

细乳液聚合的研究进展

武 鹏, 桑晓明, 于守武, 张冬梅, 陈兴刚

(河北理工大学材料学院, 河北 唐山 063000)

摘要: 介绍了细乳液聚合体系中各组分及反应条件对反应过程和最终产物性能的影响, 简要归纳了细乳液聚合稳定机理和反应动力学, 着重阐述了近年来细乳液聚合技术在各个领域的研究进展。

关键词: 细乳液聚合; 聚合动力学; 乳化剂; 进展

中图分类号: TQ 316.33⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-5770 (2010) - 0022-04

Research Progress of Miniemulsion Polymerization

WU Peng SANG Xiaoming YU Shouwu ZHANG Dongmei CHENG Xinggang

(College of Materials Science and Engineering Hebei Polytechnic University, Tangshan 063000 China)

Abstract In this paper effects of miniemulsion polymerization parameters on reaction process and production ability are introduced. Stable mechanism and kinetics in miniemulsion polymerization system were concluded briefly. Moreover, it mainly reviewed the novel technologies developed in miniemulsion polymerization and applications of its products in various fields nowadays.

Keywords Miniemulsion Polymerization Kinetics Polymerization Surfactant Progress

细乳液聚合 (Miniemulsion polymerization) 是一种新型的聚合方法, 1973 年由美国 Lehigh 大学的 Ugelstad 首先提出^[1]。细乳液是指在高剪切力作用下形成的分散的、稳定的、大小介于 50~500 nm 之间的微小液滴, 液滴内包含单体、水、乳化剂、助乳化剂和引发剂等成分, 聚合在微小液滴内进行, 因此称为细乳液聚合。细乳液聚合的乳化体系、乳化工艺、引发聚合机理、动力学行为和乳胶性能等不同于常规乳液聚合^[2], 也不同于微乳液聚合^[3]。它既保留了常规乳液聚合的优点 (高聚合速度、高相对分子质量、易散热和低黏度), 又具有独特的特点, 拓展了乳液聚合的应用范围, 特别适用于高疏水性单体和杂混体系, 制备多种多样的聚合物分散体, 从而引起人们的极大关注。

近年来, 国外科研人员做了很多有关细乳液聚合机理、动力学及应用等方面的研究^[4-5]。如 2001 年 Landfester 等^[6]对细乳液聚合的液滴的稳定性进行了系统研究, 1999 年 Kirsch 等^[7]对液滴的尺寸进行了研究, 2000 年 Bechthold 研究组^[8]对细乳液聚合的应用进行了研究, 2001 年 Antonietti 等^[9]采用细乳液聚合处理了复杂的胶体聚合物, 2000 年 Putlitz^[10]等对乳化剂进行了研究。然而国内对此技术的研究还处于

起步阶段^[11-12]。

本文系统地从细乳液的制备与组成、细乳液稳定机理、细乳液的成核机理、细乳液聚合动力学及最近细乳液聚合的应用等几个方面详细地介绍了细乳液聚合新技术。

1 细乳液的制备和组成

1.1 细乳液的制备

细乳液的制备通常包括如下三个步骤: 1) 预乳化 将乳化剂和助乳化剂溶于单体或水中; 2) 乳化 将油相 (单体或单体的混合物) 加入上述水溶液, 并通过机械搅拌使之混合均匀; 3) 细乳化 将上述混合物通过高强度均化器的均化作用, 单体被分散成大小介于 50~500 nm 之间的微小单体液滴。

在细乳液制备过程中, 均化作用时间过长会破坏聚合物颗粒的稳定性^[13-14]。因此, 几乎所有的细乳液聚合均分为两个阶段: 细乳化阶段和聚合阶段。细乳化阶段使用高强度均化器进行细乳化, 然后将细乳液转移到反应器中进行聚合, 可使用磁力搅拌器或低剪切的搅拌器进行。

