

功能单体对弹性外墙乳胶漆耐洗刷性影响研究

仇鹏

(中海炼化惠州炼化分公司, 广东 惠州 516086)

摘要:目的 高弹性外墙乳胶漆的耐洗刷性能。方法 分别使用有机硅 A-171、AAEM (乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯)、GMA (甲基丙烯酸缩水甘油酯)、TMPTMA (三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯) 等功能单体并选择加入方式对丙烯酸乳液进行改性, 对所得的一系列乳液样品配制乳胶漆, 进行涂层耐洗刷性等应用性能的测试。结果 随着有机硅 A-171 单体用量的提高, 乳液成膜性能变差, 且涂层耐洗刷性保持在 820~830 次。当 AAEM 质量分数大于 0.5% 时, 涂层耐洗刷性大于 1000 次; 当 AAEM 质量分数超过 1.5% 且 2.5 h 后加入时, 乳液放置后黏度会增大 1000 mPa·s 以上; AAEM 的用量为 1.0% 且 2.5 h 后加入时, 乳液黏度为 1600 mPa·s, 涂层耐洗刷性为 1700 次。当 GMA 用量大于 1.0% 时, 涂层耐洗刷性大于 900 次; 当 GMA 用量超过 1.5% 且 2.5 h 后加入时, 乳液平均凝胶率超过 0.10%; 当 GMA 单体用量为 1.0% 且 2.5 h 后加入时, 平均凝胶率为 0.06%, 涂层耐洗刷性为 920 次。当 TMPTMA 单体用量为 1.5% 以上时, 其耐洗刷性保持在 1000 次以上。结论 加入有机硅 A-171 单体, 涂层的耐洗刷性没有得到提高; 分别引入 AAEM、GMA 功能单体, 涂层耐洗刷性均得到增强, 且后加入方式比初始加入方式有利; 引入 TMPTMA 单体, 涂层耐洗刷性得到提高。使用 AAEM 功能单体后的乳液样品, 其涂层耐洗刷性、乳液黏度及储存放置后黏度等综合性能最好。

关键词:弹性; 外墙; 乳胶漆; 耐洗刷性; 功能单体; 加入方式

中图分类号: TQ633 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)05-0123-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.019

Effect of Functional Monomer on Scrubbing Resistance of Elastic Exterior Wall Latex Paint

QIU Peng

(CNOOC Huizhou Refining & Petrochemicals Company, Huizhou 516086, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the scrubbing resistance of elastic exterior wall latex paint. **Methods** In this paper, acrylic emulsion was modified with organic silicon monomer A-171, AAEM (Acetoacetoxymethyl methacrylate), GMA (Glycidyl methacrylate) and TMPTMA (Trimethylol propane trimethacrylate) using different adding methods respectively, and a series of samples were formulated as exterior wall latex paint. Scrubbing resistance and other properties were tested to evaluate the emulsion and latex paint. **Results** The film forming properties were reduced and the scrubbing resistance cycle number was kept in range of 820~830 with increasing amount of A-171 monomer. When AAEM addition was greater than 0.5%, the scrubbing resistance cycle number was higher than 1000; when AAEM addition was greater than 1.5% and added after 2.5 h, the increment of apparent viscosity of acrylic emulsion during standing process was greater than 1000 mPa·s; the apparent

收稿日期: 2016-01-09; 修订日期: 2016-01-24

Received: 2016-01-09; Revised: 2016-01-24

作者简介: 仇鹏 (1986—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事化工类产品开发。

Biography: QIU Peng (1986—), Male, Master, Engineer, Research focus: development of chemical products.

viscosity of acrylic emulsion was 1600 mPa·s and the scrubbing resistance times was 1700 when AAEM addition was 1.0% and added after 2.5 h. When GMA addition was greater than 1.0%, the scrubbing resistance cycle number was higher than 900; when GMA addition was greater than 1.5% and added after 2.5 h, the average gel content of acrylic emulsion was greater than 0.10%; when GMA addition was 1.0% and added after 2.5 h, the average gel content of acrylic emulsion was 0.06% and the scrubbing resistance cycle number of the coating was 920. The scrubbing resistance cycle number of the coating was higher than 1000 when TMPTMA addition was greater than 1.5%. **Conclusion** The addition of A-171 was not helpful for scrubbing resistance. The cycle number of scrubbing resistance became higher with addition of AAEM and GMA respectively and addition at later stage was better than addition at the beginning. The addition of TMPTMA could improve the scrubbing resistance. The acrylic emulsion with AAEM exhibited the best comprehensive properties in coating scrubbing resistance, apparent viscosity of acrylic emulsion and the increment of apparent viscosity during standing process.

