

不完全相反转发展过程的流变行为*

杨振忠 赵得禄 许元泽 徐 懋

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

摘 要 以动态应力流变仪 DSR(Dynamic Stress Rheometer)对双酚 A 型环氧树脂在低乳化剂浓度(2.33wt%)下的相反转乳化过程进行了稳态应力扫描及动态频率扫描实验.实验结果表明,体系在相反转点前表现为牛顿流体行为,粘度几乎不变;相反转点时,体系粘度增加幅度很小,体系的有关动态流变参数(剪切储能模量、损耗模量和复数粘度)均出现极小值,将此归于局部连续水相的润滑作用;进一步加水,体系的动态流变量增加,意味着相反转在相反转点后仍在继续进行.所以,体系在低乳化剂浓度时,发生了不完全相反转.

关键词 不完全相反转,流变行为,环氧树脂,水基高分子微粒

相反转乳化技术是制备高分子树脂微粒化水基化体系的新方法^[1~4].对于水基体系,微粒尺寸及其分布、微粒形态等参数对体系的稳定性及其应用有着至关重要的影响.我们发现,通过调节乳化剂浓度可以很有效地控制上述参数^[5],体系在高乳化剂浓度时,发生完全相反转,得到单个水基微粒,尺寸小且分布窄;体系在低乳化剂浓度下发生不完全相反转,得到的微粒尺寸大且分布宽,是一种复合多孔结构.在此基础上,本工作深入研究了不完全相反转的流变行为,为揭示相反转机理提供了实验依据.

1 实验部分

1.1 原料

双酚 A 型环氧树脂 E-20(津东化工厂产品),乳化剂 E325(本实验室合成的环氧树脂/聚乙二醇多嵌段共聚物,GPC 结果表明其平均序列长度为 4).

1.2 相反转过程描述

一定比例的环氧树脂 E-20 与乳化剂 E325(2.33wt%)在一定温度下($80 \pm 0.5^\circ\text{C}$)搅拌均匀,然后加水直到体系的电阻值突然下降,此时体系发生了相反转.进一步加水稀释反转产物,得到环氧树脂的微粒化水基化体系.

1.3 表征

体系在相反转过程中的电学性质用交流阻抗仪在 300Hz 频率下测量,仪器型号为 HIOKI 3520 LCR Hi TESTER.流变性质用动态应力流变仪 DSR-200(Dynamic Stress Rheometer, Rheometrics Co.)表征.所用夹具为平行板,板的直径为 25.000mm,板间距为 1.000mm,设置温度为 $80 \pm 0.1^\circ\text{C}$.应力扫描范围为 1~4000Pa,这样既可保证体系在很小

* 1998-03-18 收稿,1998-12-07 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29774038);国家科学技术部攀登计划 A“高分子凝聚态物理基本问题研究”支持

的剪切应力下得到静态结构的流变信息而不致于将其破坏,又可在较高剪切应力下反映体系的假塑性.动态频率扫描范围为 $0.1 \sim 100 \text{ rad/s}$,施加应力为 80 Pa .

2 结果与讨论

2.1 相反转过程的电学性质

为了精确测量体系在相反转过程中的电学性质,避免用直流信号因电极与介质间发生电解而造成误差,本实验采用了交流阻抗仪在 300 Hz 频率下测量体系的电性质.实验结果表明,用万用电表测量的直流信号很不稳定,而由交流阻抗仪得到的信号很稳定,故采用交流阻抗仪可以精确地测量体系在相反转过程中的电学性质.

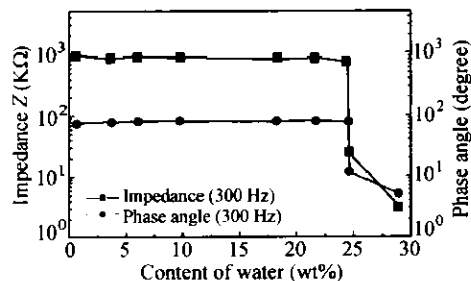


Fig. 1 Changes of the electrical properties with water content during phase inversion evolution

发生电解而造成误差,本实验采用了交流阻抗仪在 300 Hz 频率下测量体系的电性质.实验结果表明,用万用电表测量的直流信号很不稳定,而由交流阻抗仪得到的信号很稳定,故采用交流阻抗仪可以精确地测量体系在相反转过程中的电学性质.

