

文章编号: 1673- 9620 (2008) 01- 0075- 04

以预聚物为助稳定剂的细乳液聚合^{*}

张震乾, 吴海银

(江苏工业学院 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 细乳液聚合是一种在助稳定剂存在的条件下, 以亚微单体液滴 (50~ 500 nm) 为主要聚合场所的新型乳液聚合。助稳定剂是细乳液聚合中的重要组成部分, 介绍了预聚物作为助稳定剂在细乳液聚合中的应用; 综述了不同的预聚物及其不同的用量和数均相对分子质量 (m_n) 对细乳液聚合动力学、粒子粒径和体系稳定性的影响。

关键词: 细乳液聚合; 预聚物; 稳定性

中图分类号: TQ 316.33

文献标识码: A

Miniemulsion Polymerization Costabilized by Predissolved Polymer

ZHANG Zhen-qian, WU Hai-yin

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Miniemulsion polymerization is a new kind of emulsion polymerization that particle nucleation occurs mainly in submicron (50- 500 nm) monomer droplets in the presence of costabilizers. Costabilizers are important components in the miniemulsion polymerization. The applications of costabilizers in the miniemulsion polymerization were described. The influences of different kinds of predissolved polymers with various contents (based on monomer) and molecular weights (m_n) on the miniemulsion polymerization kinetics, stability of system and particle size were reviewed.

Key words: miniemulsion polymerization; predissolved polymer; stability

1973 年, 美国 Lehigh 大学的 Ugelstad^[1] 等首次发现, 在乳液聚合中液滴成核可以成为主要成核方式, 并将亚微米 (50~ 500 nm) 液滴构成的稳定的液/液分散体系称为细乳液 (Miniemulsion), 相应的液滴成核聚合称为“细乳液聚合”。细乳液聚合的特点之一是向体系加入助稳定剂。助稳定剂的作用是在液滴内产生渗透压, 抵消液滴间的 Laplace 压力差, 降低单体在液滴间的扩散速率, 消除 Ostwald 陈化效应。传统助稳定剂 (十六烷 HD 和十六醇 CA) 具有有机挥发性, 会对最终体系产

生不良的影响^[2]。预聚物代替小分子助稳定剂, 作为一种新型助稳定剂用于细乳液体系中, 是当前研究热点之一^[3~ 6]。本文主要就预聚物在细乳液聚合中的应用及其对动力学和体系稳定性的影响作综述。

1 预聚物作为助稳定剂的使用方式

预聚物作为助稳定剂用于细乳液聚合, 主要有两种使用方式: ①预聚物单独作为助稳定剂; ②预聚物与少量的传统助稳定剂 CA/HD 复合使用。

* 收稿日期: 2007- 10- 29

作者简介: 张震乾 (1973-), 男, 江苏江阴人, 博士。

1.1 预聚物单独作为助稳定剂

目前, 预聚物单独作为助稳定剂用于细乳液聚合主要有两种类型: ①预聚物是由反应单体预先合成。Park^[7]等在研究醋酸乙烯的细乳液聚合的过程中, 发现以聚醋酸乙烯 (PVAc) 作为助稳定剂时, 粒径分布在 80~260 nm 之间, 乳液体系不稳定; ②预聚物不是由反应单体合成, 而是由其他单体合成。Thames^[8]等以丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯为单体, 以大分子豆油丙烯酸酯单独作为助稳定剂, 制得了稳定的细乳液体系。倪沛红^[9]等以聚硅氧烷为助稳定剂, 采用细乳液聚合法制备聚丙烯酸/聚硅氧烷复合乳液。实验表明: 以十二烷基硫酸钠为乳化剂, 聚硅氧烷用量为丙烯酸酯单体质量的 3.3%~10.0% 时, 聚合过程较稳定。以预聚物单独作为助稳定剂, 有效避免了最终产品的有机挥发性, 但体系的稳定性有待进一步提高。

1.2 预聚物和 HD/CA 共同作为助稳定剂

一些预聚物单独作为助稳定剂不能得到较好的稳定效果, 于是很多学者尝试将预聚物和 HD/CA 共同作为助稳定剂用于细乳液聚合。Amalvy^[10]用聚苯乙烯和聚醋酸乙烯作为助稳定剂, 发现只用预聚物作为助稳定剂的细乳液体系稳定性不好, 反应 25 min 后, 乳液出现分层现象; 而用 HD 或 HD+PVAc 作为助稳定剂的细乳液无分层现象。以预聚物和 HD/CA 共同作为助稳定剂, 在保证体系稳定性、减少 HD/CA 用量的同时, 一定程度上减少了最终产品的有机挥发性。

