

PU/PS_t型复合乳液粒子热力学平衡形态预测*

柴淑玲^{1,2} 谭惠民^{1**} 张大轮¹

(¹北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081) (²山东轻工业学院轻化工系 济南 250100)

摘要 以水性聚氨酯分散液为种子采用无皂乳液聚合新技术合成出了具有核壳结构的聚氨酯/聚苯乙烯(PU/PS_t)型复合聚合物乳液.采用界面张力简化计算方法,通过界面自由能变化最小的热力学判据对合成的复合乳液粒子的热力学平衡形态进行了预测.并利用透射电子显微镜和接触角法测定的膜的表面极性对其进行了证实.结果表明,界面自由能变化的最小判据可以推广到PU/PS_t体系,文中给出的界面张力的简化计算方法是可行的.

关键词 核壳结构, 聚氨酯种子, 热力学, 界面张力, 形态

核壳型复合乳液是一种乳胶粒的内侧(核)和外侧(壳)分别富集着不同高分子的复合微粒分散体系.乳胶粒的核壳结构形态对乳液产品的性能和应用具有显著的影响,因此,实现乳胶粒的形态设计预测和控制一直是人们不断追求的目标.乳胶粒形态预测包括两方面,一是最终核壳结构形态的预测,这涉及到形态的热力学计算问题,二是在规定时间内,最终形态是否可以达到,这涉及到形态的动力学问题.近十几年来,人们对这两方面的理论做了许多深入的研究,尤其在热力学形态研究方面,以界面自由能最小作为最终形态的热力学判据已得到了广泛得公认^[1,2].但是研究大多局限在以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、醋酸乙烯酯等为单体制备的核壳结构复合聚合物乳液上^[3].对于第一阶段以水性聚氨酯分散液为种子,第二阶段聚合用苯乙烯、丙烯酸酯等单体的体系的核壳结构形态的预测则尚鲜见报道.而在理论上,种子水性聚氨酯分散液的预聚物的制备属于聚加成聚合反应,第二阶段单体的乳液聚合属于自由基共聚合反应,比核壳都是自由基聚合反应显然要复杂;在应用上,聚氨酯具有突出的附着力、耐磨性、弹性、耐寒性,聚苯乙烯具有优良的耐水性、机械强度、光泽、与颜料良好的润湿性,把二者有机结合制成具有核壳结构的新型复合聚合物乳液可显著改善涂膜性能^[4],因此,从理论上深入研究此类复合乳液的形态结构,以便于进行核壳形态的粒子设计是非常有意义的工作.本文的目的就是把界面自由能最小变化原则推广应用到

此类体系中.

1 热力学研究背景

对于两阶段种子乳液聚合反应,在始态,体系中只存在着种子聚合物1和水的界面1W.终态时,则可能存在着种子聚合物1和水的界面1W、第二阶段聚合物2和水的界面2W、以及两阶段聚合物之间的界面12.当两种聚合物链不相容时,这些界面可能组成4种宏观相分离的结构形态,即正向核壳、反向核壳、两种孤立粒子和半球结构.至于草莓、浆果、三明治等形态则是尚未达到完全相分离时的中间过程.

亲水性原则预测最终结构形态,实际上就是比较 γ_{1w} 和 γ_{2w} 的值,小者对应的聚合物将处在壳层的位置.铺展系数法预测最终结构形态则增加了 γ_{12} 的因素.例如当 $\gamma_{1w} > \gamma_{2w} + \gamma_{12}$,1W界面的出现在热力学上是不利的,因此,将形成正向核壳结构;与此类似,当 $\gamma_{2w} > \gamma_{1w} + \gamma_{12}$,将形成反向核壳结构;当 $\gamma_{12} > \gamma_{1w} + \gamma_{2w}$,将形成共存于水中的两种孤立粒子.亲水性原则过于简单,只能是一种大致的估计,铺展系数法只适用于壳层和核层界面面积大致相同的特定情形.由于一般情况下,壳层与水的界面面积总是大于核壳间的界面面积,Sundberg^[1]等提出应当增加界面面积大小的因素.他们提出了界面自由能变化的计算式:

$$\Delta G = \sum_i \gamma_i A_i - \gamma_{1w} A_0 \quad (1)$$

式中 γ_i 为第*i*个界面的界面张力, A_i 为其界面

* 2003-11-28 收稿,2004-01-10 修稿; ** 通讯联系人

积. γ_{1w} 为种子聚合物与水的界面张力, A_0 为其界面面积. 依次对 4 种形态进行计算, 最小者为热力学平衡形态.

