

高分子乳液的成膜理论研究现状

袁显永, 霍东霞^{*}, 王红英

(郑州大学材料工程学院, 郑州 450052)

摘要:随着高分子乳液应用的不断拓展, 对其成膜理论的研究日益受到重视。本文综述了高分子乳液的成膜过程、成膜过程中乳胶粒子所受的作用力以及乳液的成膜动力理论, 分析了目前理论研究的特点以及存在的缺陷, 并指出该领域研究的发展趋势。

关键词:乳液; 成膜; 作用力; 理论

高分子乳液因其气味小、不易燃易爆、对环境无污染和对人体无毒等特点越来越受到市场的欢迎, 在涂料和胶粘剂领域获得广泛应用^[1]。而水基胶乳在应用当中需要处理的特殊问题就是胶乳的成膜问题, 高分子乳液的成膜研究起始于上世纪 60 年代, 80 年代后诸多研究者以环境和生态保护、健康和安全为动力, 结合一些先进的分析仪器, 把这一领域的研究推向一个高潮^[2~7]。本文对乳液的成膜理论做系统介绍。

1 成膜过程

根据 Winnik 等^[8]的观点, 乳液的成膜过程可分为三个阶段, 即乳胶粒子的充填、熔合和扩散三个阶段, 其形成过程示意图如图 1 所示^[9]。

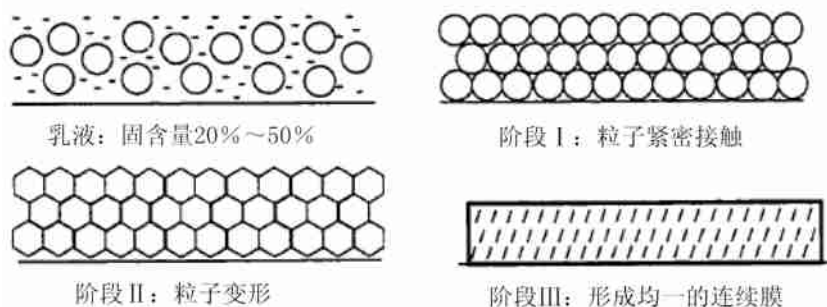


图 1 三阶段乳胶粒子成膜过程示意图

Figure 1 Schematic diagram of three steps process of the latex film formation

阶段 I: 随着水分的挥发, 原先以静电斥力和空间位阻稳定作用而保持分散状态的乳胶粒子逐渐靠拢, 但仍可自由移动。该阶段水分的挥发速率和纯水的蒸发速率相当, 是胶乳干燥三个阶段中时间最长的阶段, 持续到聚合物乳液中固含量达到 60%~70% 体积分数。阶段 II: 随着水分的进一步挥发, 乳胶粒子形成不可逆的相互接触, 发生粒子变形, 达到最紧密堆积状态, 一般认为这时的理论固含量为 74%。在这一阶段, 水分挥发速率约为阶段 I 的 5%~10%。阶段 III: 在缩水表面产生的力或表面张力作用下, 聚合物界面分子链相互扩散、渗透、缠绕, 形成具有一定机械性能的膜。这一阶段水分主要是通过内部扩散至聚合物表面而挥发的, 因此其挥发速率比较慢, 最后接近一个恒定值。

考虑到乳胶粒子表面大多被亲水性的离子层或非离子分子层覆盖(吸附的表面活性剂或亲水性的壳

基金项目:河南省自然科学基金(0111041100, 0211061600), 河南省教育厅自然科学研究项目(20014300019);

作者简介:袁显永(1978-)男, 硕士研究生, 主要从事乳液聚合方面的研究工作。

通讯联系人: E-mail: huodongxia@hnpou.ha.edu.cn

层), 近年来又提出了四阶段的成膜过程, 即在上面三阶段成膜过程中, 前两个阶段是相同的, 在第二阶段当粒子变形后, 覆盖在粒子表面的一层亲水性膜首先破裂, 然后再发生乳胶粒子间分子链的相互扩散^[10]。

