

# 细乳液自由基聚合动力学研究进展

戴建才, 石莹, 詹晓力<sup>\*</sup>, 陈丰秋

(浙江大学化工系, 杭州 310027)

**摘要:**液滴成核是细乳液聚合区别于常规乳液聚合的一个重要特征。本文在介绍细乳液聚合成核机理的基础上, 重点综述了采用不同助稳定剂时, 如十六醇、十六烷、聚合物助稳定剂和单体助稳定剂等, 细乳液中自由基聚合的动力学特征。

**关键词:**细乳液聚合; 液滴成核; 动力学

## 引言

1973年, Ugelstad等<sup>[1]</sup>在乳液聚合中首次使用十六醇(CA)和十二烷基硫酸钠(SDS)共同作为乳化剂, 通过高速搅拌, 首次成功制备了稳定的苯乙烯亚微米液滴, 并首次实现了液滴成核。而在1962年之前, 人们普遍认为: 1 $\mu$ m以下的单体液滴因无法稳定存在而根本无法参与乳液聚合的成核过程<sup>[2]</sup>。含有憎水性单体、乳化剂、助稳定剂和去离子水的多相体系通过强制细乳化可得到粒径在50~500nm的稳定单体细乳液。因为细乳液滴表面积很大, 大部分的乳化剂吸附在液滴表面, 游离的乳化剂难以形成胶束, 所以细乳液主要以单体液滴成核来实现聚合<sup>[1, 3]</sup>, 这与以胶束成核机理为主的常规乳液聚合明显不同。经典乳液聚合中, 乳胶粒子数与起始液滴数目无关, 乳胶粒子的尺度和数目主要取决于反应动力学参数: 如温度、引发剂浓度等; 而细乳液聚合中, 乳胶粒子主要由细乳液滴聚合得到, 它们的大小主要由分散过程和液滴稳定性决定, 而不是取决于聚合工艺参数, 聚合物乳胶粒与单体液滴近似地呈一一对应关系。细乳液聚合在稳定的细乳液滴内进行, 单体不需要经水相扩散与迁移, 因此特别适合于在水中难迁移的强憎水性单体和水敏性单体<sup>[4]</sup>。

近年来, 细乳液聚合已成为国内外研究的热点之一, 国外已有几篇重要的综述文章发表<sup>[2~6]</sup>, 其中细乳液的制备方法<sup>[3]</sup>、稳定机理与细乳液聚合的成核机理、动力学特征<sup>[4, 5]</sup>和数学模拟是主要研究方向。但是国内关于细乳液的研究并不多<sup>[7~11]</sup>。本文主要介绍细乳液聚合的成核机理和不同助稳定剂下细乳液自由基聚合动力学的研究进展。

## 1 细乳液聚合成核机理

乳化剂在液滴表面形成覆盖层, 控制液滴大小且阻止液滴间的聚并, 强憎水性的助稳定剂所产生的渗透压, 可以有效抑制Ostwald熟化效应(即单体从小液滴向大液滴自发扩散而使分散体系失稳), 从而形成动力学稳定的单体细乳液, 机理如图1所示。乳液聚合机理的核心问题是引发成核场所, 文献<sup>[2, 4, 6]</sup>中主要归纳为三种成核机理: 胶束成核、均相成核和液滴成核, 见图2。

单体的水溶性、单体液滴的尺寸和数量是决定乳液聚合成核场所的关键因素。常规乳液聚合以胶束成核为主, 是因为体系中单体溶胀胶束的总表面积比单体液滴大几个数量级。与常规乳液单体液滴尺寸在100 $\mu$ m级相比, 细乳液的单体液滴尺寸在100nm级, 单体液滴因表面积巨大而具有很强的吸附水相中

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 20576117);

作者简介: 戴建才(1973—), 男, 硕士研究生。

<sup>\*</sup> 通讯联系人: 詹晓力(1964—), 男, 教授, 主要从事反应工程与精细高分子领域的研究, E-mail: xlzhan@zju.edu.cn.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

自由基的能力。在这一分散尺度下,一方面可通过控制水相中乳化剂浓度小于临界胶束浓度(CMC)而消除胶束成核;另一方面,亚微米级单体液滴具有巨大的表面积,使水相中的寡聚自由基在增长到其临界溶解长度之前被单体液滴捕获,因而可忽略水相中成核的可能性,这样单体液滴成为了主要的聚合反应成核场所。