KEY WORDS: elastic; exterior wall; latex paint; scrubbing resistance; functional monomer; adding method

目前,弹性外墙乳胶漆的市场发展呈现上升的趋势。弹性外墙乳胶漆的使用温度一般高于其玻璃化温度,其最大特点是能够遮盖墙体的毛细管裂缝和防止混凝土的碳化。弹性外墙涂料属于外墙涂料,所以附着力、耐沾污性、耐洗刷性也是重要的应用性能^[1-2]。其中,耐洗刷性直接关系到涂层的耐磨性和耐久性。丙烯酸乳液是弹性外墙乳胶漆中的重要成膜物质,因其性能好、成本低而被广泛使用。性能优异的丙烯酸乳液需要具有对涂料、颜填料的结合和包裹能力,同时配制的高 PVC 外墙乳胶漆涂层的耐洗刷性能要好。但一般弹性乳胶漆用丙烯酸乳液的玻璃化温度较低,漆膜“软而黏”,耐洗刷性能相对较差,因此提高耐洗刷性具有重要意义。从丙烯酸乳液角度提高耐洗刷性能的方法有苯乙烯改性、乳胶粒子核壳结构设计、引入功能单体等方法。由于苯乙烯在太阳光照射下容易引起黄变,限制了其在外墙漆中的应用。核壳结构设计相对工艺较复杂,配方开发过程时间较长。引入功能单体的方法具有种类多、相对简单、配方开发周期短的特点。本文主要从功能单体对丙烯酸乳液改性角度出发,重点考察不同类型功能单体的用量、加入方式对乳液及弹性外墙乳胶漆涂层耐洗刷等性能的影响。

1 实验

1.1 原料与设备

原料:甲基丙烯酸甲酯(MMA),工业级,惠菱化成;丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)、丙烯酸(AA),工业级,惠州石化五厂;过硫酸钾,工业级,三明市展化化工;十二烷基苯磺酸钠,工业级,信和;25%氨水,工业级,江门化肥总厂;

去离子水,自制;有机硅单体 A-171,工业级,道康宁;AAEM(乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯)单体,工业级,伊士曼;GMA(甲基丙烯酸缩水甘油酯)单体,工业级,日本三菱化学;TMPTMA(三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯)单体,工业级,三旺化工;涂料助剂、颜填料,外购。

设备:DF-101S 型集热式恒温磁力搅拌机;HH-1 型数显恒温水浴锅;MS3000 型激光粒度分布仪;NDJ-1 型旋转黏度仪;PB-10 型酸度计;BGD750 型分散、搅拌多用机;QTG 型涂布器;JTX-II 型建筑涂料耐洗刷仪。

1.2 丙烯酸乳液的制备

在装有搅拌装置的四口烧瓶中,加入一定量的乳化剂和去离子水,在 30~40 ℃ 搅拌溶解至澄清透明。将单体分为两部分,一部分单体在快速搅拌下依次加入上述乳化剂溶液中进行乳化,搅拌 20 min 后即得预乳化单体液;另一部分单体不进行预乳化,用于后滴加。

向四口烧瓶中加入聚合反应打底层。升温至 64~66 ℃ 后,加入质量分数为 5% 的预乳化单体液,以及部分引发剂、乳化剂和去离子水,于 69~71 ℃ 进行种子乳液反应,种子乳液反应结束后,分别在 3 h 内滴加引发剂溶液和剩余的预乳化单体液,反应在 70~72 ℃ 下进行。滴加一定时间后,向剩余的预乳化液中加入未预乳化的另一部分单体(后加入的功能单体),在 30 min 内滴加完毕。保温 1 h,降温,调整,过滤出料。

