

知识介绍

助乳化剂及其对细乳液聚合的影响

傅和青 张心亚 黄 洪 陈焕钦

(华南理工大学化工研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 细乳液聚合由于在体系中引进了助乳化剂, 是一种新型的乳液聚合, 助乳化剂是细乳液聚合中的重要组成部分。介绍了细乳液聚合的特点、助乳化剂在细乳液聚合中的作用; 较详细地分析了助乳化剂对细乳液聚合的影响; 指出了目前助乳化剂存在的缺陷, 强调开发多种类、多功能助乳化剂的重要性。

关键词: 细乳液聚合; 助乳化剂; 影响因素

中图分类号: TQ423.92

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)04-0062-03

Cosurfactants and their influences on miniemulsion polymerization

FU He-qing, ZHANG Xin-ya, HUANG Hong, CHEN Huan-qin

(Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Because of introduced cosurfactants, which are important parts in the systems, miniemulsion polymerization is a new kind of emulsion polymerization. Characteristics of the miniemulsion polymerization and functions of cosurfactants in the miniemulsion polymerization were described, the influences of cosurfactants on the miniemulsion polymerization were analyzed, and the defects of current cosurfactants were pointed out. The significance must be emphasized of developing various kinds of cosurfactants and functional cosurfactants.

Key words: miniemulsion polymerization; cosurfactant; influencing factors

在通常的乳液聚合中, 引发反应发生在溶胀胶束或水相中, 而单体液滴被排除在外, 因为单体液滴的表面积远远小于单体溶胀胶束的表面积; 然而, 在某些条件下, 单体液滴有可能成为引发反应发生的主要场所, 这种特殊的乳液聚合称细乳液聚合。细乳液的概念是由 Ugelstad 等^[1]在 1973 年首次提出的, 因其独特的乳化体系、乳化工艺、引发聚合机理、动力学行为、乳胶性能而开始受到人们的重视。所谓细乳液聚合是指一些单体液滴在某些乳化剂和助乳化剂的共同作用下, 形成稳定的亚微米粒子(50 ~ 500 nm), 使单体液滴的表面积大大增加, 从而大部分的乳化剂都被吸附到这些液滴的表面, 致使无足够的游离乳化剂形成胶束或稳定均相成核^[2], 此时, 单体的亚微米液滴成为引发聚合和粒子成核的主要场所^[3]。细乳液的制备通常包括 3 个步骤: 预乳化、乳化和细乳化。

1 细乳液聚合的特点

细乳液聚合兼具常规乳液聚合的大部分优点: 聚合体系在聚合过程中始终处于流动状态; 自由基聚合放出的反应热很容易通过水相传递出去; 聚合

过程和产物均以水为介质; 生产过程安全和环境污染较少等。但细乳液聚合与常规乳液聚合也有不同的地方, 主要具有以下特点: ①体系稳定性高, 有利于工业生产的实施; ②产物胶乳的粒径较大, 而且通过助乳化剂的用量很容易控制; ③聚合速率适中, 生产易于控制; ④在制备具有较好微相分离的复合胶乳和互穿聚合物网络胶乳方面也有较大的潜力。细乳液聚合与传统乳液聚合的差别是在体系中引进了助乳化剂, 并采用了微乳化工艺, 这样使原来较大的单体液滴被分散成更小的单体亚微米液滴。

2 助乳化剂在细乳液聚合中的作用

在细乳液中常常需要使用助乳化剂, 与常规乳液体系有所不同, 助乳化剂可在液滴表面形成界面障碍, 延缓单体从小液滴向大液滴迁移, 一般要求助乳化剂溶于单体而不溶于水, 若助乳化剂的水溶性越好则延缓效果越差。脂肪醇或烃类助乳化剂一般较好, 通常采用长链烃十六烷(HD)或长链脂肪醇十六醇(CA)作为助乳化剂。助乳化剂的加入使液滴中油水界面张力急剧减小, 加入助乳化剂后的单体液滴比未加助乳化剂的尺寸小得多, 电导值减小且

稳定性增加。

通常细乳液聚合中助乳化剂有以下作用:①在细乳化过程中形成并稳定亚微米级单体液滴,其表面吸附了大多数乳化剂分子;②聚合被引发且单体液滴刚成为聚合场所时,助乳化剂有助于将单体稳定成亚微米单体液滴;③在其后的聚合中,助乳化剂在无引发单体液滴中的存在,降低了聚合物胶粒中单体的平衡浓度;④由于胶粒的成核过程发生在含有助乳化剂的单体液滴中,它在聚合物胶粒中的存在有助于聚合产物在聚合结束后的进一步溶胀^[4];⑤通过改变成核机理消除体系的振荡性。

