

在超临界 CO₂ 聚合反应中应用的表面活性剂的研究

滕新荣, 任 杰

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 概括了表面活性剂在以超临界 CO₂ 为介质的分散反应和乳化反应中的应用研究进展。重点介绍了几种重要的表面活性剂的结构、机理及应用, 并指出在应用超临界 CO₂ 技术进行的聚合反应中, 表面活性剂具有重要的作用及广阔的应用前景。

关键词: 表面活性剂; 超临界 CO₂; 聚合反应

引言

近年来, 随着人类环保意识的增强, 鉴于化工有机溶剂对环境造成的严重污染, 人们正试图寻找一种新的无毒无污染的物质来代替有机溶剂。由于 CO₂ 的临界温度为 31.3°C, 可在常温下实现超临界技术操作, 能节省能耗。更重要的是, CO₂ 是目前许多工业生产的副产物, 它能从环境中得来, 用于化学过程后可再回到环境, 无任何副产物, 完全具有绿色的特性。它在环境化学中能出色地代替许多有害、有毒、易挥发、易燃的有机溶剂, 而且它自身具有不可燃、无毒、化学稳定性好、廉价易得等优点, 这些优点决定了 CO₂ 能被广泛的应用, 因此它正逐渐引起人们的研究兴趣。

在超临界 CO₂ 条件下进行的基础和应用研究很多, 从生化反应、催化反应、高分子聚合到造纸、染料、燃料、食品等等, 几乎包罗万象。以超临界 CO₂ 为介质, 进行聚合反应近几年来取得了一定的研究进展。与液体相比, 溶质在超临界 CO₂ 中有较高的扩散率, 能提高聚合反应速率, 而且超临界 CO₂ 的粘度较低可减少笼蔽效应, 提高引发剂效率。最重要的是, 它可以代替许多有机溶剂和减少工业废水的产生。聚合产物只需通过减压操作, 就可以实现产物与溶剂的分离, 因此是一种环保的新型合成方法。在超临界 CO₂ 中研究较多的是自由基聚合反应。对非均相自由基聚合反应的研究主要有: 沉淀、分散和乳液聚合。其中分散和乳液聚合反应是近年来研究较多的聚合反应。例如, 采用非均相聚散的分散聚合, 可以得到较高分子量, 窄分布的聚合产品, 并且聚合反应速率和聚合物粒子的形态可以控制。但分散聚合需要一种适用于超临界 CO₂ 体系的表面活性剂来使反应稳定。由于工业上大多数聚合物在超临界 CO₂ 中都不溶, 因此采用非均相的分散聚合时, 表面活性剂的成功设计与应用, 对将超临界 CO₂ 技术应用于今后的工业化生产至关重要。

1 表面活性剂在分散和乳液聚合反应中的研究概况

对于分散聚合和乳液聚合来说, 一个重要的条件是反应中表面活性剂也即稳定剂的应用。它的主要作用是通过物理吸附或化学反应接到增长的聚合物粒子的表面, 通过静电作用, 空间稳定效

基金项目: 同济大学工科科技发展基金项目资助。

作者简介: 滕新荣(1972—), 女, 同济大学讲师, 博士, 主要从事应用超临界二氧化碳技术进行高分子合成、造粒等领域的研究, 以及对生物医用材料、环保型高分子材料等方面的研究。E-mail: txr@mail.tongji.edu.cn

应等作用以防止粒子凝聚。以分散聚合反应为例,起初单体和引发剂是溶于 CO_2 相中的,而生成聚合物却不溶,所以聚合反应引发是均相的,随着聚合物粒子产生后,粒子开始成核,凝聚。当有表面活性剂存在时,这些最初的粒子就能被具有两亲分子结构的表面活性剂所稳定,以阻止粒子的凝聚和沉淀。

Consani 和 Smith 已经研究了 50°C , $10\sim 50\text{MPa}$ 的 CO_2 下,130 种表面活性剂在 CO_2 中的溶解性^[1]。他们认为一些商业表面活性剂很难在超临界 CO_2 中起到微乳化作用。既然用于分散聚合和乳化聚合的传统的表面活性剂只适合在水相或有机相中使用,不能适用于 CO_2 中,所以设计和合成适应于超临界 CO_2 体系的新型的表面活性剂就成了一个新的研究课题。

