

文章编号:2095-0411(2016)01-0006-06

复合乳化剂在制备纳米乳胶粒子中的作用

张震乾,何剑虹,谢 波

(常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:以烯丙氧基壬基酚聚氧乙烯醚硫酸铵(ANS)和十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂,甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体,进行饥饿滴加半连续乳液聚合,制备了 PMMA 纳米乳胶粒子。考察了 ANS 和 SDS 用量对聚合瞬时转化率、总转化率、乳胶粒子粒径和粒子数目的影响,并用 Zeta 电位值讨论了纳米乳液的稳定性。结果表明:MMA 单体瞬时转化率在 79%以上,聚合过程符合饥饿条件下半连续乳液聚合的特征。在 0.8% ANS 和 0.9% SDS 乳化剂作用下,最终纳米乳胶粒子的体均粒径为 41.1nm,粒子数目达到 $11.2 \times 10^{18}/L$,乳液稳定性良好,固含量达到了 32.0%。从以上结果分析,反应性乳化剂 ANS 可以改善单体饥饿滴加半连续聚合过程的稳定性。

关键词:半连续乳液聚合;反应性乳化剂;纳米乳胶粒子;甲基丙烯酸甲酯

中图分类号:TQ 316.334

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.01.002

Function of Complex Emulsion in Preparation of Nano Latex Particles

ZHANG Zhenqian, HE Jianhong, XIE Bo

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

Abstract: Nano latex particles were synthesized by methyl methacrylate (MMA) monomer-starved semibatch emulsion polymerization, using ammonium allyloxydimethylphenol ethoxylates sulfate (ANS) and sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactant. Effects of ANS and SDS dosages on MMA instantaneous conversions, total conversion and latex particle size and number were discussed. The nano latex stability was measured based on the Zeta potential value. The results show the MMA instantaneous conversion was above 79%, it was one of characterization of starved feed semibatch emulsion. When the amount of ANS and SDS was 0.8% and 0.9%, respectively, the volume average particle size of final nano latex particle was 41.1nm; the particle number in a unit volume was $11.2 \times 10^{18}/L$. The final latex was in the good stability; and the solid content was 32.0%. Based on the results obtained above, the ANS as reactive emulsifier can improve the latex stability in the monomer-starved semibatch emulsion polymerization.

Key words: semibatch emulsion polymerization; reactive emulsifier; nano latex particle; methyl methacrylate

纳米乳胶粒子粒径通常在 10~50nm,同时具有较窄粒径分布的特点^[1-3]。乳液聚合法是制备聚合物纳米乳胶粒子最重要的方法之一,其制备方法通常包括乳液聚合法、自组装法、分散共聚法以及相反转技术等。一般得到的乳胶粒子尺寸大多在 60~

200nm。为了获得粒子尺寸小于 50nm 的纳米乳胶粒子,人们尝试使用微乳液聚合,但在具体应用中遇到了很多问题:如大量乳化剂使纳米乳胶粒子的毒性增强,固含量相对较低则提高了乳液的运输成本,同时也使其无法快速干燥^[4-22]。为了解决上述问题,有研

收稿日期:2015-03-30。

基金项目:江苏省创新基金项目(BY2014037-06)。

作者简介:张震乾(1973—),男,江苏江阴人,博士,副教授,主要从事乳液聚合和聚合反应工程研究。

究采用单体饥饿滴加半连续乳液聚合,可以制备纳米尺度的乳胶粒子,同时乳液固含量也提高了 20%^[7-9];也可以采用反应性乳化剂,以减少一般乳化剂的用量^[10]。本文通过烯丙氧基壬基酚聚氧乙烯醚硫酸铵(反应性乳化剂,ANS)和少量的十二烷基硫酸钠(SDS)作为乳化剂,进行甲基丙烯酸甲酯饥饿滴加半连续乳液聚合,制备了乳胶粒子粒径小于 50nm,固含量为 32%的乳液。讨论了 ANS 和 SDS 对聚合的影响;并采用 Zeta 电位值研究了聚合过程的稳定性。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、过硫酸钾(KPS),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,上海试剂四赫维化工有限公司;烯丙氧基壬基酚聚氧乙烯醚硫酸铵(ANS),化学纯,广州双键化学品公司。

