

高固含量聚合物乳液流变性研究进展

邓 锐,王智英,程 琛,艾照全*,张洪涛

(有机功能分子合成与应用教育部重点实验室,湖北大学化学化工学院,武汉 430062)

摘要:近二十多年来,如何提高乳胶产品固含量一直是乳液制备工作所追求的重要目标之一。相对于传统乳液而言,高固含量具有更大的分散相体积分数,甚至达到 70% (wt) 以上。因此,高分散相体积分数状态下的流变性能一直成为高固含量乳液制备过程中的瓶颈。粒子尺寸及其分布在粘度控制过程中起着至关重要的作用。本文从单分散体系、多元分散体系和宽粒径分布体系三个方面,详细评述了近几年高固含量乳液流变研究领域的数学建模和实验研究。并对高固含量乳液流变性能研究的发展进行了展望。

关键词:乳液;高固含量;模型;流变性;进展

近期有关高固含量乳液的报道日渐增多,Leiza^[1]、储富祥^[2]、Schneider^[3]、Salima Boutti^[4]、唐广粮^[5]、艾照全等^[6,7]众多学者各自通过不同的方法制备了高固含量乳液。其中 Leiza 于 1997 年采用细乳液聚合法成功制备了固含量高达 61% (wt) 的丙烯酸丁酯乳液。储富祥、Schneider 等起初采用浓缩共混或差压渗透的方法研究了高固含量多元粒径分布乳液,并在此基础上建立了合理的数学模型,后来又通过种子半连续法制备了二元和三元粒径分布高固含量乳液。Salima Boutti 则在没有种子乳液的条件下,采用半连续法成功制备固含量高达 74% (v/v) 聚丙烯酸酯类乳液。国内,唐广粮通过先合成离子型表面活性单体,然后无皂聚合制备了一系列固含量为 60% (wt) 的聚丙烯酸酯类稳定乳液。艾照全则利用种子半连续工序,采用简化的二步法制备了固含量达 72% (wt) 的二元粒径分布聚丙烯酸酯乳液,随后在此基础上又成功制备了高固含量原位二元复合乳液。他们都对其制备方法、粘度与流变性进行了详细的报道,一致认为流变性是高固含量乳液制备和应用的核心问题之一。因此,对高固含量乳液流变性能进行深入研究,建立更合理的数学模型,在制备乳液过程中进行乳胶粒子设计和体系流变性预测,对这方面的文献进行总结,将会对高固含量乳液的发展具有重要的理论与实际意义。然而,目前未见有关这方面评述的报道。

1 数学建模研究

自 1911 年, Einestein^[8] 对乳液分散体系提出自己的半经验公式,乳液分散体系的数学建模引起了许多学者的关注。从 Mooney^[9] 提出单分散乳液模型到 Sudduth 的多元粒径分布模型的建立。其中最引人注目的是 Krieger-Dougherty 公式^[10] 和 Quemada 公式^[11]。Krieger-Dougherty 公式用刚球模型对宽粒径分布乳液的粘度与体积分数进行了较好的模拟。然而,当乳胶粒子发生变形,水合层厚度加大,其模型对零切粘度的描述显得不准确。Quemada 则在原有 Krieger-Dougherty 公式的基础上进行了修改,用相对粘度代替零切粘度。但总体来说,分为两个方面:一类是基于有效体积分数 (ϕ_{eff}) 的修改;另一类是基于最大堆砌体积分数 (ϕ_m) 的修改,公式归纳如表 1 所示。其中,相比于 Krieger-Dougherty 和 Quemada 模型,Sudduth 提出的模型具有很大的优势^[12,13]。Sudduth 的主要贡献在于提供了一条计算多元分布体系 ϕ_m 的有效途径,并引入了粒径分布 (PSD) 的概念,即可以通过几个参数(比如特性粘度 η 和最大堆砌体积分数 ϕ_m) 直接计算得出多元粒径分布体系最终体系的粘度。其计算过程如公式 1 和公式 2 所示。

作者简介:邓锐(1984-)男,硕士研究生,研究方向为高固含量聚合物乳液;

***通讯联系人:**E-mail: dengrui464@yahoo.com.cn, Tel: 02788663043.

$$\phi_m = \phi_u - (\phi_u - \phi_m) \exp [- (1 - D_5/D_1)] \quad (1)$$

$$\ln (\frac{r}{r_0}) = \left[\frac{L_1 \phi_m}{1 - 1} \right] \left[\left(\frac{\phi_u - \phi_m}{\phi_m} \right)^{1 - 1} - 1 \right] \quad (2)$$

