

· 研究简报 ·

不完全相反转乳过程分散相水滴形态发展研究*

朱 彦 杨振忠** 赵得禄

(中国科学院化学研究所分子科学中心高分子物理开放实验室 北京 100080)

关键词 不完全相反转, 分散相, 形态发展, 动力学融合

相反转乳技术是制备高分子树脂水基分散体系的新方法^[1~4]. 相反转指多组分体系(如油/水/乳化剂)中的连续相在一定条件下相互转化的过程, 如在油/水/乳化剂体系中, 其连续相由水相向油相(或从油相变为水相)的转变. 在连续相转变区, 体系的界面张力最低, 因而分散相的尺寸最小. 同理, 可利用相反转技术直接将高分子树脂乳化为尺寸很小的水基微粒, 即制备高分子树脂的水基分散体系. 由于高分子树脂的粘弹性及相反转过程的复杂性, 对高分子树脂的相反转乳过程的机理研究较少. 杨振忠^[5]等通过调节高分子非离子型乳化剂浓度, 可以有效地控制相反转完善程度和水基微粒的结构特征, 完全相反转得到的水基微粒为单个微粒, 不完全相反转则得到多孔复合微粒, 并初步提出了相反转机理^[6], 但尚缺乏充分的直接实验证据. 因为不完全相反转得到的多孔复合微粒在生物医学、电子、印刷等领域均有潜在的应用, 所以研究不完全相反转乳过程中水滴形态发展过程具有重要的理论意义和应用基础. 在杨振忠等工作的基础上, 本文以 SEM 为主要手段, 深入研究了高分子树脂不完全相反转乳过程中的分散相水滴形态发展过程, 并探讨了此过程中水滴碰撞融合的动力学过程, 为进一步确立相反转模型提供了实验基础.

1 实验

1.1 高分子非离子型乳化剂的合成 以路易斯酸为催化剂, 在一定温度下, 通过双酚 A 型环氧树脂 E-20 的环氧基团和聚乙二醇 10000 的端羟基(环氧基团与端羟基摩尔比为 1:1)进行嵌段共聚, 制得高分子非离子型乳化剂^[7].

1.2 双酚 A 型环氧树脂 E-20 水基分散体系的制备 参照文献^[6]的方法, 将 10.00% 高分子非

离子型乳化剂与双酚 A 型环氧树脂 E-20 在 80℃ 下搅拌均匀, 然后滴加去离子水直到体系的电阻突然降低, 此时体系实现了相反转. 进一步加水, 降温并稀释反转产物制备固含量适中的水基分散体系.

体系含水量确定方法如下, 相反转乳过程中不同时刻, 取出样品称重为 W_1 , 于 120℃ 加热直至体系恒重为 W_2 , 计算公式为:

$$R = \frac{W_1 - W_2}{W_1}$$

式中 R 为体系含水量.

1.3 用 HIOKI 3520 LCR Hi TESTER 型交流阻抗仪测量体系在相反转过程中的电学性质 在频率 300Hz 下, 测量体系在不同含水量时交流阻抗值及相位角.

1.4 用 Hitachi-4200 型扫描电镜观察不同含水量时体系的相态 相反转乳过程中, 在不同含水量时取样, 样品置于载玻片上, 迅速放在冰水中冷却, 室温真空干燥后折断, 然后在断口表面喷镀金膜用扫描电镜观察形态.

2 结果

2.1 相反转过程的电学性质 图 1 是体系在相反转过程中的交流阻抗值及相位角与体系含水量的关系. 在水含量较低时, 体系的交流阻抗值及相位角均很高, 说明体系的连续相为环氧树脂, 水在体系中以分散相形式存在. 当体系的水量进一步增加, 在 23.60% 附近, 阻抗值及相位角均突然下降, 说明此时体系结构发生突然变化, 其连续相从树脂相转变为水相, 实现了相反转. 此时的含水量定义为相反转点临界含水量. 在相反转点后, 进一步增加水含量, 体系的交流阻抗值及相位角略有降低.

