

微乳液结构和丙烯酰胺反相微乳液聚合*

哈润华 侯斯健 栗付平 王德松

(天津大学应用化学系, 天津, 300072)

摘要 本文对微乳液的结构及其特征作了概括性的论述, 并着重总结了近年来在微乳液聚合方面的研究成果, 特别是对丙烯酰胺、丙烯酸盐以及(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵等单体的反相微乳液聚合的研究工作进行了详尽论述。

关键词 微乳液, 微乳液聚合, 反相微乳液聚合, 丙烯酰胺

微乳液(Microemulsion)是一类各向同性、清亮透明(或半透明)、粒径在8~80nm、热力学稳定的胶体分散体系。微乳液的概念是在40年代由Schulman^[1]提出的, 它具有粒子细小、大小均一、稳定性高等特点。

随着乳液聚合理论和技术研究的不断拓展, 近10年来又将微乳液在聚合反应中应用^[2], 制得聚合物微乳液(微胶乳)。它具有高稳定度、高固含量、粒径小且均一以及速溶的特性。微乳液及微乳液聚合的产品, 已经广泛地应用在化妆品、粘合剂、燃料乳化、上光蜡等方面。特别是在近年来兴起的药物的微胶囊化、纳米级金属材料、聚合物粉末材料的制备和提高石油采收率工业(EOR, enhance oil Recovery)中有重要的应用。

为便于了解微乳液聚合的性质, 首先介绍一些微乳液的研究情况。

1 微乳液及其特性

1.1 微乳液的制法

微乳液的常规制备方法有二: 一是把烃、水、乳化剂混合均匀, 然后向该乳液中滴加醇, 在某一刻体系会突然间变得透明, 这样就获得了微乳液, 即Schulman法^[1]; 二是把烃、醇、乳化剂混合为乳液体系, 向该乳液中加入水, 体系也会在瞬间变成透明的现象, 即Shah法^[3]。

近来文献报道的另一种方法是不加入醇, 而是加入某种强极性单体, 如丙烯酰胺、(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵(DMMC)等。在选择适当的乳化剂情况下, 也能得到微乳液。

那么, 究竟是什么原因促使体系发生了这种变化? 形成的微乳液体系在结构上与常规乳液有什么异同? 许多研究人员就它的形成、结构、性质进行了广泛的研究, 得到了许多有价值的结果。

1.2 微乳液的结构

Winsor对乳液体系结构的描述, 也被应用于描述微乳液的结构。微乳液是被表面活性剂稳定的热力学稳定体系, 微乳液液滴可以是分散在水中的油溶胀粒子(O/W微乳液), 也可以是分散在油中的水溶胀粒子(W/O微乳液), 而对中间态的一般看法是所谓的双连续结构(油区与水区互相联系)或是一种无序的随机结构。

Candau F. 等人给出了更细致的相图的表



哈润华 1936年生, 1958年毕业于南开大学化学系。天津大学教授, 一直从事高分子合成研究, 著有高分子化学教科书及教学参考书, 发表论文30多篇。研究并工业化的产品有聚四氟乙烯树脂、ABS树脂、聚丙烯酰胺干

粉、胶乳及微胶乳等, 获国家及省部级科技进步奖6项及发明金奖等。近10年来主要研究反相乳液和微乳液聚合理论。

* 本工作得到国家自然科学基金资助。

示方法^[9],如图1所示。

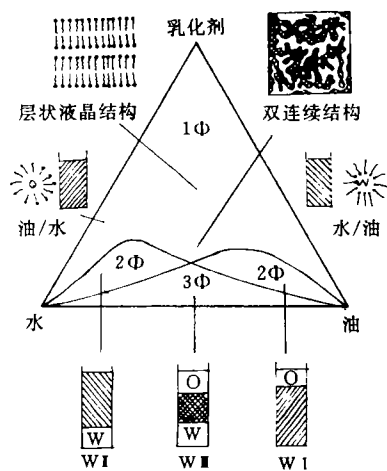


图1 微乳液的相图标识

在图中单相区(1Φ),微乳液是单一的球形液滴(0.01μm),因此体系具有光学透明性,此时的液滴可以是分散在水中的溶胀的油滴,也可以是分散在油中的水滴。在中间区域,油和水是等量的,因此体系有可能发生相转变,水(或油)也不再以液滴形式存在,乳化剂膜的曲率自发地趋于零,从而形成一种杂乱的双连续海绵状结构,此时油区与水区在宏观上是相连的或为一种层状(类似液晶)结构。在这种双连续结构中,界面形成的曲率自由能和界面膜的弹性起着重要的作用,而乳化剂恰恰可用以减少界面的僵硬程度(或增加分子的混乱度)。微乳液可以许多平衡的相态存在,如图1中下方的I、II、III分别代表了 Winsor I型(两相,O/W微乳液与过量的油共存),Winsor II型(两相,W/O微乳液与过量的水共存)以及 Winsor III型(三相,中间态的双连续微乳液与过量的水、油共存)^[10]。

目前对微乳液的结构仍存在着许多不同的看法,如 Friberg 和 Shinoda^[11]的增溶胶束模型、Scriven^[12]的三维周期性网络模型、Lindman^[13]的界面松散态聚集体模型等。

