束数量也增加,这样能滿意地解释聚合速度随乳化剂浓度增加而加速这一現象。在这些实验結果的基础上 Юрженко 等提出如下的乳液聚合历程:乳化剂的作用除分散单体及聚合物胶粒外能在溶液中組成胶束,增溶溶解单体。乳液聚合系在水相中的乳化剂胶束中进行的。胶束中的单体开始聚合后,不断吸取由单体乳胶粒扩散入水相的单体繼續聚合。聚合物粒子逐漸增大,在粒子表面吸附乳化

剂分子成为聚合物乳胶粒。

这个历程基本上符合乳液聚合实质的,特别是肯定了乳化剂胶束的重要作用,并明确了聚合物乳胶粒的形成过程。但是由于这还是一个初創的理論,不可能一下子就考虑得很完善。这个历程沒有区别引发和增长反应所进行的地区,也沒有提到胶束以外的可能的反应地区,仅指出了主要的引发地区。

V. 几乎与 Юрженко 等发表乳液聚合的同时,在 1945—1946 年 W. D. Harkins 先后发表了几篇討論乳液聚合反应地区的論文^[25,26,27]。随后于 1947 年和 1950 年 Harkins 又发表乳液聚合历程的一般理論文章^[21,23]。肯定了聚合反应的引发和增长反应的主要和次要反应地区及乳化剂的作用,提出比較全面的乳液聚合历程。Harkins 提出这一历程的主要实验根据如下:

1. 将直径为 5000—1,500 Å 的苯乙烯乳胶粒悬浮于肥皂和引发剂的溶液中,苯乙烯迅速扩散入水相,乳胶粒粒度逐渐减小,至直径减小到 1000 Å 以下时,成为单体-聚合物乳胶粒沉降到溶液底部。这样生成的聚合物尚不足单体量的 1%。所以,单体乳胶粒主要是作为单体的仓库,由此将单体输入水相,单体乳胶粒作为引发和增长的地区是极为次要的。

2. 用 X-射线衍射法测定了胶束的结构。在肥皂的稀溶液中(3%),胶束是双层分子结构而非巨大的多层分子结构,胶束的厚度約为两个肥皂分子的长度。在浓度为 0.0784 克分子的肥皂($C_{11}H_{23}COOK : C_{13}H_{27}COOK = 1:1$)溶液中,在 25° 时,胶束厚度为 58.5 Å,加入苯振盪后,胶束厚度为 74.4 Å,增加的 15.9 Å 为增溶于胶束的苯乙烯层厚度。聚合后,测得胶束厚度为 60.7 Å (指沒有引发聚合的胶束),表示胶束中已无苯乙烯存在。再加入苯乙烯振盪之,胶束厚度又增至 76.8 Å。从这个实验結果,可以看到胶束能反复吸收单体进行聚合,直到胶束消失为止。聚合体系中的胶束肥皂量(即能組成胶束的肥皂量)决定聚合物乳胶粒的数量和粒度以及聚合速度,所以胶束对乳液聚合极为重要。上述胶束厚度的测定直接証明聚合反应开始于胶束中,因此胶束是引发反应的主要地区。

3. 应用表面张力下降法或染料法测定胶束肥皂消失时的聚合轉化率为 13—17% (在一般的乳液聚合体系中)。在测定单体-聚合物胶粒中单体与聚合物之比例試驗中,得到轉化率为 50—60% 以上,单体乳胶粒即消失。单体-聚合物胶粒粒度,在单体乳胶粒消失之前,則随聚合的进行而增大。这些測定結果說明聚合开始后,胶束肥皂轉变为吸附于单体-聚合物胶粒的肥皂,原来包被单体乳胶粒的肥皂也轉到这种胶粒上来,所以,增长反应的主要地区为单体-聚合物胶粒。

4. 在引发剂水溶液中单体亦能聚合,但反应頗慢,而且所得聚合物胶粒的粒度大,这是由于沒有胶束存在时,在水相引发的活性鍵极少的結果,因此水相是引发反应的次要地区。

根据以上的实验結果, Harkins 提出如下的乳液聚合历程:

(1) 单体乳胶粒的主要作用是作为单体的仓库,由此单体扩散入水相,轉而进入乳化剂胶束及单体-聚合物胶粒。

(2) 引发反应的主要地区是胶束,因为这里有增溶的微量单体。聚合开始后由于聚合物的累积成为单体-聚合物胶粒。引发反应的次要地区是水相,水相中溶有引发剂和单体以及离子状态的非胶束肥皂。当沒有胶束肥皂时,这一地区是引发反应的重要地区。但当有胶束肥皂时,在水相的引发即失去其重要性。极为次要的引发地区是单体乳胶粒。