* 2000-01-17 收稿, 2000-03-10 修稿; 国家自然科学基金(基金号 29774038)和国家科学技术部攀登计划预选项目, “高分子凝聚态物理基本问题研究”资助课题; ** 通讯联系人

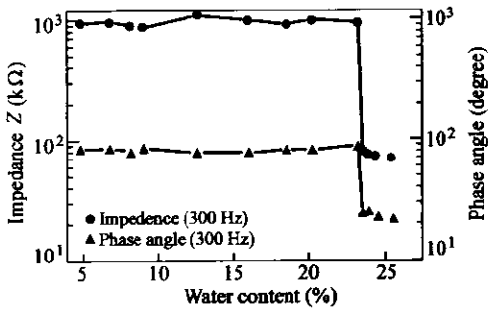


Fig. 1 Electrical properties versus water content during phase inversion process at 80°C

2.2 不完全相反转过程中水滴形态发展

图 2(a)~(h)为相反转过程中,不同含水量时体系相态发展过程相态变化的扫描电镜照片.图 2(a)、(b)分别为相反转点前,含水量为 6.820% 和 9.040% 时体系的相态 SEM 图.其中的空洞对应着体系中水相的形态.可见,水滴在剪切场作用下细化为纤状并破裂为更小水珠.细小的水珠以分散相形式存在于环氧树脂连续相中,水珠约 600~1000nm,且尺寸分布较宽.图 2(c)、(d)分别为含水量为 12.64% 和 16.03% 时样品断面形态.可以看出随含水量增加,水珠间相互碰撞并融合为大水滴,并在体系中随机分布.此时,体系中除了大量单个水珠,也开始出现少量成串珠状的水滴.串珠状水滴之间的界面膜发生了穿孔现象.但由于界面膜具有一定强度,串珠状水滴在剪切场作用下还保持着珠滴基本轮廓.随含水量进一步增加,由图 2(e)、(f)和(g)可以看出,此时体系中存在大量连成串珠状的水滴,串珠状水滴、大水滴与单个水滴共存,水滴尺寸分布较宽.串珠状水滴之间的界面膜穿孔现象更为明显.进一步滴加极少量水,当含水量达到 23.60% 时,体系的连续相由树脂相反转为水相,从而制备了环氧树脂的水基微粒,其产物的形态如图 2h 所示.可见,微粒以两种典型结构形式存在,即单个微粒和具有孔洞的复合结构.单个微粒的尺寸较小,是相邻小水珠同时快速融合,实现完全相反转的产物.复合结构的尺寸较大,是大水滴相互融合,实现不完全相反转的产物.整个体系中水基微粒尺寸较大、分布较宽、形状极不规整.

基于以上实验事实,我们认为分散在环氧树脂连续相中的水滴间存在两种相反作用,一方面水滴在剪切场作用下细化并破裂为小水珠,同时

体系中的乳化剂分子扩散到水珠表面形成界面膜,使得水珠在剪切场作用下得以稳定;另一方面,水珠间在剪切作用及布朗运动作用下存在相互碰撞融合的动力学过程.其动力学方程为^[6]:

$$R = -\frac{dn}{dt} \propto \frac{T}{\eta} n^2 r \exp\left(-\frac{W}{RT}\right)$$

