



微 乳 液 聚 合

张 洪 涛

(湖北大学化学系, 武汉, 430062)

提要 介绍了微乳化工艺和助乳化剂对单体液滴大小、乳化剂的吸附、乳液稳定性、聚合动力学和乳胶粒子大小及分布的影响, 并讨论了单体亚微液滴成核机理。

关键词 微乳液聚合、单体亚微液滴、微乳化工艺、助乳化剂

乳液聚合机理的研究始于本世纪40年代末期。Harkins首先提出了关于乳液聚合的基本物理模型^[1~4], 接着Smith和Ewart根据Harkins的物理模型, 对胶束成核机理作了定量的描述^[5~7], 于60年代末期Gardor进一步发展了乳液聚合的数学模型^[8~9]。还有很多学者相继对水相成核、聚合动力学、粒子的核-壳结构等问题进行了研究^[10~13]。虽然, 很多问题至今还有争论, 但对乳液聚合机理研究中的焦点——粒子成核位置——有了比较一致的看法: (1)强疏水性单体倾向于在乳化剂胶束中成核; (2)较亲水性的单体倾向于在水相中成核^[14]。

随着乳液聚合组份和乳化技术的发展以及对乳液聚合机理的深入研究, 70年代初期, 美国Lehigh大学的Ugelstad、El-Aasser和Vanderhoff等一批学者, 又提出了新的粒子成核机理——在亚微单体液滴 (Submicron monomer droplet) 中引发成核^[15], 开发了微乳液聚合 (miniemulsion polymerization) 新技术。

从目前的研究结果来看, 微乳液聚合与普通乳液聚合的差别, 是在体系中引进了助乳化剂 (consurfactant), 并采用了微乳化工艺 (miniemulsification process, 简称MP), 这样使原来较大的单体液滴被分散成更小的单体亚微液滴。单体亚微液滴的直径

大约在100~400nm之间, 与普通乳液聚合体系相比, 单体亚微液滴大于单体溶胀胶束 (直径约为40~50nm), 小于单体液滴 (直径1000nm), 其总表面积接近单体增溶胶束的总表面积。以胶束形式存在的乳化剂将转移到单体亚微液滴表面上, 胶束的数量减少, 因此, 单体亚微液滴就成为聚合引发成核的主要位置。

本文将从微乳液的制备方法、表征内容、微乳液聚合粒子成核位置和微乳液聚合的特点等诸方面介绍微乳液聚合的最新研究情况。

一、微乳液的制备方法

微乳液聚合已研究过的单体有苯乙烯 (St)^[16]、氯乙烯 (VC)^[17,18]、醋酸乙烯 (VAc)/丙烯酸丁酯 (BA) 混合单体等^[19,20]。乳化剂有十二烷基硫酸钠 (SLS)、十六烷基硫酸钠 (SHS) 等。助乳化剂有十六



张洪涛 1942年生。湖北大学化学系高级工程师。1966年毕业于武汉大学化学系。近年来主要从事乳液聚合的研究和高分子化学及涂料化学的教学。

烷醇(CA)、十六烷(HD)等。微乳化工工艺采用的有超声波乳化和流态均化器乳化法等。

Choi等研究了苯乙烯的微乳液聚合^[16],采用了两种引发剂,一种是水溶性的过硫酸钾,另一种是油溶性的偶氮二异丁腈。微乳液的制备过程分三步:第一步预乳化(pre-emulsification)。将SLS、CA和水于65℃混合1h;第二步乳化(emulsification),将St加入预乳化液中于同样温度下搅拌混合30min;第三步微乳化(miniemulsification),使用超声波或微流态均化器。然后用膨胀计在70℃下进行聚合。

Delgado等人用VAc/BA(摩尔比1:1)的混合单体和水溶性引发剂过硫酸铵,系统地研究了微乳液聚合和普通乳液聚合的差别^[19,20],分别比较了HD的用量和用不用微乳化工工艺的情况。该微乳液的制备过程有两种:一种是后乳化法,即将SHS和NaHCO₃于65℃溶于水中,HD于室温下溶于混合单体中,最后将两种溶液混合,用超声波乳化;另一种是先乳化法,即将SHS和NaHCO₃于65℃溶于水中,并和HD混合,接着用超声波将其微乳化,最后再将混合单体加入微乳液中搅拌乳化。

