

核—壳型有机硅—丙烯酸酯水乳涂料的合成与性能

李淑娟, 刘祥萱, 王煊军
第二炮兵工程学院, 西安 710025

摘要:研制了有机硅—丙烯酸酯水乳涂料, 讨论了分散剂和增稠剂用量对涂料稳定性、单体含量对涂层的耐化学腐蚀性和抗冲性能影响及了助剂对涂层发花、针孔等性能的影响; 并用红外光谱和透射电镜表征成膜物质的结构。

关键词:涂料; 有机硅; 丙烯酸酯; 核—壳结构

中图分类号: TQ630 文献标识码: B 文章编号: 1002-6495(2008)04-0295-03

SYNTHESIS AND PROPERTY OF CORE-SHELL
SILICONE ACRYLIC AQUEOUS EMULSION COATINGLI Shu-juan, LIU Xiang-xuan, WUANG Xuan-jun
The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025

Abstract: Silicone acrylic aqueous emulsion coating was prepared. The preparation technics of film forming materials was introduced. The effect of dosages of the dispersant and the thickener as well as the contents of monomer on the impact resistance and corrosion resistance of the coat were discussed. The effect of the assistant on the occurrence of floating and pinhole of the coat was analyzed. The structure of film forming materials was proved by infrared spectrum and transmission electron microscopy.

Keywords: coating; silicone; acrylic; core-shell structure

有机硅—丙烯酸酯涂料具有优异的耐候性、常温固化、光泽度高、施工方便, 成为最具研制前景的外墙涂料^[1]。近年来, 溶剂型有机硅—丙烯酸酯涂料已经用于建筑物的外部装饰, 取得了比较好的效果。但是随着环境法的限制, 环保的要求使建筑涂料由溶剂型向着水性方向发展, 有机硅—丙烯酸酯乳液外墙涂料成为研究的热点^[2]。但是在水性有机硅—丙烯酸酯涂料的制备过程中, 向体系中加入的颜料, 颗粒密度大, 颗粒之间存在相互作用, 发生团聚, 致使涂料的稳定性比较差, 同时该涂料存在常温干燥困难、涂层出现发花、针孔^[3]等病态。本文采用种子乳液聚合反应, 将有机硅单体通过化学键引入丙烯酸酯的主链或者侧链, 合成具有核—壳结构的有机硅—丙烯酸酯微乳液, 通过对涂料稳定性因素的分析, 合成了性能良好的有机硅—丙烯酸酯水乳涂料。该涂料具有室温成膜、良好的耐化学腐蚀性能和力学性能等。

1 实验方法

1.1 成膜物质的制备

本文采用丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸(MAA)、有机硅单体在 OP-10/聚醚渗透剂(JFC)/非离子型复合乳化剂中运用种子乳液聚合反应, 合

理控制戊醇和引发剂过硫酸钾(KPS)溶液补加的时间, 合成了丙烯酸酯预聚体, 继而进行乳液共聚合, 最后经氨水中和, 制得了具有核—壳结构的有机硅—丙烯酸酯微乳液。

1.2 水乳涂料的配制

有机膨润土的活化见参考文献[4]。

向高速搅拌的磁力搅拌器中加入去离子水、六偏磷酸钠、OP-10 和 JFC、乙二醇、戊醇使之混合均匀; 然后加入 TiO₂、ZnO、CaCO₃ 以及少量的成膜物质, 高速搅拌 0.5 h 左右使颜、填料粒径减小, 分布均匀, 并充分润湿。在低速搅拌下加入剩余的有机硅—丙烯酸酯微乳液, 然后加入预先活化好的有机膨润土, 维持高速搅拌 3 h~4 h 左右; 低速搅拌作用下, 加入几滴磷酸三丁酯后, 用氨水调节 pH 值 7~8 左右。即得到有机硅—丙烯酸酯涂料。

1.3 性能测试与结构表征

水乳涂料稳定性: 将合成的涂料倒入垂直放置的试管中, 密封后 24 h 测上层清液高度和涂料总高度。

$$\text{沉降率} = \frac{\text{上层清液高度}}{\text{涂料总高度}} \times 100\%$$

涂层的制备参照 GB1727-79; 抗冲击性能 GB1732-79; 柔韧性能 GB6742-86; 附着力 GB 1720-79; 耐盐水性 GB1763-79; 耐酸性能 GB1763-79; 耐碱性能 GB1763-79; 耐水性 GB 1722; 耐沾污性 GB 9780-88; 耐洗刷性 GB 9266。

