

超浓乳液聚合及应用

张洪涛* 李建宗

(湖北大学化学系, 武汉, 430062)

摘要 本文介绍一种新的乳液聚合方法——超浓乳液聚合及应用。其中包括稳定性影响因素、聚合动力学、分子量和乳胶粒子的大小及分布、复合聚合物膜的选择性渗透。

关键词 超浓乳液聚合, 选择性渗透膜, 单分散乳胶粒子

超浓乳液(Concentrated emulsion)是象胶冻(gellike)一样的乳液,其中分散相的体积分数大于74%,甚至高达99%。超浓乳液形成机理,液滴几何形状,数学模型,热力学性质等,从60年代中期,国外在理论和实践上已进行了较多的研究^[1~5]。但是超浓乳液聚合(concentrated emulsion polymerization)的机理及应用,国外最近几年才开始进行研究^[6~10],而国内至今还未见报道。在超浓乳液中,分散相的液滴已发生变形,成为由连续相薄液膜分隔的多面液胞(polyhedral cell)组成。该液胞表面吸附表面活性剂,以保证超浓乳液有足够的稳定性。

超浓乳液聚合有两个非常重要的特性,一是液胞中的单体迁移性极小,这意味着延缓双分子终止的“凝胶效应”(gel effect),从聚合一开始就存在,因此,同本体聚合相比,有较高的聚合速率和较大的分子量。二是乳胶粒子的大小受液胞大小的影响,而液胞的大小很容易通过选用表面活性剂品种和浓度及其他参数来控制,因此,聚合物乳胶粒子的大小也很容易被控制。

超浓乳液聚合有良好的应用前景。除了制备高固含量乳胶外,可以直接用于制备疏水-亲水(或亲水-疏水)性复合聚合物渗透膜^[9,10],该膜具有优良的选择性和渗透性,可用于沸点接近的有机混合物(如烃类)和恒沸物(如醇-水)类的渗透汽化(pervaporation)分离,这是一种

耗能少,操作简便,可代替传统蒸馏过程的有效分离过程。另外,超浓乳液聚合还可用于制备高分子量单分散性聚合物乳胶粒子,后者广泛用于物理、化学、医药、生物等领域中。

本文主要介绍国外超浓乳液的研究情况,其中包括超浓乳液的制备方法,超浓乳液的形成和稳定性影响因素,聚合动力学,分子量及分布,聚合物乳胶粒子的大小及分布,复合聚合物膜的制备及选择性渗透。

1 超浓乳液的制备

超浓乳液象通常的乳液一样,也有油/水(O/W)型和水/油(W/O)型。前者是疏水性单体作分散相,水或水溶性单体的水溶液作连续相;后者W/O型为水溶性单体作分散相,有机溶剂或疏水性单体作连续相。W/O型只是利用了前者分散相的高体积分数概念,而非指作高固含量乳胶。

1.1 组成和配比

根据不同的目的可以设计各种体系,下面举例介绍几个有实用性的组成和配比(见表1和表2)。表1中I号配方用于制备疏水-亲水性复合聚合物膜,II号用于制备高分子量单分散聚苯乙烯乳胶粒子;表2中III号配方用于制备亲水-疏水性复合膜,IV号配方用于同传统的反相乳液聚合相比较制备聚丙烯酰胺的配方。

1.2 制备程序

超浓乳液的制备方法有一步法和两步法。一步法的过程如下^[6]:制备O/W型时,将乳化

* 通讯联系人。

表 1 O/W 超浓乳液的组成和配比^[8,11]

组 分	配 比	
	I	II
分散相		
苯乙烯(St)	27 g	10.0 ml
引发剂偶氮二异丁腈 (AIBN)	2.0×10^{-4} g/g St	0.025 g
连续相		
丙烯酰胺(AM)	1.0 g	
水	4 ml	1.11 ml
引发剂过硫酸钠	1.7×10^{-4} g/g AM	
表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)	0.3 g	0.200 g

表 2 W/O 超浓乳液的组成和配比^[7,9]

