

1003 - 7713/2001/04 - 0507 - 6

悬浮聚合制备无机 - 高分子 复合粒子的微观结构与形成机理^{*}

段玉丰^{a**}, 张 强^b, 杨 俊^b

(a. 河北科技大学材料工程学院, 石家庄 050018;

b. 北京科技大学资源工程学院, 北京 100083)

摘 要: 采用悬浮聚合工艺制备微米级铁红和苯乙烯 - 丙烯酸丁酯共聚物复合粒子, 通过跟踪观察体系在预分散过程的变化, 分析相关表面张力、润湿角的测定结果, 解释了复合粒子微观结构成因。实验测试结果显示在高速预分散过程, 铁红以大部分伸入溶液水相的形式存在于油水界面; 在 SEM 下观察到复合粒子的微观结构是铁红存在于复合粒子表面形成嵌入式结构。FTIR 测试结果显示铁红在聚合过程与初级自由基发生反应。

关键词: 复合粒子; 悬浮聚合工艺; 微观结构; 铁红

中图分类号: TQ586.1 文献标识码: A

1 前 言

功能化无机 - 高聚物复合粒子的制备与表征日渐受到关注^[1-2]。用聚合法制备的微米级无机颜料 - 高聚物复合粒子可望在静电复印、激光打印用色粉(520 μm)及粉末涂料(1080 μm)等领域获得应用^[3-6]取代目前制造成本昂贵的混熔法。无机 - 高聚物复合粒子依其制备工艺不同, 可以具有以下三种微观结构^[2]: 无机物为核, 高聚物为壳; 无机物为壳, 高聚物为核; 内外层为高聚物, 夹层为无机物。但过去关于核壳结构的成因研究报导很少。本文通过微悬浮聚合工艺制备无机颜料铁红与苯乙烯 - 丙烯酸丁酯共聚物的复合粒子, 并从体系能量角度, 对其微观结构成因进行分析与验证。

2 实 验

2.1 实验用试剂

苯乙烯、丙烯酸丁酯、偶氮二异丁腈、聚乙烯醇、OP-10、十二烷基苯磺酸钠等均为化学纯级。铁红为实验室制备。

2.2 实验工艺

将引发剂、铁红及添加剂投入苯乙烯 - 丙烯酸丁酯混合单体中超声振荡 5 min, 将此单体、添加剂混合物加入溶有分散剂等的去离子水中, 高速预分散, 然后投入反应器升温至 70°C, 恒温反应 6 h。将产物复合粒子洗涤、干燥。

2.3 实验体系组成

* 国家自然科学基金资助项目(A59874003)

** 通讯联系人, Email: duanyufengz@yeah.net

收稿日期: 2001 - 04 - 19; 修回日期: 2001 - 07 - 05。

苯乙烯-丙烯酸丁酯体积比 5:1, 铁红 20% 单体, 聚乙烯醇:1.0% 水; 十二烷基苯磺酸钠、OP-10、氯化钾等适量。

2.4 实验测试

复合粒子微观形态采用场发射扫描电镜(日立公司, JSOM—6301)观察; 分散、聚合过程铁红-单体(聚合物)相态结构采用显微摄影仪(上海光学仪器二厂, 2A)跟踪观察; 红外光谱测试采用傅立叶变换红外分光仪(美国 Bio-Rad Win-IR)粘度采用旋转粘度计(上海平衡仪器厂, NDJ-1)测试; 润湿角测试采用透射法(自制仪器); 表面张力测试采用界面张力仪测试(脱环法)(承德市材料实验机厂)

3 结果与讨论

3.1 铁红-单体-水体系在分散混合过程的分散稳定

在本文工艺中, 铁红先投入苯乙烯-丙烯酸丁酯混合单体中超声分散, 此过程是固体颗粒的浸湿过程, 固气界面为固液界面所代替, 液体表面并无变化。自由能降低值为^[7]:

$$-\Delta G = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} = W_i \quad (1)$$

W_i 为铁红在混合单体中的浸润功, 当 $W_i > 0$ 时浸润过程自发进行。结合 Young 方程

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos\theta \quad (\theta \text{ 为润湿角})$$

可以得到 $W_i = \gamma_{lg} \cos\theta$ 。实验测试润湿角为 $\theta = 64^\circ$, $W_i > 0$ 。因此, 混合单体可自动润湿铁红表面。