(3) 增长反应的主要地区是聚合物胶粒。几乎所有的聚合物胶粒均由聚合增溶于胶束中的单体而成。这些胶粒吸收由水相扩散而来的单体成为单体-聚合物胶粒,在这里不断吸收单体繼續进行增长,因此絕大部分的聚合物是在这里生成的,所以是增长的主要地区。这些胶粒

的表面并不断吸附乳化剂成为胶乳的聚合物胶粒。

这一历程具有广泛的实验基础,令人信服地说明了胶束的重要作用,肯定了引发及增长的地区并指出胶乳乳胶粒的形成过程。这是一个比较完整的乳液聚合历程。但是这一历程仅根据难溶于水的单体及水溶性引发剂体系的实验数据而成立的,没有广泛讨论到其他体系的乳液聚合。虽然如此,这一历程仍不失为典型乳液聚合的定性的理论。

VI. W. V. Smith 和 R. H. Ewart^[29]根据 Harkins 的历程进行动力学的推导,他们假定每一聚合物胶粒(即前面提到的单体-聚合物胶粒)平均所含的游离基的数量可有:(1)小于 1, (2)接近 0.5, (3)大于 1 三种情况,根据这三种情况分别进行推导。根据(2)接近 0.5 的情况所得的结果是:

$$-\frac{dM}{dt} = k_2 M(N/2)$$

$$N = k(\rho/\mu)^{2/5}(a_i S)^{3/5}$$

式中: M 为聚合物胶粒中的单体浓度;

N 为每一毫升水中聚合物胶粒数;

k_2 为增长速度常数;

ρ 为引发剂分解成游离基的速度;

μ 为聚合物胶粒体积增长速度;

a_i 为每一乳化剂分子在胶粒上所占的有效面积;

S 为乳化剂浓度。

这一结果是符合实验结果的,即乳液聚合速度依赖于聚合物胶粒的数量^[30]。在典型的乳液聚合体系中,每一毫升水相中,引发剂分解生成游离基的速度约为 10^{13} /秒。每一毫升水中约有聚合物胶粒 10^{14} 个。设每一游离基均能进入胶粒则平均每一胶粒每间隔 10 秒钟有一个游离基进入。当一个胶粒中存在有两个游离基时,在千分之几秒的瞬息间即互相终止。因此每一胶粒在大部分的时间内只含有一个或没有游离基。这样对全部胶粒来说,在聚合的任何时间内,平均粒子的半数含有一个游离基,另半数则不含游离基。这样就易于理解上式中的 $N/2$ 。不仅如此,从这里也可以看到当一个游离基进入一个胶粒后,须经约 10 秒钟才有第二个游离基进入,这样活性链在终止前就有足够的时间进行增长。另外聚合物胶粒的内容物是聚合物溶胀于有限的单体中,粘度颇大,因此降低了终止速度(与本体和溶液聚合的终止速度相比较)。用这两个因素能很好地说明乳液聚合的速度快聚合度高的特点。

在进行验证实验时,我们可以用同样的单体、引发剂和乳化剂,也可固定单体浓度和聚合温度,这样上两式中的 M 、 a_i 、 μ 、 k_2 和 k 均为常数, ρ 则依赖于引发剂的浓度(I),合併两式得:

$$-\frac{dM}{dt} = K(I)^{2/5}(S)^{3/5}$$

这一关系式曾经多次验证^[30,31,32,33],在典型的乳液聚合体系(苯乙烯~过硫酸钾)中得到符合的或是近似的结果。在另一些实验中^[34,35,36]由于单体和引发剂的不同,实验结果不符合这一关系式。

这一定量处理由于所根据的历程带有局限性,因此有其限制,只符合于典型的乳液聚合体系,不能应用于多种类型的乳液聚合体系。但这个动力学关系式是出于理论的推导,并能符合典型的而且复杂的乳液聚合的实验结果,为这一过程奠定了理论基础。