ATR 光谱: 傅里叶红外光谱仪, 美国尼高力公司生产, 利用反射光谱对不锈钢表面有机硅—丙烯酸酯胶膜进行测定。

TEM 表征: 采用 JEM-200CX 型透射电子显微镜(日本

收稿日期: 2007-05-16 初稿; 2007-07-07 修改稿

作者简介: 李淑娟(1979-), 女, 博士研究生, 研究方向为纳米复合材料的改性和制备。

Tel: 13389256887 E-mail: shujuan1273@sohu.com

电子公司)观察乳胶粒形态。

2 结果与讨论

2.1 水乳涂料的稳定性能

水乳涂料在贮存过程中出现颜料沉淀结块是一种常见的弊病,根据 Stokes 单一球形粒子在牛顿型流体中的沉降速度公式^[5]:

$$v = \frac{2r^2(\rho_1 - \rho_2)g}{9\eta}$$

式中 v 为下降的速度, r 为粒子半径, ρ_1 为粒子密度, ρ_2 为液体密度, η 为液体粘度, g 为重力加速度。可以看出,颜料沉淀结块和颜料与成膜物质之间的密度差,颜料颗粒大小、涂料的黏度以及对颜料粒子的润湿程度等因素有关,本文针对上述因素进行研究,有效地防止了颜料的沉淀,提高了涂料的稳定性能。

2.1.1 分散剂对水乳涂料稳定性的影响 选用无机分散剂六偏磷酸钠 (NaPO_3)₆ 来研究分散剂对颜料沉降性的影响,见图 1。从图中可以看出, (NaPO_3)₆ 用量在 0.2% ~ 0.3% 之间时,沉降率最小;用量大于 0.3% 后,沉降率明显增大。主要因为一方面: (NaPO_3)₆ 可以发生离解而带电,吸附在粉体表面可以提高颗粒表面电势,使静电斥力增加^[6]; 同时在颗粒表面上形成几个埃到 1 nm ~ 2 nm 厚,起到空间位阻的作用,从而提高涂料的稳定性。

2.1.2 增稠剂对水乳涂料稳定性的影响 增稠剂能显著提高涂料的表观黏度,赋予它良好的触变性,防止颜料的沉降,提高涂料的贮存稳定性,本文选用羧甲基纤维素钠 (CMC) 和有机膨润土来研究它们对涂料稳定性的影响。

图 2 可以看出含量为 2% ~ 3% 的有机膨润土能有效的提高水乳涂料的稳定性。有机膨润土粉末为附聚的薄层堆,制备预凝胶时,在剪切力作用下,溶剂渗入薄层间的毛细管状缝隙而使粉末润湿,导致有机薄层堆的解附聚,然后仍在剪切的作用下,加入极性添加剂并继续剪切使薄层完全分离,结果形成了完全分离和充分活化的结构,具有高度的凝胶强度,在涂料放置过程中这种凝胶结构不会被破坏,使颜料悬浮其中。

2.1.3 研磨仪器对水乳涂料稳定性的影响 选用实验室中常用仪器对有机硅-丙烯酸酯水乳涂料的稳定性进行研究,结果为:极调速搅拌器的沉降率 500%,磁力搅拌器和行星式球磨机的沉降率约为 0。可见,磁力搅拌器在实验过程中施加高剪切力,减小了颜料的粒径,有效防止颜料发生沉降;行星式球磨机在防止颜料沉降过程中,由于磨球中铁和气氛氧、氮反应,使白色涂料变色,为此在实验室合成涂料时,选用磁力搅拌器最佳。

2.2 涂层的耐化学腐蚀性能和抗冲性能

聚合物乳液是乳液涂料的基料,它是主要的成膜物质,关系到涂膜的化学性能、力学性能、耐老化性能、干燥方式、条件、时间以及涂料的贮存稳定性能等。本文在合成具有核-壳结构有机硅-丙烯酸酯微乳液为成膜物质基础之上,重点研究了单体对涂层性能的影响。

