

微滴乳液聚合及其应用

雒春辉, 蔡 娜, 许涌深*

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:微滴乳液聚合的显著特征是珠滴成核的比例增加甚至占主导地位。珠滴成核几乎不需要水相传质过程, 因此, 可制备多种通过其它聚合方式无法轻易得到的材料, 如超顺磁性乳胶粒、高固含量低粘度乳液、胶囊化无机粒子等。本文主要阐述微滴乳液聚合的基本原理、方法以及单体微滴乳液的制备和聚合, 并介绍了微滴乳液聚合的应用。

关键词:微滴乳液聚合; 无机粒子胶囊化; 高固含量低粘度乳液

油在水中的分散体系, 按分散相的珠滴大小可分为: 大珠滴乳液 (Macroemulsion)、小珠滴乳液 (Miniemulsion) 和微乳液 (Microemulsion), 若油相为可聚合的水不溶性单体, 则单体在水中的分散体系如同油在水中的分散体系一样, 其对应的乳液聚合过程可称为: (常规)乳液聚合、微滴乳液聚合和微乳液聚合。在常规乳液聚合中, 聚合物乳胶粒有三种成核方式: 胶束成核、均相成核以及珠滴成核。通常情况下, 增溶胶束的尺寸 (10~20 nm) 远小于单体珠滴的尺寸 (1~20 μm), 因此前者的比表面积远大于后者, 捕捉自由基的可能性远大于后者, 故胶束成核和均相成核占主导地位。而在微滴乳液聚合和微乳液聚合的情况下, 由于单体珠滴的粒径足够小、比表面积足够大, 珠滴成核的比例就会增加甚至占主导地位。微滴乳液聚合就是介于常规乳液聚合与微乳液聚合之间的聚合过程^[1]。

由于成核机理不同于常规乳液聚合, 因此, 研究微滴乳液聚合不仅具有理论意义而且具有广泛的应用。微滴乳液聚合具有传统乳液聚合的优点, 而且珠滴成核几乎不需要单体在水相的传质过程, 因而在制备一些特殊材料时具有独特的优势。近年来国内微滴乳液聚合的研究日益受到重视^[2~5], 本文主要阐述微滴乳液聚合原理以及成核机理, 对比其与常规乳液聚合的异同, 介绍单体微滴乳液的制备、聚合以及微滴乳液聚合技术的应用。

1 单体微滴乳液的制备

1.1 配方

典型的配方包括水、单体混合物、助稳定剂、乳化剂以及引发剂体系。微滴乳液聚合所用单体包涵常规乳液聚合所用单体, 如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯^[6~9]等。而且一些高疏水性单体或聚合物参与的聚合体系, 如有机硅单体、大分子单体、聚合物杂混体系等在常规乳液聚合中无法实现, 但在微滴乳液中却可以很好的实施。这主要是因为微滴乳液聚合中珠滴是主要的聚合场所, 可以在很大程度上减少或避免单体在水相中的扩散, 单体保持了正常的竞聚率, 不再依赖单体在水相的溶解度和扩散速率。

阴离子型、阳离子型、非离子型、混合型、非反应型以及反应型乳化剂均可用于微滴乳液聚合。在常规乳液聚合中, 非离子型乳化剂大部分溶于单体珠滴中, 对乳液的稳定作用有限, 然而, 微滴乳液聚合的成核场所主要是单体珠滴, 非离子型乳化剂的稳定作用得到显著提高, Chen 等^[10]用壬基酚聚氧乙烯基醚为乳化剂, 制得粒径为 135~280 nm 的稳定乳胶。

助稳定剂的使用是微滴乳液稳定存在的关键。与常规乳液不同, 助稳定剂可以在液滴表面形成界面

作者简介: 许涌深 (1972), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为非均相聚合与功能材料。use. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

* 通讯联系人, E-mail: yongshen@tju.edu.cn, 联系电话: 022-27402347.

