

知识介绍

制备高分子水基微粒体系的相反转技术

杨振忠 许元泽 赵得禄 徐 懋

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室, 北京, 100080)

提要 高分子树脂的微粒化水基化体系具有广阔的应用前途, 正引起人们极大关注。相反转技术能把几乎所有的高分子树脂乳化为微粒化水基化体系, 具有很宽的应用范围。本文简要地从相反转技术的发展、相反转模式、相反转类型、相反转的理论处理等 4 方面作以介绍。

关键词 微粒化水基化, 高分子树脂, 相反转技术

高分子树脂微粒化水基化就是使高分子树脂以微粒的形式分散于水介质中, 它包括高分子乳液、高分子悬浮液等体系, 在水基涂料、粘合剂、材料表面处理等方面具有广阔的用途。因其污染小, 成本低等特点, 又由于人们对环境保护意识的增强, 有关高分子树脂微粒化水基化的研究正成为高分子技术的一个热点。通常的乳液聚合和悬浮聚合方法只适于合成加聚物的微粒化水基化体系, 而不适于制备缩聚物的微粒化水基化体系。而相反转技术可直接将几乎所有的高分子树脂乳化成水基体系, 因此, 大大拓宽了高分子树脂微粒化水基化体系的品种^[1]。可见, 相反转方面的研究是非常重要的, 本文拟对相反转技术作系统介绍。

1 相反转技术的发展

相反转原指小分子乳液体系在一定条件下, 其连续相由水相变为油相(反之亦然)的过程。在相反转点附近, 体系的物理性质发生了一系列显著变化, 如体系的界面张力很低, 乳液的分散相尺寸非常小。利用这一特点, 可以在相反转点附近制备出分散相尺寸很小的乳液^[2~3]。同理, 用相反转技术可直接将高分子树脂乳化为分散相尺寸很小的水基化体系^[4~5]。

2 相反转模式

相反转模式, 即相反转所经历的路径, 是相反转研究的根本问题, 它决定了相反转理论的预测能力。关于这方面的讨论是一个极具挑战性的课题, 许多学者对此进行了研究。Ostwald^[6~7]早在 1910 年就从几何学的角度研究了相反转模型(如图 1)。他假定乳液的相反转点对应着均一刚性球的密堆积, 并由此推导出相反转时所需分散相体积分数为 74.02%, 但必须指出的是, Ostwald 模型是极其理想的, 不能满足大多数实际情况, 如 Becher^[8]以非离子乳化剂制备了含水量在 4% 的 O/W 乳液。按 Ostwald 模型, 此时应为 W/O 乳液, 显然是矛盾的。

Sherman^[9]发现乳液在相反转点时所需分散相体积分数与乳化剂浓度有关, 显然, Ostwald 模型与此也是不符的。这可能是由于乳液分散相的不均一及形变特性引起的。如图(2A), 若分散相的尺寸具有一定分布, 会导致相反转时所需体积分数大于 74.02%。如图(2B), 若分散相容易形变, 则相反转时体积分数将进一步增加。但必须指出的是图(2B)对应的乳液是极不稳定的。