许多模型都能解释微乳液的某些性质,却又都有一定的缺陷。但对以下结论是认同的,即微乳液是一种各向同性的热力学稳定体系但它是分子异相体系,水区和油区在亚微观水平上

是分离的,并显示出各自的本体特征。

1.3 微乳液的稳定原理

Schulman、Prince 等人^[4,5]提出了负界面张力的形成机理,他们认为制备微乳液过程中加入的醇作为助表面活性剂与表面活性剂在油水界面上产生缔合,出现了瞬时的负界面张力,使体系界面产生一种扩大趋势直至达到平衡。Ruckenstein、Overbeek 乃至后来的 Miller^[6~8]从热力学的角度对微乳液的形成因素进行分析,结果表明,微乳液粒子之间的相互作用对其形成影响不大,而界面自由能的大小是决定能否形成微乳液的关键。

关于微乳液(包括一般乳液)的形成过程的自由能变化可分为3部分贡献,其一是界面自由能项,另外两项是微滴间相互作用项(相对前者可以忽略)和体系内微滴分散的熵贡献,以上诸项均受粒径的影响。要获得微乳液,可以通过减小界面张力的方法,以使自由能变为负,这一点也得到了实验结果的佐证(微乳液的界面张力 $\gamma \approx 10^{-9} \text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)。另外的两个因素也是不可忽略的,即内外相的密度差和熵贡献项,尤其是后者,特别是对微乳液,其作用甚至大于界面自由能项,因为体系的粒子数目极大。

山东大学的李干佐等人^[44~46]也研究了烃、醇及乳化剂对中相微乳液的形成及其特性的影响,得到了十二烷基磺酸钠-醇-油-盐水体系中的增溶参数、界面张力、含盐量等的变化规律。青岛化工学院的郝策、陈宗淇等^[47~49]从热力学的角度研究了非离子表面活性剂的微乳液性质,关联到了油相、醇类、盐类及pH值对热力学函数的影响,得到了许多有意义的结果。

1.4 微乳液的特征

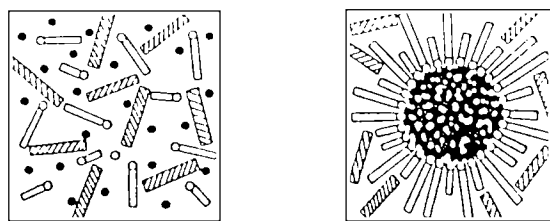
如前所述,微乳液是各向同性、清亮透明,热力学稳定的油-水-乳化剂的分散体系,其液滴直径在8~80nm。

但是从物理研究角度看,类似这种各向同性、稳定的澄清体系可以是3种:微乳液、胶束溶液或共溶体系,那么它们之间有什么差异呢?

首先,微乳液可以视为一种膨胀胶束溶液,

但所有的胶束溶液都不会膨胀到微乳液这种程度,即胶束的大小应比微乳液液滴小(相差一个数量级);其次从许多人的研究结果看,胶束的增溶要比微乳液液滴的增溶程度小得多,也有近一个数量级的差别;第三,微乳液是一些紧密堆积的液滴,液滴间距离要比液滴本身小许多,而胶束溶液是稀释的体系,颗粒间距离大于微乳液液滴间的距离。可以认为微乳液液滴的紧密堆积是微乳液体系稳定性所必需的,因此不能无限制地稀释微乳液,而胶束溶液可以大量稀释而不发生相分离。但当胶束在溶胀的过程中,胶束内相渐渐地趋近于有了本体的特性,这一过程相当平缓,体系不会有任何的相分离,这样溶胀的胶束与微乳液就不存在任何区别。

共溶体系也具有类似于微乳液的特征,但在这种体系中表面活性剂形成一种既溶于油又溶于水的象分子溶液一样的液体,当然也不排除有小量水或乳化剂聚集的可能,这样就有可能通过物理手段(如测定电导、NMR、粘度等)加以区分。它们在结构上的差异可以示意如图 2。



共溶体系

微乳液

• 水: ——— 乳化剂或助乳化剂: - - - - 油: ———

图 2 微乳液与共溶体系的结构比较

除上述以外,微乳液还具有一些其他性质。其一,微乳液被表面活性剂和助表面活性剂所形成的复合界面膜所稳定,油相渗入界面膜以及水与表面活性剂之间的相互作用对其形成是必需的,即表面处于紊乱状态。其二,微乳液由油包水或水包油的紧密堆积的球体所组成,相邻液滴之间的间隙小于液滴直径,而界面膜对油和水的相对润湿性决定相的连续性(何者为

外相)。其三,与常规乳液类似,当连续改变水油比时,微乳液也可以产生相反转(内相、外相互换),这时体系将经历一由液晶相组成的转换区,可能形成水-乳化剂-油的柱形或层状结构。也有人提出中间相微乳液与过量的油水相平衡,当然,这还有待于进一步的研究。

2 微乳液聚合

具有各向同性、粒径为 8~80nm 且分布均匀、热力学稳定的聚合物分散体系可称为聚合物微乳液或称微胶乳,而将制备聚合物微乳液或微胶乳的聚合过程称为微乳液聚合。对微乳液聚合的研究仅是近十几年的事。特别在现有油田进行提高石油采收率的过程中,微乳液和聚合物微乳液(胶乳)显示了优异的性能。

