

群子理论考察丙烯酸酯类溶胶、凝胶的性能

胡 军 洪 挺 李 琴 王国军 金日光*

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用 JRG 第四统计力学理论来考察乳液聚合中乳胶粒径分布与聚合物溶胶稳定性、凝胶力学性能之间的关系, 找到了在粒径增加过程中乳胶粒微观结构变化的依据, 并发现了这种微观结构的变化对聚合物溶胶、凝胶性能产生重要的影响。

关键词: 群子统计理论; 统计力学; 溶胶; 凝胶

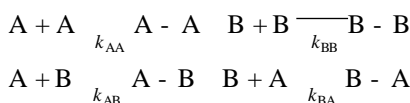
中图分类号: Q631.21

乳液聚合体系复杂, 存在气、液、固三相, 并且乳胶粒子的聚集状态随介质和时间的变化会相应改变。尽管国内外许多理论对乳胶粒子的成核与增长, 粒径分布、控制和粒子形貌结构进行过研究及论证^[1-2], 但是这些研究停留在乳胶粒子形成的不同阶段, 对于乳胶粒子生长历程与最终产物性能的关系却未见报道。本研究首次采用第四统计力学——JRG 群子统计理论对乳胶粒的生长历程与聚合物耗散结构关系进行了系统地描述, 并建立乳胶粒子的生长历程群子标度参数与聚合物性能关系的模型, 从而对聚合物耗散结构做出统计与预测。

1 理论部分

在乳液聚合过程中, 乳胶粒子之间存在着相互作用, 这是粒子间处于表面的高分子链的相互影响。这种作用的大小与处于表面的高分子链的数量有关, 而处于表面的高分子链的数量与粒子的表面积成正比。乳胶粒子为球形, 其表面积的大小取决于粒径的大小; 粒子的这种表面作用还可以对单体产生影响, 从而导致不同粒子有着不同的生长历程, 因此乳胶粒间的作用可以通过乳胶粒径的大小反映出来。根据群子模型理论, 粒径大的乳胶粒子 A 由于有较大的表面积, 处于表面的高分子链较多, 因而相互作用较大, 采用群子参数 R_1 表示; 反之粒径小的

乳胶粒子 B 之间相互作用较小, 采用群子参数 R_2 表示。这些粒径大小不同的粒子之间的相互作用有四种表现形式, k_{AA} , k_{BB} , k_{AB} , k_{BA} 分别为粒子间相互作用的动力学常数。



根据群子理论的基本概念和模型^[3-4], 可以导出粒径大小, 粒径分布之间与群子参数之间的关系。

$$\frac{1}{1-X} = \frac{A - A_{\min}}{A_{\max} - A} = K \left[\frac{1 + R_1 \frac{X}{1-X}}{1 + R_2 \frac{1-X}{X}} \right] \quad (1)$$

式中, X 为乳胶粒径分布归一化粒径; A_{\min} , A_{\max} 分别为群子中最小、最大乳胶粒子的粒径; K 为反映乳胶粒群子偏离线形结构总水平的参数; X 为乳液中某一时刻小于某粒径下的粒子体积分数; A 为与 X 相对应的粒径。

由 Arrhenius 方程可得

$$R_1 = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} = \frac{k_{AA}^0}{k_{AB}^0} e^{-\frac{E_{aAA} - E_{aAB}}{RT}} = k_1^0 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} \quad (2)$$

$$R_2 = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} = \frac{k_{BB}^0}{k_{BA}^0} e^{-\frac{E_{aBB} - E_{aBA}}{RT}} = k_2^0 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} \quad (3)$$

式中 k_{AA}^0 , k_{AB}^0 , k_{BB}^0 , k_{BA}^0 分别为初始状态下粒子间相互作用的动力学常数; E_{aAA} , E_{aAB} , E_{aBB} , E_{aBA} 为粒子间作用的活化能; R 为气体常数; T 为粒子所处的温度。