式中, R 为水滴融合的速率, n 为水滴的数量, η 为体系的粘度, a 为水珠的平均半径, W 为水滴间的排斥能, r 为碰撞半径.在此实验条件下,在相反转乳化过程中,此种乳化剂不能使水珠表面界面膜始终维持足够大的强度,所以随体系含水量逐渐增加,水珠间相互碰撞融合为大水滴,最终导致体系发生不完全相反转,得到多孔复合微粒.不完全相反转过程中,水滴形态发展过程是这样的.当水含量较低时,水珠数目 n 小,水珠间的碰撞频率低,并且水珠表层的界面膜强度较大(W 较大),水珠间碰撞融合为大水滴的动力学过程可以忽略,因此,体系中单个小水珠占绝对主导地位.随体系含水量逐渐增加,乳化剂分子的乳化能力降低,水珠表层的界面膜强度降低(W 降低),水珠间相互碰撞融合为较大水滴并随机分散在连续相中.同时,由于水珠之间相互吸引力的增加,水珠间的界面膜发生穿孔现象,形成不同长度串珠状结构.此时,体系中单个水珠与串珠状水滴共存,大水滴与小水珠共存.在临近相反转点时,滴加极少量水,使得体系中相邻的水相通过界面膜之间的穿孔,立即快速融合为连续相并得到了水基结构.但仍有部分小水滴还未来得及融合为连续相而被包裹在环氧树脂水基结构中,即形成了多孔复合微粒.这对应着不完全相反转.在某些局部区域,也存在着全部相邻小水珠同时快速融合为连续相的过程,并得到尺寸相对较小的单个水基微粒.这对应着完全相反转过程.在此实验条件下相反转乳化的整个过程中,水滴形态发展如图 3 所示.图 3a 表示在低含水量时,水滴在剪切场作用下以单个珠滴的形式存在于体系中.图 3b 表示随水含量进一步增加,水珠间相互碰撞融合为较大水滴并随机分散在连续相中,同时,水珠间的界面膜发生穿孔现象,形成不同长度串珠状结构.此时,体系中单个水珠与串珠状水滴共存,大水滴与小水珠共存.图 3c 表示在相反转点时,相邻水相之间穿孔,实现相反转的过程.其中大水滴之间的相互融合为不完全相反转过程,相邻小水珠之间的同时快速融合对应着完全相反转过程.

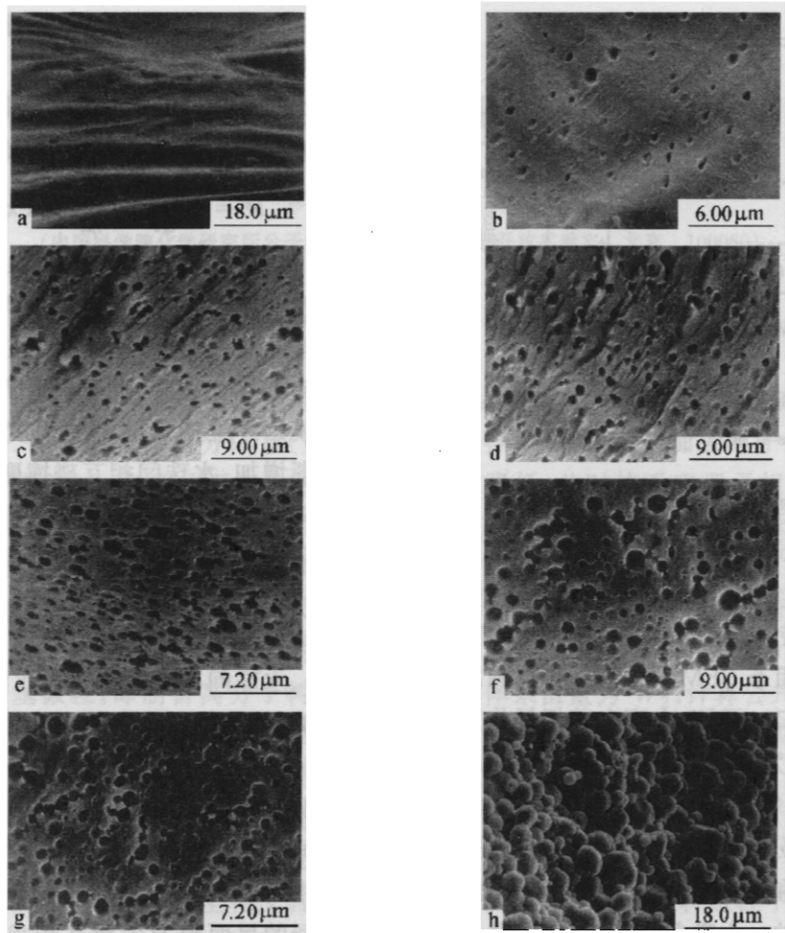


Fig. 2 The morphological evolution of water droplets during incomplete phase inversion process.
Water content: a) 6.820 %; b) 9.040 %; c) 12.64 %; d) 16.03 %; e) 18.55 %; f) 20.27 %;
g) 23.36 %; h) 23.60 %

