

核壳型聚丙烯酸丁酯/聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯) 乳胶粒子形态设计及模拟*

霍东霞** 刘大壮*** 孙培勤

(郑州工业大学化工学院 郑州 450002)

摘 要 在简化及限制的实验条件下,提出了一套界面张力的简化推算方法,通过计算证实了采用该简化算法所得界面张力可较为准确地预测丙苯体系复合乳胶粒子的热力学平衡形态.并且根据性能要求,通过界面自由能变化最小的热力学判据对核壳型聚丙烯酸丁酯/聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)复合乳胶粒子进行形态设计,采用种子半连续乳液聚合法制备复合乳胶,利用电镜对设计粒子的最终核壳形态进行了证实.

关键词 核壳,形态,界面张力,热力学

把丙烯酸酯类与苯乙烯用乳液聚合法共聚制成的丙-苯乳胶广泛应用于涂料及粘合剂工业生产中.八十年代以来,采用两阶段种子聚合法制成核壳型丙苯乳胶,以赋予共聚乳胶不具备的特殊性能,受到了人们的广泛关注.聚丙烯酸丁酯(PBA)与聚苯乙烯(PS_t)复合胶粒的制备就是这个体系研究的重点之一.若制成PBA为核、PS_t为壳的软核硬壳结构,在使用上将会具有一定的特色.但Min等^[1]采用PBA为种子,St为第二阶段单体,用半连续乳液聚合法制备时,发现这种核壳型乳胶粒子的形态是不稳定的,在长期放置过程中PBA逐渐自核层向壳层迁移,12个月后演变为哑铃形.龙复等^[2]采用类似的方法制得的胶粒是PBA在壳层的反向核壳结构.上述实验说明形成PBA为核、PS_t为壳的形态在热力学上是不稳定的,不能满足设计性能要求.为此本文根据性能要求,通过界面自由能变化最小的热力学判据设计出具有稳定形态的聚丙烯酸丁酯/聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)(PBA/P(St-MMA))核壳型乳胶粒子,并用实验作出了证实.

1 粒子形态设计

1.1 设计原则

PBA从核层向壳层表面迁移,是由于PBA比PS_t更为亲水的结果.为了使PS_t留在壳层,可以采用增大PBA核与PS_t壳间的接枝或交联以改善两相间的相容性;也可以在两阶段聚合过程中使用不同引发剂引发,使PS_t末端带有更为亲水

的基团等等.本文采取另一种思路,即通过选取一种所形成聚合物亲水性强于PBA的单体,将其与St共聚,以阻止PS_t向核层的迁移达到形成软核硬壳的目的. Lee等^[3]曾报道,用两阶段无皂乳液聚合制成了PBA在核层的核壳型PBA/PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)胶粒,说明PMMA的亲水性要强于PBA.为此我们设想若将适宜比例的MMA与St共聚,利用PMMA的亲水性,有可能将PS_t留在壳层.而且PMMA也是一种硬聚合物,还可提高最终产品的光泽性和耐候性,因此由PBA/P(St-MMA)制成的乳胶,将会比单一的以St为壳层的性能更好,满足设计性能要求.为了进一步判别这个设想的可能性,还需要用热力学原则进行定量地模拟预测.

Sundberg等^[4]提出了以界面自由能变化最小作为最终核壳形态的热力学判据.他们指出对于已达到平衡态的两相复合胶粒最多存在着三种界面,即种子聚合物1与水(1w)、第二阶段聚合物2与水(2w)和两阶段聚合物(12)之间的界面.这些界面可能组成四种宏观相分离的结构形态:正向核壳、反向核壳、相互结合的两半球和两种完全分离的孤立粒子.在不出现接枝与交联的情况下,选定种子聚合物1作为参考始态,则诸形态的界面自由能变化 ΔG 可以根据其各自的结构特征,用下式分别计算:

$$\Delta G = \sum_i (\gamma_i \cdot A_i) - \gamma_{1w} \cdot A'_0 \quad (1)$$

式中 γ_i 为第*i*个界面的界面张力, A_i 为第*i*个界面面积, γ_{1w} 为种子聚合物与水的界面张力, A'_0 为

其表面积.依次对四种形态的 ΔG 用式(1)分别计算,其中 ΔG 最小者所对应的形态为热力学稳定的形态.为了计算方便,Sundberg 将式(1)转换为式(2),从而通过比较单位种子表面积的界面自由能变化 $\Delta\gamma$ 来确定最终形态:

$$\Delta\gamma = \frac{\Delta G}{A_0} = \sum_i (\gamma_i \cdot A_i) / A_0 + \gamma_{1w} \quad (2)$$

