

可聚合型非离子乳化剂合成及其在苯乙烯 辐射细乳液聚合中的应用

汪谟贞^{1,2} 何璟^{1,2} 葛学武^{1,2}

¹ (中国科学院软物质化学重点实验室 合肥 230026)

² (中国科学技术大学高分子材料科学与工程系 合肥 230026)

摘要 为深入探讨细乳液稳定机理, 本文设计合成了一种可聚合型的非离子乳化剂丙烯酸羟乙酯-2,4-甲苯二异氰酸酯-单甲基聚乙二醇 (HEA-TDI-PEO), 该乳化剂的亲水性和溶解度可通过改变 PEO 链分子量和总分子量进行调节。通过在苯乙烯辐射细乳液聚合中的应用研究发现, HEA-TDI-PEO 在作为乳化剂的同时也能起到助稳定剂的作用, 其聚合动力学符合细乳液液滴成核的特征, 但聚合速率慢, 转化率低。当 PEO 分子量为 2000 时, 用 HEA-TDI-PEO 乳化剂配制的细乳液体系最为稳定, 粒子形貌均一。这种可聚合的乳化剂可以减少环境污染, 在工业生产中具有潜在的应用前景。

关键词 可聚合型非离子乳化剂, 丙烯酸羟乙酯-2,4-甲苯二异氰酸酯-单甲基聚乙二醇, 辐射细乳液聚合, 苯乙烯

中图分类号 O621.3+92

细乳液聚合除了具有常规乳液聚合的诸多优点外, 还具有其它独特的优点, 如液滴成核机理, 使得乳液聚合能够实现从聚合前的液滴到聚合后乳胶粒之间一对一的拷贝, 即聚合物组成和粒径变得可控, 故而细乳液聚合法具有广泛的用途^[1,2]。细乳液的稳定及之后的单体聚合过程与使用的乳化剂和助稳定剂的结构关系密切, 并且直接涉及到细乳液稳定的机理。乳化剂和助稳定剂的结构多种多样, 例如乳化剂包括阴离子型、阳离子型、非离子型、两性及可聚合型^[3-6], 由其配制形成的细乳液体系各不相同, 稳定机理的解释也相去甚远。若能使用一种物质同时具备助稳定剂和乳化剂的作用, 将可避免许多由于乳化剂和助稳定剂分子存在引起的性能不足问题, 并且对细乳液中液滴的稳定机理和聚合动力学研究具有重要意义。本课题组之前的研究发现, 用低分子量的端羟基聚丁二烯 HTPB 作细乳液体系的助稳定剂, 并采用辐射引发聚合的方法, 聚合反应速率比常用的助稳定剂十六醇 (CA) 快, 液滴成核效率明显提高, 且进一步发现 HTPB 与二异氰酸酯和 PEG 缩聚合成的聚氨酯也可以用于制备稳定的细乳液^[7,8]。通过调节 PEG 链的长短调节

该共聚物分子的亲水亲油性, 当 PEG 链具有适当长度时, 该共聚物可具备乳化剂的功能, 又由于溶解度足够小, 即可同时具有乳化剂与助稳定剂的功能。

1 实验材料和方法

1.1 原料与化学试剂

丙烯酸羟乙酯 (Hydroxyethyl acrylate, HEA) (经减压蒸馏精制后在冰箱中密封保存)、2,4-甲苯二异氰酸酯 (2,4-Diisocyanatotoluene, TDI) (经减压蒸馏精制后, 密封保存)、石油醚 60-90 °C (Petroleum ether, 化学纯)、乙醇 (ethyl alcohol, 化学纯)、乙酸丁酯 (N-Butyl acetate, BA)、二月桂醚二丁基锡 (Dibutyltin dilaurate, 化学纯) 和氯化钙均购自中国医药集团上海化学试剂公司。单甲基聚乙二醇 (Polyethylene glycol monomethylether, $M_n=350、750、1900$) 购自英国 Alfa Aesar 公司。工业苯乙烯 (St) 使用前经减压蒸馏精制, 低温保存。实验过程中所使用的水均为去离子水。

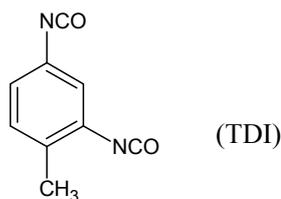
主要原料的化学分子式如下:

国家自然科学基金 (No. 51073146)、2010 中央高校基本科研业务费专项资金和安徽省自然科学基金 (No. 09041496) 资助
第一作者: 汪谟贞, 女, 1973 年 8 月出生, 2000 年于中国科学技术大学高分子化学物理专业获得博士学位, 主要从事辐射乳液聚合、多相体系粒子自组装的研究工作, 讲师, Email: pstwmz@ustc.edu.cn

收稿日期: 初稿 2011-10-27

丙烯酸羟乙酯 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (HEA)

2,4-甲苯二异氰酸酯



(TDI)

单甲基聚乙二醇 $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (PEO)

1.2 可聚合型非离子乳化剂 HEA-TDI-PEO 的合成

可聚合型乳化剂 HEA-TDI-PEO 的合成路线见图 1。在此合成路线中，由于异氰酸根极易与水反应生成 CO_2 ^[9]，因此要想使反应顺利进行，必须满足：(1) 所有反应在干燥无水的条件下进行；(2) TDI 必须过量，以保证单甲基聚乙二醇 (PEO) 只与其一个异氰酸根反应，而另外一个异氰酸根与后加入的 HEA 反应。具体合成过程如下：

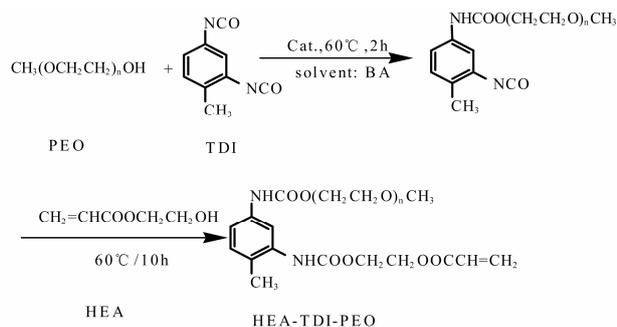


Fig.1 Synthesis of polymerizable nonionic emulsifier HEA-TDI-PEO

将 40 mL BA (用氯化钙干燥、静置、密封后保存) 作为溶剂放入带有磁力搅拌的、冷凝管(带有密封干燥头)和温度计的三口圆底烧瓶中。用橡皮塞密封,防止空气中水分进入影响反应。升温至 60℃,用注射器注入 2 mL TDI。接着用注射器注入 1 g 二月桂醚二丁基锡作为催化剂和一定量的单甲基聚乙二醇,反应 2 h 后,再用注射器注入 2 mL HEA,继续反应 10 h 后停止。最后的产物用冰石油醚重结晶得到黄色的物质,在室温下真空干燥后密封保存。表 1 中列出各样品的投料配方。

Table 1 Recipe of condensation reaction

Samples	PEO/g	TDI/mL	HEA/mL
HEA-TDI-PEO(350)	3.5	2	2
HEA-TDI-PEO(750)	7.5	2	2
HEA-TDI-PEO(1900)	19	2	2

所制备的样品分别命名为：HEA-TDI-PEO(350)、HEA-TDI-PEO(750) 和 HEA-TDI-PEO(1900)。其中括号中的数字代表 PEO 数均分子量。HEA-TDI-PEO(350) 和 HEA-TDI-PEO(750) 在常温下呈胶状，而 HEA-TDI-PEO(1900) 在常温下呈粉末状。

1.3 可聚合型乳化剂 HEA-TDI-PEO 用于 St 辐射细乳液聚合的研究

(1) 乳化：将一定量的 HEA-TDI-PEO 加到去离子水中，搅拌 30 min 后加入 St 单体，继续搅拌 30 min；

(2) 均化：将 (1) 中乳化好的混合物放置于超声仪 (As3120, Tianjin Automatic Science Instrument Co., Ltd.) 中，超声 15 min，得到稳定的细乳液；

(3) 辐射引发 St 细乳液聚合：向上述配制好的细乳液中通入 N_2 10 min 以除去氧气。密封后将其置于 ^{60}Co γ 射线辐射场(中国科学技术大学)中辐照 17 h，剂量率为 63.8 Gy/min，总吸收剂量为 65 kGy。

1.4 表征

1.4.1 合成乳化剂的表征 (1) 傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析。将合成样品和 KBr 混合研磨制得的 KBr 晶片，在红外光谱仪 (VECTOR22FT-IR) 完成红外光谱测定。HEA-TDI-PEO(350) 和 HEA-TDI-PEO(750) 由于常温下是胶状，必须先用乙醇溶解，然后将溶液涂在 KBr 晶片上，待乙醇挥发后进行测试。