图 1 是体系在相反转过程中的交流阻抗值及相位角随水含量的变化关系.可见,体系在含水量为 24.7% 附近,阻抗值及相位角均急剧下降,说明体系的连续相已变为水相,将

这一点定义为相反转点.而且,随水量的进一步增加,阻抗值及相位角仍在显著降低,这意味着相反转还在进一步进行.所以,体系在相反转点实现的相反转是不完全的.

2.2 相反转过程的应力扫描实验

图 2 是体系在相反转过程中剪切粘度与应力的几组典型的关系图.可见在相反转点以前(含水量 $< 24.7\%$),体系的粘度几乎不随剪切应力的变化而变化,呈现出牛顿流体行为;在相反转点时(含水量为 24.7%),粘度-应力曲线尽管也表现出反“S”型特征,但与完全相反转时的曲线特征有着显著区别^[6],完全相反转时,低剪切应力下的粘度比相反转前的粘度增加了 3 个数量级,且基本是恒定的,表现为第一牛顿区,将此归于水基微粒间靠氢键强相互作用形成了某种静态结构;而对于不完全相反转体系,虽然在低剪切应力下的粘度有所增加,但增加的幅度不大,可能是不完全相反转后导致了体系的局部存在着大区域的连续水相,这种大区域的连续水相一方面削弱了水基微粒间的作用,另一方面,在水基微粒间起着润滑作用.粘度-应力曲线还存在着另一个显著区别,对于完全相反转,其粘度在较高的应力范围内,随剪切应力的增加而降低,将此归于水基微粒间的静态结构遭到破坏;而对于不完全相反转,在较高的剪切应力作用下,体系的粘度略有增加,意味着体系在剪切作用下仍有一定程度的相反转.

图 3 说明了体系在典型应力下粘度与含水量的关系.相反转点以前,粘度-应力曲线在 $8 \sim 200 \text{ Pa}$ 应力范围内基本是一致的,说明粘度不随应力的变化而变化,这是牛顿流体行为的体现.在 6.0% 含水量附近,粘度存在极小值,将此归于乳化剂分子的聚集态由松散的自由态到较紧密的反胶束态的转变.相反转点时,低剪切应力下的粘度突然增加,但其幅度不大,这意味着水基微粒间存在一定较弱的吸引作用.相反转点后,高剪切应力下的粘度明显小于低剪切应力下的粘度,这正是假塑性流体的体现.

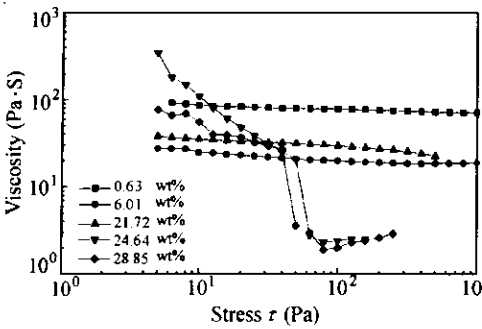


Fig. 2 Typical curves of viscosity vs. stress at different water content during phase inversion evolution

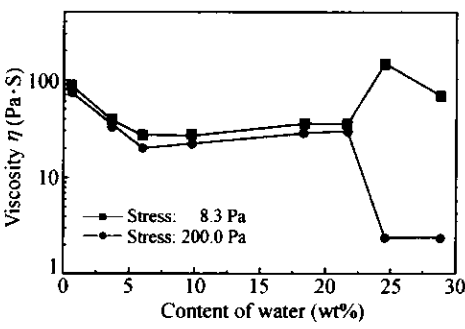


Fig. 3 Dependence of viscosity on water content at two typical stress levels

2.3 相反转过程的动态频率扫描实验

图 4 为体系在相反转过程中剪切储能模量(G')与频率(ω)的关系. 可见, 相反转点前, 如含水量为 21.7%, 储能模量随频率增加而显著增加, 其关系符合 $G' \propto \omega^\alpha$, 线性拟合结果表明 $\alpha = 1.18$; 相反转点时, 储能模量较小且随频率增加而迅速增加, 说明体系在相反转点时的弹性较小且在高频振荡下迅速增加. 此外, 此时的储能模量-频率曲线关系很复杂, 说明此时体系的相态也是很复杂的. 相反转以后(如含水量为 28.8%), 体系的弹性模量增加了数千倍, 但仍满足 $G' \propto \omega^\alpha$ 关系, 线性拟合结果表明 $\alpha = 0.03$, 可见储能模量随频率变化不敏感. 此时体系弹性的增加, 是由于粒子间的作用增强所致. 图 5 显示了两个典型频率下剪切储能模量与含水量的关系. 可见, 储能模量在含水量为 6% 附近仍具有极低值, 说明体系的弹性达到最低; 随水量进一步增加, 弹性模量增加了数千倍, 这是因相反转进一步发展所致.

