

# 稳定苯乙烯/丙烯酸丁酯细乳液的制备\*

谭必恩

(北京航空材料研究院 北京 100095)

张廉正

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

胡芳 张洪涛 李建宗

(湖北大学化学与材料学院 武汉 430062)

**文 摘** 以十二烷基硫酸钠(SDS)作乳化剂,不同链长的脂肪烃或脂肪醇作共乳化剂,分别用搅拌和超声乳化方法制备一系列苯乙烯(St)/丙烯酸丁酯(BA)细乳液。测定细乳液稳定性的结果表明,SDS/十六烷(HDE)的乳化效果最佳,HDE先与单体混合结合超声波制备的细乳液最稳定。乳化剂、共乳化剂的种类和浓度、乳化温度、超声时间等对细乳液的稳定性均有影响。

**关键词** 细乳液,稳定性,均质化,制备

## Preparation of Stable St/BA Miniemulsion

Tan Bien

(Beijing Institute of Aeronautic Materials Beijing 100095)

Zhang Lianzheng

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076)

Hu Fang Zhang Hongtao Li Jianzong

(Chemistry and Material College, Hubei University Wuhan 430062)

**Abstract** Using SDS as surfactant and fatty alcohol or alkane with long chain as cosurfactant, a series of St/BA miniemulsion were prepared by stirring and ultrasonification. The experimental results showed that SDS/HDE is the best surfactant combination. If the previously prepared mixture of HDE and monomers was added to the surfactant solution, the more stable miniemulsion could be obtained. Ultrasonification was better than high-speed stirring. The surfactant and surfactant concentration, the emulsification temperature and the time, etc, would influence the stability of miniemulsion.

**Key words** Miniemulsion preparation, Emulsion stability, Monomer droplet, Ultrasonification

### 1 引言

随着乳液聚合组分和乳化技术的发展以及对乳液聚合机理的深入研究,70年代初期,美国 Lehigh 大学的 Ugelstad、El-Aasser 和 Vanderhoff 等一批学者,

提出了新的粒子成核机理——在亚微(submicron)单体液滴中引发成核<sup>[1]</sup>,开发了细乳液(miniemulsion)聚合新技术。

细乳液聚合是一种崭新的乳液聚合方法,与普

收稿日期:1999-05-07

\*国家自然科学基金资助项目

谭必恩,1972年出生,博士后,主要从事复合材料方面的研究工作

通乳液聚合的差别是在体系中引入了共乳化剂 (co-surfactant), 同时采用了细乳化工工艺 (miniemulsification process), 单体亚微液滴的直径大约在 100 nm ~ 400 nm 之间, 其直径大于胶体溶胀胶束 (直径约为 40 nm ~ 50 nm), 小于单体液滴 (直径约为 1 000 nm), 其总表面积接近于单体增溶胶束的总表面积。以胶束形式存在的乳化剂将转移到单体亚微液滴表面上, 胶束的数量减少, 因此单体的数量亚微液滴就成为聚合引发成核的主要场所<sup>[2]</sup>。

对于细乳液的研究多集中于阐明细乳液聚合过程的机理<sup>[3,4]</sup>, 也有一些关于细乳液的应用报道<sup>[5]</sup>。

稳定的细乳液对于阐明细乳液聚合的成核机理有重要意义, 已有许多文章<sup>[6,7]</sup>探讨影响细乳液的影响因素, 但这些研究多集中于苯乙烯体系。本文系统研究了制备稳定苯乙烯-丙烯酸丁酯细乳液的影响因素, 同时制备得到了稳定的细乳液。

## 2 实验部分

### 2.1 原料

十二烷基硫酸钠 (SDS), 化学纯, 日本进口分装; 正十二烷 (DE), 化学纯, 上海化学试剂一厂; 正十六烷 (HDE), 分析纯; 正十六醇 (HDL), 分析纯, 广州化学试剂批发部; 苯乙烯 (St), 化学纯, 上海化学试剂一厂; 丙烯酸丁酯 (BA), 化学纯, 北京星光化学试剂厂; 硫酸 ( $H_2SO_4$ ), 分析纯, 武汉市化工试剂厂。St、BA 经减压蒸馏处理, 冰箱中保存备用。

