

文章编号: 1000-5013(2009)02-0171-04

漆酚基乳化剂对 O/ W 型生漆乳液性能的影响

郑燕玉¹, 胡炳环², 林金火²

(1. 泉州师范学院 化学与生物学院, 福建 泉州 362000;
2. 福建师范大学 化学与材料学院, 福建 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, 制备稳定的水包油(O/ W)型生漆乳液(RLE), 研究 UE 的结构对 RLE 的稳定性、粒子形态及其流变性的影响. 实验结果表明, 由 UE8D/ PVA 及 UE10B/ PVA 混合乳化剂制备的 RLE 贮存稳定性好, RLE 在常温下可贮存 90 d 以上不分层; 除了 UE8A 外, 用不同 UE 制备的 RLE 粒子均为球形, 其直径小于 400 nm; RLE 都有剪切变稀的特性, 表现出假塑性流体的行为; 随着 UE 分子中聚氧乙烯链的增长, RLE 的粘度增大, 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; 漆酚基乳化剂; 聚乙烯醇; 稳定性; 流变性
中图分类号: O 648. 2 文献标识码: A

天然生漆是含有漆酚、漆酶、糖蛋白、多糖和水等成分的油包水型乳液^[1-2], 其膜具有优良的抗腐蚀性、耐热性、耐磨性和超耐久性等. 但漆膜耐碱性和抗紫外性差, 且生漆液粘度大不易施工. 几十年来, 国内外学者对生漆的改性研究做了大量工作, 为开发生漆应用于工业防腐提供了非常优异的涂料^[3]. 以往的改性产物都是有机溶剂型涂料, 无溶剂涂料和水性涂料是涂料发展的趋势, 研究生漆水基化问题使生漆由原来的油包水(W/ O)型变成水包油(O/ W)型涂料, 既符合环保要求, 又适应涂料的发展趋势, 还可以降低生漆黏度, 利于涂装施工. 以漆酚基乳化剂(UE)和聚乙烯醇(PVA)为混合乳化剂, 可制备稳定的 O/ W 型生漆乳液, 乳化剂的浓度、结构及组成等将影响乳液粒子的形貌、乳液的流变性及其稳定性等^[4-7]. 基于此, 本文研究 UE 结构对 O/ W 型生漆乳液粒子的大小及形态及其稳定性、流变性的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

生漆(RL)为湖北毛坝漆(上海国漆厂); 聚乙烯醇(PVA, 化学纯); 漆酚(U)用酒精从生漆中提取, 体积分数为 92%; 环氧氯丙烷(ECH, 分析纯); 聚乙二醇(PEG, 化学纯).

1.2 漆酚基乳化剂(UE)的制备

按照文[8]的方法, 用 U 和 ECH 合成中间体——漆酚基缩水甘油醚(UDE), 再按比例取一定量的 PEG 与 UDE 制备漆酚基乳化剂, 相应的组成如表 1 所示.

1.3 试样的制备

选取适量的 UE 和质量分数为 10. 0% 的 PVA 溶液混合成混合乳化剂溶液, 按照文[4]制备 O/ W 型生漆

表 1 漆酚基乳化剂的原料配比

Tab1. Recipes of the synthetic urushiol based emulsifier

UE	PEG	$n_{UDE} : n_{PEG}$	UE	PEG	$n_{UDE} : n_{PEG}$
UE8A	PEG 800	1. 0: 2. 00	UE10B	PEG 1000	1. 0: 1. 50
UE8B	PEG 800	1. 0: 1. 50	UE15B	PEG 1500	1. 0: 1. 50
UE8D	PEG 800	1. 0: 1. 75	UE20B	PEG 2000	1. 0: 1. 50

收稿日期: 2008-10-09
通信作者: 林金火(1955-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然高分子的高性能化和功能化的研究. E-mail: jhlin@fjnu.edu.cn.
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50473063); 教育部博士点科研基金资助项目(20050394001); 泉州市科技计划重点项目(2005G3)

乳液(RLE)的优化条件制备 RLE,即乳化温度在 25~ 30 ℃,混合乳化剂(ME)质量分数为 6.7%,水与天然生漆的质量比($m_{H_2O}:m_{RL}$)为 0.65 试样放置 2 h 后进行相关的测试.

1.4 测试与表征

1.4.1 流变性 用流变仪(美国 BROOKFIELD 公司)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 C50-1 DIN,测定温度为 25 ℃,LAUDA E200 型恒温系统(德国).流变性测定前,RLE 在恒定剪切速率下剪切 2 min,再静置 2 min.

