

有机硅改性苯丙乳液流变性能分析

李忠铭

(江汉大学 化学与环境工程学院, 武汉 430056)

摘要: 用旋转粘度计研究了有机硅改性苯丙乳液的流变性能. 结果表明: 改性乳液为假塑性流体; 随着固含量和单体中丙烯酸比例的增加, 乳液的表观粘度增大; 有机硅八甲基环四硅氧烷 (D_4) 和乙烯基环四硅氧烷 (D_4^V) 对改性乳液的表观粘度影响不同.

关键词: 改性乳液; 流变性; 假塑性流体

中图分类号: O631.4; O632.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-0143(2008)02-0028-04

由苯丙乳液制备的建筑乳胶漆是我国外墙涂料的主要品种, 以有机硅对其进行改性可使涂料具有更优异的耐候性和耐污性^[1-4]. 流变性是乳液的重要性能之一, 对控制涂料产品质量具有重要意义^[5, 6]. 本文研究了单体配方、固含量、硅含量等对改性苯丙乳液流变性能的影响, 对乳液的应用提供参考.

1 实验材料与方法

1.1 主要原料

苯乙烯 (St) (分析纯), 天津市化学试剂一厂; 丙烯酸丁酯 (BA) (分析纯), 天津市博迪化工有限公司; 丙烯酸 (AA) (分析纯), 天津市化学试剂研究所; 乙烯基环四硅氧烷 (D_4^V) (分析纯), 日本信越化学工业公司; 八甲基环四硅氧烷 (D_4) (工业品), 江西星火化工厂; 预处理剂 (T), 自制; 过硫酸铵 (APS) (工业品), 河南焦作市化工三厂; 十二烷基硫酸钠 (SDS) (工业品), 上海恒利精细化工有限公司; OP-10 (分析纯), 天津石英钟厂霸州市化工分厂; 碳酸氢钠 (NaHCO_3) (工业品); 催化剂 (Cat) (分析纯).

1.2 改性苯丙乳液制备

根据改性乳液用作涂料基料的要求, 确定基本配方为: $w(\text{St}):w(\text{BA})=1:1$; $w(\text{AA})/w(\text{总单体})=1\% \sim 5\%$; $w(\text{D}_4-\text{D}_4^V)/w(\text{总单体})=4\% \sim 20\%$. 控制 $m(\text{总单体})=30\% \sim 50\%$; $m(\text{引发剂})$ 为 0.25%; SDS 与 OP-10 配制成复合乳化剂, $m(\text{复合乳化剂})$

约为 2.5%; $m(\text{T})$ 约为 1.5%; $m(\text{十二烷基苯磺酸})$ 约为 1%. 采用种子聚合法制备^[7].

1.3 乳液流变性能测试

用 NXS-11A 型旋转粘度计 (成都仪器厂) 测试.

2 结果与讨论

2.1 固含量的影响

固含量对乳液的流变行为影响, 可以 Ostwald-Dewael 方程描述^[8]:

$$\tau = KD^n \text{ 或 } \eta_a = KD^{n-1}$$

式中 τ 为剪切应力; D 为剪切速率; η_a 为表观粘度; K 为稠度系数; n 为流动指数, 当 $n=1$ 时为牛顿流体, $n \neq 1$ 时为非牛顿流体.

对 $\eta_a = KD^{n-1}$ 式两边取对数: $\lg \eta_a = \lg K + (n-1)\lg D$, $\lg \eta_a \sim \lg D$ 之间呈线性关系, 从而求得 K 和 n 值.

按照基本配方, 改变改性乳液的固含量 (w), 考察其对流变性的影响. 在 25℃ 分别测定不同剪切速率 D (s^{-1}) 下对应的表观粘度 η_a (Pa.s), 结果见图 1.

从图 1 ($\lg \eta_a \sim \lg D$ 关系图) 可求得流动指数 n 和稠度系数 K , 见表 1.

由表 1 可见, 改性乳液的表观粘度 η_a 是剪切速率 D 的函数, 而流动指数 n 值小于 1, 稠度系数 K 随着固含量的增大而增大, 具有非牛顿流体的流变性质, 为假塑性流体^[6].

收稿日期: 2008-03-12

作者简介: 李忠铭 (1959-), 女, 广东梅州人, 教授, 主要从事化学工程和化学工艺的研究.

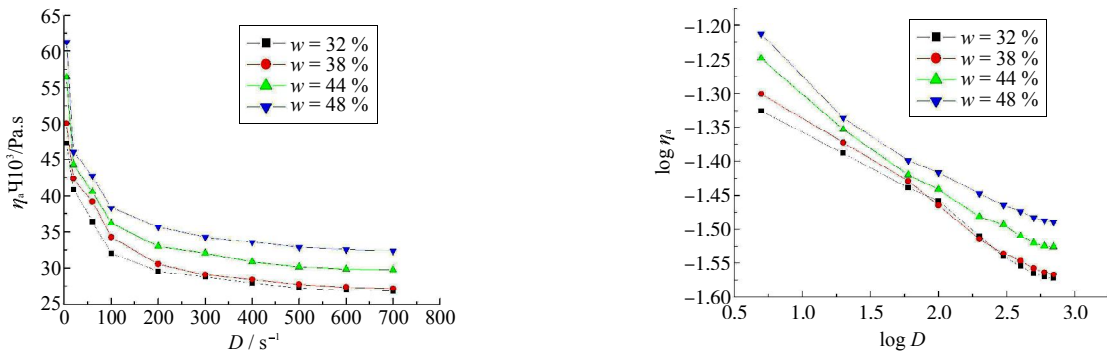


图1 固含量的影响

表1 流动指数 (n) 和稠度系数值 (K)