二、微乳液聚合研究的表征

为了确证微乳液聚合在亚微单液体滴中成核的机理,采用了一些较新的检测方法,对微乳液聚合的全过程从各个侧面进行了研究。表征的主要方面如下。

1. 乳液中单液体滴大小的测定

用冻结-破碎技术^[16]将少量的乳化液浸入液氮中冻结,于真空箱中用冷刀将冻结的乳液破碎,接着用铂/碳膜投影和复制,然后将样品放入水中溶去乳液,留下碳膜用透射电子显微镜(TEM)观察。

2. 乳化体系的离心稳定性测定

将所制得的乳化液(包括微乳液和普通

乳液),在70℃下老化半小时,然后用高速离心机(转速为27000r/min)离心分离。乳化液将被分成三层:上层为单体相,中层为奶油乳状液,底层为水相。测定分离的单体量,可以比较不同乳液的稳定性和乳化的效果。

3. 乳化剂吸附的测定

将高速离心分离出来的水相,用混合指示剂(disulphine blue/dimidium bromide)、氯仿进行双相滴定,测定其中的乳化剂,可以计算出单体吸附的乳化剂,并判断单液体滴的大小。

4. 乳胶粒子的溶胀能力和膜中HD的测定

将过量的甲苯加到稀释的乳胶中,溶胀后,乳胶在中速下离心,分离出过量的甲苯。然后在溶胀的乳胶样品中加入基准物丁醇,并用甲醇稀释,用气相色谱测定溶胀乳胶中的甲苯。另外,将空气中干燥的乳胶膜溶于含十四烷的四氢呋喃中,用气相色谱测定膜中HD的含量。该分析结果可以看到HD和微乳化工工艺对聚合机理的影响。

5. 聚合物乳胶粒子大小及分布的测定

具有快速、直观而又方便的是透射电镜法。将乳胶用含2%的磷钨酸(染色剂)的水溶液稀释,然后用透射电镜(TEM)观察,并用数据处理仪计算约500个乳胶粒子。不仅能得到粒径及分布,而且还可观察到粒子的形貌。

6. 其它测试

乳液聚合物膜的溶胀性、粘弹谱仪测定膜的动态力学性质、核磁共振谱仪测定共聚物组份等都用于研究微乳液聚合。

三、微乳液聚合的研究结果

对微乳液聚合成核机理的研究,主要有以下几方面的论证。

1. 乳化体系的微观结构

微乳液和普通乳液因乳化体系和制备技

术不同,其微观的相结构也不同。Choi等人采用冻结-破碎技术,由透射电镜直接得到的结果发现,微乳液中单体液滴直径平均在50~150nm范围^[16],而普通乳液的单体液滴平均为1000nm。因此称微乳液中的单体液滴为亚微单体液滴,其总表面积在体系中占优势。所以可以认为,在微乳液聚合中,引发成核主要发生在亚微单体液滴中。

2. 在单体液滴中乳化剂的吸附量

Delgado等人的研究结果(图1)表明,在微乳液中,少量HD会极其明显地增加SHS在单体液滴上的吸附量,而且随着HD的增加而增加。但是在HD/SHS摩尔比为3时,乳化剂吸附量趋于平衡而不再增加。乳化剂

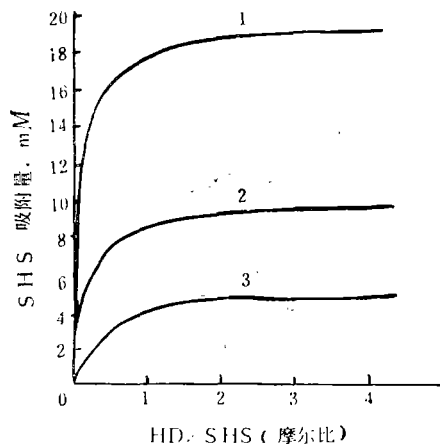


图1 SHS吸附量的变化

1—[SHS]=20mmol; 2—[SHS]=10mmol;
3—[SHS]=5mmol

在单体液滴上的吸附量同其表面积有关。当加入HD后引起液滴尺寸的下降,使有利于吸附乳化剂的表面积增大,因而SHS的吸附量就增加。当HD/SHS摩尔比继续增加时,因单体液滴尺寸已达到了最小值,SHS的吸附量不再明显增大。另外,也可以看到,SHS的初始浓度从5mM增加到20mM时,也可以降低单体液滴尺寸,使乳化剂吸附量增加。