随后, 铁红-单体相与水相混合, 在高速搅拌下被粉碎为微米级大小的液滴。在此过程, 油/水界面迅速增加, 铁红与混合单体、水发生动润湿过程, 铁红将自动流向体系能量最低的相应相区。试验测试水相表面张力 $\gamma_{水} = 59 \text{ mN/m}$, 混合单体相表面张力 $\gamma_{油} = 38.5 \text{ mN/m}$, 油/水界面张力 $\gamma_{油/水} = 23 \text{ mN/m}$, 因此, 推测铁红在强力分散作用下流向油/水界面。在界面处, 铁红是以大部分伸向水相(外相)还是大部分伸向油相(内相)存在, 则取决于何种情形可使体系能量最低。

由于固液界面能难以测量, 我们将有关关系式进行数学转换, 以比较铁红与混合单体油相或溶液水相的界面能。

固体颗粒在液体中润湿, 已知存在以下关系式^[7]:

$$\gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} = W_a \quad (2)$$

$$W_a = \gamma_{lg}(\cos\theta + 1) \quad (3)$$

式中, γ_{sg} 为气固界面能; γ_{lg} 为液体表面能; γ_{sl} 为液固界面能; W_a 为粘附功。将式(2)应用于本文体系, 则有

$$\gamma_{Fe} + \gamma_{水} - \gamma_{Fe/水} = W_{a水} \quad (4)$$

$$\gamma_{Fe} + \gamma_{油} - \gamma_{Fe/油} = W_{a油} \quad (5)$$

将式(3)应用于本文体系, 则有

$$W_{a水} = \gamma_{水}(\cos\theta_{水} + 1) \quad (6)$$

$$W_{a油} = \gamma_{油}(\cos\theta_{油} + 1) \quad (7)$$

将式(4)、(5)结合式(6)、(7), 得到

$$\gamma_{Fe/水} - \gamma_{Fe/油} = -\gamma_{水} \cos\theta_{水} + \gamma_{油} \cos\theta_{油} \quad (8)$$

试验测得 $\gamma_{水} = 59 \text{ mN/m}$ (水中溶解 PVA1%, 十二烷基苯磺酸钠 0.04%), $\cos\theta_{水} = 0.711$, $\gamma_{油}$

$= 38.5 \text{ mN/m}$, $\cos\theta_{\text{油}} = 0.538$, 代入式(8), 计算得

$$\gamma_{\text{Fe/水}} - \gamma_{\text{Fe/油}} \approx -21$$

即:

$$\gamma_{\text{Fe/水}} < \gamma_{\text{Fe/油}}$$

因此, 在混合过程, 铁红将以大部分伸向水相的形式存在于油/水界面。在显微摄影仪下观察到的现象, 证实了以上分析(图1), 为了便于观察, 图1实验中铁红用量降低到5%单体, 并且在高速分散3 min后即拍照, 因分散时间延长, 虽油相液滴大小趋于均一, 但由于水相中表面活性剂作用(显微镜下观察清晰度差), 可以看到铁红颗粒存在于单体液滴-水界面, 并且大部分存在于水相。

固体粉末吸附在油/水界面上, 往往可在聚合过程形成强度很好的膜, 阻止液滴聚结。潘祖仁^[8]等研究无机粉末对苯乙烯悬浮聚合稳定性影响, 发现当单体对无机粉末的润湿角 $\theta > 80^\circ$ 稳定效果良好; $50^\circ < \theta < 80^\circ$, 有稳定作用; $\theta < 50^\circ$, 则基本无稳定作用。本试验中, 单体对铁红接触角为 64° , 因此, 铁红在体系中兼具的分散稳定作用, 其作用机理类似于无机粉末分散剂的机械隔离作用。

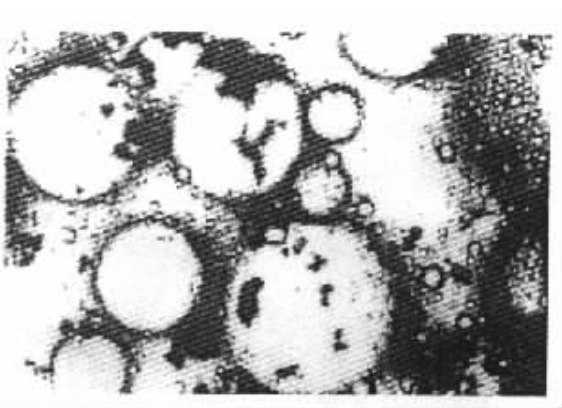


图1 铁红-单体油相在溶液水相中的分散过程($\times 800$)