由于适用于空间稳定效应的聚合物表面活性剂更适宜于在低介电常数的溶剂中使用,所以空间稳定比静电稳定更适合解释超临界 CO_2 体系中粒子的稳定机理。聚合物表面活性剂(或称稳定剂)是一个大分子,它存在于聚合物和溶剂的界面,使粒子之间产生远程斥力,以防止粒子被包附,从而阻止粒子间产生凝聚。这些远程斥力必须足够大以克服粒子之间范德华力的吸引^[2]。表面活性剂的作用不仅取决于所采用的表面活性剂的数量和分子量,也依赖于表面活性剂的分子构型。而表面活性剂的分子构型又受到所采用的溶剂性质的影响。在非均相聚合中,当空间稳定效应占主导地位时,起稳定作用的表面活性剂分子通过化学接枝或物理吸附接近到聚合物粒子的表面。两亲分子如嵌段共聚物、接枝共聚物,它们的一个组分能溶于连续相溶剂中,而另一个组分能通过物理吸附靠近聚合物相;或者通过化学方法,如表面活性剂通过化学接枝接到聚合物粒子表面。由于通过化学接枝作用的表面活性剂不能通过物理解析从聚合物粒子表面释放出来,所以接枝表面活性剂比物理吸附表面活性剂具有更好的稳定效果。

鉴于传统的表面活性剂都不能完全溶于超临界 CO_2 介质,并不能被使用。而含氟非晶聚合物和聚有机硅氧烷类聚合物能较好地超临界 CO_2 中溶解,所以美国的研究者首先用氟化的或硅氧烷类的聚合物及共聚物作为用于空间稳定的 CO_2 介质中的表面活性剂^[3]。这些表面活性剂包括:能溶于 CO_2 的即亲 CO_2 的均相聚合物,如 PFOA(聚 1,1-二氢全氟代辛基丙烯酸酯)、PDMS(聚二甲基硅氧烷);含有亲 CO_2 成分的共聚物(包括无规、嵌段、接枝),如 PS-PFOA、PVAc-PDMS 及亲 CO_2 的两性活性大分子。以 PFOA 为例,见图 1。

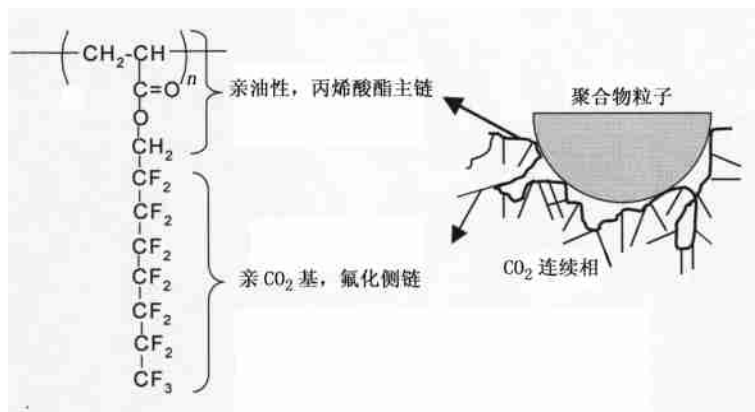


图 1 PFOA 的作用机理

Figure 1 Mechanism of PFOA in SC- CO_2

PFOA 是由既憎水又憎油的含氟烷基与亲脂(亲油)的丙烯酸甲酯构成的。一方面,PFOA 的碳氟链易溶于 CO_2 , 另一方面, PFOA 的亲油基又与聚合物有较大的亲和力, 所以 PFOA 通过物理吸附在聚合物表面而使聚合物粒子分散在 CO_2 溶剂中, 从而防止粒子凝聚, 提高了产物分子量和转化率。为了提高主链的亲油性, 也可以在主链上引入其它单体, 合成含有亲 CO_2 成分的共聚物的表面活性剂, 如苯乙烯与 PFOA 共聚等(PS-PFOA)。图 2 和图 3 为几种用于超临界 CO_2 体系的表面活性剂的结构示意图。