3. 乳液的离心稳定性

将单体的乳化液高速离心,根据分离出

单体的多少来鉴别其稳定性。研究结果(图2)表明,离心分离出的单体量同SHS的初始浓度和HD/SHS的摩尔比成函数关系。当体系中加入HD时,可以有效地降低分离出的单体量,并且在一定范围内随着HD用量的增加而降低。这也可以说明HD在体系中的作用:HD使大单体液滴分散成更小的液滴,且使之更加牢固。

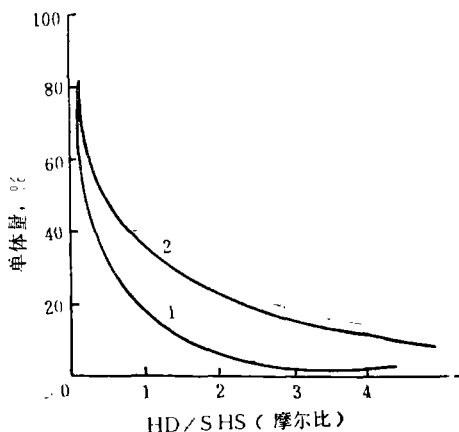


图2 乳液的离心稳定性

1—[SHS]=20mmol; 2—[SHS]=10mmol

4. 乳胶的溶胀能力及膜中HD含量

Delgado等人测定了聚合后乳胶的溶胀能力和空气干燥膜中HD的含量,结果见表1。

表1 乳胶的溶胀能力和膜中HD含量

类 型	十六烷 mmol	微乳化 工 艺	膨胀比 ^① (系数)	十六烷/共聚物 (wt)
A	0.0	不采用	5.7	—
B	8.0	不采用	5.2	0.08×10^3
C	24.0	不采用	5.3	0.17×10^3
D	8.0	采用	15.3	4.72×10^3

① 甲苯(g)/共聚物。

表1中, A为不加HD、也不采用微乳化工艺(MP)的普通乳液聚合; B和C为分别加入8mmol和24mmol的HD,但不采用微乳化工艺; D为加入8mmol HD,采用微乳化工艺。从表1的结果可以看出, A、B、C

三者的溶胀能力基本相同,而D是它们的3倍。这说明用或不用MP方法对其乳化体系的微观状态和聚合过程有明显影响。采用MP方法形成单体亚微液滴,其中含有较多的HD,并在该亚微液滴中引发成核。HD在乳胶粒子中起着“溶胀促进剂”(Swelling promoter)的作用,所以乳胶的溶胀能力增大。

膜中的HD含量,采用MP法的D比不用MP法的B高59倍,即使和HD在体系中含量较高的C相比,也高28倍。在实验中还发现,不用MP法,反应结束后,HD漂浮于乳胶的液面上。可以这样认为,采用MP法(如D),HD分散于单体亚微液滴中,并在其中引发聚合形成乳胶粒子;不用MP法,即使含有HD(如B和C),也不形成单体亚微液滴,HD溶于较大的单体液滴中,单体液滴随着在胶束中引发聚合而不断变小直至耗完,此时则变成纯粹的HD液滴,乳胶粒子中只含极少的HD,最后HD漂浮于反应物液面上。

5. 聚合物乳胶粒子的大小和分布

Delgado等人以VAc/BA的混合单体进行微乳液共聚合研究,测定了乳胶粒子的大小和分布,结果见表2。

表2 VAc/BA微乳液聚合粒子大小

编号	SHS mmol	HD mmol	D_n ① nm	D_w ② nm	S_d ③ nm
1	10	0	121.7	130.0	20.0
2	10	40	194.5	207.4	31.6
3~4	1	8	525.0	616.4	117.6
5	1	0	207.0	217.3	26.0