Croll 等^[11]则提出了两阶段成膜过程。干燥的第一个阶段, 蒸发从乳液表面开始, 水的蒸发速率保持常数, 随干燥过程的进行, 水的表面向后撤退, 上层形成一个干燥的有孔的膜, 下面和基板接触的湿层蓄积着水, 供给上层水的蒸发, 中间部位是过渡层。在干燥的第二阶段, 当下面湿层蓄积的水耗尽时, 过渡层逐渐接近基板, 水的蒸发速率开始下降, 过渡层的厚度逐渐减小, 直到水分完全蒸发, 形成均一的膜, 其形成过程如图 2 所示。

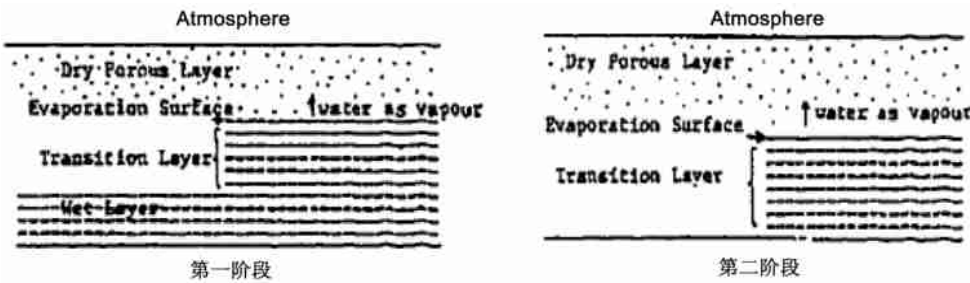


图 2 两阶段乳胶粒子成膜过程示意图

Figure 2 Schematic diagram of two steps process of the latex film formation

2 成膜过程中乳胶粒子所受的作用力

在胶乳分散体系中, 乳胶粒子所受的主要作用力及其大小如表 1 所示^[10, 12~14]。

表 1 乳胶粒子变形过程中所受的力
Table 1 Different force of latex particles deformation process

乳胶粒子所受的力		力值/N
促使乳胶粒子聚结的力	缩水表面产生的力($\gamma_{w/a}=0.07\text{N/m}$; $\theta=0^\circ\text{C}$)	2.6×10^{-7}
	毛细管力($\gamma_{w/a}=0.07\text{N/m}$; $\theta=0^\circ\text{C}$)	1.1×10^{-7}
	范德华力(粒子间距 0.2nm ; $A=1.05\times10^{-20}$)	5.5×10^{-9}
	(粒子间距 5nm ; $A=1.05\times10^{-20}$)	8.4×10^{-12}
	乳胶粒子自身重力($g=9.81\text{m/s}^2$; $\triangle\rho=100\text{kg/m}^3$)	6.4×10^{-17}
阻碍乳胶粒子聚结的力	粒子变形抗力($G=10^7\text{Pa}$)	1.0×10^{-7}
	静电斥力($\Psi=-70\text{mV}$; 10^{-3}M)	2.8×10^{-10}

注: θ 为聚合物与水的接触角; $\gamma_{w/a}$ 为水的表面张力; A 为 Hamaker 常数; g 为重力加速度; G 模量; Ψ 为介电常数; 乳胶粒子半径 r_p 均为 250nm ; $\triangle\rho$ 为聚合物密度

这些力在乳液成膜过程中, 前 4 种有助于粒子发生变形熔合, 利于胶膜的形成, 为促进粒子聚结的力; 而后两种力则抵制粒子的变形和熔合, 不利于胶膜的形成, 属阻碍粒子聚结的力。另外, 在同一体系中各种力的大小也有很大的差异, 因而他们在膜形成过程中起的作用大小也不同。由于毛细管力和缩水表面产生的力和粒子变形抗力是同一数量级 10^{-7}N , 因而在粒子变形中起主要的作用; 而范德华力仅在粒子达到最紧密堆积时, 粒子间距为 0.2nm 左右时会起到一定的作用, 其值大约为毛细管力的 $1/20$ 。