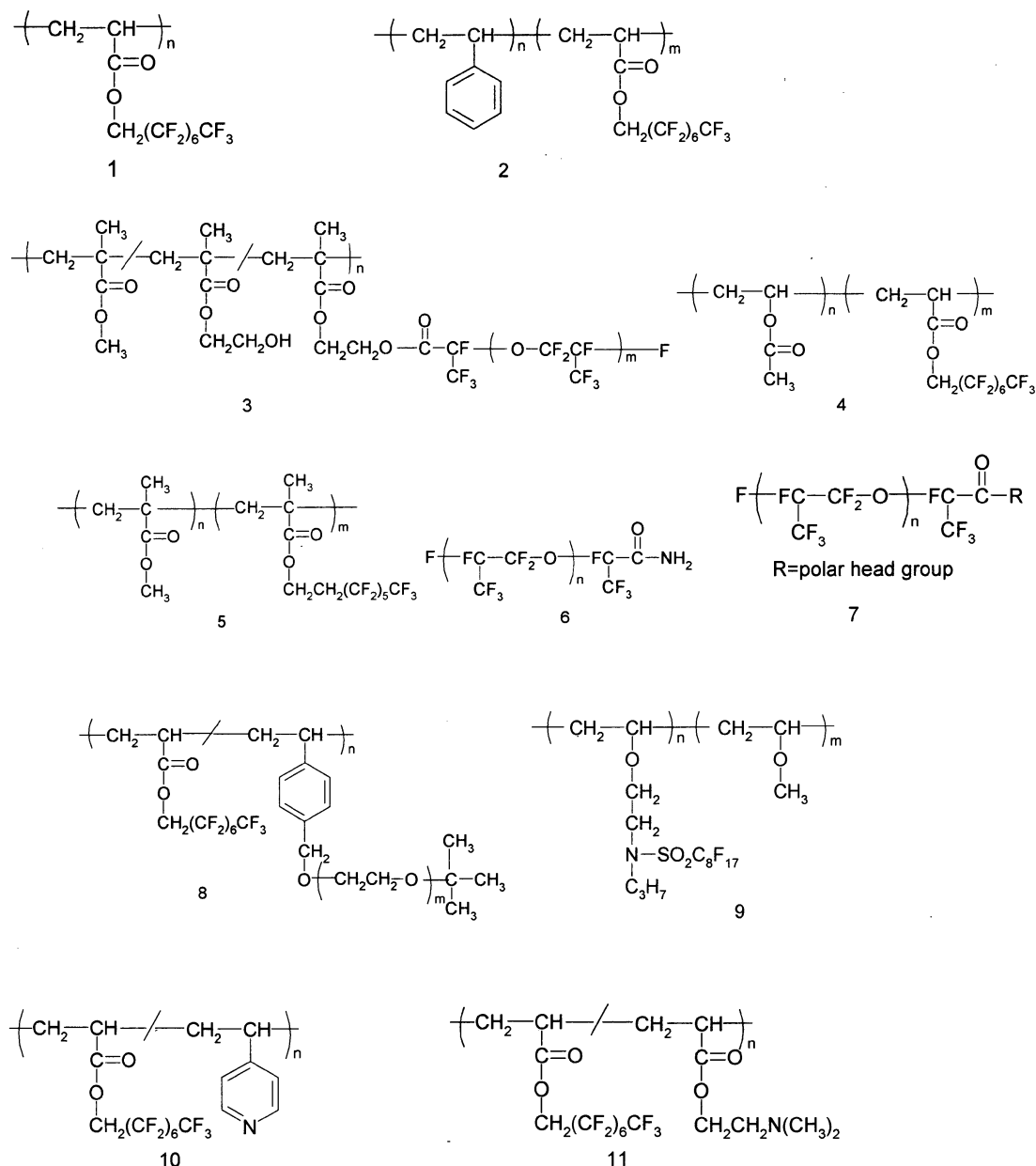
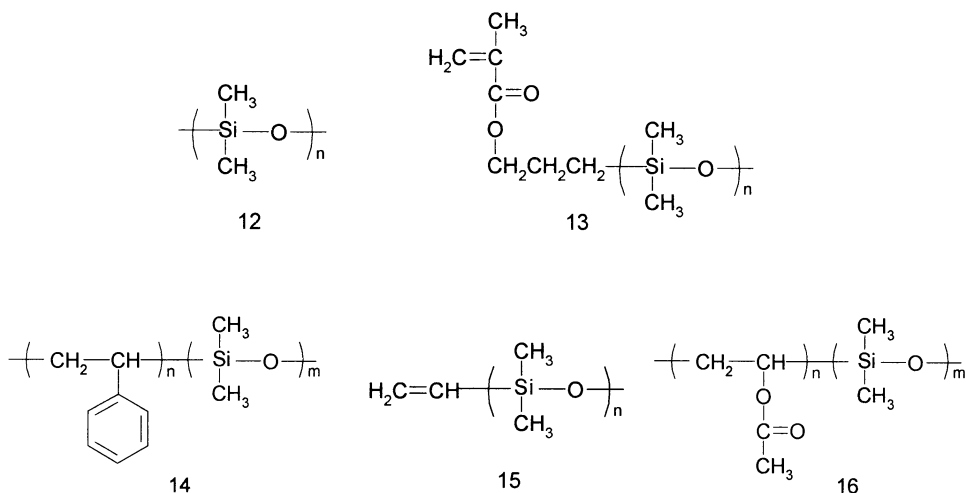


