

相反转技术制备环氧树脂水基体系 ——相反转过程的流变行为研究*

杨振忠 许元泽 赵得禄 徐 懋

(中国科学院化学研究所高分子物理实验室 北京 100080)

摘 要 对高乳化剂浓度下的相反转发展过程的流变行为进行了应力扫描、动态频率扫描实验表征. 结果表明, 乳化剂浓度较高时, 体系发生完全相反转; 体系在相反转点前为 W/O 结构, 其粘度几乎不随剪切应力的改变而改变, 表现为牛顿流体行为; 体系在相反转点后为 O/W 结构, 具有很高的粘弹性, 并且在较高剪切应力下表现为典型的假塑性. 这是由于高分子水基微粒间通过其表面覆盖的表面活性剂与水形成氢键而产生了一种静态结构, 此结构在较高剪切应力作用下破坏而导致假塑性.

关键词 完相反转, 流变行为, 粘弹性, 假塑性, 静态结构

高分子树脂微粒化水基化就是使高分子树脂以微粒形式分散于水中, 高分子乳液、悬浮液均属于此范畴. 因其不含有机溶剂, 不会对环境造成污染, 又由于其广泛的应用背景, 这方面的研究倍受人们重视. 乳液聚合或悬浮聚合等方法一般只适于制备加聚物(如 PS)的微粒化水基化体系, 却不适于制备缩聚物(如环氧树脂)的微粒化水基化体系. 本文提出的相反转技术就是通过物理的乳化方法将高分子树脂乳化为微粒化水基化体系, 它几乎适于所有高分子树脂, 因此大大拓宽了微粒化水基化体系的制备范围.

目前, 国际上仅有几家大公司掌握此技术, 且有关研究成果仅限于体系的制备及配方应用的报道^[1,2], 有关相反转机理方面的文章还很少报道. 本工作拟对完全相反转过程的流变行为进行全面研究以揭示相反转机理.

1 实验部分

1.1 原材料

双酚 A 型环氧树脂 E-20(津东化工厂产品), 乳化剂 E325(一种聚乙二醇/环氧树脂多嵌段共聚物, 本实验室合成).

1.2 相反转过程描述

一定比例 E-20 与乳化剂 E325 在一定温度下搅拌均匀, 然后在搅拌下加水直到体系的电阻突然降低, 此时体系的连续相由环氧树脂转变为水相, 即实现了相反转, 进一步加水稀释即得到环氧树脂微粒化水基化体系. 本实验温度为 73℃, 乳化剂浓度为 10.90%.

1.3 表征

本实验以交流阻抗仪 HIOKI 3520 LCR Hi TESTER 在 30Hz 频率下测量体系的电性

* 1997-03-15 收稿, 1997-05-29 修稿; 国家自然科学基金(批准号 9774038)和中国科学院高分子物理开放实验室资助项目

质随水含量的变化关系,这样可以避免用直流信号使电极极化而造成的误差.以动态应力流变仪 DSR(Dynamic Stress Rheometer)表征相反转过程的流变行为,温度为 73°C ,所用平行板夹具间距为 1.000mm ,直径为 25.000mm .进行稳态剪切应力扫描实验时,其范围为 $1\sim 4000\text{Pa}$,这样既可以在低剪切应力下充分反映体系的静态结构行为而不至于将其破坏,又可在高剪切应力下反映其结构破坏过程;动态频率扫描范围为 $0.1\sim 100\text{rad/s}$,施加应力为 80Pa .

2 结果与讨论

2.1 相反转过程的电性质

图 1 是相反转过程中体系的交流阻抗值及相位角在 300Hz 下随含水量(ϕ)的关系.在含水量 $\phi < 27.909\%$ 时,阻抗及相位角值均很高,这意味着体系的连续相为导电性很差的环氧树脂,在 $\phi = 7.982\%$ 附近,阻抗及相位角均出现极大值,意味着体系的相态发生了某种变化.当 $\phi = 27.909\%$ 时,体系的阻抗及相位角均突然下降至很低值,说明体系的连续相转变为水相,将这一点定为相反转点.当进一步加水时,阻抗及相位角均没有显著变化,这说明体系中的水相在相反转点已完全转变为连续相,把这种相反转称为完全相反转.