Winzor^[2] 等以聚合物 1 为种子, 聚合物 2 为第二阶段聚合物, 定义 R_0 为种子半径. 对于核壳结构形态, 定义 R_1 为正向核壳结构中核的半径, R_2 为反向核壳结构中核的半径, R 为乳胶粒子的总半径. 对于孤立粒子, 定义 R_1 和 R_2 分别为两种乳胶粒子的半径. 对于半球形态, 则将相互结合的两半球简化为一个圆球处理, 聚合物 2 为上冠球, 球冠高度为 h , 聚合物 1 为下冠球, 其球冠半径为 R .

结合式(1)推出 4 种形态下的计算式为:

正向核壳

$$\Delta\gamma_{\text{corp}} = \gamma_{12}(R_1/R_0)^2 + \gamma_{2w}(R/R_0)^2 - \gamma_{1w} \quad (2)$$

反向核壳

$$\Delta\gamma_{\text{capo}} = \gamma_{12}(R_2/R_0)^2 + \gamma_{1w}(R/R_0)^2 - \gamma_{1w} \quad (3)$$

半球型

$$\Delta\gamma_{\text{SHS}} = 0.5(R/R_0)^2 \{ \gamma_{12}(h/R)[1 - 0.5(h/R)] + \gamma_{2w}(h/R) + \gamma_{1w}[2 - (h/R)] \} - \gamma_{1w} \quad (4)$$

孤立粒子

$$\Delta\gamma_{\text{IP}} = \gamma_{1w}(R_1/R_0)^2 + \gamma_{2w}(R_2/R_0)^2 - \gamma_{1w} \quad (5)$$

假设体积具有加和性, 其中的 $(R_1/R_0)^2$, $(R/R_0)^2$, $(R_2/R_0)^2$, (h/R) 可根据 4 种最终结构形态的特征以及聚合物各组分的重量及密度算出.

通过(2)~(5)式的计算, 最小的形态即是热力学平衡形态, 计算中 3 种界面张力的求取是关键问题.

2 实验部分

2.1 原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚氧化丙烯二醇(PPG-1000、PPG-2000)、苯乙烯(St)均为工业品, IPDI 和 St 经减压蒸馏、PPG 在 70℃ 真空干燥 72 h 使用; 二月桂酸二丁基锡(T-12)、丙酮、1,4-丁二醇(BDO)、二羟甲基丙酸(DMPA)、三乙胺(TEA)、过硫酸钾、十二烷基硫酸钠(SDS)均是分析纯, 其中丙酮和 DOP 用 0.4 nm 钠型分子筛干燥 72 h 后经蒸馏使用, 过硫酸钾, 经多次重结晶提纯.

2.2 种子聚氨酯水分散液的合成

称定量的 PPG-1000、PPG-2000、BDO 和 DMPA 于三口烧瓶中, 升温到 80~85℃, 缓慢滴加 IPDI 后, 再滴加计量的 T-12 催化剂, 恒温反应, 直至 NCO 值接近理论值后, 降温到 45~50℃, 用丙酮

溶解, 再加入三乙胺中和反应 1 h 后, 加入去离子水, 快速搅拌 10 min, 静置, 最后减压除丙酮, 得到阴离子型种子聚氨酯水分散液. 制备配方如表 1 所示.

Table 1 The PU seed recipes

Reagents	PPG-1000	PPG-2000	BDO	IPDI	TEA
Mole ratios	0.05	0.05	0.06	0.3	0.1

2.3 第二阶段单体的种子乳液聚合反应

取上述的种子聚氨酯水分散液和水适量置于四口瓶中, 升温到 70~80℃ 左右, 将 St 单体和过硫酸钾引发剂水溶液于 2 h 左右匀速滴加到反应体系中, 再保温反应 2 h, 得到 PU/PSI 复合聚合物乳液. 反应中 PU/PSI 的重量比分别取为 3:7, 5:5 和 7:3, 引发剂用量为苯乙烯单体重量的 0.05%, PU/PSI 复合聚合物乳液的固含量为 30%.

2.4 聚苯乙烯均聚乳液的制备

将一定量的去离子水和 SDS 乳化剂置于四口瓶中, 升温到 70~80℃ 左右, 将 St 单体和过硫酸钾引发剂水溶液于 2 h 左右匀速滴加到反应体系中, 再保温反应 2 h, 降温出料. 反应中除了没有 PU 种子而使用 SDS 乳化剂外, 其余条件与上述的 PU/PSI 复合乳液反应过程中第二阶段单体的聚合反应条件完全相同. 这种均聚物将代表 PU/PSI 复合乳液中的第二阶段聚合物用于界面张力的测定中.