ϕ_m 是单分散随机紧密堆砌分数, ϕ_u 是最终粒子堆砌分数, 由公式 $\phi_u = 1 - (1 - \phi_m)^n$ 得出, 其中当二元体系时 $n = 2$, PSD 对 ϕ_m 值的影响由 D_5/D_1 表示, D_x 为第 x 维粒径分布(如公式 3 所示)。

$$D_x = \frac{\sum_{i=1}^n N_i D_i^x}{\sum_{i=1}^n N_i D_i^{x-1}} \quad (3)$$

然而, Sudduth 的粘度模型也存在一定的缺陷, 它并不能很好的描述两粒子之间的相互作用关系和体系的特性粘度, 而且所引入的 PSD 对粘度的计算也存在不足。具体表现在:(1) D_5/D_1 的值完全由实验经验决定(2)对于一个给定体系, 单分散组分的堆砌分数和特性粘度只是一个修正参数(3)粒子间的相互作用效果和 ϕ 都与实验有关。

表 1 乳胶粒子体积分数对分散体系相对粘度的公式一览表

Table 1 Relative viscosity of a dispersion as a function of the particle volume fraction

代表人物	公式	备注
Einstein(1911)	$r = 1 + 2.5\phi$	只适用于低浓度的分散体系 ^[8]
Mooney(1951)	$r = \exp \left(\frac{2.5\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}} \right)$	适用于无变形刚球状乳胶粒子的单分散体系 ^[9]
Krieger-Dougherty(1959)	$r = (1 - \phi/\phi_m)^{-1/\phi_m}$	适用于高浓度分散体系 ^[10]
Quemada(1977)	$r = (1 - \phi/\phi_m)^{-2}$	适用于二元粒径分布体系 ^[11]
Sudduth(1993)	$\ln (\frac{r}{r_0}) = \left[\frac{L_1 \phi_m}{1 - 1} \right] \left[\left(\frac{\phi_u - \phi_m}{\phi_m} \right)^{1 - 1} - 1 \right]$	适用于任意多元粒径分布体系 ^[12]

注: r : 相对粘度; ϕ : 乳液体系的体积分数; ϕ_m : 乳液体系最大体积分数; L_1 : 乳液体系特性粘度; r_0 : 拉格朗日参数; ϕ : 粒子间相互作用参数。

2 单分散体系流变性能的研究

廖水姣等^[14]曾用传统乳液聚合的方法制备了固含量 65.4% 的丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸(BA/MMA/MAA)共聚物乳液, 并对聚合过程中的流变性进行跟踪测试。结果发现, 随着聚合的进行, 乳胶粒粒径变大, 粒子数减少, 粒度分布变宽; 体系的粘度呈增大的趋势, 固含量在 60% 左右时, 体系的粘度忽然变大。这一特殊的流变行为大大限制了高固含量乳液的应用。

Pishvaei 等^[15]从线性粘弹性行为和非线性流变行为两个方面, 研究了两个系列的单分散聚苯乙烯乳液。随着固含量的增加, 当体系的体积分数接近临界体积分数 ϕ_c 时, 乳液的流变性能也发生了显著变化。当达到临界体积分数(ϕ_c)时, 乳胶粒处于最大密堆积状态; 当 $\phi < \phi_c$ 时, 乳液宏观上表现为粘性行为; 而当 $\phi > \phi_c$ 时表现为弹性行为。值得指出的是: 当处于临界体积分数 ϕ_c 时, 在一个窄的范围内, 存在一个明显的流变行为过渡阶段。如图 1 所示, 这一阶段乳液的零切粘度、动态模量、动态剪切粘度均发生显著变化。且该实验的结果与 Krieger-Dougherty 方程参数保持了良好的一致, 并指出当体积分数小于 ϕ_c 时, 分散体系服从 Cox-Merz 规则。

在后续的工作中, Pishvaei^[16,17]通过对不同粒径单分散乳胶粒共混, 研究了二元粒径分布聚苯乙烯乳液, 验证了 Ouchiyama and Tanaka (1981, 1986) 提出的最大密堆积模型^[18,19]并建立了对任意粒径比和体积分数都适用的数学模型。令人感兴趣的是, 其实验证明该模型能很好的预测多元粒径分布乳液的粘度。