相反转过程会伴随着许多有趣现象, 随着

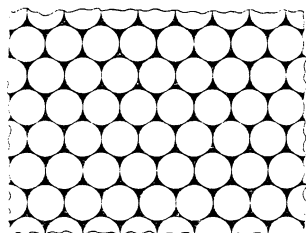


图1 相反转的均一刚性球密堆积模型
临界体积分数为 74.02%

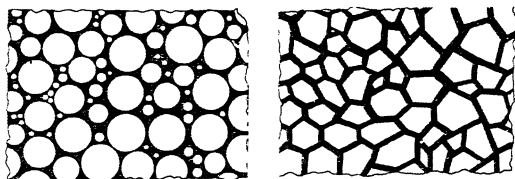


图2 相反转密堆积球模型

A 不均一刚性球; B 易形变球

表征手段的发展,人们对此认识也逐步加深。

Vinson 等人^[10]仔细研究了温度、油水相比、乳化剂浓度等因素对相反转行为的影响。如图 3a,当乳化剂浓度一定时(例如 $\gamma=7\%$),相反转模式与体系的组成有关:当油水相含量相差较大时(例如 $\alpha=10\%$,或 $\alpha=90\%$),相反转经历液晶相(L_a);当油水相含量接近时,相反转经历一单相区(1ϕ)。此外,乳化剂浓度也影响相反转模式(如图 3b):乳化剂浓度较低时(例如 $\gamma=2.5\%$),相反转经历三相区;乳化剂浓度增加(例如 $\gamma=7\%$),相反转经历一单相区(1ϕ);如进一步增加乳化剂浓度(例如 $\gamma=20\%$),相反转经历液晶相(L_a)。应该强调的是,图 3 是针对非离子乳化剂体系而言,相图具有一定的对称性。然而,离子型乳化剂体系的相反转行为将与上述有所不同。

Chen^[11]等人以小角中子散射实验研究了(0.6% NaCl)水/正九烷烃/AOT(AOT 为一种阴离子乳化剂)的相反转行为(图 4)。当水含量较小时(例如 $\alpha<15\%$),相反转经历液晶相(L_a);当油水相含量相当时($\alpha=40\%$),相反转要经历双连续相结构;水相含量很高时($\alpha>$

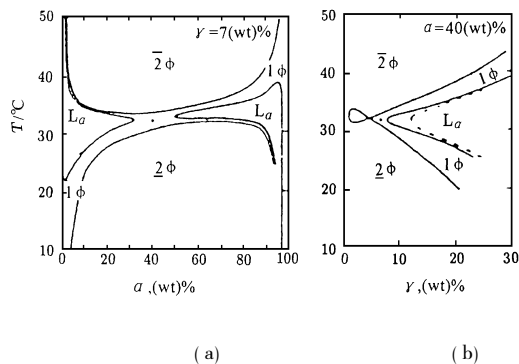


图3 $C_{12}E_5$ (一种非离子型乳化剂)/水/正十烷烃体系的相图
 α -水含量; γ -乳化剂浓度

80%),相反转要经历逾渗过程。可见,图 4 所体现的行为与图 3 的有显著差别,图 3 说明了非离子乳化剂体系的相行为,具有一定的对称性;图 4 为离子型乳化剂体系的相图,无对称性。

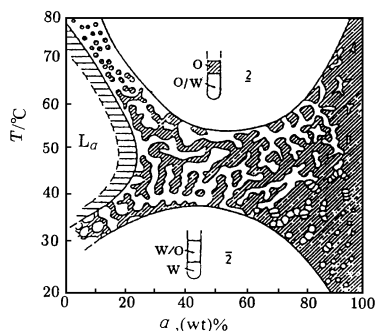


图4 水/正九烷烃/AOT 的温度-组成相图

Donatella Senatra 等人^[12]以介电谱为手段,研究了液晶相结构的发展过程(图 5)。随着水相含量的增加,W/O 结构转变为棒状结构,进一步发展为片晶结构,然后转变为 O/W 结构。为了更明确液晶相结构特性,图 6 及图 7 显示了两类液晶相结构,图 6 显示了棒状结构以六角型排列,图 7 显示了片晶结构的形态^[13~14]。此外,双连续相结构也是相反转的一种重要模式。许多学者也做了大量研究。Scriven 建立了乳液双连续相的模型^[15~17]。Gennes^[18]等人认为 Scriven 的双连续相模型是一种完全无规的双连续相模型,与此相对应,还

存在着有序结构的双连续相结构^[19~20]。以上分别讨论了相反转两种模式,液晶相及双连续相。Strey 等人^[21]用 SEM 技术证明了上述两种模式在一定条件下是可以关联的。图 8 显示了由液晶到双连续相转变的过渡态,直到发展为图 9 的双连续相结构。逾渗过程也是相反转的一种模式。Zemb 等人^[23]提出了 DOC 模式(Disordered Open Connected)(如图 10)。图 10a 对应着 Voronoi 多棱体结构;10a 对应着无规球;10c 对应着球及棒状结构;10d 对应着片晶结构。由 10b 到 10c 状态的转变可看作是一种逾渗过程。同时,也可看出由 10c 到 10d 状态也是可能的,即预测了逾渗状态到液晶态转变的可能性。总之,以上介绍了相反转模式及影响因素,在一定条件下,相反转模式之间是相互关联的。

