

热老化对丁苯胶乳体系机械稳定性的影响*

柳秀史^{1,2} 李 宁¹ 吴驰飞¹ 吴国章^{1**}

(¹华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237) (²日本普利司通有限公司 东京 104-8340)

摘 要 研究了热老化处理对丁苯胶乳体系机械稳定性的影响. 发现丁苯胶乳在高温老化过程中, 胶粒容易团聚并形成凝胶, 老化处理温度越高, 凝胶出现时间越短, 但是它的机械稳定性却随着老化处理时间的延长和老化处理温度的升高反而不断提高. 为了阐明这种异常现象, 测试了不同老化处理温度下胶乳的粒子尺寸、剪切作用下的凝胶比率、丁苯分子的结构与分子量分布, 以及胶粒的力学强度随老化时间的变化规律, 分析了影响机械稳定性的可能因素. 结果表明, 胶乳体系中丁苯分子在高温老化过程中发生了轻度的交联反应, 导致胶乳干膜的 300% 定伸模量提高. 进一步研究还发现, 这个定伸模量与胶乳的机械稳定性具有对应关系, 胶乳干膜的定伸模量越大, 胶乳的机械稳定性越高, 因此造成机械稳定性大幅上升的主要原因很可能是热老化交联后刚性较大的胶粒在高速剪切碰撞时难以及时融合.

关键词 丁苯胶乳, 分散稳定性, 机械稳定性, 老化

丁苯胶乳(SBL)是由丁二烯和苯乙烯经过乳液聚合得到的一种固含量为 30% ~ 50% 的水性乳液, 广泛应用于造纸、纺织、建筑等领域的黏合剂、涂料和弹性体^[1]. 处于热力学亚稳状态的胶乳体系对于外界的各种干扰十分敏感, 分散稳定性是检验胶乳质量的重要指标, 其中, 存放过程中受环境温度、时间影响的存储稳定性以及在运输和使用过程中承受搅拌能力的机械稳定性尤为重要.

胶乳的分散稳定性是一个很复杂的问题. 按照胶乳体系对存放温度和时间、分散介质和机械剪切力敏感性的不同, 分散稳定性可以进一步区分为存储稳定性、化学稳定性和机械稳定性等等. 胶乳体系的各种稳定性主要受胶体浓度、表面活性剂和胶粒外部双电层强度等因素的影响^[2]. 当胶粒的布朗运动动能大于界面双电层或吸附层的势垒时, 体系就有可能发生凝胶, 这就是为什么常态下分散稳定性良好的胶乳体系在高温或外界机械搅拌和剪切力的作用下会出现快速凝胶或破乳现象. 研究结果表明^[3~5], 增加胶粒乳化剂包覆层的厚度和提高胶粒与乳化剂分子的相互作用力能够提高体系的机械稳定性. 胶乳体系的存储稳定性尤为复杂, 除了因胶粒比重与介质不同引起的浓度分层等物理因素外, 存放过程中胶粒大分子和表面活性剂等小分子因老化引起的化学变化也

可能导致胶乳体系不稳定, 存放温度越高, 各种物理和化学变化过程就越快.

近几年来, 随着 SBL 向高性能的发展, 国际上正在大力发展可长期储存、具有极高稳定性的胶乳体系. 高温加速老化实验是材料科学中常用的寿命预测手段, 关键是必须确认材料的高温老化机理与常温老化机理具有较好的一致性. 本项目研究的最终目的是借助高温老化实验考察 SBL 的存储稳定性和机械稳定性, 为胶乳体系的稳定化研究探索一种快速可靠的检测方法. 为此, 我们在本文中初步考察了 SBL 的热老化行为, 重点研究了热老化处理对 SBL 机械稳定性的影响, 深入分析了高温处理引起 SBL 机械稳定性发生异常变化的内在机理.

1 实验部分

1.1 原料试剂

丁苯胶乳(固含量 40.5%, 苯乙烯含量 23.5%, pH 值 10.5, T_g 为 -47°C , 采用阴离子表面活性剂), 其它试剂均为分析纯.