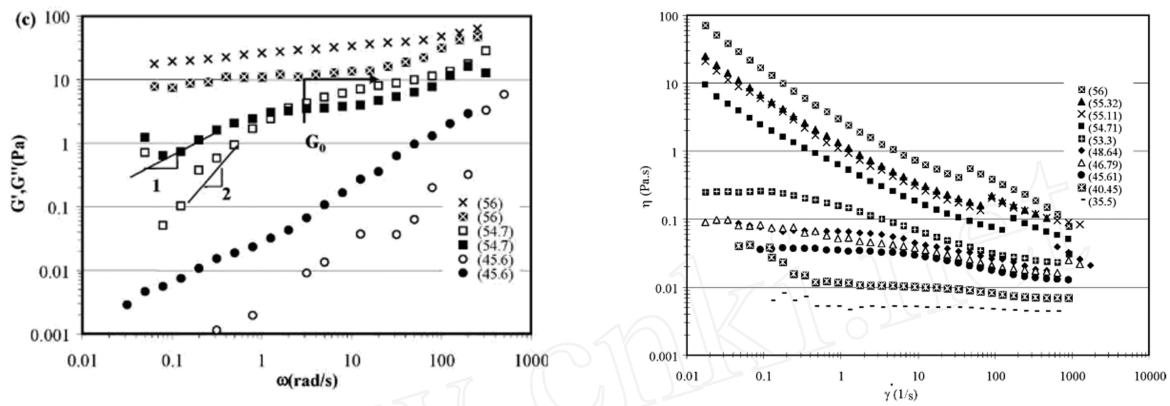


图 1 文献[15]中 Pishvae 关于不同体积分数(%)时聚苯乙烯乳液膜的粘弹性性能图谱(左图)；不同体积分数(%)时聚苯乙烯乳液剪切粘度对剪切速率图谱(右图)

Figure 1 Viscoelastic behaviour of latex for different PS volume fraction (%): (a) Storage modulus: G () (b) Storage modulus: G () (c) Complex shear modulus: G^* () for three particular concentrations, G solid points and G open point (left); Variation of the steady shear viscosity versus shear rate for PS samples at different volume fraction (right) in Pishvae M.'s literature[15]

近期,Bullard 等^[20]利用微分有效介质理论(D-EMT)对乳液体积分数与特性粘度关系进行了研究。通过对公式(4)和公式(5)的分析及其相关实验的研究,论证了乳胶体系体积分数对粘度的影响。

$$r = (1 - k\phi)^{-l/2} \quad (4)$$

$$r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi^*}\right)^{-2} \left[1 + C_1 \left(\frac{\phi}{\phi^*}\right) + C_2 \left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)^2\right] \left\{ \begin{array}{l} C_1 = l/J\phi^* - 2 \\ C_2 = k_H \phi^{*2} - 2l/J\phi^* + 1 \end{array} \right. \quad (5)$$

k_H :是 Huggins 参数; ϕ^* :临界体积分数; k :初始乳胶粒子体积分数与有效立即分数之比

研究表明通过实验对两个公式的对比与模拟,公式(5)更为合理。尤其是在高浓度的状态下,乳胶粒子之间的相互作用显得不可忽略的时候,其对粘度的描述更为准确。值得指出的是,乳液的稳定性与分散相粒子间的相互作用有关,因而其性能直接取决于 k_H 和 ϕ^* 参数。所以,公式(5)还可以作为一个乳液稳定性的判断。对乳液的运输和存储都有很大的参考意义。

此领域的研究对高固含量乳液的制备具有基础作用,随着固含量的增长,当体积分数达到 0.64 时,特殊的流变行为吸引了众多学者的注意。因此,这一领域的研究,对诸如乳液凝胶点、极限粘度、乳液成膜后材料的机械性能等问题的微观机理解释都将具有重大意义。

3 多元粒径分布体系流变性能的研究

早期,Greenwood 等^[21,22]通过单分散乳液共混的方法研究了乳胶粒粒径对乳液流变性能的影响。提出增大粒径不但可以减小体系粘度而且增加最大堆砌体积的观点。而且,大、小粒子的体积分数也对粘度产生很大影响。并用实验证明,在二元体系中,当小粒子含量在 27% 时,体系具有最大体积分数和最小的粘度。