Fig. 1 Microphotograph of iron red - monomer dispersed in water during dispersion($\times 800$)

3.2 体系在聚合过程的分散稳定及铁红-聚合物复合粒子的微观结构

(1) 水相溶液表面张力和粘度在聚合

温度下的变化 在本实验中, 聚合反应在 70°C 下进行, 由于温度升高, 溶液水相表面张力和粘度发生变化(见表1)。试验测得 70°C 下,

表1 表面张力、润湿角、粘度测试结果

Table 1 Experimental results of surface and viscosity of water with disperser, prepolymer of butylidene, and related contact angle

	Test temperature/ $^\circ\text{C}$	Test data/(mN/m)	Viscosity/cp	Contact angle/ $^\circ$
Water phase	18	59	44	50
Water phase	70	46.5		
Mixture of styrene with butylacrylate	18	34	1.0	
Prepolymer M of styrene - butylacrylate*	18	41.5	41	29

* Prepolymer M of styrene - butylacrylate was obtained by heating mixture of styrene with butylacrylate (5:1) at 70°C for 1h.

$\gamma_{\text{水}} = 46.5 \text{ mN/m}$, 说明溶液水相表面张力随温度升高而降低, 此测试结果符合一般液体表面张力-温度关系规律, 试验中观察到溶液水相粘度随温度升高增加, 作者认为这是由于高分子链的特殊性引起。高分子的大小合乎胶体质点 $1 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$, 因此其动力学性质、流变学性质符合胶体溶液规律。对于胶体溶液, 若质点形状不对称, 则粘度增加, 并且质点越不对称, 溶液粘度越大。在本实验中, 溶液水相中溶有1%聚乙烯醇(聚合度1700), 水不是聚乙烯醇的良溶剂, 因此, 在低温时(室温下), 聚乙烯醇分子链呈卷曲状^[2]。温度升高, 聚乙烯醇分子链趋于松散,

因此粘度增加。

由于温度升高,溶液水相表面张力降低,粘度增加,因此与铁红的润湿角也将变化。

(2)油相在聚合过程的变化 随着聚合反应进行,油相逐渐由低分子单体变为高分子聚合物/单体溶液,表面张力也将发生变化(见表1)。

高分子链是由成千上万个小分子单体单元组成,具有很高的表面张力。虽然在实验聚合过程,油相不是纯的高分子化合物,只是高分子化合物与低分子单体组成的混合物,并且随反应进行,高分子化合物比例增加。但聚合过程油相分子间力大于反应前分子间力,因此油相表面张力随反应进行而增加。试验测试一聚苯乙烯-丙烯酸丁酯预聚体 M(在70℃加热苯乙烯-丙烯酸丁酯1h得到)的表面张力为40.5 mN/m,而苯乙烯-丙烯酸丁酯混合单体的表面张力测试值为34 mN/m。同时,随着反应进行,分散相中大分子比例增加,粘度增加。试验测试预聚体 M的粘度为41 cp,苯乙烯粘度为1 cp,证实随聚合反应进行,油相粘度增加。

虽然聚合过程中,体系的一些物性随时间变化,难以跟踪测试,但可对这些性质变化对分散体系的影响进行定性分析。在式(8)中,当分散外力和速度固定,在恒温恒压下, $\gamma_{\text{水}} \cos\theta_{\text{水}}$

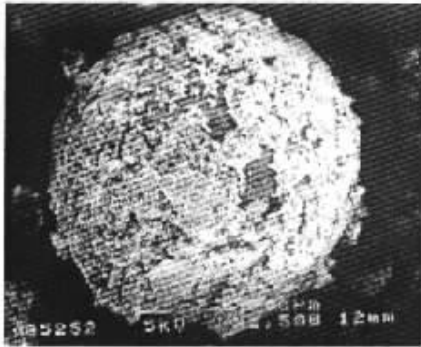


图2 铁红-聚合物复合粒子的 SEM 照片($\times 2500$)

Fig.2 SEM photograph of composite particle of iron red polymer($\times 2500$)