1.2 样品制备与老化试验

滴加蒸馏水, 将丁苯胶乳体系的固含量调节到 18.8%, 倒入 450 mL 的高密度聚乙烯(HDPE)塑料瓶中备用. 将盛有上述乳液的 PE 塑料瓶分别放置在 90°C 、 80°C 、 70°C 的老化烘箱内进行热处

理 90℃ 下的样品每隔 7 天取样测试,其他样品每隔 14 天取样测试。

1.3 表征与测试

用激光粒度仪(NICOMP™ 380 ZLS,美国 PSS)测试 SBL 在热老化过程中的粒径变化;傅立叶红外光谱(FTIR, Nicolet AVATAR 360, 美国)采用涂膜法测定;丁苯胶粒的分子量采用 GPC(型号 1515, 美国)方法测定,四氢呋喃作为淋洗剂。拉伸性能按照 GB528-82 进行测试。

用于红外光谱、凝胶色谱以及力学性能测试的胶乳干态膜片(以下简称胶乳干膜)试样制备方法是称取 50 g 乳液倒入直径为 6 cm 的玻璃皿中,置于鼓风干燥箱内烘干 24 h,然后移至真空干燥

箱内继续干燥 24 h,设定温度均为 40℃。

采用 Maron 试验机(日本 TESTER 产业)检测 SBL 经过热老化后的机械稳定性。图 1 是 Maron 试验机示意图。经过热老化后的样品摇匀后随机称取 100 g 倒入样品池中,在室温、30 kg 压力、1000 r/min 条件下运转 5 min 后,取出样品池中的胶乳,经 200 目金属网过滤,滤渣经干燥后称量,代入下式计算凝胶比率:

$$\text{凝胶比率}(\%) = \frac{\text{干燥后凝胶质量}(g)}{\text{胶乳质量}(g)} \times 100$$

显然,凝胶比率越高,胶乳的机械稳定性越差,反之则机械稳定性越高。

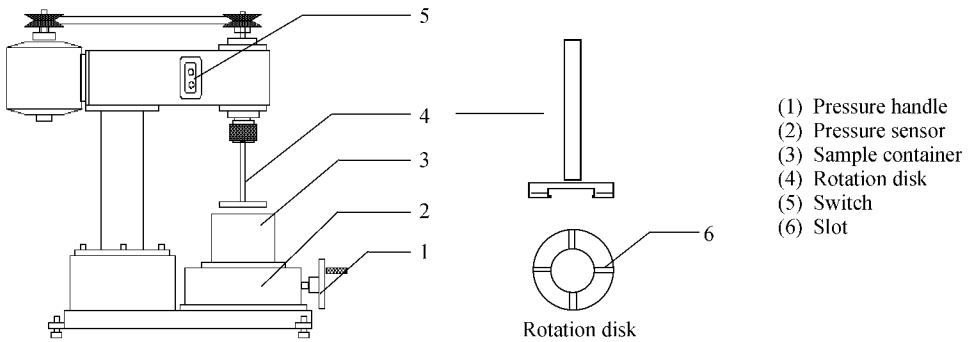


Fig. 1 Schematic diagram of Maron tester

2 结果与讨论

2.1 热老化过程中凝胶现象

图 2(a)显示了 SBL 试样在 80℃ 下热老化不同时间后的粒径变化。可以看到,该体系的初始平均粒径约为 90 nm,在 35 天的热老化观测期间内,胶乳的粒径没有明显变化,但是到第 42 天后取样,平均粒径大幅度上升到 140 nm。这种胶粒直径突然增大的现象同样出现在 90℃(14 天)和

70℃(70 天)的热老化试样(图 2b)。我们还发现试样经过 90℃ 老化 16 天、80℃ 老化 62 天、70℃ 老化 105 天后均出现了整体凝固结块的现象(图 3)。

SBL 在老化过程中粒子尺寸的变化表明了其在热老化过程中发生了胶乳颗粒的聚集(图 4),聚集体的出现使胶乳体系在较短时间内发生凝胶。由此可见,高温老化处理导致了 SBL 体系分散稳定性不断下降,处理温度越高,凝胶出现的时间越短。