Chu 等以固含量为 53% (wt) 的大粒径种子 ($d_p = 462\text{nm}$) 乳液为介质,通过注入一定量的额外乳化剂导致二次成核的方法,制备了一系列 P(St/BAMAA) 多元粒径分布乳液^[23]。并指出:无论是二元还是三元粒径分布乳液,当大粒子含量在 80% (wt) 左右时,体系可以达到最低的粘度(剪切速率为 100s^{-1} 时粘度约 18mPa)。三元粒径分布体系中如表 2 中 C-5 所示,当大粒径含量为 80wt % 时,其固含量达 67% (wt),粘度仅 50mPa.s 剪切速率为 100s^{-1})。最终指出:当大、中、小粒子粒径分别在 $507 \sim 549\text{nm}$ 、 $91 \sim 130\text{nm}$ 、 $28 \sim 55\text{nm}$ 时乳液体系可达到最高固含量、最低粘度。在后续的工作中^[24],通过实验测定厚度和计算有效体积分数 ϕ_{eff} ,结合 Krieger-Dougherty 公式,对三元粒径分散体系乳流变性能进行了详细研究。并指出在大、中、小粒子质量分数分别为 80%、10%、10% 时,体系可以获得了最高固含量。需要指

出的是,他们认为最终乳液的粘度与粒子粒径无关。换句话说,他们认为多元粒径分布体系的粘度只与粒径比和粒径分布有关,而与粒子的实际粒径无关。

表2 Chu在文献[23]中对三元粒径分布乳液研究的实验数据

Table 2 Chus experimental data of trimodel PSD system in paper[23]

实验序号	粒径/nm			乳胶粒子粒径分布(大/中/小)		小粒子增长所需单体含量(%)
	小	中	大	质量	数量	
C-1	26	91	507	89.1/0.9/10	0.96/2/753	36.3
C-2	38	91	531	82.1/5.7/12.2	0.90/13/365	44.8
C-3	36	121	538	88.7/4.2/7.1	0.93/4/248	28.3
C-4	36	130	549	93.3/3.5/3.2	0.93/3/113	16.8
C-5	55	101	549	80.5/9.0/10.5	0.96/17/125	39.0

Schneider 等^[25]也通过相似的共混实验研究了多元粒径分布体系。他们发现:对于二元粒径分布体系,当大、小乳胶粒径比(dpL/dpS)为6~8,且小粒子体积分数为20%左右时,体系固含量可取最大值,即在相同粘度条件下,该体系能获得最高的固含量;对于乳胶粒呈三元分布的乳液,当 $dpL/dpS = 10$,大粒子与中等粒子粒径比(dpL/dpM)为1.8,且小粒子体积分数为10%~15%,大粒子的体积分数为75%~80%,体系固含量可取最大值。

Do Amaral 等^[26]则分别通过传统乳液聚合,无皂乳液聚合,细乳液聚合三种工艺制得单分散乳液,然后通过物理共混的方式制备一系列不同 PSD 的乳液去验证 Sudduth 的公式。最后发现在不同固含量的条件下,实验值与理论公式保持了良好的一致性。从而证明了 Sudduth 的理论模型可以较好的预测高固含量条件下多元粒径分散体系的乳液粘度。

大多数学者认为乳胶粒粒径和粒径分布对粘度起着至关重要的作用,对单分散二元和三元共混体系的研究表明,当聚合物乳液的单体种类和乳胶粒的大小不同时,保持较低粘度下的最高固体含量粒径比略有不同,但总体来看其结论大致相同。因此,该领域也为目前学术界的研究热点,其研究成果必定对乳液制备过程中的乳胶粒子设计和体系流变性预测起到积极的指导意义。

4 宽粒径分布体系流变性能的研究

与多元粒径分布最大的不同点在于:它并不是获得粒径分布清晰的多元粒径分布乳液,而是以宽粒径分布为目的,也就是说在粒径分布图上没有多峰分布函数的出现,而是宽粒径的正态分布函数所代替。最常见的是通过细乳液聚合和采用分阶段多次抽提种子乳液的形式获得宽粒径分布。

早期,Berend 等^[27]合成了三种粒径分别为306,164,64nm 的单分散苯乙烯与丙烯酸共聚乳液,然后再分别按不同的粒径比对乳液共混,研究二元粒径分布体系粒径比对体积分数的影响。研究表明,多元体系有助于提高固含量,其体积分数可达50%。即宽的粒径分布有利于提高固含量。