### 2.2 细乳液的制备

#### (1) 预乳液的制备

在 250 mL 四口瓶中插入温度计、冷凝管, 在 60 mL  $H_2O$  加入一定量的乳化剂, 50 °C 下, 高速 (1 000 r/min) 搅拌 15 min, 将溶液倒入烧杯中, 一定温度下, 用吉林省通化超声设备厂生产的 JC-3 型超声波处理仪 [工作频率 (26 ± 3) kHz, 输出功率 0 ~ 250 W, 10 % 连续可调] 分散一定时间, 将溶液再倒入四口瓶中, 将乳化剂 (S)、共乳化剂 (CS) 和蒸馏水混合, 一定温度下搅拌 10 min, 用超声处理后, 加入混合单体 (St、BA 各 10.0 g), 此乳液在一定温度下搅拌 10 min, 将搅拌后的乳液再经超声处理一段时间。

#### (2) 乳化

将单体和共乳化剂的水溶液加入到预乳液中, 一定温度下, 搅拌 15 min。

#### (3) 细乳化

宇航材料工艺 2000 年 第 3 期

a. 一定温度下, 高速搅拌乳液 1 h, 转速为 1 000 r/min; b. 用超声波处理乳液一定时间。

### 2.3 表征

乳液的电导值: 25 °C 恒温下, 用 DDS-11 型电导仪测定。

单体液滴大小及分布: 将乳液样品稀释一定倍数, 在英国产 Malvern Auto Sizer Loc-Fc963 粒度分布仪上测定。

静置稳定性: 将乳液于室温下静置, 记录最快分层时间。

离心稳定性: 取一定量乳液离心处理后, 计算离心出的固体物质的质量占离心乳液总质量的分率。

水中残留乳化剂浓度的测定: 取乳液 30.0 mL 于塑料离心试管中, 加塞, 在 Beckman L8-60M 高速离心机上, 离心 40 min (2 000 r/min)。取下层水相约 10.0 mL, 放入三角烧瓶中, 加入 50 mL 蒸馏水稀释, 加 15 mL 亚甲基蓝 (1 %) 和硫酸溶液 (0.05 %) 混合指示剂, 15 mL  $CHCl_3$  用浓度为 5 mmol/L 的十六烷基溴化铵水溶液滴到  $CHCl_3$  层蓝色刚好消失为终点, 记下所用体积  $V_H$ , 则通过下式可计算出残留乳化剂浓度 [S]。

$$[S] = 0.5 V_H$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 共乳化剂的影响

10 mmol 的 SDS 分别和 40 mmol 的 HDL、HDE 和 DE 组成乳化体系, 与 St/BA 制成细乳液。其电导值、单体液滴大小、静置稳定天数见表 1。

表 1 不同乳化体系制得的细乳液的性质

Tab.1 Emulsion stability with different emulsifier system

乳化体系	单体液滴大小 / nm	电导值 / (m) <sup>-1</sup>	稳定性 / d
SDS/HDE	163.7	0.5	90
SDS/HDL	218.7	0.6	60
SDS/DE	555.3	0.9	12
SDS	9 847.5	2.43	0.5

从表 1 看出, SDS 与不同的共乳化剂组成的乳化体系, 其稳定性大小顺序是 SDS/HDE > SDS/HDL > SDS/DE > SDS。实验表明, 共乳化剂的加入, 使液滴中油水界面张力急剧减小, 单体形成的液滴比未加共乳化剂的小得多, 电导值也小得多, 且稳定天数

增加。这说明共乳化剂对稳定单液滴起着十分重要的作用。选择共乳化剂时,宜选用分子链略长于乳化剂分子链的脂肪醇或烃类。对脂肪醇的稳定机理,较一致的看法是认为脂肪醇与乳化剂在油滴表面形成了一个复合的单分子膜,或乳化剂分子与脂肪醇形成液晶相,使乳液稳定性增加,对于脂肪烃的稳定机理则用扩散理论来解释。共乳化剂 HDE 是一种极亲油物质,主要溶解在单液滴中。单体的水溶性大于 HDE 的水溶性。根据扩散理论可知此时单体扩散是由亲油性更强的 HDE 的扩散来决定的。当单液滴被分散成小液滴时,部分单体扩散出来,使单液滴内的 HDE 的浓度增加,较小液滴的化学势增加,从而有效地阻止单体的进一步扩散。