由于微乳液体系有很高的稳定性和透明度,可用以进行光化学反应、光引发聚合的研究,以及用它来制备分散性极小的小尺寸液滴的稳定乳液,而常规乳液聚合难以获得的高浓度、高稳定性的微胶乳。人们常根据单体的性质将微乳液聚合分为正相(O/W)微乳液聚合和反相(W/O)微乳液聚合。O/W 型与 W/O 型微乳液聚合的主要区别是其内相的形态。对前者,单体以液态作为油相,最终的微胶乳粒子中的聚合物处于本体状态;而后者,单体必须首先溶解于水,最终的反相微胶乳中的聚合物也是被水溶胀的,这样得到的微乳液至少应有 4 个组分:单体-水-油-乳化剂。

对于球形粒子的微乳液,其聚合机理与常规乳液有其相近之处。有报道观察到了在聚合过程中胶束的尺寸在增长,而最终胶乳粒子的大小要明显高于起始的胶束大小,这说明成核粒子是通过与相邻胶束的聚并或单体由连续相扩散而从其他胶束中获得聚合单体的。对于 O/W 型微乳液聚合,后者(单体的扩散)是主要过程,其稳定性主要是由静电作用控制,对 W/O 型微乳液聚合,这两种过程均会出现,稳定性主要是空间位障造成的。

作为微乳液聚合,它区别于常规乳液聚合

的特点是微胶乳粒子中的聚合物链数很少,许多研究证实,在苯乙烯的 O/W 微乳液聚合中,每个粒子中有 2~4 条聚合物分子,而在丙烯酰胺微乳液聚合中(AOT-甲苯体系),每个粒子中有 1 条聚合物分子,此时的聚合可以认为是单链分子聚合反应或低链数分子聚合反应(Uni or Oligo-molecular polymerization)。而

常规乳液聚合的粒子中的大分子链数要比它高 2~3 个数量级。

2.1 正相微乳液聚合

这方面的研究多为苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯单体,并加入醇做助乳化剂,研究过的体系如表 1 所列。

表 1 正相微乳液聚合研究概况

研究者	单体	引发形式	粒子尺寸	其他性质
Atik, Thomas ^[14]	苯乙烯	AIBN 或 γ 射线		单分散胶乳
	苯乙烯-二乙烯苯	AIBN(50 C)	20~40nm	稳定、蓝色胶乳
P. L. Johnson ^[15]	稀释的苯乙烯	KPS ^a	~40nm	研究微乳液液滴及胶乳粒子尺寸
		AIBN ^b		
Jayakrishnan ^[16]	苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯	AIBN	聚合速率低, 胶乳有相分离
Shah		BPO		
Kuo ^[17]	苯乙烯	光引发	30~60nm	窄粒径分布, 分子量 50 万
J. W. Vanderhoff ^[18]		ABVN		蓝色半透明胶乳, 无凝胶
	苯乙烯	KPS	20~30nm	效应, 分子量 100~200 万

a—过硫酸钾; b—偶氮二异丁腈。

在正相微乳液聚合的研究中,所用的单体量都很少,微胶乳浓度低,这样在聚合过程中不会发生相分离;而当单体浓度增加时,大多在反应中出现相分离或有聚合物凝胶沉淀。分析其原因,可能是由于醇这种助乳化剂是聚苯乙烯的不良溶剂造成的。另外,有许多研究者进行聚合机理方面的研究,在体系中发现了两类大小不同的粒子并且分子量分布也出现双峰^[15,19],因此认为是胶束引发机理与低聚物成核机理占有相近的比例,特别在微乳液中单体液滴的表面积接近增溶胶束的表面积,它并不仅仅起到单体“仓库”的作用,而且是更多地参与聚合反应。

有关正相微乳液聚合的动力学研究主要集中于反应速度 R_p 与聚合度 DP_n 受引发剂浓度的影响上,对乳液体系应有: $R_p \sim [I]^x$; $DP_n \sim [I]^{-y}$ ^[20,21]。随着引发剂的种类不同其 x, y 值有较大的差异,如表 2 所示。

El-Aasser^[24,25]证实了苯乙烯在微乳液中

表 2 不同引发剂下的 x, y

	x	y
常规乳液	0.4	0.6
mini-乳液(100~400nm) ^[22,23]	0.4(油性)	
微乳液 ^[15,16]	0.2(水性)	
双苯基酮(紫外线引发)	0.2	0.4
2,2-偶氮双(2-甲基丁腈)	0.39	0.55
过硫酸钾	0.47	0.07

的粒子成核是连续的,由于大量的微乳液液滴的存在使得体系在发生相分离之前就捕获了绝大多数的自由基,从而均相成核过程被削弱了,链终止主要是向单体的链转移所致。Feng^[19,26]等人采用拉曼能谱研究了苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的微乳液聚合过程,当用过硫酸钾引发时可以获得较高的反应速率,而用 AIBN 引发时有较高的最终转化率,他们认为这是由于这两种引发剂在连续相中的溶解度不同所致。