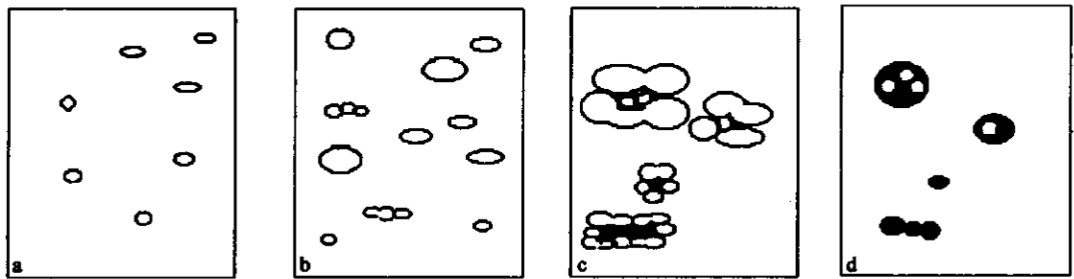


Fig. 3 Illustration of the morphological evolution of water droplets during incomplete phase inversion process.
a) Discrete water droplets; b) Large water drops, clusters of water droplets and discrete water droplets;
c) Coalescence of the nearest water phases at the phase inversion point; d) The corresponding morphology
of waterborne particles at the phase inversion point

图 3d 则表示在相反转点时相应的水基微粒形态，基微粒共存。
体系中多孔复合微粒，单个水基微粒及串珠状水

REFERENCES

- 1 Yang Zhenzhong, Xu Yuanze, Wang Shengjie, Yu Hao, Cai Weizhen. *Chin J Polym Sci*, 1997, 15(1): 92~96
- 2 Shunji K, Yoshiki W. *Polym Eng Sci*, 1993, 33(5): 253~259
- 3 Rosshard G. *Prong Org Coat*, 1992, 10: 205~226
- 4 Chattopadhyay B, Balasubramanian K, Ramaswamy D. *Polym Commun*, 1990, 31(1): 15~21
- 5 Yang Zhenzhong(杨振忠), Zhao Delu(赵得禄), Xu Mao(徐懋), Xu Yuanze(许元泽). *Chem J Chin Univ(高等学校化学学报)*, 1997, 18(9): 1568~1570
- 6 Yang Zhenzhong(杨振忠), Zhao Delu(赵得禄), Xu Yuanze(许元泽), Xu Mao(徐懋). *Chem J Chin Univ(高等学校化学学报)*, 1997, 20(5): 809~813
- 7 Yang zhenzhong, Zhao Delu, Xu Mao. *Chin Chem Lett*, 1997, 8: 725~728

THE MORPHOLOGICAL EVOLUTION OF WATER DROPLETS DURING INCOMPLETE PHASE INVERSION PROCESS

ZHU Yan, YANG Zhenzhong, ZHAO Delu

(*Polymer Physics Laboratory, Center for Molecular Sciences, Institute of Chemistry,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Phase inversion emulsification technique is an effective physical method to prepare waterborne dispersions of polymeric resins. In this study, a multi-hollow epoxy resin sphere was obtained by incomplete phase inversion emulsification. The dynamic morphological evolution of water droplets dispersed in bisphenol A epoxy resin/emulsifier (a multi-block copolymer) during phase inversion process was investigated with scanning electron microscopy. It is shown that small discrete water droplets are dispersed in the epoxy resin continuous phase at low water content. In this case, the dynamic coalescence among the small water droplets is ignored. With increasing water content, the dynamic coalescence becomes remarkable and larger water drops are formed by the coalescence among the small water droplets. The larger water drops are randomly distributed within the continuous phase. Meanwhile, some necklace like structures with varied length co-exist with the small water droplets and larger water drops. Incomplete phase inversion is achieved through the coalescence among the larger water drops, and some small water droplets are entrapped therein. In this case, a kind of multi-hollow sphere is obtained. While, in some local regions, all the nearest small water droplets coalesce simultaneously to be continuous phase to achieve complete phase inversion, and small discrete waterborne particles are obtained. The dynamic coalescence among the small water droplets dispersed in epoxy resin continuous phase could be analyzed in terms of the improved Smoluchowski equation.

Key words Incomplete phase inversion, Dispersed phase, Morphological evolution, Dynamic coalescence