共乳化剂的加入,使乳液稳定性增加,但过多的亲油性物质存在于乳液中,对其最终胶乳的性能有不良影响,所以对共乳化剂的配方需选择一个适当的用量。

HDL/SDS 为乳化体系制备的 St/BA 细乳液水中残留的乳化剂浓度与 HDL 用量的关系见表 2。水相残留的乳化剂浓度均低于 7 mmol,即都小于 SDS 的 CMC 值(临界胶束浓度 8.1 mmol)。说明 HDL 的加入,使乳化剂更完全地被吸附在液滴表面,即使当初始乳化剂浓度较高(20 mmol)时,水相中残留的乳化剂浓度仍小于 CMC 值,不可能存在胶束。

表 2 水相中的乳化剂浓度

Tab.2 Emulsifier concentration in water phase		mmol				
SDS	HDL/SDS 比值					
	0.5	1.0	2.0	3.0	6.0	
20	7	5.8	4.2	3.9	4.8	
10	3.3	1.4	1.0	0.4	0.2	
5	1.2	1.1	0.7	0.3	0.3	

图 1 是 HDL/SDS 配比对 SDS 吸附量的影响关系图。由图可知,在细乳液中,少量 HDL 会极其明显地增加 SDS 在单液滴上的吸附量,而且随着 HDL 的增加而增加,但是在 HDL/SDS 比值接近 3 时,乳化剂吸附量趋于平衡,继续增大 HDL/SDS 比值,吸附量不再增加。SDS 在单液滴上的吸附量同其表面积有关,加入 HDL 引起单液滴尺寸下降(对比表 1 和图 2),使有利于吸附 SDS 的单体表面

积增大,因而 SDS 的吸附量增加。当 HDL/SDS 的摩尔比继续增加时,因单液滴尺寸已达到了最小值,SDS 的吸附量不再明显增大。

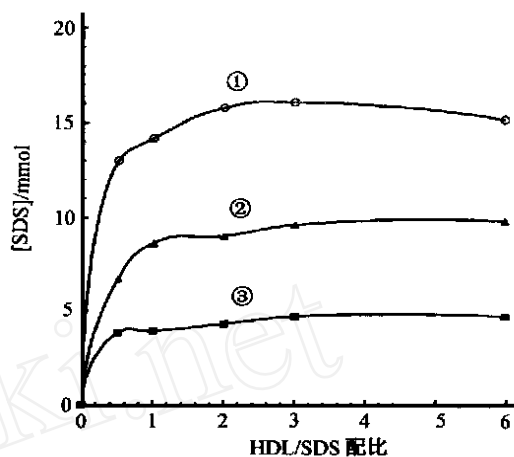


图 1 HDL/SDS 配比对 SDS 吸附量的影响

Fig. 1 The relation between HDL/SDS ratio and

SDS adsorption amount

SDS 初始浓度为 20 mmol;

SDS 初始浓度为 10 mmol;

SDS 初始浓度为 5 mmol。

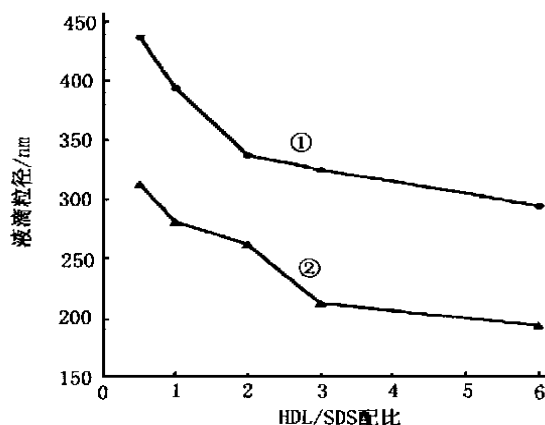


图 2 HDL/SDS 配比对单液滴大小的影响

Fig. 2 The relation between HDL/SDS ratio and

emulsion droplet size

SDS 初始浓度为 20 mmol;