在分子量方面所得到的结果列于表 3。

表 3 正相微乳液聚合的产物分子量

研究者	聚合物	引发方法	$M_w \times 10^5$	M_w/M_n
El - Aasser ^[18]	聚苯乙烯	KPS, 70 °C	10~25	4~5
P. L. Kuo ^[17]	聚苯乙烯	紫外线	1~5	*2
L. M. Gan ^[27]	聚苯乙烯	KPS, 40~60 °C	50~100	2.5~5
E. Kaler ^[28]	聚苯乙烯	KPS, 60 °C	2~7	3
R. A. Mann ^[29]	聚苯乙烯	AIBN, γ 射线	40	2~6
Johnson ^[15]	聚苯乙烯	KPS, AIBN 60 °C	3~30	双峰分布
L. Feng ^[9]	聚苯乙烯	KPS, AIBN 55~80 °C	8(M_n)	双峰分布
C. Schaubert ^[30]	甲基丙烯酸环己酯	紫外线	1~30	

尽管人们对正相微乳液聚合进行了许多研究,但至今为止,尚无通过这一方法制备有足够固含量的胶乳以用于工业目的的报道。

2.2 反相微乳液聚合

关于反相乳液聚合的研究,起因于聚丙烯酰胺及其衍生物,聚丙烯酸及其盐类等水溶性聚合物在现代工业、生活等各方面起着越来越重要的作用。特别是高分子量聚合物被广泛地应用于污水处理,粘合剂,涂料,造纸以及石油钻采工业中作为絮凝、增稠和增强剂等。

为了便于储存与使用,目前人们通常把这类聚合物制成油包水型的乳液(胶乳),它可以在用水稀释时迅速溶在水中。但采用一般反相乳液聚合方法仍存在胶乳不稳定而易有聚合物絮沉、凝胶和粒子大小分布过宽等问题。在反相微乳液中进行的这类单体的聚合可以从根本上解决上述问题,但有关这方面的研究很少,近年来法国科学家 Françoise Candau 对此进行了深入的研究,取得了一些重要成果,主要有以下几方面。

2.2.1 丙烯酰胺(AAm)的反相微乳液聚合^[35]

以甲苯作油相,以琥珀酸双(2-乙基己酯)磺酸钠(AOT)作乳化剂制备反相微乳液,并用 AIBN 和 $K_2S_2O_8$ 两种不同类型的引发剂引发 AAm 在该体系中的聚合,得到反应动力学方程式为:

$$AIBN: R_p \sim [AAm]^{1.1} [AIBN]^{0.1} [AOT]^{-0.55}$$

$$\bar{M}_v \sim [AAm]^{1.1} [AIBN]^{-0.03} [AOT]^{-0.8}$$

$$K_2S_2O_8: R_p \sim [AAm]^{1.5} [K_2S_2O_8]^0$$

$$\bar{M}_v \sim [K_2S_2O_8]^{-0.1}$$

在该项研究中,有一些特殊性值得注意。

(1) 在起始的微乳液中没有大的单体液滴,这一点不同于常规的乳液聚合。

(2) 该体系的乳化剂浓度大大超过了 CMC 值,因此体系中只有同等大小的溶胀胶束。光散射实验表明,AAm 在乳化及聚合过程中起到了助乳化剂的作用,有一部分 AAm 就分散在油水界面上插在乳化剂 AOT 分子之间,使粒子表面的有序化程度下降,提高了乳液的稳定性。这一点已得到实验的佐证^[2,31,32],因为从相图(图 3)看,加入 AAm 后的乳液区域(实线)比没有加入 AAm 的乳液区(虚线)要大,并且粒子的尺寸也不正比于 AAm 的浓度。

单体的加入对微乳液产生的影响可以归纳为:(1)单体具有助乳化剂的作用,使界面的流动性及柔性增加,从而使微乳液区域增大,这种对界面的性质的改变会使其曲率产生变化,在某些特定的条件下,曲率半径可以变大到使球形粒子转变为双连续结构;(2)单体的加入改善了体系的化学匹配状态;(3)单体有可能使乳化剂的作用发生变化。关于(2)、(3)在后面还要有进一步的说明。

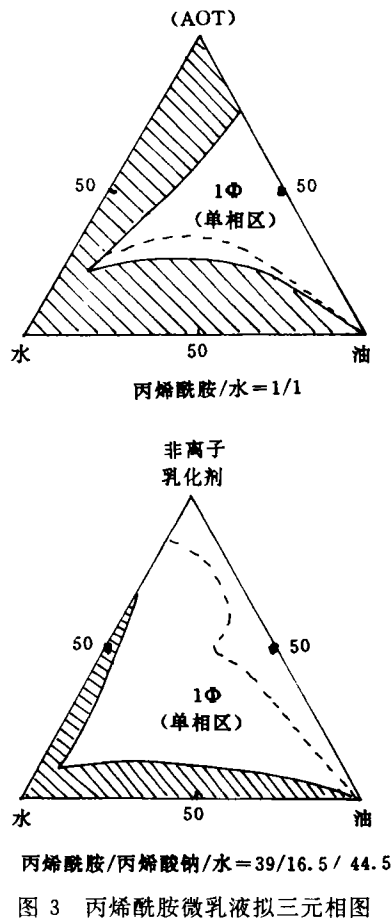


图 3 丙烯酸胺微乳液拟三元相图

对于不同的油相的微乳液体系,单体的作用是不同的,如图 4 所示。

当以甲苯作外相时,AAm 的加入使微乳液区域扩大(L_2),而外相是庚烷时则相反。原因在于 AAm 在甲苯中的亲和性要比在庚烷中好,这样甲苯为外相时,AAm 单体更多的分布在界面层上,改善了界面的性质^[31,33]。