1.2 细乳液的组成

细乳液的主要成分是单体、分散介质、乳化剂和助乳化剂 (憎水剂)。助乳化剂是细乳液的主要组成

部分, 它一般由强疏水性试剂来担任。它可以降低体系中单体的扩散, 从而得到稳定的细乳液。根据 Ostwald 熟化机理^[15], 微小单体液滴将在水相中熟化降解, 最终将导致粒子尺寸长大, 细乳液稳定性下降。因此必须是用助乳化剂来克服这种现象。助乳化剂在水相中的水溶性越低, 稳定效率越强, 虽然用量不多, 但作用持久, 是细乳液得以稳定存在的关键。通常选用一些长链的脂肪烃和脂肪醇作为细乳液聚合的助乳化剂^[16], 最近, Jia 等^[17]尝试用预聚物作助乳化剂用于细乳液体系, 取得了良好的效果。

在细乳液聚合中, 乳化剂主要起着稳定单体液滴和聚合物乳胶粒, 避免单体液滴或聚合物乳胶粒间碰撞黏合的作用。其用量对聚合的成核机理产生重要的影响, 用量过多将导致单体进行胶束成核或者均相成核的颗粒数目增加, 使粒径分布变宽。用量太低则不能很好地稳定乳液。一般乳化剂的用量占单体相质量的 0.5% ~ 2.5%, 在这个范围内, 随乳化剂用量增加, 液滴尺寸减小, 聚合速度加快^[18]。一般采用离子型乳化剂, 如: 十二烷基硫酸钠 (SDS)、十二烷基磺酸钠 (SLS)、十六烷基硫酸钠 (SHS) 等。

细乳液聚合单体包括常见疏水性单体 (苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等) 和亲水性单体 (丙烯腈、氯乙烯等)。相应的分散介质可以分别选择亲水和疏水性溶剂, 如甲基丙烯酸丁酯等^[19]。一些在常规乳液聚合中无法实现的单体 (氟代单体、聚合物杂混体系等), 在细乳液中却可以很好地聚合^[20]。这也成为细乳液聚合的一大专长。戚栋明等^[21]通过细乳液聚合方法得到了分散稳定、界面清晰的包裹有纳米 SiO_2 粒子的聚甲基丙烯酸甲酯复合粒子乳液。杨婷婷^[22]等采用细乳液聚合技术制备得到了稳定的阳离子型甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸十八烷基酯/含氯烷基丙烯酸酯共聚物乳液, 这些都是通过常规乳液聚合所无法实现的。

2 细乳液稳定机理

细乳液是热力学亚稳体系, 不能自发形成, 必须依靠高剪切力, 由乳化剂和助乳化剂共同作用来克服油相内聚能和形成液滴的表面能, 使微小液滴分散在水相中才能形成。对于细乳液, 主要有两种力使其倾向于失去稳定性。其一是单体液滴间的范德华吸引力, 它会促使液滴融合而使细乳液倾向于失稳。其二是大液滴和小液滴间的 Laplace 压差。

在细乳液中, 由于单体中溶有高疏水的助乳化剂, 这将在单体液滴内产生渗透压, 且助乳化剂的浓度越大, 液滴内渗透压也越高。同时由于助乳化剂的

高疏水性, 它不会通过水相在单体液滴间进行扩散。所以, 在 Ostwald 熟化作用下, 部分单体由小液滴扩散进入大液滴中以后, 将使大液滴中助乳化剂浓度降低, 而使小液滴中助乳化剂浓度升高, 这就造成了大小液滴之间的渗透压差增大。增大的渗透压差会驱使大液滴中的单体又部分地返回小液滴去, 来降低渗透压。这就有效地抵消了不同体积的液滴之间的 Laplace 压差, 减少了不同尺寸液滴间的单体扩散, 抑制了细乳液的 Ostwald 熟化作用。这会使小液滴稳定性提高而不消失, 从而赋予了细乳液足够的动力学稳定性。