1.2 实验过程

将定量 SDS 和 ANS 加入 200g 去离子水中配制成水相,并转移到预先通入氮气的 500mL 四口夹套反应釜中,按照 80r/min 的速度搅拌,升温至 80℃。采用微量进样器进行单体恒速滴加,MMA 滴加总量 100g,滴加速度 20g/h。单体开始滴加时加入 0.08% (相对于水相中去离子水质量分数,下同)引发剂 KPS 引发聚合,滴加完成后再聚合 1h 以减少残余单体。自然冷却出样。

1.3 表征与性能测试

1.3.1 转化率测定

单体瞬时转化率定义为一定时间内滴加的单体转化为聚合物质量和此时间内滴加单体的质量百分比,由式(1)表示;单体总转化率定义为一定时间内滴加的单体转化为聚合物质量和单体恒速滴加总量百分比,由式(2)表示:

$$C_1 = \frac{(S_c - S_{c0}) (R_a t + M_a) \times 100\%}{R_a t} \quad (1)$$

$$C_T = \frac{(S_c - S_{c0}) (R_a t + M_a) \times 100\%}{M} \quad (2)$$

式中: C_1 和 C_T 分别为某时刻单体的瞬时转化率和总转化率; S_c 为某时刻乳液的固含量,%; S_{c0} 为加入体系的不挥发组分固含量,%; R_a 为单体恒速滴加速度,g/h; M_a 为单体未滴加前水相质量,g; t 为取样时

间,h; M 为单体恒速滴加总量,g。

1.3.2 纳米乳液凝胶量表征

聚合过程结束后,将定量的乳液过滤收集产物中的凝聚物,去离子水洗涤后,真空烘箱烘至恒重,恒重后的产物占定量乳液的质量百分比称为凝胶百分比。

1.3.3 乳胶粒子粒径和形态测定

采用日本 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)测定,数均粒径 d_n 、体均粒径 d_v 和重均粒径 d_w 通过统计大于 500 个乳胶粒子数据计算。乳胶粒子数目 N_p 的计算通过公式

$$N_p = 6 (W \times C_T \%) / (\pi \rho_p d_v^3) \quad (3)$$

式中: W 为单位体积水相中单体质量,g/L; ρ_p 为 PMMA 在 25℃时的密度,g/L。

2 结果讨论

2.1 ANS 用量对聚合的影响

实验 No.1~4 使用质量分数为 0.9%的 SDS 乳化剂(>临界胶束质量分数,CMC 0.24%,25℃),4 个不同的 ANS 质量分数为 0、0.4%、0.6%和 0.8%,MMA 滴加速度为 20g/h 进行半连续乳液聚合。单体总滴加时间定义为 1.0,即相对时间为 1.0。反应性乳化剂 ANS 对聚合的影响主要从对聚合瞬时转化率和总转化率、乳胶粒子粒径和粒子数目方面讨论,分别如图 1 和图 2 所示。表 1 为单体滴加结束后,继续聚合 1h 得到最终乳液的表征结果。

图 1 为不同 ANS 用量条件下瞬时转化率-相对时间和总转化率-相对时间的相互关系。从图中可以看出,初期瞬时转化率一般为 90%左右,ANS 用量提高,瞬时转化率也有所提高。在聚合相对时间后期,如 1.0 相对时间点上,随着聚合体系中 ANS 的用量从 0 增加到 0.8%,聚合反应过程中的瞬时转化率从 79%提高到 89%,总转化率也有所提高。

一般乳液聚合初始阶段体系存在单体液滴(10~20μm)、胶束(5~10nm,体系乳化剂质量浓度高于 CMC)和成核粒子^[9]。聚合过程中,单体逐渐向胶束和成核粒子迁移。随着成核粒子逐渐增多,胶束和单体液滴消失,单体完全被溶胀在成核粒子中。单体的性质决定了溶胀比例,以 MMA 为例,MMA 在 PMMA 中体积溶胀比为 0.73 (此时 MMA 的转化率为 32%)^[9]。以上实验采用 20g/h 滴加速度,MMA 瞬时转化率在 79%以上,单体完全被 PMMA 成核粒子溶胀。说明单体滴加过程中体系不存在单