组 分	配 比	
	III	IV
分散相		
AM	12 g	12 g
H ₂ O	28 g	28 g
K ₂ SO ₄	1.7×10^{-4} g/g AM	2.5×10^{-4} g
连续相		
St	2.5 g	
AIBN	2.0×10^{-4} g/g AM	
癸 烷	2 ml	2.5 ml
单油酸山梨糖酯	1 ml	1.0 ml

剂 SDS 的水溶液放于装有机械搅拌的烧瓶中,再将含有引发剂的单体在搅拌下通过加料漏斗加入到乳化剂水溶液中,由调节搅拌速度和单体的加入速度来控制不使相分离产生;胶冻的制备于室温下进行,持续约10~15分钟;将胶冻转入离心管中,在缓和条件下离心,使离心管中的胶冻更充实紧密。然后于50℃下聚合。

两步法的制备过程^[12]是首先将疏水单体,用 AIBN 作引发剂,在50℃下进行部分预聚合,使之达到一定的转化率;然后将已部分聚合的单体在室温下加入搅拌着的 SDS 水溶液中,制备超浓乳液,其后的制备程序同一步法一样。

2 超浓乳液的形成和稳定性

研究发现,不是所有的乙烯类单体都能形成超浓乳液并在50℃聚合时仍然是稳定的。超浓乳液的形成并能在聚合时有足够的稳定性,

同单体(或两相)的极性、分散相体积分数、乳化剂、pH 值、电解质及粘度等因素有关。超浓乳液聚合稳定性可以用将体系加热一定时间分离出单体相的体积分数 Φ 来表示

2.1 单体极性

在制备 O/W 超浓乳液中,通过对大量不同极性的有机溶剂同水的界面自由能和界面张力的研究^[13],发现疏水性分散相的极性大小对超浓乳液稳定性有较大影响。单体极性和单体同水的界面张力 γ 有关。随着单体和水的界面张力的增加,超浓乳液的稳定性增加(见表 3),在两单体制备复合聚合物乳胶时,疏水性单体的极性越小,亲水性单体的极性越大,超浓乳液越稳定。另外,分散相体积分数增大,稳定性降低。

表 3 超浓乳液稳定性同界面张力关系^[12]

单 体	MMA	EMA	BMA	EHA	St
$\Phi, \%$	100	30	40	14	8
$\gamma, N \times 10^{-5}/cm$	16.38	17.69	23.90	24.74	37.41

MMA—甲基丙烯酸甲酯;EMA—甲基丙烯酸乙酯;
BMA—甲基丙烯酸丁酯;EHA—丙烯酸异辛酯。

2.2 表面活性剂

表面活性剂种类和用量对超浓乳液的形成和稳定性有重要影响。乳化剂的亲水亲油平衡值(HLB)越大,越易形成稳定的 O/W 超浓乳液;反之的越易形成 W/O 超浓乳液(见表 4)。

表 4 表面活性剂的 HLB 值对稳定性的影响^[14]

表面活性剂	HLB	$\Phi, \%$	
		W/O	O/W
span	85	1.5	no
span	80	4.3	no
span	40	6.7	no
span	20	8.6	10.5
Tween	60	14.9	no
Tween	40	15.5	no
Tween	20	16.6	no
SDS	730	no	9.1