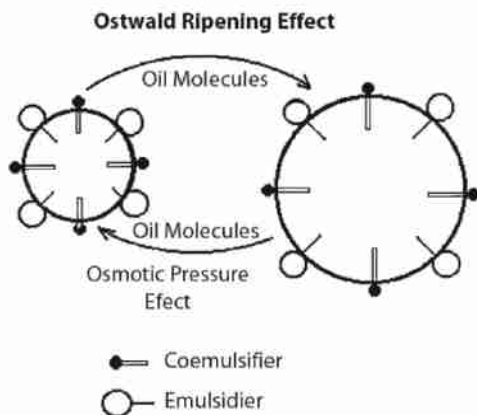


图 1 液滴间单体的质量传递

Figure 1 Monomer mass transfer between droplets

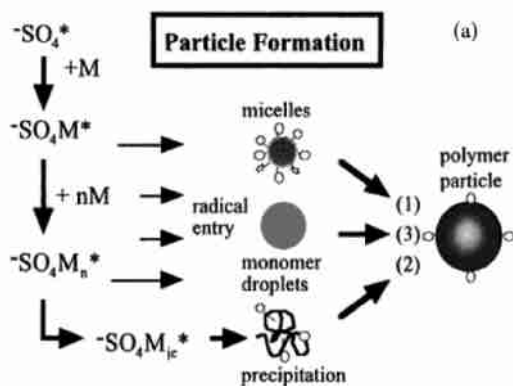


图 2 三种成核机理示意图

Figure 2 Schematic diagram of nucleating mechanism

细乳液聚合中,粒子成核机理可以用聚合物粒子的最终数目和单体液滴的起始数目之比( $N_{pf}/N_{mi}$ )来评价<sup>[4]</sup>。如果粒子成核过程主要取决于自由基进入单体液滴的状况,那么 $N_{pf}/N_{mi}$ 应该在 1 左右。如果 $N_{pf}/N_{mi}$ 太低,则表明不全是液滴成核或存在单体液滴间的聚并。另一方面,如果 $N_{pf}/N_{mi}$ 太高,则表明胶束成核或均相成核占主导地位。常规乳液聚合中 $N_{pf}/N_{mi}$ 应当在 $10^2 \sim 3$ 数量级,因为常规乳液聚合中一个单体液滴要给许多成核胶束输送单体,而微乳液聚合中 $N_{pf}/N_{mi}$ 应远小于 1。Choi 等<sup>[12]</sup>报道,以十六醇(CA)为助稳定剂时,只有 20%的液滴能成核;Chem 等<sup>[13]</sup>报道,用甲基丙烯酸月桂酯(DMA)为助稳定剂时,有 55%的液滴能成核,而用蓝色染料为助稳定剂时,有 60%的液滴能成核。Reimers 和 Schok 报道,用十六烷(HD)作助稳定剂时,有 95%的液滴能成核。为了弄清楚细乳液聚合的机理,Bechthold 和 Landfester<sup>[14]</sup>深入细致地研究了聚合过程中粒径的发展变化及其与引发剂量的关系,结果表明当成核效率和引发剂浓度无关时,可以认为是聚合以液滴成核为主,此时细乳液聚合的总反应速率只受液滴数目(液滴大小)的影响。乳胶粒子主要由细乳液滴聚合得到,它们的大小主要由分散过程和液滴稳定性决定,而不是取决于聚合工艺参数。同时电导率数据也证明液滴成核是主要的成核机理。

## 2 细乳液自由基聚合动力学

细乳液聚合常用的助稳定剂有十六醇(CA)或十六烷(HD),此外还有聚合物助稳定剂和单体助稳定剂等。强憎水性的助稳定剂是细乳液得以稳定存在的关键,而稳定的细乳液是进行细乳液聚合的前提条件。细乳液单体液滴的稳定机理可以从自由能公式(1)来理解<sup>[3]</sup>(包括混合和界面偏摩尔自由能),其中 $\Delta G_m$ 是单体液滴中单体的偏摩尔自由能, $\varphi_m$ 和 $\varphi_h$ 分别是单体液滴中单体和助稳定剂的体积分数, $m_{mh}$ 是单体 $V_m$ 与助稳定剂 $V_h$ 的摩尔体积比, $\chi_{mh}$ 是相互作用参数, $\sigma$ 是液滴与水的界面张力, $r$ 是液滴的体积。

