

·研究简报·

漆酚基乳化剂对水包油型生漆乳液流变行为的影响^{*}

郑燕玉^{1,2,3} 胡炳环^{1,3**} 林金火^{1,3}

(¹福建师范大学化学与材料学院 福州 350007) (²泉州师范学院化学与生命科学学院 泉州 362000)

(³福建师范大学 福建省高分子材料重点实验室 福州 350007)

摘 要 以漆酚基乳化剂(UE)和聚乙烯醇(PVA)为混合乳化剂制备了水包油(O/W)型生漆乳液(RLE),用 RHEOMETER(R/S)对 RLE 的流变性进行了研究. 讨论了 UE10 浓度(c_{UE10})、混合乳化剂浓度(c_{ME})、UE 的结构对 RLE 流变性的影响. 结果表明,RLE 的黏度随着 c_{UE10} 的增加而增大,用不同 c_{UE10} 制备的 RLE 都有剪切变稀的特性,表现出假塑性流体的行为;当 $c_{ME} \leq 6.7\%$,RLE 表现出假塑性流体的行为,而当 $c_{ME} \geq 10.0\%$,RLE 则表现出膨胀型流体的特征;用不同 UE 制备的 RLE 均表现出假塑性流体的特征,其流变行为符合 Herschel-Bulkley 模型,随着 UE 分子中聚氧乙烯链的增长,RLE 的黏度增大,RLE 粒子间所形成的某种静态空间网状结构强度增强.

关键词 O/W 型生漆乳液,流变性,漆酚基乳化剂,混合乳化剂 UE/PVA,黏度

含有漆酚、漆酶、糖蛋白、多糖和水等成份的天然生漆(RL),因黏度大而难于实施大面积涂装,应用范围受到很大的局限. 为降低黏度,人们根据生漆是油包水(W/O)型乳液^[1,2]的特点,用有机溶剂对其进行稀释. 但这给涂装时带来了污染问题. 如何能使生漆直接用水稀释,是尚未解决的问题. 借助乳化剂将 W/O 型的生漆转变成水包油(O/W)型乳液,可能从根本上解决涂装问题. 本文作者曾由生漆的主要成分漆酚与环氧氯丙烷和聚乙二醇制备了反应性漆酚基乳化剂^[3]. 由于乳液涂料的流变性是涂料在生产、贮存和涂装中的重要性质之一,并最终反映到干膜的性质^[4],而乳化剂的类型、浓度、结构及成份对乳液的流变性有重要的影响^[5-8]. 本文研究漆酚基乳化剂浓度、混合乳化剂浓度及漆酚基乳化剂的结构对 O/W 生漆乳液流变性的影响,为制取稳定的 O/W 型生漆乳液(RLE)提供理论与实验依据.

1 漆酚基乳化剂(UE)的制备

以漆酚(U)、环氧氯丙烷(ECH)和聚乙二醇(PEG)为原料参照文献[3]的方法制备,所用 PEG 分子量分别为 800、1000、2000,相应的乳化剂分别简记为 UE8、UE10、UE20.

2 O/W 型生漆乳液 RLE 的制备

取适量的 UE 与 10.0% 聚乙烯醇(PVA)溶液

混合成混合表面活性剂溶液,在 38℃ ~ 40℃、搅拌下滴加一定量的天然生漆(RL),加完后,继续搅拌 30 min,用适量蒸馏水稀释得 RLE,试样放置 2 h 后进行流变性测试.

3 流变性测试

用 Brookfield 公司的 RHEOMETER(R/S)测量 RLE 的流变性,剪切速率范围 0.1 ~ 250 s⁻¹ (用时 200 s),测定系统为 C 50-1 DIN,测定温度 25℃,恒温系统(LAUDA E200,德国). 为了避免剪切历史对乳液流变性测定的影响,流变性测定前,RLE 在 30 s⁻¹ 恒定剪切速率下剪切 2 min,再静置 2 min,实验证明,在此条件下不会破坏乳液的静态结构.