1.4.2 粒子形貌 RLE 稀释后滴在铜网上,用质量分数为 1.5% 的磷钨酸钠溶液染色,室温干燥后用 JSM-6380LV 型透射电镜(TEM)观察并拍照.

1.4.3 稳定性 (1) 贮存稳定性.将一定量的 RLE 静置阴凉处,以 RLE 出现分层的时间评定其贮存稳定性.(2) 离心稳定性.采用离心沉降的方法比较 RLE 的离心稳定性,所用仪器为 800 型台式离心机(上海安亭科学仪器厂).离心稳定性的分级方法:在 1 000,2 000,3 000,4 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心 15 min 分层的分别为 1,2,3,4 级;而在 4 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心 15 min 不分层的 5 级.

2 结果与讨论

2.1 UE 的结构对 RLE 稳定性的影响

UE 的结构对 RLE 稳定性的影响,如表 2 所示.由表 2 可看出,UE 亲水组分的质量分数对 RLE 离心稳定性的影响不大,但对其贮存时间有一定影响.UE8D 的贮存稳定性最好,UE8B 次之,UE8A 较差.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^[5],漆酚在合成 UE 的过程中会产生少量的二聚体.根据 UE 的合成原理^[8],在 UE8A 中存在未反应的 PE G800,其可与 UE8A 及 PVA 组成混合乳化剂.这样,混合乳化剂在 RLE 粒子的表面所形成的界面膜的亲水性增强,在水中的溶解度增大,导致其所制备的 RLE 的稳定性降低.UE8B 的稳定性比 UE8D 的差,这是因为 UE8B 所含的 PEG 800 量较少,使得 UE8B 的 PEG 链段与 PVA 的氢键相互作用比 UE8D 的弱,导致其在 RLE 粒子表面所形成的界面膜强度较弱引起的.

此外,由表 2 可看出,在相同条件下,随着 UE 分子所含 PEG 链段的相对分子质量的增大,RLE 稳定性先增大后又降低.要将 RL 转变为 RLE,所用乳化剂的亲水亲油值(HLB)要达到一定值,HLB 值太大或太小都不利于其有效地吸附在油-水的界面上.通过选择不同相对分子质量的 PEG 来调节 UE 的 HLB 值,可获得最有效地稳定 RLE 的 UE.由表 2 可知,UE10B 及 UE8D 有较为适度的 HLB 值,能使 RLE 的稳定性最好.

2.2 UE 结构对 RLE 粒子形貌的影响

UE 结构对 RLE 粒子形貌的影响,如图 1 所示.由图 1(a)~ (d) 可看出,当乳化条件一样时,UE 亲水组分 PEG 链段的相对分子质量对 RLE 粒子形状几乎没有影响,RLE 粒子均为球状粒子.当乳化剂达到一定浓度时,有足够的乳化剂分子将细小液滴包覆,这样既能保证液滴有较小的尺寸,又能保证其界面膜有足够的强度,使得 RLE 粒子不易变形,形成球状粒子.从图 1(d)~ (f) 可看出,当乳化剂浓度一样时,用 UE8A 所制备的 RLE 粒子为不规则形状,而 UE8B 与 UE8D 所制备的 RLE 为球状粒子.说明,UE8A 中未参与反应的 PEG 800 对 RLE 粒子有较大影响.

2.3 UE 结构对 RLE 流变性的影响

用 UE8/PVA 制备的 RLE 的流变曲线,如图 2 所示.从图 2 可看出,用 UE8/PVA 制备的 RLE 的粘度均随剪切速率的增大而减小.当剪切速率达到一定值后,粘度达到一平台区,表现出假塑性流体的行为.UE8D/PVA 制备的 RLE 的粘度最大,UE8A/PVA 制备的 RLE 的粘度最小.RLE 粒子间靠氢键及 PVA 链生成了某种类似交联网的静态结构^[4-5],此结构在剪切力作用下被破坏而导致剪切变稀行为.由图 1(e) 可看到,UE8A/PVA 制备的 RLE 粒子为不规则形状,不规则形状的粒子不如球形粒子堆

表 2 UE 结构对 RLE 稳定性的影响

Tab.2 Effect of UE Structure
on the stability of RLE

试样	乳化剂	级别	t/d
1	UE8A/PVA	4	< 90
2	UE8B/PVA	4	90
3	UE8D/PVA	4	> 90
4	UE10B/PVA	5	> 90
5	UE15B/PVA	4	≤60
6	UE20B/PVA	4	≤60

