

高固含量微乳液聚合的研究进展

陈均^{1*}, 乔军¹, 尹万云², 张千峰¹

(1. 安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243002;

2. 中国十七冶集团有限公司技术中心, 马鞍山 243000)

摘要: 微乳液聚合能够制备透明稳定的微胶乳, 在涂料、催化及药物输送等领域具有许多潜在的应用。本文综述了高固含量微乳液聚合的研究现状, 主要介绍了两类方法: 高效乳化剂体系的应用和聚合工艺的改进, 并对今后的发展方向进行了展望。

关键词: 高固含量; 微乳液聚合; 高效乳化剂; 聚合工艺

引言

微乳液(microemulsion)是互不相溶的油和水与适量的乳化剂(或乳化剂/助乳化剂)自发形成的均一透明或半透明的热力学稳定的胶体分散体系。1980年, Stoffer和Bone^[1]首次研究了SDS/戊醇/丙烯酸甲酯/水微乳液中丙烯酸甲酯的聚合行为, 从而引发了人们对微乳液介质中聚合反应的研究, 开辟了乳液聚合的新领域。

微乳液聚合与乳液聚合存在明显差别, 微乳液聚合能够制备透明稳定的胶乳, 聚合物粒子特别小($< 100\text{nm}$), 比表面积特别大, 在涂料、催化及药物释放等领域具有许多潜在的应用。然而, 两个重要的缺陷限制了微乳液聚合在工业上的应用, 尤其是在涂料行业: (1) 乳化剂含量高, 通常质量分数大于10%, 而单体/乳化剂比则小于1; (2) 微乳液的聚合物含量较低, 通常质量分数小于10%。若直接将此微乳液用作涂料, 大量乳化剂的存在会严重降低涂膜的耐水性、致密性、和附着力等; 同时由于聚合物含量太低的微乳液配制的涂膜丰满度低。因此, 如何实现高固含量微乳液聚合一直受到国内外学者的广泛关注, 也有大量的相关工作被报道, 本文将分为两类进行综述。

1 高效乳化剂体系的应用

针对微乳液体系的特点, 为单体选择合适、高效的乳化剂是一种行之有效的方法。乳化剂对单体溶胀能力的增强有利于减少乳化剂的用量, 对微乳液中固体含量的提高也起到非常重要的作用, 因此寻找高效乳化剂是解决微乳液缺陷的一种有效方法。

1.1 传统乳化剂的选择

琥珀酸双异辛酯磺酸钠(AOT)常用来形成三元微乳液, 对一些单体也具有较高的溶胀能力。Texer等^[2]首先使用AOT配制甲基丙烯酸四氢呋喃(THFM)的微乳液, 他们研究的配方是: 7.8% THFM, 4.4%AOT, 87.8%水。虽然该体系中单体含量仍然较低, 但是乳化剂的用量却得到了很大的降低, 聚合后能够获得粒径小于50 nm的微胶乳。Sosa等^[3]利用AOT稳定醋酸乙烯酯(VA)的微乳液聚合, 体系中单体的含量虽只有3%, 但AOT的用量却只有1%, 降到了普通乳液聚合的乳化剂用量。

1.2 新型结构乳化剂的应用

传统乳化剂虽能有效地降低乳化剂的用量, 但单体含量却非常低, 远不能满足实际需求。徐相凌等^[4,5]通过在普通乳化剂的亲油端中间位置上, 接上一中等长度的亲油链, 制成了Y型乳化剂12-丁酰氧

基金项目: 国家863计划项目(2009A A03Z529); 国家重点施工新技术研发项目([2009]161号);

作者简介: 陈均, (1980-), 男, 博士、副教授, 研究方向为水性涂料、乳液聚合和聚合物基纳米复合材料;

*通讯联系人: E-mail: junchen@ahut.edu.cn.

基-9-十八烯酸钠(SBOA)和 12-己酰氧基-9-十八酸钠(SHOA)。当引入疏水支链后,在形成微乳液时,包裹在单液滴外围的乳化剂层的堆积密度将显著降低,每个分子占据的表面积势必比普通的乳化剂分子大。这样乳化剂的乳化效率有可能进一步提高,而同时由于支链的存在也使乳化剂层的流动性能改善,这就可能为聚合时单体和自由基等进出聚合物粒子提供了通道,使各组分在体系的各相之间能更快地达到平衡,提高体系的聚合稳定性。与其它乳化剂相比,能大幅度提高体系中单体的含量,可使微乳液体系中丙烯酸丁酯(BA)的含量达 30%,苯乙烯(St)的含量达 20%。作者采用 Y 型乳化剂 12-丙烯酰氧基-9-十八烯酸钠(SAOA)与传统的阴离子型乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS)复配,在使用少量 SDS 的情况下,能够形成高单体含量的微乳液:在 BA 微乳液中单体含量能够达到 40%,而乳化剂的用量为 8%;在 MMA 体系中单体含量能够高达 38.6%,而乳化剂用量可低至 5.5%,且聚合后均能获得稳定的微胶乳^[6,7]。