长的成核期使得细乳液聚合具有宽粒径分布的特性。Leiza 等^[1]则首先通过半连续聚合工艺制备宽粒径分布、固含量为24.4% (wt) 的种子乳液,然后以此为介质,采用批量加料的方式制备了固含量为61% (wt) 的聚丙烯酸正丁酯乳液。乳液粒径分布测试表明乳液为宽粒径分布,且大小乳胶粒的直径差达到550nm。

刘建平等^[28,29]采用不断从反应器抽提乳液后半连续滴加的方式,合成了一系列固体含70%的丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯/ -甲基丙烯酸(BA/MMA/MAA)共聚物乳液,研究了软(BA)、硬(MMA)段单体用量比对乳液体系流变行为的影响,结果表明:所合成乳液乳胶粒的粒径在50nm~450nm,呈宽分散分布状态。乳液乳胶粒的 PSD 和凝聚程度的变化导致其流变性质也发生变化。并且有:(1)当 BA/MMA < 60/40 时,乳胶粒的 PSD 是影响乳液流变行为的主要因素,且 PSD 越宽,对称性越差,越有利于使乳液保持较低的粘度;(2)当 BA/MMA = 60/40 时,乳液的凝聚程度明显加重,乳液的粘度开始加速上

升; (3) 当 $BA/MMA > 60/40$ 时, 乳液的凝聚程度成为影响乳液流变行为的主要因素, 随着凝结成块现象的加重, 乳液的粘度会急剧增大。

相比于上述两种, 此领域是最早制备较高固含量的有效途径。因其具有工艺简单, 可重复性好等特征, 具有很好的工业化价值。所以宽粒径分布乳液的流变性能研究对其潜在的工业化开发具有基础指导作用。但其模糊的粒径分布也同样抑制了其对高固含量的进一步攀登。

5 展望

随着对高固含量聚合物乳液基础研究的不断深入, 其潜在的工业应用价值不断被发掘, 尤其在涂料、胶黏剂等领域。流变性能一直是高固含量乳液制备与应用的关键, 作者在以前的评述中也做出过一些展望^[30], 结合近些年 的研究, 笔者认为下列问题有待解决。

5.1 建立更合理的数学模型

流变性能一直是遏制高固含量乳液的瓶颈, 就目前数学模型的研究现状来看, 虽然取得了一定的成果, 但对于多元粒径分布体系仍然存在不足。因此, 加强有效体积和最大堆砌体积分数的研究, 建立与实际更符合的数学模型, 特别是基于多元粒径分布体系的模型建立显得格外迫切。这些问题的解决对粒子设计和产品粘度与流变性的预测都将起到很大的促进作用。

5.2 拓宽流变性能的研究领域

目前, 对高固含量乳液流变性能的基础研究仅仅极限于聚丙烯酸酯类、聚苯乙烯类(或者两类共聚)的研究。因此, 加强对聚醋酸乙烯、聚氨酯、聚酯树脂、和含有机硅、有机氟等高固含量乳液流变性能的基础研究, 开拓更广泛的研究领域是当前研究的重点之一。单体的不同必然带来体系流变性能的差异, 比如高固含量聚氨酯的微乳液聚合中, 聚氨酯链段上的亲水基团是接枝在硬段端还是软段端? 接枝位置的不同如何影响体系粒子的大小及分布、表面电位、pH 值? 不同情况下对体系流变性能的影响又是如何? 因此, 对这类问题的研究必定会扩大高固含量乳液的应用范围。

5.3 乳胶粒子的大小与分布的在线检测

对高固含量乳液而言, 在固含量相等时, 乳胶粒子的大小与分布是影响其粘度与流变性的关键因素之一。有限空间内乳胶粒子的堆砌方式和和粒子间的相互作用直接影响了体系流变。因此, 乳液聚合过程中乳胶粒子的大小与分布的在线检测是必要的, 但就目前状况来看, 高效、快速的在线检测手段明显不足。

5.4 加强工业化生产工艺与流变性关系的研究

一切基础研究都是为工业化生产和应用做准备的, 加强高固含量乳液工业设备及其聚合工艺对粘度与流变性的研究具有十分重要的意义。因为在高固含量乳液制备中, 反应器的形状、大小, 搅拌器的形状、大小、位置与转速, 加料方式等等众多因素的改变都会对流变性产生重要影响, 这些研究对高固含量乳液工业化显然是必需的。

参考文献:

- [1] Leiza J R, Sudol E D, El-aasser M S. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64(9): 1797~1809.
- [2] Fuxiang Chu, Guillot J, Guyot A. *Polym Adv Technol*, 1998, 9(12): 851~857.
- [3] Schneider M, Graillat C, Guyot A. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84(10): 1935~1948.
- [4] Boutti S, Graillat C, McKenna T F. *Polymer*, 2005, 46(46): 1211~1222.
- [5] Tang G L, Song M D, et al. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79(79): 21~28.
- [6] 艾照全, 周奇龙, 张洪涛, 谢长生. *高分子学报*, 2005, (5): 754~759.
- [7] Ai Z Q, Zhou Q L, et al. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103(3): 1815~1825.
- [8] Einstein A. *Ann Phys*, 1911, 17(34): 591~592.
- [9] Mooney M. *J Colloid Sci*, 1951, 6(2): 162~170.
- [10] Krieger I M, Dougherty T J. *J Rheol*, 1959, 3(3): 137~152.
- [11] Quemada D. *Rheol Acta*, 1977, 16(16): 82~94.

- [12] Sudduth R D. *J Appl Polym Sci*,1993,(48):25~36.
- [13] Sudduth R D. *J Appl Polym Sci*,1993,(48):37~55.
- [14] 廖水蛟,艾照全,李建宗. *高分子材料科学与工程*,2000,16(4):50~53.
- [15] Pishvaei M ,Graillat C ,Mc Kenna T F ,Cassagnau P. *Polymer*,2005 ,(279):1235~1244.
- [16] Pishvaei M ,Graillat C ,Cassagnau P ,Mc Kenna T F . *Chem Eng Sci*,2006 ,(61):5768~5780.
- [17] Pishvaei M ,Graillat C ,Mc Kenna T F ,Cassagnau P. *J Rheol*,2007 ,1(51):51~69.
- [18] Ouchiyama N ,Tanaka T. *Ind Eng Chem Res*,1981 ,20 (1):66~71.
- [19] Ouchiyama N ,Tanaka T. *Ind Eng Chem Res*,1986 ,25 (1):125~129.
- [20] Bullard J W ,Pauli A T,et al. *J Colloid Interf Sci*,2009 ,330:186~193.
- [21] Greenwood R ,Luckham P F ,Gregory T. *J Colloids Interf Sci*,1997 ,191(1):11~21.
- [22] Greenwood R ,Luckham P F ,Gregory T. *Colloid Surface A*,1998 ,144(1):139~147.
- [23] Fuxiang Chu ,Christian Graillat ,Alain Guyot. *J Appl Polym Sci*,1998 ,70(13):2667~2677.
- [24] Chu F ,Guillot J ,Guyot A. *Colloid Polym Sci*,1998 ,276(4):305~312.
- [25] Schneider M ,Claverie J ,Guyot A ,Mc Kenna T F . *J Appl Polym Sci*,2002 ,84(10):1878~1896.
- [26] Do Amaral M ,Steven V E ,Asua J M. *J Polym Sci , Part A:Polym Chem*,2004 ,(42):3936~3946.
- [27] Klaus B ,Walter R. *Colloid Surface A*,1995 ,99(2):101~109.
- [28] 刘建平,孙彦琳,王红,赵星. *昆明理工大学学报(理工版)*,2007 ,5(32):5~8.
- [29] 刘建平,孙彦琳,王红,刘浪,赵星. *高分子材料科学与工程*,2008 ,7(24):93~96.
- [30] 艾照全,周奇龙,张洪涛. *高分子通报*,2004 ,(3):43~48.

Progress in Rheological Properties of High-solid-content Latex

DENG Rui ,WANG Zhi-ying ,CHENG Chen ,AI Zhao-quan ^{*} ,ZHANG Hong-tao

(Ministry of Education Key Laboratory for synthesis And Application of Organic Functional Molecules,
Faculty of Chemistry And Engineering ,Hubei University ,Wuhan 430062 ,China)

Abstract :One of the major challenges in emulsion polymerization over the past two decades has been the ability to increase the solid content of emulsion products. In contrast to the conventional emulsions ,High-solid-content latex has a large volume fraction of dispersed phase ,even greater than 70 % in weight. Rough rheology behavior is always the restricting factors existed in preparation process. Colloid particle size and particle size distribution (PSD) play an important role in the control of viscosity. The present review summarizes results obtained in the last few years regarding the mathematical models and experimental investigations in the aspects of monodisperse ,multimodal ,broad PSD colloidal system. Also ,some prospect was given.

Key words :Latex ; High solid content ; Model ; Rheology ; Prospect