由式(2)和式(3)可得

$$R_1 R_2 = k_1^0 k_2^0 e^{-\frac{E_{a1} + E_{a2}}{RT}} = k_1^0 k_2^0 e^{-\frac{E_o}{RT}} \quad (4)$$

收稿日期: 2004-09-29

基金项目: 国际合作项目(2002AADF3202)

第一作者: 男, 1981 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: jin.riguang@163.com

那么

$$\ln(R_1 R_2 K) = \ln(k_1^0 k_2^0 K) - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

其中, $E_a = E_{a_1} + E_{a_2}$, 为某种乳胶粒子分布所具备的活化能。

在乳液聚合体系内, 乳胶粒子的粒径随着时间发生变化, 因此考虑时间因素, 可得出

$$\frac{\ln(R_{1i} R_{2i} K_i)}{t_i} = a E_a + b \quad (6)$$

式中, t_i 为乳胶粒子达到 i 状态粒径分布时所需要的时间; R_{1i} , R_{2i} , K_i 为 i 状态下的 R_1 , R_2 , K 的值。因此, 乳胶粒子生长历程群子参数标度 $L =$

$\frac{\ln(R_{1i} R_{2i} K_i)}{t_i}$ 反映乳液聚合体系中群子发生变化的一个衡量值, 与聚合物的耗散过程直接关联。

溶胶是聚合物溶液, 其增黏率小反映聚合物溶液储存稳定性好。溶胶黏度可以看作是乳胶粒之间相互运动时的摩擦阻力, 当乳胶粒间有较大活动空间时, 摩擦阻力小, 黏度低。也就是说, 溶胶黏度与乳胶粒自身的体积有关^[5], 而乳胶粒的体积与其高分子链之间的内聚能有关, 因此黏度的变化也是乳胶粒内大分子内聚能变化的体现。

凝胶是高聚物的溶胀体, 它既是聚合物的浓溶液, 又是高弹性固体。其拉伸强度实质为破坏微观粒子凝聚及高分子链段所需能量, 与拉伸过程中吸收能量密切相关, 因而凝胶的拉伸断裂能 E_d 反映了材料内聚能的变化, 其表达式为

$$E_d = \quad (7)$$

式中, σ 为拉伸断裂应力, ϵ 为拉伸断裂应变。从推导中可以看出 L 与整个反应体系中的乳胶粒子相互作用有关, 这种相互作用在微观上表现为高分子链间的相互作用, 在宏观上以各种能量的形式表现出来, 例如用乳胶制成的溶胶存放时黏度的变化, 形成凝胶后拉伸测试时所需要的能量。因此 L 可作为联系微观与宏观的一个桥梁, 与溶胶的黏度变化率(增黏率) $d\eta/dt$ 、凝胶的拉伸断裂能 E_d 建立相应的关系。

聚丙烯酸酯类乳胶是 80 年代我国发展最快产品开发极为活跃的一种聚合物乳胶^[6], 对这类乳胶进行考察具有较好的指导意义。在实验中考察了不同的制备方式, 不同配比下的核壳乳液聚合、多层乳液聚合等。通过实验数据及运算结果得出了乳胶粒子生长历程群子参数标度与材料耗散结构关系。

2 试验部分

2.1 原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA), 甲基丙烯酸异丁酯(iBMA), 甲基丙烯酸(MAA), 甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA), 丙烯酸(AA), 1,6-己二醇二烯丙酯(HDDA), 二乙烯基双螺二氧环十一烷(DTU), 化学纯, 美国 INOES ACRYLICS 公司。

2.2 核-壳乳液聚合与溶胶、凝胶制备

按照一定的配比进行乳液聚合。待反应完成后破乳、脱水、洗涤、干燥、研磨、过筛(网筛孔径 200 μm), 得粉末固体高聚物。将主要成分增塑剂、聚合物粉料、碳酸钙填充剂按一定质量分数在高速搅拌器下混合均匀, 得到溶胶。将溶胶均匀涂敷在金属板材上, 涂层厚度 2 mm, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙 40 min, 冷却至室温, 得到固体胶膜(凝胶)。

