

有机硅改性丙烯酸酯乳液的流变性

张 力^{*} 刘敬芹
(华南师范大学化学系 广州 510631)

摘 要 通过种子乳液法制备了有机硅改性丙烯酸酯涂料乳液, 利用旋转粘度计研究了其流变行为。结果表明, 在体系中, 该乳液的表观粘度随着有机硅用量的增加而降低, 当其质量分数达到 24% 时, 表观粘度值较低, 接近于纯丙烯酸酯乳液。乳液的粘度随着乳液固含量的增加而增大, 含有反应性乳化剂的乳液体系具有更好的稳定性。

关键词 丙烯酸酯, 有机硅, 聚合物乳液, 流变性能, 反应性乳化剂

中图分类号: O631; O621

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)03-0210-05

流变性的测定对控制涂料产品质量具有重要的意义, 而作为涂料基料的乳液则直接影响涂料的流变性。由于聚合物乳液是由乳胶粒子与介质水等多种成分构成的多相体系, 其流动状态为多相流动, 因此影响乳液流变性的主要因素为连续相和分散相组分的性质, 两相在界面处的相互作用、两相相对含量及分散相颗粒的流动形态(颗粒大小及颗粒形态)等^{1\2}。本文报道了有关这些影响因素的研究结果, 为有机硅改性丙烯酸酯涂料乳液的复配和施工条件提供参考数据。

1 实验部分

1.1 主要试剂

丙烯酸丁酯(BA), 分析纯; 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 分析纯; 甲基丙烯酸(MAA), 化学纯(此三者在使用前进行减压蒸馏以除去阻聚剂), 丙烯酰氧基丙基三异丙氧基硅烷(简称 Si-1)。辛烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10), 化学纯; 十二烷基苯磺酸钠(DBS), 化学纯; 乙氧基醇磺基琥珀酸二钠(A-102)、丙烯酰胺甲基丙烷磺酸钠(DNS-86)表面活性剂和乙烯基磺酸钠(SVS)均为工业品; 过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、叔丁基过氧化氢和甲醛合次硫酸氢钠(雕白粉)均为分析纯。

1.2 合成方法

乳液的组成如表 1 所示。

表 1 乳液合成配方
Table 1 Synthesis formulation

Ingredient	Mass fraction/ %
Methyl methacrylate(MMA)	65
Butyl acrylate(BA)	33
Methyl acid(MAA)	2
Si-1	14
Composite emulsifier(I)	OP-10; 1.6; DBS; 1.2
Composite emulsifier(II)	A-102; 1.2; DNS-86 0.5
Potassium persulfate($K_2S_2O_8$)	0.45
<i>t</i> -butyl hydroperoxide	0.102
2% sodium formaldehydesulfoxylate solution	9.4
Sodium bicarbonate($NaHCO_3$)	0.5
Deionized water	130

乳液采用种子乳液法合成^[2]。先将部分乳化剂、反应单体、水等按配方比例投入反应器并搅拌使单

2002-07-09 收稿, 2003-01-08 修回

广东省科委重点攻关项目(2KM06202S)和广州市科委高新技术资助项目(2000-Z-086-01)

通讯联系人: 张力, 女, 1967 年生, 博士, 教授; E-mail: lizhang@scnu.edu.cn; 研究方向: 高分子材料

体预乳化, 然后水浴加热升温到 $(80\pm 2)^{\circ}\text{C}$, 加入 1/3 用量的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 引发反应 15 min 形成种子乳液, 其余单体混合物通过滴液漏斗连续滴加到反应器中, 在此过程中将剩余 2/3 用量的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 分 4 次(每次间隔 20 min)补加到反应体系中。在滴加完单体并保温 1 h 后, 降温至 60°C 左右, 分别加入氧化剂(有机过氧化氢)和还原剂(雕白粉)后处理 0.5 h, 以消耗掉残余单体, 中和、过滤得涂料乳液。

1.3 乳液流变性和乳胶粒结构分析

采用德国 RHEOTEST2-50Hz-TYRRV 2 旋转粘度计测定。转筒 S/S₁, 档次 I, a 档。取 25 mL 样品于样品槽, 室温下测定。先提高剪切速率(D), 分别测其剪切应力数值(τ), 达到最高剪切速率后, 继续剪切 10 min, 然后逐渐减速, 测定剪切应力数值, 按下式计算表观粘度(η):

$$\eta = \tau / D \times 100 \text{ (} 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s)}$$