体液滴,滴加的单体大部分瞬间转化为聚合物,残余单体被聚合物溶胀,即饥饿滴加。由于饥饿滴加产生的成核粒子溶胀单体量少,因此粒子粒径较传统乳液聚合明显减小;且由于不存在单体液滴,因此同样用量乳化剂可以充分稳定更多的乳胶粒子。由此看出,单体饥饿半连续乳液聚合行为明显有别于传统乳液聚合。

图 2 为不同 ANS 用量条件下粒径-固含量和粒子数-固含量的相互关系。从图中可看出,不同的

ANS 用量对于纳米乳液聚合产生了较为明显的影响。随着聚合体系中 ANS 用量从 0 增加到 0.8%,最大成核粒子数从 $8.7 \times 10^{18}/L$ 增加到 $12.1 \times 10^{18}/L$;在单体滴加结束时,聚合产物的粒径也随之从 52.2nm 减小到 38.7nm,粒子数从 $4.4 \times 10^{18}/L$ 增加到 $11.4 \times 10^{18}/L$ 。ANS 的加入一方面增加了成核粒子数目,另一方面明显改善了聚合后期粒子的凝并行为。

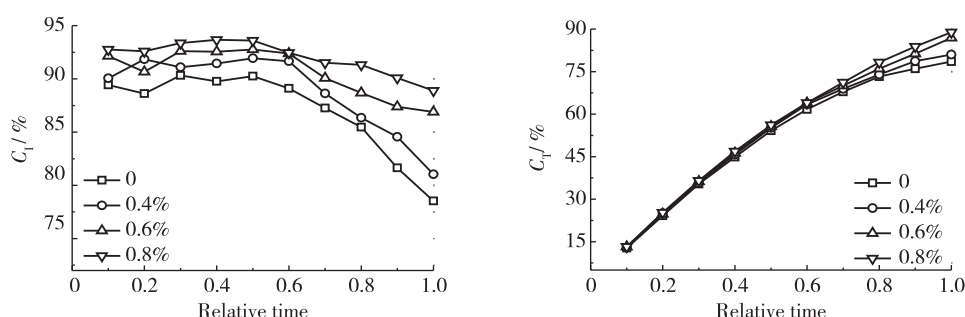


图 1 ANS 用量对 MMA 转化率的影响

Fig.1 MMA conversion versus time for different amount of ANS

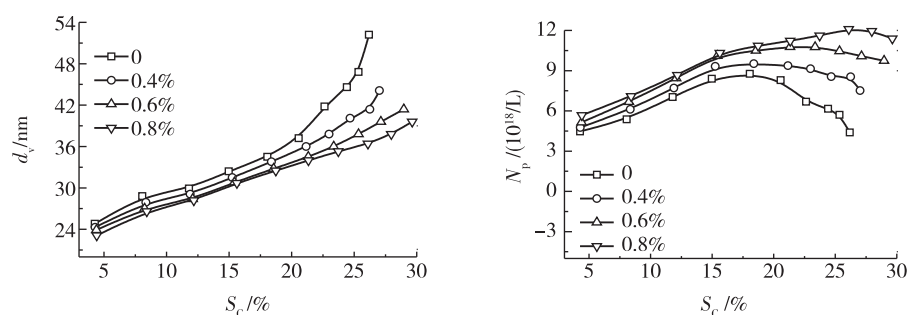


图 2 ANS 用量对粒径和粒子数的影响

Fig.2 Variations in vs. solid content for different amount ANS

表 1 不用 ANS 用量半连续乳液聚合制备的最终乳胶粒子数据

Table 1 Data of final latex prepared by semibatch emulsion polymerization with different amount of ANS