(2) X 射线光电子能谱 (XPS) 分析。乳胶粒表面元素含量在 5×10^{-9} Pa 真空度下用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB 250) 进行分析。

(3) CMC 值测定。合成乳化剂的临界胶束浓度 (CMC) 是通过 TENSIONMETER K9 型表面张力仪 (KRÜSS) 在 25℃ 的恒温水浴中测得。

1.4.2 乳胶粒的形貌观察 苯乙烯细乳液聚合的乳胶粒子的形貌通过透射电子显微镜 (TEM, Hitachi H-800, 200 kV) 观察得到。乳胶粒子的数均粒径 (\overline{D}_n)，重均粒径 (\overline{D}_w) 可通过公式 1 和 2 计算得

出，粒径分布 (PDI) 通过公式 3 计算得到。转化率采用重量法通过公式 4 计算，最后得到转化率-时间曲线，研究其反应动力学。

$$\overline{D}_n = \sum N_i D_i / \sum N_i \quad (1)$$

$$\overline{D}_w = \sum N_i D_i^4 / \sum N_i D_i^3 \quad (2)$$

$$PDI = \overline{D}_w / \overline{D}_n \quad (3)$$

$$X = \frac{W_1 - W_i}{W_2 \rho} \quad (4)$$

式中, N_i 为平均粒径为 D_i 的粒子的数目; D_i 为粒子的平均粒径; W_1 为干燥后的重量; W_i 为理论上乳化剂的重量; W_2 为乳液重量; ρ 为体系的固含量; X 为单体的转化率。

1.4.3 液滴和乳胶粒的平均尺寸测定 单体液滴和聚合物粒子的水合半径用激光动态光散射仪 (DLS, ALV/DLS/SLS-5022F) 测定。单体液滴的测定使用 St 饱和溶液, 避免稀释后单体向水中扩散引起误差。聚合物则使用去离子水稀释, 稀释后的浓度均为 5% 左右, 用 450 nm 的过滤膜过滤后, 测定其粒径分布。由转化率和 DLS 结果由公式 3 得到聚合乳胶粒粒径的多分散指数 PDI。同时, 通过公式 5 和公式 6 计算每克溶液中单体液滴数目 ($N_{m,i}$) 和聚合物粒子数目 ($N_{p,f}$):

$$N_{m,i} = \frac{W_m}{\frac{4}{3} \pi R_{m,i}^3 \rho_m W_w} \quad (5)$$

$$N_{p,f} = \frac{W_m}{\frac{4}{3} \pi R_{p,f}^3 \frac{1}{(1-X)/\rho_m + X/\rho_p} W_w} \quad (6)$$

式中, $R_{m,i}$ 为初始液滴的半径; $R_{p,f}$ 为聚合物粒子半径; W_m 为单体的重量; W_w 为细乳液的总重量; ρ_m 为 St 的密度 (0.90 g/cm^3); ρ_p 为 PS 的密度 (1.05 g/cm^3); X 为单体的转化率。所有的测试都在 25°C 下进行。

2 结果与讨论

1.5 可聚合型乳化剂 HEA-TDI-PEO 的表征

图 2 给出了 3 种不同分子量的 HEA-TDI-PEO 共聚物的 FTIR 谱图。从图中我们可以看到, 样品中没有异氰酸根的特征红外吸收 (2270 cm^{-1}), 说明样品中没有未反应的异氰酸酯。 3299 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$)、 1725 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) 和 1539 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$) 均为氨基甲酸

酯的特征吸收峰。值得注意的是, 在 1603 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$) 附近有一个肩峰 (虚线所指的位置), 是 TDI 与水反应的副产物脲的红外吸收^[10], 但此峰相对于 1724 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) 处氨基甲酸酯的特征峰来说强度很弱, 说明此副反应比例很少。

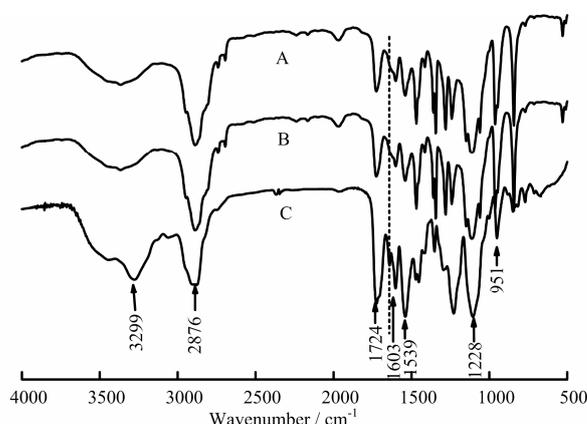


Fig.2 FT-IR spectra of (A) HEA-TDI-PEO(350), (B) HEA-TDI-PEO(750) and (C) HEA-TDI-PEO(1900)

