

基于水性丙烯酸乳液的环保水性阻尼涂料 研发与应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.05.008

郭俊

株洲飞鹿高新材料技术
股份有限公司
技术中心
湖南 株洲 412003

摘要: 根据自由基聚合机理合成了一种具有高阻尼损耗因子的水性丙烯酸乳液, 与聚乙烯醇(PVA)物理共混后得到具有互穿网络结构的水性丙烯酸乳液, 将其应用于环保水性阻尼涂料的制备中, 最终得到一种防火阻燃性好、附着力强、柔韧性高、耐高寒性好且具有宽温域隔音减震效果的环保型水性阻尼涂料, 并已成功应用在国内铁路客车上。

关键词: 水性丙烯酸乳液; 阻尼涂料; 铁路客车; 自由基聚合

中图分类号: TQ637.81

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2017)05-0050-06

0 引言

近十年, 随着我国火车提速及铁路营业里程的增加, 高速铁路的发展改变了人们的出行方式和出行观念。铁路出行给人们带来了快捷和方便的同时, 人们对乘坐火车的舒适性也提出了更高的要求。如何有效地降低车辆行驶时的噪声以及减小振动, 是车辆制造厂商在车辆设计和生产中所面临的关键问题之一^[1]。

水性阻尼涂料由水性丙烯酸乳液、阻尼填料、阻燃剂、助剂等组成。水性阻尼涂料直接喷涂于结构表面具有如下优点: 1) 对于结构复杂的表面, 该方式能很好地解决使用橡胶阻尼材料造成施工困难的问题; 2) 它具有良好的防腐性能、安全环保; 3) 该方式能起到减振和降噪的效果^[2]。因此, 水性阻尼涂料被广泛应用于车辆、船舶、航空、体育器材等领域。

在水性阻尼涂料配方中, 水性丙烯酸乳液的质量分数为40%~50%^[3], 可见水性丙烯酸乳液的性能直接关系到涂料的阻尼性能^[4]。国内外学者对水性阻尼涂料的制备与性能进行了大量研究。Ohira Yasuynki^[5]以丙烯酸乳液和苯丙乳液为基料制备出一种使用温

域为-20~80℃的震动阻尼涂料。黄琛^[6]以S-01和B-01为主单体, 通过乳液聚合法制备了满足水性阻尼涂料配制要求的具有高固含和高稳定性的聚合物乳液。

本文提出了基于水性丙烯酸乳液的环保水性阻尼涂料的制备方法。先通过自由基聚合机理制备水性丙烯酸乳液, 然后将所制备的水性丙烯酸乳液应用到水性阻尼涂料的制备中。该水性阻尼涂料具有防火阻燃性好、附着力强、柔韧性高、耐高寒、宽温域、隔音、减振等优点, 且已成功应用于国内铁路客车中。

1 水性丙烯酸乳液的制备

1.1 原料与设备

聚乙烯醇1799 (polyvinyl alcohol 1799, PVA1799): 分析纯, 上海美梦佳化工科技有限公司; 十二烷基硫酸钠 (sodium dodecyl sulfate, SDS): 分析纯, 广州市立南化工有限公司; 烷基酚聚氧乙烯醚 (alkylphenol ethoxylates, APEO): 分析纯, 广州熙烨化工科技有限公司; 碳酸氢钠 (NaHCO₃): 分析纯, 桐柏丰元商贸有限公司; 过硫酸铵 (ammonium persulfate,

收稿日期: 2017-05-15

作者简介: 郭俊 (1989-), 男, 湖南株洲人, 株洲飞鹿高新材料技术股份有限公司工程师, 主要研究方向为水性涂料的开发与应用, E-mail: 121634405@qq.com

APS): 分析纯, 荣盛化工有限公司; 氮氮二甲基乙醇胺(N, N-dimethyl ethanol amine, DMEA): 分析纯, 紫翔化工; 单体一~单体六(因涉密, 未列名称): 分析纯。