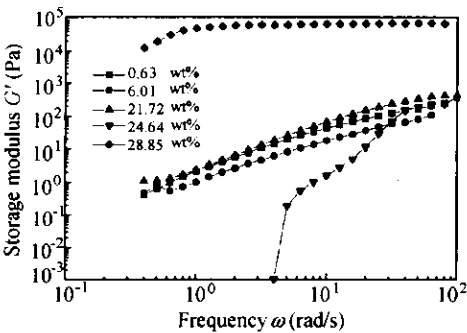


Fig. 4 Typical curves of storage modulus vs. frequency at different water content during phase inversion evolution

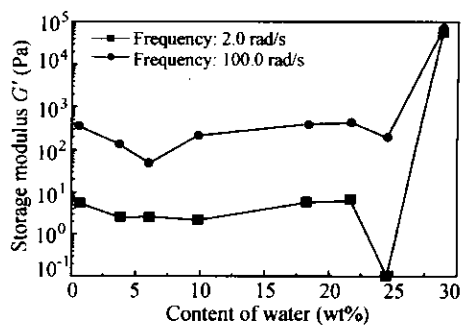


Fig. 5 Dependence of storage modulus on water content at two typical frequencies

图 6 为体系在相反转过程中损耗模量与频率的关系. 可见, 相反转点前, 如含水量为 21.7%, 损耗模量与频率的变化关系可用 $G'' \propto \omega^\beta$ 表示, 拟合结果表明 $\beta = 0.82$; 而体系在相反转点时的损耗模量很小, 其随频率的变化也很敏感, 说明体系的内摩擦很小, 将此归于部分连续水相的润滑作用. 而在相反转以后, 如含水量为 28.8%, 体系的损耗模量也

增加了数百倍,且随频率的变化不敏感,这预示着相反转进一步进行,微粒间作用增强导致内摩擦增加,对表达式 $G'' \propto \omega^\beta$ 进行线性拟合,结果表明 $\beta = -0.05$,说明损耗模量的变化对频率不敏感,呈现出固体的弹性行为.图 7 显示了损耗模量在两个频率下与含水量的关系,其变化规律与图 5 的相同.

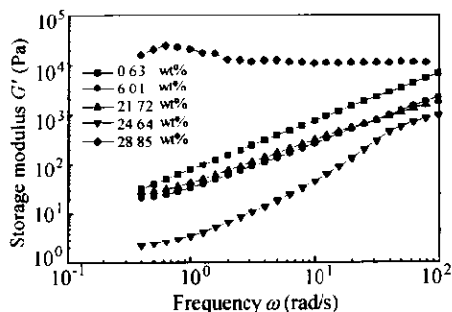


Fig. 6 Typical curves of loss modulus vs. frequency at different water content during phase inversion evolution

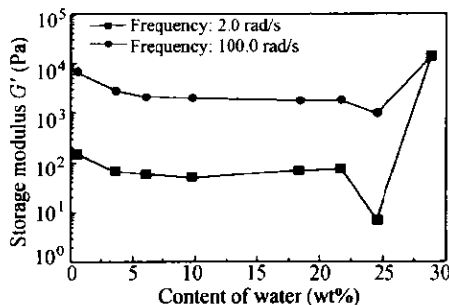


Fig. 7 Dependence of loss modulus on water content at two typical frequencies

图 8 显示了复数粘度与频率的关系.在相反转点前,复数粘度几乎不随频率变化而变化,呈现出牛顿流体行为;在相反转点时,复数粘度较小,且与频率的关系很复杂,这与此时体系的相态复杂性有关;相反转以后,如含水量为 28.8%,复数粘度增加数百倍,说明体系中微粒间的静态结构作用增强,同时,复数粘度随频率增加而单调下降.

因为,复数粘度与频率的变化关系是储能模量和损耗模量与频率关系的综合反映,其相互关系可表示为:

$$\eta^* = \sqrt{\left(\frac{G'}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''}{\omega}\right)^2}$$

在相反转点前,储能模量及损耗模量随频率的变化均非常敏感,可分别表示为: $G' \propto \omega^{1.18} \approx \omega$, $G'' \propto \omega^{0.82} \approx \omega$.故复数粘度与频率的关系可表示为 $\eta^* \propto \omega^0$,所以复数粘度与频率无关,这与实验结果是一致的.