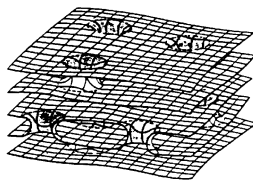


图 8 从片晶到双连续相的过渡态^[22]

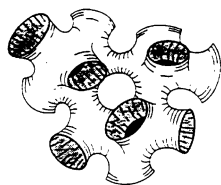


图 9 双连续相结构

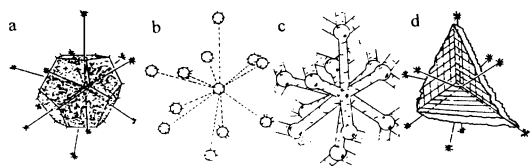


图 10 3 种 DOC 基本模型

(a) Voronoi 微胞;(b) 无规分布球;(c) 柱体及球;(d) 片层结构

浑浊、双折射区

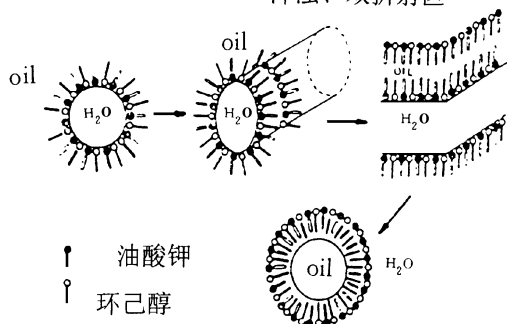


图 5 乳液相反转的液晶相模式示意图

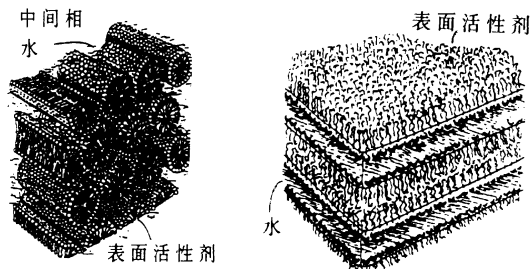


图 6 以六角型排列的棒状胶束

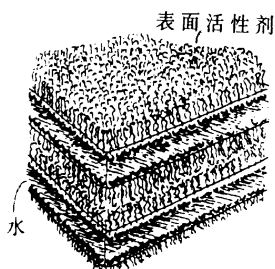


图 7 片晶结构

及乳液由 W/O 与 O/W 间相反转循环圈综合一起,考察了相反转过程。如图 11,沿 ABDD'É 路线,在 DD' 附近发生了 W/O 向 O/W 转变;在 B'B' 处,发生了 O/W 向 W/O 转变。故 BB'D'D' 称为相反转循环圈,在此范围内,体系的自由能曲线存在两个极低点,意味着有可能存在两种状态,即 O/W 及 W/O 型乳液同时存在。如果严格沿着 ABDD'É(或 ED'B'BA)路径,体系只存在一种状态要么是 W/O 型乳液,要么是 O/W 型乳液,否则,O/W 及 W/O 两种类型乳液共存。

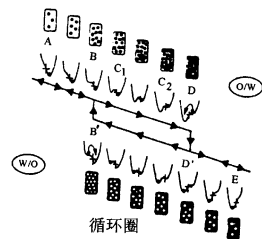


图 11 乳液相反转示意图

Eric Dickson 利用自由能概念对此进行了详细研究^[25]。如图 12,当相反转以 A 方式进行时,若体系的能量很高,能越过能垒,则体系将按两个稳定态的能级重新形成新相态 $S_{o/w}$ (水包油) 及 $S_{w/o}$ (油包水)。型成 W/O, O/W 乳液