3 细乳液聚合反应动力学

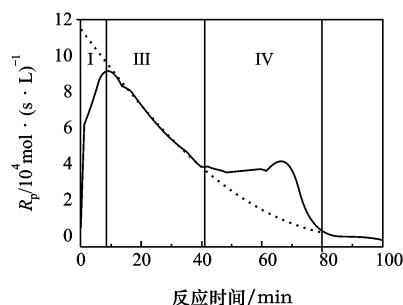


图 1 苯乙烯细乳液聚合的动力学

细乳液聚合与常规乳液聚合有着不同的成核机理和不同的动力学规律, 和常规乳液反应动力学不同, 细乳液聚合没有恒速阶段。图 1 是典型的苯乙烯细乳液聚合的量热动力学曲线^[23]。按照聚合速率 R_p 随转化率变化观察得到的最大值与最小值, 苯乙烯的细乳液聚合动力过程可以被分为三个阶段: 阶段 I 在水相中生成的自由基扩散到单体液滴中, 成核形成乳胶粒, 随着乳胶粒数目的增大, R_p 升高, 随后达到一个最大值。和成核期很短的常规乳液聚合不同, 细乳液没有恒速阶段 II。在阶段 III 中, 由于细乳液聚合成核期很长, 可持续到 40% ~ 60% 的单体转化率, 在跨越第一高峰后, 还会继续成核, 乳胶粒数目继续增大, 只不过成核速率在逐渐减小罢了。但随着聚合反应的进行, 乳胶粒内部的单体浓度逐渐下降, 致使 R_p 下降, 故在该阶段动力学曲线上不出现平台, 然而由于单体浓度下降而导致 R_p 的降低被因乳胶粒数目的增大而引起的 R_p 上升而部分抵消所致, 所以 R_p 下降的幅度并不大。紧接着随着反应的继续进行, R_p 有一个短暂的上升趋势, 这是乳胶粒内部黏度增大而引发的凝胶效应所导致, 反应继续进行, 乳胶粒内部单体浓度大幅度降低, R_p 继续下降。

4 细乳液聚合的应用

以液滴成核为特征的细乳液聚合除具有常规乳液聚合的众多优点外, 还有一些常规乳液聚合不能实现的独特特征, 从而使细乳液聚合具有不可替代的应用, 特别适用于如下几个应用领域: 1) 无机/聚合物杂化材料的制备; 2) 活性/可控自由基的乳液聚合; 3) 两亲性嵌段共聚物的制备。

4.1 无机/聚合物杂化材料制备

Erden等^[24-26]用细乳液聚合法制备了包覆 TiO_2 的杂化微球。他们以苯乙烯为单体, 聚苯乙烯 (PS) 或十六烷为助乳化剂, 用聚丁烯-琥珀酰亚胺二乙基三氨乳化剂将 TiO_2 颜料分散在油相内后, 与含十二烷基磺酸钠的水相混合, 用超声和微流化装置制备细乳液。最后加入过硫酸钾 (KPS) 引发聚合反应。得到包覆 TiO_2 的复合微球, 研究了分散剂对亲水性和疏水性 TiO_2 在油相单体中的分散性的影响以及 TiO_2 的加入对单体液滴大小及界面张力的影响, 并且对 TiO_2 /PS 复合微球进行了详细的表征。结果表明, TiO_2 并没有完全被聚合物包覆, 其最高包覆率为 83%。

Zhang等^[27]用细乳液聚合方法制备了 SiO_2 /PS 核壳杂化粒子, 其先将单分散的 SiO_2 纳米颗粒用硅烷偶联剂甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷进行表面改性, 使 SiO_2 强烈的亲水性转变为疏水性, 能有效的提高 SiO_2 微粒与单体及其聚合物的亲和性, 然后将改性的 SiO_2 分散到苯乙烯单体中, 以十二烷基磺酸钠作乳化剂, 十六烷做助乳化剂, 用 KPS 引发最终得到 SiO_2 /PS 核壳粒子。研究表明, 将无机物包覆在聚合物内部, 关键是对无机粒子的处理, 使之能够在单体中良好的分散。Zhang等^[33]以 KPS 为引发剂, 在聚合苯乙烯单体中分散硅烷偶联剂修饰的 ZnO 凝胶, 制备出不同核/壳结构的单分散 ZnO/PS 复合微球。Gong等^[28]采用细乳液聚合方法制备出了粒径为 70~130 nm 的单分散的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{P}(\text{St/DVB})$ 磁性复合微球。