由图 1 中 HEA-TDI-PEO 的结构式可以看出, HEA-TDI-PEO 分子中的 PEO 部分具有亲水性, 而其余部分都是疏水性结构单元。如果分子的亲水性和疏水性合适, 即能起到非离子乳化剂的作用。同时分子中含有一个端双键, 因此还是一个可聚合的非离子乳化剂。

图 3 给出了 3 种 HEA-TDI-PEO 水溶液的表面张力随溶液浓度变化的曲线。从图 3 中可知, 3 种溶液的表面张力随浓度的变化明显出现两个阶段, 说明 3 种含不同长度 EO 链的 HEA-TDI-PEO 都起到了表面活性剂的作用。从这两段变化曲线的切线相交处可以读出其 CMC 值, 标示在相应的图中。

通常非离子型乳化剂的 CMC 值随着每个乳化剂分子中 EO 单元数的增加而稍有增大^[11]。但图 3 的结果却与此相反, HEA-TDI-PEO 的 CMC 值随着 EO 数的增加, 从 $5.12 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ 降低到 $4.01 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ 。我们认为这与 HEA-TDI-PEO 在水中的溶解度有关, 虽然 EO 链增加提高了分子的亲水性, 但同时分子量的增大又会导致其在水中的溶解度下降。对于 HEA-TDI-PEO 来说, 其分子量对溶解性的影响大于 EO 链长度对其溶解性的影响。

根据基团重量法计算可得到 HEA-TDI-PEO(350)、HEA-TDI-PEO(750) 和 HEA-TDI-PEO(1900) 的亲水疏水平衡值 (HLB 值) 分别为 12.3、15.3 和 17.8, 均在 10 以上, 可以作为 O/W 型乳化剂。

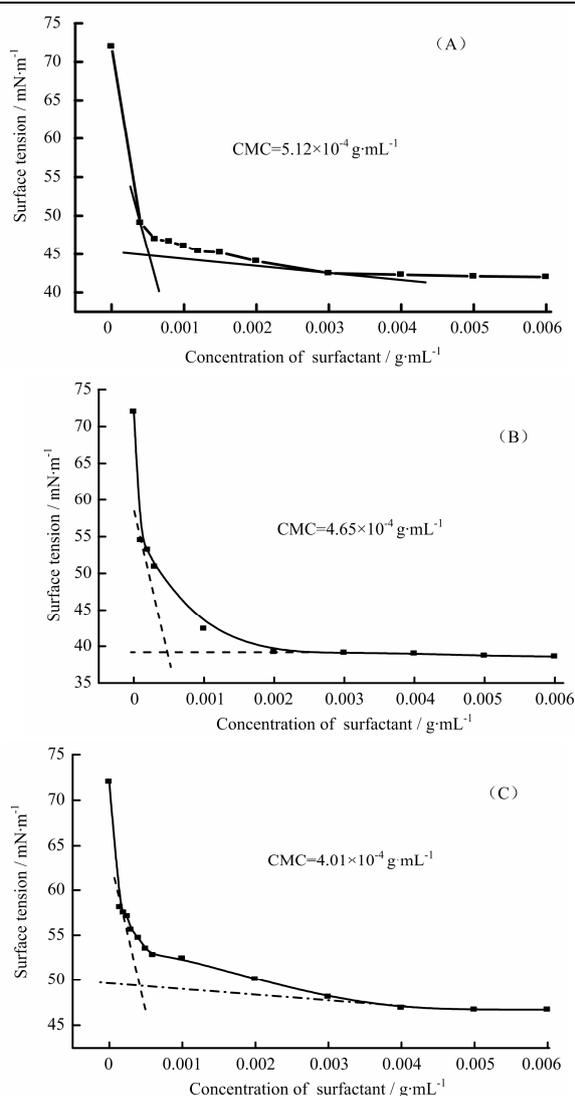


Fig.3 The relationship between the surface tension (γ) and concentration of (A) HEA-TDI-PEO(350), (B)HEA-TDI-PEO(750) and (C)HEA-TDI-PEO(1900)