参数	固含量 w			
	32%	38%	44%	48%
K	0.0586	0.0620	0.0661	0.0693
n	0.8781	0.8708	0.8733	0.8782
R	0.9954	0.9978	0.9923	0.9812

由图1不同固含量的改性乳液剪切速率D与表观粘度ηa关系图可见:剪切速率一定时,随着固含量的增大,复合乳液的表观粘度增大;但固含量达到一定值后其影响减小.这种现象可用Mooney方程解释^[5]:

$$\ln \eta_a = \ln \eta_0 + \frac{K_e V_i}{1 - \frac{V_i}{\phi}}$$

式中η0为连续相(介质水)粘度,Ke为爱因斯坦因子,φ为堆积因子,Vi为分散相在体系中的体积分数.随着固含量的增大,Vi增大,因此复合乳液的表观粘度ηa增大;当达到一定固含

量后,乳胶粒的体积分数变化影响变小,表现出粘度下降幅度减小.

2.2 单体配方的影响

本研究以BA为软单体,St为硬单体,AA为功能性单体进行乳液聚合,选用D4-D4^y为改性单体,制备有机硅改性苯丙乳液.通过改变各单体的配比,考查配方中各单体对乳液流变性能的影响情况,选取软硬单体比例BA/St、丙烯酸功能单体AA用量、有机硅单体D4用量和有机硅单体D4^y用量4个因素,以表2因素位级表、L9(3⁴)设计正交实验进行研究,实验结果见表3.

表2 实验考查因素及水平

水平数	因素			
	BA/St	AA w	D4 w	D4 ^y w
水平 I	1.5 : 1	1%	17%	1%
水平 II	1 : 1	3%	13%	3%
水平 III	1 : 1.5	5%	9%	5%

表3 正交实验设计表 L9(3⁴)

实验号	单体配方				运动粘度 /mPa·s	固含量 w
	软硬单体比 BA/St	AA用量	D4用量	D4 ^y 用量		
1	1.5 : 1	1%	9%	1%	5.6	43%
2	1.5 : 1	3%	13%	3%	6.15	45%
3	1.5 : 1	5%	17%	5%	18.2	44%
4	1 : 1	1%	13%	5%	5.9	41%
5	1 : 1	3%	17%	1%	8.95	50%
6	1 : 1	5%	9%	3%	24.2	40%
7	1 : 1.5	1%	17%	3%	4.56	40%
8	1 : 1.5	3%	9%	5%	9.75	50%
9	1 : 1.5	5%	13%	1%	23.4	43.3%
I 位级和	29.95	16.15	39.55	37.95	—	—
II 位级和	39.05	24.85	35.45	35.0	—	—
III 位级和	37.8	65.8	31.8	33.85	—	—
级差	9.1	49.65	7.75	4.1	—	—

从表3正交实验结果的级差分析可以看出,实验所考查的单体配方的4个因素,对乳液的流变性能均有不同程度的影响,其中对乳液流变性

影响最大的是功能性单体AA的用量,以下重点考查其影响.考虑到有机硅加入量对改性乳液的性质、成本等影响较大,故也对其影响加以考查.

2.2.1 功能性单体AA的影响 改变AA的用量, 考查配方中AA含量对乳液流变性的影响, 测试条件 $D = 600 \text{ s}^{-1}$, 温度为 25°C . 结果见图2.

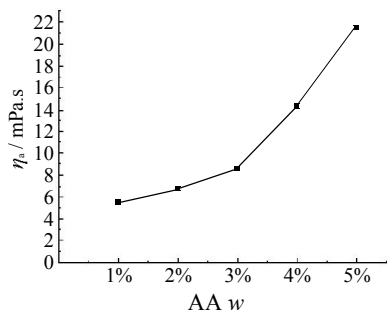


图2 单体AA用量的影响

图2表明, D 一定时, 复合乳液的表观粘度随AA用量增大而急剧增加, 其原因为AA为亲水性单体, 随着AA用量增多, 由于-COOH作用, 使得乳胶粒子与介质水两相界面面积增大, 使复合乳液的表观粘度急剧增加.

2.2.2 有机硅加入量的影响 考查了 D_4 加入量和 D_4^y 加入量的影响.

(1) D_4 加入量的影响.

$w(D_4^y)/w$ (总单体) 固定为1%, 考查 D_4 的用量对乳液流变性能的影响, 测试条件 $D = 600 \text{ s}^{-1}$, 温度为 25°C . 结果为图3.