3 成膜动力理论

3.1 干烧结理论

Dillon 等^[5, 10, 14]根据金属及玻璃粉末的烧结现象, 把 Frenkel 的烧结理论^[15]用于聚合物粒子的变形研究, 提出了乳胶粒子成膜理论模型。他们认为正是在粒子的表面张力作用下, 引起聚合物乳胶粒子产生粘性流动, 从而使粒子相互熔合, 粒子熔合过程如图 3 所示。

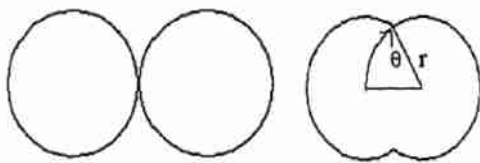


图 3 接触粒子通过粘性流动熔合

Figure 3 Coalesce between contacted particles by viscous flow

熔合的程度用乳胶粒子间的接触半角 θ 表示,它与聚合物的表面张力 γ_{pa} 和熔合的时间 t 成正比,与聚合物粘度 η 及粒子半径 r 成反比。即

$$\theta^2 = \frac{3\gamma_{pa}t}{2\pi r\eta} \quad (1)$$

显然,当干燥温度在胶乳最低成膜温度(MFT)以上时,聚合物的 η 较小,通过公式(1)可知粒子熔合而形成连续膜;而当干燥温度在 MFT 以下时,聚合物的 η 无限大, θ 值为最小值,熔合停止,不能形成连续膜。

该模型是乳液成膜最早的理论模型,存在以下缺陷:(1) 实验是在很稀的情况下进行的,远未达到通常成膜时胶乳的浓度;(2) 把聚合物看作粘性体,而实际上聚合物具有粘弹性;3)只考虑聚合物/空气的界面张力,而聚合物/水,空气/水的界面张力没有考虑。

3.2 毛细管压理论

Brown^[5, 6, 14, 16~18]发现了很多与 Dillon 等模型不符的因素,为此提出了新的模型。Brown 认为水/空气的界面张力(毛细管力)导致颗粒有序堆砌,它是粒子变形的主要驱动力。要使聚合物颗粒发生变形、熔合形成连续的均一胶膜,则要求促使变形的作用力(毛细管力 F_c)必须大于阻止变形的力(变形抗力 F_G)。

若水/空气的界面张力为 $\gamma_{w/a}$,对于半径为 r 的乳胶粒子,形成紧密排列时毛细管压的最大值为 $12.9 \frac{\gamma_{w/a}}{r}$ 。

根据聚合物的流变性,假定乳胶粒子为弹性体,其剪切模量为 G ,那么抵抗粒子变形的力为 $0.37G$,假定毛细管力和变形力的作用面积相同,从而得出膜形成的条件为

$$G < 35 \frac{\gamma_{w/a}}{r} \quad (2)$$

然而在 Brown 模型中,有三个假定是不妥的:(1) 毛细管力和变形力作用的面积是相等的;(2) 聚合物是纯粹的弹性体;(3)聚合物和水之间的接触角为 0。为此 Mason^[14, 16, 19]、Lamprecht^[20] 和 Sheetz^[5, 6] 分别给以修订,提出了改进的理论模型。

同 Brown 一样, Mason^[16, 19] 也认为颗粒变形的驱动力是水/空气的界面张力。但是他用毛细管力和变形力代替了 Brown 模型中的相应的毛细管压和变形压,这样避免了 Brown 模型中的假定(1)所造成的误差,他认为在毛细管力的作用下,处于表面上的粒子对下层粒子产生作用力,引起下层粒子的变形而成膜,从而得到的胶乳成膜的条件为

$$G < 67.6 \frac{\gamma_{w/a}}{r} \quad (3)$$

在 Mason 的模型中,聚合物颗粒也被假定为弹性体,这样一旦水分完全挥发后,主要驱使力被去除,颗粒应将恢复到初始的球形,而事实这是不可能的。为此 Lamprecht^[20] 提出聚合物颗粒具有线性粘弹性,在此基础上得的胶乳的成膜条件为