可认为是一定值; $\gamma_{\text{油}} \cos\theta_{\text{油}}$ 则随反应过程变化。前已述及, $\gamma_{\text{油}}$ 逐渐增加。试验测试预聚体 M的 $\cos\theta_{\text{油}} = 0.90$ ($\theta = 29^\circ$),表明聚合过程 $\cos\theta_{\text{油}}$ 也是逐渐增加。因此有可能在某一聚合程度时达到 $-\gamma_{\text{水}} \cos\theta_{\text{水}} + \gamma_{\text{油}} \cos\theta_{\text{油}} > 0$,即 $\gamma_{\text{Fe}/\text{水}} > \gamma_{\text{Fe}/\text{油}}$,铁红颗粒趋于流向油相内部。但实际上,由于聚合进行一段时间后,油相液体粘度非常大,即使 $\gamma_{\text{Fe}/\text{水}} > \gamma_{\text{Fe}/\text{油}}$,铁红颗粒由外相返入内相程度也有限,结果在界面形成嵌入结构。图2是在 SEM 下观察复合粒子,可以看到裸露于复合粒子表面的铁红。

3.3 铁红在聚合过程的化学变化

如前已述,铁红在聚合过程存在于油/水界面,在聚合过程与油相处于接触状态。众所周知,铁盐很容易与自由基起电子转移反应使自由基消失,产生自由基聚合阻聚作用。并且铁盐对于苯乙烯、丙烯酸甲酯具有完全阻聚作用^[9]。虽然铁红不是以离子键结合,其表面键能介于离子键与分子键之间,但表面层存在 Fe^{3+} ^[10],因此,聚合过程也存在自由基的捕捉反应。

本反应体系存在下列几种自由基(1)AIBN分解形成的初级自由基(2)初级自由基引发单体形成的两种单体自由基(苯乙烯自由基和丙烯酸丁酯自由基)(3)链增长反应形成的链自由基(以苯乙烯自由基作为链自由基的末端和以丙烯酸丁酯自由基作为链自由基的末端)。为分析铁红与何种自由基反应,试验将聚合色粉中的铁红萃取,并进行红外光谱分析。试验方法如下:将铁红-聚合物复合粒子(1g)用四氢呋喃(100 mL)在脂肪萃取器中连续萃取8 h,以除去聚合物。将萃取物洗涤后在80℃烘干后进行测试。图3中b和a分别是萃取得到的复合粒子中铁红和原料铁红的红外吸收谱图。可以看到b比a在2923、2854 cm^{-1} 处多了两个吸收峰,分别对应甲基中C—H的对称和非对称伸缩振动,表明铁红表面接有甲基基团,在苯乙烯的特征吸收谱带区(3000-3100 cm^{-1})未出现吸收峰,在1730 cm^{-1} 处也未出现对应丙烯酸丁酯C=O振动的吸收峰。在反应体系存在的三类自由基中,只有初级自由基与铁红的反应产物符合此IR谱图,因此判断铁红主要与初级自由基反应。

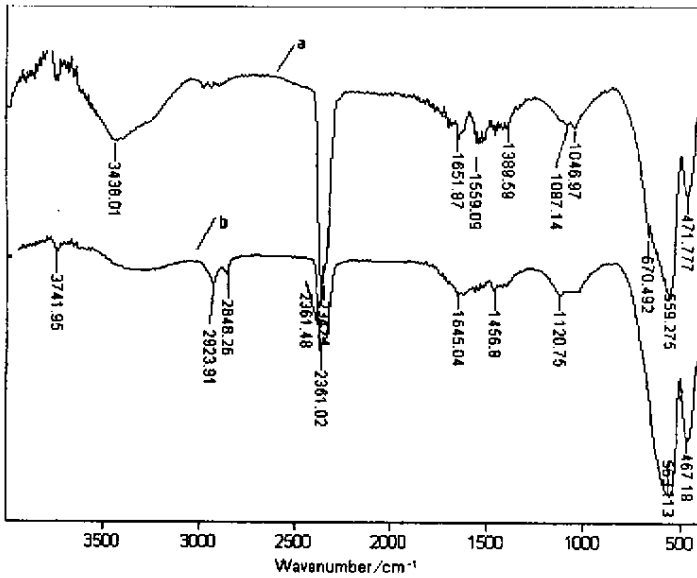


图3 从复合粒子萃取得到的铁红与原料铁红的 FTIR 比较

Fig.3 Compare of FTIR of iron red extracted from composite particles (b) with iron red (a)

4 结 论

本文对悬浮聚合制备的铁红-高分子复合粒子的微观结构及形成机理研究表明:

- (1) 铁红在高速预分散过程及聚合反应过程以大部分伸入水相形式存在于油水界面;
- (2) SEM 下观察到铁红存在于复合粒子表面;
- (3) 铁红表面 Fe^{3+} 与引发剂初级自由基反应。