| Exp No. | ANS/% | SDS/% | C_T /% | S_C /% | Coag/% | Latex particle size | | | d_w/d_n | $N_p/(\times 10^{18}/L)$ |
|---------|-------|-------|----------|----------|--------|---------------------|----------|----------|-----------|--------------------------|
| | | | | | | d_n/nm | d_v/nm | d_w/nm | | |
| 1 | 0.0 | 0.9 | 97.1 | 29.9 | 2.8 | 54.8 | 56.2 | 63.0 | 1.15 | 4.4 |
| 2 | 0.4 | 0.9 | 98.5 | 30.6 | 1.6 | 45.7 | 47.0 | 50.7 | 1.11 | 7.5 |
| 3 | 0.6 | 0.9 | 98.4 | 31.5 | 1.0 | 41.9 | 43.5 | 44.8 | 1.07 | 9.5 |
| 4 | 0.8 | 0.9 | 98.6 | 32.0 | 0.5 | 39.8 | 41.1 | 41.8 | 1.05 | 11.2 |

表 1 是最终乳液的一些数据。从表中可知,加入 ANS 使聚合产生的凝胶从 2.8% 下降到 0.8%; d_v 也从 56.2nm 下降到 41.1nm;粒径分布(PDI, d_w/d_n)明显出现收窄趋势。

SDS 是典型的阴离子乳化剂,乳液聚合中形成双电子层稳定和保护的乳胶粒子。ANS 从结构上分

析是乙烯基阴离子乳化剂,可以在乳胶粒子表面提供电子层的作用以及和 MMA 单体聚合,其结构式如图 3 所示。

作为一种反应性的乳化剂,引入的 ANS 附着于乳胶粒子的表面,改善了聚合体系中粒子的稳定性,提高了 SDS 在聚合体系中的乳化效果,同时其

所含有的反应性基团能够有效避免传统乳化剂在乳胶粒表面吸附、解吸过程所引起的粒子间的聚并,从而使得乳胶粒子相互聚并现象得以缓和,聚合反应过程中成核粒子的稳定性因此得以提高。

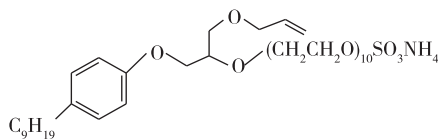


图 3 ANS 化学结构式

Fig.3 ANS chemical structure

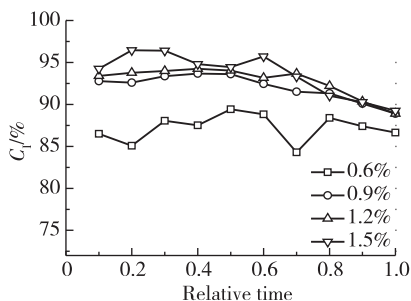


图 4 SDS 用量对 MMA 转化率的影响

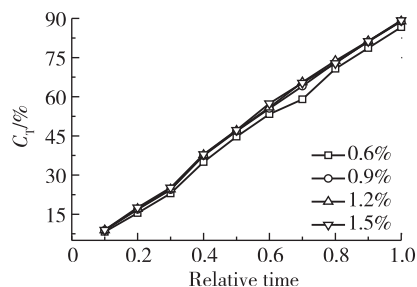


Fig.4 MMA conversion versus time for different amount of SDS

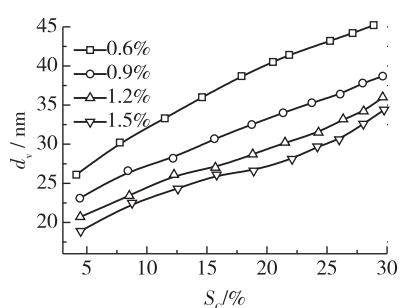


图 5 SDS 用量对粒径和粒子数的影响

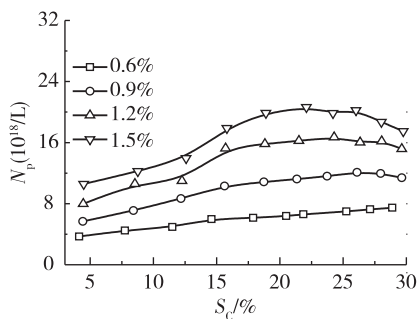


Fig.5 Variations in η_{sp}/c vs. solid content for different amount of SDS

表 2 不同 SDS 用量半连续乳液聚合制备的最终乳胶粒子数据

Table 2 Data of final latex prepared by semibatch emulsion polymerization with different amount of SDS

