

离聚体水基微乳液化的研究 ——聚苯醚离聚体微乳化过程的相反转*

顾宇昕 黄玉惠** 廖 兵 丛广民

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 以乙酰磺酸为磺化剂制备了磺化度为 3~17mol% 的磺化聚苯醚(SPPO)并中和成盐,在一定的温度和搅拌速度下,加水将 SPPO 乳化成水包油的稳定水基微乳液.用乳化过程中的体系的电导率、粘度和表面张力的变化表征了乳化相反转过程.另外还研究了溶剂的极性和离子含量对 SPPO 溶液可乳化性和乳化过程的影响.

关键词 磺化聚苯醚(SPPO),水基微乳液,相反转,乳化

随着人们对环境问题的日益重视,用水作溶剂代替有机溶剂,以减轻挥发性有机物对大气的污染的研究已受到广泛重视,因而高聚物的水基化、微粒化也成为重要的高分子制备工程之一.高聚物水基微乳液是指高聚物以超细微粒形式分散在水组成的连续相中形成的稳定分散体系,分散相颗粒(高聚物微粒)直径一般在 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 之间.制备高聚物水基微乳液的方法主要有外乳化法(即外加表面活性剂)和自乳化法.自乳化法是通过高聚物进行改性,将离子基团(或极性基团)引入到高聚物非极性主链上,使它成为亲水-亲油的两亲性高聚物,从而具有表面活性剂的性质,进而乳化制成微乳液.这类改性高聚物人们称它为离聚体(ionomer).当这种改性高聚物溶液用水进行乳化时,疏水性高聚物分子主链就会聚集成微粒,离子基团(或极性基团)分布在这些微粒的表面上,它们由于带同种电荷而互相排斥,只要满足一定的动力学条件,就会形成稳定的水基微乳液.

把环氧树脂通过水基化微乳化制备水基涂料,国外已有工业规模生产的产品^[1,2],以聚氨酯离聚体制备水基高分子微乳液的研究正不断增多^[3,4].本实验室把废旧聚苯乙烯经化学改性制成聚苯乙烯离聚体并利用相反转技术制成了水基微乳液^[5],研究了其在水基涂料、纸张增强等方面的应用.研究水基微乳化过程的相反转特征,探讨形成稳定水基微乳液体系的动力学条件和热力学条件,对于发展聚合物水基化微粒化制备工艺具有重要的理论和实用价值.

本文以半结晶性的工程塑料——聚苯醚为对象,探讨其微乳化过程的特征,为结晶性高性能树脂的水基微乳液制备积累数据.

1 实验部分

1.1 原料

聚苯醚(PPO):北京化工研究院生产,分子量为 60,000~70,000;使用前经如下的步

* 1998-06-10 收稿,1998-09-15 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29674033);** 通讯联系人

骤纯化:把 PPO 在加热情况下溶于四氢呋喃/甲苯 ($V/V = 90/10$) 的混合溶剂中,冷却过滤,然后以水为沉淀剂,沉淀后用甲醇洗涤.经这一纯化处理的 PPO 在 65°C 的真空烘箱中(真空度为 -0.1MPa)烘干,干燥至恒重.

1.2 磺化反应及磺化度的测定

聚苯醚磺化反应按 Dong-Tsai 所述的方法制备^[6],以乙酰磺酸为磺化剂,产物用水和甲醇洗去游离酸,过滤后在真空烘箱中干燥 48h,温度 45°C ,真空度为 -0.1MPa .

磺化度用酸碱滴定法测定.

1.3 乳化过程体系性质的测定

粘度的变化用圆筒式旋转粘度计测定,型号 RHEOTEST2.1,德国制造,剪切速率为 1312s^{-1} ,测试温度 25°C .

电导率用 DDS-11A 型电导率仪测定(上海无线电厂制造),测试温度 25°C .

表面张力用 JZHY-180 型界面张力仪测定(河北承德市试验机厂制造),测试温度 25°C .

2 结果与讨论

2.1 乳化过程的描述

将磺化聚苯醚离聚体溶解在合适的混合有机溶剂中(如二甲基亚砜(DMSO)/氯仿、二甲基亚砜/丙酮等),制成 2% 重量百分浓度的 SPPO 溶液,在室温条件和一定的搅拌速度下缓慢滴加水,当达到相反转点后体系形成半透明的稳定的水基微乳液,继续加水不影响体系的悬浮颗粒的大小和稳定性.