VII. 苏联以 C. C. Медведев 院士为首的学派在乳液聚合历程方面已进行了许多研究

工作,并已由 П. М. Хомиковский 加以綜述^[4]。这一学派在广泛的实验基础上^[37-43]提出了較全面的历程。它的特点是能适用于多种类型的乳液聚合体系。对于反应地区問題,他們考虑到单体和引发剂的溶解度不同,引发地区并不一致。当使用水溶性引发剂时,对水溶性大的单体来說,引发在水中进行,对难溶于水的单体,則在胶束中引发。当使用油溶性的引发剂时,不論单体的溶解性質如何,都在胶束中引发。增长反应則在胶粒的表面肥皂吸附层中进行的,这里的胶粒在胶束消失后应包括单体-聚合物胶粒及单体乳胶粒。

С. С. Медведев 等^[44]在以溴化十六烷基吡啶作乳化剂聚合异戊二烯的工作中测定了各阶段所生成胶粒的胶粒数、粒度、胶粒总界面积等(見表 2),发现整个过程中胶粒粒度随聚合時間而增大,但是胶粒总界面积則几乎保持不变,聚合速度是常速进行的。因此认为增长反应

表 2

单体消失量克/100 毫升 肥皂溶液	单 体 乳 胶 粒 数 $n_1 \times 10^{-18}$	胶 粒 的 总 界 面 积 $\Sigma S_1 \times 10^{-7}$	聚合物胶粒的直径 $\bar{D}$
1.90	23.3	5.15	201
2.02	16.2	4.48	195
3.60	5.8	3.60	202
5.88	3.1	3.74	224
8.05	2.2	3.78	244
8.18	3.3	4.25	219
9.50	—	3.56	260
13.80	—	3.60	240
16.00	—	3.42	406

是在胶粒表面乳化剂吸附层中进行的,聚合速度則依赖于胶粒的界面积。张庆余等^[10]曾用油酸钠、十二烷基硫酸钠及二丁基萘磺酸钠分別进行苯乙烯的乳液聚合,結果表示在三种乳化剂之間和它們的不同用量之間,常速部分的聚合速度与胶粒界面积的大小有关(見表 1)。这一点不同于 Smith 和 Ewart 的理論,即聚合速度依赖于胶粒的数量。

根据 Медведев 的历程,并考虑到不同性質的引发剂分別进行了动力学的推导^[45],結果如下:

I. 水溶性引发剂

1. 游离基产生于水相:

$$V = K[I]^{1/2}(M)[S]^{1/2}$$

設大部分产生的游离基在水相中重結合,上式則为:

$$V = K[I]^{1/4}(M)[S]$$

2. 引发剂吸附于胶粒的乳化剂吸附层中分解成游离基后即引发聚合:

$$V = K[I]^{1/2}(M)[S]$$

II. 油溶性引发剂

1. 終止反应是由于两个聚合物游离基的互相作用:

$$V = K(I)^{1/2}(M)[S]$$

2. 終止反应是由于一个聚合物游离基和一个初生的游离基的互相作用:

$$V = k_2 \frac{2k_1}{k_3} (M)^2 [S]$$

这些关系式均得到实验的証实^[44,45],說明这一理論的准确性。

Медведев 等所提出的历程,由于考虑了乳液聚合体系的多种类型,无疑是修正和发展了 Smith 和 Ewart 的理论,进一步阐明了这一复杂的过程。日前这两个学派还没有得到统一,主要的分歧在聚合速度突然依赖于胶粒的数量,还是依赖于胶粒的表面积。还需要严格地进行一些工作,用实验加以证实。但这就关涉到胶粒粒度和数量的测定方法的准确度及其统计平均的问题。

* * *

乳液聚合是一个实用意义颇大的过程,也是一个复杂的过程。这一过程到目前为止似已发展到一定成熟的程度,在它的基本规律方面也已有所阐明。但是,还有其发展的前途,例如非水介质的乳液聚合研究得还极少,零下温度的聚合研究得不透彻,还应向更低温度前进,此外也可试探乳液聚合进行定向聚合的可能性。

