

文章编号:1671-6833(2004)01-0063-03

# 共溶剂法测定树脂间相容性时分层速率的研究

董雪茹, 范忠雷, 刘大壮, 刘齐璋, 常 静

(郑州大学学院化工学院, 河南 郑州 450002)

**摘 要:**以醇酸树脂-氯化聚丙烯-甲苯体系为例, 采用共溶剂法考察了相容性和分子量对树脂分层速率的影响, 结果表明:树脂间相容性对分层速率起着主要作用, 相容性差的体系分层速率快, 反之分层速率慢;在相容性相近的情况下, 溶液的粘度大小(分子量)才对分层速率产生影响, 粘度小的分层快, 粘度大的分层慢;还发现多分散的高聚物中, 分子量小的首先扩散进入分层的清液中。

**关键词:**相容性; 共溶剂法; 氯化聚丙烯; 分子量; 粘度

**中图分类号:**TQ 325; TQ 013

**文献标识码:**A

## 0 引言

共溶剂法是研究两种树脂是否相容最经典最常用的方法。按照 Dobry<sup>[1]</sup> 的研究, 如果两种树脂在同一溶剂中构成的混合物分层, 一般就认为这两种树脂是不相容的。因此, 研究者的着眼点常常是分层与否, 对于达到完全分层所需要的时间并不关注, 也很少看到相关文献的讨论。

当在同一种溶剂中的两种树脂不能相容而出现分层时, 达到平衡时上下两层的体积比(分层比)与三元系统相图有关, 这是由体系的热力学因素决定的, 但是达到平衡分层比所需要的时间则是体系动力学因素决定的。在这里, 我们用自树脂溶液混合搅拌均匀后达到平衡分层比所需要的时间表示分层速率, 分层时间长表示分层速率小, 反之则表示分层速率大。在我们对醇酸树脂-氯化聚丙烯-甲苯体系的研究中发现, 不同比例的混合溶液分层速率常常相差很大, 研究分层速率的影响因素将会对其相容性和实验操作提供有价值的信息。实际上分层速率也是采用共溶剂法研究其它树脂间相容性经常遇到的问题, 只是还没有见到专门的研究报道而已。因此, 本文以氯化聚丙烯-醇酸树脂为例, 安排了专门设计的实验, 考察在甲苯溶液中分层速率的问题。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

氯化聚丙烯, 山西忻州产, 氯化量 40%, 简称 CPPSX, 另一种为广东金珠江化学有限公司生产, 氯含量 30%。改性短油醇酸树脂, 广东深圳产, 固含量 50%, 简称 G 漆。石油树脂, 河南生产。其他原料均为国产, 化学纯。

### 1.2 实验方法

**分层时间的测定:**将按一定比例配成的溶液进行充分搅拌混合均匀, 开始计时, 记下达分层比不变所需的时间, 称为分层时间。

**涂膜光泽度的测定:**将分层后的混合溶液搅拌均匀, 浇铸在玻璃板上, 膜厚 200  $\mu\text{m}$ , 室温下自然干燥后, 用光泽计测定涂膜 60°时的光泽度<sup>[2]</sup>。

**溶液粘度的测定:**在室温下用 NDJ-79 型旋转粘度计测定。

## 2 结果及讨论

### 2.1 相容性对分层速率的影响

近年来, 我们对醇酸树脂-氯化聚丙烯的相容性作了系统的研究, 发现二者的配比对相容性有重要的影响, 并用稀溶液的相关性质进行了预测<sup>[3]</sup>, 用红外光谱对分子间的相互作用进行了讨论<sup>[4]</sup>。参考前面的研究结果, 我们选出了不相容部分为主, 并且加入石油树脂作为助剂以与工业实际更为接近, 安排了 CPPSX、G 漆、甲苯、石油树脂四组分且比例不同的 13 组实验。测定分层时间, 粘度和涂膜光泽度, 结果见表 1。

收稿日期:2003-09-02; 修订日期:2003-12-01

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(0311022700)

