

醋酸乙烯酯-丙烯酸丁酯乳液共聚乳胶粒 形态演化过程的模拟*

孙培勤 刘大壮

(郑州工业大学化工系 郑州 450002)

赵 科

陈甘棠

(郑州轻工业学院食工系 郑州 450002)

(浙江大学化工系 杭州 310027)

摘 要 将簇迁移动力学拓展应用到共聚形态的研究中,对醋酸乙烯酯-丙烯酸丁酯从间歇到不同加料速率下的半连续乳液共聚实验的乳胶粒形态演化过程进行了模拟,模拟从共聚-均聚转折点开始.结果说明:半连续加料时,随着加料速率加快,相分离程度增加,间歇反应时形成了核壳结构.乳胶粒形态模拟结果与文献对此共聚乳胶粒形态的实验表征结果类似.

关键词 醋酸乙烯酯,丙烯酸丁酯,乳液共聚,形态模拟

作为一个对共聚物研究的典型范例,人们对醋酸乙烯酯(VAc)和丙烯酸丁酯(BA)共聚进行过多方面研究. Delgado^[1]作了 50:50 的 VAc 和 BA 间歇共聚的实验,发现形成了富 BA(BA-VAc 共聚物)的核和富 VAc 的壳. Delacal^[2]指出这个共聚过程中,由于竞聚率的不同,BA 和 VAc 的共聚是第一阶段,在 BA 耗完之后,VAc 的均聚是聚合过程的第二阶段.孔祥正^[3,4]测定了不同 BA 和 VAc 配比下间歇共聚物的玻璃化温度,发现存在着两个 T_g ,第一个与 BA-VAc 的共聚物对应,第二个则与纯 VAc 聚合物的 T_g 相当接近.两个玻璃化温度说明,富 BA 共聚链与 VAc 的均聚链是不相容的,从而导致宏观相分离的出现,形成了核壳结构.

在两阶段种子乳液聚合过程中,可能存在着聚合物 1 与水,聚合物 2 与水及聚合物 1 与聚合物 2 三种界面. Sundberg^[5]指出,总界面自由能最小的结构是热力学的稳定结构.由于 PVAc 比 PBA 更亲水,所以,不论是 PBA 作为种子或是 PVAc 作为种子,形成的复合乳胶粒的最终形态都是 PBA 为核 PVAc 为壳的核壳结构.显然,在间歇共聚过程中,富 VAc 的链比富 BA 的链更为亲水,富 VAc 为壳层是其必然的结果.

先加的第一阶段聚合物形成壳,后加的第二阶段聚合物形成核称为反转核壳结构,反转核壳的形成充分说明,在第二阶段聚合过程中存在着链迁移.实际上在常规核壳形成过程中链迁移同样存在.最近, Gonzalez^[6,7]提出簇迁移理论对链迁移过程进行了描绘.他指出:(a)新生成的聚合物链在乳胶粒中的一定位置上形成.(b)如果新的聚合物链和已存在的聚合物链是不相容的,就要出现相分离,相分离导致簇的形成.簇是新生成高分子链的聚集体,它以微小球的形式随机分散在原有聚合物的基质中.(c)为了使 Gibbs 自由能最

* 1997-07-18 收稿,1998-04-10 修稿;河南省自然科学基金资助项目

小,簇朝着热力学平衡形态的方向迁移.在迁移过程中,由于簇内单体的聚合,由于高分子链向簇内扩散,由于簇间相互碰撞凝集使簇不断长大.扩散和凝集的速度与粒子的粘度密切相关.按照他据此机理建立的数学模型,成功的模拟了聚苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯二阶段聚合时,核壳形成随时间变化的三维机理图象,与Chen^[8]的实验结果符合甚好.Gonzalez的理论描述的是典型的两阶段均聚过程.本文的目的是将此两阶段均聚的簇迁移动力学方法推延到共聚-均聚体系中,以描述BA-VAc共聚过程中形态的形成过程.

1 物理模型

Delacal曾对BA-VAc间歇共聚的第二阶段形态的形成进行了数学模拟.他的基本假定是:在第二阶段聚合开始时,BA-VAc共聚物被VAc单体溶胀,VAc在共聚种子内进行聚合.生成的VAc均聚物链与共聚链相容,因而不迁移,进而由自由基浓度分布用动力学法进行了形态模拟.由于认为链相容不能解释两个 T_g 的存在,链不迁移也不能导出核壳间清晰界面的出现,因而这个模型有必要进行修正.