不同种类的乳化剂,在形成超浓乳液中有不同的浓度要求,浓度太低或太高,均不能形成超浓乳液。乳化剂用量可以在一定范围内变化

(见图 1)^[14]。乳化剂浓度太低,界面膜的强度太小,容易破裂,引起液胞聚结;浓度太高时,连续相粘度太大,妨碍分散相同连续相结合。

另外,用阴离子和非离子或长链脂肪醇组成的复合乳化体系,可以改善超浓乳液的稳定性。

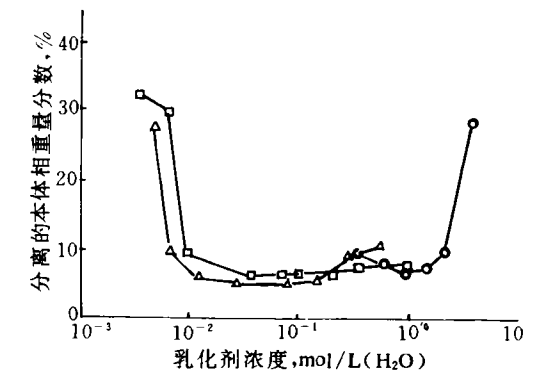


图 1 乳化剂浓度与分离的本体相的关系
△ Tween-20; ○ span-20; □ SDS

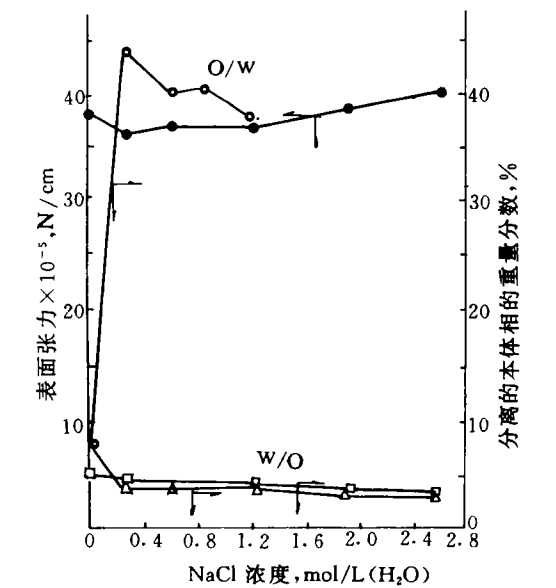


图 2 电解质对稳定性的影响
● 界面张力; ○ 水包油型(SDS);
△、□ 油包水型(分别为 Span20和80)

2.3 电解质

电解质对超浓乳液的稳定性的影响见图 2^[14]。表明 O/W 型超浓乳液对 NaCl 电解质很

敏感,当 NaCl 浓度大于1.2 ml/L 时,则不能形成超浓乳液,尽管 NaCl 的浓度对 St/H₂O 界面张力没有明显的影响。W/O 型超浓乳液的稳定性不受 NaCl 电解质浓度太大的影响。

另外,连续相的粘度,pH 值也对超浓乳液稳定性有一定影响。在连续相水中加入甲基纤维素来提高粘度,可以改善稳定性。但是粘度太高,影响单体分散相和连续相结合。不能形成超浓乳液。连续相含有较多的酸性单体,如丙烯酸类,pH 值太低,不能形成超浓乳液。

3 聚合动力学及乳胶粒子形态

3.1 聚合速率

超浓乳液聚合同本体聚合相比有较高的聚合速率,见图 3^[6]。而且随着乳化剂浓度的增加而增加,随着电解质浓度的增加而降低。分散相的体积分数对转化率的影响见图 4^[6]。其转化率最高点约在分散相占0.9左右,这是由于超