2.5 聚合物膜表面的接触角的测定

水和二碘甲烷在聚合物膜表面上的接触角的测定用 Dataphysics 公司的 Contact Angle System OCA20 仪器. 接触角用下式计算,

$$\Theta = 2\text{tan}^{-1}(2h/r),$$

其中 h 是液滴在膜表面上的高度, r 是液滴在膜表面上的直径. 测量误差范围是 $\pm 10\%$.

2.6 透射电镜观察

将 PU/PSI 复合聚合物乳液稀释到固含量为 1% 左右, 用磷钨酸(PTA)染色后, 滴在 300 目的铜网上自然晾干. 在 Hitachi H-800 型透射电子显微镜下观察染色后的粒子的形态, 放大倍数 6~8 万倍.

3 结果与讨论

3.1 聚合物的表面张力和极性的测定

聚合物的表面张力可分解为色散 γ^d 和极性 γ^p 两个部分, 即, $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$, $X^p = \gamma^p/\gamma$, 式 X^p 中定义为极性. 在已知水(强极性)、二碘甲烷(弱极性)的表面张力和极性、非极性组成的情况下, 聚

合物的色散和极性可采用分别测定聚合物与水、二碘甲烷的接触角,然后将实验测得的 θ_i 以及测试液的表面张力、色散和极性成分分别代入调和平均方程(6)或几何平均方程(7),聚合物与水、二碘甲烷分别各得一个方程,解此二元方程,得出聚合物的 γ^d 和 γ^p ,再由二者加和得到 γ_s 。

调和平均法

$$(1 + \cos\theta_i)\gamma_i = 4 \left[\frac{\gamma_i^d \gamma_i^d}{\gamma_i^d + \gamma_i^d} + \frac{\gamma_i^p \gamma_i^p}{\gamma_i^p + \gamma_i^p} \right] \quad (6)$$

Table 2 Surface tension ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) and polarity of polymer

Polymer	Harmonic mean					Geometrical mean				
	θ_1	θ_2	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	x^p	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	x^p
PSI	85.2	34.6	42.7	35.8	6.9	0.155	42.4	40.5	1.9	0.045
PII	83.0	38.0	41.7	33.5	8.2	0.196	41.2	38.4	2.8	0.068

3.2 界面张力的推算

3种界面张力的求取是一个很复杂的问题。这是因为乳化剂、引发剂、未反应单体、反应温度都将影响到3种界面张力的大小。在建立界面自由能变化最小理论判据时, Sundberg 和 Chen^[5] 都是以 PMMA/PSI 为典型例子分别完成的。在他们的工作中 γ_{1w} 和 γ_{2w} 是用简化实测方法获得的,而 γ_{12} 是用 Broseta 公式推算的。在进行实际的核壳形态粒子设计时,对于其它体系若用他们的推算方法,不易从文献上查得所需的基本数据,若采用实测方法,难度很大。但如若3种界面张力的获得过于复杂困难,就失掉了用该理论预测最终形态的应用价值。为此,文献[6]曾提出了界面张力的简化计算方法,并用于聚丙烯酸丁酯/聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)体系乳液粒子核壳结构形态。关于用界面张力简化计算方法计算其它体系的界面张力还鲜见文献报道。针对我们研究的体系,参考文献[6,7],提出几点简化和限制,具体内容是(1)复合乳液是以阴离子水性聚氨酯分散液为种子,采用无皂种子乳液聚合技术制备的,显然,体系中无外加乳化剂,因此,在聚合物与水的界面张力计算中,水的表面张力、极性和色散成分都取纯水的参数,而非含乳化剂的水溶液。(2)在第二阶段聚合反应中,单体是在 70~80℃ 的反应温度下,连续 2h 加入反应器中的,换句话说,就是单体是以饥饿态加料方式进行的。因此,在计算界面张力的过程中,单体的影响可不考虑。(3)在第二阶段聚合反应过程中,反应温度是 70~80℃,而不是在室温。据文献[8],聚合物的极性和水的极性与温度

几何平均法

$$(1 + \cos\theta_i)\gamma^i = 2(\sqrt{\gamma_i^d \gamma_i^d} + \sqrt{\gamma_i^p \gamma_i^p}) \quad (7)$$