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \ln(\varphi_m) + (1 - m_{mh})\varphi_h + \chi_{mh}(\varphi_h)^2 + \frac{2\sigma V_m}{rRT} \quad (1)$$

从自由能方程式可以看出,助稳定剂应当具备下列条件:(1)在单体中有很高的溶解度——以提高助稳定剂与单体间的 Flory Huggins 相互作用参数 $\chi_{mh}$ ;(2)在水中的溶解度很低-以提高助稳定剂在液滴中的体积分数 $\varphi_h$ ;(3)分子量低-以降低液滴中单体 $V_m$ 与助稳定剂 $V_h$ 的摩尔体积比 $m_{mh}$ 。助稳定剂的作用显著依赖于其相对分子质量、浓度以及与单体的相溶性和疏水程度(在水中的溶解度要求低于 $10^{-7} \text{ g/g}$ )。

### 2.1 以十六烷(HD)为助稳定剂

图 3 为典型的苯乙烯细乳液聚合的量热法动力学曲线<sup>[4]</sup>。按照聚合速率  $R_p$  随转化率变化观察得到的最大值和最小值, 苯乙烯的细乳液聚合的动力学过程(以 SDS 和 HD 为乳化剂和助稳定剂)可以被分成三个阶段: 聚合速率首先上升到最大值, 然后下降并且不稳定, 再次上升到第二个极大值, 然后迅速下降直到聚合反应结束。反应速率的第一个最大值是因为聚合物粒子的形成和增长。第二个最大值是因为凝胶效应。乳胶粒子中的单体浓度随转化率的上升而下降, 并且, 在聚合过程中单体液滴可以和不断长大的乳胶粒子共存。相对于经典乳液聚合而言, 只有阶段 I 和阶段 III 阶段 IV 指的是凝胶效应。与微乳液相似, 细乳液聚合也没有恒速阶段 II。这是细乳液和常规乳液的主要区别之一, 细乳液中单体的扩散对速率控制步骤没有影响。

阶段 I 是乳胶粒子成核阶段, 它表示在乳化阶段所形成的每个液滴中, 自由基达到平衡浓度所需要的时间, 即每个胶粒中平均自由基数目  $n$  达到 0.5 所需要的时间(见图 4)。因自由基在液滴界面的通量小, 所以  $n$  增加缓慢。因此液滴中的聚合反应并不是同时发生的, 每个液滴的反应进程都可能是不同的, 每个单体液滴都可以看作是彼此独立的纳米反应器。对阶段 III 而言, 细乳液聚合的动力学与本体法或悬浮聚合相同(如图 3 虚线所示)。正如液滴成核机理那样, 只有液滴中的单体才能用于聚合反应, 而液滴中的单体以幂函数的速率被消耗。在阶段 III 中, 每个乳胶粒子中平均自由基数目保持在 0.5, 这表明, 对自由基进入如此小的乳胶粒子使用 1/6 模型是确实可行的。阶段 IV 中, 因为乳胶粒子内粘度上升, 导致反应速率由于凝胶效应而上升。阶段 IV 中  $n$  的急剧上升主要是由于双基终止严重受阻。