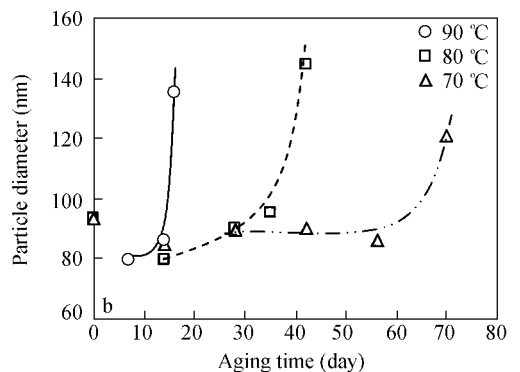
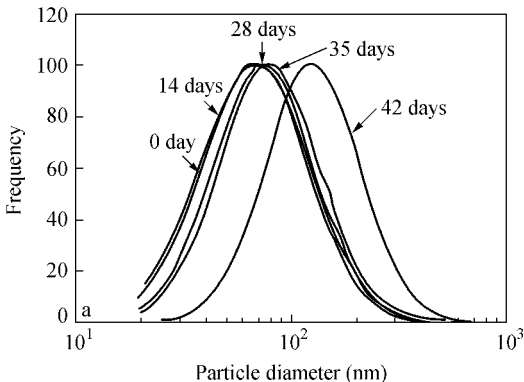


Fig. 2 (a) Particle size of styrene butadiene latex aged at 80℃ for different time, and (b) changes of mean particle size with time for samples aged at different temperatures

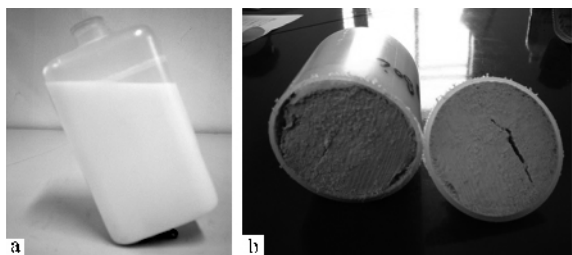


Fig. 3 Picture for the sample (a) before the aging and (b) after aging at 80°C for 62 days

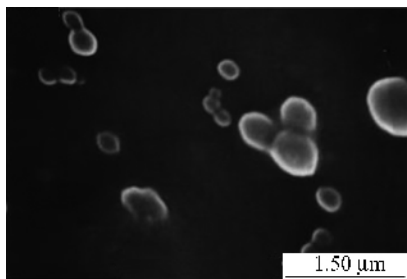


Fig. 4 SEM picture for the sample aged at 80°C for 42 days

2.2 热老化过程中机械稳定性

图 5 是 Maron 试验机测试的凝胶比率随老化温度和时间的变化规律. 由图 5 可知, 试样在老化前的凝胶比率为 0.4 wt% 左右, 90°C 下老化 7 天后凝胶比率迅速下降, 14 天后几乎没有凝胶物; 在 80°C 下老化 14 天后, 凝胶量开始下降, 28 天后接近 0; 在 70°C 下老化 42 天, 凝胶量几乎不变, 但随后开始急剧下降. 凝胶比率直接对应着机械稳定性, 凝胶比率越低, 机械稳定性越高, 因此在本研究体系中, 随着老化时间的增加, SBL 的机械稳定性越来越好, 而且老化温度越高, 机械稳定性提高的速度越快.

2.1 节曾指出, SBL 在热老化过程中出现早期的自发凝胶现象, 而且温度越高, 体系的凝胶出现

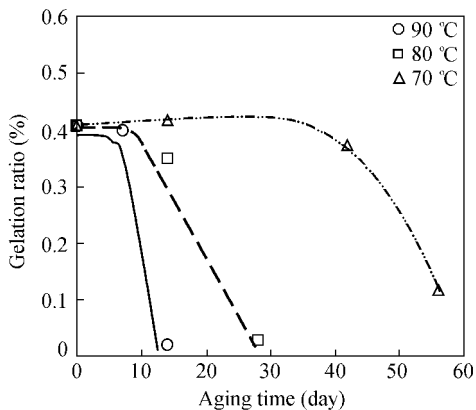


Fig. 5 Mechanical stability of samples aged at different temperatures

时间越短, 说明 SBL 体系经过热老化处理后分散稳定性变差. 然而, 这样一个在静置条件下分散稳定性越来越差的胶乳体系, 在高速剪切条件下的机械稳定性却越来越好.

我们知道, 胶乳体系的机械稳定性不仅仅与双电层强度有关, 而且还与胶粒周围乳化剂的包覆厚度、胶粒与表面活性剂分子的相互作用强度以及胶粒的弹性模量有关. 具有双键的 SBL 分子在高温老化过程中可能发生氧化现象, 其结果有两种^[6,7], 一种是双键在氧原子的攻击下完全断裂形成羧基基团(直接导致静电排斥势垒下降), 另一种是双键断裂后与其他碳原子结合形成交联结构. 上述两种变化都有可能提高乳液的机械稳定性.