4.2 活性/可控自由基的乳液聚合

在细乳液聚合中, 一大特征就是: 虽然聚合是在油相中进行, 但由于其较小的粒径和较大的比表面积, 可以使用水溶性引发剂, 因此聚合速度比溶液聚合、本体聚合以及悬浮聚合的速度快, 而且摩尔质量高。因此, 一些在油相中进行的溶液反应也采用细乳液聚合的方法进行, 不仅能够提高聚合速度, 而且可减少体系的黏度。且由于引发剂是从外面的水相进入

油相, 因此, 得到的聚合物摩尔质量及均一性也将与均相反应得到的聚合物不同。

Smm等^[29]以 CuBr_2 -EHA₆TREN 为催化体系, 过氧化氢/抗坏血酸维生素 C (HPO/AA) 为氧化还原引发体系, 用反向原子转移自由基细乳液聚合的方法合成了 PBMA 和 PMMA, 得到的聚合物摩尔质量较高, 且聚合物微球的粒径小于 110 nm, 结果表明, HPO/AA 的使用加快了聚合反应速率, 聚合物的摩尔质量可以通过改变 $[\text{BMA}]_0 / [\text{HPO}]_0 / [\text{AA}]_0 / [\text{CuBr}_2\text{-EHA}_6\text{TREN}]_0$ 的比率来控制。

Jiang等^[30]用可逆-加成-断裂-链转移 (RAFT) 剂研究了细乳液内的醋酸乙烯酯的自由基可控聚合, 发现细乳液聚合的稳定性起到关键的作用, 只有非离子型乳化剂能够在聚合期间维持液滴的稳定性, 得到摩尔质量分布 (M_w/M_n) 一般在 1.2 左右。杨雷^[31]对苯乙烯 RAFT (可逆-加成-断裂-链转移) 细乳液聚合过程中乳液的失稳、聚合机理以及聚合动力学三个方面进行了系统的研究, 对 Luo等^[32]提出的“超级溶胀”理论进行了分析, 认为初始单体细乳液滴的界面张力、共稳剂的浓度、RAFT 试剂的链转移常数以及浓度、乳化剂的初始浓度是影响稳定性的四个要素, 并通过实验加以证明, 认为, 降低界面张力、提高共稳剂的浓度、选择低链转移常数的 RAFT 试剂、降低 RAFT 试剂的浓度以及提高乳化剂的初始浓度都可以获得稳定的聚合体系。

4.3 两亲性嵌段共聚物的制备

由于稳定的细乳液能够提供大面积的亲水-疏水界面, 将亲水性单体和疏水性单体制备成细乳液后, 有可能使两种单体聚合生成亲水-疏水嵌段共聚物, 既一个嵌段为亲水性, 另一嵌段为疏水性的共聚物。Willert等^[33]以甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 为油性单体, 丙烯酰胺 (AAm) 为亲水性单体针对油/水 (O/W) 系统和水/油 (W/O) 系统研究了制备嵌段共聚物的可行性。另外, 针对这两种体系, 分别尝试了三种引发剂, 油性引发剂偶氮二异庚腈 (ADVN)、水溶性引发剂 KPS 以及有界面活性的引发剂聚乙二醇偶氮引发剂 (PEGA200)。对于 O/W 型体系, 如果引发剂为疏水性, 则聚合在油滴内部首先进行, 成长自由基移动到界面后与水相的亲水性单体接触, 亲水性单体继续在该自由基链上成长, 形成嵌段共聚物。如引发剂为亲水性, 则顺序相反。Willert等发现只有当体系为 W/O 型, 且使用 ADVN 为引发剂时, 才得到了较好的结果。PAAm 均聚物和 PMMA 均聚物较低, 分别为 $w = 9\%$ 和 $w = 13\%$, 剩余为共聚物。