2.3 性能测试

溶胶储存稳定性测试方法: 40 $^{\circ}\text{C}$ 下储存溶胶 14 d, 每隔 24 h 用美国 BROOKFIELD 公司的 DV- 型旋转黏度测定仪测定溶胶黏度 (Spindle 7, 20 r/min); 用英国 INSTRON 公司的 4303 型万能力学测试仪测定凝胶的拉伸性能 (ASTM D638)。

3 结果与讨论

3.1 共聚物溶胶凝胶性能与 L 的关系

图 1 为 IBMA 与 MMA 的质量比为 80/20, 在

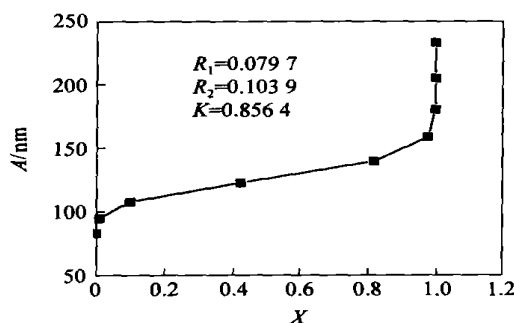


图 1 粒径分布与 R_1 , R_2 , K 的求解

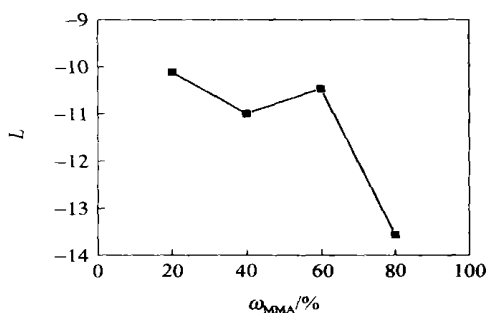
Fig. 1 Particle size distribution and implementation of R_1 , R_2 , K

聚合反应 1 h 后所测的粒径分布曲线。图 1 中横坐标和纵坐标分别与公式(1)中 X 和 A 对应。根据公式(1), 采用计算机模拟算出群子参数 R_1 , R_2 和 K 。表 1 列出了整个聚合过程在不同时间进行取

样,测得粒径求出 $L = -10.11$,并测试最终产物的拉伸性能(E_d 为 0.1711 MPa , η 为 499.9%),从而求出 $E_d = 85.53 \text{ MPa}$ 。其它不同体系的群子参数均采用相同的方法计算。

表 1 L 的求解Table 1 Implementation of L

取样间隔 时间 t/h	R_1	R_2	K	$\ln((R_1 \cdot R_2 \cdot K)/t)$
1	0.0797	0.1039	0.8564	-4.95
3	0.0308	0.0630	0.5146	-2.30
3	0.0162	0.0427	0.2758	-2.86

图 2 IBMA/MMA 共聚体系 L 与共聚组成和能量耗散的关系Fig. 2 Relation between L and energy dissipation with different compositions of copolymer IBMA/MMA

3.2 不同反应历程的共聚物溶胶凝胶性能与 L 的关系

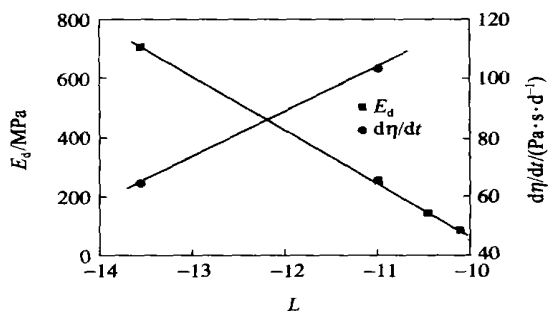
表 2 是相同组分配比($m_{\text{IBMA}}/m_{\text{MMA}}$ 为 $40/60$),不同加料方式和反应历程与群子标度参数之间的关系。图 3 为核壳聚合体系的群子标度参数与材料耗散的关系。IBMA/MMA 最终产物的配比相同,理论上最终产物的性能应该一致,但是对比表 2 和图 3 可以看出,在不同的加料方式和反应历程下无论是增黏率还是凝胶的拉伸断裂能均有很大的差异。