在相反转以后, $G' \propto \omega^{0.03} \approx \omega^0$, $G'' \propto \omega^{-0.05} \approx \omega^0$,故 $\eta^* \propto \omega^{-1}$,这与实验结果

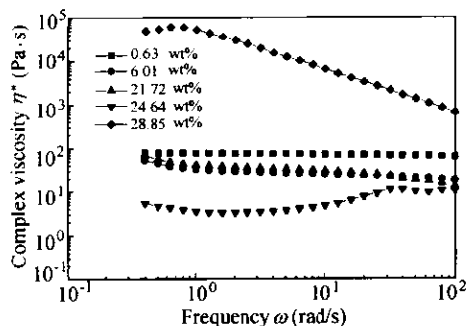


Fig. 8 Typical curves of complex viscosity vs. frequency at different water content during phase inversion evolution

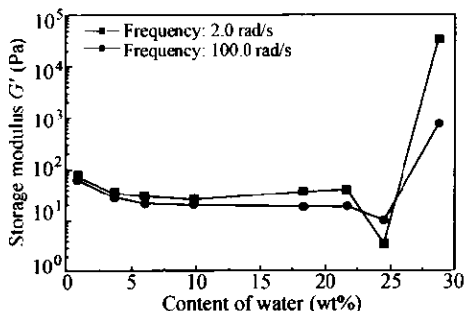


Fig. 9 Dependence of complex viscosity on water content at two typical frequencies

$\eta^* \propto \omega^{-0.956}$ 基本一致.

图 9 显示了复数粘度在两个典型频率下与含水量关系,其相应规律与图 7 相同.

在相反转前,体系为 W/O 结构,油水相界面为乳化剂分子覆盖并形成界面膜.乳化剂浓度较小情况下,随水量的增加,界面膜强度变小,水滴间相互碰撞进一步融合为大水滴,大水滴在外加剪切场作用下随机地融合为更大水滴使之变为连续相发生不完全相反转,并导致粒子间距变大,相互作用减弱;同时,水相也起着润滑作用,使体系的粘弹性降低.随水量进一步增加,相反转在某些局部进一步进行,在相反转点未反转为连续相的水滴有机会部分反转为连续相,导致水基微粒数量增大,微粒间距变小而使其相互作用增强.可以预测,随水量的进一步增加,微粒的浓度降低,相互作用减弱,粘弹性进一步降低.有关相反转过程相态研究将继续报道.

REFERENCES

- 1 Yang Zhenzhong, Xu Yuanze, Wang Shengjie, Yu Hao, Cai Weizhen. *Chin J Polym Sci*, 1997, 15(1): 92~96
- 2 Hans-Dieter Dreischhoff, Joerg-Peter Geisler, Claus Godau, Michael Hoelzel, US Pat, 5, 236, 974. 1993-08-17
- 3 Alex Wegmann. *J Coat Tech*, 1993, 65: 27~34
- 4 Shunji Kojima, Yoshiki Watanabe. *Polym Eng Sci*, 1993, 33: 253~259
- 5 Yang Zhenzhong(杨振忠), Zhao Delu(赵得禄), Xu Mao(徐懋), Xu Yuanze(许元泽). *Chem J Chin Univ(高等学校化学学报)*, 1997, 18(9): 1568~1570
- 6 Yang Zhenzhong(杨振忠), Zhao Delu(赵得禄), Xu Mao(徐懋), Xu Yuanze(许元泽). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (1): 68~72

RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF INCOMPLETE PHASE INVERSION

YANG Zhenzhong, ZHAO Delu, XU Yuanze, XU Mao

(*Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Bisphenol A epoxy resin was emulsified to be waterborne system by incomplete phase inversion technique at low concentration of the emulsifier (2.33wt%), and both stress sweep and dynamic frequency sweep tests were performed to characterize the rheological behavior of the system during phase inversion evolution. It is shown that the system is a Newtonian fluid with an almost constant viscosity independent on stress before the phase inversion point. At the phase inversion point, the viscosity of the system at low stress increases slightly and the dynamic rheological parameters (storage modulus, loss modulus and complex viscosity) reach their minimum values. After the phase inversion point, the dynamic rheological parameters increase greatly with adding water. It is suggested that the lubrication of water phase among the waterborne particles dominates at the phase inversion point, and phase inversion progress still continues with adding more water.

Key words Incomplete phase inversion, Rheological behavior, Bisphenol a epoxy resin, Waterborne polymer particles