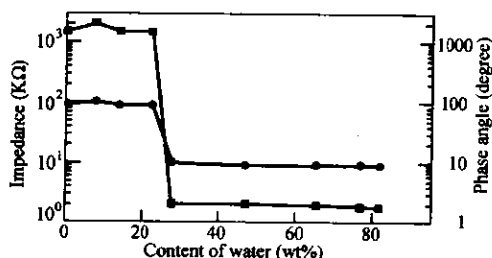


Fig.1 Changes of the electrical properties with water content during phase inversion evolution

—■—impedance; —●—phase angle

2.2 相反转过程的应力扫描实验

图 2 说明了体系在相反转发展过程中剪切粘度与扫描应力的关系,随着相反转过程的进行,即随含水量的增加,粘度与应力的关系曲线的特征发生了显著变化.在相反转点($\phi = 27.909\%$)前,如 $\phi = 7.982\%$,体系的粘度较小约为 $10^2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 且几乎不随剪切应力变化而变化,呈现出牛顿流体行为.在相反转点($\phi = 27.909\%$)时,体系的粘度在低剪切应力下高达 $5 \times 10^5\text{Pa}\cdot\text{s}$,比相反转前粘度增加了 3000 倍,可将此区域看作第一牛顿区;随剪切应力进一步增加,粘度急剧下降,表现为强烈的假塑性;从曲线的变化趋势看,在更高的剪切应力下,粘度将达到另一较低平台区,即第二牛顿区.初步认为,体系在相反转后变为 O/W 体系,水基化高分子微粒外层覆盖着乳化剂,乳化剂与水形成氢键强相互作用,水基微粒间靠氢键生成了某种类似交联网的静态结构,使此时的体系具有很高粘弹性.此静态结构在较高剪切力作用下破坏而导致剪切变稀行

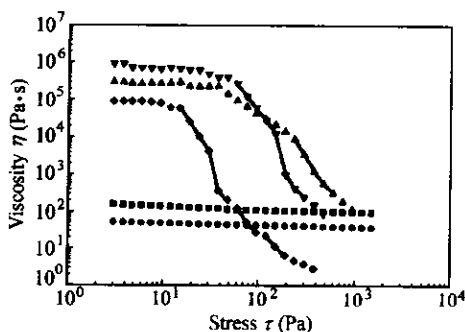


Fig.2 Typical plots of viscosity vs. stress at different water content during phase inversion evolution

—■— 0.397wt%, —●— 7.982wt%, —▲— 27.909wt%, —▼— 47.174wt%, —◆— 77.102wt%

为.此外,由图 2 还可看到,相反转点后在一定的含水量范围(含水量为 29.909% 时的粘度-应力曲线与 47.174% 时的曲线对比)内,随着水的进一步加入,第一牛顿区的粘度有所增加,粘度开始降低的临界剪切应力也有所增加,说明水基微粒间的作用有所增强.这也证明了水基微粒间的作用是由氢键引起的.因为氢键的形成是由于乳化剂与水共同作用的结果,只有二者的含量相匹配时,才能使氢键的作用最强.相反转点时,乳化剂含量过剩,当进一步加水时,使二者的量匹配,导致相互作用增强.可以预测,当水量很大时使水过剩,水基微粒间的作用有减弱的趋势.含水量为 77.102% 的曲线与 47.174% 的曲线对比,第一牛顿区的粘度减小,并且粘度开始降低的临界剪切应力也降低,说明水基微粒间的作用减弱,证明了上述说法.

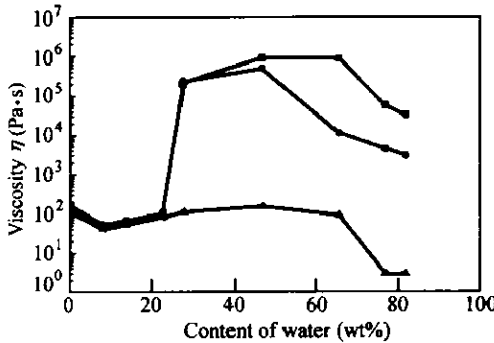


Fig. 3 Dependence of viscosity on water content at three typical stress levels

—■—stress: 3Pa, —●—stress: 30Pa, —▲—stress: 380Pa

在相反转前,粘度与含水量的关系不随剪切应力的变化而变化,这正是牛顿流体的典型特征.相反转后,体系在较低的剪切应力下具有很高粘度,而在较大应力下具有很小粘度,这正是体系的假塑性的反映.

2.3 相反转过程的动态频率扫描实验

图 4 为体系在几个典型含水量下的剪切储能模量(G')对频率(ω)的典型曲线.在相反转前(如 $\phi = 7.982\%$),体系的储能模量很低且随频率的增加而急剧增加,说明体系呈粘性流体行为;在相反转点后(如 $\phi = 47.174\%$),体系的储能模量很大且几乎不随频率的变化而变化,说明体系呈现出高的弹性行为;进一步加水(如 $\phi = 77.102\%$),体系的储能模量降低,这是因为水基微粒间距变大,相互作用减弱所致.