需要说明的是,全面计算这一过程的自由能变化,应该包括第二阶段单体聚合以及单体与聚合物溶解、溶胀、相分离等多种热力学参数变化,由于这些参数在四种形态形成时变化相同,建立式(1)时略去了这些部分,只比较四种形态形成时 ΔG 变化的不同部分.

1.2 界面张力的简化推算方法

获取式(1)或(2)计算所需要的数据,是一个很复杂的问题.这是因为 1)乳化剂、引发剂都会影响到各界面张力的大小;2)在聚合过程中未转化单体的存在构成了更为复杂的相分离体系,因而单体量的不同也将影响到三种界面张力的大小.在建立界面自由能变化最小理论判据时,Sundberg^[4]是以 PMMA/PSt 为典型例子,采用 Broseta 和 Siow 等提出的算式推算出各界面张力值,Chen 等^[5]改变引发剂和乳化剂对 PSt/PMMA 作了研究,采用模拟的方法测出了特定体系的 γ_{1w} 和 γ_{2w} ,也用 Broseta 式推算出 γ_{12} .在将界面自由能变化最小作为形态设计的方法时,对于其它体系若用他们的推算方法,又需要不易从文献上查得的基础数据,若采用实测的方法,难度很大.但如若获取三种界面张力过于复杂困难,就失掉了用该理论预测最终形态的实用价值.为此我们提出几点简化和限制,其基本原则是用方便的方法获取相关的表面张力,再用经典的界面张力计算方法推算出三种界面张力.

简化及限制条件为 1)用乳化剂存在下水的表面张力作为计算基础.它可以方便的测定,也可以自文献中查取.这样计算的聚合物与水之间界面张力实际上为聚合物与乳化水溶液间界面张力;2)两阶段聚合时采用同一种引发剂.由于在两种聚合物链上留下的末端基团相同,可降低或略去由引发剂不同造成聚合物极性变化而带来的影响.3)在第二阶段采用半连续饥饿态加料,使转化率保持在 98% 以上,略去单体存在对界面张力的影响.4)由于采用半连续饥饿态加料,两种单体无规共聚,避免了由于竞聚率不同引起的更为复杂

的情况.可把两种单体共聚物视为拟均相聚合物,用其摩尔分率线性加和的方法推算其表面张力^[6].

在上述简化及限制条件下,聚合物与水之间的界面张力可通过杨氏方程及接触角推算法计算得出.杨氏方程可表达为:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3)$$

其中 γ_{LV} 为与其饱和蒸汽平衡的液体表面张力; γ_{SV} 为与该液体的饱和蒸汽平衡的固体表面张力; γ_{SL} 为固液之间的界面张力; θ 为固液之间的接触角.根据部分极性理论可推算接触角:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{LV} = 2 \times [(\gamma_s^d \cdot \gamma_{LV}^d)^{1/2} - (\gamma_s^p \cdot \gamma_{LV}^p)^{1/2}] \quad (4)$$

其中上角标 d 表示非极性、p 表示极性.而

$$\gamma_i^p = \gamma_i \cdot x_i^p \quad \gamma_i^d = \gamma_i \cdot (1 - x_i^p) \quad (5)$$

式中 x_i^p 为极性,联立解方程(3)、(4)和(5)即可估算出聚合物与水之间的界面张力.需要强调的是在需要考虑乳化剂对界面张力影响时,计算时应使用乳化水溶液的表面张力.