1.3 可聚合乳化剂或助乳化剂的应用

在乳液聚合中以反应型乳化剂取代一般乳化剂,可有效地提高乳胶的性能。目前反应型乳化剂在微乳液中的应用也逐步成为一个热门课题,因为反应型乳化剂能与体系内的单体共聚,不仅可以显著提高体系中的固体含量,而且能显著改善聚合物的性能。David 等^[8]将可聚合的聚乙酰乙烯亚胺(PNAEI)作助乳化剂与 SDS 复配用于 MMA 与甲基丙烯酸丁酯(BMA)的 O/W 微乳液聚合,发现 PNAEI 既可降低粒子的尺寸,制得粒径分布窄的微胶乳,又可使 SDS/单体比小于 1 时体系也处于稳定状态,而无 PNAEI 时 SDS/单体比为 1~3 时体系才稳定。Larpent 等^[9]以丙烯酸-2-羟乙酯(HEA)、甲基丙烯酸-2-羟丙酯(HPMA)和丙烯酸-4-羟丁酯(HBA)取代正戊醇作为微乳液聚合中的助乳化剂,进行 St 的微乳液聚合,制备了功能化的纳米微球。Dreja 等^[10]合成了两种反应型的阳离子乳化剂用于 St 的微乳液聚合,其中一个可聚合端在亲油端(T 型),另一个可聚合端在亲水端(H 段),在有助乳化剂的情况下,都可以形成透明稳定的微乳液,以伽玛射线在低温下引发聚合制得聚苯乙烯纳米粒子。Gaspar 等^[11]使用 N-甘氨酸基马来酰亚胺(NGMA)作为助乳化剂,SDS 为乳化剂,进行 BA 的微乳液聚合。聚合后得到的共聚物具有窄的分子量分布,与溶液聚合相比,该微乳液体系聚合行为呈现可控的特点。

2 聚合工艺的改进

高效乳化剂体系虽能有效地降低乳化剂含量或提高单体含量,但聚合物/乳化剂比却仍较小,而改进聚合工艺能够大幅提高聚合物/乳化剂比。

2.1 种子微乳液聚合

徐相凌等^[12,13]采用种子微乳液聚合的方法来提高体系中的单体含量。他们先用伽玛射线引发 SDS 稳定的 St 微乳液聚合,制得直径为 20nm 左右的微乳液种子,用 St 将种子溶胀后,以伽玛射线和过硫酸钾引发其聚合,发现聚合过程中无新的聚合物粒子生成,恒速期的聚合速率与种子浓度的方次小于 1,这是由于体系中粒子数目比乳液种子聚合大得多,当引发速率一定时,每个粒子内的平均自由基个数低于 0.5,且随着聚合物粒子浓度增加而降低,因此聚合速率不完全与体系内聚合物粒子浓度成正比。但此法中 SDS 含量仍偏高(9.1%(wt))。类似的结果也在丙烯酸丁酯种子微乳液聚合反应中存在。Zhang 等^[14]利用种子半连续微乳液聚合方法,以过硫酸铵/亚硫酸氢钠为氧化还原引发剂,成功制备了固含量高达 43%的 MMA-BA-乙烯基三异丙氧基硅烷三元共聚微乳液,且聚合物粒子的平均粒径为 39.8nm。

2.2 Winsor I 型微乳液聚合

Gan 等^[15]首先成功地实现了 Winsor I 型 St 微乳液聚合来大大提高体系中的固含量。该体系以十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)为乳化剂形成微乳液,将纯的苯乙烯单体置于微乳液的上方形成类似于 Winsor I 型微乳液的体系,在低速搅拌下聚合,多余的油相在聚合过程中不断补充单体而不破坏聚合场所的微乳液相,该体系在 30℃下,通过氧化还原引发体系 KPS/四甲基乙二胺(TMEDA)引发聚合,可得到聚苯乙烯含量为 15%的产物,用电镜测量的数均粒径为 80nm。该研究小组还成功地应用 Winsor I 型微乳液聚合制备了高固含量的聚甲基丙烯酸甲酯微胶乳,聚合物对乳化剂的重量比可达到 8^[16]。