$$\frac{1}{J(t_{\text{drying}})} \leq 95 \frac{\gamma_{w/a}}{p} \quad (4)$$

式中 $J(t)$ 是材料的蠕变柔量。需注意的是,实际的聚合物颗粒是非线性粘弹体,所以 Lamprecht 的理论尽管比较接近实际,但仍没有解决非线性的偏差。

Brown 的毛细管压理论中,假定聚合物/水之间的接触角为 0,事实上一般是不成立的,为此 Sheetz^[5, 6] 提出了校正。Sheetz^[5, 6] 从能量的观点分析了胶乳的成膜过程,他认为有三个方面的能量在成膜过程中起着作用:(1)聚合物/空气的界面自由能 $\Delta F_s^{p/a}$;(2) 聚合物/水的界面自由能 $\Delta F_s^{p/w}$;(3)蒸发过程中的热能

ΔF_e (*Gibbs* 自由能)。通过计算表明 ΔF_e 远大于 $\Delta F_s^{p/a}$ 和 $\Delta F_s^{p/w}$ 的值,故 *Sheetz* 认为成膜过程的能量来自周围的热能,它在水蒸发过程中转化为有效功,从而保证了粒子熔合而成膜。同时他还指出在成膜开始阶段,是毛细管压、聚合物/水相界面自由能及水分的扩散蒸发热能同时起作用,机理较复杂;成膜后期,毛细管压及聚合物/水相界面自由能的作用逐渐减小至可以忽略不计,水分通过粒子本身的扩散蒸发热能起作用,这种扩散蒸发热能所做的功保证了成膜过程的继续进行。

3.3 湿熔结理论

Vanderhoff 等^[5,6]认为粒子熔合的推动力是聚合物/水之间的界面张力,从而提出了湿熔结理论。他们指出,在胶乳中胶粒外表面是一保护层,熔合刚开始时两个粒子形态如图 4 所示。

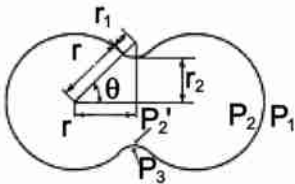


图 4 两个熔合粒子的曲率半径
Figure 4 Inserts radius of two coalesced particles

图中 r_1 为粒子保护层的厚度; r_2 为两个粒子间接触部位的厚度; r 为粒子半径; $P_1 = P_3$ 为粒子外侧压力, P_2 为粒子内侧压力, P_2' 为粒子变形部位内侧压力。如果设 P 为两个粒子熔合时的总压力,则

$$P = P_2 - P_2' = \gamma_{pw} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{2}{r} \right)$$

(5)

式中 γ_{pw} 为聚合物与水间的界面张力,从式(5)可知,即使界面张力很小时,由于 r_1 很小, P 仍然可以很大。为此, *Vanderhoff* 认为,胶乳成膜时,随水分的蒸发,水/空气间的界面张力将逐步增大直至保护层破裂,从而产生聚合物的直接接触,到这时聚合物/水的界面张力开始起作用,它与水/空气的界面张力加和在一起可达到可观的数值,在粒子的相互熔合中起关键的作用。

3.4 扩散理论

Sheetz^[23]将甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯(65:35)共聚胶乳在玻璃板上成膜,在还没有干燥时将其上面包裹上,约 240℃ 下干燥,使胶乳形成连续膜。若将胶乳表面暴露在空气中干燥时,可以观察到非连续胶膜的形成,这中情况下粒子熔合的推动力显然是渗透压。 *Sheetz* 定义渗透压 Π 为

$$\Pi = \frac{RT}{0.18} \ln \frac{P^0}{P} = \frac{RT}{0.18} \ln \frac{100}{RH}$$

(6)