图 2 CO_2 体系中氟化聚合物表面活性剂的结构

Figure 2 Structures of fluorinated polymeric surfactants for CO_2

图 3 CO₂ 体系中 PDMS 基聚合物表面活性剂的结构Figure 3 Structures of PDMS-based polymeric surfactants for CO₂

在这些表面活性剂中,研究最多的单体是甲基丙烯酸甲酯,其次还有丙烯酰胺、苯乙烯、醋酸乙烯酯、醋酸乙烯和乙烯等单体的聚合物和共聚物。

下面以单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)为例,介绍不同表面活性剂的研究情况。

1.1 无定形氟化物作表面活性剂

1.1.1 单体:甲基丙烯酸甲酯(MMA),表面活性剂:1,1-二氢全氟代辛基丙烯酸酯[Poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylate)(PFOA)]^[4],见图1、图2,结构1。

超临界CO₂分散聚合反应中最主要的工作是甲基丙烯酸甲酯(MMA)的合成。1994年,DeSimone报道了在超临界CO₂中采用PFOA做表面活性剂进行MMA的分散聚合反应^[4]。在其研究中,作者利用均相聚合物PFOA($M_n=1.1 \times 10^4$ 或 2.0×10^5 g/mol)的两亲性(见图1),合成了高转化率(>90%)和较高聚合度($M_n>3000$)的PMMA。反应在65℃,20.7MPa的CO₂中进行,以偶氮二异丁腈(AIBN)或氟化AIBN衍生物作为引发剂。反应产物为1~3μm的圆形粒子,且粒子的分布较窄。与之相比较,当没有PFOA做表面活性剂时,反应为沉淀聚合反应,得到的产物转化率较低(40%),产物为非圆形的粒子聚集体。所以可以说,两亲PFOA大分子在PMMA粒子的增长中起到了重要的稳定作用。他们进一步的工作表明,只需要少量的PFOA(MMA单体重的0.24wt%)就可以得到稳定的PMMA乳胶粒子^[5,6]。此外,大约83%的残余表面活性剂可以通过CO₂的萃取而从PMMA粒子上除去。由于此类表面活性剂的合成成本较高,且残余的表面活性剂可能会对聚合物的产品性能有一定影响,所以在该方法中,去除和循环使用表面活性剂PFOA显得尤为重要。

1.1.2 单体:甲基丙烯酸甲酯(MMA),表面活性剂:甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸羟乙酯共聚物接枝聚全氟环氧丙烷[Poly(methyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate)-g-poly(perfluoropropylene oxide)]^[7],见图2,结构3。

Lepilleur and Beckman用以甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸羟乙酯共聚物为主链,以溶于CO₂的聚全氟环氧丙烷做为侧链的接枝共聚物作为表面活性剂(见图2,结构3)研究了PMMA的分散聚合反应^[7]。研究表明,当接枝链一定时,增大接枝的密度,能获得较好的稳定效果。当主链长度不变时,

增大接枝密度,能减小聚合物粒子的尺寸和分散度。随着主链长度的增加,粒子的尺寸和分散度也增加。所以研究认为,一方面,表面活性剂的主链长度必须足够长以“固定”聚合物粒子,另一方面要有足够多的能溶于 CO_2 的侧链成分,以保证整个表面活性剂分子能溶于 CO_2 中,从而维持分散聚合反应的顺利进行。

1.1.3 单体:甲基丙烯酸甲酯(MMA),表面活性剂:氟化聚甲基丙烯酸酯嵌段聚甲基丙烯酸甲酯[Fluorinated Poly(methacrylate)-*B*-poly(methyl methacrylate)]^[8],见图2,结构5。