2.3 半连续微乳液聚合

大量的高固含量微乳液聚合研究集中在不同种类的半连续微乳液聚合。1997年, Rabelero等^[17]首先报道了半连续微乳液聚合法制备高固含量的聚苯乙烯微胶乳, 通过分批将St加到组成为6%(wt) St、14.1%(wt)十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、79.9%(wt)水的初始微乳液中, 将聚合物含量提高到40%, 但聚合物/乳化剂的比例仍较低, 约为3。Ming等^[18, 19]通过在聚合过程中缓慢滴加单体的方法提高微乳液固含量并减少乳化剂的用量。这种改进的微乳液聚合方法, 使得乳化剂得到充分的利用。微乳液中聚合物含量可被有效地提高至10%~40%, 且维持粒子粒径在10~40nm之间, 同时仅使用1%~2%的乳化剂, 聚合物/乳化剂比例可达到7~20, 乳化剂在微球表面的覆盖率可低于30%。Roy等^[20]使用4%(wt) Dowfax 2A-1和0.4%(wt)的丙烯酰胺(AM)作为助乳化剂, 应用半连续微乳液聚合得到粒径30nm, 固含量高达40%(wt)的MMA和BA的共聚物, 胶乳显示出良好的机械性能和冻融循环稳定性。Xu等^[21]通过中空纤维连续均匀地补充单体, 单体的快速扩散能够在3h内将聚合物/乳化剂比值提高到15。通过这种投料方式, 可成功地实现St、BA和MMA的高固含量微乳液聚合, 获得的微胶乳粒径在15~65nm之间且粒度均匀。Sosa等^[22]用多次滴加单体的方式将聚酯醋酸乙酯的固含量提高到30%(wt), 相比含量相似的乳液聚合产物, 微乳液聚合得到的产物粒径小2~3倍, 分子量也大得多。Ovando-Medina等^[23]通过控制单体的滴加速度, 在“饥饿态”条件下, 以SDS和Brij® 35(十二烷基聚氧乙烯醚)复配体系为乳化剂, 过硫酸钾为引发剂, 制备了聚合物含量为40%的微乳液, 其聚合物/乳化剂比在12~14之间。Morales等^[24]利用“饥饿态”单体滴加方式成功实现了苯乙烯高固含量半连续微乳液聚合。当以SDS为乳化剂时, 能获得粒径小于60nm, 固体含量为30%, 聚合物/乳化剂比高达40的微乳液; 当以Dowfax 2A1为乳化剂, 能获得粒径在76nm左右, 固体含量为40%, 聚合物/乳化剂比高达60的微乳液。

近期报道了一种微分式的半连续微乳液聚合, 能够制备出粒径比一般微乳液聚合要小很多的高聚合物/乳化剂比微乳液。该法是将单体以非常小的液滴连续滴加到达到反应温度的含有全部乳化剂和引发剂的水溶液中, 由于反应体系中单体始终处于“饥饿态”, 抑制了单体的迁移, 从而获得小粒径的微乳液。He等^[25]以SDS为乳化剂, 过硫酸铵为引发剂, 利用该法制备了粒径小于20nm、聚合物/乳化剂比高达18的聚甲基丙烯酸甲酯微乳液。他们还利用该方法, 通过反应初期引入少量MMA形成纳米种子, 制备了粒径小于20nm、聚合物/乳化剂比高达23的聚苯乙烯微乳液^[26]。Norakankorn等以油溶性偶氮二异丁腈为引发剂, 通过该方法分别制备高聚合物/乳化剂比的聚甲基丙烯酸甲酯和具有核壳结构的缩水甘油基功能化聚甲基丙烯酸甲酯微乳液, 尤其是后者聚合物/乳化剂比高达217^[27~29]。

Chen等^[30]报道了一种新的半连续微乳液聚合方法, 该法采用单体蒸汽对反应体系进行投料, 成功制备了粒径为18.4nm的聚甲基丙烯酸甲酯微乳液, 且乳化剂/单体比仅为0.15。

3 结语

微乳液聚合是一种纳米级分散相的乳液聚合, 是乳液聚合的一个重要分支。高固含量微乳液聚合已经取得了较大的进展, 在一定程度上解决了乳化剂含量高、聚合物含量低的缺陷, 但微乳液聚合研究还处于探索阶段, 离大规模应用还有相当一段距离, 但其前景是非常广阔的。高固含量微乳液对环境的友好及其涂膜的优异性能, 是一种很有前途的新型水性涂料, 今后应加强高固含量微乳液聚合的工业化技术研究, 并尽早实现工业化。

参考文献:

- [1] Stoffer J O, Bone T. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1980, 18(8): 2641~2648.
- [2] Texter J, Oppenheimer L, Minter J R. *Polym Bull*, 1992, 27(5): 487~494.
- [3] Sosa N, Zaragoza E A, Lopez R G, Peralta R D. *Langmuir*, 2000, 16(8): 3612~3619.
- [4] Xu X L, Zhang Z C, Zhang M W. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62(8): 1179~1183.
- [5] Xu X L, Zhang Z C, Wu H K, Ge X W, Zhang M W. *Polymer*, 1998, 39(21): 5245~4248.