毛红^[34]研究了一种新型的含氟超支化接枝共聚物在酸性水及混合溶剂中的自组装。以超支化聚(3-乙基-3-羟甲基氧杂化环丁烷)作为大分子引发剂,利用顺序加料法一次加入亲水性单体甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯(DMAEMA)和含氟单体甲基丙烯酸-(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟)戊酯(OPFMA),对聚合过程惊醒¹H-NMR跟踪表征和¹⁹F-NMR及GPC测试,结果表明通过氧阴离子引发后成功合成以超支化聚醚为核,两嵌段聚合为臂的星状聚合物。

5 展望

细乳液聚合以其特殊的应用价值引起了人们的广泛关注。近年来,在细乳液聚合的基本理论(如制备方法、稳定性、动力学等)和应用方面的研究都取得了重大的进展。细乳液聚合作为一种新的聚合方法,具有常规乳液聚合无法实现的优点,已成为制备特殊结构聚合物及聚合物分散体的新型方法。不难想象,在聚合物材料的研究领域,这个新方法将具有非常广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] UGELSTAD J, EL-AASSER M S, VANDERHOFF J W, et al. Emulsion polymerization: initiation of polymerization in monomer droplets [J]. *Polym Lett Ed*, 1973, 11: 503–513.
- [2] LANDFESTER K, BECHTHOLD N, TARKS F, et al. Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions [J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 5222–5228.
- [3] LANDFESTER K. Recent developments in miniemulsions: formation and stability mechanisms [J]. *Macromol Symp*, 2000, 150: 171–179.
- [4] TARKS F, LANDFESTER K. Silica nanoparticles as surfactants and fillers for latexes made by miniemulsion polymerization [J]. *Langmuir*, 2001, 17: 5775–5780.
- [5] ANTONETTI M, LANDFESTER K. Polyreactions in miniemulsions [J]. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 689–757.
- [6] LANDFESTER K. The generation of nanoparticles in miniemulsion [J]. *Adv Mater*, 2001, 10: 765–768.
- [7] KIRSCH S, LANDFESTER K, SHAFFER O. Particle morphology of carboxylated poly-(n-butyl acrylate)/poly(methylmethacrylate) composite latex particles investigated by TEM and NMR [J]. *Acta Polym*, 1999, 50: 347–362.
- [8] BECHTHOLD N, TARKS F, WILLERT M. Miniemulsion polymerization: applications and new materials [J]. *Macromol Symp*, 2000, 151: 549–555.
- [9] ANTONETTI M. Single molecule chemistry with polymers and colloids: a way to handle complex reactions and physical processes [J]. *Chem Phys Chem*, 2001, 2: 207–210.
- [10] PUTLITZ B Z, HENTZE H P, ANTONIETTI M. New cationic surfactants with sulfonium-headgroup [J]. *Langmuir*, 2000, 16: 3214–3220.
- [11] 谢钢, 张和鹏, 张秋禹, 等. 细乳液聚合法制备磁性复合微球及其表征 [J]. *高分子学报*, 2003 (5): 626–630.
- [12] 郭睿威, 戚桂村, 金启明, 等. 细乳液研究进展 [J]. *化工进展*, 2005 (2): 159–165.
- [13] 谭必恩, 胡芳, 李建宗. 稳定苯乙烯/丙烯酸丁酯细乳液的制备 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2001 (2): 80–83.
- [14] DANIELS M L, DMONIE V. Preparation of polyurethane/acrylic hybrid nanoparticles via a miniemulsion polymerization process [J]. *Macromolecules*, 2005, 10: 4183–4192.
- [15] 陈锴, 马丁, 黄伟新, 等. 利用Oswald熟化作用合成空心碳纳米材料 [J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29 (8): 1501–1504.
- [16] FATEMEH J, ERHAN K, BASU S, et al. Hybrid polymer particles by miniemulsion polymerization [J]. *Colloids Surf A*, 2007, 302: 424–429.
- [17] JIA G, CAI N, XU Y S, et al. Miniemulsion polymerization of styrene with liquid polybutadiene as the sole cosurfactant [J]. *Eur Polym J*, 2007, 43: 4453–4459.
- [18] 曹志海, 单国荣. 甲基丙烯酸-3-三甲氧基硅丙酯/苯乙烯细乳液共聚合乳胶粒稳定性 [J]. *化工学报*, 2009 (2): 483–489.
- [19] 詹晓力, 石莹, 张庆华. 水性聚氨酯的原位细乳液聚合规律 (I) 加聚/水解反应的竞争 [J]. *化工学报*, 2009 (2): 490–495.
- [20] ASUA JM. Miniemulsion polymerization [J]. *Polym Sci*, 2002, 27: 1283–1346.
- [21] 戚栋明, 包永忠, 黄志明, 等. 甲基丙烯酸甲酯/纳米SO₂粒子分散液的细乳化和细乳液聚合 [J]. *高分子学报*, 2006 (6): 774–778.
- [22] 杨婷婷, 徐莹莹, 程时远. 细乳液聚合制备阳离子型含氟烷基丙烯酸酯共聚物乳液 [J]. *高分子学报*, 2009 (4): 309–316.
- [23] ERDEM B, SUDOL E D, DMONIE V L, et al. Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. I. Dispersion of titanium dioxide particles in organic media using OLOA 370 as stabilizer [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38 (24): 4419–4430.