2.3 FTIR 测试结果

借助 FTIR 分析了热老化前后的丁苯分子结构的变化. 图 6 是未老化胶乳(曲线 a)、胶乳经 90°C 下老化 16 天后(曲线 b)的红外光谱. 我们发现, 胶乳在 90°C 下老化 16 天后的曲线(b)与未老化试样的曲线(a)相比无明显差别, 特别是在 3443 cm^{-1} 和 1725 cm^{-1} 附近没有出现—OH 和 C=O 的特征吸收峰^[8], 说明高温老化试验后丁苯胶粒没有发生明显的氧化反应、产生羧基现象. 曲线(c)是将获得曲线(b)的试验样品膜进一步在 90°C 的空气中老化 1 天后的结果. 从曲线(c)可以看到, 在 3443 cm^{-1} 和 1725 cm^{-1} 处出现了—OH 和 C=O 的特征吸收峰^[8], 说明胶乳干膜在 90°C 空气中热老化后发生了氧化生成羧基的现象. 由此可见, 丁苯胶粒在空气中与在水中的氧化反应方式是不同的.

以上结果说明, SBL 体系在高温老化过程中机械稳定性的提高并不是由于胶粒表面羧基的增多、以及由此引起的胶粒与表面活性剂分子相互作用力增大所致.

2.4 GPC 测试结果

为了进一步验证胶乳体系在高温老化过程中是否发生交联, 我们利用 GPC 测定了老化前后胶乳的表观分子量变化(由于可能存在丁苯分子间的氧化交联, 这里暂且表述为表观分子量). 实验采用四氢呋喃为溶剂, 过滤后, 分析滤液中丁苯的分子量. 如果丁苯分子发生交联, 那么交联部分就无法被四氢呋喃所溶解^[9]. 事实上, 我们在实验中看到随着高温老化的进行, 过滤中得到的不溶物比例越来越高, 说明丁苯分子发生了交联. 图 7 是

胶乳在 80℃ 下热老化过程中分子量分布的变化规律,其中曲线(a)是未老化胶乳的表观分子量分布,曲线(b)、(c)和(d)分别是 80℃ 下热老化 23 天、46 天和 60 天后的表观分子量分布.从图中我们可以看到,没有经过老化的胶乳表观分子量分布曲线中存在两个峰,但是,随着高温老化时间的延长,表观分子量较高的峰逐渐消失,低分子量峰的高度也逐渐下降.这个结果说明,原始胶乳中分子量较大的部分首先参与了交联,当丁苯的分子链之间由交联键连接起来后,导致不能被四氢喹啉所溶解,滤液只剩下少量量的低分子组分.

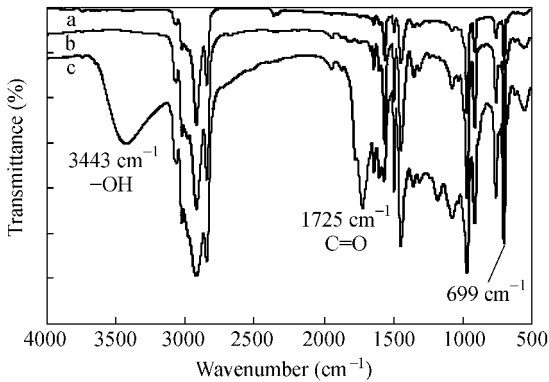


Fig. 6 FTIR spectra of SBL during thermal aging
a) Original latex ; b) Latex aged at 90℃ for 16 days ; c) Latex film aged at 90℃ for 1 day

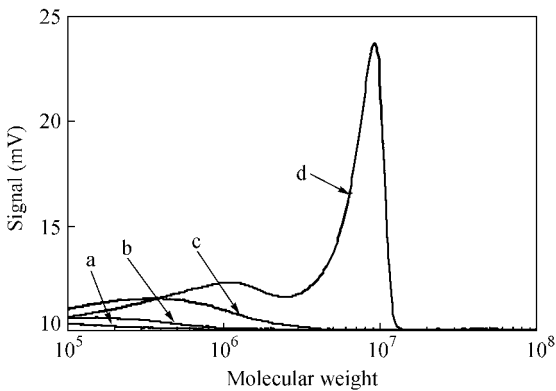


Fig. 7 Molecular weight distribution of SBL during thermal aging
a) Original latex ; b) Latex aged at 80℃ for 23 days ; c) Latex aged at 80℃ for 46 days ; d) Latex aged at 80℃ for 60 days