Salager^[24]将乳液在不同相态下的自由能

的概率由下式决定: $P_{o/w} = P_{w/o} \exp[\beta(X - X_i)]$, 其中 X 为相反转时的水摩尔分数; X_i 为水摩尔分数; β 为常数。若相反转以 B 方式进行, 则体系的能量曲线将发生显著变化, 直到出现唯一极小值, 此时体系发生相反转, 只形成 W/O 一种产物。一般地, 将 B 方式反转称为内聚 (cohesive inversion) 或完善 (perfectly delayed inversion) 相反转; 将 A 方式反转称为非内聚 (incohesive inversion) 或不完善 (nonperfectly delayed inversion) 相反转。前者需要较小能量, 反转产物是唯一的; 后者需要较大能量, 反转产物不是唯一的, W/O、O/W 乳液共存, 也有可能存在多相乳液。

依相反转驱动因素不同, Salager 将相反转分为物化因素及物理因素驱动相反转两类型^[26] (如图 13)。D 参数是一个抽象参数, 它对应着体系的物化性质^[27], 如盐度、油相的碳链长度、醇类型及浓度、乳化剂类型、温度等。 $\bar{2}$ 表示体系为油水两相, 且水相为分散相, 而 $\bar{2}$ 表示连续相为水相。其中 A^-, A^+, B^+, C^- 为常规稳定乳液区, 可以从体系的物化性质出发^[28], 依 Winsor 理论^[29~30] 和内聚能模型^[31~32] 加以处理。 B^-, C^+ 对应着非常规的不稳定多相乳液。在体系组分含量相差较大时, 沿着横坐标变化, 即改变体系的组分含量, 可很有效地实现相反转 ($B^- \leftrightarrow A^-$ 或 $C^+ \leftrightarrow A^+$), 此时相反转的驱动力为物理因素。在体系组分含量相近。沿着纵坐标变化, 即改变体系的物化因素 (如温度), 也可很有效地实现相反转 ($A^+ \leftrightarrow A^-$), 此时相反转驱动力为物化因素。在水量较大时增加 D (如增加盐度, 引入亲油性乳化剂等) 会促进 C^- 向 C^+ 的转变, 从而使 O/W 乳液的稳定性大大降低, 对应着破乳过程。同理, 在水含量较小时, 降低 D 值 (引入亲水性乳化剂等), 会促进 B^+ 向 B^- 的转变, 使 W/O 乳液破乳。相反转曲线的形状受着许多因素的影响。比如, 增加油相粘度, 会使 A^+/C^+ 反转线低水含量位置, 同时, A^+/A^- 反转线与 A^+/C^+ 反转线的交点移向很高的 D 位置, 故 A 区加宽意味着三相体系中界面张力极

低值随油相粘度的增加而增加^[33], 乳化条件对相反转曲线也有影响, 增加搅拌强度, 也会使 A 区增宽, 这意味着分散相尺寸增大。总之, 乳液的相反转可分为内聚反转和非内聚反转, 前者所需较小能量、产物唯一、但进程较慢; 后者需较大能量、产物不唯一, 但进程较快。但实际情况下, 二者同时发生, 就要依具体情况看哪方面更占优势。可见, 依相反转驱动因素的不同, 可将其分为物化因素和物理因素驱动相反转, 并由此可确定相反转轨迹图, 仔细研究此图及其影响因素, 便可得出许多重要信息。

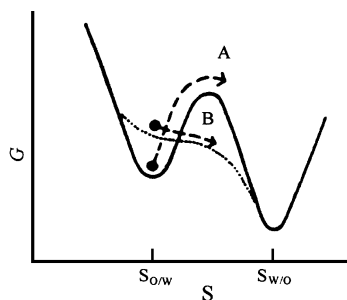


图 12 分散自由能与相态参数的关系
A—非凝聚反转; B—凝聚反转

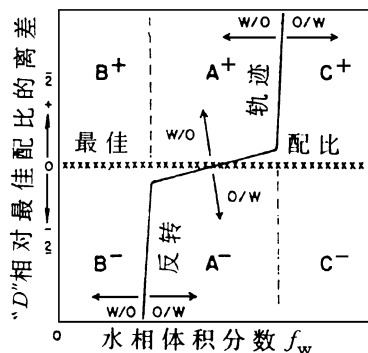


图 13 D 参数及组成对相反转的影响

4 相反转过程的理论处理

人们以标度理论对相反转过程进行了处理, 说明了在相反转点附近, 乳液流变行为的反常现象^[34~35]。对于双连续相结构, 人们以重整化群理论得到了表面能的变化规律^[36~37], Ciach 应用三维格子模型得到了双连续相密度