采用 JEM-100CX/TEM JEOL 透射电镜(日本)观察粒子形态。复染法制备样品: 取 1 mL 硅丙乳液, 稀释 100 倍左右, 吸取 1~2 滴于油性纸上, 用镊子夹取铜网(0.074~0.050 mm)边缘, 浸泡 3~5 min, 取出铜网并用滤纸吸去表面的样品至适当的干燥程度, 采用醋酸双氧铀染色 2~3 min, 再用滤纸吸去表面的染色剂至适当的干燥程度, 将铜网置于样品盒中备用。

2 结果与讨论

2.1 流变类型

据 Ostwald-Dewael 幂律方程描述流变行为^[3]:

$$\tau = k \cdot D^n \quad \text{或} \quad \eta_a = k \cdot D^{n-1}$$

式中, τ 为剪切应力; D 为剪切速率; n 为流动指数, 牛顿流体 $n=1$, 非牛顿流体 $n<1$; k 为稠度系数(k 值越大, 体系表观粘度越大); η_a 为表观粘度。对上式两边取对数:

$$\lg \tau = \lg k + n \lg D \tag{1}$$

由 $\lg \tau \sim \lg D$ 之间的线性关系求得 n 和 k 值。

2.1.1 有机硅用量对乳液流变性的影响 图 1 为不同有机硅用量的乳液流变曲线。

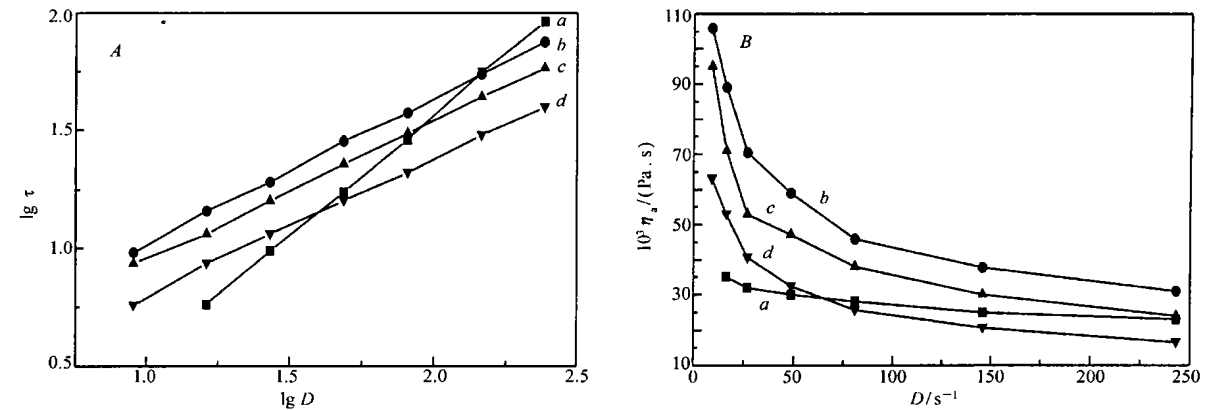


图 1 不同有机硅用量的乳液流变曲线
Fig. 1 Rheological curves of silicone-acrylate emulsion with different Si-1 contents.
 $\omega(\text{Si-1})/\%$: a. 0; b. 8; c. 18; d. 24 Si-1: acryloyl-propyl-tri-isopropyl silicone

由图 1A 中 $\lg \tau \sim \lg D$ 关系可求得流动指数 n 和稠度系数 k , 列于表 2 中。表中可见, A61 乳液的流动指数 n 值接近于 0.9, 稠度系数 k 为 0.51; 随着加入的有机硅用量增加, n 值越来越小, 远偏离 1, k 值则呈先升后降趋势。上述结果说明, 纯丙烯酸酯乳液类似于牛顿流体, 其粘度较小。加入质量分数为 8% 的有机硅后, 乳液粘度明显增加, 这可能是乳液固含量增加而引起的粘度变大; 继续增加有机硅用量, 乳液粘度反而下降, 当有机硅用量达质量分数为 24% 时, 乳液粘度又接近于纯丙乳液, 如图 1B 所示。在同样剪切速率下, $\eta_a(\omega(\text{Si})=8\%) > \eta_a(\omega(\text{Si})=18\%) > \eta_a(\omega(\text{Si})=24\%) \approx \eta_a(\text{A61})$, 说明有机硅改性丙烯酸酯乳液属于非牛顿流体, 粘度随有机硅用量的增加而降低。这是由于硅丙两共聚组分结