| Exp No. | ANS/% | SDS/% | C _T (%) | S _C / % | Coag/% | Latex particle size | | | d_w/d_n | $N_p/(\times 10^{18}/L)$ |
|---------|-------|-------|--------------------|--------------------|--------|---------------------|----------|----------|-----------|--------------------------|
| | | | | | | d_n/nm | d_v/nm | d_w/nm | | |
| 5 | 0.8 | 0.6 | 97.5 | 32.0 | 0.6 | 45.9 | 47.1 | 47.7 | 1.04 | 7.6 |
| 6 | 0.8 | 1.2 | 98.6 | 32.2 | 0.5 | 35.9 | 37.2 | 39.1 | 1.09 | 15.2 |
| 7 | 0.8 | 1.5 | 98.7 | 32.3 | 0.3 | 34.5 | 36.0 | 39.3 | 1.14 | 16.7 |

图 4 是乳化剂用量对瞬时转化率和总转化率的影响。由图可知,随着聚合反应体系中乳化剂用量从 0.6% 增加到 1.5%, 相对时间 0.1 时点上,单体瞬时转化率从 87% 增加到 94%。总转化率也略有提高。图 5 表示的是乳化剂用量条件对粒径和粒子数目的影响。由图可知,在乳液固含量为 29% 左右

2.2 SDS 用量对聚合的影响

由于固含量 $>20\%$ 的纳米乳液容易产生粒子间凝并,由此增加 SDS 质量分数成为考虑的必要因素。实验 No. 4~7 使用 0.8% ANS 质量分数, MMA 滴加速度为 20g/h , 采用 0.6% 、 0.9% 、 1.2% 和 1.5% 4 个 SDS 质量分数进行半连续乳液聚合。考察聚合瞬时转化率和总转化率、过程乳胶粒子粒径和粒子数目的影响分别如图 4 和图 5 所示。最终乳液的表征数据见表 2 (SDS 0.9% 数据见表 1, 实验 No. 4)。

时,随着聚合体系中乳化剂用量从 0.6% 增加到 1.2%, 聚合产物粒径由 45.2nm 下降到 34.4nm; 聚合产物的粒子数从 $7.6 \times 10^{18}/\text{L}$ 增加到 $17.5 \times 10^{18}/\text{L}$ 。在 1.5% SDS 用量时, N_p 从 $20.7 \times 10^{18}/\text{L}$ (此时乳液固含量为 18.9%) 下降到聚合结束的 $16.7 \times 10^{18}/\text{L}$ 。从表 2 可知,加入 SDS 用量从

0.6%增加 1.5%,最终乳胶粒子 d_v 从 47.1nm 下降到 36.0nm; d_w/d_n 却从 1.04 上升到 1.14,粒子呈现宽分布。

随着聚合反应体系中乳化剂用量增加,聚合体系中形成了更多的胶束,有利于产生更多的成核粒子,从而使得聚合过程中瞬时转化率得以提高,粒径变小同时 N_p 增多;但另一方面乳胶粒子容易产生聚并现象,使得聚合后期的 N_p 下降,聚并粒子数增加。

2.3 乳化剂对聚合过程稳定性的影响

乳胶粒子间的稳定一般由静电排斥势能、范德华引力势能和空间障碍势能等决定,总势能越大,粒子越不容易凝并。Zeta 电位(ζ 电位)可以衡量胶体粒子分散的稳定性。 ζ 电位绝对值在 30mV 以上认为具有稳定性,尤其是 40mV 以上具有较好的稳定性。选择实验 No.1、4 和 7 聚合过程测定乳液 ζ 电位,结果如图 6 所示。