高聚物之间的界面张力可通过几何平均方程进行计算:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p)^{1/2} \quad (6)$$

其中 γ_{12} 为两聚合物之间的界面张力, γ_1 、 γ_2 分别为两聚合物的表面张力.

1.3 简化估算方法的检验

为了考察上述简化估算方法的合理性,自文献中查选基础热力学数据,再按照相关文献中核壳型复合乳胶粒子制备的实验条件,推算三种界面张力,根据(2)式对粒子的形态结构进行预测,并与文献结果进行比较.界面积 A_i 的值沿用 Sundberg 所采用的假设体积具有加和性、根据各聚合物组成的重量及密度进行估算的方法.

对于 PMMA、PSt 和 PBA 选取的相关基础热力学数据见表 1.最终形态预测与文献实验对照结果见表 2.

Table 1 Thermodynamic data^[6] for PMMA, PSt and PBA

Polymer	PMMA	PSt	PBA
Density (g/mL, 20°C)	1.17	1.05	1.03
Surface tension (mN/m, 20°C)	41.1	40.7	33.7
Polarity x^p	0.25	0.10	0.098
$-d\gamma/dt$ (dyne/cm°C)	0.076	0.072	0.07

由表 2 可看出根据简化计算方法得到的热力学数据代入式(2),对 Durant^[7]、龙复^[2]、Lee^[3]等实验制得的核壳型乳胶粒子形态进行模拟,预测结果与实验结果一致,充分说明了采用简化计算界面张力的数学模型预测复合粒子形态是可行的.对于 PBA/PS_t 体系的形态,Min 报道的半球型与龙复的反向核壳实验结果略有不同,表中的计算结果显示出反向核壳和半球型的 $\Delta\gamma$ 值很接

近,因此实验条件的稍有不同,就有可能造成上述结果的不同;同时也不排除 Min^[1]实验中室温下 PBA 链迁移在 12 个月后仍未达最终平衡态.尽管如此,PBA 链自核层向外迁移的趋势还是被准确地预测出来.通过验证证明了所计算的热力学数据是合理的.由此认为表 1 中的基础热力学数据,可以作为预测 PBA/P(St-MMA)最终结构形成的依据.

Table 2 Predicted morphology and testing under the experimental conditions of literatures

Composite latex		PS _t /PMMA	PBA/PS _t	PBA/PMMA
Literature		[7]	[1,2]	[3]
Exp. Conditions	Seed/g	8.12	30.8	27.5
	The second stage monomer/g	16.2	30.8	82.5
	Emulsifier	/	SDBS	/
	Initiator	KPS	KPS	KPS
	Polymerization temperature/℃	80	70	70
Predicted Morphology	$\gamma_{1w}/\text{mNm}^{-1}$	13.3	14.2	25.0
	$\gamma_{2w}/\text{mNm}^{-1}$	23.5	15.3	13.7
	$\gamma_{12}/\text{mNm}^{-1}$	1.5	0.36	1.8
	$\Delta\gamma/\text{mNm}^{-1}$ (core-shell)	39.5	10.3	9.2
	$\Delta\gamma/\text{mNm}^{-1}$ (inverted core-shell)	18.2	8.6	37.5
	$\Delta\gamma/\text{mNm}^{-1}$ (individual particles)	40.0	15.1	26.2
	$\Delta\gamma/\text{mNm}^{-1}$ (hemisphere)	30.5	9.2	17.6
	Predicted morphology	Inverted core-shell	Inverted core-shell and hemisphere co-exist	Core-shell
	Tested morphology of particles by TEM	Inverted core-shell	Lit. [2] inverted core-shell Lit. [1] sphere→hemisphere	Core-shell

* Experimental conditions of literature [2] are estimated

1.4 PBA/P(St-MMA)最终粒子形态预测

本实验采用 SDS(十二烷基硫酸钠):OP(聚乙二醇辛基苯基醚)=1:1 的复合乳化剂,通过界面张力仪测出,在 CMC 值以上含此复合乳化剂的水的表面张力为 34.3dyne/cm.在上述简化及

限制条件下,当第二阶段混合单体当 St 与 MMA 配比不同,形成的共聚物表面张力和极性不同,因而将影响最终形态结构.为此先对 St 和 MMA 不同重量比共聚下的最终形态进行预测计算,结果如表 3 所示.