文献[4]指出,在视为种子的BA-VAc共聚物中,两种链段在聚合物链中的含量和分布都是不均一的.由于两种链段不相容,VAc链段尽管有向外迁移的趋势,但因高分子链中有一定的BA链段,不能导致整个链迁移,只能形成富BA或富VAc的局部微区.但第二阶段均聚的VAc链则可迁移到表面,因而可以将共聚物宏观上看作拟均聚物并与第二阶段均聚物链不相容的种子.孔祥正、Pichot^[9]饥饿态半连续的乳液共聚物只有一个玻璃化温度,也说明这种处理方法是可行的.

VAc均聚在BA-VAc共聚物基质内进行.VAc单体使共聚物的种子溶胀,最初生成的均聚链溶解在VAc单体中.当新生成PVAc均聚链浓度超过与原聚合物相容的相分离点时,就要发生相分离,相互聚集成球形的微小簇.反应温度在共聚及均聚物玻璃化温度之上,由于链的不相容性将发生链的迁移.迁移的动力是Gibbs界面自由能 ΔG ,迁移的阻力是粘性力.

簇开始形成时,数量很多,体积很小,随机的分布在球形种子颗粒中.按照簇迁移理论,簇一边迁移,一边长大,最终在种子外表面上形成宏观相分离的壳层.

2 数学模型和模拟步骤

以一个种子颗粒为计算基准,颗粒呈圆球状,初始时,其中随机分布的许多簇体积很小,也呈圆球状.其中簇 j 的运动受到其他各个簇对它的作用力和颗粒外水对它的作用力.根据Gonzalez的簇迁移动力学^[6,7],描述其运动的方程式为:

$$m_j \frac{d^2 X_j}{dt^2} = F_j - b_j \mu \frac{dX_j}{dt} \quad (1)$$

式中 m_j 是簇 j 的质量, X_j 是簇 j 的位置向量, F_j 是作用于 j 簇的van der Waals力, μ 是聚合物基质的粘度, b_j 摩擦系数,对于刚性球体, $b_j = 6\pi r_j$, r_j 为簇 j 的半径, F_j 由簇 j 的位置决定,它是时间的函数.当簇的移动距离很小时,即 $|X_{j0} - X_j| < 1\text{nm}$ 时,可把 F_j 看作常数.由于低剪切速度时簇的运动很慢,粘度 μ 也可看作常数.这时式(1)的解析解可以简化为一个代数式:

$$X_j = X_{j0} + \frac{F_j t}{b_j \mu} \quad (2)$$

当簇迁移量 $|X_{j0} - X_j|$ 很小时, 可以用它作精确计算.

作用在每一个簇上 van der Waals 力 F_j 可用下式计算:

$$F_j = F_{j3} + \sum_{h=1, h \neq j}^H F_{jh} \quad (3)$$

H 簇数. F_{jh} 簇 j 和其他簇的相互作用力. F_{j3} 是簇 j 和水的的作用力. 这些力可由界面能用下式计算.

$$F_j = - \nabla E_j \quad (4)$$

在确定了共聚物与水的界面张力, PVAc 与水的界面张力及 PVAc 与共聚物的界面张力之后, 按照簇迁移动力学计算方法, 算出 Hamaker 常数, 再由簇的位置算出相互作用能 E_j .

当反应进行时, 簇的体积由于 VAc 的聚合而同时长大. 由于簇迁移距离很短, 采用分段算法. 即在簇每迁移一个微小距离因碰撞凝集而长大之后, 再用反应动力学数据计算在这一微小时间区间内因反应而引起簇的长大, 确定迁移后簇的总体积. 模拟计算步骤如下:

(1) 时间 t 为共聚-均聚转折点时, 在共聚物种子乳胶粒中随机产生 N 个半径相等的微小簇, 簇的体积和为种子体积的 1%. 种子的球中心坐标 $0, 0, 0$, 簇的中心坐标 X_i, Y_i, Z_i , 半径为 $R_i, i = 1 \sim N$. 求出 Hamaker 常数值.

(2) 选取微小的时间增量 Δt , 计算经过 Δt 的时间, 簇由于迁移和凝集而产生位置变化和半径变化. 选定簇 i 计算其它簇对它的作用及水对它的作用力 F_j . 在 F_j 的作用下, 算出簇 i 的移动距离, 簇中心的坐标将改变. 若簇的移动距离大于 1nm , 减少时间增量 Δt , 重新计算. 顺序计算每个簇的移动距离和中心位置坐标变化, 当簇相碰时将立即发生凝集, 簇数目变小, 簇半径增大.