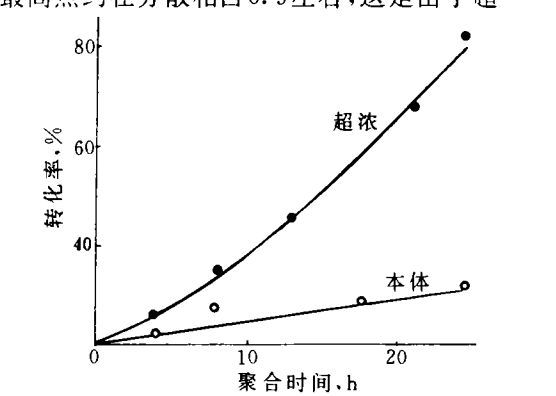


图 3 聚合转化率对时间的关系

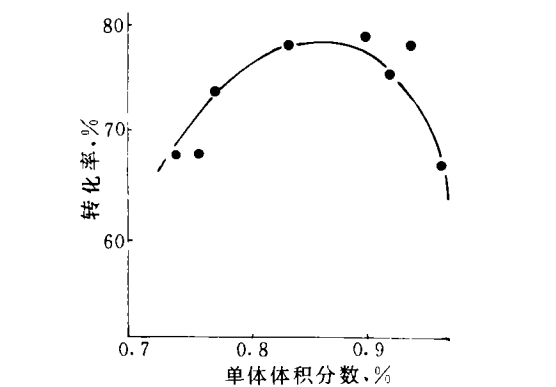


图 4 聚合转化率对单体体积分数的关系

浓乳液在聚合过程中多少会发生液胞聚结产生本体相的结果,因本体相聚合速率较小。

3.2 分子量

超浓乳液聚合同本体聚合相比,聚合物分子量较大,见图 5^[6]。随着乳化剂浓度的增加,分子量增大。引发剂浓度对分子量的影响同本体聚合不一样,当引发剂浓度增加时,分子量没有明显的变小,这是由于在超浓乳液中,液胞之间迁移性小,终止速率增加不太大造成的。

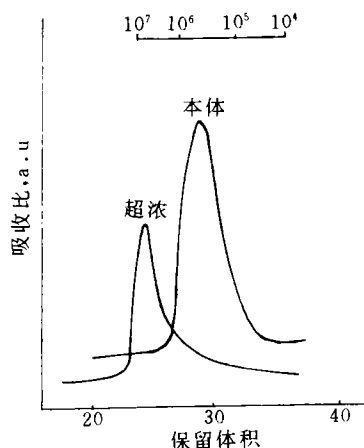


图 5 超浓乳液聚合和本体聚合的分子量分布(凝胶色谱图谱)

3.3 粒子的大小及分布

超浓乳液聚合中,乳胶粒子的大小和分布受液胞的大小和分布的制约。下面介绍乳化剂和单体体积分数对乳胶粒子的影响。

从电子显微照片检测中发现,在一定乳化剂浓度范围内,乳化剂浓度增加,乳胶粒子变小,见表 5。而乳胶粒子分散性有一个最佳点,

表 5 表面活性剂浓度对乳胶粒径和分散性影响⁽¹¹⁾

No.	[SDS], g/ml H ₂ O	d^a , μm	SD^b , %
1	0.045	0.258	14.9
2	0.090	0.235	2.1
3	0.135	0.201	3.5
4	0.180	0.187	5.7
5	0.225	0.137	8.5
6 ^c	0.270	—	—

a—平均粒径; b—标准偏差; c—不形成胶冻。

如用 St 聚合, SDS 浓度在 0.09 时, 乳胶粒子分散性最小。因为乳化剂浓度太低, 界面覆盖不完全, 液胞容易聚结; 乳化剂浓度太高, 连续相离子强度太大, 掩盖了表面电场, 使液胞界面间斥力变小, 液胞易发生聚结, 分散性变大。

随着单体体积分数降低, 乳胶粒径变小; 随着单体体积分数提高, 达到 0.9 时, 粒子分散性最小, 见表 6。

表 6 单体的体积分数对粒径和分散性影响⁽¹¹⁾

No.	Φ , %	d , μm	SD , %
1	90	0.235	2.1
2	85	0.195	5.2
3	80	0.164	9.4
4	75	0.157	10.1

选用最好的控制条件, 用超浓乳液聚合方法可以制备出用于生物、医药、物理、化学等领域中高分子量单分散性乳胶粒子。

4 选择性渗透膜的制备和应用

超浓乳液聚合可以直接制备疏水-亲水(或亲水-疏水)复合聚合物选择性渗透膜。

4.1 膜的制备

将两块经过清洗的玻璃板涂上少量润滑剂, 然后把按一定配方制备好的超浓乳液均匀涂布于一块玻璃板上, 缓慢将另一块玻璃板合拢, 避免产生气泡和缺陷, 再将该玻璃板放于控温 50℃ 的室中, 聚合 24 小时, 最后将聚合物膜在室温下保持干燥 3 天。膜厚一般为 600 μm , 根据需要可进行调整。对制成的膜进行溶胀、吸附、渗透气化试验。