恒温水浴锅: 北京科学仪器; JJ-2 增力电动搅拌机: 江苏金坛医疗仪器厂; 电热干燥箱: 上海博讯实业有限公司医疗设备厂; KYKY-2800B 扫描电镜(scanning electron microscope, SEM): 北京天耀科技有限公司; 红外光谱仪(fourier transform infrared spectrometer, FT-IR): 北京沃特瑞尔科技有限公司; 四口烧瓶: 上海精宏实验设备有限公司。

1.2 制备原理

自由基聚合反应, 又称游离基聚合反应, 指以自由基引发, 使链增长自由基不断增长的反应。自由基聚合反应, 多以含不饱和双键的烯类物质作为单体原料, 通过分子间重复多次的加成反应把单体连接起来, 从而形成大分子聚合物。本实验以单体一~单体六作为原料, 通过自由基聚合反应制备一种具有高阻尼损耗因子的水性丙烯酸乳液, 制备流程如图 1 所示。

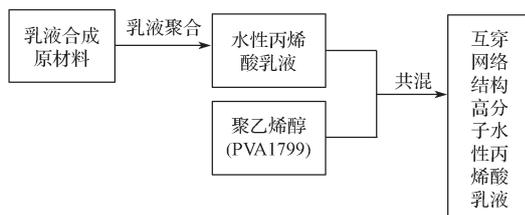


图 1 水性丙烯酸乳液制备流程图

Fig. 1 The Flow chart of preparation and characterization of waterborne acrylic emulsion

在带有回流冷凝管、恒压滴液漏斗、电动搅拌器和温度计的四口烧瓶中, 加入一定量的去离子水、乳化剂(APEO), 通入 N_2 , 在 $300\sim 500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下磁力搅拌 5 min 后, 滴加一定量的单体一~单体六混合物, 待混合溶液呈现乳白色时提高转速($800\sim 1\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 继续搅拌 0.5 h 后升温至 $86\text{ }^\circ\text{C}$, 待回流稳定, 通过恒压滴液漏斗在 2 h 内滴加一定量的引发剂 APS 和 NaHCO_3 , 待出现蓝光后继续保温 0.5 h, 再加入引发剂进行后消除, 最后加入 DMEA 调节乳液的 pH 值至 $8.0\sim 8.5$, 100 目纱布过滤, 得到水性丙烯酸乳液。将制得的水性丙烯酸乳液加入去离子/聚乙烯醇水分散体, 搅拌即得具有互穿网络结构的水性丙烯酸乳液。

1.3 性能测试

1) 红外光谱表征。将乳液经去离子水稀释后滴

至 KBr 透明薄片上, 置于烘箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 除去水分后, 进行红外光谱测试。

2) 扫描电镜表征。将乳液加入适量的消泡剂、基材润湿剂、分散剂、闪蚀剂, 在 $23\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下用水和增稠剂调节黏度至 T4 杯 $50\sim 70\text{ s}$, 利用空气喷涂将清漆喷涂到马口铁板上, 在烘箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干成膜, 利用扫描电镜观察膜的形貌。

3) 机械稳定性测试。将乳液放入不锈钢杯中, 在 $6\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下高速搅拌分散 30 min, 观察其是否有破乳现象。若未产生破乳现象, 则说明乳液机械稳定性良好。

4) 钙离子稳定性测试。取一支 50 mL 的试管, 加入 20 mL 的乳液, 再加入 5 mL 质量分数为 5% 的 CaCl_2 溶液, 上下摇晃均匀, 密闭封口静置于试管架 24 h 后, 观察其是否有分层、沉淀或絮凝现象。如果上述现象未出现, 则说明钙离子稳定性良好。

5) 不挥发物含量测定。参照国家标准: GB/T 1725—1979《涂料固体含量测定法》^[7], 取 2 g 乳液放入玻璃器皿, 置于烘箱中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h, 测试不挥发物含量。