Table 3 Effect of the second stage mixture monomer ratio (St/MMA) on the final equilibrium morphology of particles

St/MMA(W/W)	100/0	90/10	80/20	70/30	50/50	0/100
$\Delta\gamma$ core-shell	10.25	8.50	6.97	5.61	3.31	-0.68
$\Delta\gamma$ inverted core-shell	8.27	8.23	8.21	8.23	8.33	8.82
$\Delta\gamma$ individual particle	14.78	13.63	12.58	11.64	9.97	6.79
$\Delta\gamma$ hemisphere	9.04	8.14	7.33	6.62	5.40	3.25
Predicted morphology of latex	Inverted core-shell and hemisphere co-exist	Inverted core-shell, core-shell and hemisphere co-exist	Core-shell and hemisphere co-exist	Core-shell	Core-shell	Core-shell

* Two stage polymers ratio 50:50 P(St-MMA)/PBA, polymerized at 70℃

由表 3 中数据可看出, 当 $St/MMA \geq 80/20$ 时, 有两到三种粒子形态的 $\Delta\gamma$ 计算值比较相近, 在该条件下预测的粒子最终形态有可能是几种形态共存的体系; 而当 $St/MMA \leq 70/30$ 时, 通过计算预测的粒子形态已为正向核壳形态. 为了获取稳定正向核壳形态的 PBA/P (St-MMA) 复合胶粒, 选取 $St:MMA = 50:50$, 即三种单体的比例为 $BA:St:MMA = 50:25:25$. 在上述条件下, 四种平衡形态的 $\Delta\gamma$ 随共聚物转化率的变化如图 1 所示.

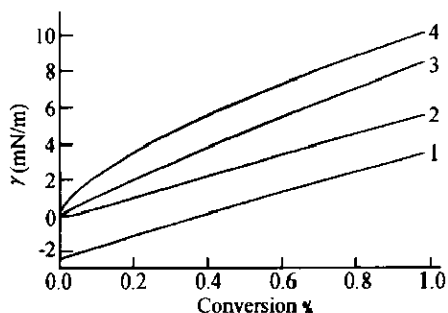


Fig. 1 Calculated reduced surface energies for a polymerizing particle. (initial composition 25:25:50 St/MMA/PBA, polymerized at 70°C)

1) core-shell; 2) hemisphere; 3) inverted core-shell; 4) individual particles

图 1 所示计算结果表明, 在第二阶段聚合过程中, 正向核壳形态所对应的界面自由能变化值最小, 因而可预测出本设计配方及制备条件下得到的乳胶粒子热力学平衡形态为正向核壳形态, 符合设计要求.

2 实验验证

2.1 实验方法

根据上述粒子形态预测所确定或选取的条件进行聚合反应. 在聚合前将单体在减压条件下蒸馏, 以除去原料中所含有的阻聚剂, 并在单体中加入单体重量 1% 的十二烷基硫醇. 聚合实验在 500mL 五口玻璃夹套反应釜中进行, 反应温度由超级恒温槽控制. 具体操作步骤为: 在 75°C 依次加入去离子水、乳化剂 (SDS: OP = 1:1) 水溶液、单体 BA (10g) 及引发剂 ($K_2S_2O_8$) 水溶液, 反应 30min 制备种子, 种子乳液呈蓝色; 种子制备好后, 用微量泵滴加剩余 40g BA 单体; 待单体滴加完毕, 继续反应 30min 后将体系温度升高至 90°C 保温 1h, 以销毁未反应的引发剂; 之后将体系温

度降至 70°C, 再加入引发剂 ($K_2S_2O_8$) 水溶液后, 用微量泵控制滴加速度, 饥饿态条件下向体系滴加 St 和 MMA (1:1) 混合单体, 使 St 与 MMA 形态无规共聚物, 50g 混合单体滴加完毕后, 继续反应 1h, 冷却后取样出料.