1.3 弹性外墙乳胶漆的制备

1) 打浆分散。在搅拌条件下,将助剂、水、

钛白粉、800 目重钙等颜填料加入体系中，于 2000 r/min 进行高速分散 80 min。降温后加入水、增稠剂、防冻剂、杀菌剂等，分散均匀，得到浆料。

2) 配漆。将浆料和乳液混合，加入增稠剂、消泡剂，并补加一定量水，调整 KU 黏度为 93~95 KU，出料。

1.4 乳液及涂料性能表征

1.4.1 乳液成膜性能及耐水白性能

将制好的乳液刮玻璃板，然后在(50±2) ℃下烘干 1 h，制得乳胶膜，观察成膜情况。再浸水 20 小时后，观察玻璃板上乳液膜的发白程度。

1.4.2 乳液聚合过程稳定性

乳液的聚合过程稳定性用平均凝胶率来表示。在乳液聚合反应结束后，收集反应体系的凝胶物，并干燥称量，按照式(1)计算凝胶率：

$$W=m_1/m_0\times100\% \tag{1}$$

式中:W 为乳液凝胶率(%); m_1 为反应后产生的凝胶物生成量(g); m_0 为反应体系总质量(g)。平均凝胶率为三次实验凝胶率的平均值。

1.4.3 乳液表观黏度

在 25 ℃下，用旋转黏度计 4#转子测试乳液表观黏度。

1.4.4 涂层耐洗刷性

在 JG-T 172—2005 标准规定方法的基础上，将耐洗刷性测试介质改为 LENETA 公司介质产品，测试并记录试板的平均耐洗刷性次数。

2 结果与讨论

2.1 有机硅 A-171 单体用量的影响

本实验在预乳化单体滴加 2.5 h 时，将有机硅 A-171 单体加入到剩余的预乳化单体中，并考察用量的影响，结果如表 1 所示。

表 1 不同 A-171 用量对样品的影响

Tab.1 Effect of different A-171 amounts on the samples

样品	质量分数 /%	乳液成膜	涂层耐洗 刷次数
Sample 1	0.5	良好	820
Sample 2	1.0	良好	830
Sample 3	1.5	良好	830
Sample 4	2.0	有细小裂纹	820
Sample 5	2.5	有细小裂纹	820

从表 1 可以看出，随着有机硅 A-171 用量的提高，乳液样品本身成膜有变差的趋势，而耐洗刷性没有明显区别。对于乳液成膜来说，随着外侧有机硅单体密度越来越大，在成膜过程中 Si—O 键发生脱水缩合的交联点密度越来越大，由于表面和内部交联不同，造成干燥收缩力不同，在表面会引起开裂^[3—10]。同时，因为有机硅含量越高成膜越差，虽然提高了表面涂膜强度，但是乳胶粒对颜填料的结合能力和涂层耐洗刷性并没有得到提高。

2.2 AAEM 单体用量及加入方式的影响

本实验考察 AAEM 单体用量及 2.5 h 后加入和初始加入预乳化单体液中的影响，结果如表 2 所示。

表 2 不同 AAEM 用量及加入方式对样品的影响

Tab.2 Effects of different AAEM amounts and adding methods on the samples

样品	质量 分数 /%	加入 方式	乳液合成 后黏度 /(mPa·s)	乳液放置 3 个月后黏度 /(mPa·s)	涂层 耐洗 刷次数
Sample 1	0.1	2.5 h 后 加入	800	800	900
Sample 2	0.5	2.5 h 后 加入	1100	1200	1200
Sample 3	1.0	2.5 h 后 加入	1500	1600	1700
Sample 4	1.5	2.5 h 后 加入	2300	3600	2000
Sample 5	2.0	2.5 h 后 加入	3000	4300	2100
Sample 6	2.0	初始加 入	1700	2000	1800