- [6] Chen J, Zhang Z C. *Eur Polym J*, 2007, 43 (4): 1188 ~ 1194.
- [7] Chen J, Zhang Z C. *Radiat Phys Chem*, 2007, 76(5): 852 ~ 856
- [8] David G, Ozer F, Simionescu B C, Zareie H, Piskin E. *Eur Polym J*, 2002, 38(1): 73 ~ 78.
- [9] Larpent C, Bernard E, Richard J, Vashin S. *Macromolecules*, 1997, 30(3): 354 ~ 362.
- [10] Dreja M, Pyckhout-Hintzen W, Tieke B. *Langmuir*, 1998, 14(4): 800 ~ 807.
- [11] Gaspar L J M, Baskar G. *Biomacromolecules*, 2006, 7(4): 1318 ~ 1322.
- [12] 徐相凌, 张志成, 吴欣, 葛学武, 左巢, 牛爱珍. *高等学校化学学报*, 1998, 19(7): 1166 ~ 1170.
- [13] Xu X L, Ge X W, Yin Y D, Zhang Z C, Zou J, Niu A Z. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1998, 36(14): 2631 ~ 2635.
- [14] Zhang L, Zhang C, Li G M. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104(2) : 851 ~ 857.
- [15] Gan L M, Lian N, Chew C H, Li G Z. *Langmuir*, 1994, 10(7): 2197 ~ 2204.
- [16] Loh S E, Gan L M, Chew C H, Ng S C. *J Macromol Sci Pure Appl Chem*, 1996, A33(3): 371 ~ 384.
- [17] Rabelero M, Zacarias M, Mendizabal E, Puig J E, Dominguez J M, Katime I. *Polym Bull*, 1997, 38(6): 695 ~ 700.
- [18] Ming W, Jones F N, Fu S K. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199(6): 1075 ~ 1079.
- [19] Ming W, Jones F N, Fu S K. *Polym Bull*, 1998, 40(6): 749 ~ 756.
- [20] Roy S, Devi S. *Polymer*, 1997, 38(13): 3325 ~ 3331.
- [21] Xu X J, Siowk S, Wong M K, Gan L M. *Langmuir*, 2001, 17(15): 4519 ~ 4524.
- [22] Sosa N, Peralta R D, Lopez R G, Ramos L F, Katime I, Cesteros C, Mendizabal E, Puig J E. *Polymer*, 2001, 42(16): 6923 ~ 6928.
- [23] Ovando-Medina V M, Peralta R D, Mendizabal E. *Colloid Polym Sci*, 2009, 287(5): 561 ~ 568.
- [24] Moraes R P, Hutchinson R A, McKenna T F L. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 2010, 48(1): 48 ~ 54.
- [25] He G W, Pan Q M, Rempel G L. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24(9): 585 ~ 588.
- [26] He G W, Pan Q M. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(17): 1545 ~ 1548.
- [27] Norakankorn C, Pan Q M, Rempel G L, Kiatkamjornwong S. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(9): 1029 ~ 1033.
- [28] Norakankorn C, Pan Q M, Rempel G L. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113(1): 375 ~ 382.
- [29] Norakankorn C, Pan Q M, Rempel G L. *Eur Polym J*, 2009, 45(11): 2977 ~ 2986.
- [30] Chen W, Liu X, Liu Y, Bang Y, Kim H I. *Colloids Surf A*, 2010, 364(1~3) : 145 ~ 150.

Progress in Research of High Solid Content Microemulsion Polymerization

CHEN Jun^{1*}, QIAO Jun¹, YIN Wan-yun², ZHANG Qian-feng¹

(1 *School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China;*

2 *Technique Center, China MCC17 Group Co., Ltd, Ma'anshan 243000, China*)

Abstract: Microemulsion polymerization is effective in producing transparent stable microlatexes, which have potential applications, such as in coating, catalyst or drug delivery. In this paper, the new progress of high solid content microemulsion polymerization was reviewed. Two approaches were reviewed: one using high effective surfactant system; the other approach employing methods to improve microemulsion polymerization. The development tendency of high solid content microemulsion polymerization was also prospected.

Key words: High solid content; Microemulsion polymerization; High effective surfactant; Polymerization technique