3 助乳化剂对细乳液聚合的影响

3.1 助乳化剂的种类

不同种类的助乳化剂对细乳液聚合的影响也不一样。Gary S W等^[5]用十二烷基硫酸(DDM)作为助乳化剂,发现采用聚合物稳定的细乳液在动力学上是稳定的,而采用DDM稳定的细乳液在热力学上是稳定的,DDM可作为链转移剂,随着DDM含量的增加,自由基的脱附速率和终止速率加快,从而使聚合速率降低。Chern C S等^[6]用一种水不溶的低分子质量的蓝色染料作助乳化剂进行乳液聚合,得到了稳定的苯乙烯细乳液。Wang等^[7]将一种反应型的疏水胶体醇酸树脂作为助乳化剂加入到细乳液中,发现它不仅能延缓单体从亚微米单体液滴的扩散,而且还能与液滴中的丙烯酸单体共聚。将聚甲基丙烯酸甲酯溶于甲基丙烯酸甲酯中进行细乳液聚合时,尽管它们在延缓单体扩散方面比不上十六醇和十六烷助乳化剂,但该细乳液体系的乳胶粒数目较稳定^[8]。Huang等^[9]研究了苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚体系,发现使用十二烷基硫酸钠/十六烷共聚体系比十二烷基硫酸钠/十六醇共聚体系制得的乳液更稳定;使用十六烷作为助乳化剂在细乳液聚合中能形成和稳定亚微米级单体液滴;通过改变成核机理消除体系的振荡性^[10]。助乳化剂的加入有利于乳化剂的吸附,Rodriguez等^[11]研究发现当十六烷与十二烷基硫酸钠比值增加时,乳液粒子粒径减小,乳液离心和储存稳定性增加。十二烷基硫酸钠与助乳化剂十六烷、十六醇以及十二烷(DE)组成细乳液体系时,其稳定性大小顺序为十二烷基硫酸钠/十六烷 > 十二烷基硫酸钠/十六醇 > 十二烷基硫酸钠/十二烷。

3.2 助乳化剂的分子质量和结构

助乳化剂的分子质量不同,对细乳液聚合的影

响也不一样,主要表现在对细乳液聚合反应速率的影响方面。倪沛红等^[12]研究乙烯基硅橡胶为助乳化剂的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸丁酯细乳液共聚,发现随着乙烯基硅橡胶助乳化剂分子质量的增加,细乳液聚合反应速率减慢,当分子质量为45万~50万时,反应速率最快,而当分子质量达到55万以上时,再增加分子质量,细乳液聚合反应速率变化很小。所以合适的分子质量对控制细乳液聚合的速率有着较为重要的作用。

助乳化剂的结构对细乳液聚合也有影响,结构不同,细乳液的稳定性也不一样。Delgado J等^[13]研究发现,长链助乳化剂能够增加细乳液的稳定性和单体液滴中单体的含量,这主要是因为助乳化剂在聚合初期能够提高早期生成的胶粒的溶胀度,在聚合后期则使胶粒单体的平衡浓度降低。所以在通常的细乳液聚合中,选择长链的助乳化剂效果较好。

3.3 助乳化剂的质量分数

助乳化剂的质量分数既影响细乳液聚合的速率,又影响细乳液的粒径大小和粒径分布。倪沛红等^[10]研究发现由于乙烯基硅橡胶助乳化剂的强亲油性对自由基的进入产生阻隔效应,当其质量分数从0.2%增加到0.8%时,聚合速率逐渐降低,而当乙烯基硅橡胶助乳化剂质量分数增大到1.0%时,聚合速率又增加到与助乳化剂质量分数为0.6%时的聚合速率相当。这可能是因为体系黏度增加,使自由基的终止速率减慢;该助乳化剂的质量分数也影响细乳液聚合的颗粒粒径大小和粒径分布,当质量分数低于0.6%时,粒径随着助乳化剂质量分数的增大而增大,质量分数大于0.6%时,颗粒粒径变化不大,但粒径分布变宽,质量分数为0.2%时分布最宽,0.6%时分布最窄。助乳化剂由于延缓单体从小液滴向大液滴迁移,因而影响单体液滴的形状和大小。Pan Z R等研究发现当没有油相存在时,乳化剂十二烷基硫酸钠和助乳化剂十六醇(摩尔比为1:3)在较稀的水溶液中生成长度为100~200nm的棒状粒子。助乳化剂的质量分数也影响液滴的形状,随着十六醇质量分数的降低,液滴粒子逐渐变小,最终生成球状粒子。Delgado等^[14]研究发现,助乳化剂十六烷的质量分数对聚合速率有影响,当十六烷质量分数增加时,乳液聚合速率降低。

在一定的用量范围内,随着助乳化剂用量的增加,细乳液的稳定性也增加,但并不是助乳化剂用量越多越好,因为助乳化剂用量的增多,也会有较多的亲油物质存在于细乳液中,其有机挥发性对最终的

细乳液性能有不良的影响,在实际过程中应选择合适的助乳化剂用量。

3.4 助乳化剂的加料方式

助乳化剂可采用不同的加料方式,通常有 2 种加料方式:①将乳化剂制成水溶液,将助乳化剂与单体混合得到混合溶液,乳化剂预乳化后,再加入助乳化剂与单体的混合溶液,经乳化、细乳化制成细乳液;②先将乳化剂、助乳化剂混合,经过预乳化后,再加入混合单体,经乳化、细乳化制得细乳液。加料方式不同,制得的细乳液性能也不一样。