(下转第 55 页)

3 结论

由于 ABS为应用广泛的通用塑料, 所以本设计所研究的具有很好抗菌效果的抗菌 ABS可以在众多领域得到应用, 具有广泛的市场前景。

参 考 文 献

[1] 张文征. 载银无机抗菌剂变色抑制剂研发现状 [J]. 化

工新型材料, 2002 (4): 23-24

[2] 吕世光. 塑料助剂手册 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1988 116-117

[3] 韩怀芬. 金属钝化剂对矿物填充聚丙烯热氧稳定性影响的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999 (3): 110-113

(上接第 25页)

[24] EREDM E, SUDOL E D, DIMONIE V L. Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization II Preparation and characterization of styrene miniemulsion droplets containing TiO₂ particles [J]. Polym Sci Polym Chem, 2000, 38 4431-4440

[25] EREDM E, SUDOL E D, DIMONIE V L. Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization III characterization of encapsulation [J]. Polym Sci Polym Chem, 2000, 38 4441-4450

[26] ZHANG SW, ZHOU SX, WENG Y, et al Synthesis of SiO₂/polystyrene nanocomposite particles via miniemulsion polymerization [J]. Langmuir, 2005, 21: 2124-2128

[27] ZHANG J J, GAO G, ZHANG M, et al ZnO/PS core-shell hybrid microspheres prepared with miniemulsion polymerization [J]. J Colloid Interface Sci, 2006, 301 78-84

[28] GONG T, YANG D, Hu JH, et al Preparation of monodispersed hybrid nanospheres with high magnetite content from uniform Fe₃O₄ clusters [J]. Colloids Surface A, 2009, 339 232-239

[29] SMM S R W, CUNNINGHAM M F. High molecular weight poly (butylmethacrylate) by reverse atom transfer radical polymerization in miniemulsion initiated by a redox system [J]. Macromolecules, 2007, 40 860-866

[30] BO J, ZHANG Q H, ZHAN X L, et al The reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) miniemulsion polymerization of vinyl acetate mediated by xanthate [J]. Chin Chem Lett, 2009, 20 733-737

[31] 杨雷. RAFT (可逆加成-碎化-链转移) 细乳液聚合的机理及动力学研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006

[32] LUO Y W, TSAVALSA J, JOSEPH S E. Theoretical aspects of particle swelling in living free radical miniemulsion polymerization [J]. Macromolecules, 2001, 34 5501-5507

[33] WILLERT M, LANDFESTER K. Amphiphilic copolymers from miniemulsified systems [J]. Macromol Chem Phys, 2002, 203 825-836

[34] 毛红. 新型含氟两亲性嵌段共聚物的合成和表征及应用 [D]. 苏州: 苏州大学, 2007