1.2 聚二甲基硅氧烷基聚合物作表面活性剂

尽管 PFOA 对制备 PMMA 是一种有效的空间稳定表面活性剂,但含氟聚合物一般都比较昂贵,相比于氟化物作表面活性剂,以聚二甲基硅氧烷为基的聚合物作表面活性剂价格相对较便宜,而且它们能溶于传统的有机溶剂中,使产物容易表征。所以也有人使用 PDMS 及其共聚物做表面活性剂,见图3。以 PDMS 为基的表面活性剂价格相对较便宜,但在 CO_2 中的溶解性比 PFOA 相对要差。O'Neill 研究了以甲基丙烯酸为端基的 PDMS 大分子单体作为表面活性剂时,PMMA 的分散聚合反应^[9]。他们用浊度法研究了在该体系下 PMMA 粒子的形成及增长。在粒子的形成区域,团聚成核和控制粒子凝聚区被分离开。为了防止粒子团聚沉淀,要求起始的 CO_2 压力为 20.7MPa,表面活性剂浓度(相对于单体)为 2%(wt)。

1.2.1 单体:甲基丙烯酸甲酯(MMA),表面活性剂:聚二甲基硅氧烷与甲基丙烯酸甲酯大分子单体共聚物[Poly(dimethylsiloxane)-methyl methacrylate macromonomer]^[10],见图3,结构13。

DeSimone 研究小组最先用以甲基丙烯酸为端基的 PDMS 大分子单体作为表面活性剂。然而研究表明,只有一小部分大分子单体能实际发生共聚,而大部分未参加反应的大分子单体都随着 CO_2 的萃取而从聚合物粒子表面除去,见图4。

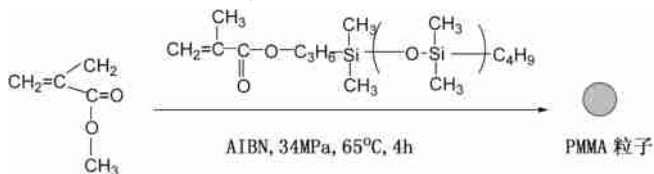


图4 以 PDMS 为基的大分子单体作 MMA 分散聚合反应的表面活性剂

Figure 4 PDMS-based macromonomer as surfactant in dispersion polymerization of MMA in $\text{SC}-\text{CO}_2$

1.2.2 单体:甲基丙烯酸甲酯(MMA),表面活性剂:聚二甲基硅氧烷嵌段聚甲基丙烯酸[Poly(dimethylsiloxane)-*b*-poly(methacrylic acid)]^[11]。

1.2.3 单体:甲基丙烯酸甲酯(MMA),表面活性剂:聚二甲基硅氧烷为基的偶氮引发剂[Poly(dimethylsiloxane)-based azoinitiator]^[12],见图5。

与 PDMS 作为表面活性剂不同的是,这类表面活性剂与引发剂合为一体,在原来的偶氮类引发剂上进行改进,合成一种新的以聚二甲基硅氧烷为基的偶氮类引发剂,使原有的引发剂既能有引发的功能,又能起到表面活性剂稳定的作用,见图5^[25]。所得的产物 PMMA 经正己烷洗涤后,得到了亚微尺寸的,单分散的 PMMA 粒子,而由表面活性剂分解产生的副产物在洗涤过程中被除去。作者通过一系列表征技术,证实该表面活性剂的 PDMS 组分以共价键的形式接在聚合物粒子的表面。由于 PDMS 组分可溶于 CO_2 中,它可以有效地作为一个胶束保护层去分散 PMMA 粒子,并使之稳定。所以它具有两个功能,即引发剂的功能和稳定胶束粒子的功能。但这种表面活性剂合成较困难,机理复杂,尚在研究阶段。

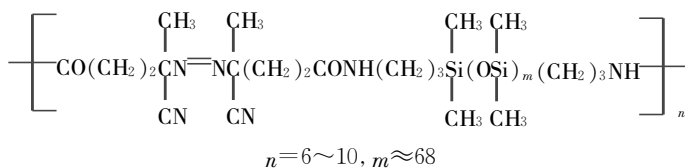


图 5 聚二甲硅氧烷为基的偶氮类引发剂作表面活性剂

Figure 5 PDMS-based azoinitiator as surfactant

1.3 其它机理的表面活性剂结构

1.3.1 单体: 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 表面活性剂: 羧酸为端基的全氟聚醚 (Carboxylic acid terminated perfluoropolyether)^[13], 见图 6。