(3) 结合物料平衡方程和反应动力学方程, 计算 Δt 时间内由于聚合而产生的每个簇的长大.

(4) 经过 Δt 的时间, 时间变为 $t + \Delta t$, 簇数目变化为 N' , 簇中心位置坐标变为 X'_i, Y'_i, Z'_i , 簇半径变化为 R'_i , 返回(2)循环计算.

(5) 由(2)~(4)循环计算直至反应结束.

3 参数选定

用界面自由能量小作为核壳最终形态的判据是 1986 年 Sundberg^[5]指出的, 这一理论至今虽已得到广泛的公认, 但由于聚合过程的复杂性, 乳化剂, 引发剂等等因素的影响, 实际过程中界面张力的严格测定方法还存在着很多问题, 种子聚合物和第二阶段聚合物界面张力的测定方法或用分子结构模拟计算方法也远未完善. 所以, Gonzalez 模拟计算采用的参数是自相关文献中的计算式推算出的估计值. 尽管不同推算式得出的参数值有所差别, 但用以证明他们提出的理论正确性这个目的是可以满足的. 同样, 本文的目的在于从拟均相共聚物种子与 VAc 均聚物不相容出发, 将簇迁移动力学推广到共聚过程中, 说明加料速率等操作条件对核壳形态的影响. 为了使模拟计算不致于过分复杂, 本文采用简

化的方法,参考相关文献[8,10]取值。PVAc与P(BA-VAc)的界面张力,PVAc与水的界面张力,P(BA-VAc)与水的界面张力,随VAc,BA的配比及聚合过程的进行不断变化,只能根据具体的实验条件,用调和平均方程或几何平均方程初步计算后进行估值。模拟中所用的一组数据如下:

PVAc与P(BA-VAc)的界面张力 2.0×10^3 (N/m); PVAc与水的界面张力 9.5×10^3 (N/m); P(BA-VAc)与水的界面张力 13.2×10^3 (N/m)。

乳胶粒内的粘度无法直接测定,且随聚合过程进行不断变化,粘度只能由文献[11]中的基准温度、浓度、分子量下的聚合物的粘度由公式外推得到。间歇过程中,由于大量的单体使乳胶粒溶胀,使得乳胶粒内粘度相对较低,转化率很高时,粘度才较高。半连续过程中,由于单体逐渐加入,乳胶粒内单体浓度低,使得聚合过程中,乳胶粒内的浓度始终较高。因此,根据文献初步计算后进行估值,选定了如下的参数进行形态模拟。

间歇聚合时乳胶粒中的粘度取为 $\mu = 1.0 \times 10^8$ (Pa·s); 在半连续聚合时,粘度阻力相对增大, μ 取 5.0×10^8 (Pa·s)。

反应动力学数据也自文献选取。间歇聚合采用孔祥正^[12]的结果,不同加料速率下共聚动力学采用孙培勤^[14]最近报道的结果。

4 间歇共聚的模拟结果

孔祥正在60℃下,进行了VAc-BA的间歇乳液共聚合实验,VAc与BA重量比为1:1,乳胶粒粒径158nm。时间 $t = 60$ min, VAc的转化率为 $X = 0.4$ 时, VAc开始均聚反应,至 $t = 130$ min时,反应结束。

将孔祥正提出的动力学方程式与簇迁移动力学结合,按照前文叙述的模拟步骤,进行三维空间模拟计算。在二维平面图上画出乳胶粒形态随时间的演化图。三维球体图变为二维平面图,是将乳胶粒切开,左右两半球各沿垂直轴旋转180°,簇在平面上的投影,簇的坐标要经过坐标变换。

间歇共聚乳胶粒形态随时间的演化过程如图1。

$t = 60$ min, VAc的转化率为0.4时, VAc开始均聚反应, VAc-BA共聚物的种子中随机产生50个左右VAc均聚物的簇。随时间增加, VAc的转化率增加,簇发生反应性增长和凝聚性增长,簇的数目减少,体积增大,且有部分簇迁移至粒子的表面。 $t = 100$ min时粒子内部有两个簇,粒子表面形成了完整的壳层, $t = 130$ min反应结束时形成了正向核壳。