障碍,延缓单体从小液滴向大液滴迁移,一般要求助稳定剂溶于单体而不溶于水,十六烷(HD)和十六醇(CA)是最常用的助乳化剂。有些学者也使用疏水性聚合物^[11,12]作为助稳定剂。水溶性引发剂、油溶性引发剂以及氧化还原引发体系均可用于微滴乳液聚合。

1.2 制备方法

一种方法是分别将乳化剂溶于水中,助乳化剂溶于单体中,在搅拌作用下混合,然后使混合物通过高效均质机;另一种方法是使用长链脂肪醇(如CA)作为助乳化剂,在醇的溶解温度以上,将醇、水和乳化剂混合,使混合物冷却至室温,超声,然后在搅拌的作用下将单体加入,所得的混合物再均化处理得到微滴乳液。常用的均化设备有搅拌器、超声仪和高压均质机。

2 单体微滴乳液的聚合

2.1 聚合过程

图1为典型的微滴乳液聚合过程的示意图。控制乳化剂浓度和均化条件,可使单体分散成100~500 nm的微滴乳液而体系不存在乳化剂胶束,聚合过程中珠滴成核并继续增长。在理想的微滴乳液聚合条件下,珠滴成核占100%且聚合过程不存在粒子聚并,单体珠滴的个数等于最终乳胶粒个数。

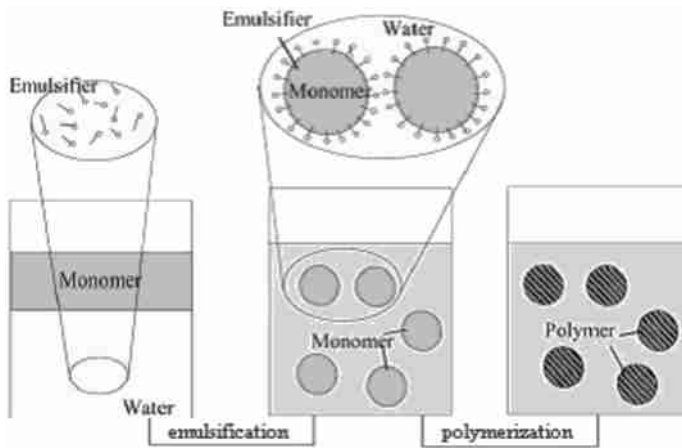


图1 微滴乳液聚合过程

Figure 1 The process of miniemulsion polymerization

2.2 珠滴成核机理

若使用水溶性引发剂,成核过程存在以下平行过程:引发剂在水相中分解形成自由基,水相自由基引发单体聚合生成齐聚物增加了其疏水性,疏水性齐聚物可以进入单体珠滴(珠滴成核)和胶束(胶束成核);也可能聚合增长到一定程度而从水相析出(均相成核)。此外,单体珠滴可能与其它珠滴或聚合物乳胶粒聚并而消失,若助稳定剂有一定的水溶性,单体珠滴也会从小珠滴向大珠滴扩散。Bard等^[13]研究氯乙烯的微滴乳液聚合时发现,当剩余的乳化剂的浓度在CMC以上时,就会出现胶束成核。在大多数情况下,通过调整乳化剂的浓度以及均化条件可以避免胶束的生成。Hansen和Ugelstad^[14]发现,用HD为助乳化剂进行微滴乳液聚合时,当均化强度增加,形成较小的单体珠滴,需要更多的乳化剂来稳定这些小珠滴,使形成胶束的乳化剂变少,由于胶束减少,由胶束形成的乳胶粒的数量也减少。在高强度的均化过程中,胶束消失,聚合物乳胶粒主要由珠滴成核形成。因此,增加均相化强度可以生成更多的珠滴,导致珠滴成核的乳胶粒的数量增加。

2.3 共聚组成与粒度分布

在微滴乳液均聚合中,聚合物乳胶粒一旦成核,乳胶粒的生长过程与传统的乳液聚合相似。对于微滴乳液共聚合体系,单体共聚更易进行,这是因为微滴乳液聚合中珠滴是主要的成核和聚合场所,可以有效降低或避免单体通过水相中的扩散,单体保持了正常的竞聚率,不再依赖单体在水相的溶解度和扩散