虽然美国的研究者用氟化的或硅氧烷类的聚合物及共聚物作为超临界 CO₂ 介质中的表面活性剂取得了一定的效果, 使这类表面活性剂能达到一定分散剂的作用。然而这些表面活性剂需要经过特殊步骤的合成, 收率较低, 在商业上不够实用。此外, 所有这些表面活性剂都含有一个碳氢主链, 而主链上的 H 原子在自由基聚合反应中可能容易发生转移, 从而导致表面活性剂的主链部分与 PMMA 产物形成共价键, 所以最终的产物很难被认为是纯的聚合产物。另外, 实际上还存在一个物理诱捕过程。由于表面活性剂分子非常大, 其在聚合产物中能产生缠结, 而这种缠结又诱捕了表面活性剂自身。通过研究传统的分散聚合反应体系表明, 一些污染能明显地影响最终聚合物的性能, 而产生一系列问题, 如膜的透光率降低, 光泽减少, 界面分层等。

因此英国的 Howdle 发明了另一种合成表面活性剂的方法^[13~16]。这项发明是适用于超临界 CO₂ 中的一种新结构的表面活性剂, 它可广泛地应用于合成丙烯酸类聚合物及共聚物。这种表面活性剂采用以全氟聚醚羧酸作为表面活性剂, 通过可逆的氢键的作用附着于丙烯酸酯的聚合物链上。它们具有高度的活性, 不易埋伏于聚合物上, 容易随超临界 CO₂ 减压释放而去除。

它是一种基于“一点固定机理”的新的表面活性剂结构, 由一个简单的亲聚合物的端基使表面活性剂连接在增长的聚合物粒子上, 而另一个短的齐聚物链能提供在 CO₂ 中的溶解性, 同时可防止在聚合物中发生物理诱捕作用。此外, 这种连接方式的设计不是持久的共价键连接, 而是可逆作用。这种表面活性剂的结构完全不同于所有以往报道过的表面活性剂的结构。以往的表面活性剂依赖于含有许多固定基团的大的聚合物分子, 且最终的聚合产物中存在有物理诱捕的较大可能性。

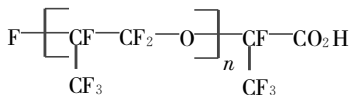


图 6 以羧酸为端基的全氟聚醚作表面活性剂 ($M_n=2500, n=14$)

Figure 6 Carboxylic acid terminated perfluoropolyether as surfactant

如图 6, 这种表面活性剂是基于表面活性剂的羧酸官能团与 MMA 单体的酯基官能团之间产生氢键作用。由于这种氢键作用, 使带有短的亲 CO₂ 的全氟聚醚端的表面活性剂分子接到聚合物粒子上, 以促进聚合物溶于超临界 CO₂ 中, 从而达到分散的目的。

该种表面活性剂具有显著的活性。研究表明, 只需加入相当于单体 MMA 重的 0.001% 的表面活性剂, 就可使反应达到稳定, 得到 99% 的可控分子量的 PMMA。然而如果要求聚合物的形态也得到控制, 则加入的表面活性剂的量要提高到 0.1% (见图 7)。即使这样, 加入量的数量级也远远小于以前报道过的表面活性剂的加入量。除此之外, 聚合物的产率很高, 且几乎很少或没有残余的单体留在聚合物上。

采用这样的表面活性剂结构是因为其结构上没有 C—H 基团, 所以不会发生 H 的转移及形成共价键, 表面活性剂也不会留在聚合产物上。这些新型的表面活性剂, 价格相对便宜, 可用来控制和合成比较纯的丙烯酸酯类聚合物。这类表面活性剂虽然较以前研究有所改进, 但适用范围较窄, 目前仍处于在研究阶段, 但它的合成和使用为我们提供了新的思路。



图 7 以全氟聚醚为表面活性剂时 PMMA 粒子的电镜照片

Figure 7 SEM image showing spherical particles of PMMA produced in SC-CO₂ using perfluoropolyether as surfactant

2 其它类单体的研究

除了 MMA 以外, 还有一些对其它类单体的研究。如苯乙烯、醋酸乙烯酯、醋酸乙酯和乙烯共聚的分散聚合物等。表 1 为近年来超临界 CO₂ 中分散和乳化聚合反应中对各种单体的研究概况。