表 2 不同反应历程与 L 之间的关系Table 2 Relation between L and different reaction mechanisms

$(m_{\text{IBMA}}/m_{\text{MMA}})/m_{\text{MMA}}$	L
$(40/30)/30$	-26.50
$(40/20)/40$	-25.20
$(40/10)/50$	-24.86
$(40/0)/60$	-23.91

而 L 却与加料的方式、增黏率和拉伸断裂能有着很好的一致性,并且与增黏率和拉伸断裂能呈现出线性关系。

图 2 为 IBMA/MMA 乳液共聚体系的 L 与共聚组成、材料耗散的关系。共聚组分 IBMA 与 MMA 的质量比为 $40/60$ 、 $80/20$ 的聚合物溶胶没有增黏率值,因为这两种共聚物与增塑剂有极好的相容性,溶胶在 24 h 之内就转变成凝胶,可看作增黏率为无穷大。传统的理论认为共聚产物性能随某一组分的变化单调变化,但从图中明显看出,溶胶的增黏率和凝胶的拉伸断裂能与共聚组分的质量比并不成正比,而与群子标度参数 L 却有很好的线性关系。并且从图中可以看出,当 L 为 -10.11 时增黏率已经超过 100% ,随着 L 的进一步增加,增黏率会增大从而导致无法测出,这与实验相符。

图 3 (IBMA/MMA)/MMA 共聚体系 L 与共聚组成和能量耗散的关系Fig. 3 Relation between L and energy dissipation with different compositions of copolymer (IBMA/MMA)/MMA

3.3 核壳共聚聚合物溶胶凝胶性能与 L 的关系

图 4 为 (IBMA/MMA)/MMA 核壳乳液共聚体系的群子标度参数与共聚组成、材料耗散的关系。 $(m_{\text{IBMA}}/m_{\text{MMA}})/m_{\text{MMA}}$ 依次为 $(50/50)/25$ 、 $(50/50)/50$ 、 $(50/50)/75$ 、 $(50/50)/100$,即在核的配比不变的情况下增加壳中 MMA 的含量。从图可以看出,随着 MMA 含量的增加, L 减小,增黏率和拉伸断裂能与 L 线性相关。

3.4 多层复合结构聚合物溶胶凝胶性能与 L 的关系

对于多层复合结构 (IBMA/MMA)/(MMA/IBMA)/(MMA/MAA) 共聚体系, 各层共聚物之间的质量比依次为 50/20/30, 当固定第一、二层共聚物的单体质量比 (25/25, 16/4) 改变第三层中 MAA 的用量时, 量子标度参数与共聚组成、材料耗散的关系如图 5(a) 所示。而当各层共聚物质量比依次为 70/

20/10, 固定第一、二层共聚物的单体质量比 (35/35, 16/4), 改变第三层中 MAA 用量时, 量子标度参数 L 与共聚组成和材料耗散的关系如图 5(b) 所示。 L 与共聚组成、拉伸断裂能、增黏率均有很明显的线性关系, 随 MAA 共聚组分增多, L 增大, 拉伸断裂能、增黏率下降。由此可以看出即使核壳结构具有相同的组分, 但核组分配比发生改变也会导致材料极大的性能差异。