速率。Kitzmilller^[15]采用反应型乳化剂, HA 作为助稳定剂进行醋酸乙烯酯(VAc)和乙烯基-2-乙酸乙酯(V2EH)的微滴乳液聚合,发现与传统乳液聚合相比,采用珠滴乳液聚合可以使 V2EH 在聚合物链中的分布更均一。Reimers 和 Schork^[16]的研究结果与之类似,他们分别采用常规乳液聚合以及微滴乳液聚合方式,研究了 MMA 与水溶性不同的各种单体共聚时,聚合过程中共聚物组成的变化,结果表明:如果单体具有足够的水溶性,聚合过程并不影响共聚组成;如果单体为疏水性的,采用微滴乳液聚合更有利于疏水性单体的共聚。

微滴乳液制备的乳胶粒径分布(PSD)一般比常规乳液的粒径分布宽,因为它依赖于单体乳液的粒度分布,因而其乳液产品具有许多不同性能。Masa 等^[17]发现采用微滴乳液聚合方法制备的乳液粘度小于传统乳液聚合制备的乳液粘度,电解质的稳定性也较好,因而可制备高固含量的乳液。

López de Arbina 和 Asua^[17]发现采用微滴乳液聚合所得乳液的冻溶稳定性随固含量的降低而提高,而使用非离子型乳化剂时,微滴乳液聚合所得乳液的冻溶稳定性优于使用阴离子型乳化剂所得乳液;Rodrigues 和 Schork^[18]分别采用微滴乳液聚合和传统乳液聚合制备了平均粒径相当的乳液,研究表明采用微滴乳液聚合制备的乳液,其剪切稳定性较好。

3 微滴乳液聚合的应用

珠滴成核占主导地位是微滴乳液聚合不同于常规乳液聚合的显著特征,而且珠滴成核几乎不需要水相的传质过程,可以克服常规乳液中单体在水相扩散带来的弊端,因此,微滴乳液聚合拓宽了其应用领域。

3.1 制备高固含量低粘度乳液

高固含量的乳液具有明显的商业优势,但是乳液固含量的提高受其粘度的限制,对于乳胶粒单分散的乳液,当固含量达到 64% 时,粘度就趋于无穷大。但是,同样固含量的多分散的乳液,其粘度相对就低很多。如 2.3 节所述,微滴乳液聚合所得聚合物乳液的粒径具有多分散性,利用这一点科研人员相继制备了高固含量低粘度乳液;Masa 等^[17]制备了固含量 55% 的 St-2EHA-MAA 三元乳胶,结果表明,采用微滴乳液聚合方法制备的乳液粘度为 0.7 Pa·s,而传统乳液聚合方法制备的粘度高达 4.5 Pa·s。Asua 等^[19]采用半连续微滴乳液聚合方式制备了固含量为 65%,粘度仅为 0.44 Pa·s 的 MMA-BA-Vac 共聚物乳液。

3.2 催化聚合

长久以来,以水为介质的聚合仅局限于自由基聚合,因为水是某些聚合方式(离子聚合,配位聚合)的终止剂。最近这种情况得到了迅速改变,除了 ATRP 试剂以外,已经制得了高活性耐水型催化剂,采用微滴乳液聚合方式可以实施微滴乳液催化聚合。Tomov 等^[20]以镍金属为催化剂进行微滴乳液催化聚合制备线性聚乙烯,结果表明,催化效率为 6 kg polymer/g Ni,所得乳液的粒径为 600~730 nm,不过乳液成“冰激凌”状。采用传统乳液聚合却不能生成聚合物乳液。环辛烯能够被一种商品名为 Grubbs 的催化剂[RuCl₂(P-Cy₃)₂=CHPh]高效引发聚合,但是该催化剂不溶于水,因此,Claverie 等^[21]以 SDS 为乳化剂,HA 为助乳化剂实施微滴乳液催化聚合,结果表明,在 5 min 内单体转化率可达到 90%。