(3) 对该方法得到的聚丙烯酰胺反相微乳液进行物理测定也获得了一些重要的结论——乳胶粒的尺寸依赖于微乳液的起始组成,尺寸分布很窄;聚合后的体系含有两类粒子,一是直径小于 50nm 的聚合物乳胶粒,还有尺寸在 3nm 左右的 AOT 胶束;乳胶粒中的聚合物分子数很少(1~17 条),分子量很高($10^6 \sim 10^7$)。这与一般的反相乳液聚合有所不同,这说明其动力学过程并不遵从经典的 Smith - Ewart 理

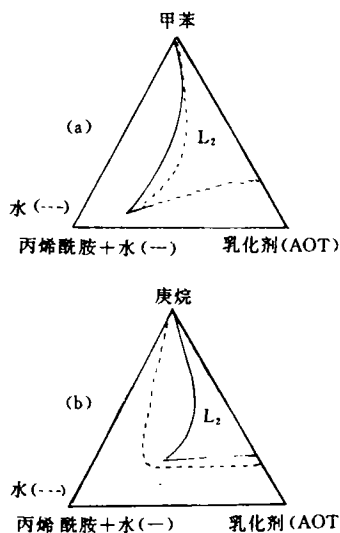


图 4 不同油相对微乳液区域的影响

论,而是一种连续的粒子成核过程^[31,17]。

关于连续成核过程如图 5 所示。

通过电子-光显微 (Electron photo - micrograph)方法证实^[34],纯粹的(“dry”)聚合物粒子在反应中(任一转化率下)基本上保持一常数(约 30~35nm),而粒子数目持续增加,从而说明这种反相胶束体系中,由于有大量的胶束存在致使在连续相中初级自由基更多地碰撞胶束而不是已成核的聚合物粒子,所以每个不参与终止的自由基都可以成核为一个新的粒子,在这一点上恰好与常规乳液相反(反应初期成核且随反应进行不断增长)。

2.2.2 丙烯酸胺与丙烯酸钠(SA)的反相微乳液共聚合^[36~38] 以 Isopar M 作油相,用 Arlacel 83(倍半油酸失水山梨糖醇酯)和 G1085(硬脂酸油酸聚氧乙烯失水山梨醇酯)混合乳化剂,制成了稳定的反相微乳液,并完成了丙烯酸胺与丙烯酸钠的辐射引发共聚合及热引发共聚合。

该工作的一个特点是采用了复合乳化剂并在高 HLB 值条件下($HLB=9.25$)制得了稳定清亮的微乳液^[36]。还发现当共聚单体组成变化时,最佳 HLB 值对乳化剂用量的曲线有相似

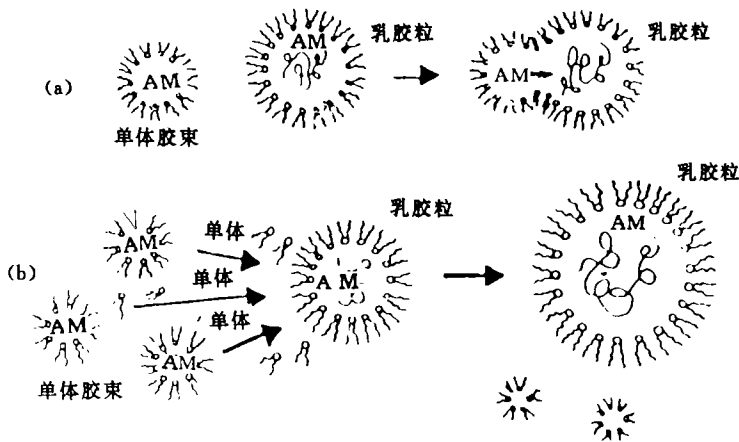


图 5 AAm 的反相微乳液聚合的成核机理示意图

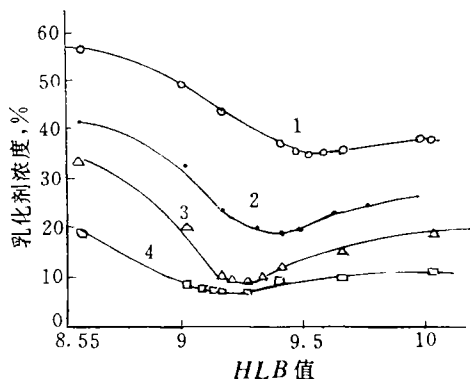


图 6 不同单体配比下,形成稳定微乳液所需乳化剂浓度和 HLB 值

W/O≈1(wt), 温度 24.6℃; SA 含量 wt%: 1—22.35%; 2—46.1%; 3—35.8%; 4—56.42%

的变化趋势,即最佳 HLB 值对应于最少的乳化剂浓度,随 SA 比例增加,只有提高 HLB 值才能保持体系的稳定,如图 6。

共聚反应的研究结果表明,当乳化剂浓度小于 12% 时;聚合转化率很小;乳化剂浓度在 12%~15% 之间,体系开始是清亮的,最终产物是混浊不稳定的,这与电解质对界面的凝缩作用有关;这时若增大盐浓度,则体系在反应过程中始终均保持在微乳液状态,产物也是清亮的;盐浓度很高时,体系处于浊点以下但仍旧保持微乳液状态,产物也是清亮的;当乳化剂浓度高于 15% 时,体系只有在高盐含量条件下才能形