4 合成 UE 的聚氧乙烯链长

UE 是聚氧乙烯型的非离子型乳化剂,其结构如图 1 所示,根据所用 PEG 的分了量,UE8、UE10、UE20 的 n 值分别为 18、22、44. 随着 PEG 分子量的增大,UE 的聚氧乙烯链增长,UE 的亲水性也增强.

5 UE 的用量对 RLE 的流变性的影响

保持 $c_{PVA} = 3.0\%$ ($c_{PVA} = w_{PVA}/w_{RL}$) 不变,按 $c_{UE10} = 2.0\%$ 、 3.0% 、 5.0% ($c_{UE10} = w_{UE10}/w_{RL}$),分别取一定量的 UE10 和 PVA 溶液混合,得 UE10/PVA 混合乳化剂溶液,依试样的制备方法乳化 RL,所得 RLE 试样静置 2 h 后进行流变测试. c_{UE10}

^{*} 2008-01-25 收稿,2008-04-14 修稿. 国家自然科学基金重大项目(基金号 50473063)和教育部博士基金(基金号 20050394001)资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: hubinuan@21cn.com

对 RLE 的流变性的影响如图 2 所示.

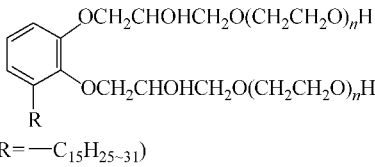


Fig. 1 The structure of urushiol-based emulsifier
(UE8 $n = 18$, UE10 $n = 22$, UE20 $n = 44$)

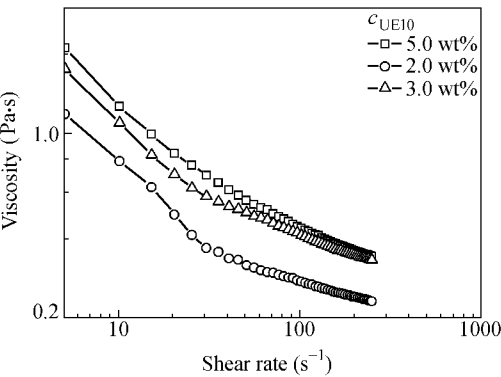


Fig. 2 The effect of UE10 concentration ($c_{\text{UE10}} = w_{\text{UE10}}/w_{\text{RL}}$) on the rheological behavior of RLE ($c_{\text{PVA}} = 3.0\%$, $c_{\text{PVA}} = w_{\text{PVA}}/w_{\text{RL}}$)

由图 2 可知,随着剪切速率的增加,不同 c_{UE10} 制备的 RLE 的黏度下降都很快,随后变得缓慢,说明不同 c_{UE10} 制备的 RLE 属于假塑性流体. 根据 Mooney 方程,体系的表观黏度 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:

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

式中, η_e 是粒子外相黏度. 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, RLE 粒子外层覆盖着混合乳化剂 UE10 和 PVA, UE10 的亲油组分漆酚与 RL 完全相容,其存在于 RL 相内,而 UE10 的亲水组分 PEG 链段能与水形成氢键强相互作用,存在于水中,同时 PEG 链段与 PVA 间也可形成氢键强相互作用,通过氢键形成乳化剂-聚合物复合物,使得本来卷曲着的 PVA 链伸展开,复合物与水也可形成氢键, RLE 粒子间靠氢键生成了某种类似交联网的静态结构, RLE 粒子间可能的交联结构如图 3 表示,此结构在剪切力作用下被破坏而导致剪切变稀行为.