式中 P^0/P 为周围水蒸气压对纯水蒸气压之比; RH 为相对湿度; R 为气体常数; T 为绝对温度。这个机理已通过原子力显微镜得到了证明^[24~26]。

3.5 Kendall 和 Padget 基于 JKR 理论的模型

Dillon 把聚合物视为粘性体研究了粒子的变形, *Brown*、*Mason* 等把聚合物视为弹性体建立了粒子变形的模型。而实际上聚合物粒子即不是粘性体也不是弹性体,因此 *Johnson*、*Kendall* 和 *Robertson* 等(JKR 理论)称聚合物颗粒为“粘稠固体”,他们认为粒子相互吸引的情况下,即使没有外加负载使粒子结合在一起,通过粒子间的范德华力仍然可以引起粒子变形熔合。 *Kendall* 和 *Padget* 在 JKR 理论的基础上,描述了聚合物胶乳颗粒成膜的过程,他们认为乳胶粒子完全成膜时,膜内的孔必须消失,为此他们假定均匀的聚合物颗粒堆砌成紧密的六边行排列时,主要存在三角孔和立方孔^[14]。

对于三角孔的消失,接触面的大小必须是颗粒直径的一半,得出胶乳成膜条件为

$$E \leqslant 18 \pi (1 - \nu^2) \frac{\gamma}{r}$$

(7)

而对于立方孔的消失,接触面半径必须等于聚合物颗粒的直径,从而得出乳胶成膜条件为

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

$$E \leqslant \frac{4}{3} (1 - \nu^2) \frac{\gamma}{r}$$

(8)

式中 E 为杨氏模量, γ 为聚合物的表面能, r 为粒子半径, ν 为泊松比。

4 结 语

乳液成膜的研究已有半个世纪的历史,无论是在理论研究还是应用研究方面都取得了显著的进展,提供了一些可以信赖的理论和分析计算等,为实际应用提供了指导。然而,由于乳液的成膜过程极其复杂,受诸多因素影响,如乳液组成、成膜条件等,因而关于乳液的确切成膜过程、成膜机理至今仍未有统一的完整理论。

对于成膜理论的研究,目前的模型都假定乳胶粒为粘性体、弹性体或线性粘弹体,而事实上乳胶粒是非线性粘弹体。直到现在,关于非线性粘弹体研究仍是空白。

虽然乳液成膜理论的研究获得了巨大的进展,但仍缺乏系统的、直接的实验验证,因此有必要系统考察多种因素对高分子乳液成膜及其性能的影响。为此,近年来 Lin^[27], Song 等^[28]通过原子力显微镜观测乳胶粒子的成膜过程,考察了膜的粗糙度(乳胶粒子的粒径)随时间及各种因素的变化,为理论研究提供了可靠的实验依据。此外,随着粒子设计时代的到来,复合型聚合物乳液的应用日益广泛,开展不同结构形态乳胶粒子的成膜研究,将更具有实际意义。

参考文献:

- [1] 林宣益. 乳胶漆. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [2] Chesne A D, Bojkova A, Gapinski J, et al. J Colloid and Interface Sci, 2000, 224, 91~98.
- [3] Rottstegge J, Kindervater P, Wilhelm M. Colloid Polym Sci, 2003, 281, 1111~1120.
- [4] Arbaham V T, Nijenhuis K T. J Colloid and Interface Sci, 2000, 232, 350~363.
- [5] Steward P A, Hearn J, Wilkinson M C. Adv Colloid and Interface Sci, 2000, 86, 195-267.
- [6] Keddie J L. Mater Sci Eng, 1997, 21, 116~117.
- [7] 秦总根, 涂伟萍, 夏正斌. 皮革化工, 2005, 22(1), 3~7.
- [8] Winnik M A. The Formation and Properties of Latex Film in Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. New York, 1997, P467.
- [9] Kobayashi M. Effect of Inorganic Pigments on Polymer Interdiffusion in Low-Tg Latex Films. University of Toronto, 2000, P5.
- [10] Toussaint A, Wilde M D. Prog Org Coat, 1997, 30, 113~126.
- [11] Jiratumnukul N. Soybean Oil in Water-Borne Coatings and Latex Film Formation Study by Ac Impedance. The University of Missouri-ROLLA, 1999, p10~11.
- [12] Visschers M, Laven L, Linde R V. Prog Org Coat, 1997, 31, 311~323.
- [13] Steward P A, Hearn J, Wilkinson M C. Adv Colloid and Interface Sci, 2000, 86, 204~218.
- [14] Visschers M, Laven J, German A L. Prog Org Coat, 1997, 30, 39~49.
- [15] Frenkel J. J Phys, 1943, 9, 385~1338.
- [16] Routh A F, Russel W B. Langmuir, 1999, 15, 7762~7773.
- [17] Tirumkudulu M S, Russel W B. Langmuir, 2004, 20, 2947~2961.
- [18] Eckersley S T, Rudin A. J Coat Techn, 1990, 62, 89~100.
- [19] Mason G. J Polym, 1973, 5, 101~108.
- [20] Lamprecht L E. Colloid Polym Sci, 1980, 256, 960~967.
- [21] Abraham V T, Nijenhuis K T. J Colloid and Interface Sci, 2000, 232, 350~363.
- [22] Routh A F, Russel W B. Ind Eng Chem Res, 2001, 40, 4302~4308.
- [23] Sheetz D P. J Appl Poly Sci, 1965, 9, 3759~3773.
- [24] Park Y J, Khew M C, et al. Colloid Polym Sci, 1998, 276, 709~714.
- [25] Park Y K, Lee D Y, Ho C C, et al. Colloid Surf A, 1998, 139, 49~54.
- [26] Joanicot M, Granier V, Wong K. Prog Org Coat, 1997, 32, 109~118.
- [27] Lin F F, Meier D J. Prog Org Coat, 1996, 29, 139~146.
- [28] Song M, Hourston D J, Pang Y X. Prog Org Coat, 2000, 40, 167~173.

Progress on the Theory of Polymer Latex Film Formation

YUAN Xian-yong, HUO Dong-xia, WANG Hong-ying
(School of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: With the development of the application of polymer latex, the study of film formation theory is attracting more attention. In this paper, film formation process of latex, forces operating on the latex particles during film formation and dynamics of film formations were introduced. In addition, characteristics and limitation of these theories were analyzed and the development trend in this field was also pointed out.

Key words: Latex; Film formation; Operative forces; Theory

(上接第 43 页)

[40] Rozier A, Mazuel C, Grove J, et al. *Int J Pharm*, 1989, 57, 163~168.
[41] Martinsen A, Skjak-Braek G, Smidsrod O. *Biotechnol Bioeng*, 1989, 33, 79~89.
[42] Choi Y S, Hong S R, Lee Y M. *Biomat*, 1999, 20, 407~417.
[43] Patel H A. *USP* 5, 470, 576, 1993.
[44] Gilchrist T, Martin A M. *Biomat*, 1994, 15, 317~20.
[45] 俞耀庭, 张兴栋. 生物医用材料. 天津: 天津大学出版社, 2000, 194.
[46] 俞耀庭, 张兴栋. 生物医用材料. 天津: 天津大学出版社, 2000, 48~49.
[47] 江晓路, 刘岩, 胡晓珂, 管华诗. 中国海洋大学学报, 2004, 34(1): 055~059.

The Research and Development of Novel-style Drug Delivery Systems
from Alginate

LI Hong-bing
(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The pharmacology of alginate and the practical usage of alginate as medicines, confirmed that alginate has better biocompliance. As well as its special physicochemical properties, such as forming gels with divalent cations under mild conditions, its services as delivery carrier for released coating, colon target system, microspheric embolus, nano-particle medicine, gene cure, ophthalmic drug delivery system, surgery recovering materials and transdermal therapeutic systems, increase the bioavailability of the drugs, and thus its therapeutic effect, reduce side effects, contribute to improve patient compliance. The article treats of the actuality of alginate product in china and expounds the promising perspective of alginate development.

Key words: Alginate; Biocompliance; Drug delivery carrier; Gel