3.3 无机粒子的胶囊化

无机粒子的胶囊化被广泛应用于化妆品、医药、涂料等行业。虽然采用传统乳液聚合方法也可实现无机粒子的胶囊化,但是聚合物在无机粒子表面的包覆比较困难。Kim 等^[22]研究发现微滴乳液聚合在实施无机粒子的胶囊化中具有优势,因为无机粒子可以直接分散在单体珠滴中随着聚合的进行而被胶囊化。在此过程中,无机粒子在单体珠滴中的分散性以及单体微滴乳液的稳定性影响胶囊化的成功与否。Erdem 等^[23]采用微滴乳液聚合方法制备了包裹 TiO₂ 分散颗粒的聚苯乙烯。Bechthold 等^[24]先用脂肪酸包裹 CaCO₃ 粒子,然后在 St 和 HA 的混和液中加入固含量为 5% 的 CaCO₃ 粒子,得到的分散液稀释至固含量为 20% 后进行聚合。TEM 结果表明没有游离的 CaCO₃ 粒子,但是存在未包裹 CaCO₃ 粒子的苯乙烯均聚物。

3.4 长链疏水性单体及大分子单体的共聚合

众所周知,长链疏水性单体的引入可显著改善聚合物乳液成膜后的耐水性。与传统乳液聚合相比,微滴乳液聚合在疏水性单体共聚中具有明显优势,因为存在于单体珠滴中的疏水性单体可以直接参与共聚而不需经过水相的扩散传质过程,因而更容易进入聚合物主链而且分布也更为均匀。Landfester 等^[25]研究了环氧衍生物与二胺衍生物、二巯基衍生物、二醇衍生物实施微滴乳液共聚的可行性。所用的强疏水性环氧衍生物单体,既作为共聚单体又是一种助稳定剂,阴离子型、非离子型以及聚合物表面活性剂都可用于该体系以制得稳定的聚合物乳液。研究同时表明,最终乳液的粒径随所用环氧衍生物单体水溶性的增加而增大。

大分子单体的共聚合是制备接枝共聚物的有效手段。大分子单体在水相的扩散非常困难,故采用常规乳液聚合基本不能制得大单体接枝共聚物。而采用微滴乳液聚合可以避免单体通过水相的扩散,从而使大分子单体参与共聚。采用微滴乳液聚合方法既解决了大分子单体共聚的难题,又可有效地保护大分子单体的某些对水敏感的官能团不受水的影响。

3.5 其它应用

微滴乳液聚合还可应用于以下领域:制备杂化聚合物^[26~28];制备特殊形态的乳胶粒^[29];阴离子聚合^[30];嵌段聚合物的制备^[31~33];制备磁性乳胶粒^[34~36];逐步聚合^[37];可控自由基聚合^[38~41]等。

4 展望

微滴乳液聚合具有传统乳液聚合的优点(环境友好,温度易于控制,转化率高,分子量高)。珠滴成核是其显著特征,而且珠滴成核几乎不需要水相的传质过程,因而具有广阔的应用领域。但是,作为一门新兴研究领域,微滴乳液聚合也存在一些不足,如:关于微滴乳液的制备以及聚合过程的基础知识依然有限;均化条件和乳化剂/助乳化剂体系对珠滴粒径分布(PSD)影响的研究还不够透彻,缺乏测定珠滴 PSD 的可靠手段是研究珠滴成核的瓶颈。随着微滴乳液聚合研究的不断深入,其应用领域会更加广阔。

参考文献:

- [1] Ugelstad J, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci Polym Lett, 1973, 11, 503~513.
- [2] 傅和青, 张心亚, 黄洪, 等. 现代化工, 2004, 24(4): 62~64.
- [3] 夏宇静, 余樟清, 倪沛红. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 102~105.
- [4] 邵亚军, 倪沛红, 纪晓丽, 等. 高等学校化学学报, 2004, 25(11): 2176~2178.
- [5] 谢钢, 张和鹏, 张秋禹, 等. 高分子学报, 2003, 5: 626~630.
- [6] Chen C S, Chen T J, Liou Y C. Polymer, 1998, 39(16): 3767~3777.
- [7] Barrère, Matthieu, Landfester, et al. Polymer, 2003, 44(10): 2833~2841.
- [8] Sajjadi, Shahriar, Jahanzad, et al. Eur Polym J, 2003, 39(4): 785~794.
- [9] Van J P, Bosch F P, McLeary J B. Polymer, 2005, 46(11): 3607~3615.
- [10] Wang C C, Yu N S, Chen C Y, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 60: 493~501.
- [11] Reimers J, Schork F J. J Appl Polym Sci, 1996, 59 (12): 1833~1841.
- [12] Miller C M, Blythe P J, Sudol E D, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, 32(12): 2365~2376.
- [13] Bård S, Preben C M, Ugelstad J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33(17): 2951~2959.
- [14] Hansen F K, Ugelstad J. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1979, 17: 3069~3082.
- [15] Kitzmiller E L, Miller C M, Sudol E D, et al. Macromol Symp, 1995, 92: 157~168.
- [16] Reimers J, Schork F J. Polym React Engng, 1996, 4: 135~152.
- [17] Masa J A, López De Arbina L, Asua J M. J Appl Polym Sci, 1993, 48(2): 205~213.
- [18] Rodrigues J, Schork F J. J Appl Polym Sci, 1997, 66(7): 1317~1324.
- [19] Urzué M J, Asua J M. J Appl Polym Sci, 1993, 49(1): 81~90.
- [20] Tomov A, Broyer J P, Spitz R. Macromol Symp, 2000, 150: 53~58.
- [21] Claverie J P, Maurel O, Nohira G. Macromolecules, 2001, 34: 382~388.
- [22] Kim M K, Kim C A, Ahn S D, et al. Synthetic Metals, 2004, 146(2): 197~199.
- [23] Erdem B, Sudol E D, Dimonie V L, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38(24): 4431~4440.

- [24] Bechthold N, Tiarks F, Willert M, et al. *Macromol Symp*, 2000, 151; 549~555.
- [25] Landfester K, Tiarks F, Hentze H P, et al. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201; 1~5.
- [26] Hudda L, Tsavalas J G, Schork F J. *Polymer*, 2005, 46(4); 993~1001.
- [27] Tasvalas J G, Luo Y, Schork F J. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87; 1825~1836.
- [28] Wang C, Chu F, Graillat C, et al. *Polymer*, 2005, 46(4); 1113~1124.
- [29] Tiarks F, Landfester K, Anitietti M. *Langmuir*, 2001, 17; 908~918.
- [30] Barrère M, Ganachaud F, Bendejacq D, et al. *Polymer*, 2001, 42(17); 7239~7246.
- [31] Tortosa K, Smith J A, Cunningham M F. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(12); 957~961.
- [32] Ou J L, Lim M S, Chen H. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87(14); 2230~2237.
- [33] Kim J W, Ko J Y, Park J G, et al. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85(2); 328~332.
- [34] Xu Z Z, Wang C C, Yang, W L, et al. *J Magn Magn Mater*, 2004, 277; 136~143.
- [35] Csetneki I, Kabai Faix M, Szilágyi A, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42(19); 4802~4808.
- [36] Ramírez L P, Landfester K. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204(1); 22~31.
- [37] Tiarks F, Landfester K, Antonietti M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39(14); 2520~2524.
- [38] Yang L, Luo Y W, Li B G. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(20); 4972~4979.
- [39] McLeary J B, Tonge M P, Sanderson R D, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42(4); 960~974.
- [40] Russum J P, Barbre N D, Jones C W, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(10); 2188~2193.
- [41] Zhang F, Ni P H, Xiong Q F, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(13); 2931~2940.

Miniemulsion Polymerization and its Application

LUO Chun-hui, CAI Na, XU Yong-shen^{*}

(*School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract: Droplets nucleation is the distinctive features of miniemulsion polymerization. During this polymerization processes, the need for mass transfer of the monomers through the aqueous phase is minimized even neglected. Thus, materials that are not easy to be prepared by other polymerization techniques can be obtained, such as superparamagnetic latex particle, high solids low viscosity latexes, encapsulation of inorganic solids. This article deals with the fundamental aspects involved in the preparation and polymerization of monomer miniemulsion. The applications of miniemulsion polymerization are also reviewed.

Key words: Miniemulsion polymerization; Encapsulation of inorganic particles; High solids low viscosity latexes