作者简介:董雪茹(1973-), 女, 陕西省大荔县人, 郑州大学硕士研究生。

表 1 分层实验的配方和结果

Tab.1 Mixture ratio of delamination experiment and results

序号	CPP/g	石油树脂/g	G 漆/g	甲苯/g	分层时间 <i>t</i> /h	光泽度 <i>g</i> /%	粘度/(Pa·s)
1	3.60	0.00	4.8	11.6	20.0	94.8	2.34
2	2.88	0.72	4.8	11.6	16.0	94.8	1.21
3	2.40	1.20	4.8	11.6	11.0	92.1	0.50
4	2.06	1.54	4.8	11.6	6.5	90.2	0.41
5	1.80	1.80	4.8	11.6	3.5	87.7	0.33
6	1.44	2.16	4.8	11.6	0.5	79.7	0.22
7	0.00	3.60	4.8	11.6	不分层	100.0	0.049
8	3.60	0.90	10.0	10.5	12.0	91.5	0.658
9	2.40	0.60	15.0	7.0	0.4	76.3	0.39
10	2.25	2.25	10.0	10.5	1.5	84.0	0.242
11	0.75	0.75	20.0	3.5	1.0	41.7	0.101
12	0.60	2.40	15.0	7.0	3.0	61.3	0.087
13	0.30	1.20	20.0	3.5	10.0	96.5	0.079

分层是通过扩散迁移实现的,溶液的粘度是扩散的阻力,所以首先考虑的是分层时间与溶液粘度的关系.从表1 的 1~6 号容易看出,粘度越大,分层时间越长.但是到了 7 号,情况就不同了,粘度虽然更低,分层时间却为无限长(不分层).12 号和 13 号粘度相差不大,分层时间却差别较大,9 号的粘度较大,分层时间却相当短.因此,决定分层速率的因素还需要另行寻找.

我们最近的研究报道指出,氯化聚丙烯和醇酸树脂不能在全部配比下混溶,用涂膜光泽度可以量化表示这两种树脂相容的程度<sup>[4]</sup>.相容性越好,涂膜光泽度越高.用分层时间和光泽度作图,所得曲线可以用幂级数曲线拟合,拟合曲线和实验点的比较见图 1.

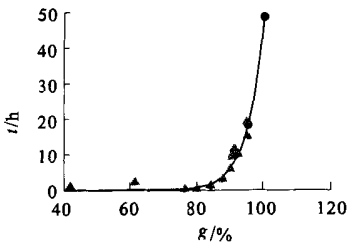


图 1 光泽度对分层时间的影响

Fig.1 Effect of glossiness value on delamination time

从图可以看出,随着光泽度*g* 的增大,分层时间*t* 延长.在光泽度*g* 达到 90%以后,分层时间急剧延长;当光泽度达到 100%,分层时间趋于无限长(就是不分层),可从曲线外推得到.这样,用光泽度作为自变量(也就是相容性)可以将全部数据统一起來.相容性越好,分层时间*t* 越长;相容性越差,分层时间越短.这就是说,树脂间的相容性好坏是分层的推动力,相容性越差,推动力越大,分层时间

越短,反之则分层时间越长.将这个看法用数学的方法量化,用*t* 表示分层时间,*x* 表示推动力,则*t* 与*x* 成反比.具体到表 1 的数据,光泽度等于 100% 时体系完全相容,1 减去某样品的光泽度*g* 的差值,就相当于推动力*x*,用*t*~1/*x* 作图,果然得到了预期的一条直线,结果见图 2.

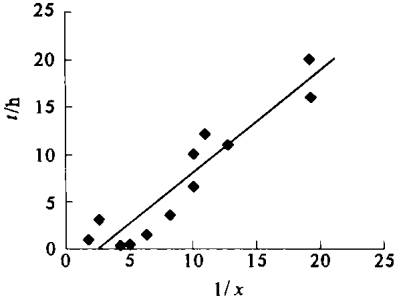


图 2 推动力对分层时间的影响

Fig.2 Effect of impetus on delamination time

可以看出,当光泽度达到 100%,即 1 时,1/*x* 为无限大,分层时间也为无限长.图 1 和图 2 本是同一组数据的不同拟合方法,但其意义有所不同,图 1 表示分层时间随相容性的不同而不同的现象,而图 2 则进一步表示相容程度是分层的推动力.在图 1 中,实验点和拟合线的偏差比图 2 要小一些,可能与实验测定的精度有关,当用图 2 的数据拟合时,实验误差被放大,看得更为清楚一些,因为肉眼观察分层时间难于做到真正精确.这条直线的相关系数为 0.94,可以完全满足统计上对线性回归的要求,说明关系是成立的.由此可以得知:对于同一个体系,当分层时间越短,表示树脂之间相容性越差;反之相容性是越好的.