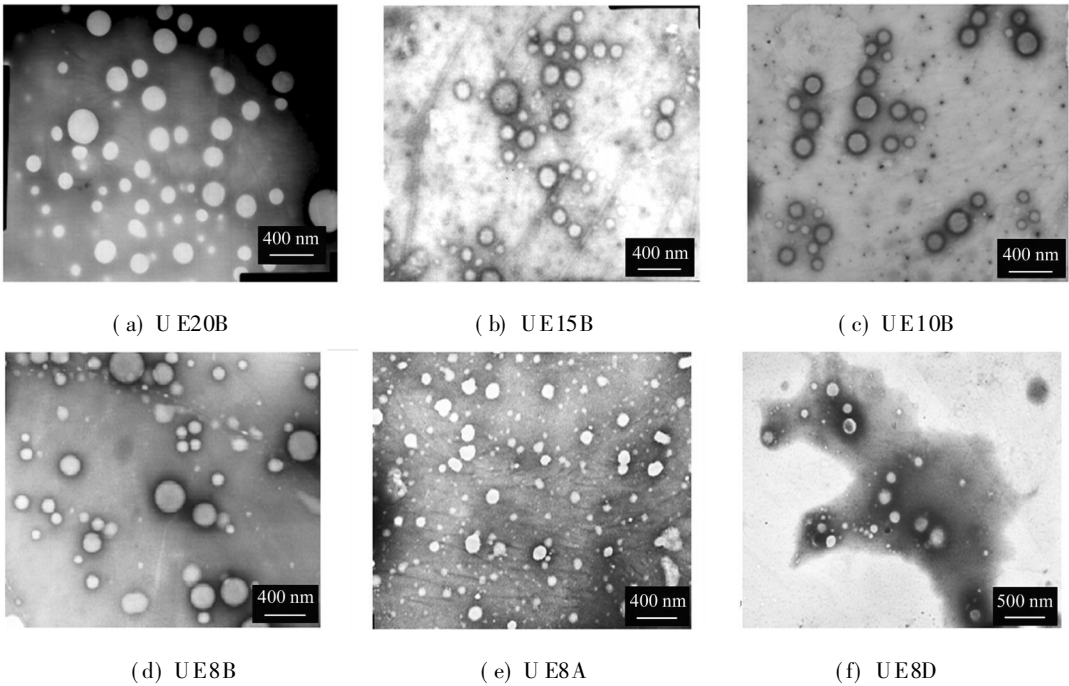


图 1 不同 UE 制备的 RLE 粒子的 TEM 图

Fig. 1 TEM image of the RLE particles prepared from different UE

砌紧密,其粒子的相互作用比球形粒子间的小. 因此,UE8A/PVA 制备的 RLE 的粘度小.UE8B 所含的 PEG 800 比 UE8D 的少,UE8B 的亲水组分 PEG 链段与 PVA 分子间氢键作用弱,导致了 UE8B/PVA 制备的 RLE 粒子间的相互作用较弱,因而其粘度较小.

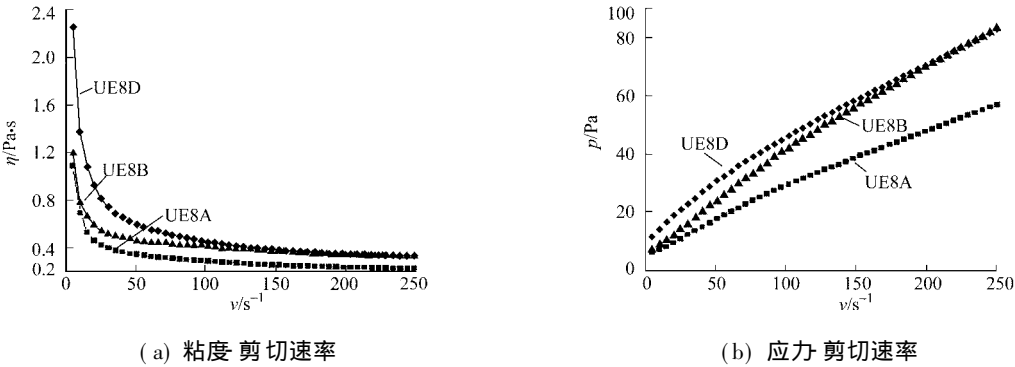


图 2 UE 亲水链段的质量分数对 RLE 流变性的影响

Fig. 2 The flow curves of RLE prepared by various UE8

在相同的乳化条件下,用不同 UE/PVA 制备的 RLE,其流变曲线如图 3 所示.由图 3 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 的粘度增大,所需的应力也相应增大,且 RLE