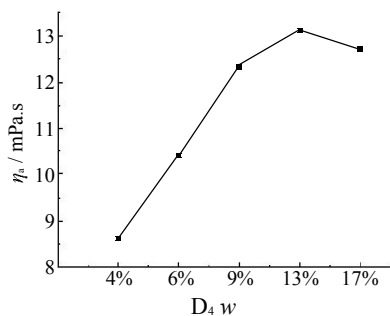


图3 D_4 加入量的影响

可以看出, 有机硅单体含量较低时, 随着 D_4 含量增大, 乳液的表观粘度增大(其作用类似于固含量的增加); 但当有机硅单体 D_4 含量达到一定值后, D_4 含量增大, 乳液的表观粘度减小. 这可能是由于有机硅水解生成了大量有机硅的均聚物, 导致聚合物的粘度值减小.

(2) D_4^y 加入量的影响.

$w(D_4)/w$ (总单体) 固定为8%, 考查 D_4^y 用量对流变性的影响, 测试条件 $D = 600 \text{ s}^{-1}$, 温度

为 25°C . 结果如图4.

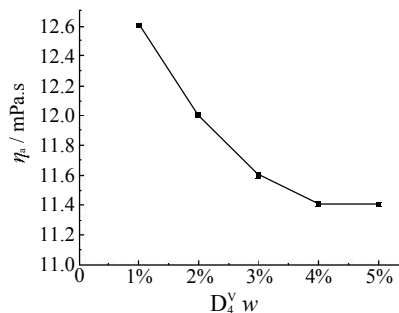


图4 D_4^y 加入量的影响

从图4可以看出, 随着 D_4^y 的含量增加, 表观粘度减小. 可能是由于 D_4^y 中的乙烯基诱发“烷氧基”水解缩合反应, 增大了乳胶粒的粒度分布. 由Mooney方程可知, 分布变大, 则 ϕ 减小, 在相同剪切速率下, 其 η_a 也减小.

3 结论

(1) 有机硅改性苯丙乳液为非牛顿型流体, 为假塑性流体.

(2) 剪切速率一定时, 随着固含量的增大, 复合乳液的表观粘度增大; 但达到一定值后不同固含量的改性乳液的表观粘度 η_a 差异减小.

(3) 聚合单体中, 丙烯酸含量对乳液的粘度影响最大, 丙烯酸含量增加乳液的表观粘度增大.

(4) 有机硅的加入量对改性乳液的粘度影响较复杂, 应分别考虑 D_4 、 D_4^y 的影响.

参考文献:

- [1] 阚成友, 孔祥正, 袁青, 等. 有机硅改性丙烯酸酯聚合物研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2000(4):1-4.
- [2] 王国建. 有机硅改性弹性乳液外墙防水涂料的研制[J]. 化学建材, 2000, 16(6):31-35.
- [3] 徐祖顺, 陈中华, 涂伟萍, 等. 含氟聚合物乳液的研制及应用[J]. 功能高分子学报, 2000(2):229-232.
- [4] 李忠铭, 万昆, 甘学兵. 有机硅/氟改性苯丙乳液涂料的研究[J]. 江汉大学学报:自然科学版, 2006, 34(3):33-36.
- [5] 汪长春, 包启宇. 丙烯酸酯涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:164-175.
- [6] 梁治齐, 李金华. 功能性乳化剂与乳液[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000:12-17.
- [7] 李忠铭, 万昆, 郑琦. 有机硅/氟改性苯丙乳液的研究[J]. 材料保护, 2006(9):37-39.
- [8] PATTON T C. Paint flow and pigment dispersion: a rheological approach to coating and ink technology[M]. 2nd Ed. New York: Interscience, 1979:112.

Study on Rheological Property of Organosilicone Modified Styrene-acrylic Emulsion

LI Zhong-ming

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

Abstract: The rheological properties of styrene-acrylic emulsions modified by organosilicone have been studied using a rotational viscosimeter. The results show that the modified emulsions are pseudoplastic fluid. The apparent viscosity of emulsions increase with increasing the solid content and acrylate in the monomer ratio. The effects of organosilicone octamethylcyclotetrasiloxane (D_4) and tetravinylcyclotetrasiloxane (D_4^V) to the apparent viscosity of modified emulsion are different.

Key words: modified emulsions; rheological property; pseudoplastic fluid

(责任编辑: 陈 旷)

(上接第27页)

increasing then invariable with increasing pH values. As the existence of β -CD, the apparent kinetics of MB photo-degradation were the pseudo-zero-order reaction at pH value less than 10.0 and the pseudo-first-order reaction at pH value more than 10.0 because of the formation of β -CD and MB complexes in the solution. The rate constants of photo-degradation of MB solution containing β -CD were first increasing then invariable at last increasing at pH value from 2 to 12. The rate constants of photo-degradation of β -CD/MB were larger than that of MB in $\text{pH} \leq 4$ and smaller than that of MB in $\text{pH} > 4$.

Key words: β -cyclodextrin; methylene blue; UV; apparent kinetics; photo-degradation

(责任编辑: 陈 旷)