SDS 初始浓度为 10 mmol。

SDS 初始浓度不同,制备得到的单液滴大小不同(图 2)。当 HDL/SDS 在 0.5~6 之间时,SDS 初始浓度为 10 mmol 所制得的细乳液粒径较小。这与 Delgado 研究十六烷基硫酸钠时所得结论不同<sup>[8,9]</sup>。这是因为过高的乳化剂浓度,会使乳液离子强度增

宇航材料工艺 2000 年 第 3 期

加,导致乳液不稳定,易于凝结使单液滴粒径增大。

从上述分析可看出,制备稳定细乳液的适宜 HDL/ SDS 的比值为 3:1。

### 3.2 加料方式的影响

方法一:将乳化剂、共乳化剂混合制成乳化剂水溶液,预乳化后,加入混合单体,乳化、细乳化,制成细乳液。

方法二:将乳化剂制成水溶液,预乳化后,加入共乳化剂与混合单体物溶液,乳化、细乳化,制成细乳液。

以 SDS/ HDE 为乳化体系,测其所制备细乳液的电导值、单液滴大小及稳定天数,结果见表 3。从表 3 可看出,两种方法制备的细乳液的稳定性相差甚远。用方法一制备的细乳液电导值、液滴尺寸很大,稳定天数不高,而用方法二制备的细乳液,则稳定性很好。这可能是因为 HDE 的高度亲油性,致使它不能很好地分散在水相中,加料过程中造成一定的损失;而且 HDE 从水相再进入油相或界面需要能量,因此方法一使 HDE 无法充分发挥其共乳化效果,制备的细乳液稳定性差。由此可见,当共乳化剂的亲油性极强时,最好将其先与单体混合,再与乳化剂水溶液混合制成细乳液。

表 3 不同乳化方法对乳液稳定性的影响

方法	单液滴粒径/ nm	电导值/ (m) <sup>-1</sup>	稳定性/ d
一	341.5	0.57	30
二	182.6	0.28	90

### 3.3 乳化温度的影响

以 HDL/ SDS 为乳化体系,SDS 为 10 mmol, HDL/ SDS 为 4,与 St/ BA 混合单体制成细乳液。分别在 25、45、65 下细乳化处理,室温下测乳液电导值。同时取相同的样品,高速离心,测定离心出的单体相相对高度。结果见表 4。

表 4 显示在 45 下制备的细乳液的电导值最小,离心分离出的单体相最少。因为 HDL 熔点是 49,在 45 下经高速搅拌,超声处理和共乳化剂作用下,能较好溶解(部分存在于水相,部分存在于单体相)。当 HDL 与乳化剂分子组合在油水界面

形成单分子膜时,其分子活动范围很小,所以单分子膜很牢固,有效地控制了单体的扩散。25 制备乳液时, HDL 不能充分溶解,使它的共乳化剂作用大为降低。在 65 下, HDL 虽然能充分溶解,但分子活动剧烈,使单分子膜不稳固,单体分子的活性增大,也使其容易向外扩散,反而减小了乳液的稳定性,因而选择适当的温度进行细乳液制备是十分必要的。

表 4 不同乳化温度制备的细乳液的稳定性

温度/	电导值/ (m) <sup>-1</sup>	单体相相对高度/ cm
25	0.48	10
45	0.43	0.7
65	0.50	1.20

### 3.4 均质化方式的影响

分别以高速搅拌和超声波处理制备乳液,测定其电导值、单液滴大小、静置稳定天数,结果见表 5。

表 5 均质化方式对乳液稳定性的影响( SDS/ HDE)

方式	单液滴粒径/ nm	电导值 / (m) <sup>-1</sup>	稳定性 / d
高速搅拌	342.4	0.45	20
超声波处理	230.5	0.40	90

从表 5 可看出,高速搅拌和超声波处理制备的乳液,其电导值相差不大,以超声波处理制备的细乳液单液滴要小一些,但稳定天数却大得多。可见,用高速搅拌制备的细乳液的稳定性在较短时间内很好,但属一种暂时现象,所以,用超声波处理是较好的均质化方式。