图 2 还表明随着 c_{UE10} 的增大,在相同剪切速率下 RLE 的黏度增大. 混合乳化剂 UE10 和 PVA 靠氢键作用而结合在一起,当 UE10 的用量增加,

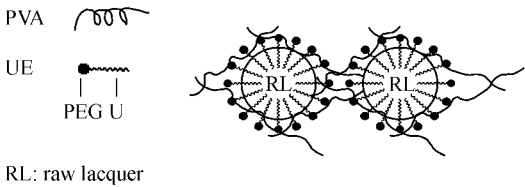


Fig. 3 Networklike structure between RLE particles

UE10 与 PVA 间的氢键相互作用增大,导致 PVA 分子链更加伸展, RLE 粒子间靠氢键生成的某种类似交联网的静态结构越紧密. 因而体系黏度增大,剪切所需应力也增大.

6 混合乳化剂浓度对 RLE 流变性的影响

按 $w_{\text{UE10}} : w_{\text{PVA}} = 1:1$ 取一定量的 UE10 和 PVA 溶液混合,制成混合乳化剂,以混合乳化剂浓度 $c_{\text{ME}} = (w_{\text{UE10}} + w_{\text{PVA}})/w_{\text{RL}}$,取适量的混合乳化剂制备 RLE 试样. c_{ME} 对 RLE 流变性的影响如图 4 所示. 由图 4 可见,当 $c_{\text{ME}} \leq 8.0\%$ 时,随着 c_{ME} 的增大,体系的黏度增大,且体系的黏度随剪切速率的增大而减小,表现出假塑性流体的行为. 当 c_{ME} 为 8.5% 时,体系的黏度开始降低,在低剪切速率区域,随着剪切速率的增大体系黏度迅速降低,当剪切速率大于 50.0 s^{-1} 后,体系的黏度到达一平台区. 当 $c_{\text{ME}} > 9.0\%$ 时,体系的黏度随着剪切速率的增大,先是迅速降低,而后体系的黏度却随着剪切速率的增大而增大,表现出膨胀性流体的行为. 这一现象与 Otsubo 用过量乳化剂制备的乳液的流变行为一致^[5].

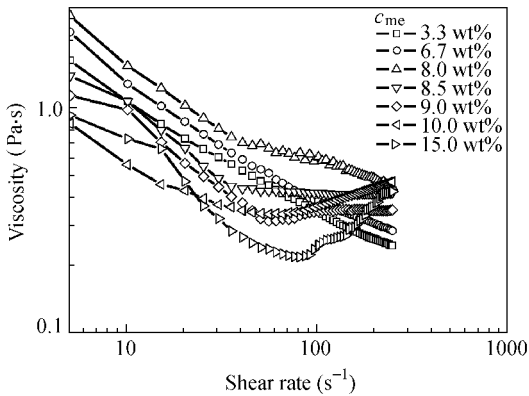


Fig. 4 The effect of mixed emulsifiers UE10/PVA concentration ($c_{\text{ME}} = (w_{\text{UE10}} + w_{\text{PVA}})/w_{\text{RL}}$) on the rheological behavior of RLE ($w_{\text{UE10}} : w_{\text{PVA}} = 1:1$)