以上结果说明,在反应结束后,完整的核壳形态同时形成。与文献[1,4]结果相等。

5 半连续共聚的模拟结果

孔培勤在70℃下,500mL玻璃釜中进行了不同加料速率下的四组VAc-BA的种子半连续乳液共聚实验。乳化剂为十二烷基硫酸钠,引发剂为过硫酸铵,VAc与BA重量比为1:1,首先加入全部的乳化剂和引发剂,用10%的混合单体制成种子,然后纯混合单体连续滴加进行聚合反应。滴加时间分别为55min、105min、191min、409min,单体滴加完毕后再反应两小时结束实验,反应完成后乳胶粒粒径分别为94nm、85nm、78nm、72nm。

不同加料速率下各单体和总转化率与时间的关系如图2。

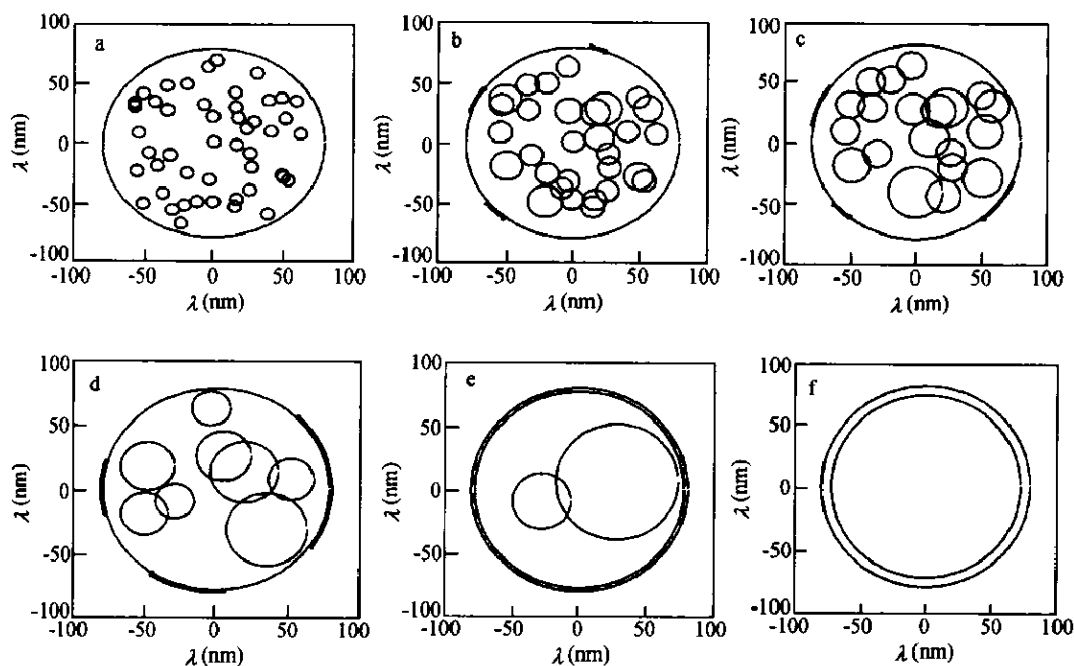


Fig. 1 Evolution of the particle morphology of VAc-BA batch copolymerization

(a) $t = 60.0 \text{ min}$, $X = 0.40$; (b) $t = 67.0 \text{ min}$, $X = 0.491$; (c) $t = 73.0 \text{ min}$, $X = 0.575$;
(d) $t = 80.5 \text{ min}$, $X = 0.60$; (e) $t = 100.0 \text{ min}$, $X = 0.953$; (f) $t = 130.0 \text{ min}$, $X = 0.99$