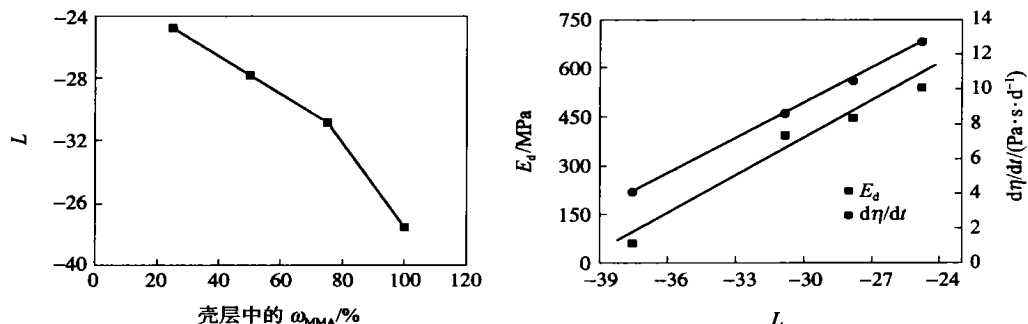


图 4 (IBMA/MMA)/MMA 共聚体系 L 与共聚组成和能量耗散的关系

Fig. 4 Relation between L and energy dissipation with different compositions of copolymer (IBMA/MMA)/MMA

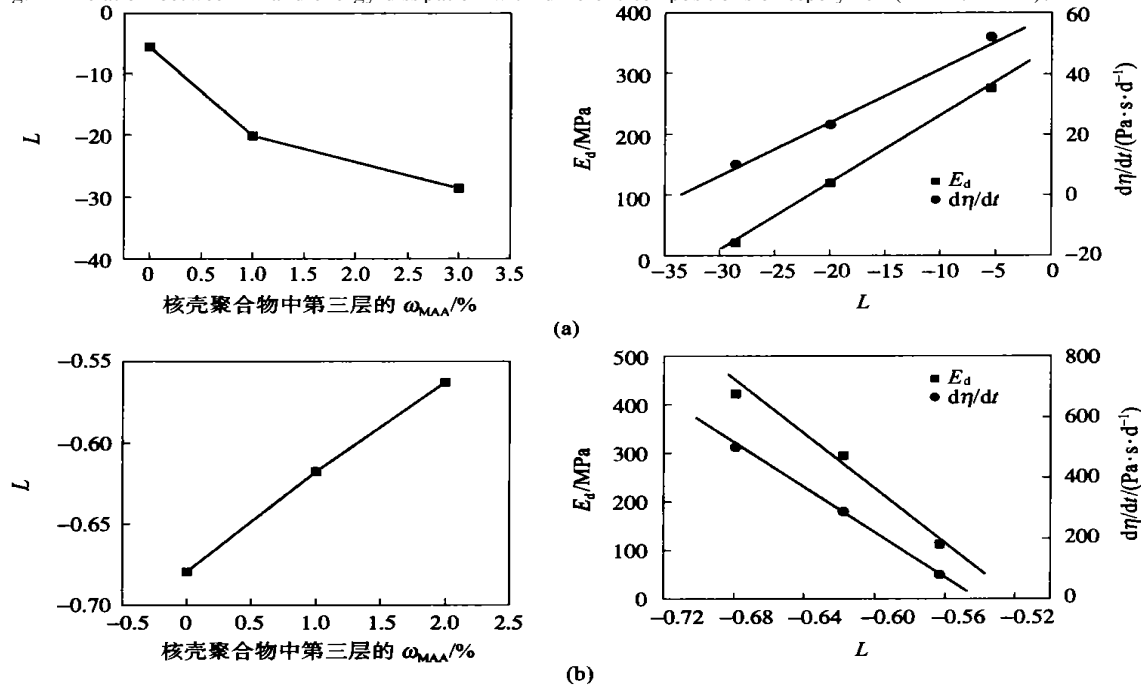


图 5 (IBMA/MMA)/(MMA/IBMA)/(MMA/MAA) 共聚体系 L 与共聚组成和能量耗散的关系

Fig. 5 Relation between L and energy dissipation with different compositions of copolymer (IBMA/MMA)/(MMA/IBMA)/(MMA/MAA)

改变最外层的组分, 对于多层复合结构 (IBMA/MMA)/(MMA/IBMA)/(MMA/AA) 共聚体系 (固定第一层、第二层 $m_{\text{IBMA}}/m_{\text{MMA}}$, $m_{\text{MMA}}/m_{\text{IBMA}}$ 为 30/30, 16/4, 改变第三层共聚组成), 量子标度参数 L