用 JZHV-180 界面张力仪测定乳液的表面张力; 用差热扫描量热法 (DSC) 测定复合乳胶玻璃化转变温度; 用透射电子显微镜 (TEM) 观察乳胶粒子结构.

2.2 设计粒子最终形态测定及验证

亚稳形态的核壳结构中高分子链的迁移, 有时需要很长的时间. 因此, 我们所设计的 PBA 为种子, P(St-MMA) 为第二阶段聚合物形态的核壳结构是否稳定, 关键在于制成后能否经往长时间放置的考验. 为此对放置 4 个月产品用 DSC 进行表征, 发现其差热扫描曲线上 (如图 2 所示) 存在着两个玻璃化转变温度: $T_{g1} = 228.34K$, $T_{g2} = 370.58K$. 其中 T_{g1} 对应于 PBA 的玻璃化温度, T_{g2} 对应于 MMA 和 St 无规共聚物的玻璃化转变温度. 由此认证, 三个组分形成的复合乳胶粒, 是以两个相态存在的, 一个相以 PBA 为主, 另一个相以 MMA 与 St 的共聚物为主.

在此基础上, 对放置 6 个月的乳液稀释并用 OsO_4 进行染色处理, 通过透射电子显微镜 (TEM) 观察乳胶粒的微观形态 (照片如图 3 所示).

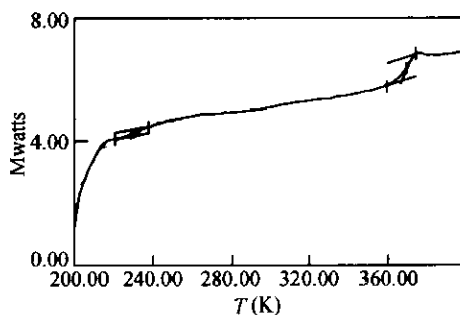


Fig. 2 DSC of PBA/P(St-MMA)

DSC 和电镜照片表明了我们根据粒子设计所制备的乳胶粒子为正向核壳结构, 其中核由 PBA 组成, 壳由 P(St-MMA) 组成, 且具有很好的结构稳定性. 从而证实了采用我们提供的简化计算界面张力的数学模型所预测的结果是正确的, 本粒子形态设计及实验设计是成功的.

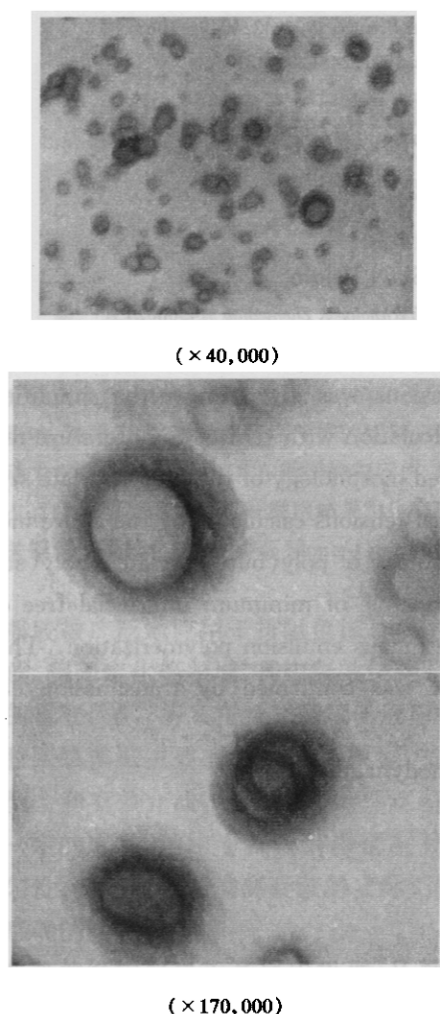


Fig. 3 TEM photograph of samples after 6 months
Dark regions are P(St-MMA) stained with OsO_4 , and lighter regions are PBA

3 讨论

在热力学计算中直接涉及三种界面张力,由于乳液聚合过程中影响界面张力的因素非常复杂,因而即使是对同一体系目前报道的数据也有

差别,而对于基础热力学数据文献报道也并不一致,如 Chen 等^[8]通过实验测试的 PSt 极性 x^p 值为 0.056,而文献[6]中所给出不同途径得到的 PSt 的 x^p 值分别为 0.17、0.14 和 0.1,若采用通过极性值为 0.17 计算的界面张力来预测最终复合粒子形态显然与多数文献实验结果不符,为此,我们计算预测时选用 0.1 值.通过计算我们发现热力学参数的些许差别,有时甚至会造成预测结果的很大不同,因此选择恰当的基础热力学数据是预测粒子形态成功与否的关键.