6) 冻融稳定性测试。参照国家标准 GB/T 11175—2002《合成树脂乳液试验方法》^[8], 取 500 g 乳液放入塑料瓶并密封, 置于 $(-40\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 的高低湿热箱内 8 h, 取出后放入 $23\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温恒湿箱中解冻, 16 h 为 1 个周期, 重复 5 个周期, 观察乳液的冻融稳定性。

7) 残存单体含量测定。采用毛细管气象色谱法进行测定, 分别对乳液中的各单体存留量进行测定, 最后确定单体存在的总量。

8) 贮存稳定性测试。取一个 100 mL 的小塑料瓶装入三分之二的样品, 密封好置于烘箱中 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 放置 15 d, 取出观察是否有沉底、变硬等现象。

2 水性丙烯酸乳液的性能分析

2.1 红外光谱表征

图 2 是水性丙烯酸乳液的红外光谱图。从图中可以看出: A 为 $3\ 447\text{ cm}^{-1}$ 处丙烯酸羧基以及羟基的吸收峰; B 为 $2\ 936\text{ cm}^{-1}$ 处甲基以及亚甲基的特征吸收峰; C 为 $1\ 727\text{ cm}^{-1}$ 处酯羧基的震动吸收峰; D 为 $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 处甲基、亚甲基的内弯曲吸收峰; E 为 $1\ 156\text{ cm}^{-1}$ 处酯基碳氧键的对称伸缩震动峰; F, G 分别为 $759, 691\text{ cm}^{-1}$ 处苯环的特征吸收峰。整个过

程没有出现 C=C 双键的吸收峰, 这说明水性丙烯酸乳液单体所含有的 C=C 双键全部参与反应, 可知残存单体的质量分数为 0。

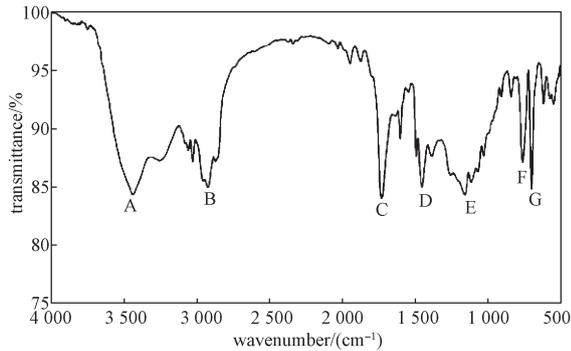


图 2 水性丙烯酸乳液的红外光谱图

Fig. 2 The infrared spectrogram of synthetic latex

2.2 扫描电镜表征

图 3 是水性丙烯酸乳液成膜后的扫描电镜图。从图可以看出: 乳液成膜性好, 无空隙和析出颗粒, 流平性好; 纤云状白色的物质可能是体系中分散不均匀或者未相容的消泡剂、闪蚀剂、分散剂、增稠剂, 但未对膜的外观造成影响。

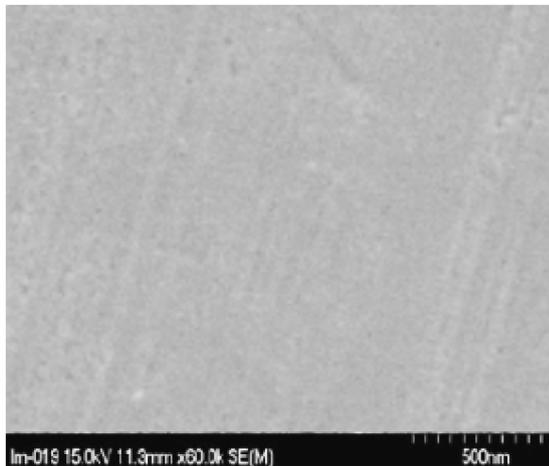


图 3 水性丙烯酸乳液成膜后的扫描电镜图

Fig. 3 The SEM of Synthesis of emulsion film

2.3 综合性能表征

水性丙烯酸乳液的综合性能表征如表 1 所示。由表 1 可以看出, 乳液的外观、不挥发物含量、pH 值、冻融稳定性、储存稳定性、钙离子稳定性、残存单体含量等性能都能满足技术要求。由于成本与技术的限制, 国内生产的乳液不挥发物的质量分数通常为 40%~50%, 而本乳液不挥发物的质量分数为 50%, 处于国内领先水平。并且, 乳液的残存单体