分布在临界温度 T_c 附近的表达式^[38]。“崩溃理论”(Cusp catastrophe theory) 通过讨论诸因素(如温度、压力、组成)对体系自由能的影响来研究体系在相反转过程中的相态结构变化^[39]。考虑到乳化剂在界面上的状态,通过引入界面弯曲能概念^[40~41],及乳液中油水相比比例不同引起的熵效应^[42],以经典热力学方法,可以得到相反转过程的信息^[43]。

综上所述,本文系统地从事相反转模式、类型、理论处理等方面介绍了相反转技术,希望有助于对相反转技术的进一步认识和应用。

5 参考文献

- Saito H, Shinoda K. *J Colloid Interface Sci*, 1970, 32: 647
- Shinoda K, Saito H. *J Colloid Interface Sci*, 1969, 30: 258
- Hans-Dieter Dreischhoff, Wiesbaden, et al., US, 5, 236, 974. 1993
- Shunji Kojima, Yoshiki Watanabe. *Polym Eng Sci*, 1993, 33: 253
- Yang Zhenzhong, Xu Yuanze, Wang Shengjie, et al. *Chinese J Polym Sci*, 1997, 15(1): 92
- Ostwald W, *Kolloid-Z*. 1910, 6: 103
- Ibid, 1910, 7: 64
- Becher P. *Emulsions, Theory and Practice*. New York: Reinhold Publishing Corp, 1957, 100
- Sherman P. *Research (London)*, 1955, 8: 396
- Vinson P K, Sheehan J G, et al. *J Phys Chem*, 1991, 95: 2546
- Chen S H, Chang S L, Strey R. *J Chem Phys*, 1990, 93: 1907
- Senatra D, Giubilaro G. *J Colloid Interface Sci*, 1978, 67: 448
- Corkill J M, Goodman J F. *Adv Colloid Interface Sci*, 1969, 2: 279
- Laughlin R G. in *Surfactants* (Tadros T F, ed.), Orlando, Fla: Academic Press, 1984, 53
- Scriven L E. *Nature*, 1976, 263: 123
- Neovis E R. *Bestimmung Zweier Speziellen Periodischen Minima Flächen* (J C Frenkel, Helsingfors, 1883)
- Schoen A H. *NASATND-5541* (Washington, DC, 1970)
- de Gennes P G, Taupin G. *J Phys Chem*, 1992, 86: 2294
- Luzzati V, Tardieu A, Gulik-Krzywicki T, et al. *Nature*, 1968, 220: 485
- Longley W, McIntosh T J. *Nature*, 1983, 303: 612
- Strey R, Jahn W, Porte G, et al. *Langmuir*, 1990, 6: 1635
- Huse D A, Leibler S. *J Phys (Fr.)* 1988, 49: 605
- Zemb T N, Hyde S T, Paul-Joel Derian, et al. *J Phys Chem*, 1987, 91: 3814
- Salager J L. in *Surfactant in Solution*, Vol. 4 (K Mittal, ed.), Plenum, New York, 1986, p. 439
- Dickinson E. *J Colloid Interface Sci*, 1982, 87: 416
- Salager J L, Minana-Perez M, Perez-Sanchez M, et al. *J Dispersion Sci Tech*, 1983, 4: 313
- Salager J L, Morgan J C, Schechter R S, et al. *SPEJ*, 1979, 19: 107
- Salager J L, Loaiza-Maldonado I, Minana-Perez M, et al. *J Dispersion Sci Tech*, 1982, 3: 279
- Winsor P A. *Trans Farad Soc*, 1948, 44: 376
- Winsor P A, "Solvent Properties of Amphiphilic Compounds", Butterworths, London, 1954
- Beerbower A, Hill M M. in *McCutcheon's detergents and Emulsifiers*. Allured Pub. 1971, p. 223
- Beerbower A, Hill M M. *Am cosmetic & perfumery*, 1972, 87: 85
- Graciaa A, Fortney L N, Schechter R S, et al. *Paper SPE 9815, 2nd SPE/DOE joint symp. Enhanced Oil Recovery*, Tulsa, April 1981
- Hohenberg P C, Halperin B I. *Rev Mod Phys*, 1977, 49: 435
- Cazabat A M, Langevin D, Sorba D. *J Phys-Lett*, 1982, 43: 505
- Levin Y, Mundy C J, Dawson K A, *Phys Rev A*, 1992, 45: 7309
- Teubner, Strey. *J Chem Phys*, 1987, 87: 3195
- Ciach A. *J Chem Phys*, 1992, 96: 1399
- Becher P ed, *Encyclopedia of Emulsion Technology*, New York: Dekker, Vol. 3, 79~134
- Buff F P. *J Chem Phys*, 1956, 25: 146
- Miller C A, Neogi P, *AIChE J*, 1980, 26: 212
- Rossen W R, Brown R G, Davis H T, et al. *SPE J*, 1982, 22: 947
- Bourrel M, Schechter R S ed, *Microemulsions and Related Systems: Formulation, Solvency and Physical Properties*. 1988, 408~55