构和极性上的差异, 导致聚合物乳胶粒间的相互作用力发生改变。极性的丙烯酸酯共聚单元在水相中有溶剂化以及氢键作用, 使乳液粘度增大。非极性的有机硅共聚单元溶剂化作用较弱, 随着有机硅用量增加, Si-OR 基团含量增多, 使得乳胶粒子外壳的水化层变薄, 因而乳胶粒与介质水两相间的界面作用力减小, 表现为表观粘度减小。图 1B 还表明, 随着剪切速率的增加, 表观粘度下降, 开始时 η_a 下降很快, 随后变得缓慢, 逐渐趋于平稳, 进一步说明有机硅改性丙烯酸酯乳液属于假塑性流体。Mooney 方程可解释这一现象, 体系的表观粘度 η_a 与粒子的内相体积 V_i 、堆积系数 φ 和形态常数 k_e 有如下关系^[4]:

$$\ln \eta_a = \ln \eta_e + k_e V_i / (1 - V_i / \varphi)$$

(2)

式中, η_e 是粒子外相粘度。在剪切力作用下, 粒子发生形变, k_e 变小, φ 变大, 导致 η_a 变小。在力的作用下粒子保持稳定的形状时, η_a 基本不变。另外, 由于聚合物分子链上含有极性基团, 如 COO^- 、乳化剂阴离子、引发剂离子碎片等, 这些基团都会与溶剂分子产生溶剂化作用以及氢键作用, 在乳胶粒与介质水的两相界面上形成水化层。剪切速率增大时, 这些水化层受到破坏, 从而使乳胶粒子的相对运动变得比较容易, 表现出表观粘度下降; 剪切速率增大到一定程度后, 水化层完全被破坏, 表观粘度不再继续降低。

表 2 不同有机硅用量时乳液的 n, k 值

Table 2 The n, k values for silicone-acrylate emulsion

Samples	$\omega(\text{Si})/\%$	n	k
A61	0	0.855	0.51
SA69	8	0.618	2.57
SA71	18	0.607	2.14
SA65	24	0.571	1.75