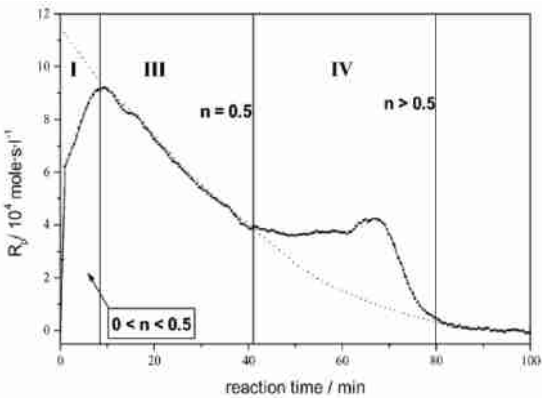


图 3 苯乙烯细乳液聚合的动力学曲线  
Figure 3 Calorimetric curve of styrene miniemulsion

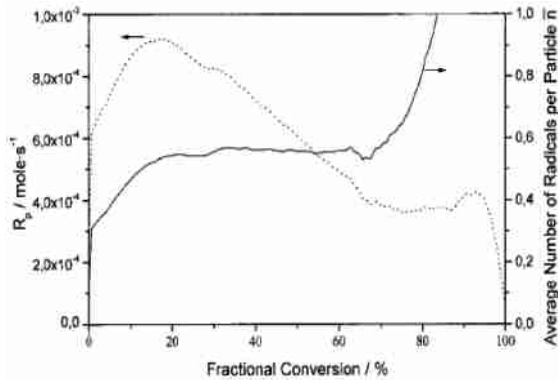


图 4 胶粒中自由基平均数目随转化率的变化  
Figure 4 The evolution of the average number of radicals per particle in styrene miniemulsion

Landfester 等<sup>[5]</sup>的小角中子散射(small-angle neutron scattering, SANS)实验表明, 单体细乳液的起始大小和最终乳胶粒子的大小相同, 乳液结构并没有因液滴中少量聚苯乙烯的添加而改变。SANS 实验还表明, HD 被均匀分散于液滴中, HD 也没有任何界面活性, 乳液的电导率数据和表面张力测定结果也充分证明, 聚合前液滴的大小与聚合后乳胶粒子的大小相似。Fontenot 和 Schork<sup>[16]</sup>指出了 MMA 细乳液聚合(以 HD 为助稳定剂, KPS 为引发剂)和常规乳液聚合之间的区别。细乳液聚合中电导率变化不显著, 而常规乳液聚合中, 随着反应的进行, 电导率持续上升。由此可见, 就生成新粒子而言, 引发剂和乳化剂所起的作用不同。细乳液中的液滴成核导致了反应器中乳胶粒子数目有限。和常规乳液聚合得到的乳胶粒子相比, 由液滴成核生成的乳胶粒子中含有更多的自由基数。

HD 的用量对细乳液聚合的动力学有影响<sup>[17]</sup>, 聚合速率随着 HD 用量增加而下降, 这可归因于 HD 促进了细乳液滴的溶胀而导致聚合物粒子中单体浓度下降。因为单体液滴中 HD 的添加, 会使单体的混合自由能降低<sup>[18]</sup>。Rodriguez 等<sup>[19]</sup>对苯乙烯和 MMA 细乳液聚合进行了研究(使用不同浓度的 HD), 也报道了类似的结果。当最终达到平衡时, HD 浓度更高的细乳液中单体数量更多, 这些都是因为 HD 的促进溶胀作用和较低的相对分子量。

2.2 以十六醇(CA)为助稳定剂

细乳液聚合中, CA 做助稳定剂的一个共同特点是反应的成核速率相对较慢<sup>[12, 21]</sup>。这可能是由于,

在油/水界面处,混合乳化剂形成的界面层引起自由基吸附速率的下降。自由基吸附进入单体液滴速率下降的原因是进入液滴的自由基必须首先从粒子表面置换乳化剂分子,而富含单体/乳化剂的界面比富含聚合物/乳化剂的界面自由能更低,导致自由基吸附进入前者的速率下降<sup>[20]</sup>。自由基吸附速率下降的另一个可能原因是CA的使用降低了水相中单体的浓度,从而导致水相中聚合物自由基的增长速率下降,因此影响了水相中自由基终止和自由基吸附进入单体液滴的相对速率。Miller等<sup>[21]</sup>研究了苯乙烯的细乳液聚合机理,他们以CA为助稳定剂,通过量热法和TEM来分别监测聚合速率和粒径分布的变化过程。结果表明,粒径分布标准差随转化率增加而增加。以CA为助稳定剂的细乳液聚合经历了一个漫长而缓慢的成核阶段。成核时间的长度是引发剂浓度和成核结束所对应的转化率(40%~60%)的函数。较长的成核时间导致粒径分布变宽。此外,以CA为助稳定剂时,只有20%的液滴能成功捕获自由基<sup>[13]</sup>,并且乳胶粒子在反应过程不断长大。这些实验现象表明了以CA为以助稳定剂的细乳液聚合的不足之处,也是细乳液聚合动力学特征呈现混合动力学效应的主要原因。