UE10 中的亲油组分漆酚与 RL 完全相容,其存在于 RL 相内,而 UE10 的亲水组分 PEG 链段能与水形成氢键强相互作用,存在于水中,同时 PEG

链段与 PVA 间也可形成氢键强相互作用,通过氢键形成乳化剂-聚合物复合物,因此混合乳化剂 UE 和 PVA 在 RL 与水的界面上形成定向排列的界面膜.随着分散体系中乳化剂加入量的增加,所产生的一个明显的变化就是粒子的界面膜结构^[9].当乳化剂浓度较低时,界面上吸附分子较少,界面膜的强度较差,它所包覆着的 RLE 粒子较容易变形.当乳化剂浓度增高至一定程度后,界面膜即为比较紧密排列的、定向的吸附分子所组成,膜的强度相应较大,它所包覆着的 RLE 粒子不容易变形.此外,随着 c_{ME} 的增加,RLE 粒子外层覆盖着 UE10 和 PVA 增多,RLE 粒子间靠氢键及 PVA 链生成的某种类似交联网的静态结构越紧密,RLE 粒子越不容易变形,即 k_e 变大, ϕ 变小,根据 Mooney 方程,体系黏度增大,在剪切力的作用下,RLE 粒子产生变形,粒子间的交联网结构遭到破坏,产生剪切变稀的现象,粒子在剪切力的作用下保持稳定的形状时,体系的黏度基本不变.当乳化剂浓度大于临界胶束浓度时,随着乳化剂浓度的增加,分散体系中存在的胶束量增大,界面膜中的乳化剂分子由于受到胶束的排斥作用,将在一定程度上影响到界面中乳化剂分子的堆积方式和规整性,整个体系中分散相粒子间相互作用无法处于一种理想的平衡状态,粒子间的相互作用力相应地减弱,RLE 粒子间形成的某种交联的网状结构较松散,在剪切下这一松散结构很容易被破坏,体系表现出较低的黏度.随着剪切速率的增加,粒子在剪力的作用下发生变形,界面中乳化剂分子的 PEG 链段、PVA 分子及体系中过量的乳化剂分子之间产生暂时的类交联与缠结^[10],使得 RLE 粒子间产生一种动态的类交联结构.乳液粒子间的相互作用增强,因而随着剪切速率的增加,体系的黏度也增大.

图 5 为 RLE 在 $c_{ME} = 6.0\%$ 时的触变曲线,由图 5 中上升与下降剪切速率黏度曲线之间的滞后程度可以判断 RLE 具有触变性.RLE 粒子间形成的某种类似交联网的静态结构在剪切中遭到破坏,但剪切停止后,这种结构又逐渐恢复.

7 漆酚基乳化剂的结构对 RLE 流变性的影响

按 $w_{UE} : w_{PVA} = 1 : 1$ 分别取一定量的 UE8、UE10 和 UE20 和 PVA 溶液混合,制成混合乳化剂,以混合乳化剂浓度 $c_{ME} = 6.7\%$ ($c_{ME} = (w_{UE} + w_{PVA}) / w_{RL}$),取适量的混合乳化剂制备 RLE 试样.

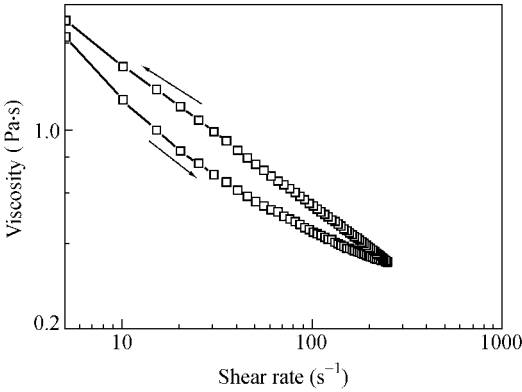


Fig. 5 Thixotrop curves of RLE for various $c_{ME} = 6.0\%$

UE 结构对 RLE 的流变性的影响如图 6 所示.