2 预聚物作为助稳定剂对聚合的影响

预聚物作为新型助稳定剂是细乳液聚合的重要组成部分, 其种类、数均相对分子质量和含量对动力学、粒子粒径^[11]和体系稳定性等都起着重要影响。

2.1 对粒子粒径的影响

Blythe^[12]等发现预聚物 PS 的数均相对分子质量对细乳液体系的粒子粒径有着重要的影响。他们选择两种 m_n 的 PS ($m_n=39\,000/206\,000$) 来研究不同数均相对分子质量的预聚物对粒子粒径的影响 (含 HD)。由于预聚物对单体液滴的稳定作用, 与不含预聚物体系的粒子粒径相比, 含有 1% 预聚物 (单体质量分数) 的细乳液体系的粒子粒径更小。

实验发现, 以 PS ($m_n=206\,000$) 和 HD 共同作为助稳定剂, 细乳液体系的粘度大约是 PS ($m_n=39\,000$) + HD 体系粘度的 3.3 倍, PS ($m_n=206\,000$) + HD 体系的粒子粒径比 PS ($m_n=39\,000$) + HD 体系的大。他们认为预聚物使单体相的粘度有所提高, 单体相粘度随着预聚物的分子质量增大而增大。粘度的增大会导致均化效果的降低, 以致油相很难被均化在水相中, 从而会产生一定数量的大粒径液滴。不同种类的预聚物对细乳液体系的粒子粒径有着不同的影响。Brooks^[13]等就聚酯的种类对细乳液聚合的影响进行了研究, 发现不同种类的聚酯的粘度不一样, 粒子粒径随着聚酯的粘度的增大而增大。Amalvy^[10]等研究了以预聚物 PVAc 作为助稳定剂的醋酸乙烯细乳液聚合。实验发现, 最终粒子的粒径分布系数 d 的关系: $d_{HD+PVAc} > d_{HD} > d_{PVAc}$ 。Xie^[14]等以聚异丁烯作为助稳定剂用于苯乙烯的细乳液聚合, 发现聚异丁烯浓度对细乳液体系的平均粒子粒径影响较小。Philips^[15]等在研究苯乙烯细乳液聚合过程中发现, 与仅由 CA 作为助稳定剂的细乳液体系相比, PS+CA 体系的平均粒子粒径减小, 但粒径分布有所变宽。

预聚物的含量也是影响细乳液体系的粒子粒径的主要因素之一。Yu 等^[16]以羧化的聚氨甲酸酯单独作为助稳定剂来研究苯乙烯的细乳液聚合, 发现预聚物含量为 8% 时, 粒子粒径比其他两种含量 (2%、4%) 的要小。Jia 等^[17]将液态聚丁二烯作为唯一的助稳定剂, 用于苯乙烯的细乳液聚合, 发现细乳液体系的粒子粒径随着液态聚丁二烯浓度的增加而减小。

2.2 对粒子数目的影响

Blythe 等^[12]以 HD+PS 作为助稳定剂, 发现不同数均相对分子质量的预聚物对成核液滴的数目有很大影响: HD+PS ($m_n=39\,000$) 体系的粒子数目比 HD+PS ($m_n=206\,000$) 体系的粒子数目多。而预聚物的末端基团对成核液滴的数目无明显影响。

Amalvy^[10]等发现不同体系的粒子数目 N 有如下关系: $N_{HD+PVAc} < N_{HD} < N_{PVAc}$ 。Sajjadi^[18]等研究苯乙烯种子细乳液聚合时, 以 PS 作为助稳定剂, 发现反应结束时粒子数目和起始时的单体液滴数目相等。这也是细乳液聚合的特征之一。Philips^[15]也认为预聚物对粒子数目有稳定作用。目前, 普遍认同的一个观点是预聚物在反应过程中对单体液滴

有稳定作用, 从而保证粒子数目在反应前后几乎没有变化。

Landfester 等^[19]发现不加预聚物仅由 CA 稳定的细乳液, 只有较少单体液滴转化为乳胶粒 (CA 稳定的苯乙烯细乳液聚合中大约只有 20%), 成核期较短 (转化率 40% ~ 60%)。他们还研究了 CA 和 CA + PSt 稳定的细乳液聚合受引发剂浓度的影响。实验发现, 无预聚物的细乳液体系中, 乳胶粒数目随引发剂浓度增加而增加; 而由 CA + PSt 稳定的细乳液体系, 最终粒子数目不受引发剂浓度的影响。