2.1.2 固含量及乳化剂种类对乳液流变性的影响 图 2 分别为 DNS-86 乳化体系和 SVS 乳化体系各固含量时乳液的流变曲线。

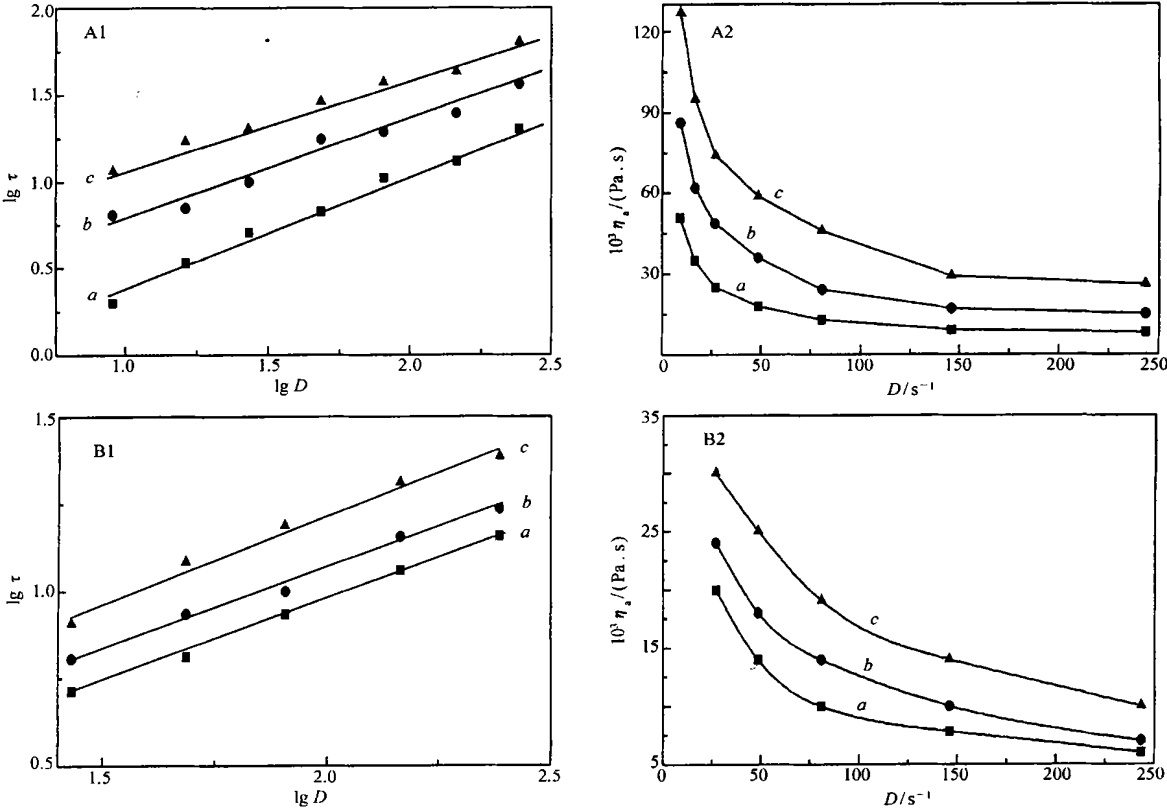


图 2 不同固含量的乳液流变曲线

Fig. 2 Rheological curves of silicone-acrylate emulsion with different solid contents
 $\omega(\text{solid})/\%$: a. 40 b. 45; c. 50; A1, A2: DNS-86 emulsion system; B1, B2: SVS emulsion system

从图 2 可以看出, 2 种乳化体系所得乳液的表观粘度都随着剪切速率增加而降低, 在同样剪切速率下, 固含量越高, 表观粘度越大。而且 SVS 乳化体系所得乳液的粘度比 DNS-86 体系低。由 $\lg \tau \sim \lg D$ 关系曲线得到的 n 、 k 值列于表 3。表中可见, 2 种乳化体系的 n 值都偏离 1, k 值随着固含量的增大而增大, 且 SVS 体系的 k 值比 DNS-86 体系小得多。这可用如下方程解释^[5]:

$$\eta_a/\eta_0 = 1 + 2.5 + A\varphi^2 + B\varphi^3 \qquad A = 4 \sim 1 \qquad (3)$$

式中, η_0 为连续相(介质水)粘度; φ 为分散相(悬浮颗粒)的体积分数。随着固含量的增大, φ 增大, 因此, 乳液的表观粘度(η_a)增大。

表 3 同固含量的乳液的 n 、 k 值

Table 3 The n , k values of silicone-acrylate emulsion with different solid contents

$\omega(\text{Solid})/\%$	DNS-86		SVS	
	n	k	n	k
40	0.702	1.12	0.618	0.62
45	0.525	3.07	0.605	0.71
50	0.489	4.35	0.475	1.91

2.2 贮存时间对乳液流变性的影响

图 3 结果表明, 乳液的表观粘度随着时间的延长呈上升趋势。A-102/DNS-86 乳化体系所得到的聚合物乳液的粘度变化较 DBS/OP 乳化体系小得多, 经过激烈剪切以后, 前者基本恢复原来的粘度值, 而后者明显增加, 这进一步说明反应性乳化剂增加了乳液的稳定性。由于 DNS-86 分子结构内同时含有可聚合基和表面活性基, 因此它是一种共聚反应型乳化剂。用于乳液聚合时, 作为聚合物骨干链的组成部分, 可以有效地避免普通小分子乳化剂的表面迁移问题。一般认为^[6~8], 在聚合过程中反应性乳化剂以共价键的方式结合在乳液粒子表面, 乳化剂分子不可能离析, 使乳液的稳定性得到改善。而普通乳化剂通常以物理吸附方式附着在聚合物粒子表面, 与其环境达到热力学平衡, 从而稳定聚合物粒子。当环境存在一定应力时, 热力学平衡被破坏, 乳化剂分子发生解吸, 引起聚合物粒子之间发生粘并, 胶乳的稳定性丧失。DBS/OP 乳化体系乳液粘度增加的主要原因是乳胶粒子表面吸附的乳化剂在水相中存在吸附和解吸的动态平衡过程, 长时间静止贮存, 解吸作用占优势。聚合物颗粒由于缺乏乳化剂的保护而聚并, 使乳液粘度增加, 由于这种聚并是不可逆的, 所以经剪切以后乳液的粘度不可能完全恢复到原来的状态。