2.5 应力-应变曲线

必须指出,本文中所有的应力-应变曲线及由此确定的 300% 定伸模量均由经过各种热老化处理胶乳干燥成片后制成拉伸试样,再根据 GB528-82 标准测试而得,为了叙述方便,下文中简称为各种胶乳干膜的应力-应变曲线以及胶乳干膜的

300% 定伸模量.图 8(a)是胶乳在 90℃ 下处理不同时间后,干燥成膜测定的应力-应变曲线,而图 8(b)则是不同温度下老化处理 14 天后测得的拉伸曲线,图中截取了应变在 2000% 以内的曲线.可以看到,未经过老化的胶乳干膜的应力-应变曲线有一个较为明显的屈服点,过了屈服点以后拉伸强度不断下降,经过一段时间的老化后,应力经过屈服点以后呈上升趋势,其断裂强度有可能大于屈服强度.老化处理温度越高、时间越长,体系的屈服强度和断裂强度越高,但是断裂伸长率不断下降.上述现象与丁苯胶乳在热老化过程中发生交联是有关联的.因为,未老化的胶乳中聚合物分子链之间只是相互缠结,拉伸时分子链在外力作用下发生取向,在缠结点被破坏前,应力便达到了一个最大值,也就是曲线上的屈服点.超过这个极限以后,分子链之间将会产生相对滑移,于是应力下降.在老化过程中,聚合物分子在热氧的作用下发生交联,致使分子链在经过屈服点以后难以滑移,因此拉伸强度会持续上升直至断裂^[10].应力-应变行为再次证明热老化后的胶乳存在一定程度的交联,但是交联度不会非常高,否则胶乳在干燥过程中难以融合形成力学强度较大的薄膜.另外,

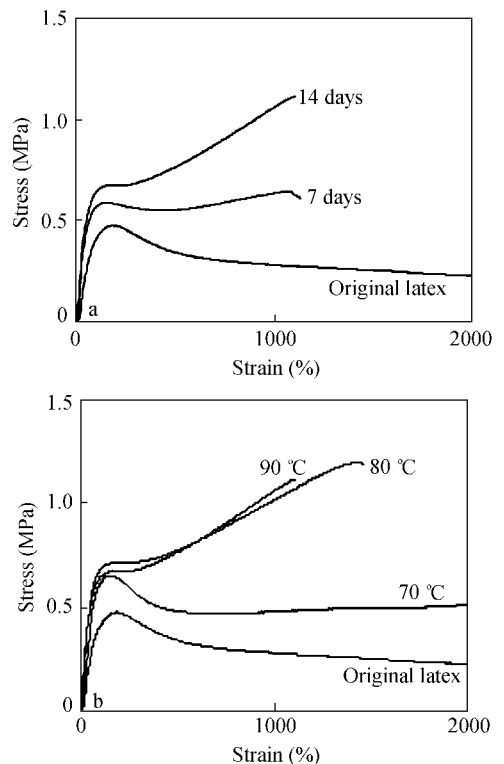


Fig. 8 Stress-strain curves of thermal aged SBL
a) Aging time dependence at 90℃ ; b) Aging temperature dependence for 14 days

我们也曾采用溶胀法检测其交联度,但是因交联度过低,无法完成测试。

2.6 机械稳定性与力学强度的关联性

橡胶的力学强度一般以 300% 定伸模量来表达。图 9 归纳了 Maron 试验机测定的凝胶比率和不同温度、不同时间老化后胶乳干膜的 300% 定伸模量关联的大量数据。由图 9 的归一化曲线可知,胶乳的凝胶比率随胶乳干膜 300% 定伸模量升高而下降,也就是说丁苯胶乳的机械稳定性是随着定伸模量的提高而提高。同时还发现,在 300% 定伸模量为 0.7 MPa 左右有一个拐点,模量超过这个拐点以后胶乳的机械稳定性急剧提高,目前,尚不清楚这个拐点的物理含义。