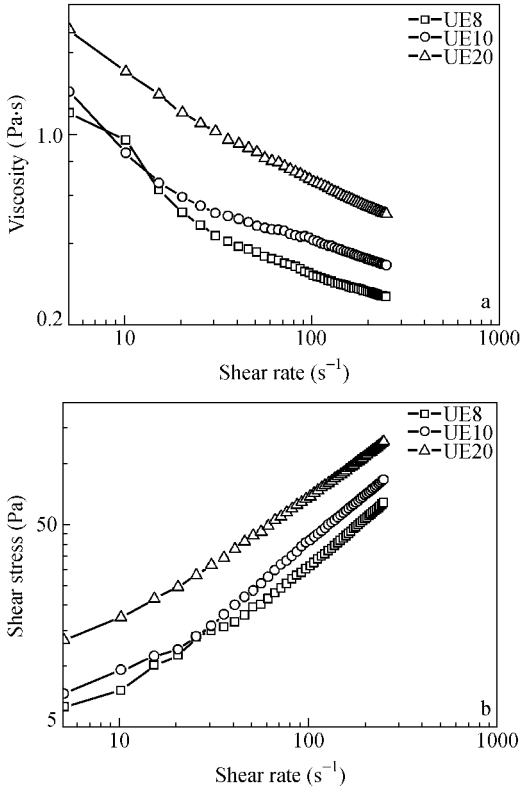


Fig. 6 The flow curves of RLE prepared by various UE
 $w_{UE} : w_{PVA} = 1 : 1, c_{ME} = 6.7\% (c_{ME} = (w_{UE} + w_{PVA}) / w_{RL})$

由图 6(a)可看到,随着 UE 分子中聚氧乙烯链的增长,在相同剪切速率下 RLE 的黏度增大,且 RLE 的黏度随剪切速率的增大而减小,当剪切速率达到一定值后,黏度达到一平台区,表现出假塑性流体的行为.随着 UE 中聚氧乙烯链的增长,UE 分子中所含的乙氧基增多,UE 分子与 PVA 分子间氢键作用增强,使得 PVA 分子链更加伸展,RLE 粒子间靠氢键生成的某种类似交联网的静态结构越紧密,RLE 粒子越不容易变形,所以

体系黏度增大,剪切所需应力也增大.当剪切力达到一定值后,粒子发生形变,导致体系黏度降低;当剪切力作用下的粒子保持稳定的形状时,体系的黏度基本不变.

借助 Brookfield RHEO 2000 软件,将图 6(b)的剪切应力-剪切速率曲线采用 Herschel-Bulkley 模型^[11] ($\tau = \tau_0 + KD^n$) 进行拟合,式中 τ 表示剪切应力(Pa), D 表示剪切速率(s^{-1}), τ_0 为参数(Pa),表示屈服应力. K 为稠度系数($Pa \cdot s^{-1}$),表示流体流动的难易程度, K 值大,稠度就大. n 为流动行为指数;当 $n < 1$ 时,为有屈服应力的假塑性流体,当 $n = 1$ 时,为 Bingham 流体;当 $n > 1$ 时,为有屈服应力的膨胀性流体.由不同 UE 制备的 RLE 的流变曲线的拟合结果列于表 1.从表 1 可以看出,随着 UE 分子中聚氧烯链的增长, τ_0 值增大,表明随着 UE 分子中乙氧烯基的增多,RLE 粒子间相互作用增强,粒子间所形成的某种静态交联网状结构强度越强.由表 1 还可以看出所有 RLE 的 n 值均小于 1,说明 RLE 为有屈服应力的假塑性流体,且 K 值与 n 值均随 UE 分子中聚氧烯链的增长而增大,说明随 UE 分子中聚氧烯链的增

长体系的非牛顿性增强,黏度增大,体系流动性愈差.

Table 1 Results of the fitting with Herschel-Bulkley model ($\tau = \tau_0 + KD^n$) for the flow curves of RLE prepared by various UE

Emulsifier	τ_0 (Pa)	K (Pa·s)	n	r	s
UE8	0.9329	1.0484	0.7902	0.9996	0.415
UE10	3.2384	1.2364	0.8551	0.9999	0.182
UE20	5.8553	2.1041	0.8941	0.9998	0.363

τ : shear stress; τ_0 : yield stress; K : viscosity; D : shear rate; n : rate index; r : correlation coefficient; s : standard error

8 结论

以上研究表明,由 UE/PVA 混合体系制备的 RLE 具有触变性;RLE 的黏度随着 c_{UE10} 的增加而增大,用不同 c_{UE10} 制备的 RLE 均表现出假塑性流体的行为;当 $c_{ME} \leq 8.5\%$,RLE 表现出假塑性流体的行为,而当 $c_{ME} \geq 9.0\%$,RLE 则表现出膨胀型流体的特征;用不同 UE 制备的 RLE 均表现出假塑性流体的特征,其流变行为符合 Herschel-Bulkley 模型,随着 UE 分子中聚氧乙烯链的增长,RLE 的黏度增大,RLE 粒子间所形成的某种静态空间网状结构强度增强.