1.6 可聚合型乳化剂 HEA-TDI-PEO 对 St 细乳液体系的稳定作用

将不同 PEO 链长的 HEA-TDI-PEO 作为非离子乳化剂, 与 St 单体和水一起配制成乳液体系, 基本配方为: St / HEA-TDI-PEO/H₂O=1g / 0.025g / 8.975 g。PEO 分子量为 350、750 和 1900 的乳液体系分别表示为 Run1、Run2 和 Run3。

含 3 种不同长度 EO 链的 HEA-TDI-PEO 的乳液均比较稳定。光散射测得各乳液体系液滴的平均粒径和分布列于表 2 中。相对一般的乳液体系, 该乳液体系液滴的尺寸分布比较均匀, 接近于细乳液的特点。

将 3 种乳液体系放入钴源中用 γ 射线辐射引发 St 聚合后, 测得的聚合物乳胶粒的平均粒径和分布同时列于表 2 中。由此可以看到, 聚合得到的乳胶粒子粒径分布也都很窄, 所有样品的 PDI \approx 1, 这是典型的细乳液聚合特征。在理想的细乳液聚合中, 可以实现单体液滴到聚合物粒子的 1:1 “复制”^[12], 使得最终得到的聚合物乳胶粒子的 PDI 很窄。

由于 HEA-TDI-PEO 作为乳化剂应分布在液滴表面, 同时又含有可聚合的双键, 与 St 共聚合后留在乳胶粒表面。图 4 中的 XPS 结果证实了此分布。从图 4 中可以清晰地看出聚合物表面有较强的氧元素和氮元素的光电子峰。用无水乙醇在 14000 r/min 下离心洗涤, 吸附在微球表面的乳化剂被除去, 而吸附空气中的 O₂ 和 N₂ 形成光电子峰强度很弱, 所以这些氧元素和氮元素归于乳化剂分子。

Table 2 Average diameter of emulsion droplets and latex particles measured by DLS

Run	Droplet size / nm			Particle size / nm			Conversion / %
	D_n	D_w	PDI	D_n	D_w	PDI	
1	39.4	41.7	1.06	25.7	31.1	1.21	25.0
2	79.7	98.8	1.24	33.2	36.4	1.10	24.9
3	56.8	78.3	1.38	25.0	33.4	1.34	32.1

图 5 为与表 2 中 Run1、Run2、Run3 对应的乳胶粒形貌。随着 PEO 链的增长, 形成的细乳液稳定性逐渐增加。PEO 分子量低时, 得到的乳胶粒子容易团聚且 PS 粒径尺寸分布也较宽 (图 5A 和 5B)。其原因在于非离子型乳化剂的亲水性对 PEO 链的长度依赖性较大, 且 PEO 链越长, 空间位阻越

大, 越能抑制液滴之间的碰撞团聚; 同时含低分子量 PEO 的 HEA-TDI-PEO 分子量小, 在相同的质量下其摩尔浓度大, 过多的乳化剂会导致胶束成核比例增加, 而液滴成核的比例下降, 使得粒径分布变宽。