参 考 文 献

- [1] Zhao Jianxi (赵剑曦), Dai Minguang (戴闽光). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **4**: 500
- [2] Cheng Bin (程彬), Zhu Yurui (朱玉瑞), Jiang Wanquan (江万权), et al. . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **3**: 359
- [3] Hays D A. *J. Imag. Tech.*, 1991, **17**: 252
- [4] Chiseki Yamaguchi, Manabu Takeuch. *J. Imaging Sci. Technol.*, 1996, **40**: 436
- [5] Hock Seng Tan, Tie Hwee Ng, Hadi Khan Mahabadi. *J. Imaging Sci. Technol.*, 1992, **36**(6): 587
- [6] Kamiyama M, Maeda M, Totsuka H, Hamanaka T. *J. Imaging Sci. Technol.*, 1992, **39**: 433
- [7] Zhu Buyao (朱玉瑶), Zhao Zhenguo (赵振国), Basis of Interface Chemistry (界面化学基础), Chemical Engineering Press, 1996 (the first edition)
- [8] Pan Zuren (潘祖仁). Suspension Polymerization (悬浮聚合), Chemical Engineering Press, 1997 (the first edition)
- [9] Pan Zuren (潘祖仁). Free Radical Polymerization (自由基聚合), Chemical Engineering Press, 1986 (the first edition)
- [10] Hu WeiBo (胡为柏). Flotation (浮选), Metallurgic Engineering Press, 1983 (the first edition)

Microstructure and Causal Mechanism of Inorganic – polymeric Composite Particles Prepared by Suspension Polymerization^{*}

Duan Yufeng^{a**}, Zhang Qiang^b, Yang Jun^b

(*a. College of Materials Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018;*

b. College of Resource Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract Composite particles of iron red with styrene – butylacrylate with a diameter of the order of μm were prepared by suspension technology. In the preparation process, initiator, iron red and other additives were put into blend of styrene with butylacrylate firstly, then the mixture is added into water which has dissolved dispersants. After being ultrasonic agitated 5 min, that mixture of oil with water was pre-dispersed at high speed and then moved to reactor where polymerization occurred at 70°C for 6h. The test data showed that energy at interface between oil and water was lower than both in oil and in water, so the iron red particles should move to interfacial zone automatically. It was laid on which state the whole energy would be the lowest that the iron red particles mostly projected into whether the oil or the water in the interfacial zone. To compare the interfacial energy between the oil and monomer with that between iron red and water, we transformed some known equation related interfacial energy to a expression $\gamma_{\text{Fe}/\text{water}} - \gamma_{\text{Fe}/\text{oil}} = -\gamma_{\text{water}}\cos\theta_{\text{water}} + \gamma_{\text{oil}}\cos\theta_{\text{oil}}$. By introducing test data of surface tension and contact angle we obtained a result that $\gamma_{\text{Fe}/\text{water}} < \gamma_{\text{Fe}/\text{oil}}$, which indicated that the iron red particles will mostly project into the water. The observational phenomena under microscope confirmed the theoretical discussion above. When the temperature was elevated from room temperature to polymerization temperature, surface tension and viscosity of the water solution increased. The surface tension and viscosity of the oil increased along with polymerization process, while the surface tension and viscosity of the water solution was almost unchangeable at the same time. The experimental results showed that the value of $\cos\theta_{\text{oil}}$ had risen along with polymerization. So it was theoretically probable after a period of polymerization that $\gamma_{\text{Fe}/\text{water}} > \gamma_{\text{Fe}/\text{oil}}$, namely, the iron red particles should remove into the oil. However, even if $\gamma_{\text{Fe}/\text{water}} > \gamma_{\text{Fe}/\text{oil}}$, it were difficult for iron red particles to return to oil again actually because the viscosity of oil was very high after a period of polymerization. As a result, the iron red particles were embedded in the polymer. The photograph of SEM of composite particles clearly showed that the iron red particles existed on the surface of composite particles. During the polymerization, the iron red particles, whose surface contained Fe^{3+} , always contacted with oil where original free radical, monomer free radical and chain free radical coexisted. The FTIR of iron red extracted from composite proved that iron red had reacted with original free radical while no evidence for other free radical having reacted with iron red.

Key words Composite particles, Suspension technology, Microstructure, Iron red

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (A59874003).

** To whom correspondence should be addressed, Email: duanyufengz@yeah.net