Delgado 等^[15]对十六烷基硫酸钠/十六烷/醋酸乙烯酯/丙烯酸丁酯共聚体系采用不同的加料方式发现,采用第一种加料方式,即先将十二烷基硫酸钠溶于水,再加入十六烷和单体的混合物,然后进行超声振荡,得到的细乳液稳定性较差;采用第二种加料方式,即将十二烷基硫酸钠与助乳化剂十六烷混合得到混合溶液,再超声振荡后在搅拌作用下加入单体,所得到的细乳液液滴分布较窄,且离心稳定性较好。Wang 等^[16]对十二烷基硫酸钠/十六醇/苯乙烯体系的不同加料顺序进行研究,也发现将乳化剂和助乳化剂先溶于水,再加入单体的方法较好。一般情况下,如果助乳化剂的亲油性极强时,采用第二种加料方式较好。

4 结语

细乳液聚合由于其具有独特的优点,越来越受到人们的重视。助乳化剂是细乳液聚合的重要组成部分,然而目前对细乳液聚合中的助乳化剂研究还很不深入,主要表现在目前使用的助乳化剂种类较少,使用较多的助乳化剂只有十六烷和十六醇,其应用范围较窄,有关助乳化剂的理论研究还不完善。

因此一方面应加强助乳化剂的理论研究;另一方面应开发新型的多种类助乳化剂和反应性助乳化剂,以便扩大其在细乳液聚合中的应用。

参考文献

- [1] Ugelstad J, EI-Aasser M S, Vanderhoff J W. [J]. *J Polym Sci Polym Lett*, 1973, 11(6): 503 - 513.
- [2] Tiark F, Landfester K, Antoniette M. [J]. *Langmuir*, 2001, 17(3): 908 - 918.
- [3] Wang S, Schork F J. [J]. *J Appl Polym Sci*, 1994, 54(13): 2157 - 2164.
- [4] Delgado J, EI-Aasser MS, Silebi C A, *et al.* [J]. *Ibid*, 1989, 27(2): 193 - 195.
- [5] Gary S W, Poehlein G W, Schork F. [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35(4): 595 - 603.
- [6] Chern C S, Chen T J, Liou Y C. [J]. *Polymer*, 1998, 39(6): 3767 - 3777.
- [7] Wang S T, Schork F J, Poehlein G W, *et al.* [J]. *J App Polym Sci*, 1996, 60(12): 2069 - 2076.
- [8] Reimer J L, Schork F J. [J]. *J App Polym Sci*, 1996, 59(10): 1833 - 1841.
- [9] Huang H H, Zhang H T, Li J Z, *et al.* [J]. *Appl Polym Sci*, 1998, 68(9): 2029 - 2039.
- [10] Delgado J, EI-Aasser M S, Silebi C A, *et al.* [J]. *J Poym Sci, Part A: Polym Chem*, 1989, 27(1): 193 - 202.
- [11] Rodriguez V S, EI-Aasser M S, Asua J M, *et al.* [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1989, 27(11): 3659 - 3671.
- [12] 倪沛红, 李洁爱, 余樟清, 等. [J]. *高校化学工程学报*, 2002, 16(5): 503 - 508.
- [13] Delgado J, EI-Aasser MS, Silebi C A, *et al.* [J]. *Ibid*, 1988, 26(10): 1495 - 1496.
- [14] Delgado J, EI-Aasser M S, Silebi C A, *et al.* [J]. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1988, 26(4): 1495 - 1517.
- [15] Delgado J, EI-Aasser M S. [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1986, 24(5): 861 - 874.
- [16] Wang C C, Yu N S, Chen C Y, *et al.* [J]. *J Polym Sci*, 1996, 60(4): 493 - 501. ■

(上接第 55 页)

表 1 改造前后生产情况的对比

	总合成氨 用量/t	碳铵产 量/t	粗醇产 量/t	氨加工用 氨量/t	外购氨 量/t	耗煤 量/t	耗电量/ kW·h
改造前	3841.20	11950.9	615.94	622.5	311.08	6007.4	6062600
改造后	4516.34	13709.2	455.29	874.4	87.74	5926.2	6305800

注:因自产氨不够加工用,故需外购氨,另外甲醇的产量根据市场情况进行调节,因此改造后产量偏低。

从表 1 可以看出,改造后,不仅碳铵产量上升,而且氨平衡能力增强,每吨氨的煤耗及电耗均大幅度下降,每吨氨煤耗下降 252 kg,电耗下降 182 kW·h,

按入炉煤价 500 元/t,电价 0.30 元/kW·h 计算,每吨氨成本下降 180 元,全年按 4.5 万 t 氨计算,共节约成本 810 万元。

4 结论

改造后不仅未增加冷却水补充量,反而减少了 400 m³/h 河水补充,仅对深井水的分布、部分冷却水处理、部分设备、工艺进行调整,就获得较大的效益,而且消除了原来碳化生产存在的“四高”现象,即氨水温度高、浓氨滴度高、塔温高、碳化度高,消除了碳氨结晶细小,不易分离,原料气 CO₂ 极易跑高的现象。■