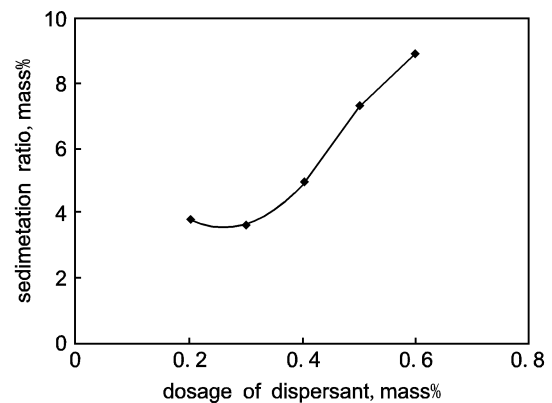


Fig. 1 Effect of dispersant agent on stability of coating

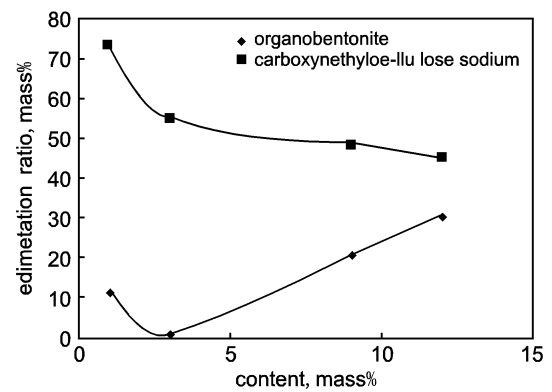


Fig. 2 Effect of thickening agent on stability of coating

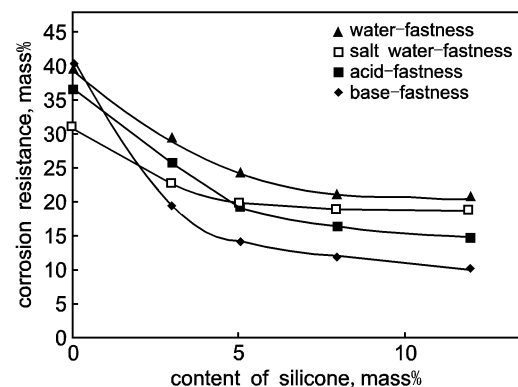


Fig. 3 Effect of silicone contents on mass gain

2.2.1 有机硅含量对涂层耐化学腐蚀性能的影响 随着有机硅含量的增加,涂层的耐水性、耐酸性、耐碱性、耐盐水性逐渐升高(图 3)。主要因为聚合物分子中的甲基排列,使其具有憎水性;并且有机硅单体中烷氧基 $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 易水解生成硅醇 $-\text{Si}(\text{OH})_3$,醇键不稳定,在酸性或者碱性条件极易发生分子间缩聚,生成线型、环状、或者有支链结构的硅氧烷聚合物;而单纯的丙烯酸酯单体仅含有 $-\text{COOR}$,在酸性或者碱性条件水解生成 $\text{C}-\text{OH}$,此结构中不可能同时含有两个或者三个羟基,因为它们极易缩聚生成酮键 ($-\text{C}=\text{O}$),不能够形成聚有机硅氧烷复杂的结构,所以耐酸、碱性能较差。

2.2.2 甲基丙烯酸甲酯对涂层抗冲击性能的影响 甲基

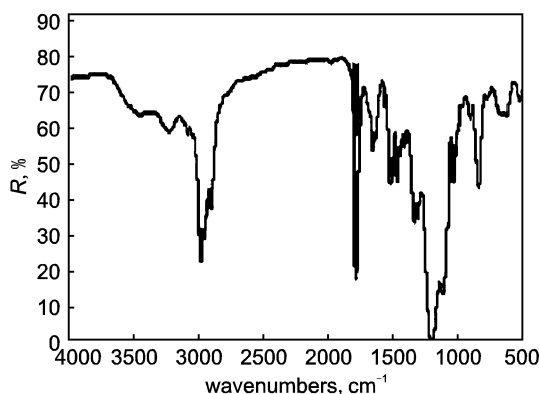


Fig. 4 ATR spectrogram of film forming substance

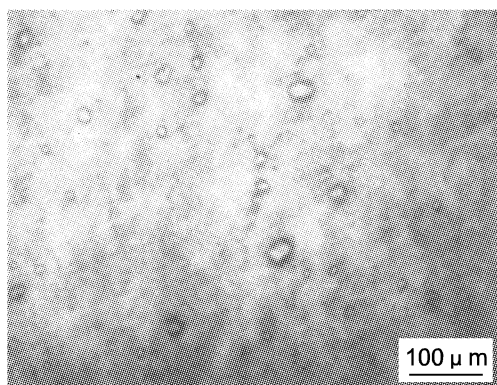


Fig. 5 TEM diagram of the forming film substance

丙烯酸甲酯为硬单体,使共聚物链节在聚合过程中均匀;丙烯酸甲酯作为软单体,甲基丙烯酸基为功能单体,因而单体相对含量对涂层的抗冲击性能有很大的影响,其结果见表 1.

涂层的力学性能同单体的结构密切联系,甲基丙烯酸甲酯中 $\alpha\text{-CH}_3$ 的存在使碳—碳链(C—C)的旋转位阻增大,所以随着其含量增加,涂层抗冲击性能下降.

2.3 成膜物质的结构表征

利用“包核反应”方法制成了具有核—壳结构的成膜物质有机硅—丙烯酸酯微乳液,结构如图 4 和图 5.