图 5 说明了三个典型频率下剪切储能模量与含水量的关系.在相反转点时,体系的储能模量急剧增加,反映体系的弹性很大;弹性随水量的增加而降低;此外,在 $\phi = 7.982\%$ 时,储能模量也存在一极小值,对应着体系的相态变化.

图 6 为体系在几个典型含水量下剪切损耗模量对频率的曲线,其有关变化规律与图 4 的相似.体系在相反转点时具有很大的损耗模量,这是由于体系间的相互作用增强导致内摩擦增大的结果;同时,损耗模量对频率的变化不敏感,说明体系的弹性增加.进一步加水,损耗模量降低,意味着体系间的作用减弱.图 7 为体系在三个典型频率下损耗模量与

图 3 说明了体系在三个典型剪切应力下的粘度与含水量的关系.可见,在 $\phi = 7.982\%$ 附近,体系的粘度有一极小值,这与图 1 中的阻抗相位角的极大值是对应的.随水量进一步增加,粘度有所上升.当 $\phi = 27.909\%$ 时,体系的粘度突然增加 3000 倍,随水量的进一步加入,粘度达到一极大值后明显下降.粘度在 $\phi = 7.982\%$ 附近有极小值,说明了体系在相态上发生了某种变化.相反转后,体系的粘度急剧增加,是因为水基微粒之间靠其外层乳化剂的亲水组分与水形成了氢键强相互作用,通过这种强相互作用,水基微粒间形成了一种静态结构,使体系具有极高粘度.另外,

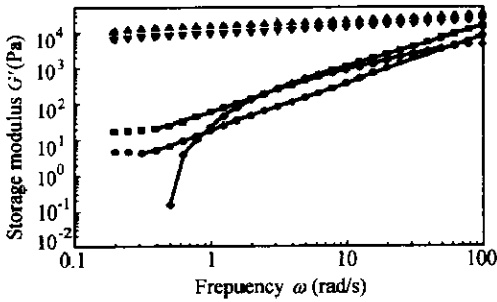


Fig.4 Typical plots of storage modulus vs. frequency at different water content during phase inversion evolution
—■—0.397wt%; —●—7.982wt%; —▲—27.909wt%; —▼—47.174wt%; —◆—77.102wt%

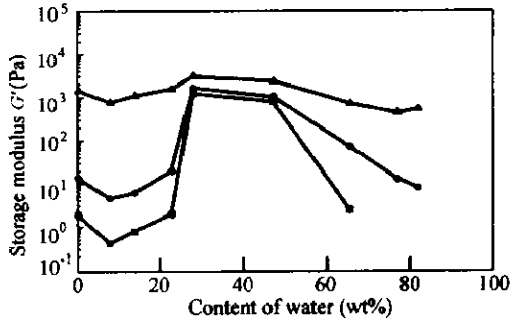


Fig.5 Dependence of storage modulus on water content at three typical frequencies
—■—0.32 rad/s; —●—2.0rad/s; —▲—100rad/s

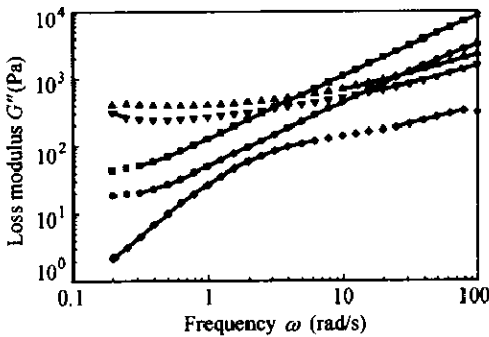


Fig.6 Typical plots of loss modulus vs. frequency at different water content during phase inversion evolution
—■—0.397wt%; —●—7.982wt%; —▲—27.909wt%; —▼—47.174wt%; —◆—77.102wt%

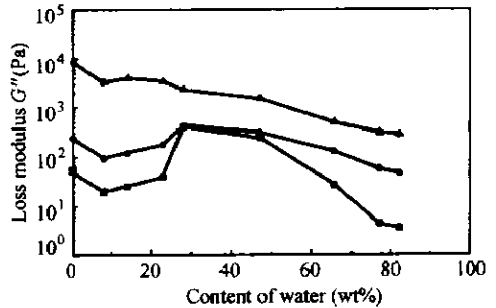


Fig.7 Dependence of loss modulus on water content at three typical frequencies
—■—0.32 rad/s; —●—2.0rad/s; —▲—100rad/s