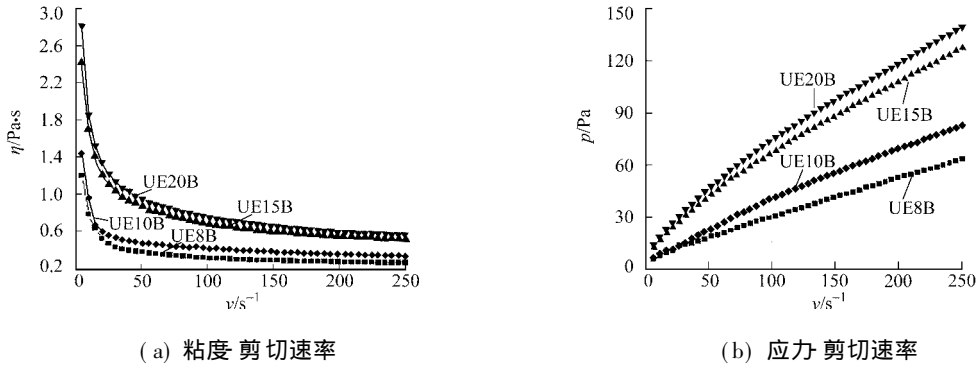


图 3 UE 亲水链段的相对分子质量对 RLE 流变性的影响

Fig. 3 The flow curves of RLE prepared by various UE

的粘度随剪切速率的增大而减小. 当剪切速率达到一定值后, 粘度达到一平台区, 表现出假塑性流体的行为. 随着 UE 中聚氧乙烯链的增长, UE 分子中所含的乙氧烯基增多, UE 分子亲水组分 PEG 链段与 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, 所以体系粘度增大, 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, 导致体系粘度降低; 当剪切力作用下的粒子保持稳定的形状时, 体系的粘度基本保持不变.

3 结束语

实验所制备的 RLE 都表现出假塑性流体的行为, 随着 UE 分子中聚氧乙烯链的增长, RLE 的粘度增大, RLE 粒子间所形成的某种静态空间网状结构强度增强. 除了 UE8A 外, 用不同 UE 制备的 RLE 粒子均为球形. 生漆的水基化既符合环保要求, 又适应涂料的发展趋势, 将为今后生漆的进一步改性, 提高综合性能和附加新的功能的研究提供重要依据.

参考文献:

[1] 甘景镐, 甘纯玢, 胡炳环. 天然高分子化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 138-141.
[2] 李艳菊, 王性炎. 中国生漆漆液研究[J]. 林产化学与工业, 1997, 17(2): 41-46.
[3] 何天白, 胡汉杰. 功能高分子与新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 192-205.
[4] 郑燕玉, 胡炳环, 林金火. 用混合乳剂 UE20/PVA 制备的水包油型生漆乳液的性能[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(7): 1466-1472.
[5] 郑燕玉, 胡炳环, 林金火. 漆酚基乳化剂对水包油型生漆乳液流变行为的影响[J]. 高分子学报, 2008(9): 920-923.
[6] 杨振忠, 赵得禄, 徐 懋, 等. 双酚 A 型环氧树脂水基化微粒分析[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(9): 1568-1570.
[7] NAKARAPANICH J, BARAMEESANGPET T, SUKSAMRANCHIT S, et al. Rheological properties and structures of cationic surfactants and fatty alcohol emulsions: Effect of surfactant chain length and concentration[J]. Colloid Polym Sci, 2001(279): 671-677.
[8] 郑燕玉, 胡炳环, 林金火. 漆酚基乳化剂 UE8 的制备及性能研究[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(3): 81-84.

The Effect of Urushiol-Based Emulsifier on the Properties
of O/ W Raw Lacquer Emulsion

ZHENG Yan-yu¹, HU Bing-huan², LIN Jinhua²

(1. Institute of Chemistry and Biology, Quanzhou Normal College, Quanzhou 362000, China;
2. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: The oil/ water (O/ W) type raw lacquer emulsion (RLE) was prepared using urushiol-based emulsifier (UE)/ polyvinyl alcohol (PVA) mixture as the emulsifier. The effect of UE structure on RLE stability, diameter of RLE particles and rheology of RLE were investigated. The results shows that RLE prepared using emulsifier of UE8D/ PVA and UE10B/ PVA shows higher stability for storage, and it can be stored at ambient temperature for more than 3 months without creaming. The RLE particle is of sphere with a diameter less than 400 nm. RLE was belonged to pseudoplastic fluids and shear thinning character was observed. The viscosity of RLE increased with increasing of the chain length of oxyethyl groups in UE molecules. Networklike structure between RLE particles goes stronger with increasing of chain length of oxyethyl groups in UE molecules.

Keywords: O/ W raw lacquer emulsion; urushiol-based emulsifier; stability; rheological behavior; mixed emulsifier UE/ PVA

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)