### 2.3 以CA或HD和少量聚合物一起为助稳定剂-强化液滴成核

Chamberlain等<sup>[22]</sup>的研究表明,细乳液聚合中自由基进入单体液滴的速率系数比种子乳液聚合时自由基进入乳胶粒子的速率系数低一个数量级。这样可以通过以下聚合方法来充分体现细乳液聚合的特点,即在单体相中溶解约1%的高分子量聚合物,然后加以超声乳化分散,进行细乳液聚合,这样可保证所有单体液滴都成核,最终产物的粒子数、大小、分布均非常接近于最初被分散的单体液滴相的情况。一般地,以CA或HD和聚合物一起为助稳定剂,可以显著地提高细乳液聚合中液滴成核比例,延长成核期,增加乳胶粒数目,减小乳胶粒子大小,大幅度提高聚合速度,可较好地克服细乳液聚合速度较慢的缺点,进一步扩展细乳液聚合的应用。

Miller等<sup>[23~25]</sup>研究了CA做助稳定剂时苯乙烯细乳液中聚苯乙烯含量对聚合的影响。在苯乙烯单体中预先溶解少量(<1%)聚苯乙烯,以CA为助稳定剂,与不加聚苯乙烯的苯乙烯细乳液聚合实验结果作对比。结果发现,预先溶解少量聚苯乙烯会导致聚合速率显著加快和粒径减小。以CA为助稳定剂时的细乳液聚合出现的这种现象被称为强化液滴成核。体系中存在细小的、稳定的、被单体溶胀的乳胶粒子,它们能有效捕获水相中的自由基<sup>[26]</sup>,所以聚合物粒子的最终数目随聚苯乙烯的预添加而显著增加。他们还研究了CA、HD、CA+PS和HD+PS不同组合下苯乙烯的细乳液聚合,得到按下列顺序变化的聚合速率: $R_{pCA} < R_{pHD} < R_{pHD + polymer} < R_{pCA + polymer}$ 。在未加聚合物的细乳液中,乳胶粒数目随引发剂浓度的0.31次方而增加,并且粒径分布很宽;而对于预添加了聚合物的细乳液聚合,聚合物粒子数目和引发剂浓度无关<sup>[25]</sup>,这是典型的细乳液聚合的证据。Miller等认为,少量聚苯乙烯的添加能显著提高细乳液液滴捕获水相自由基速率的可能原因如下:(1)液滴内粘度增大,自由基解吸相对于进入液滴变得困难;(2)聚合物改变了乳化剂和助稳定剂在液滴/水界面上排列结构,降低了自由基进入液滴时油/水界面的位置障碍;(3)聚合物能有效提高单体细乳液滴的稳定性,使更多的液滴有成核机会。

Blythe等<sup>[27~29]</sup>以CA加PS以及CA为助稳定剂,研究了改变强化液滴成核所用的聚合物特性对聚合动力学的影响,他们发现:改变所使用1%聚苯乙烯的分子量(从39,000g/mol到206,000g/mol)对聚合动力学无影响,改变所用1%聚合物的端基特性(从憎水到亲水)也对聚合动力学没有影响,但总是会强化液滴成核。在CA和聚合物共同稳定下,苯乙烯细乳液聚合成核期甚至超过聚合速率最大值点,达到转化率的80%处。Blythe等认为:强化液滴成核现象主要是因为在每个单体液滴中都有预先溶解的聚合物,这样能更有效地维持液滴数目,而不是其它原因。Blythe等<sup>[30]</sup>对以HD为助稳定剂的强化液滴成核过程也进行了研究,发现强化效果远没有CA明显。作者认为,因为和CA相比,HD是非常有效的助稳定剂,所以预先溶解在单体中的聚合物所发挥的维持液滴数目的作用就不明显了。

### 2.4 以聚合物为助稳定剂

当只使用聚合物为助稳定剂时,细乳液稳定性变差,可稳定保存时间显著缩短(由几个月变成了几个小时),但仍可以成功地进行细乳液聚合。Reimers等<sup>[31]</sup>于1995年首次实现了只使用聚合物作为助稳定剂的细乳液聚合。Reimers等<sup>[32]</sup>报道了以PMMA为助稳定剂的MMA细乳液聚合,他们认为只要4%