2.2 溶剂极性对乳化效果的影响

我们用二甲基亚砜分别和甲苯、氯仿、丙酮、甲醇等极性不同的溶剂组成混合溶剂,比较不同极性溶剂对 SPPO 离聚体乳化过程的影响.

表 1 列出了所用各溶剂的溶度参数和极性分数.

Table 1 The solubility parameter and polarity fraction of solvents^[7]

Solvent	Solubility parameter	Polarity fraction
Toluene	8.9	0.001
Trichloromethane	9.3	0.017
Acetone	10.0	0.695
Methanol	14.5	0.388
DMSO	13.4	0.813

混合溶剂的溶度参数按以下公式计算^[7]:

$$\delta = \phi_1 * \delta_1 + \phi_2 * \delta_2$$

其中 δ 为混合溶剂的溶度参数; δ_1 为溶剂 1 的溶度参数; ϕ_1 为溶剂 1 的体积分数; δ_2 为溶剂 2 的溶度参数; ϕ_2 为溶剂 2 的体积分数.

在极性较弱的 DMSO/甲苯溶剂中,SPPO 离聚体的乳化效果很差,在乳化过程中有沉淀产生;在极性中等的 DMSO/氯仿溶剂中,能乳化,但乳化效果一般;在极性较强的

DMSO/甲醇和 DMSO/丙酮溶剂中乳化效果较好,得到的微乳液透明性比用 DMSO/氯仿要好.这是因为溶剂的极性决定了 SPPO 离聚体分子链在溶剂中的伸展程度和聚集态.极性溶剂可进入链段微离子点阵聚集区(the segment microionic lattices)^[8]的内部与离聚体分子中含离子链段发生作用,从而减弱了含离子链段与反离子间的库仑力作用,并减少链段微离子聚集区的数目和有序度;另外,含离子链段在极性较强的溶剂中有较大的伸展,加水乳化时,水较容易进入链段微离子聚集区,使链段微离子聚集区解聚集,从而容易乳化得到稳定的乳液.而在非极性或弱极性溶剂中,链段微离子聚集区未分离,随着水的加入,疏水链段迅速聚集成分散相颗粒,链段微离子聚集区或含离子链段被包埋在颗粒中,聚合物表面没有离子基团或者含有很少离子基团,达不到稳定聚合物颗粒的作用,使聚合物颗粒迅速聚集而沉积,得不到稳定的乳液.表 2 为溶剂极性对乳化效果的影响.

Table 2 The effect of the solvents on the emulsifiability of SPPO ionomer solution^{*}

Ionic contents (mol %)	Solvents	δ	δ_p	Emulsifiability
9.1	DMSO/Toluene	12.5	0.651	-
	DMSO/Trichloromethane	12.58	0.654	+
	DMSO/Acetone	12.72	0.789	+
	DMSO/Methanol	13.62	0.728	+
12.6	DMSO/Toluene	12.5	0.651	-
	DMSO/Trichloromethane	12.58	0.654	+
	DMSO/Acetone	12.72	0.789	+
	DMSO/Methanol	13.62	0.728	+
16.4	DMSO/Toluene	12.5	0.651	-
	DMSO/Trichloromethane	12.58	0.654	+
	DMSO/Acetone	12.72	0.789	+
	DMSO/Methanol	13.62	0.728	+

^{*} + : Good to emulsify; - : unable to emulsify; DMSO/other solvents; 8/2(V/ V)

2.3 SPPO 离聚体相反转过程电导率的变化

图 1、图 2 是不同离子含量的 SPPO 离聚体溶液加水过程中电导率的变化,采用二甲基亚砜/氯仿(V/ V = 8/2)作为溶剂,在室温(25℃)条件下滴加水.其中图 1 为未中和的 SPPO 直接加水乳化,图 2 为加入与 SPPO 链上的磺酸基等当量的氢氧化钠水溶液后再加水乳化.

电导率、粘度和表面张力与 SPPO 离聚体的聚集态结构有关,它们的突变说明聚集态结构发生了变化,即发生了相变,所以可以用电导率、粘度和表面张力的变化来表征乳化过程的相反转.SPPO 离聚体的加水乳化过程包括链段微离子聚集区的解聚和疏水链段的聚集过程,这个过程受离子含量及溶剂极性的影响.从图中电导率变化曲线可以看到,在加水的初始阶段,体系的电导率随含水量的增加而增加,在 25% ~ 30% 含水量附近有峰值出现,而后随水的加入而降低,至一最低值后又开始随含水量的增加而增加,最后趋于平台.无论是酸型的或是中和了的 SPPO,电导率变化曲线的峰的宽度随磺酸基含量的