我们认为,既然力学强度的提高源于胶乳在高温老化过程中发生的交联反应,因此,高温老化后胶乳体系的机械稳定性变好很可能是由于交联导致胶粒的刚性(或者称硬度)增大,在高速剪切碰撞时胶粒之间难以融合。聚合物在轻度交联后分子量大幅上升,它的松弛时间就会延长,两个胶粒发生碰撞后的融合时间也会变长,这也许是经过高温老化后的 SBL 体系在静置状态下发生快速凝胶,但是在高速剪切条件下难以凝聚的根本原因。

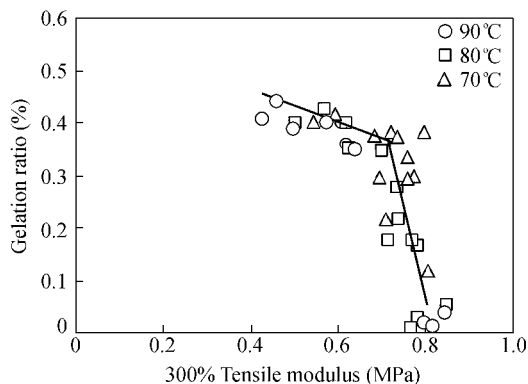


Fig. 9 Correlation between gel ratio and 300% tensile modulus for thermal aged SBL

3 结论

丁苯胶乳体系在高温老化过程中的分散稳定性下降,出现快速凝胶现象,老化处理温度越高,凝胶出现时间越短,但是它的机械稳定性却随着老化处理时间的延长和老化处理温度的提高变得越来越好。出现这个反常现象的根本原因在于胶乳体系中丁苯分子在高温老化过程中发生了轻度的交联反应,胶粒弹性模量提高,最后导致胶粒在高速剪切碰撞时难以及时融合。这些研究结果对于调控丁苯胶乳体系的存储稳定性和机械稳定性,预测体系的使用寿命具有重要的指导意义。

REFERENCES

- Zhang Le(张磊), Lu Xia(卢晓), Yu Yuanzhang(于元章), Meng Xiantan(孟宪潭). China Elastomeric(弹性体) 2002 (3) 9 ~ 12
- Sato T. J Coat Technol Res, 1993, 825 :113 ~ 121
- Davies J T, Mayers G R A. Trans Faraday Soc, 1960, 56 :691 ~ 696
- Muroi S, Hosoi K. J Appl Poly Sci, 1967, 11 :2331 ~ 2341
- Stamberger P. J Colloid Interf Sci, 1962, 17 :146 ~ 154
- Mesrobian R B, Tobolsky A V. J Polym Sci, 1947, 2 :463 ~ 487
- Mitcher G W, Shelton J R G. Rubber Chemi Technol, 1953, 26 :528 ~ 542
- Cross W M, Ma S, Winter R M, Kellar J. J Colloids Surf A, 1999, 154 :115 ~ 125
- Ramesan M T, Rosamma A. J Appl Polym Sci, 1998, 68 :153 ~ 160
- Muraleedharan N T, Kumaran M G, Unnikrishnan G. J Appl Polym Sci, 2004, 93 :2606 ~ 2621

INFULENCE OF THERMAL AGING ON MACHENICAL STABILITY OF STYRENE BUTADIENE LATEX

YANAGI Hideshi^{1 2}, LI Ning¹, WU Chifei¹, WU Guozhang¹

(¹ School of Material Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

(² Bridgestone Co., Tokyo 104-8340, Japan)

Abstract The influence of thermal aging on dispersion stability and mechanical stability of styrene butadiene latex (SBL) was studied. It was found that with increasing the aging temperature, the SBL particles are easy to coagulate together and to form a solid gel within a short time period. However, the gelation ratio determined by Maron test showed that the mechanical stability remarkably increased for the thermal aged samples. To clarify the mechanism of the abnormal phenomenon, FTIR, GPC, as well as stress-strain behavior of the thermal aged SBL system were investigated. It is found that the reduction of dispersion stability is mainly due to lowering the barrier energy between the latex particles, and thermal degradation of poly(styrene-butadiene) in the colloid state is not oxidized into carbonyl group at the double-bond site, but turns into cross-linking between the macromolecules, resulting in an increase of mechanical strength of the SBL film. Correlation of the tensile modulus at 300% strain to the gelation ratio demonstrated that the improvement of the mechanical stability was originated from crosslink-induced high tensile modulus of the SBL particles.

Keywords Styrene butadiene latex, Dispersion stability, Mechanical stability, Thermal aging