(相对于单体总质量)能溶于单体的聚合物,就能够有效地抑制乳液中单体液滴的扩散降解,而使液滴有足够的时间成核,虽然制备得到的细乳液的稳定存贮时间远比几个月要短。有关细乳液聚合制备杂合粒子的论文很多,如用醇酸树脂<sup>[33,34]</sup>、聚酯<sup>[35]</sup>、聚氨酯<sup>[36]</sup>既作为助稳定剂又作为杂合粒子的一个组分。因为聚合物的添加量远超过助稳定剂所需要的量(4%左右),强化成核作用很有效。

## 2.5 以疏水性单体为反应型助稳定剂

以疏水性单体为反应型助稳定剂的优点是聚合后无小分子助稳定剂残留在乳胶粒子中。Chem等<sup>[22, 37~39]</sup>把2%~3%(相对于总单体质量)的甲基丙烯酸十二酯(DMA)和甲基丙烯酸十八酯(SMA)分别作为助稳定剂和共聚单体,成功应用于苯乙烯细乳液聚合。35℃下将细乳液放置一段时间,稳定后单体液滴的平均粒径( $D_m$ )顺序如下:CA(390nm)>DMA(290nm)>SMA(125nm)~HD(115nm)。上述助稳定剂的效果取决于它们在水中的溶解度,CA( $5.77 \times 10^{-8}$ )>DMA( $1.38 \times 10^{-8}$ )>SMA( $3.23 \times 10^{-9}$ )>HD( $1.14 \times 10^{-9}$  mL/mL),甲基丙烯酸十八酯(SMA)在阻止液滴间Ostwald熟化作用比甲基丙烯酸十二酯(DMA)更有效,但两者都不如HD有效。本课题组的张庆华等<sup>[40~41]</sup>在低乳化剂用量和氟代丙烯酸酯为助稳定剂的条件下,细乳液聚合方法合成了平均粒径在110~150nm的氟代丙烯酸酯(FA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)及甲基丙烯酸丁酯(BMA)三元共聚物乳液,含氟共聚物乳液的分子量分布窄(1.3~1.5),乳液稳定性好,采用XPS与接触角法研究了三元共聚物的表面结构与性能,发现共聚物在低含氟量下表现出优异的疏水疏油性能,这与含氟基团的表面富集排列有关。

## 3 结语

强憎水性助稳定剂是细乳液聚合在配方上区别于常规乳液聚合的一个重要特征,它的作用机理可以由自由能公式来解释。助稳定剂的发展经历了从小分子CA和HD,到聚合物部分担当助稳定剂,同时具有显著强化液滴成核的作用,再到疏水性单体为反应型助稳定剂,有望解决挥发性小分子助稳定剂对乳胶粒子性能的影响。近年来,研究者们除了展开对常规的自由基细乳液聚合以外,由于细乳液聚合独特的单体液滴成核机理,活性/可控自由基聚合也逐步应用于细乳液聚合体系,如RAFT细乳液聚合等,活性/可控自由基聚合除了具有细乳液聚合的一般特征以外,还具有活性聚合的动力学特征,有关这方面的研究已经成为一个新的研究热点<sup>[2]</sup>。另外本课题在开展聚氨酯/聚氟代丙烯酸酯乳胶型互穿聚合物网络原位细乳液聚合研究中,以强憎水性的氟代丙烯酸酯单体为助稳定剂,并加入少量聚合物以达到发挥部分助稳定剂和强化液滴成核的双重目标,采用绿色友好路线,合成出性能优异的聚氨酯/聚氟代丙烯酸酯乳胶型互穿聚合物网络。

## 参考文献:

- [1] Ugelstad J, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. Polym Lett, 1973, 11: 503~513.
- [2] Schork F J, Luo Y W, Smulders W, et al. Adv Polym Sci, 2005, 175: 129~255.
- [3] Asua J M. Prog Polym Sci, 2002, 27: 1283~1346.
- [4] Capek I, Chem C S. Adv Polym Sci, 2001, 155: 101~165.
- [5] Antonietti M, Landfester K. Prog Polym Sci, 2002, 27: 689~757.
- [6] Landfester K. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 896~936.
- [7] 余樟清, 李洁爱, 倪浔红, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 36~40.
- [8] 张洪涛, 谭必恩, 胡芳, 等. 高等学校化学学报, 2000, 21(1): 156~159.
- [9] 谭必恩, 张洪涛, 胡芳, 等. 高分子学报, 2000, 2: 184~189.
- [10] 谢钢, 张和鹏, 张秋禹, 等. 高分子学报, 2003, (5): 626~630.
- [11] 郭睿威, 戚桂村, 金启明, 等. 化工进展, 2005, 24(2): 159~165.
- [12] Choi Y T, El-Aasser M S, Sudol E D, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1985, 23: 2973~2987.
- [13] Chem C S, Liou Y C, Chen T J. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 1315~1322.
- [14] Bechthold N, Landfester K. Macromolecules, 2000, 33: 4682~4689.
- [15] Landfester K, Bechthold N, Förster S, et al. Macromol Rapid Commun, 1999, 20: 81~84.
- [16] Fontenot K, Schork F J. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 633~655.