成微乳液。微乳液的粒径随乳化剂用量和盐含量的增加而减小^[37]。

对 AAm 的共聚反应动力学研究,得到反相微乳液条件下的竞聚率为:

$$\gamma_{SA} = 0.89 \pm 0.15, \gamma_{AAm} = 0.92 \pm 0.15 (\text{pH} = 9 \sim 10, 20^\circ\text{C} \text{ 下紫外线引发})$$

通过共聚反应研究, F. Candau 等人提出该微乳液中成核粒子的增长主要是由未成核的胶束碰撞完成的。因为在实验中发现产物组成与转化率无关,说明反应场所的单体比例在聚合过程中保持恒定,共聚物分子的序列分布近似于伯努利(Bernoullian)分布,并产生均一的微结构^[36]。

这方面的实验结果仍表现出有一定的偏差,分析可能是由以下原因造成的:(1)单体的水溶性的差别使得单体通过有机介质的扩散有差别而有利于其中一种单体参与聚合;(2)聚合的微环境也会对单体的序列分布产生影响,微乳液聚合中的高单体浓度(相对水溶液聚合而言)使小分子对聚离子的屏蔽作用增加而减少了大分子上羧基间的排斥作用。

2.2.3 乳化剂的选择及电解质效应 通常在乳液聚合过程中,乳化剂的选择大多是半经验性的。但 F. Candau 的研究小组首先把 Beerbower - Hill 提出的内聚能比(Cohesive Energy Ratio - CER)的观点推广应用于微乳液体系的乳化剂选择工作中,并取得了较好的

效果^[39]。

F. Candau 认为要获得一个好的微乳液体系必须使乳化剂的亲油部分(L)与油相之间,亲水部分(H)与水之间有适宜的化学匹配(Chemical Matching),对理想乳液,内聚能比 $[R = E_{LO}/E_{HW}]$,其中 E_{LO} 、 E_{HW} 分别是(L)对油(O)、(H)对水(W)的亲合能]需与溶解度参数相关联($\delta^2 = E/V$),则完整的匹配形式为:

$$R_0 = \frac{V_L(\delta_d^2 + 0.25\delta_p^2 + 0.25\delta_h^2)_L}{V_H(\delta_d^2 + 0.25\delta_p^2 + 0.25\delta_h^2)_H}$$

下标 d、p、h 代表 London 色散力、Keesom 极性和氢键力对 δ 的贡献。与非离子乳化剂 HLB 值计算式关联,得到: $HLB = 20/[1 + K/(\delta_d^2 + 0.25\delta_p^2 + 0.25\delta_h^2)_L]$, 这样微乳液结构及稳定性由 R_0 与 HLB 值决定。当 $R_0 < 1$, HLB 在 12~15 之间乳液为 O/W 型;当 $R_0 > 1$, HLB 在 4~6 之间乳液为 W/O 型; $R_0 = 1$, HLB 介于 8~10 之间体系处于临界状态。

从 CER 的概念出发,可以认为某些单体的加入(特别是离子型单体)有可能改变油、水相之间的化学匹配,Candau 等对甲基丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵(DMMC)的水溶液的溶解度参数作了测定,当浓度由 0 增至 50%的过程中, δ 值由 19 降到 14,逐步接近所选的乳化剂(Tween 80 + Arlacel 83)的亲水部分的 δ_h (12.5),而恰恰在此时乳化剂的浓度最低。

在用 CER 方法进行 AAm 与丙烯酸钠反相微乳液共聚体系的乳化剂选择中,他们发现水相与乳化剂的亲水端很难直接达到匹配状态,但可以通过加入电解质加以调节。原因在于,向这类非离子表面活性剂的乳化体系中加入电解质后改变了水与表面活性剂之间的相互作用,从表观上是乳化剂的浊点发生了变化^[40]。实际上加入可聚合的盐会使混合物更亲油,而所需的最佳的 HLB 值必须增大以抵消在水中的溶解度的下降。

实验表明:(1)使乳化剂产生盐溶(Salt-in)的电解质(NaSCN、LiNO₃)使浊点上升,聚合后胶乳不稳定;(2)弱盐析(Salt-out)的电解

质(NaNO₃)也不能有效地稳定乳化体系;(3)强盐析的电解质(NaCl、NaAc)则有助于形成稳定透明的微胶乳,当然这也决定于体系的组成(特别是乳化剂的结构)与电解质的浓度。

3 作者的研究工作

作者在丙烯酰胺及其衍生物的反相乳液聚合研究基础上,又进行了丙烯酰胺与离子型水溶性单体的反相微乳液聚合的研究,在研究中发现这类反应体系有以下特点。

(1)在不加入醇这类助乳化剂的条件下,采用 SPAN(油酸失水山梨醇酯)和 OP(壬基酚聚氧化乙醚)复合乳化剂,采用 K₂S₂O₈ 为主的氧化还原引发体系,在无机盐存在下,进行丙烯酰胺-(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵反相微乳液聚合,可以制得稳定的、半透明、粒子大小均一、平均粒径在 50nm 的微胶乳^[41,42]。