参 考 文 献

- [1] W. P. Hohenstein and H. Mark, J. Polymer Sci., **127**, 1, (1946).
- [2] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia and E. J. Meehan, Emulsion Polymerization, Interscience Publishing Corporation, 1955.
- [3] С. С. Медведев, Czechoslov. Chem. Comm., **22**, 160 (1957).
- [4] П. М. Хомиковский, Успехи Химии, **27**, 1025 (1958).
- [5] П. М. Хомиковский, Успехи Химии, **28**, 547 (1959).
- [6] F. Hofman and K. Delbrück, Ger. p. 250, 690 (sept. 12, 1909).
- [7] R. P. Dinsmore, U.S. 1, 732, 795 (filed sept. 13, 1927).
- [8] M. Luther and C. Henck, Ger. p., 558, 890 (Jan. 8, 1927).
- [9] E. L. Carr et. al., Ind. Eng. Chem., **41**, 1588 (1949).
- [10] 张庆余、孙家珍、陈捷、高国经,应用化学研究所集刊第四期(有机及高分子化学专号)1959; Высокомолекулярные соединения, No. 5; 698 (1959).
- [11] Л. П. Межирова, М. К. Яковлева, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолекулярные Соединения, 1959, № 1, 68—72.
- [12] 张庆余、孙家珍、高国经,中国科学院第一次高分子化学会议会刊, 15—18 页, 1957, 科学出版社。
- [13] 高国经,徐纪平,于翹,东北科学研究报告 **4**, № 2, 71—86 (1953).
- [14] 高国经,任守经,陈捷,中国科学院第一次高分子化学会议会刊, 136—150, 1957, 科学出版社。
- [15] 任守经,陈捷,高国经,应用化学研究所集刊第四期(有机及高分子化学专号) 1959.
- [16] C. F. Fryling and W. M. John, Ind. Eng. Chem., **42**, 2164 (1950).
- [17] Н. П. Анухтина и А. М. Ляпалова, Колл. Жур., **17**, 415 (1955); **18**, 3 (1956).
- [18] А. И. Юрженко и Н. С. Цветков, *ibid*, **18**, 362 (1956).
- [19] 孙家珍,高国经,应用化学研究所集刊第四期(有机及高分子化学专号) 1959.
- [20] H. Standing, Ber., **68**, 2351 (1935).
- [21] W. D. Harkins, J.A.C.S., **69**, 1428 (1947).
- [22] В. Баландина, К. Березан, А. Добромыслова, Б. Догадкин и М. Лапук, Изв. АН СССР, Серия Хим. 1936, 397.
- [23] H. Fikentscher, Angew. Chem. **51**, 433 (1938).
- [24] А. И. Юрженко, ЖОХ, **16**, 1171 (1946).
- [25] W. D. Harkins, J. Chem. Phys., **13**, 381 (1945).
- [26] W. D. Harkins, *ibid*, **14**, 47 (1946).
- [27] R. S. Stearns and W. D. Harkins, *ibid*, **14**, 215 (1946).
- [28] W. D. Harkins, J. Polymer Sci., **5**, 217 (1950).
- [29] W. V. Smith and R. H. Ewart, J. Chem. Phys., **16**, 592 (1948).
- [30] W. V. Smith, J.A.C.S., **70**, 3695 (1948).
- [31] F. A. Bovey and I. M. Kolthoff, Emulsion Polymerization, p. 196, Interscience Publishing Corporation, 1955.
- [32] E. Bartholomé, H. Gerrens, R. Herberk und H. M. Weitz, Z-Elektrochemie **60**, 334 (1956).
- [33] 张庆余,陈捷,应用化学研究所集刊,第四期(有机及高分子专号) 1959.
- [34] M. Morton, P. Sataliello, H. Landfield, J. Polymer Sci., **8**, 111—215; 279 (1952).
- [35] M. Morton, P. Sataliello, H. Landfield, Ind. Eng. Chem., **44**, 739 (1952).
- [36] M. Morton, I. Cala, J. Polymer Sci., **19**, 547 (1956).

- [37] З. Н. Маркина, П. М. Хомяковский, С. С. Медведев, ДАН., **75**, 243 (1950).
- [38] П. М. Хомяковский, ДАН., **60**, 615 (1948).
- [39] П. М. Хомяковский, Сборник "Высокомолекулярные Соединения" 1949, Вып. 8, стр. 1.
- [40] П. М. Хомяковский, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Исследования в области Высокомолекулярных Соединений, Изд. АН. СССР, 1949 г., стр. 45.
- [41] Г. В. Ткаченко, П. М. Хомяковский, ДАН., **72**, 543 (1950).
- [42] Г. В. Ткаченко, П. М. Хомяковский, Колл. Журн., **13**, 217 (1950).
- [43] П. М. Хомяковский, С. С. Медведев, Труды третьей конференции по коллоидной химии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 441.
- [44] Е. В. Заболотская, И. Г. Соболева, Н. В. Маклецова, С. С. Медведев, ДАН., **94**, 81 (1954).
- [45] А. П. Шейнкер, С. С. Медведев, ДАН., **97**, 111 (1954); ЖФХ., **29**, 250 (1955).