通过接触角的测定对本文的种子聚氨酯、聚苯乙烯均聚物进行计算,得到的聚合物的表面张力和极性结果列于表2,其中 θ_1 和 θ_2 分别是水和二碘甲烷在聚合物膜表面上的接触角。

由表2可以看出种子聚氨酯的极性大于聚苯乙烯的极性。

无关;聚合物与聚合物之间,聚合物与水之间的界面张力随温度升高而降低,但这种降低很少,即温度对聚合物与聚合物之间、聚合物与水之间的界面张力的影响不大。通常界面张力的温度系数约为 $-0.01 \times 10^{-3} \text{N/m}\cdot\text{C}$, 复合乳液制备中第二阶段聚合是在 70~80℃ 下进行完成的,温度对界面张力的影响相对于界面张力本身小得多,完全可以忽略不计。因此,即便是在反应温度下,界面张力计算中所用到的聚合物和水的表面张力数据仍取室温下的基础表面张力数据。在上述的简化条件下,采用调和平均法(8)和几何平均法(9)计算得出的高聚物之间以及聚合物与水之间的界面张力列在表3中。

调和平均方程:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (8)$$

几何平均方程:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (9)$$

Table 3 Three kinds of interfacial tension values

Interfacial tension	$\gamma_{1w}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma_{2w}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma_{12}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
Harmonic mean	33.1	36.5	0.19
Geometrical mean	32.2	36.1	0.12

3.3 热力学平衡形态预测

用比重瓶法测得的种子聚氨酯和纯聚苯乙烯密度分别是 1.07 g/mL 和 1.05 g/mL, 不同 PU 与 PSI 配比下的 4种形态的界面张力变化 $\Delta\gamma$ 可根据(2)~(5)计算。计算结果如表4所示。

Table 4 Particle morphology prediction of PU/PSt system

Proportion	PU/PSt = 3:7		PU/PSt = 5:5		PU/PSt = 7:3	
	Harmonic mean	Geometrical mean	Harmonic mean	Geometrical mean	Harmonic mean	Geometrical mean
$\Delta\gamma$ (Core-shell)	49.3	49.1	25.6	25.7	13.5	13.5
$\Delta\gamma$ (Inverted core-shell)	41.6	40.1	20.0	19.4	9.0	8.8
$\Delta\gamma$ (Individual)	65.0	64.3	36.9	36.5	21.2	20.9
$\Delta\gamma$ (Hemisphere)	51.2	51.5	27.2	27.7	15.1	15.7
Predicted	Inverted	Inverted	Inverted	Inverted	Inverted	Inverted
Morphology	Core-shell	Core-shell	Core-shell	Core-shell	Core-shell	Core-shell

由表 4 可以看出,尽管采用调和平均法和几何平均法所计算的界面自由能值有所不同,但预测结果是一致的.即不同配比下的 PU/PSt 体系的热力学平衡形态都是反向核壳形态.

3.4 热力学平衡形态的验证

图 1 是 3 种配比下 PU/PSt 复合乳液的透射电镜照片图.由于聚氨酯极性比聚苯乙烯大,电子云

密度较大,因此判断粒子中间的亮的区域是聚苯乙烯部分,周围的暗的区域属于聚氨酯区域^[3].很显然形成的是反相核壳结构.所不同的是随着 PU/PSt 复合聚合物中聚氨酯量的增大,壳层的厚度相对于核也在增加,这一点很容易理解.可见 PU/PSt 体系的乳液粒子的热力学形态的预测结果与用透射电镜观察的实验结果一致.