### 3.5 超声时间的影响

以 HDL/ SDS, St/ BA 制备的细乳液为例。SDS 为 10 mmol, HDL/ SDS 为 4。在细乳化处理时,分别将乳液超声 0、1 min、2 min、3 min、4 min,强度为 75%,测定乳液的电导值和单液滴大小,结果见表 6。

表6 超声时间对乳液稳定性的影响

Tab.6 Emulsion stability with different ultrasonic time

超声时间 /min	单体液滴 粒径/nm	电导值 /( $\mu\text{m}^{-1}$ )	稳定性 /d
0	394.3	0.57	12
1	194.3	0.54	30
2	187.5	0.49	60
3	149.6	0.44	90
4	139.1	0.57	54

不经过超声波处理的单体液滴显然比经过超声处理的粗得多,而且电导值也较大,说明乳化剂未能充分地吸附到单体液滴上;在恒定的超声强度下处理乳液,超声时间在一定范围内,随时间值增加,乳液稳定性也增加,但超过这一范围,再增加超声时间,对乳液的稳定性起着负作用。因为乳化剂的分配存在着一个平衡,当乳化剂吸附到液滴表面的平衡尚未达到时,增加超声时间,可加速平衡的到来,但当平衡一旦达到,再用强剪切力将单体液滴打碎,实际上是破坏了这一平衡,乳化剂从单体液滴上脱落下来,使单体间的碰撞剧烈程度增加,反而使单体扩散加剧,影响乳液的稳定性。

#### 4 结论

细乳液制备工艺中,助乳化剂种类、助乳化剂与乳化剂配比、助乳化剂加入顺序、乳化温度、均质化方式、均质化时间均对乳液稳定性起重要作用。

研究结果表明,制备稳定的细乳液的条件为:采用 SDS/HDE 乳化体系,乳化剂与助乳化剂配比为 3:1,将助乳化剂先与单体混合,再与乳化剂水溶液

混合,乳化温度为 45℃,超声波处理 3 min,此时制备的微乳液最稳定。

#### 参考文献

- 1 Ugestald J, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. Monomer droplet nucleation in emulsion polymerization. *Polymer Letter*, 1973; (11): 503 ~ 513
- 2 张洪涛. 微乳液聚合. *高分子通报*, 1991; (1): 35 ~ 40
- 3 Huang He, Zhang Hongtao, Li Jianzong, Cheng Shiyuan, Hu Fang, Tan Bien. Miniemulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate initiated by redox system at lower temperature-preparation and polymerization of miniemulsion. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998; 68 (12): 2 029 ~ 2 039
- 4 Reimers J L, Schork F J. Predominant droplet nucleation in emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996; 60 (2): 251 ~ 262
- 5 Masa Juan A, De Arbina L L, Asua J M. Comparison between miniemulsion and conventional emulsion terpolymerization of styrene, 2-ethylhexyl acrylate and methacrylic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993; 48 (2): 205 ~ 213
- 6 Choi Y T. Formation and stabilization of miniemulsion and latex (Polymerizations kinetics, Emulsion). Ph D Dissertation, Lehigh University, 1986
- 7 艾照全. 微乳液单体成核机理的研究. 湖北大学硕士学位论文, 1991
- 8 Delgado J, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate I. Differences between the miniemulsion copolymerization and the emulsion copolymerization process. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1986; 24 (5): 861 ~ 874
- 9 Delgado J, El-Aasser M S, Silebi Cesar A, Vanderhoff J W. Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate IV. Kinetics of the copolymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1990; 28 (4): 777 ~ 794

## 聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚氨酯涂层胶粘合剂固化磁带

本成果是以聚乙烯醇缩丁醛树脂为主体,配以聚氨酯涂层胶作粘合剂,用多异氰酸酯作固化剂的固化磁带制造方法。经测试和使用表明,该磁带使用寿命有很大突破,JD带指标由1万次上升为10万次,接近国际水平。该磁带漏码率一般在  $5.0 \times 10^{-8} \sim 9.9 \times 10^{-7}$ ,磁带表面光滑,摩擦系数低,对磁头磨损小,耐热稳定性好,在 50℃ 下放置 72 h,其耐磨寿命不受影响。经济效益明显。

· 李连清 ·