由表 2 可知，随着 AAEM 单体用量的增大，涂层耐洗刷性变得越来越好。这是因为，AAEM 单体本身含有一个端基双键和一个端基乙酰基团，AAEM 极容易发生自由基聚合反应，同时乳胶粒带有端基乙酰基团，该基团可以在涂料常温成膜过程中自身聚合，完成交联。随其用量越来越大，外侧交联强度越来越高，而且交联后的乳胶粒外侧含有“含氧基团”，该极性基团为电负性，可以有效吸附并结合无机颜填料，使涂层表面的微观粒子的固定更加牢固，在涂层洗刷的作用下不易发生移动和脱离^[11—12]。从加入方式来看，后加入方式的耐洗刷性更好。这是因为初始加入方式使 AAEM 在外侧分布比例变低，相当于稀释了 AAEM 对耐洗

刷性的作用。当 AAEM 用量为 1.5%以上且用后加入方式时,放置 3 个月后乳液增稠现象严重,这是因为 AAEM 用量过大,放置过程中随氨水的缓慢挥发,乳液本身发生缓慢交联变黏稠,乳液储存稳定性变差。当 AAEM 的用量为 1%且 2.5 h 后加入时,乳液及涂料综合性能较好。

2.3 GMA 单体用量及加入方式的影响

本实验考察 GMA 单体用量及加入方式对预乳化单体液中的影响,结果如表 3 所示。

表 3 不同 GMA 用量及加入方式对样品的影响
Tab.3 Effects of different GMA amounts and adding methods on the samples

样品	质量 分数/%	加入 方式	乳液平均 凝胶率/%	涂层耐 洗刷次数
Sample 1	1.0	初始加入	0.08	880
Sample 2	1.0	1 h 后加入	0.06	890
Sample 3	1.0	2h 后加入	0.05	900
Sample 4	1.0	2.5 h 后加入	0.06	920
Sample 5	1.5	2.5 h 后加入	0.10	930
Sample 6	2.0	2.5 h 后加入	0.13	940

由表 3 可知,当 GMA 单体用量提高时,涂层耐洗刷性会增强。分析可知,GMA 单体中含有“环氧基”结构,成膜过程中可与体系中的一COOH 羧基结构(丙烯酸单体)发生交联反应,生成—OH 结构,提高了漆膜的致密性,且乳胶粒和颜填料结合能力变强,耐洗刷性变强^[13-14]。和 AAEM 单体相比,GMA 的引入对耐洗刷性的提高率相对较低,这是因为 GMA 的常温交联速度相对较慢,涂层性能建立时间较长的缘故。乳胶粒外层交联密度的提高会提高耐洗刷性,因此 GMA 越靠后加入,耐洗刷性能越强;但同时乳液平均凝胶率会变大,这是因为 GMA 用量过大时,聚合反应会变得剧烈,乳胶粒的聚结作用变大,体系中的乳化剂不足以包覆保护乳胶粒,使得凝胶化严重^[15-17],造成乳液聚合稳定性变差。综合来看,当 GMA 单体用量为 1.0%且 2.5 h 后加入时,产品性能较好。

2.4 TMPTMA 单体用量及加入方式的影响

本实验考察 TMPTMA 单体用量及加入方式对预乳化单体液中的影响,结果如表 4 所示。

由表 4 可知,随着 TMPTMA 单体用量的提高,涂层耐洗刷性能先变好后稳定。TMPTMA 单体含

表 4 不同 TMPTMA 用量及加入方式对样品的影响
Tab.4 Effects of different TMPTMA amounts and adding methods on the samples

样品	质量 分数 /%	加入 方式	乳液合 成黏度 /(mPa·s)	乳液 耐水白	涂层耐 洗刷 次数
Sample 1	0.5	2 h 后加入	1700	无变化	900
Sample 2	1.0	2 h 后加入	2300	无变化	950
Sample 3	1.5	2 h 后加入	2800	无变化	1000
Sample 4	2.0	2.5 h 后加入	4500	轻微发白	1100
Sample 5	2.0	2 h 后加入	4200	轻微发白	1100
Sample 6	2.5	2 h 后加入	5100	严重发白	1000