① 数均粒径。② 重均粒径。③ 标准偏差。

从表2可以看出,当SHS为10mmol、HD加入量由0增大到40mmol时,乳胶的数均粒径由121.7nm增大到194.5nm;不加HD而将SHS降到1mmol时,数均粒径增大到207.0nm,在此种情况下将HD增加到8mmol

时,数均粒径则增大到525.0nm。这说明在微乳液聚合中,HD可促使形成稳定的亚微单体液滴,并在其中引发成核,而不是象普通乳液聚合那样在胶束中成核,所以粒子较大。另外还测出SHS在7mmol以上时,该微乳液体系稳定;当SHS为1mmol时,尽管浓度远远高于临界胶束浓度(0.28mmol)许多倍,但留在水相中的SHS量太低,体系不稳定,所以粒子增大。

用或不用MP法对乳胶粒子的影响,见表3。

表3 HD和MP法对乳胶粒径的影响

编号	HD mmol	MP	D_n nm	D_w nm	S_d nm
A	0	不采用	209	214	20
B	8	不采用	203	208	19
C	24	不采用	192	206	28
D	8	采用	339	394	73

表3的结果表明,采用MP法(如D)比不用MP法(如A、B、C)粒径大。说明微乳化工工艺对形成亚微单体液滴起着重要作用。

另外,Choi等人用不同引发剂量和在不同温度下进行苯乙烯微乳液聚合,测得了乳胶粒径分布,发现其分布宽度不随引发剂量的增加和温度的上升而变大,这不同于普通乳液聚合的结论,说明微乳液聚合与普通乳液聚合的粒子引发成核位置不同。

6. 聚合动力学特征

(1) 转化率-时间关系

Delgado所测转化率-时间关系(图3)表明,当体系中加入有助乳化剂HD并采用微乳化工工艺时,初期聚合速率较低(曲线2和3);采用MP法但不加HD时,聚合速率较高(曲线1和5)。另外的研究还发现,加有HD但不用MP法时,聚合速率与普通乳液聚合相一致。这些说明,HD和MP对微乳液聚合都是不可缺少的工艺条件。

Choi对转化率-时间曲线进行数学处理

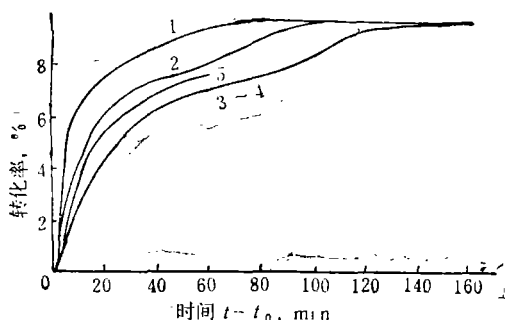


图3 转化率-时间曲线
图中数字为表2中的编号

后,更清楚地发现,微乳液聚合中,阶段Ⅰ特别长,不存在阶段Ⅱ的恒速现象。这与普通乳液聚合中阶段Ⅰ较短、阶段Ⅱ较长相反。这是由于,在微乳液聚合中,在亚微液滴的水油界面上的分子间络合阻碍了齐聚自由基进入单体液滴,使阶段Ⅰ延长,并且体系中不存在大的单体液滴作为单体的贮存“仓库”,也就没有不断提供单体和单体逐步消失的过程,因而没有阶段Ⅱ的恒速过程。

(2) 液滴中单体和转化率的关系

在乳液聚合过程中,由于单体液滴的大小和成核位置不同,单体液滴的命运也不相同。在聚合的不同时间取样进行离心分离,从分离出的单体量(图4)可以说明不同乳化体系的聚合过程中单体液滴的变化情况。发现加入HD并用MP法分离不出单体;不用MP时,分离的单体量随HD的量而变化。HD由0mmol增加到24mmol,液滴中的单体量也不断在增加。这说明HD这类水不溶性化合物有保持液滴的作用。

综上所述,在微乳液聚合过程中,HD作为助乳化剂有下列四个作用。(1)乳化时,HD起着促使亚微单体液滴的形成、使之较多地吸附乳化剂且稳定的作用;(2)聚合初期,单体亚微液滴成为粒子生成的主要位置,并对引发的单体液滴有“单体保持效应”(monomer retaining effect);(3)