表 1 液相和超临界 CO₂ 体系中分散聚合和乳化聚合反应的研究概况

Table 1 Summary of Dispersion and Emulsion Polymerization Studies in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide		
单体	表面活性剂	参考文献
丙烯酸酰胺	酰胺封端的聚六氟丙烯氧化物	[17]
2,6-二甲基苯氧化物	PFOA 均相聚合物, PFOA 基的无规共聚物, PS-PFOA 嵌段共聚物	[18]
二乙烯基苯和乙烷乙烯基苯	氟化丙烯酸-PMMA 嵌段共聚物,	[19]
甲基丙烯酸甲酯	PFOA 均相聚合物, PDMS 基大分子单体, 氟化接枝或嵌段共聚物	[4], [5], [7], [9], [10], [20], [21], [22]
苯乙烯	PFOA 均相聚合物, PS-PFOA 嵌段共聚物 PDMS 均相聚合物, PS-PDMS 嵌段共聚物	[23], [24], [25]
醋酸乙烯	PFOA 和 PDMS 均相聚合物, PDMS 大分子单体, PVAc-PDMS 和 PVAc-PFOA 嵌段共扣物	[26], [27]
醋酸乙烯和乙烯	PDMS 均相聚合物, PVAc-PFOA 嵌段共聚物	[27]

2.1 苯乙烯的研究

以两亲双嵌段共聚物作为表面活性剂, 研究超临界 CO₂ 中苯乙烯的分散聚合反应。这种表面活性剂含有能固定聚苯乙烯的苯乙烯嵌段链以及含有能溶于 CO₂ 的 PFOA^[23] 或 PDMS^[24] 嵌段链。反应得到了具有亚微尺寸的圆形聚苯乙烯粒子。研究发现, 对于含有嵌段共聚物的表面活性剂, 溶解-吸附平衡(ASB)指数, 或者说两种嵌段链的长度对分散聚合反应的稳定及所生成的聚合物粒子的形态有重要的影响。

在以 PFOA-PS 结构(见图 2, 结构 2)为基团的表面活性剂中, 研究了表面活性剂嵌段链的长度

表面活性剂的浓度以及吸引 PS 链的长度等,发现提高固定链的长度和溶解链的长度会使产生的粒子尺寸和分散度下降。研究还发现,尽管 PFOA 均相聚合物对 PMMA 有很好的稳定作用,但它对 PS 的稳定并没有明显的作用。也有研究认为带有不稳定的二烃氨基硫碳端基的 PFOA 能够通过化学接枝稳定亚微尺寸的 PS 粒子。

以 PS-B-PDMS 结构(见图 3,结构 14)做表面活性剂时,研究发现,当 PS 嵌段链较长时,产生的粒子尺寸较大,分布较窄。而当 PDMS 链较长时,产生了凝聚的粒子。作者认为这可能是由于固定链相对溶解链的比例较小,或者是由于该表面活性剂在超临界 CO_2 中的溶解性较小。同 PFOA 一样,PDMS 均相聚合物也不能稳定 PS 分散聚合反应。

2.2 醋酸乙烯的研究

在液相和超临界 CO_2 中制备聚醋酸乙烯(PVAc)及乙烯-醋酸乙烯共聚物的分散聚合也有人研究^[26,27]。分别以 PDMS 均相聚合物(见图 3,结构 12)、乙烯基为端基的 PDMS 大分子单体(见图 3,结构 15)、PVAc-*b*-PDMS(见图 3,结构 16)嵌段聚合物做表面活性剂,结果都产生了较高产率和较高分子量的不稳定乳胶。而当以 PVAc-*b*-PFOA 做表面活性剂时(见图 2,结构 4),产生了稳定的乳胶。

2.3 丙烯酰胺的研究

Adamsky 和 Beckman 探索了超临界 CO_2 中丙烯酰胺的反相乳液聚合^[17,28]。以水作为单体的共溶剂,AIBN 作引发剂,在 65°C 和 345MPa 的反应条件下,反应分别在有或没有表面活性剂的条件下进行。当没有表面活性剂时,丙烯酰胺沉淀聚合产生了固体状聚合物。在以氨基为端基的聚六氟环丙烷为表面活性剂时(见图 2,结构 6),产物为白色牛奶状类似乳胶的物质。