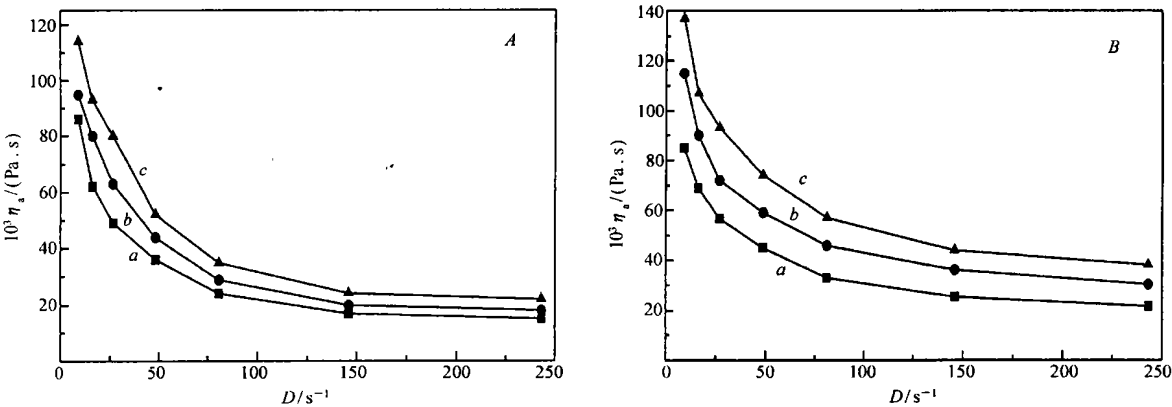


图 3 不同贮存期的乳液 η_a - D 关系曲线

Fig. 3 Dependence of apparent viscosity on shear rate of emulsions which were stored over different periods
storage periods/month: a. 1; b. 2; c. 3; $\omega(\text{Si-1})=18\%$
A. A-102/ DNS-86 emulsion system; b. DBS/OP emulsion system

参 考 文 献

- 1 WANG Xiang-Mei(王香梅), WANG Jiu-Fen(王久芬), GAO Bao-Jiao(高保娇), *et al.* *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[J], 2001, **17**(5): 54
- 2 LIU Jing-Qin(刘敬芹), ZHANG Li(张力), ZHU Zhi-Bo(朱志博), *et al.* *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 2002, **19**(6): 569
- 3 Patton T C. *Paint Flow and Pigment Dispersion: A Rheological Approach to Coating and Ink Technology*, 2nd Edn[M] . New York: Wiley-Interscience, 1979: 112
- 4 Wicks Z W, Anderson E A, Culhane W J. *J Coat Tech*[J] , 1982, **54**(688): 57
- 5 Freeguard G F, Karmarkar M J. *Appl Polym Sci*[J] , 1971, **15**(7): 1 649
- 6 Guyot K T. *Adv Polym Sci*[J] , 1994, (111): 45
- 7 Guyot K T, Holmberg K, Edrs. *Novel Surfactants*, Marcel Dekker[M] . New York, 1998
- 8 Holmberg K. *Surf Coat Int*[J] , 1993, (76): 481

Rheological Property of Organosilicone-Modified Acrylate Emulsions

ZHANG Li^{*}, LIU Jing-Qin

(*Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631*)

Abstract The rheological properties of acrylate copolymer emulsions modified by organosilicone have been investigated by using a rotating viscometer. It was found that the apparent viscosity of the emulsions decreased with increase of the amounts of Si-1. The viscosity values of organosilicone-modified acrylate emulsions were near to that of pure acrylates when $\omega(\text{Si-1}) = 24\%$ emulsion. And the high the solid content the high the viscosity of the emulsions. The emulsions containing polymerizable emulsifiers had rather lower viscosity and better stability.

Keywords acrylate, organosilicone, polymer emulsion, rheological property, polymerizable emulsifier