并不随共聚组分 AA 的增加而单调变化, 但 L 与拉伸断裂能、增黏率有很好的线性关系, 如图 6 所示。

从图 4~6 可以看出, 对于多层复合结构的聚合物, 由于其组成和反应历程的复杂从而导致了所制

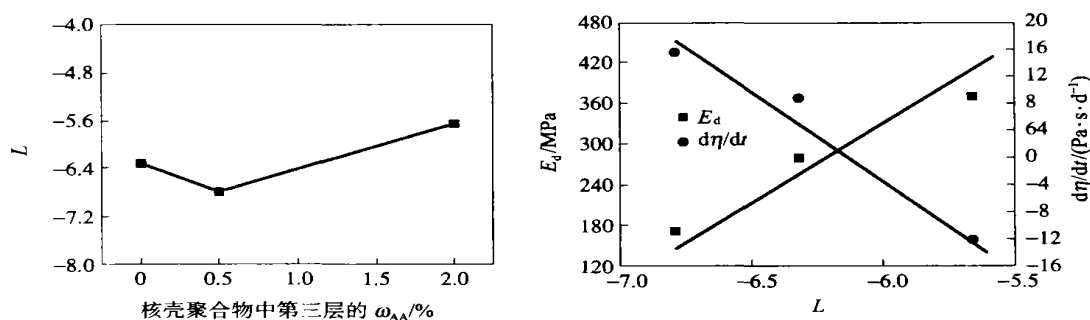


图6 (IBMA/MMA)/(MMA/IBMA)/(MMA/AA)共聚体系 L 与共聚组成和能量耗散的关系
Fig. 6 Relation between L and energy dissipation with different compositions of copolymer
(IBMA/MMA)/(MMA/IBMA)/(MMA/AA)

得的产物呈现出多样性。

4 结束语

采用第四统计力学——JRG 群子统计理论,通过大量的实验数据,可得到聚丙烯酸酯类乳液聚合所得各种材料的群子标度参数 L ,验证了 L 的大小与聚合物溶胶凝胶之间的良好的线性相关性。

根据线性关系,可以采用群子标度参数 L 对于不同聚合体系和不同反应历程所得到的产物的性能进行预测。群子理论为人们认识乳液聚合的历程和组成对材料性能的影响提供了一个行之有效的理论分析方法。

参 考 文 献

[1] Kong Xiangzheng, Yuan Qing, Kan Chenyou. Relation

between emulsion polymerization process and polymer structure[J]. Acta Polym Sin, 1995(3): 308 - 314

[2] Chern Chong-Shyan, Chang Hung-Te. A competitive particle nucleation mechanism in the polymerization of homogenized styrene emulsions [J]. European Polymer Journal, 2003, 39: 1421 - 1429

[3] 金日光. 模糊群子论[M]. 哈尔滨:黑龙江科技出版社, 1985

[4] 金日光. 第四统计力学——JRG 群子统计理论[M]. 汉城:韩国宣文梅地亚(株), 1998

[5] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 北京:化学工业出版社, 1999

[6] 张东亮, 张新兵, 俞进见. 室温交联丙烯酸酯核壳乳胶的合成及成膜性能[J]. 江苏石油化工学报, 2000, 12(4): 11

The relations between the sub-cluster parameter of acrylic polymer latex diameter distribution and the properties of sol and gel

HU Jun HONG Ting LI Qin WANG Guo-jun JIN Ri-guang

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, JRG Fourth statistical mechanics was used to study on the relations between the latex diameter distribution in the emulsion polymerization and the sol stability and gel mechanism property. The evident of the micro-structural change of the latex with the increase in its diameter was found. Such micro-structural change will greatly influence the properties of the sol and gel of polymer.

Key words: sub-cluster statistical theory; statistical mechanics; sol; gel

(责任编辑 朱晓群)