2.3 对细乳液体系稳定性的影响

不同种类的预聚物作为助稳定剂时, 对细乳液体系稳定性的影响不同。Amalvy^[10]等以 PVAc 和 PS 作为助稳定剂用于 VAc 细乳液聚合, 发现细乳液体系都不稳定, 有分层现象, 但 PS 体系的下层更浑浊。Brooks 等^[13]发现以聚酯单独作为助稳定剂, 其稳定效果和以十六烷作为助稳定剂的稳定效果一样好。Sajjadi 等^[18]发现以 PS ($m_n = 100\ 000$) + HD 作为助稳定剂, 细乳液体系的稳定性比不含预聚物体系 (含 HD) 的好。Ramirez 等^[20]聚乙烯醇作为助稳定剂, 细乳液体系的稳定性较好。

一些预聚物不能充当助稳定剂, 或者没有传统助稳定剂的稳定效果好。Schork 等^[21]以聚乙酸乙烯酯单独作为助稳定剂, 用于乙酸乙烯酯的细乳液聚合, 发现体系不能长时间稳定。Cunningham 等^[22]认为用预聚物 PS 作为助稳定剂用于苯乙烯的细乳液聚合, 虽然不能像传统的助稳定剂那样高效, 但至少在聚合过程中能保持单体液滴的稳定性。

2.4 对聚合速率的影响

Blythe^[12]等发现 PS ($m_n = 39\ 000$) + HD 体系的聚合速率比 PS ($m_n = 206\ 000$) + HD 体系的聚合速率大; 而 PS ($m_n = 122\ 500$) + HD 体系的聚合速率和不含预聚物的体系聚合速率接近。实验表明, 预聚物的分子量对聚合速率有一定的影响。预聚物的用量对聚合速率的影响也受到很多学者的关注。Yu^[16]等用羧化的聚氨甲酸酯作为唯一的助稳定剂, 研究苯乙烯的细乳液聚合, 发现聚氨甲酸酯的用量从 2% 增加到 4% 时, 聚合速率明显下降; 其用量为 8% 时, 反应开始时聚合速率较低, 但反应一段时间后, 聚合速率比用量 2% 和 4% 的要快。

Brooks^[13]等研究了聚酯的种类对细乳液聚合的影响, 发现聚合速率随着聚酯粘度的增大而提高。他们认为预聚物粘度的增大, 使自由基进入单体液滴变得容易, 同时延长了自由基成长的时间, 从而提高了聚合速率。但在研究细乳液动力学过程中还发现, 不是所有的预聚物都能够提高聚合速率。Amalvy 等^[10]在研究醋酸乙烯细乳液聚合 (含 HD) 时, 发现向体系中加入 PVAc 并没有提高聚合速率。这可能是由于不同种类预聚物的助稳定效果不同, 对细乳液动力学也就有不同的影响。

在研究细乳液聚合动力学过程中, 预聚物对聚合速率的影响还受到引发剂的种类等其他因素的制约。Philips 等^[15]以油性引发剂 AMBN 引发聚合, 发现 PS + CA 体系和 CA 体系 (不含预聚物 PS) 的聚合速率, 在反应初始阶段相差不多; 而以水性引发剂 KPS 引发聚合, PS + CA 体系的聚合速率, 在反应起始阶段就有很大的提高。Stodol^[23]等以 CA 和预聚物 PS 共同作为助稳定剂, 研究均化过程中的剪切力对苯乙烯的细乳液聚合动力学的影响。在低剪切状况下, 预聚物的加入对聚合速率并没有产生明显的影响; 而在高剪切状况下, 预聚物的加入明显提高了聚合速率。

3 结 语

以预聚物作为助稳定剂的细乳液聚合引起人们的广泛关注, 尤其在预聚物对聚合速率、粒子数目、粒子粒径以及乳液稳定性的影响等方面取得很大进展。然而仍存在许多问题需要深入研究, 如有关预聚物的结构对细乳液聚合的影响的报道很少; 预聚物在细乳液聚合中的作用机理尚无统一观点。以预聚物作为助稳定剂的细乳液聚合, 在保证细乳液聚合优点的同时, 还避免了传统助稳定剂对最终产品的不利影响, 有非常广阔的发展空间, 将成为细乳液聚合研究的热点。

参考文献:

- [1] Ugelstad J, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets [J]. Polymer, 1973, 11: 503-513.
- [2] 余樟清, 李洁爱, 倪沛红, 等. 细乳液聚合研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18 (5): 36-40.
- [3] Blythe P J, Morrison B R, Mathauer K A, et al. Enhanced droplet nucleation in styrene miniemulsion polymerization. I. effect of polymer type in sodium lauryl sulfate/cetyl alcohol

- mini-emulsions [J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 6 944–6 951.
- [4] Blythe P J, Klein A, Sudol E D, et al. Enhanced droplet nucleation in styrene miniemulsion polymerization. 2 polymerization kinetics of homogenized emulsions containing predissolved polystyrene [J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 6 952–6 957.
- [5] Noma K, Sudol E D, Victoria L, et al. Comparison of conventional and miniemulsion copolymerizations of acrylic monomers using poly (vinyl alcohol) as the sole stabilizer [J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 2 427–2 433.
- [6] Antonietti M, Landfester K. Polyreactions in miniemulsions [J]. *Polymer*, 2002, 27: 689–757.
- [7] Park S J, Kim K S. Influence of hydrophobe on the release behavior of vinyl acetate miniemulsion polymerization [J]. *Colloids and Surfaces*, 2005, 46: 52–56.
- [8] Thames S F, Mendon S K, Smith O W, et al. Miniemulsion polymerization of vegetable oil macromonomers [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 57: 195–201.
- [9] 余樟清, 倪沛红, 李洁爱, 等. 细乳液聚合法制备聚丙烯酸/聚硅氧烷复合乳液 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19 (6): 92–95.
- [10] Imanol A, Amalvy J I, Barandiaran M J. Influence of the polymeric hydrophobe on the kinetics of vinyl acetate miniemulsion polymerization [J]. *Colloids and Surfaces*, 2000, 166: 59–66.
- [11] Katharina L, Schork F J, Victor A. Particle size distribution in miniemulsion polymerization [J]. *C R Chimie*, 2003, 6: 1 337–1 342.
- [12] Blythe P J, Morrison B R, Mathauer K A, et al. Polymerization of miniemulsions containing predissolved polystyrene and using hexadecane as costabilizer [J]. *Langmuir*, 2000, 16: 898–904.
- [13] Karatas E, Saha B, Brooks W, et al. Hybrid polymer particles by miniemulsion polymerisation [J]. *Colloids and Surfaces*, 2007, 202: 1–29.
- [14] Xie F, Brooks B W. Polymerisation of styrene emulsified by phase inversion in the presence of polyisobutene [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2004, 245: 105–113.
- [15] Blythe P J, Klein A, Phillips J A, et al. Miniemulsion polymerization of styrene using the oil-soluble initiator AMBN [J]. *Polymer Chemistry*, 1999, 37: 4 449–4 457.
- [16] Yu Z Q, Lee D Y, Cheong I W, et al. Styrene miniemulsion polymerization stabilized by carboxylated polyurethane. II. kinetics [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87: 1 941–1 947.
- [17] Jia G, Cai N, Xu Y S, et al. Miniemulsion polymerization of styrene with liquid polybutadiene as the sole co-stabilizer [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 294: 1–20.
- [18] Sajjadi S, Jahanzad F. Comparative study of monomer droplet nucleation in the seeded batch and semibatch miniemulsion polymerisation of styrene [J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39: 785–794.
- [19] Landfester K, Bechthold N F, Rster S, et al. Evidence for the preservation of the particle identity in miniemulsion polymerization [J]. *Macromolecules*, 1999, 20: 81–84.
- [20] Ramirez J C, Jorge H O, Gonzalez V A. Kinetics of styrene minisuspension polymerization using a mixture PVA–SDS as stabilizer [J]. *Polymer*, 2006, 47: 3 336–3 343.
- [21] Schork F J, Poehlein G W, Wang S, et al. Miniemulsion polymerization [J]. *Colloids and Surfaces*, 1999, 153: 39–45.
- [22] Cunningham M F, Marcus L, Keoshkerian B. Achieving high conversion in nitroxide-mediated living styrene miniemulsion polymerization [J]. *Macromolecules*, 2004, 206: 263–274.
- [23] Blythe P J, Klein A, Sudol E D, et al. Enhanced droplet nucleation in styrene miniemulsion polymerization. 3 effect of shear in miniemulsions that use cetyl alcohol as the cosurfactant [J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 4 225–4 231.