有羟甲基结构,当乳胶漆成膜时,该单体结构可发生分子内和分子间交联反应,提高了涂层的耐洗刷性。但用量的提高会使乳液中的羟甲基含量过高,从而导致乳液耐水白变差,因此耐洗刷性并没有得到提高^[18]。当 TMPTMA 单体在 2.5 h 后加入时,乳液合成黏度很大,而 2 h 后加入的黏度正常,这是因为该单体越靠后加入,合成过程中交联增稠作用越强,乳液合成黏度较大。综上所述,TMPTMA 单体用量 1.5%且在 2 h 后加入时,产品的综合性能较好。

3 结论

1) 在有机硅 A-171、AAEM、GMA、TMPTMA 等功能单体中,使用 AAEM 后的乳液样品,其涂层耐洗刷性、黏度及储存放置后黏度等综合性能较好。因此,配方最终采用 AAEM 功能单体,且用量为 1%,在 2.5 h 时加入,结果是涂层耐洗刷性达到 1700 次,乳液合成后的黏度为 1500 mPa·s 且储存放置后黏度基本保持稳定。

2) 随着有机硅 A-171 单体用量的提高,乳液成膜性能变差,且涂层耐洗刷性没有得到提高。

3) 随着 AAEM、GMA 单体用量的提高,涂层耐洗刷性能增强,且后滴加方式比初始加入方式有利。当 AAEM 用量过高时,乳液合成黏度和放置 3 个月后的黏度都会较高;当 GMA 用量过高时,乳液平均凝胶率变大。