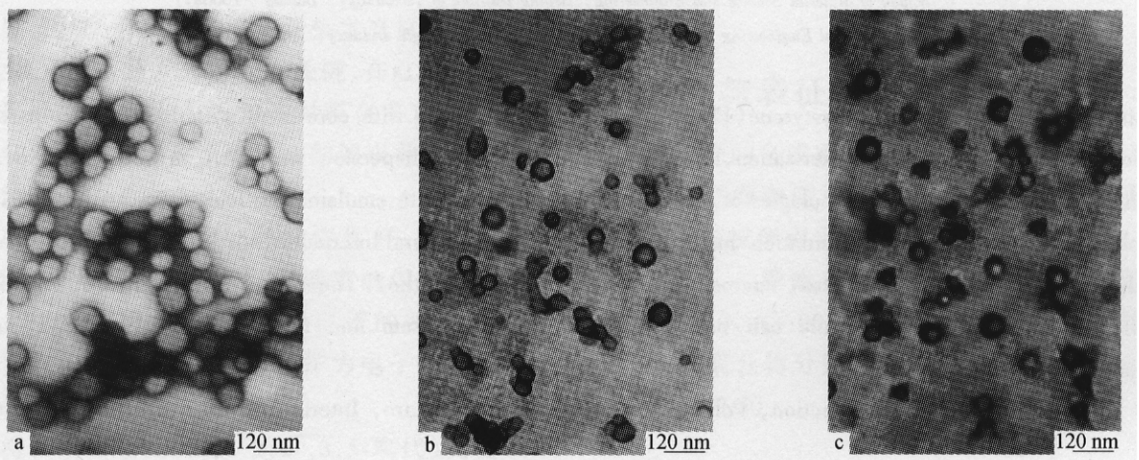


Fig. 1 TEM of PU/PSt composite emulsions

a) PU/PSt = 3:7; b) PU/PSt = 5:5; c) PU/PSt = 7:3

3.5 膜表面的结构特性

水和二碘甲烷分别在不同聚合物膜表面上的接触角值如表 5 所示,可以看出,第一 PU 膜表面极性比 PSt 膜表面极性大,这是因为 PU 聚合物分子链上带有极性的基团—COOH. 第二不同配比下的 PU/PSt 膜则与 PSt 膜表面具有相同的极性,这是因为在乳液粒子中位于壳层的聚合物在成膜时将优先位于膜的表面部分.这样就很容易解释 3 种膜表面之间的极性差异和相似性.值得说明

的是乳液粒子的反向核壳结构从膜的表面结构上得到了反映.

总之,对于 PU/PSt 体系,复合乳液粒子热力学平衡形态预测结果与透射电镜和接触角的实验结果一致.说明本文针对 PU/PSt 体系对界面张力简化计算的方法是可行的,所需的基础热力学数据,易于获取,计算过程比较简单,可推广使用. Sundberg 的界面自由能变化最小原则不仅仅局限在以苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等为原料的体系,可以推广应用到以水性聚氨酯为种子,第二阶段用苯乙烯等单体为原料进行乳液聚合的较为复杂的体系.而且对于所研究的聚合体系,在聚合物的表面张力、聚合物之间以及聚合物与水之间界面张力计算时,既可使用调和平均法也可使用几何平均法.

Table 5 Contact angle values of water and diiodomethane

System proportion	PSt	PU	PU/PSt		
			7:3	5:5	3:7
θ_1	85.2	83.0	83.5	83.2	82.4
θ_2	34.6	38.0	38.5	37.8	38.1

REFERENCES

- 1 Sundberg D C, Casassa A P, Pantazopoulos J. *J Appl Polym Sci*, 1990, 41: 1425 ~ 1442
- 2 Winzor C L, Sundberg D C. *Polymer*, 1992, 33: 3797 ~ 3806
- 3 Kan Changyou, Kong Xiangzheng, Yuan Qing. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80: 2251 ~ 2258
- 4 Hirose M, Zhou J, Nagai K. *Progress Organic Coat*, 2000, 38: 27 ~ 34
- 5 Chen Y C, Dimonie V, El-Aasser M S. *J Appl Polym Sci*, 1992, 45: 487 ~ 499
- 6 Huo Dongxia(霍东霞), Liu Dazhuang(刘大壮), Sun Peixin(孙培勤). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (1): 55 ~ 60
- 7 Chen Y C, Dimonie V, El-Aasser M S. *Macromolecules*, 1991, 24: 3779 ~ 3787
- 8 Wu S. *Polymer Interface and Adhesion*. New York: M. Dekker, 1982. 41; 43

THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM MORPHOLOGY PREDICTION OF PU/PS_t COMPOSITE EMULSION PARTICLES

CHAI Shuling^{1,2}, TAN Huimin¹, ZHANG Dalun¹

(¹ School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(² Light Chemical Engineering Department, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100)

Abstract The polyurethane/polystyrene (PU/PS_t) composite emulsions with core-shell structure were prepared by seeded soap-free emulsion polymerization, the polyurethane aqueous dispersion was used as seed particles. The thermodynamic equilibrium morphologies of synthesized PU/PS_t composite emulsion particles were predicted using a simplified interfacial tension calculation method based on the minimum interfacial energy change principle and validated using transmission electron microscopy and contact angle method. The results showed that the minimum interfacial energy change principle can be extended to PU/PS_t system and the simplified interfacial tension calculation is viable.

Key words Morphological prediction, Polyurethane, Core/shell structure, Interfacial tensions, Thermodynamics