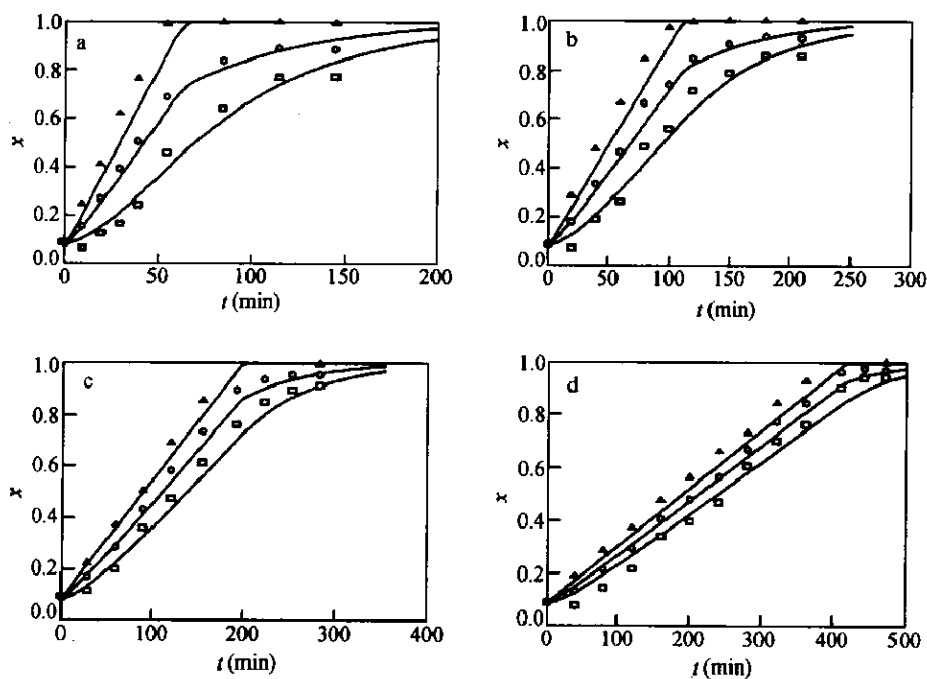


Fig. 2 Plots of BA, VAc, and total conversion versus reaction time at differential addition rate

○ Total Conversion, □ VAc Conversion, △ BA Conversion; (a) $t = 55 \text{ min}$, (b) $t = 105 \text{ min}$, (c) $t = 191 \text{ min}$, (d) $t = 409 \text{ min}$

模拟从共聚-均聚转折点开始, 共聚物的种子中随机分布 50 个左右微小簇. 对不同加料速率下的四组实验中乳胶粒形态随时间演化过程进行模拟计算, 在反应结束时乳胶粒的形态模拟结果如图 3.

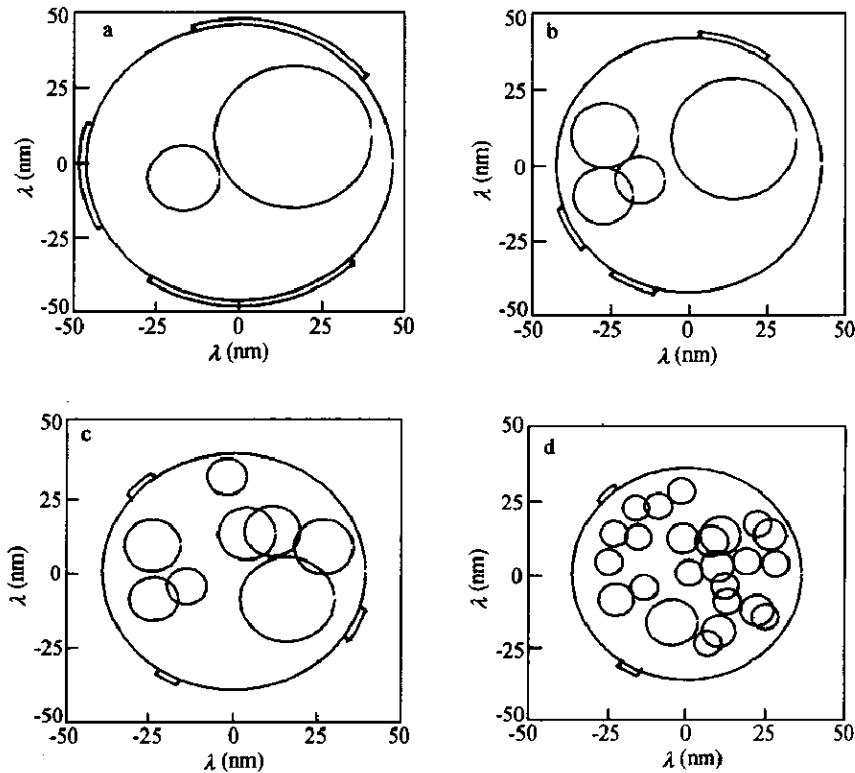


Fig. 3 The simulation of particle morphology simulated at the end of polymerization with differential addition rate (a) $T = 55\text{min}$, $T_c = 175.0\text{min}$, $X = 0.887$; (b) $T = 105\text{min}$, $T_c = 225.0\text{min}$, $X = 0.891$; (c) $T = 191\text{min}$, $T_c = 311.0\text{min}$, $X = 0.934$, (d) $T = 409\text{min}$, $T_c = 529.0$, $X = 0.934$