目前文献报道的预测计算的实验验证工作集中在 PSt/PMMA 体系. Durant^[7]、Chen^[8]及 Jonsson^[9]等通过实验获得了多种不同形态结构的 PSt/PMMA 复合乳胶粒子.本文验证了 Durant 等的结果;Chen 等报道的结果为半球型,这可能是由于乳化剂等实验条件不同所造成的结果,但 PMMA 大部分处于壳层,包裹了 PSt 相的大部分,与我们所预测的相分离趋势是一致的;Jonsson 所得到的界缘不清晰的粒子形态为相分离并未充分完成时的形态,不在我们预测范围之内.

在采用简化方法计算界面张力时,可使用调和平均法和几何平均法两种方法.采用哪一种方法计算的界面张力更为准确取决于复合体系.本文给出的界面张力算法,所需基础热力学数据易于获取,该法适用体系宽,可推广使用.在限制及简化条件下,采用本法得到的界面张力通过界面自由能变化最小的热力学判据,尽管不能够精确描述、模拟粒子形态的演变,但它已经能够准确地预测出复合胶粒热力学平衡时宏观相分离的趋势.在实际应用中,可通过本法定量计算、定性使用.

REFERENCES

- 1 Min T I, Klein A, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1983, 21: 2845~2861
- 2 Long Fu(龙复), Tang Liming(唐黎明), Wang Jian(王健), Wang Wei(王玮). *Materials Science Progress (材料科学进展)*, 1992, 6(4): 343~346
- 3 Lee S F, Lin K R, Chiu W Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 51: 1621~1628
- 4 Winzor Catherine L, Sundberg Donald C. *Polymer*, 1992, 33(18): 3797~3806
- 5 Chen Yi-Cherng, Dimonie Victoria, El-Aasser Mohamed S. *Pure & Appl Chem*, 1992, 64(11): 1691~1696
- 6 Souheng Wu(吴昊 writing), Pan Qiangyu(潘强余), Wu Dunhan(吴敦汉) interpreting. *Polymer Interface and Adhesion (高聚物的界面与粘合)*. Beijing: Textile Industry Press, 1987. 86~104
- 7 Durant Yvon G, Sundberg Eric J, Sundberg Donald C. *Macromolecules*, 1997, 30: 1028~1032

8 Chen Yi-Cherng, Dimonie Victoria, El-Aasser Mohamed S. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42:1049~1063

9 Jonsson Jan-Erik L, Hassander Helen, Jansson Lars H, Tornell Bertil. *Macromolecules*, 1991, 24:126~131

THE MORPHOLOGY DESIGN OF PBA/P(St-MMA) CORE/SHELL LATEX

HUO Dongxia, LIU Dazhuang, SUN Peiqin

(*The School of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002*)

Abstract A simple method of calculating the interfacial tensions was given under the simplified and restricted experimental conditions. Comparing the results of calculation with that of the literature reports, it was proved by calculation that the thermodynamically preferred morphology of the poly(acrylate-styrene) composite latex could be predicted exactly by using the interfacial tensions calculated by the above method. According to the required properties of the material, the morphology of poly(buty acrylate)/poly(styrene-methyl methacrylate) core/shell latex was designed by the principle of minimum interfacial free energy change. The composite latex was prepared by seeded semi-continuous emulsion polymerization. The final equilibrium core/shell morphology of the well-designed latex was confirmed by transmission electron microscope.

Key words Core-shell, Morphology, Interfacial tension, Thermodynamic