树脂间相容性是热力学因素,分层时间是动力学因素,我们得到的结果就是将热力学因素和动力

学因素联系起来,分层的推动力就是表示实际体系与体系达到平衡的距离.

2.2 分子量对分层速率的影响

在通常情况下,分子量分布对相容性影响较小,如果将多分散的高聚物分级,考察不同级分对分层速率的影响,可以认为是在相同相容性的前提下单独研究分子量对分层速率的影响.为此,用甲醇-甲苯沉淀分级法将氯含量为 30%的氯化聚丙烯进行分级,选出 3 个分子量差别明显的级分,在相容性最差的配比即氯化聚丙烯:醇酸树脂=1:2,甲苯总含量为 80%的相同配方下,分别进行溶液分层时间的考察.实验方法是将一定量的醋酸树脂、氯化聚丙烯等分别溶于甲苯中,强烈搅拌后倒入量筒中,并开始计时.实验开始时,体系是混浊液,随着时间的延长,溶液逐渐分层,上下两层分别为清液,中间是未分层的混浊液;最后中间的混浊液区消失,变为两层清液.记录了下层清液的量达到相同体积的时间变化和分层完全所需要的总时间,实验结果见表 2.

表 2 下层清液达到相同体积时不同级分所需时间

Tab.2 The time of different grades of underlayer needed to reach the same volume

$V_{清}/mL$	$t_{级分1}/min$	$t_{级分2}/min$	$t_{级分3}/min$
0.6	51.5	43.1	31.9
1.0	63.3	58.7	46.6
1.5	78.8	74.5	63.4
2.0	99.7	94.0	82.2
2.5	129.3	119.8	103.2
2.7	144.6	130.7	110.8

说明:级分 1 的分子量为 209 038;级分 2 的分子量为 141 093;级分 3 的分子量为 62 205.

表 2 的结果说明,分子量小的分层快,分子量大的分层慢.在其它条件相同的情况下,分子量小

的粘度小,扩散阻力小;分子量大的粘度大,扩散阻力大.这个结果说明,在树脂间相容性很接近或相同时,粘度对分层速率将起到重要作用.从分层时间的比较看出,和相容性相比,分子量的影响是第二级的.

通常用的树脂总是多分散的,由表 2 中的数据还可以推测出分层机理:首先是高聚物中的小分子进入清液,而后高聚物中的大分子进入清液.

3 结论

对醇酸树脂和氯化聚丙烯在甲苯(含或不含石油树脂助剂)体系的研究表明:一般情况下,树脂间相容性对分层速率起着主要的作用,相容性差的树脂分层快,相容性好的分层慢.只有当相容性比较接近时,溶液的粘度大小才对分层速率起到重要作用.对于一般的多分散高聚物,分层时分子量小的先进入清液层中.

参考文献:

[ 1 ] OLABI SI O,ROBESON LM,SHEW MT.聚合物-聚合物溶混性[M]. 项尚田,沈剑涵,焦扬声,译.北京:化学工业出版社,1987.

[ 2 ] 马向东,李 瑶,孙培勤,等.氯化聚丙烯和醇酸树脂与二甲苯相容性的研究[J]. 涂料工业,2002,( 8 ): 3~5.

[ 3 ] FAN Zhong lei ,LIU Da zhuang ,WANG Jian ji .Study on the miscibility of chlorinated polypropylene with alkyd resin by dilute solution viscometry[J]. Physics and Chemistry of Liquids ,2003,41( 4 ):391~397.

[ 4 ] 范忠雷,刘大壮,赵根锁.氯化聚丙烯与醇酸树脂共混物的红外光谱测定[J]. 光谱学与光谱分析,2003,23( 3 ):611~612.

Study on Delamination Rate in Determining the Miscibility of Resins by Co solvent Method

Dong Xue -ru , FAN Zhong -lei , LIU Da -zhuang , LIU Q -zhang , CHANG Jing

(College of Chemical Engineering ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002,China)

**Abstract :** Taking the system consisting of chlorinated polypropylene alkyd resin and benzene as an example the effect of miscibility and molecular weight on delaminating rate are investigated by the co solvent method .The result shows that the miscibility of the resins plays a dominant role in determining the delamination rate the worse of the miscibility system is the faster of the delamination rate is and vice versa only in similar miscibility systems the delamination rate can be affected by the viscosity of the systems the great viscosity system is slower than the little ones .In polydispersity polymer system the first entering clear solution is the small molecular weight grade .

**Key words :** miscibility ; co solvent method ; molecular weight ; viscosity