质量分数为 0, 这说明体系中所有单体都参与了聚合反应。

表 1 水性丙烯酸乳液的综合性能表征

Table 1 The characterization of comprehensive performance of composite emulsion

性能	技术要求	表征结果
外观	乳白色均匀流体, 无杂质、无沉淀、不分层	合格
不挥发物的质量分数 /%	≥ 40	50
pH 值	7.5~9.0	8.0
冻融稳定性	无异常	合格
贮存稳定性	无硬块、絮凝、明显分层和结皮	合格
机械稳定性	不破乳, 无明显絮凝物	合格
钙离子稳定性	48 h, 无絮凝、分层、沉淀	合格
残存单体的质量分数 /%	≤ 0.1	0

3 环保水性阻尼涂料的制备与性能测试结果

3.1 环保水性阻尼涂料的制备

按照表 2 的配方制备环保水性阻尼涂料, 具体步骤如下:

1) 将水性丙烯酸乳液加入搅拌釜中搅拌, 再依次加入 pH 调节剂、分散剂、消泡剂、成膜助剂和防冻剂, 在 $600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下搅拌 20 min, 使乳液和助剂分散均匀;

2) 加入填料、阻燃剂、水性无树脂色浆, 在 $1500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下搅拌 20 min, 使其分散均匀;

3) 用去离子水和流变助剂调节阻尼涂料的稠度至 8~14 cm, 再过胶体磨, 得到环保水性阻尼涂料。

表 2 水性阻尼涂料配方

Table 2 The formulation of waterborne damping coatings

原料	质量分数 %
合成乳液	50.0
pH 调节剂	0.5
分散剂	1.0
消泡剂	0.2
成膜助剂	5.0
防冻剂	1.0
填料	31.0
阻燃剂	5.0
水性无树脂色浆	1.1
去离子水	5.0
流变助剂	0.2

3.2 环保水性阻尼涂料的性能测试结果

按照国家检测标准对环保水性阻尼涂料进行性

能测试,检测结果如表3所示。由表可知,自制环保水性阻尼涂料的各项性能测试指标均满足国家标准,其中,固含量为68.5%,高于标准要求(60%);48 h的耐酸耐碱性检测中,自制环保水性阻尼涂料无起

泡、软化现象出现;600 h的耐盐雾测试,环保水性阻尼涂料无锈蚀、脱落、软化现象出现;分别在-10, 20, 50 °C的环境下进行复合损耗因数测试,测试结果分别为0.09, 0.13, 0.10, 均优于标准要求。