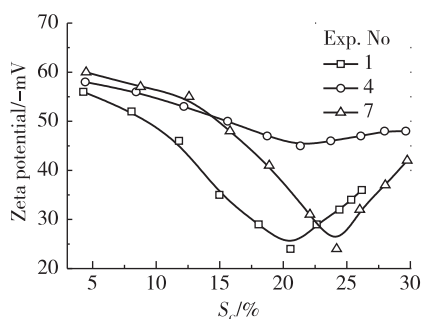


图 6 实验 No.1、4 和 7 过程中 ζ 电位变化

Fig.6 Evolution of ζ -potential value in the Exp No.1, 4 and 7

由图 6 可见,实验 No.1 使用了 0.9%SDS,乳液固含量为 4.3%时, ζ 电位绝对值为 56mV;No.4 加入了 0.9%SDS 和 0.8%ANS,固含量为 4.4%时, ζ 电位绝对值提高到 58mV;No.7 加入了 1.5%SDS 和 0.8%ANS,固含量为 4.5%时, ζ 电位绝对值继续提高到 60mV。单体恒速滴加过程中, ζ 电位绝对值都有所下降。实验 No.1 固含量为 20.6%时, ζ 电位绝对值出现最低值 24mV,而后有所上升,滴加结束时 ζ 电位绝对值为 36mV。实验 No.4 在乳液固含量为 21.3%时, ζ 电位绝对值出现最低值 45mV;而后略有上升,滴加结束时 ζ 电位绝对值为 48mV。实验 No.7 在乳液固含量为 24.2%时, ζ 电位绝对值最低点 24mV;而后上升至 42mV。对比图 2 和图 4 可以发现, ζ 电位绝对值最低点 N_p 出现最大值;而后粒子发生凝并,电位绝对值又有所上

升。实验 No.4 在乳液固含量为 21.3%后,基本比较平稳,粒子间聚并不明显,说明在此条件下,纳米乳胶粒子稳定性良好。

图 7 为实验 No.4 和 No.7 制备的纳米乳胶粒子的 TEM 图片。

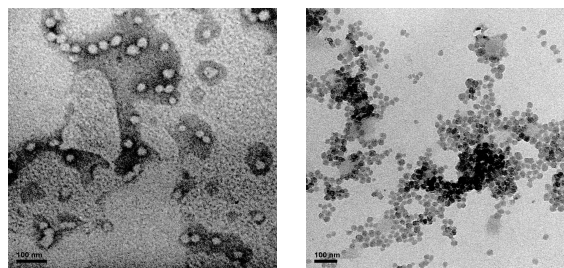


图 7 实验 No.4(左)和 No.7(右)制备的纳米乳胶粒子透射电镜照片

Fig.7 TEM photographs of nano latex particles prepared by Exp. No.4 (left); No.7 (right)

由图 7 可知,由实验 No.4 制备的乳胶粒子分散性较好,体均粒径为 41.1nm,粒径大小均一;实验 No.7 制备的乳胶粒子体均粒子为 36.0nm,乳胶粒子形态完整。

3 结 论

通过以 ANS 和 SDS 为乳化剂,对 MMA 单体饥饿滴加半连续乳液聚合得出以下结论:

1) 采用 20g/h MMA 单体恒速滴加,可以实现饥饿滴加;

2) ANS 用量对于纳米乳液聚合影响较为明显。ANS 加入一方面增加了成核粒子数目,另一方面明显改善了聚合后期粒子的凝并。加入 ANS 后,乳液凝胶含量从 2.8%下降到 0.5% (ANS 用量的 0.8%);最终乳胶粒子体均粒径也从 56.2nm 下降到了 41.1nm;粒径分布出现收窄趋势;

3) 半连续乳液聚合体系中,随着 SDS 用量由 0.6%增加到 1.5%,产生的成核粒子数明显增多;但在固含量为 20%以后,聚合后期的粒子数目下降,聚并粒子增多;

4) ANS 可以改善聚合体系中粒子的稳定性,提高 SDS 在聚合体系中的乳化效果。通过以上方法可以制备固含量为 32.0%且稳定性能良好的乳液,乳胶粒子体均粒径为 41.1nm。

参考文献:

[1]柯昌美,汪厚植.微乳液法合成透明的纳米级苯-丙微乳

- 液[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 113-116.
- [2] NUNES J S, ASUA J M. Synthesis of high solids content low surfactant/polymer ratio nanolatexes [J]. Langmuir, 2013, 29: 3895-3902.
- [3] MENEGHETTI P, QUTUBUDDIN S. Synthesis of poly (methyl methacrylate) nanocomposites via emulsion polymerization using a zwitterionic surfactant [J]. Langmuir, 2004, 20: 3424-3430.
- [4] ACHINTA B, AJAY M, KEKA O. Water solubilization capacity and conductance behaviors of anionic and cationic microemulsion systems [J]. J Chem Eng Data, 2011, 56 (12): 4422-4429.
- [5] 廖水蛟, 艾照全. 高固含量共聚物乳液聚合过程研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(4): 50-53.
- [6] SAJJADI S. Nanoparticle formation by monomer-starved semibatch emulsion polymerization [J]. Langmuir, 2007, 23: 1018-1024.
- [7] TOSTADO C P, XU J H, DU A W. Experimental study on dynamic interfacial tension with mixture of sds-peg as surfactant in a coflowing microfluidic device [J]. Langmuir, 2012, 28: 3120-3128.
- [8] CHEN Y, JAHANZAD F, SAJJADI S. Semicontinuous monomer-starved emulsion polymerization as a means to produce nanolatexes: analysis of nucleation stage [J]. Langmuir, 2013, 29: 5650-5658.
- [9] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 20-25.
- [10] 郭林晖. 反应性乳化剂在乳液聚合中的应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2003: 10-34.
- [11] PLESSIS C, SCHOONBROOD H S, CHARMOT D, et al. Modeling of seeded semibatch emulsion polymerization of *n*-BA [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 3883-3894.
- [12] MEADOWS E S, CROWLEY T J, IMMANUEL C D, et al. Nonisothermal modeling and sensitivity studies for batch and semibatch emulsion polymerization of styrene [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 555-567.
- [13] IMMANUEL C D, DOYLE F J. A sensitivity approach to reachability analysis for particle size distribution in semibatch emulsion polymerization [J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43: 327-339.
- [14] PLESSIS C, ARZAMENDI G, LEIZA J R, et al. Kinetics and polymer microstructure of the seeded semibatch emulsion copolymerization of *n*-butyl acrylate and styrene [J]. Macromolecules, 2001, 34: 5147-5157.
- [15] VAN-BERKEL K Y, RUSSELL G T, GILBERT R G. Entry in Emulsion Polymerization: Effects of Initiator and Particle Surface Charge [J]. Macromolecules, 2003, 36: 3921-3931.
- [16] TOXVAERD S. Droplet formation in a ternary-fluid mixture: spontaneous emulsion and micelle formation [J]. J Phys Chem A, 2004, 108: 8641-8645.
- [17] SHEN J Y, PULLELA S, MARQUEZ M, et al. Ternary phase diagram for the belousov-zhabotinsky reaction-induced mechanical oscillation of intelligent pnipam colloids [J]. J Phys Chem A, 2007, 111: 12081-12085.
- [18] GAO Y, SONG G L, ADRONOVA, et al. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with poly (methyl methacrylate) by emulsion polymerization [J]. J Phys Chem C, 2010, 114: 16242-16249.
- [19] 冯晋荃, 张独伊, 赵鑫, 等. 聚乳酸/纳米银负载二氧化硅复合材料的制备及性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2015, 27(1): 37-40.
- [20] ALB A M, REED W F. Online monitoring of molecular weight and other characteristics during semibatch emulsion polymerization under monomer starved and flooded conditions [J]. Macromolecules, 2009, 42: 8093-8101.
- [21] LI D, HE Y J, WANG S. On the rotation of the janus cuo/cus colloids formed at a pickering emulsion interface [J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 12927-12929.
- [22] ZOBRIST B, MARCOLLI C, PETER T, et al. Heterogeneous ice nucleation in aqueous solutions: the role of water activity [J]. J Phys Chem A, 2008, 112: 3965-3975.

(责任编辑:李艳)