图 4 中曲线在 799.43cm^{-1} 处出现 $-\text{Si}(\text{R})_2\text{O}-$ 链节的特征吸收峰,在 1100cm^{-1} — 1070cm^{-1} 和 990cm^{-1} — 945cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-$ 的吸收峰,说明了有机硅和丙烯酸酯单体发生了接枝共聚.

由图 5 可知:有机硅—丙烯酸酯微乳液的乳胶粒直径在 10nm — 60nm ,为核—壳结构.

2.4 涂层的其它性能

2.4.1 缩孔和发花 水乳涂料在干燥成膜时,涂层表面收缩而露出底材的现象称为缩孔;涂层颜色出现泛金光、丝纹、浮色等现象,称为发花.其产生原因很复杂,本文在合成涂料过程中添加少量戊醇,有效抑制了此类现象(表 2).

在乳液涂料中,通常以水为溶剂,体系表面张力比较大,戊醇的加入,颗粒碰撞几率增大,界面易相互交叉渗入,降低了体系的表面张力及成膜物质对颜料和填料的润湿,有利于涂层的表面张力及成膜物质对颜料和填料的润湿,表现为涂层的缩孔逐渐减少;超过 0.2%

Table 1 Effect of monomer contents on mechanics property of coat

| | | | |
|----------------|-----|------|------|
| 甲基丙烯酸甲酯含量(a),% | 5 | 12.6 | 48.8 |
| 抗冲击强度,kg·cm | >50 | >50 | 45 |

注(a):甲基丙烯酸甲酯占丙烯酸酯单体总量的百分数

Table 2 Effect of amy1 alcohol on property of coat

| | | | | |
|--------|----|----------|----------|-------|
| 戊醇质量,% | 0 | 0.1~0.15 | 0.2~0.25 | >0.25 |
| 涂层外观 | 缩孔 | 缩孔减少 | 良好 | 发花 |

Table 3 Effect of foam-killing agent on property of coat

| | | |
|-------|-----|-------|
| 消泡剂类型 | 正辛醇 | 磷酸三丁酯 |
| 涂层外观 | 发花 | 无针孔 |

~0.25% 后,戊醇则进入连续相,致使涂层出现发花.

2.4.2 针孔 涂层上出现圆形小圈,中心有固体粒子,周围为凹入圆圈的现象称为针孔,产生这种现象主要是涂料研磨过程中由于高速搅拌易产生大量气泡.实验表明磷酸三丁酯是一种很好的消泡剂,能有效抑制针孔现象(表 3).

2.5 有机硅—丙烯酸酯水乳涂料与涂层的性能

本文研制的涂料性能达到了 GB9755-88《溶剂型有机硅—丙烯酸酯涂料》优等品标准.其状态为白色、搅拌无硬块,涂刷两道无障碍,无结皮,表干时间 0.5 h~1 h,最低成膜温度 $>5^\circ\text{C}$,固含量 40%~45%,pH 值稳定在 7~8,贮存半年内均匀.稳定,耐电解稳定性良好,耐刷洗次数 >5000 ,附着力为级,硬度 4H,弯曲度 $<2\text{mm}$,冲击强度 $>45/\text{g}\cdot\text{cm}$,耐盐水性耐水性、耐酸性和耐碱性均为无剥皮、无变色,耐溶剂型为有气、城镇剥皮.无变色,耐沾污性为 5 次反射系数下降率 $\leq 100\%$.

3 结论

1. 合成了具有核—壳结构的有机硅—丙烯酸酯微乳液成膜物质.有机硅—丙烯酸酯水乳涂料性能达到了 GB9755-88《溶剂型有机硅—丙烯酸酯涂料》的标准.

2. 六偏磷酸钠为分散颜料,有机膨润土增加体系黏度,有效提高水乳涂料的稳定性;有机硅、丙烯酸酯单体以及助剂对涂层的耐化学腐蚀性能、抗冲击强度、发花、缩孔和针孔等现象产生重要影响.

参考文献:

[1] 侯有军,任力.有机硅氧烷—丙烯酸酯乳液聚合研究进展[J].合成橡胶工业,2001,24(4):193.
 [2] 陈振耀.有机硅改性丙烯酸酯树脂涂料的性能研究[J].建筑材料学报,2001,5(3):293.
 [3] 妮玉德.涂料制造技术[M].北京:化学工业出版社,2003.89.
 [4] 李正莉,刘祥莹.防沉剂对铜系导电涂料性能的影响.现代涂料与涂装,2004,(1):40.
 [5] 沈钟,王国庭.胶体与表面化学[M].北京:化学工业出版社,2003.35.
 [6] 高濂,孙静,刘阳桥.纳米粉体的分散及表面改性[M].北京:化学工业出版社,2004.150.