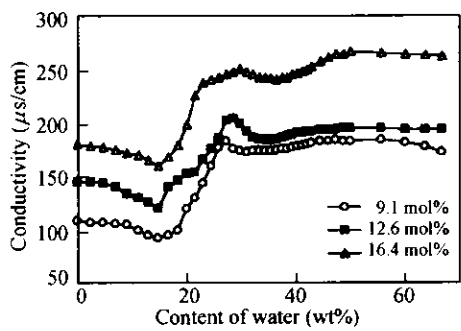
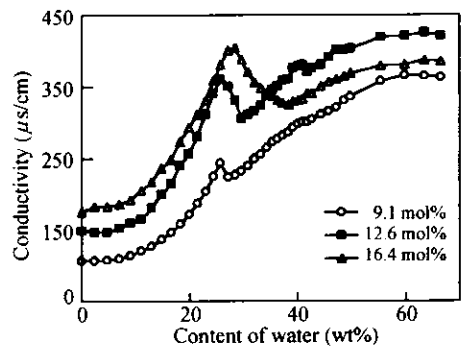


Fig. 1 The variation of conductivity of SPPO ionomer solutions without neutralized during emulsification process
Test temperature: 25℃

Fig. 2 The variation of conductivity of Na-SPPO ionomer solutions during emulsification process
Test temperature: 25℃

增加而加宽,即从峰值至峰谷所需的加水量随分子链上基团含量的增加而增加.对这一现象我们给出如下解释:在开始滴加水的阶段,SPPO 的环境仍是有机溶剂,但磺酸基团在有机溶剂中所形成的微离子聚集区开始被水所破坏、解离,并增加其离解程度,因而电导率升高;当水加至某一定量时体系开始发生相反转,即从油包水体系向水包油体系转变,这时疏水的主链由原来的扩展向收缩转变,不可避免地把链上的部分磺酸基裹进线团中屏蔽起来,从而使电导率降低,磺酸基含量越高,被包裹部分也会相应增多,使电导率降低越明显;相反转完成后,分子链不再收缩,这时当水量继续增加时,被包裹的离子基团逐渐裸露于疏水聚集体的表面,此时电导率又上升.最后体系的电导率保持不变.

由图 1 和图 2 可看到,起始聚合物浓度相同的体系,比较它们相反转后的平衡电导率,钠盐中和体系明显低于未中和体系,如表 3 所示.这表明 $\text{Na}^+ \text{SO}_3^-$ 基团的离子迁移速率低于 $\text{H}^+ \text{SO}_3^-$ 的迁移速率.

Table 3 The maximum conductivity of SPPO with and without neutralized by sodium hydroxide*

Ionic contents (mol%)	Maximum conductivity without neutralized ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Maximum conductivity with neutralized ($\mu\text{s}/\text{cm}$)
9.1	365	183
12.6	425	207
16.4	404	266

* Test temperature: 25℃; in mixed solvents of DMSO/trichloromethane: 8/2 (V/V)

2.4 SPPO 离聚体加水乳化相反转过程粘度的变化

图 3 是不同离子含量的 SPPO 离聚体溶液在加水乳化过程中粘度的变化,所用溶剂为 DMSO 与氯仿的混合溶剂,体积比为 8:2,测试温度为 25℃.

对于磺化度为 9.1mol% 的 SPPO 来说,它的聚集态结构为有序和无序链段微离子点阵聚集区共存,加水乳化过程中,水先进入无序微离子点阵内部,水的加入使疏水链段部分聚集,导致体系粘度的增加;当继续加水,水进入有序微离子点阵,这时疏水链段聚集作

用和微离子聚集区解缔合而使粘度减少的效应相平衡,使粘度达到一个平台;再继续加水,随着疏水链段聚集作用的增强,粘度又开始增加,直到水使有序离子微区完全解聚集后,粘度发生下降,即体系相反转.对于磺化度为12.6和16.4mol%的SPPO来说,它们的无序微离子点阵的含量较少,加水乳化过程中,水很快进入无序微离子点阵,使它解聚集,这时粘度的变化不显著;继续加水,由于水的稀释作用,使粘度明显下降;随后水进入有序微离子点阵,使之解聚集,这时疏水链段聚集作用和微离子聚集区解缔合而使粘度减少的效应平衡,使粘度也达到一个平台;接着加水,直到微离子点阵完全解聚集,体系由油包水向水包油转变,粘度发生下降,即体系发生相反转.