REFERENCES

1 Gan Jinggao(甘景镐),Gan Cunji(甘纯玑),Hu Bighuan(胡炳环). Natural Polymer Chemistry(天然高分子化学). Beijing(北京):China Higher Education Press(中国高等教育出版社),1993. 138 ~ 141

2 Li Yanju(李艳菊),Wang Xingyan(王性炎). Chemistry and Industry of Forest Products(林产化学与工业),1997,17(2):41 ~ 46

3 Zheng Yanyu(郑燕玉),Hu Binghuan(胡炳环),Lin Jinhua(林金火). Chemistry and Industry of Forest Products(林产化学与工业),2007,27(3):81 ~ 84

4 Jiang Yingtao(姜英涛). Basic Coating(涂料基础). Beijing(北京):Chemistry Industry Press(化学工业出版社),2004. 1 ~ 3

5 Otsubo Y,Prudhomme R K. Rheol Acta,1994,33(1):29 ~ 37

6 Welch C F,Rose G D,Malotky D,Eckersley S T. Langmuir,2006,22:1544 ~ 1550

7 Taylor P. Colloid & Polym Sci,1996,274:1061 ~ 1071

8 Nakarapanich J,Barameesangpet T,Suksamranchit S,Sirivat A,Jamieson A M. Colloid Polym Sci,2001,279:671 ~ 677

9 Wang Haibo(王海波),Liu Deshan(刘德山),Li Yanmei(李艳梅). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2005,26(4):737 ~ 741

10 Tong Y J,Liu T X,Veeramani S,Chung T S. Ind Eng Chem Res,2002,41:4266 ~ 4272

11 Yan Yongli(燕永利),Qu Chengtun(屈撑囤),Zhang Ningsheng(张宁生),Zhen Jierong(陈杰). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2007,28(9):1720 ~ 1725

INFLUENCE OF URUSHIOL-BASED EMULSIFIER ON THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF OIL IN WATER RAW LACQUER EMULSION

ZHENG Yanyu^{1,2,3}, HU Binghuan^{1,3}, LIN Jinhua^{1,3}

⁽¹⁾ College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

⁽²⁾ Institute of Chemistry and Biology, Quanzhou Normal College, Quanzhou 362000)

⁽³⁾ Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract The oil in water (O/W) type raw lacquer emulsion (RLE) was prepared by using a mixed emulsifier of urushiol-based emulsifier (UE)/polyvinyl alcohol (PVA). The effects of concentration of urushiol-based emulsifier UE10 (c_{UE10}), mixed emulsifier UE10/PVA concentration (c_{ME}) and the structure of UE on the rheology of RLE were investigated. The results showed that the viscosity of RLE increased with increasing c_{UE10} , and RLE exhibited shear-thinning behavior. At low concentration of mixed emulsifier UE10/PVA ($c_{\text{ME}} \leq 8.5\%$), RLE belonged to pseudoplastic fluids, and shear-thinning character was observed. As c_{ME} was increased to no less than 9.0%, the viscosity of RLE decreased remarkably with the increasing of shear rate, pass through a minimum, then increased slowly with increasing shear rate, and RLE exhibited swell fluids characteristics. The viscosity of RLE increased with increasing the chain length of oxyethyl groups in UE molecules, and the flow curves of RLE prepared by UE with different chain length of oxyethyl groups were well described by the Hershel-Bulkley equation. Network-like structure between RLE particles became stronger with increasing of chain length of oxyethyl groups in UE molecules.

Keywords O/W raw lacquer emulsion, Rheological behavior, Urushiol-based emulsifier, Mixed emulsifier UE/PVA, Viscosity