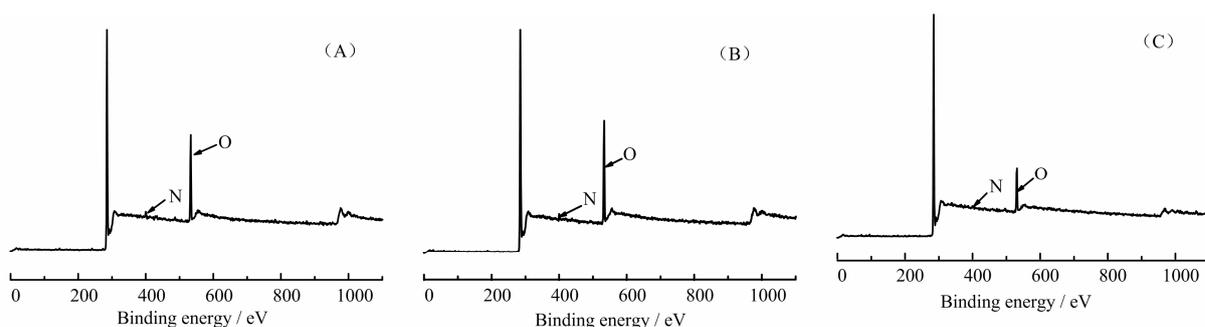


Fig.4 XPS spectra of PS latex particles: (A) Run 1, (B) Run 2, and (C) Run 3

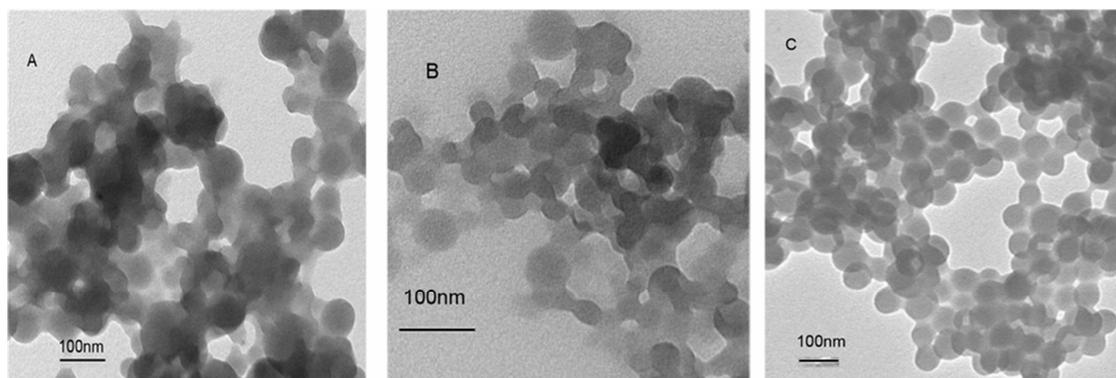


Fig.5 TEM images of final PS latex particles of the systems with: (A) Run 1 (25.0% conversion),(B)Run 2 (24.9% conversion),(C) Run 3 (32.1% conversion)

1.7 St 辐射细乳液聚合动力学

HEA-TDI-PEO 稳定苯乙烯辐射细乳液聚合的转化率-时间曲线如图 6 所示。从图中可以看出,此体系单体转化率普遍较低。随着 HEA-TDI-PEO 中 PEO 链长度的增加(从 Run1 到 Run3)其转化率逐渐增加,聚合反应速率也增大。与传统的乳液聚合有三个阶段(增速期 I、恒速期 II、减速期 III)相比,经典的细乳液聚合只有两个阶段,即增速期和降速期。在图 6 中可以看出,体系中一开始存在着较短的成核期,然后直接进入增速期,在 Run 1、Run 2、Run 3 的转化率分别达到 14%、16%、24% 的时候聚合速率达到最大值 R_{pmax} , 然后反应速率直接下降,没有恒速期,也符合细乳液聚合特征。对转化率-时间曲线求一阶导数得到聚合速率-时间曲线,如图 7 所示。

1.8 HEA-TDI-PEO 浓度对 St 辐射细乳液聚合的影响

从 1.6 的结果可以看出, HEA-TDI-PEO (1900) 对苯乙烯辐射细乳液聚合的稳定效果最好。我们进一步研究了 HEA-TDI-PEO (1900) 浓度对 St 辐射细乳液聚合的影响。St 辐射细乳液聚合配方见表 3。