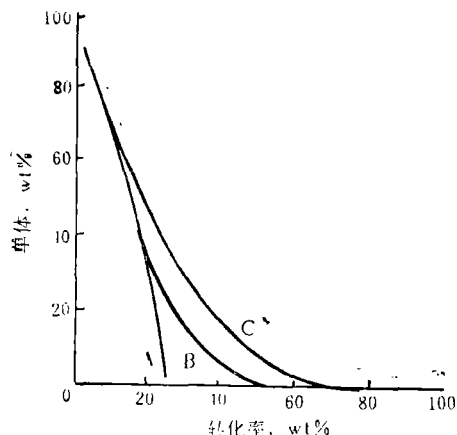


图4 未反应单体和转化率之间关系
图中字母为表1中的编号

聚合后期,HD在未引发单体微滴中存在,有降低聚合物乳胶粒子中单体平衡浓度的作用;(4)最后,由于引发聚合发生在含HD的单体液滴中,因而使乳胶粒的溶胀能力增大。

四、微乳液聚合技术的特点

微乳液聚合的研究方兴未艾,从已经研究的结果看,微乳液聚合技术及聚合物乳胶已表现出许多特点,有较好的工业运用前景。

(1) 在一定的条件下,乳化液稳定性高。在聚合过程中体系稳定,凝聚物产生的量较少,可以提高收率和避免粘釜;

(2) 可采用批量聚合,粒径比普通乳液聚合大,而且可以用加入助乳化剂来控制 and 调节;

(3) 反应速度平稳,热量可缓慢释放,在工业生产中容易控制;

(4) 微乳液共聚合,容易制取微相分离较明显的核-壳型结构的复合乳液;

(5) 微乳液共聚合可以制得有INP结构的共聚物,提高耐溶剂性和其它性能;

(6) 可以采用油溶性和水溶性两类引发剂,聚合速率和数均粒径及分布变化不大。

参 考 文 献

- [1] Harkins, W. D., *J. Chem. Phys.*, 1945, 13, 381.
- [2] Harkins, W. D., *J. Chem. Phys.*, 1946, 14, 47.
- [3] Harkins, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 1428.
- [4] Harkins, W. D., *J. Polym. Sci.*, 1950, 5, 217.
- [5] Smith, W. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3695.
- [6] Smith, W. V. and Ewart, R. H., *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 592.
- [7] Smith, W. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 4077.
- [8] Gardon, J. L., *J. Polym. Sci.*, 1950, 5, 217.
- [9] Gardon, J. L., *J. Polym. Sci.*, Part A-1, 1968, 6, 623.
- [10] Lichti, G., Gilbert, R. G. and Alapper, D. H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 261-291.
- [11] Dimonie, V., El-Aasser, M. S., Kleim, A. and Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 2197.
- [12] Muroi, S., Hashimoto, H. and Hosoi, K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 1365.
- [13] Richards, J. R. and Congalidis, J. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, 37, 2727.
- [14] Fitch, R. M., *Bi. Polym. J.*, 1973, 5, 467.
- [15] Ugelstad, J., El-Aasser, M. S. and Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1973, 11, 503.
- [16] Choi, Y. T., El-Aasser, M. S., Sudol, E. D. and Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1985, 23, 2973.
- [17] Dewald, R. C., Hart, L. H. and Carroll, W. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 2023.
- [18] Dewald, R. C., Hart, L. H. and Carroll, W. F. Jr., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 2931.
- [19] Delgado, J., El-Aasser, M. S. and Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1986, 24, 861.
- [20] Delgado, J., El-Aasser, M. S., Sildi, C. A. and Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1989, 27, 193.

Miniemulsion Polymerization

Zhang Hongtao

(Department of Chemistry, Hubei University, Wuhan 430062)

Summary The effects of the miniemulsification process and cosurfactant on monomer droplet size emulifier adsorption, miniemulsion polymerization kinetics and particle-size distributions as well as the locus of particle nucleation were reviewed with 20 references.

Key words Miniemulsion polymerization, Submicron monomer droplet, Miniemulsification process, Cosurfactant

欢迎订阅《高分子通报》

本刊从1991年起由邮局发行。邮发代号：18—109；定价：2元/期；全年4期，共计8元。每季末出版，欢迎到各地邮局订阅。

原赠阅者也请您到邮局订阅。

《高分子通报》编辑部