4.2 疏水-亲水膜⁽⁹⁾

象在表 1 中所列 I 号配方, 用 PSt 作分散相, PAM 作连续相的疏水-亲水复合聚合物膜, 对二氯甲烷、苯、甲苯等有较强的吸附性, 而对环己烷的吸附相当差。在甲苯-环己烷混合物的吸附中发现, 温度、甲苯浓度增加, 膜中 PAM 分数减少, 将增加对甲苯的吸附作用, 该吸附由扩散控制。用渗透气化法测定复合膜的渗透作

用显示了和吸附一样的倾向。根据进料(F)和透过物组分(P)重量比 X 计算,选择性 α 对甲苯(T)和环己烷(C)的计算公式如下:

$$\alpha_{T,C} = \frac{X_T^P X_C^F}{X_T^F X_C^P}$$

$\alpha_{T,C}$ 大约在4~8之间。而且在渗透速度 $2\sim 10\times 10^3\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ 之间变化。该膜同其他分离膜相比,有较高的选择性和透过速度,可以有效地用于共沸和近沸有机液体的分离

4.3 亲水-疏水膜

用 PAM 作分散相,用 PSt(含有少量二乙烯基苯)作连续相,制备的亲水-疏水复合膜对乙醇和水的混合物有较高的选择性渗透(Permselectivity)。该膜在水中溶胀可达4 g/l g 聚合物,而对乙醇几乎不溶胀。膜的渗透作用随着增加 PAM 而降低。渗透速度在 $1\sim 30\times 10^3\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ 之间,膜的选择性在2~50之间变化,且随着膜中 PAM 含量和醇的浓度增加而增加。进料温度增加,渗透性增加,选择性下降。

从国外已初步的研究结果可以看出,超浓

乳液聚合在理论上有重要的意义,在应用方面有良好的前景,因而国内有必要深入地进行研究和相应聚合物的开发。

5 参考文献

1 Lissant K J. J colloid Interface Sci,1966,22:492

2 Lissant k J,Mayhan K G. J colloid Interface Sci,1972,42:201

3 Princen H M. J Colloid Interface Sci,1979,71:55

4 Princen H M. J Colloid Interface Sci,1980,75:246

5 Princen H M. J Colloid Interface Sci,1983,91:160

6 Ruckenstein E,Kim K J. J Appl Polym Sci,1988,36:907

7 Kim K J,Ruckenstein E. Makromol Chem; Rapid Commun,1988,9:285

8 Ruckenstein E,Park J S. J Polym Sci Lett Ed,1988,26:529

9 Park J S,Ruckenstein E. J Appl Polym Sci,1989,38:453

10 Ruckenstein E,Park J S. J Appl Polym Sci,1990,40:213

11 Sun F,Ruckenstein E. J Appl Polym Sci,1993,48:1279

12 Ruckenstein E,Sun F. J Appl Polym Sci,1992,46:1271

13 Chen H H,Ruckenstein E. J Colloid Interface Sci,1990,138:473

14 Ruckenstein E,Park J S. Polmyer,1992,23:405

The Concentrated Emulsion Polymerization and Application

Zhang Hongtao,Li Jianzong

(Department of Chemistry Hubei University,Wuhan 430062)

Summary This paper presents a new emulsion polymerization method——concentrated emulsion polymerization. It involves a factor of effect on the stability of the concentrated emulsion, Polymerization kinetics, molecular weight and distribution, latex partical size and distribution, permselectivity of the composite polymer film.

Key words Concentrated emulsion polymerization, Permselectivity, Monodisperse latexes



《实用化工新技术精选》

《实用化工新技术精选》一书是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部编写的综合性化工新技术资料。内容实用、新颖、先进是其三大特点。该资料包括无机合成、有机合成、涂料、粘接剂、塑料、橡胶、日用化学品、化工“三废”综合利用、农副产品及其废物加工利用等新技术200余项。每项技术都有技术关键、生产工艺过程及控制点、制作方法及配方等。可操作性强,特点适合于中小化工企业开发新产品和老企业转产,同时也是科研机构新技术研究的理想参谋和助手。

该资料35万字,16开,定价120元。欲购者请将书款邮寄100029 北京朝阳区惠新里 3 号《化工进展》编辑部侯奎荣。汇款时请写明购多少套,并写清详细地址、邮政编码及收信人姓名,以便寄书。