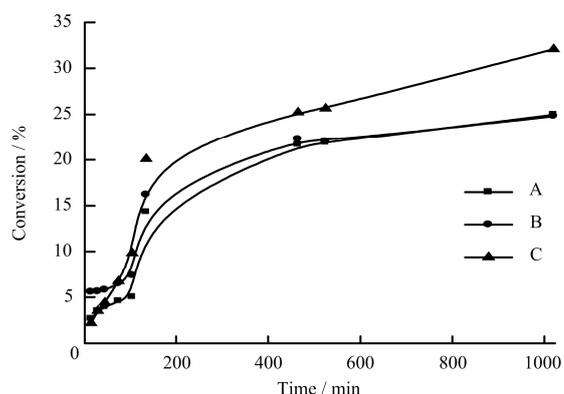


Fig.6 Polymerization conversion of (A) Run 1, (B)Run 2 and (C)Run 3

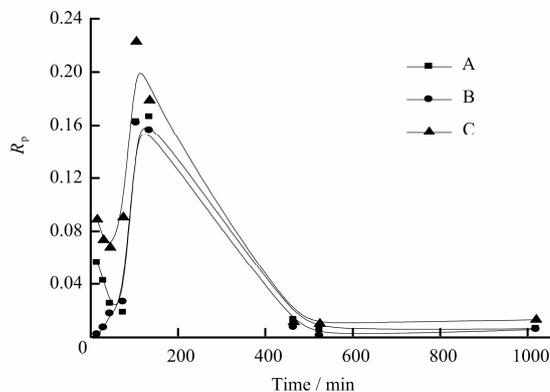


Fig.7 Polymerization kinetics of (A) Run 1, (B) Run 2 and (C) Run 3

图 8 为不同乳化剂浓度对辐射细乳液聚合生成的 PS 微球形貌的影响。可以看出乳化剂用量在很低的时候,形成的乳胶粒子尺寸分布宽,并且伴有多孔球的生成(如图 8A、8B 所示)。这是由于转化率太低,大部分液滴中的单体没有反应完全,在随后的干燥过程中从体系中挥发出来,形成空洞。随着乳化剂量的增加,乳胶粒子分布逐渐变窄,且

没有观察到多孔球。当乳化剂含量达到 2% 的时候,可制备出平均粒径约为 100 nm 且粒径分布较窄的 PS 微球(如图 8C、8D 所示)。继续增加乳化剂的用量,乳胶粒子粒径分布反而变宽(如图 8E 所示)。这是因为当乳化剂过量时,体系中多余的乳化剂会形成胶束,液滴成核和胶束成核同时存在,使乳胶粒子粒径分布变宽,平均粒径变小。

Table 3 Recipes of miniemulsion with different content of HEA-TDI-PEO (1900)

Run	HEA-TDI-PEO (1900) / g	Content of emulsifier / %	Styrene / g	H ₂ O / g
4	0.010	1.0	1	8.990
5	0.016	1.6	1	8.984
6	0.020	2.0	1	8.980
7	0.025	2.5	1	8.975
8	0.030	3.0	1	8.970

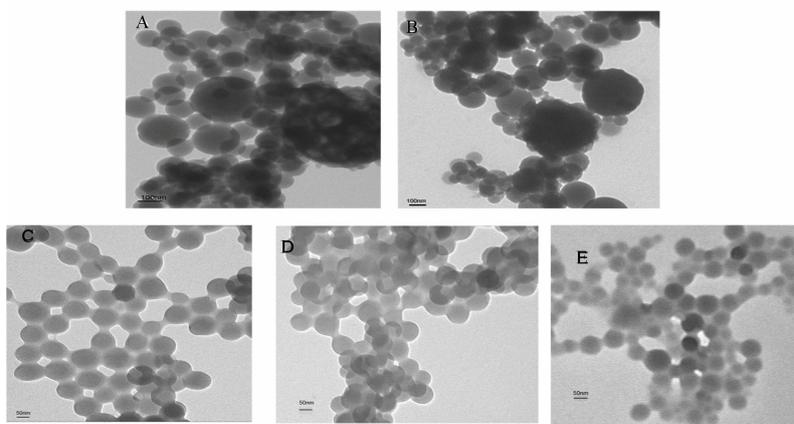


Fig.8 TEM images of latices using different content of HEA-TDI-PEO(1900) after polymerization: (A) Run 4, (B) Run 5, (C) Run 6, (D) Run 7, (E) Run 8)

3 结论

通过考察不同 PEO 分子量的 HEA-TDI-PEO 对乳液体系稳定性的影响,对比分析辐射引发 St 聚合前后乳液体系中液滴和乳胶粒径的变化,以及乳化剂用量对乳胶粒子的形貌的影响,发现设计合成的可聚合型非离子乳化剂 HEA-TDI-PEO 可同时起到乳化剂和助稳定剂的作用,形成稳定的 St 细乳液。而辐射引发 St 聚合的聚合动力学也符合细乳液液滴成核的特征。说明只要乳化剂具备合适的分子量及在水、油中的溶解度,就有可能同时实现乳化剂和助稳定剂的功能,形成细乳液体系。

研究发现,HEA-TDI-PEO 乳化剂的结构和浓度对乳液体系稳定性及最终乳胶粒的形貌会产生重要的影响。对于 HEA-TDI-PEO 分子来说,只有当 PEO 分子量为 1900,乳化剂浓度为 2%–2.5% 时才能得到粒径分布很窄的乳胶粒子。PEO 分子量太小,HEA-TDI-PEO 浓度偏高或偏低形成乳胶粒子