- [17] Rodríguez V S, Asua J M, El-Aasser M S, et al. J Polym Sci Polym Phys, 1991, 29: 483 ~ 500.
- [18] Unzué M J, Asua J M. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 81 ~ 90.
- [19] Valmore S R, Joaquin D, Cesar A S, et al. Ind Eng Chem Res, 1989, 28(1): 65 ~ 74.
- [20] Wood D W, Napper D H, Gilbert R G, et al. J Polym Sci Polym Chem, 1983, 21: 985 ~ 997.
- [21] Miller C M, Sudol E D, Silebi C A, et al. J Polym Sci Polym Chem, 1995, 33: 1391 ~ 1408.
- [22] Chem C S, Chen T J. Colloids Surfaces A, 1998, 138: 65.
- [23] Miller C M, Sudol E D, Silebi C A, et al. Macromolecules, 1995, 28(8): 2772 ~ 2780.
- [24] Miller C M, Sudol E D, Silebi C A, et al. Macromolecules, 1995, 28(8): 2754 ~ 2764.
- [25] Miller C M, Sudol E D, Silebi C A, et al. Macromolecules, 1995, 28(8): 2765 ~ 2771.
- [26] Miller C M, Blythe P J, Sudol E, et al. J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994, 32: 2365 ~ 2376.
- [27] Blythe P J, Morrison B R, Mathauer K A, et al. Macromolecules 1999, 32(21): 6944 ~ 6951.
- [28] Blythe P J, Klein A, Sudol E D, et al. Macromolecules 1999, 32(21): 6952 ~ 6957.
- [29] Blythe P J, Klein A, Sudol E D, et al. Macromolecules 1999, 32(13): 4225 ~ 4231.
- [30] Blythe P J, Morrison B R, Mathauer K A, et al. Langmuir, 2000, 16(3): 898 ~ 904.
- [31] Reimers J L, Skelland A H P, Schork F J. J Polym React Eng, 1995, 3: 235 ~ 239.
- [32] Reimers J L, Schork F J. J Appl Polym Sci, 1996, 60: 251 ~ 256.
- [33] Wang S T, Schork F J, Poehlein G W. J Appl Polym Sci, 1996, 60: 2069 ~ 2074.
- [34] Wu X Q, Schork F J, Gooch J W. J Polym Sci Polym Chem, 1999, 37: 4159 ~ 4165.
- [35] Tsavalas J G, Gooch J W, Schork F J. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 916 ~ 921.
- [36] Dong H, Gooch J W, Schork F J. J Appl Polym Sci, 2000, 76: 105 ~ 110.
- [37] Chem C S, Liou Y C, Chen T J. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 1315 ~ 1321.
- [38] Chem C S, Liou Y C. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 2051 ~ 2056.
- [39] Chem C S, Liou Y C. Polymers, 1999, 40: 3763 ~ 3769.
- [40] 张庆华, 詹晓力, 陈丰秋. 高等学校化学学报, 2005, 26(3): 575 ~ 579.
- [41] 张庆华, 刘龙孝, 陈丰秋. 高等学校化学学报, 2006, 27(4): 790 ~ 792.

## Research Progress in Kinetics of Radical Polymerization in Miniemulsion

DAI Jian-cai, SHI Ying, ZHAN Xiao-li, CHEN Feng-qiu

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Miniemulsion polymerization is characterized by droplet nucleation. Not only nucleation mechanism but also kinetics with different costabilizer, such as cetyl alcohol (CA), hexadecane (HD), polymeric costabilizers and monomeric costabilizer, of radical polymerization in miniemulsion are reviewed in details.

**Key words:** Miniemulsion polymerization; Droplet nucleation; Kinetics