(下转封三)

北大高分子科学与工程系热诚欢迎国内外有志于高分子科学与工程事业的学者和学生来工作、学习。

(宛新华)

北京理工大学化工与材料学院简介

北京理工大学化工与材料学院于 1940 年创立, 名称为延安自然科学学院化工系, 1952 年随学校更名为北京工业学院化工系, 并根据当时国防需要设立了无烟药、炸药及装药三个专业。于 1991 年为了适应改革开放的需要, 经机电部批准, 更名为化工与材料学院, 并成立材料科学与工程研究所。经过几十年全院几代教职员工的奉献与努力, 现已成为一个在化工与材料及其相关领域内, 既能培养军民两用、体系完整的高层次人才, 又能从事高新技术、国防和民用的科研与开发的学院。现有基础化学部、材料科学与工程系以及化学工程系(含化工原理、精细化工、生物化工、环境化工和化工自动化五个教研室), 并有 1991 年由原国家计委和国家教委批准成立的阻燃材料研究国家专业实验室。有高分子材料和应用化学两个“211 工程”重点建设学科(博士) 点, 9 个硕士点, 5 个本科专业。教职员工 161 人, 其中博士生导师 7 人, 教授、研究员 24 人, 副教授、副研究员和高工 57 人, 35 岁以下青年教师 42 人, 初步形成老中青三结合、比较稳定的学术梯队, 他们当中有在国内外具有一定影响的学者、教授。到目前为止, 共公开出版教材和著作 50 余部, 获部级以上科研成果奖 40 余项。

目前科研方向主要有高性能固体火箭推进剂、高能量高密度材料的合成、超高燃速推进剂、新型复合储能材料、萘呋胺酯抗衰老心血管药、高分子生物降解材料、聚合反应新方法、超高分子量聚乙烯纤维表面改性、新型阻燃剂及阻燃材料的合成与开发、固体推进剂中聚氨酯粘合剂体系的固化特性和老化机理等, 这些课题的研究成果将对加强国防实力、为国民经济建设起到重要作用。同时也希望加强与国内外科研单位、大专院校和企业的多方位、多角度合作。

(董宇平)

(上接第 82 页)

Introduction to Phase Inversion Technique

Yang Zhenzhong, Xu Yuanze, Zhao Delu, Xu Mao
(*Polymer physics Laboratory, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Summary Phase inversion technique for preparing waterborne particles of polymer resins is an effective method, which has been gained more attention in polymer industry. In this paper, the modes and types of phase inversion are mainly reviewed, besides, the theoretical treatments of phase inversion are also briefly discussed.

Key words Waterborne particles, Polymer resins, Phase inversion technique