的粒径分布都较宽。

但是,HEA-TDI-PEO 乳化剂应用于辐射细乳液聚合也有不足之处,即聚合速率慢,转化率低,需进一步改进。

参考文献

- 1 Landfester K, Bechthold N, Tiarks F, *et al.* Miniemulsion polymerization with cationic and nonionic surfactants: a very efficient use of surfactants for heterophase polymerization. *Macromolecules*, 1999, **32**: 5222-5228
- 2 Asua J M. Miniemulsion polymerization. *Progress in Polymer Science*, 2002, **27**: 1283-1346
- 3 Tang P L, Sudol E D, Silabi C A, *et al.* Miniemulsion polymerization - A Comparative-study of preparative variables. *J Applied Polymer Science*, 1991, **43**: 1059-1066
- 4 Cochon D, Zana R, Candau F. Photopolymerization of micelle-forming monomers 2. Kinetic-study and

- mechanism. *Macromolecules*, 1993, **26**(21): 5765-5771
- 5 Lacroix Desmazes P, Guyot A. Reactive surfactants in heterophase polymerization. 2. Maleate based poly(ethylene oxide) macromonomers as steric stabilizer precursors in the dispersion polymerization of styrene in ethanol-water media. *Macromolecules*, 1996, **29**(13): 4508-4515
 - 6 Abele S, Zicmanis A, Graillat C, *et al.* Cationic and zwitterionic polymerizable surfactants: Quaternary ammonium dialkyl maleates. 1. Synthesis and characterization. *Langmuir*, 1999, **15**(4): 1033-1044
 - 7 Wang H, Wang M Z, Ge X W, *et al.* One-step fabrication of multihollow polystyrene particles from miniemulsion system with nonionic surfactant. *Polymer*, 2008: 4974-4980
 - 8 Wang H, Wang M Z, Song L Y, *et al.* Miniemulsion polymerization of styrene costabilized with polyurethane via ^{60}Co γ -ray radiation initiation. *Colloid and Polymer Science*, 2007, **285**: 1093-1100
 - 9 Tiarks F, Landfester K, Antonietti M. One-step preparation of polyurethane dispersions by miniemulsion polyaddition. *Journal of Polymer Science: Part-A: Polymer Chemistry*, 2001, **39**: 2520-2524
 - 10 Li C Y, Chiu W Y, Don T M. Preparation of polyurethane dispersions by miniemulsion polymerization. *Journal of Polymer Science: Part-A: Polymer Chemistry*, 2005, **43**: 4870-4881
 - 11 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用. 第二版, 北京: 化学工业出版社, 2007
CAO Tongyu, LIU Qingpu, HU Jinsheng. *The Synthetic Principle, Properties and Application of Polymer Latex (SE)*, Beijing: Chemical Industry Press, 2007
 - 12 Miller C M, Sudol E D, Silebi C A, *et al.* Polymerization of miniemulsions prepared from polystyrene in styrene solutions. 1. Benchmarks and Limits. *Macromolecules*, 1995, **28**: 2754-2764

Synthesis of polymerizable nonionic emulsifier and its application in radiation miniemulsion polymerization of styrene

WANG Mozhen^{1,2} HE Jing^{1,2} GE Xuewu^{1,2}

¹(CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Hefei 230026, China)

²(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

ABSTRACT A polymerizable nonionic emulsifier, hydroxyethyl acrylate-2, 4-diisocyanatotoluene-polyethylene glycol (HEA-TDI-PEO), was designed and synthesized to explore its role in the stabilization of miniemulsion system. The hydrophilicity and solubility in oil or water of HEA-TDI-PEO can be controlled by adjusting the molecular weight of PEO and the total molecular weight. It was found that HEA-TDI-PEO could combine the function of emulsifier and costabilizer, which would be solely used to prepare stable St miniemulsion. The stability of the miniemulsion system with HEA-TDI-PEO with different molecular weight and concentration were investigated by dynamic light scattering, transmission electron microscope and X-rays photoelectron spectroscopy analysis. The kinetics of the polymerization of St, which was initiated by ^{60}Co γ -rays, is in accord with droplet nucleation mechanism. Only 2%–2.5% weight percent of HEA-TDI-PEO(1900) based on the monomer can form a stable miniemulsion and further result in uniform PS latex particles.

KEYWORDS Polymerizable nonionic emulsifier, Hydroxyethyl acrylate-2, 4-diisocyanatotoluene-polyethylene glycol (HEA-TDI-PEO), Radiation miniemulsion polymerization, Styrene

CLC O621.3+92