水含量的关系,其相应的规律与图 5 相同。

图 8 说明了复数粘度与频率的关系.相反转点前,复数粘度几乎不随频率的变化而变化,反映了体系具有牛顿流体特性.相反转后,复数粘度随频率增加而显著地单调下降,这是储能模量与损耗模量对频率变化关系的综合结果.图 9 显示了复数粘度与水含量的关系,其变化规律与图 7 相同。

总之,体系在相反转点前的某点附近(7.982%)发生了某种相态变化;在含水量为 27.909% 时,体系快速发生相反转而制备出水基微粒,微粒间相互作用很强;进一步加水,相互作用减弱。

初步认为,含水量在 7.982% 附近,乳化剂分子的聚集态由松散的自由态转变为紧密的反胶束态.因为水含量较低时,环氧树脂结合 0.5% 左右水分子,这极微量的水起着某种增容作用,使乳化剂分子以松散结构均匀地分散于环氧树脂连续相内;当水含量进一步增加,乳化剂的亲水组分通过与水形成氢键强相互作用而形成自聚体结构,即反胶束状

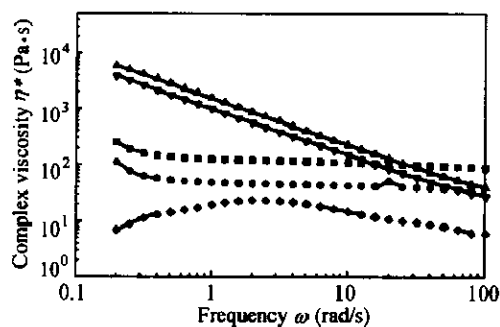


Fig. 8 Typical plots of complex viscosity vs. frequency at different water content during phase inversion evolution

—■—0.397wt% ; —●—7.982wt% ; —▲—27.909wt% ; —▼—47.174wt% ; —◆—77.102wt%

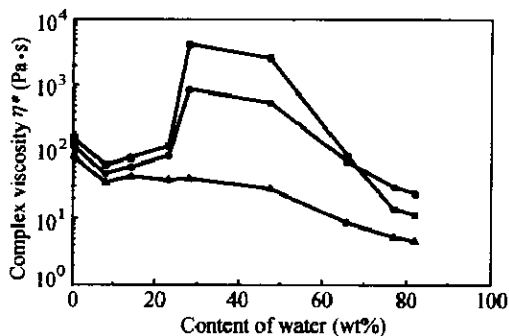


Fig. 9 Dependence of complex viscosity on water content at three typical frequencies

—■—0.32 rad/s ; —●—2.0 rad/s ; —▲—100 rad/s

态,此反胶束结构分散于环氧树脂连续相内,此时体系具有最低粘度和最差导电性.在相反转点,体系的连续相已由环氧树脂转变为水相,水基微粒外层乳化剂与水形成氢键强相互作用,使体系具有很大粘弹性;随水量进一步增加,水基微粒间距变大而使相互作用减弱,降低了体系的粘弹性.

REFERENCES

- 1 Shunji Kojima, Yoshiki Watanabe. *Polym Eng Sci*, 1993, 33:253~259
- 2 Alex Wagmann. *J Coat Tech*, 1993, 65:27~34

PREPARATION OF WATER BASED DISPERSIONS OF EPOXY RESIN BY PHASE INVERSION EMULSIFICATION TECHNIQUE—STUDY ON RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF PHASE INVERSION

YANG Zhenzhong, XU Yuanze, ZHAO Delu, XU Mao

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

Abstract The tests including steady stress sweep and dynamic frequency sweep were performed to characterize the rheological behavior of phase inversion evolution at high concentration of the emulsifier (e. g. 10.9%). It is shown that the phase inversion is complete, which means that all water molecules in the system are transformed to be continuous phase at the phase inversion point. The viscosity of the system before the phase inversion point is almost constant independent on stress, which is the characteristics of Newtonian fluid. The systems after the phase inversion point exhibit high viscoelasticity and strong pseudoplasticity at relatively high stress. This is attributed to the formation of a new static structure among waterborne particles through hydrogen bond between the emulsifier and water molecules, and the static structure is broken at high stress.

Key words Phase inversion, Rheological behavior, Viscoelasticity, Pseudoplasticity, Static structure