AAm 与 DMMC 反相微乳液共聚合中,其竞聚率为:

$$\gamma_{AAm} = 0.53 \pm 0.08, \gamma_{DMMC} = 1.11 \pm 0.16$$

采用膨胀计法测定了单体浓度在 20%~40%、引发剂浓度在 0.01%~0.05%、乳化剂浓度在 10%~18% 范围内,26℃ 时的聚合动力学方程:

$$R_p = K[M]^{1.77}[I]^{0.52}[E]^{0.90}$$

(2)以过氧化二碳酸(2-乙基己酯)为引发剂,在不添加无机盐条件下,对具有不同离子类型的单体(对)-丙烯酰胺(AAm)、丙烯酰胺/丙烯酸钠(AAm/SA)以及丙烯酰胺/(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵(AAm/DMMC)进行反相微乳液聚合,得到了在不同单体浓度下的聚合速率 R_p 与单体浓度 $[M]$ 的关系^[43]如下。

单体浓度在 10%~26% 时, R_p 与 $[M]$ 的关系为:

$$AAm \quad R_p - [M]^{1.60}$$

$$AAm/SA \quad R_p - [M]^{1.64}$$

$$AAm/DMMC \quad R_p - [M]^{1.60}$$

单体浓度在 25%~50% 时, R_p 与 $[M]$ 的关

系为:

$$\text{AAm} \quad R_p - [\text{M}]^{2.28}$$

$$\text{AAm/SA} \quad R_p - [\text{M}]^{2.30}$$

$$\text{AAm/DMMC} \quad R_p - [\text{M}]^{2.38}$$

从以上的实验结果可以看到, R_p 与 $[\text{M}]$ 的关系不随离子类型的变化而变化, 在不同浓度范围内动力学方次的变化主要取决于单体的粘度。

(3) 采用反相微乳液共聚的方法能得到稳定性很高的微胶乳, 但其聚合物的分子量不会太大。

4 微乳液聚合的发展展望

如前所述, 微乳液具有超常的稳定性, 因此用微乳液聚合获得高稳定度的聚合物胶乳, 特别是聚丙烯酰胺系列胶乳的合成已经成了一个新的研究方向。

此外微乳液作为一种新的反应介质, 为光化学反应的研究提供了一个非常便利的条件。

在另一方面, 有些研究者进行了亲水与疏水单体在微乳液条件下的共聚, 象 Kaler 等研究了丙烯酸与苯乙烯在 O/W 微乳液中的聚合, Vaskova 研究了 AAm 与苯乙烯及 MMA 在 W/O 微乳液条件下的聚合, 这也将对微乳液聚合机理的研究提供新的途径。

近来关于单分散微粒的制备已成为一热门研究课题, 在这方面, 复旦大学的王群、府寿宽等^[50,51] 在制备不同尺寸单分散聚苯乙烯微球方面做了一系列工作, 取得了相当好的结果; 长春地质学院的史苏华^[52] 用微乳液法合成了单分散的金属氧化物超微粒子, 使这方面的工作有广泛的应用前景。

应该提出的是, 在微乳液的制备和微乳液聚合时, 乳化剂选择是否得当是关键性的, 在这方面 F. Candau 的工作给出了很好的启示。采用 CER 方法使乳化剂的选择更加合理, 如果能在理论上准确估算乳液中各组分之间的匹配状态, 并有目的地选择或合成确切结构的乳化剂来实现这一匹配, 那么就有可能有效地控制微

乳液的结构、组成, 进而达到控制聚合物分子量和链结构的目标。

特别是在水溶性单体的反相微乳液聚合方面, 还有许多问题有待解决, 如获得的超高分子量的聚合物的分子量及其分布的表征、粒径的测定等都会直接影响到对微乳液聚合结果的分析 and 推断。

随着工业的发展, 迫切需要稳定、高分子量的高浓度水溶性聚合物系列胶乳, 而微乳液聚合为此提供了有效途径, 通过改变乳化剂体系合成不同小粒径的微乳液, 对于研究阐明乳液聚合反应动力学及其聚合机理提供了方便条件。微乳液聚合理论和实践的研究也势必加速微胶乳的工业发展。