4) 随着 TMPTMA 单体用量的提高,涂层耐洗刷性能先变好后稳定不变。

5) 几种功能单体中,使用 AAEM 后的乳液样品,其涂层耐洗刷性、黏度及储存放置后黏度等综合性能最好。

参考文献

- [1] 易昌凤. 外墙涂料及其所用乳液的开发研究现状[J]. 胶体与聚合物, 2001, 19(3): 27—30.
YI Chang-feng. Current Situation and Development of the Emulsion Used in External Coating[J]. Colloid and Polymer, 2001, 19(3): 27—30.
- [2] 张浩, 刘秀玉. 纳米技术在建筑涂料中的应用及发展前景[J]. 涂料工业, 2012, 42(5): 72—74.
ZHANG Hao, LIU Xiu-yu. Application and Prospect of Nano Technology in Architectural Coating[J]. Paint & Coatings Industry, 2012, 42(5): 72—74.
- [3] 穆元春, 李晓晨, 邱藤, 等. 硅丙型核壳结构乳胶粒子的制备及成膜过程[J]. 高等学校化学学报, 2011(12): 2923—2927.
MU Yuan-chun, LI Xiao-chen, QIU Teng, et al. Preparation and Forming Process of Core-shell Structure Silicone-acrylic Latex Particles[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011(12): 2923—2927.
- [4] 王智英, 胡瑛, 邓锐, 等. 硅丙乳液制备方法及稳定性研究进展[J]. 有机硅材料, 2011, 25(1): 44—49.
WANG Zhi-ying, HU Ying, DENG Yue, et al. Preparation and Stability of Acrylic Emulsion[J]. Silicone Material, 2011, 25(1): 44—49.
- [5] 雷生山, 袁伯才. 高耐擦洗内墙涂料用苯丙乳液的研制[J]. 化学建材, 2009, 25(5): 10—12.
LEI Sheng-shan, YUAN Bo-cai. Preparation of High Scrub Interior Paint with Styrene-acrylic Emulsion[J]. Chemical Building Materials, 2009, 25(5): 10—12.
LEE J W, HONG C K, CHOE S. Synthesis of Polystyrene/Silica Composite Particles by Soap-free Emulsion Polymerization Using Positively Charged Colloidal Silica[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 310: 112—120.
- [6] 李国梁, 叶仙华, 乔永洛. 高耐水白性水包水多彩涂料连续相用硅丙乳液的制备[J]. 涂料工业, 2015, 45(4): 22—28.
LI Guo-liang, YE Xian-hua, QIAO Yong-luo. Preparation of Silicone-acrylate Emulsion with Excellent Water-whitening Resistance for Continuous Phase of w/w Multicolor Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2015, 45(4): 22—28.
- [7] 张伟. 高性能有机硅改性丙烯酸乳液的应用基础研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
ZHANG Wei. The Basic Study of Silicone-acrylic Latex with High Performance[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004.
- [8] 廖水蛟, 艾照全, 李建宗. 高固含量共聚物乳液聚合过程研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(4): 51—53.
LIAO Shui-jiao, AI Zhao-quan, LI Jian-zong. Study of Polymerization Process of High Solids Content Copolymer Emulsion[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2000, 16(4): 51—53.
- [9] 李秀艳, 王平. 乳液的最低成膜温度及其影响因素[J]. 涂料工业, 2001(3): 1—3.
LI Xiu-yan, WANG Ping. Study of Emulsion Minimum Film Forming Temperature and Its Influencing Factors[J]. Paint & Coatings Industry, 2001(3): 1—3.
- [10] 袁才登, 许涌深, 王艳君, 等. 交联聚合物微粒改性乳液聚合物工艺研究[J]. 热固性树脂, 2001, 16(4): 3—5.
YUAN Cai-deng, XU Yong-shen, WANG Yan-jun, et al. Research of Technology of Crosslinked Polymer Particulate Modified Emulsion Polymer[J]. Thermosetting Resin, 2001, 16(4): 3—5.
- [11] 王涛, 孙家宽, 柳丹. 超高耐擦洗内外墙苯丙乳液的应用研究[J]. 中国涂料, 2008, 23(11): 54—57.
WANG Tao, SUN Jia-kuan, LIU Dan. Application of External Walls Styrene-acrylic Emulsion of the Ultra-high Scrub[J]. China Coatings, 2008, 23(11): 54—57.
- [12] 王飞宇, 高保娇. 甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸甲酯的共聚合及竞聚率测定[J]. 功能高分子学报, 2008, 21(3): 291—296.
WANG Fei-yu, GAO Bao-jiao. Copolymerization of GMA and MMA and Determination of Monomer Reactivity Ratio[J]. Journal of Functional Polymers, 2008, 21(3): 291—296.
- [13] 许临, 李效玉, 夏宇正, 等. 丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯乳液共聚过程中凝胶的形成及控制[J]. 高分子学报, 1998(5): 580—584.
XU Lin, LI Xiao-yu, XIA Yu-zheng, et al. Gel Formation Process and Control in Ethyl Acrylate/Glycidyl Methacrylate Copolymerization[J]. Acta Polymerica Sinica, 1998(5): 580—584.
- [14] 张东阳, 朱东, 王木立, 等. 水性涂料用丙烯酸酯乳液的研究进展[J]. 中国涂料, 2011, 26(9): 19—22.
ZHANG Dong-yang, ZHU Dong, WANG Mu-li, et al. Progress of Acrylate Emulsion for Water-borne Coatings[J]. China Coatings, 2011, 26(9): 19—22.
- [15] 史沈明. 丙烯酸树脂乳液聚合稳定性的探讨[J]. 皮革化工, 1994(1): 22—26.
SHI Shen-ming. Discussion of Acrylic Resin Emulsion Copolymerization Stability[J]. Leather and Chemicals, 1994(1): 22—26.
- [16] 张心亚, 涂伟萍, 杨卓如, 等. 乳液聚合中乳化剂对聚合物乳液稳定性的影响[J]. 粘接, 2002, 23(3): 16—23.
ZHANG Xin-ya, TU Wei-ping, YANG Zhuo-ru, et al. Effect of Emulsifier on Polymer Stability of Emulsion[J]. Adhesion, 2002, 23(3): 16—23.
- [17] 李忠军, 瞿金清, 钟焕荣. TMPTMA 交联改性聚丙烯酸酯乳液的合成与性能[J]. 合成材料老化与应用, 2014, 43(6): 11—19.
LI Zong-jun, QU Jin-qing, ZHONG Huan-rong. Synthesis and Properties of Crosslinked Polyacrylate Emulsions Modified with TMPTMA[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2014, 43(6): 11—19.