按 55min 加料时, $t = 67\text{min}$, VAc 转化率 $X = 0.48$ 时, 开始 VAc 的均聚阶段. 当实验进行到 175min 时反应结束, 球内还有两个簇, 未能形成完整的核壳. 按 105min 加料时, $t = 113\text{min}$, VAc 转化率 $X = 0.59$ 时, 开始 VAc 的均聚阶段. 直到 225min, 球内还有 4 个簇, 未形成完整的核壳结构. 按 191min 加料时, $t = 197\text{min}$, VAc 转化率 $X = 0.72$ 时, 开始 VAc 的均聚, 到 311min 时, 粒内还有 8 个簇, 不能形成核壳结构. 按 409min 饥饿态加料时, $t = 414\text{min}$, $X = 0.85$ 时, 开始 VAc 的均聚阶段, 直到 529min, 还未形成核壳形态. 粒子内部几乎是均匀的.

这些模拟结果说明, 在半连续共聚时, 随着充溢态到饥饿态的转变, 相分离程度越来越小. 在充溢态 55min 加料时, VAc 均聚链数量多, 相分离程度大, 虽不能形成完整的核壳结构, 但仍可能存在着两个玻璃化温度. 在接近饥饿态时, 只有少量的 VAc 均聚物链, 且又几乎是均匀的分布在共聚物的粒子中, 这就难以形成明显的相分离, 因而可能会只有一个玻璃化温度. 孔祥正, Pichot 的实验均发现, 在半连续聚合加料速率快时, 出现两个玻

璃化温度,但两个温度比间歇的要靠近,随着加料速率变慢,饥饿态进料时两个玻璃化温度最后会合二为一. 他们的实验结果与我们的模拟结果类似.

REFERENCES

- 1 Delgado J, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1986, 24:861~874
- 2 Delacal J C, Urzay R, Amora A, et al. *J Poly Sci, Part A, Poly Chem*, 1990, 28:1011~1031
- 3 Cavaille J Y, Jourdan C, Kong X Z, et al. *Polymer*, 1986, 27:693~702
- 4 Kong Xiangzheng(孔祥正), Yuan Qing(袁青), Kan Chengyou(阚成友). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1995, (3):308~313
- 5 Berg J, Sundberg D, Krongberg B. *Polym Mat Sci Eng*, 1986, 54:367~378
- 6 Gonzalez-Ortiz L J, Asua J M. *Macromolecules*, 1995, 28:3135~3145
- 7 Gonzalez-Ortiz L J, Asua J M. *Macromolecules*, 1996, 29:383~389
- 8 Chen Y C, Dimonie V, El-Aasser M S. *J App Poly Sci*, 1992, 45:487~499
- 9 Pichot C, Llauro M F, Pham Q T. *J Poly Sci Polym Chem Ed*, 1981, 19:2619~2633
- 10 Wu S. *Polymer Interface and Adhesion*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1982. Chapters 3;5
- 11 Van Krevelen D W. *Properties of Polymers*. Elsevier: Amsterdam, 1990. Chapters 15;16
- 12 Kong X Z, Pichot C, Guillot. *Europ. Polym. J*, 1988, 24:485~492
- 13 Sun Peiqin(孙培勤). Doctor Degree Thesis of Zhejiang University(浙江大学博士论文), 1997

DEVELOPMENT OF PARTICLE MORPHOLOGY SIMULATING OF EMULSION COPOLYMERIZATION OF VINYL ACETATE AND BUTYL ACRYLATE

SUN Peiqin, LIU Dazhuang

(Department of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002)

ZHAO Ke

(Department of Food Engineering, Zhengzhou Institute of Light Technology, Zhengzhou 450002)

CHEN Gantang

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract According to the equation of cluster dynamics in reacting system, combining with the kinetics equation of BA-VAc emulsion copolymerization in batch and semi-continuous process, the development of particle morphology was simulated. The results are as follows: 1. For the batch process, when VAc homopolymer is beginning, some clusters are randomly distributed in the copolymer latex particle. With the increase of time, the clusters, which were growing by both polymerization and coagulation, migrated toward the surface of particle. At last, a single core-shell structure is formed. 2. For the semi-continuous process, the final particle morphology revealed microphase separation structure, the faster the import speed of monomers, the greater the separated degree. During the slowest import speed, a multi-core-shell structure is formed. These simulation results are in agreement with the literature reports.

Key words Vinyl acetate, Butyl acrylate, Emulsion copolymerization, Morphology simulating