5 参考文献

- 1 Hoar T F, Schulman J H. *Nature*, 1943, 52: 102
- 2 Leong Y S, Candau F. *J Phys Chem*, 1982, 86(13): 2269
- 3 Shah D O, Hamlin R M. *Science*, 1971, 174: 483
- 4 Schulman J H, Prince L. *J Phys Chem*, 1959, 63: 7716
- 5 Prince L. *J Colloid Inter Sci*, 1967, 23: 165
- 6 Ruckenstein E, Chi J C. *J Chem Soc Faraday Trans I*, 1975, 71: 1690
- 7 Albers W, Overbeek J Th G. *J Colloid Sci*, 1959, 14: 510
- 8 Miller C A, Neogi D. *J Amer Inst Chem Eng*, 1980, 26: 212
- 9 Paleos C M. *Polymerization in Organized Media*. Gordon and Breach Science Publishers, 1992
- 10 Winsor P. *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*
- 11 Shinoda K, Friberg S. *Advances in colloid and Interface Science*, 1975, 4: 281
- 12 Scriven L E. *Nature*, 1976, 263: 123
- 13 Lindman B, Kamenka N, Kathopoulos T M. *J Phys Chem*, 1980, 84: 2485
- 14 Atik S S, Thomas J K. *J Amer Chem Soc*, 1981, 103: 4279
- 15 Johnson P L, Gulari E. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1984, 22: 3967
- 16 Jayakrishnan A, Shah D O. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1984, 22: 31
- 17 Kuo P L, Turro N J, Vanderhoff J W. *Macromolecules*, 1987, 20: 1216
- 18 Guo J S, El - Aasser K S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci Part A*, 1989, 27: 691

- 19 Feng L, Ng K Y S. *Macromolecules*, 1990, 23: 1048
- 20 Fitch R M. *Polymer Colloids*. New York: Plenum, 1980
- 21 Piirma I. *Emulsion Polymerization*. Academic Press, 1982
- 22 Choi Y T, El - Aasser M S, Sudol E D, Vanderhoff J W. *J Polym Sci*, 1985, 23: 2973
- 23 Ugelstad J, El - Aasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1973, 11: 503
- 24 Gou J S, Sudol E D, Vanderhoff J W, El - Aasser M S. *J Polym Sci Polym Chem*, 1992, 30: 691
- 25 Guo J S, Sudol E D, Vanderhoff J W, El - Aasser M S. *J Polym Sci Polym Chem*, 1992, 30: 703
- 26 Feng L, Ng K Y S. *Colloids Surf*, 1991, 53: 349
- 27 Can L M, Chew C H, Lye I, Imae T. *Polym Bull*, 1991, 25: 193
- 28 Perez - Puna V H, Puig J E, Castano V M, Rodriguez B E, Murthy A K, Kaler E. *Langmuir*, 1990, 6: 1040
- 29 Mann R A, Gilbert R G, Napper D H, Sangster D F. *Symposium on Supramolecular Assemblies. Intern Chemical Congress of Pacific Basin Soc. Honolulu, Hawaii, 17~22, Dec, 1989*
- 30 Schaubert C, Riess G. *Makromol Chem*, 1989, 190: 725
- 31 Candau F, Leong Y S, Pouyet G, Candau S J. *J Colloid Interface Sci*, 1984, 101: 167
- 32 Carver M T, Hirsch E, Wittmann J C, Fitch R M, Candau F. *J Phys Chem*, 1989, 93: 4867
- 33 Fouassier J P, Loughnot D J, Zuchowicz I. *Eur Polym J*, 1986, 11: 933
- 34 Pileni M P. *Structure and Reactivity in Reverse Micelle. Studies in Physical and theoretical Chemistry 65, Elsevier, Amsterdam, New York, 1989*
- 35 Candau F, Leong Y S. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1985, 23: 193
- 36 Candau F, Zekhnini Z, Durand J. *Progr Colloid Polym Sci*, 1987, 73: 33
- 37 Candau F, Zekhnini Z, Durand J. *J Colloid and Interface Sci*, 1986, 114(2): 398
- 38 Candau F, Zekhnini Z, Heatley F. *Macromolecules*, 1986, 19(7): 1895
- 39 Holtzschere C, Candau F. *Colloid and Surfaces*, 1988, 29: 411
- 40 Holtzschere C, Candau F. *J Colloid Inter Sci*, 1988, 125(1): 97
- 41 哈润华, 侯斯健. *高分子学报*, 1993, 5: 570
- 42 哈润华, 侯斯健. *高等学校化学学报*, 1993, 14(8): 1163
- 43 哈润华, 王德松, 侯斯健. *Proceeding of 34th IUPAC Congress*, 1993, 596
- 44 李干佐, 宋淑娥. *化学物理学报*, 1991, 4(4): 296
- 45 宋淑娥, 李干佐. *化学物理学报*, 1991, 5(2): 148
- 46 李干佐, 舒延凌. *油田化学*, 1989, 6(3): 230
- 47 陈宗淇, 陈立滇. *化学学报*, 1990, 48: 528
- 48 郝策, 石彩云. *高等学校化学学报*, 1991, 12(10): 1357
- 49 郝策, 毕研枢. *化学学报*, 1993, 51: 1
- 50 王群, 钱瑜. *功能高分子学报*, 1993, 6(1): 12
- 51 府寿宽. *1992年全国高分子年会论文集. 第一册*, 274
- 52 史苏华, 张岩. *吉林大学自然科学学报*, 1991, 4: 78

Structure of Microemulsion and the Inverse Microemulsion Polymerization of Acrylamide

Ha Runhua, Hou Sijian, Li Fuping, Wang Desong

(Department of Applied Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072)

Summary In this paper, the structure and the characteristics of microemulsion are explained generally. Some achievements in recent years about the microemulsion polymerization were summarized, especially on the inverse microemulsion polymerization of acrylamide, acrylate and (2-methacryloyloxyethyl) trimethyl ammonium chloride in detail.

Key words Microemulsion, microemulsion polymerization, Inverse microemulsion polymerization, Acrylamide