2.4 交联聚合物的研究

Cooper 等报道了在超临界 CO_2 中首次合成了交联聚合物微球^[19]。以 AIBN 为引发剂,将二乙烯基苯和乙烷乙烯基苯在 65°C 和 315MPa 下共聚,反应分别在使用和不使用表面活性剂的条件下进行。当没有表面活性剂时,分离出了 $1.5\sim 5\mu\text{m}$ 的粒子;当采用含有 PMMA 和氟化聚甲基丙烯酸为侧链的表面活性剂时(见图 2,结构 5),得到了尺寸小于 $0.41\mu\text{m}$,且粒子尺寸分布相对较窄的聚合物粒子。无论有无表面活性剂存在,产物的产率都大于 90%。

3 结论与展望

分散聚合和乳液聚合一直被认为是制备圆形聚合物粒子的有效方法。一些共聚物的组成在传统的溶剂体系中很难制备,包括如粘接剂,纺织和结构材料,食品包装,化妆品添加剂,及医用胶管等。但是在超临界 CO_2 体系中可以运用表面活性剂得到较高产率及性能较好的聚合物。在以超临界流体为介质的分散和乳液聚合反应中,设计和合成能用于 CO_2 体系的非离子表面活性剂或其它类表面活性剂对发展超临界 CO_2 中分散和乳液聚合具有重要的推动作用。

参考文献:

- [1] Consani K A, Smith R D. J Supercritical Fluids, 1990, 3, 51~65.
- [2] Barrett K E J. Dispersion Polymerization in Organic Media. John Wiley and Sons, New York, 1975.
- [3] Kendall J L, Canelas D A, Young J L, DeSimone J M. Chem Rev, 1999, 99, 543~563.
- [4] DeSimone J M, Maury E E, Manceloglu Y Z, et al. Science, 1994, 265, 356~359.
- [5] Hsiao Y L, Maury E E, DeSimone J M, et al. Macromolecules, 1995, 28, 8159~8166.
- [6] Hsiao Y L, Maury E E, DeSimone J M. Polym Prepr, 1995, 36, 190~191.

- [7] Lepilleur C, Beckman E J. *Macromolecules*, 1997, 30, 745~756.
- [8] Cooper A I, et al. *J Mater Chem*, 1999, 9, 1403~1407.
- [9] O'Neill M L, Yates M Z, Johnston K P, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 2848~2856.
- [10] Shaffer K A, Jones T A, Canelas D A, DeSimone J M, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 2704~2706.
- [11] Johnston K P, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 1018~1026.
- [12] Okubo M, et al. *Colloid Polym Sci*, 2002, 280, 183~185.
- [13] Christian P, Howdle S M, Irvine D J. *Macromolecules*, 2000, 33, 237~239.
- [14] Christian P, Irvine D J, Howdle S M, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 9222~9227.
- [15] Giles M R, Winder R J, Hay J N, Howdle S M. *Polymer*, 2000, 41, 6723~6727.
- [16] Giles M R, Griffiths R M T, Silva M C G, Howdle S M. *Macromolecules*, 2001, 34, 20~25.
- [17] Adamsky F A, Beckman E J. *Macromolecules*, 1994, 27, 312~314.
- [18] Kapellen K K, Mistele C D, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1996, 29, 495~496.
- [19] Cooper A I, Hems W P, Holmes A B. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19, 353~357.
- [20] Hisao Y L, DeSimone J M. *J Polym Sci. Part A: Polym Chem*, 1997, 35, 2009~2016.
- [21] O'Neill M L, Yates M Z, Johnston K P, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 2838~2847.
- [22] Yong T M, Hems W P, Van Nunen J L M, et al. *Chem Commun*, 1997, 18, 1811~1812.
- [23] Canelas D A, Betts D E, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1996, 29, 2818~2821.
- [24] Canelas D A, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1997, 30, 5673~5682.
- [25] Canelas D A, DeSimone J M. *Polym Prepr*, 1996, 37, 542~543.
- [26] Canelas D A, Betts D E, DeSimone J M. *Polym Prepr*, 1997, 38, 628~629.
- [27] Canelas D A, Betts D E, DeSimone J M, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 6794~6805.
- [28] Adamsky F A, Beckman E J. *Macromolecules*, 1994, 27, 5238~5240.

Study on the Surfactant Used in Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide

TENG Xin-rong, REN Jie

(*School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

Abstract: Using supercritical carbon dioxide as solvent, the developments of research and the application of surfactant in dispersion and emulsion polymerizations are summarized. The structure, mechanism and application of several surfactants are introduced in detail. And it indicates that the surfactant plays an important role and has potential applications in such polymerizations using supercritical carbon dioxide.

Key words: Surfactant; Supercritical carbon dioxide; Polymerization