与具有柔性主链的PS离聚体乳化过程粘度变化曲线^[5]不同之处是PPO离聚体乳化过程中在相反转时粘度的升高不明显,并且出现粘度平台区,这可能是在这一区域,水使有序的微离子聚集区解缔合而使粘度减少的效应与此时水使疏水主链聚集导致粘度增加的效应相平衡.而对柔性主链的聚合物,在相反转过程主链疏水聚集作用对粘度的贡献明显大于离子聚集区解缔合对粘度的贡献,故相反转时伴随粘度的突增.

2.5 SPPO 离聚体加水乳化相反转过程表面张力的变化

从表面张力曲线变化图(图4)可以看到,随着含水量的增加,开始阶段,体系的表面

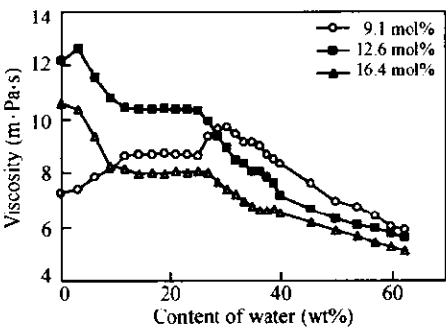


Fig. 3 The variation of viscosity of SPPO ionomer solutions during emulsification process
Test temperature: 25℃

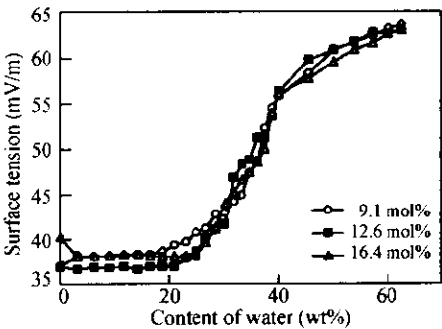


Fig. 4 The variation of surface tension of SPPO ionomer solutions during emulsification process
Test temperature: 25℃

张力变化不大,接着出现急剧增长,在最后阶段表面张力的变化又趋向缓和.这是因为开始加水时,水被分散为小液滴,为有机溶剂所包围,体系的表面张力主要表现为有机溶剂的性质,变化不大;随着继续加水,体系从油包水向水包油转变时,水就成为连续相,这时测到的表面张力主要由水来提供,由于水的表面张力比有机溶剂的大,随着水的含量的增加,体系的表面张力就迅速增长;最后阶段,体系的表面张力趋向于水的表面张力,所以变

化趋缓.

REFERENCES

- 1 Woo J T K. ACS Org Coat Plast Eng, 1980, 43:142~148
- 2 Robinson P V. J Coat Technol, 1981, 53(674):23~30
- 3 Chen S A, Chan W C. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1990, 28:1515~1532
- 4 Lee J S, Kim B K. Organic Coatings, 1995, 25:311~318
- 5 Liao Bing(廖兵), Cong Guangmin(丛广民), Huang Yuhui(黄玉惠), Zhao Shulu(赵树录). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, 3:300~306
- 6 Dong-Tsai Hseih, Dennis G Peiffer. Polymer, 1992, 33(6):1210~1217
- 7 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). Polymer Physics(高分子物理). Shanghai: Fudan University Press(复旦大学出版社), 1990. 116
- 8 Dieterich D, Keberle W, Wiet H. Angew Chem Int Eng Ed, 1970, 9:40~50

STUDIES ON WATERBORNE MICROEMULSION OF IONOMER

——THE CHARACTERIZATION OF PHASE INVERSION OF LIGHTLY SULFONATED POLYPHENYLENE OXIDE DURING EMULSIFICATION PROCESS

GU Yuxin, HUANG Yuhui, LIAO Bing, CONG Guangmin

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract The lightly sulfonated poly(phenylene oxide) (SPPO) ionomers in different mixing solvents were emulsified by water to form a series of waterborne microemulsions. The principle of emulsification was explained. The aggregated structure of SPPO chains in organic solvents was discussed. SPPO molecular chains can form a type of microionic lattice. The emulsification process included the dissociation of the microionic lattices and aggregation of the hydrophobic segments. The polarity of solvents was an important factor for the formation of stable microemulsion systems. The effects of properties of solvent systems, ionic contents and the type of counterions on phase inversion procedure were discussed. The phase inversion processing during emulsification of SPPO ionomers was characterized by measuring the variatio of conductivity, viscosity and surface tension with addition of water. The mechanism of the phase inversion during emulsification of SPPO ionomers was also discussed.

Key words Waterborne microemulsion, SPPO, Phase inversion, Emulsification