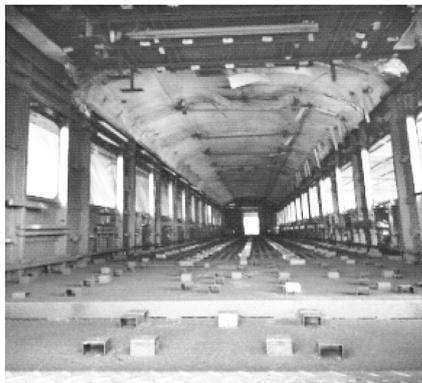
表3 环保水性阻尼涂料的性能测试结果

Table 3 The test results of waterborne damping coating property

性能	技术条件要求	性能测试结果	检测方法	
涂膜外观	无膨胀、无开裂	无膨胀、无开裂	目测	
稠度/cm	8~14	13.5	GB/T 1749—1979 ^[9]	
固含量/%	60	68.5	GB/T 1725—1979	
柔韧性/mm	≤ 100	50 mm, 不开裂	GB/T 1731—1993 ^[10]	
耐冲击/cm	≥ 50	≥ 50	GB/T 1732—1993 ^[11]	
耐水性	≥ 240	240 h, 无起泡、脱落、生锈	GB/T 1733—1993 ^[12]	
耐酸性(质量分数为10%的H ₂ SO ₄)	≥ 24	48 h, 无起泡、软化	GB/T 9274—1993 ^[13]	
耐碱性(50 °C, 质量分数为10%的NaOH)	≥ 24	48 h, 无起泡、软化	GB/T 9274—1993	
耐热性(160 °C, 1 h)	无变色、脱落、开裂	无变色、脱落、开裂	GB/T 1735—1979 ^[14]	
耐湿热	无变色、脱落、开裂	无起泡、脱落	GB/T 1740—1979 ^[15]	
耐盐雾/h	≥ 500	600 h, 无锈蚀、脱落、软化	GB/T 1771—2007 ^[16]	
45°角燃烧实验	≥ 难燃级	难燃级	Q/CR 546.3—2016 ^[17]	
耐冷热交替(5个周期)	无起泡、开裂、脱落	无起泡、开裂、脱落	Q/CR 546.3—2016	
复合损耗因数	20 °C	≥ 0.09	0.13	GB/T 16406—1996 ^[18]
	-10 °C	≥ 0.03	0.09	GB/T 16406—1996
	50 °C	≥ 0.03	0.10	GB/T 16406—1996

4 环保水性阻尼涂料的应用

图5是环保水性阻尼涂料在铁路客车上的应用效果图。在室内温度为23 °C,空气湿度为56%,喷枪口径为4 mm的条件下,采用无气喷涂。按技术条件要求,车体底板喷涂要求干膜厚度达到3 mm,车体内喷涂要求干膜厚度达到2 mm。而笔者自主研发的环保水性阻尼涂料一次性湿膜厚度最高可达到2 cm,干膜厚度最厚处可达到1 cm,且无流挂现象出现,超出了技术条件的要求,且现场喷涂流畅,吸料好,喷涂的表面平整。



a) 车体内喷涂效果



b) 车底部喷涂效果

图5 环保水性阻尼涂料在客车上应用效果图

Fig. 5 Application of environmentally friendly water-based damping coating in passenger train

5 结论

本文通过自由基聚合反应合成了一种阻尼性能优异的水性丙烯酸乳液,并利用此乳液研制出了一种性能良好的环保水性阻尼涂料,根据实验结果得出以下3点结论:

1) 合成的水性丙烯酸乳液是一种性能优异的阻尼涂料用乳液;

2) 研制的环保水性阻尼涂料各项性能均能达标, 满足铁路客车用阻尼涂料的技术要求;

3) 研制的环保水性阻尼涂料具有非常好的施工性能, 是一种既环保又好用的环保型水性涂料。

参考文献:

- [1] 王子建. 汽车车身用喷涂型阻尼材料的应用研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2009.
WANG Zijian. Research in Application of Spray Type Damping Materials for Autobody[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2009.
- [2] 孙笑然. 车辆用水性阻尼材料的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2015.
SUN Xiaoran. Research on Water-Based Damping Material for Vehicle[D]. Changcun: Jilin University, 2015.
- [3] 闫福安. 水性树脂与水性涂料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 32-33
YAN Fu'an. Waterborne Resin and Water-Based Coatings[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 32-33.
- [4] 钟泽辉, 卞喻, 徐军, 等. 水性油墨用丙烯酸酯乳液的改性研究进展 [J]. 包装学报, 2012, 4(3): 39-43.
ZHONG Zehui, BIAN Yu, XU Jun, et al. Study on the Development of Waterborne Acrylic Emulsion[J]. Journal Packaging, 2012, 4(3): 39-43.
- [5] YASUYUKI Ohira. Vibration Damping Coating: EP, 0952192[P]. 2004-12-22.
- [6] 黄琛. 水性阻尼涂料用聚合物乳液的合成及厚浆型涂料的制备 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
HUANG Chen. The Latex Synthesis and Coating Preparation for Waterborne Mastic Damping Coatings[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [7] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 涂料固体含量测定法: GB/T 1725—1979[S]. 北京: 中国标准出版社, 1979: 27-29.
National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Determination of Solids Content in Coatings: GB/T 1725—1979[S]. Beijing: Standards Press of China, 1979: 27-29.
- [8] 全国胶粘剂标准化技术委员会. 合成树脂乳液试验方法: GB/T 11175—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 18-20.
National Adhesives Standardization Technical Committee. Testing Methods for Synthetic Resin Emulsions: GB/T 11175—2002[S]. Beijing: Standards Press of China, 2002: 18-20.
- [9] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 厚漆, 腻子稠度测定法: GB/T 1749—1979[S]. 北京: 中国标准出版社, 1979: 78-80.
National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Method of Test for Consistency of Pastes and Putties: GB/T 1749—1979[S]. Beijing: Standards Press of China, 1979: 78-80.
- [10] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 漆膜柔韧性测定: GB/T 1731—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993: 45-48.
National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Determination of Flexibility of Films: GB/T 1731—1993[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993: 45-48.
- [11] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 漆膜耐冲击性测定: GB/T 1732—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993: 48-51.
National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Determination of Impact Resistance of Film: GB/T 1732—1993[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993: 48-51.
- [12] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 漆膜耐水性测定: GB/T 1733—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993: 51-53.
National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Determination of Resistance to Water of Films: GB/T 1733—1993[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993: 51-53.
- [13] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆耐液体介质的测定: GB/T 9274—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993: 476-480.
National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Paints and Varnishes—Determination of Resistance to Liquids: GB/T 9274—1993[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993: 476-480.
- [14] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 漆膜耐热性测定: GB/T 1735—1979[S]. 北京: 中国标准出版社, 1979: 56-57.
National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Method of Test for Heat Resistance of Paint Films: GB/T 1735—1979[S]. Beijing: Standards Press of China, 1979: 56-57.

- [15] 全国涂料和颜料标准化技术委员会 . 漆膜耐湿热性测定: GB/T 1740—1979[S]. 北京: 中国标准出版社, 1979: 61-63.
National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Determination of Resistance to Heat and Humidity of Paint Films GB/T 1740—1979[S]. Beijing: Standards Press of China, 1979: 61-63.
- [16] 全国涂料和颜料标准化技术委员会 . 色漆和清漆漆膜耐盐雾性测定: GB/T 1771—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 115-120.
National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Paints and Varnishes—Determination of Resistance to Neutral Salt Spray(Fog): GB/T 1771—2007[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007: 115-120.
- [17] 中国铁路总局 . 漆膜 45° 角燃烧试验测定: Q/CR 546.3—2016[S]. 北京: 中国铁路出版社, 2016: 221-222.
China National Railway Administration. Determination of Burning Test of Paint Film at 45 Degree Angle: Q/CR 546.3—2016[S]. Beijing: China Railway Press, 2016: 221-222.
- [18] 全国声学标准化技术委员会 . 声学材料阻尼性能的弯曲共振测试方法: GB/T 16406—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996: 18-20.
Electro-Acoustics of Standardization Administration of China. Acoustics—Flexural Resonance Testing Method for Damping Properties of Acoustical Materials: GB/T 16406—1996[S]. Beijing: Standards Press of China, 1996: 18-20.

Development and Application of Environmentally Friendly Damping Coatings Based on Water-Based Acrylic Emulsion

GUO Jun

(Technique Center, Zhuzhou Feilu High Tech-Material Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412003, China)

Abstract: Based on free radical polymerization mechanism, a new water-based acrylic emulsion with high damping loss factor was synthesized. The emulsion was then physically blended with polymer polyvinyl alcohol (PVA) to form a polymer of latex particles with interpenetrating network structure, which was applied in the preparation of waterborne damping coatings. An environmentally friendly damping coating was obtained with excellent fire retardant performance, strong adhesion, high flexibility, special cold resistance, wide-temperature range and sound insulation in shock absorption, which has already been successfully applied in passenger trains in China.

Keywords: water-based acrylic emulsion; damping coating; passenger train; radical polymerization