

单组分室温交联水性木器涂料的制备

张继德, 许利剑, 聂立波, 邓 燕

(湖南工业大学 绿色包装与纳米生物技术应用重点实验室, 湖南 株洲 412008)

摘要: 通过种子半连续乳液聚合方法合成了一系列带有乙酰乙酰氧基的反应性的丙烯酸酯乳液, 利用透射电镜对乳胶粒子进行了表征, 其粒径约 80 nm, 粒径分布较窄。通过红外光谱研究了乳胶粒子的交联反应, 乙酰乙酰氧基和胺基的交联在室温下 48 h 可以反应完全。通过测量网链密度、吸水率、玻璃化转变温度 (T_g)、铅笔硬度及机械性能等, 研究了交联反应对乳液涂膜性能的影响。研究表明, 通过交联可以有效地提高涂膜性能, 并制得综合性能优异的水性木器涂料。

关键词: 乳液聚合; 自交联; 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯

中图分类号: O621.3

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2007)04-0055-05

Synthesis of One-Pack Self-Crosslinking Waterborne Coatings for Wood

Zhang Jide, Xu Lijian, NieLibo, Deng Yan

(Key Laboratory of Green Packaging and Biological Nanotechnology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: A series of reactive latexes which contains acetoacetate groups was synthesized by seeded semicontinuous emulsion polymerization. The size and morphology of the latex particles were investigated by TEM analysis. The results showed that the latex particles dispersed narrowly and the diameter of the latex particles was about 80 nm. The crosslinking reaction of acetoacetate groups with diamine was investigated by FTIR. The crosslinking reaction could take place completely in 48 hs at ambient. The effects of crosslinking agent AAEM on the films' T_g , water absorbtion, crosslink density and machanical properties were investigaed. The results showed that the latex films balance property had been developed via the crosslinking reaction at ambient. The excellent waterborne coatings for wood were prepared.

Key words: emulsion polymerization; self-crosslinking; Acetoacetoxo ethyl methacrylate

涂料广泛运用于建筑装饰、工业涂装、腐蚀防护、木器涂装、印刷等领域, 是当今人们生活中不可或缺的物品。由于溶剂型的涂料含有大量的有机挥发物, 而有机物的挥发不仅造成巨大的资源浪费, 而且还会污染环境, 危害人体健康, 破坏生态环境。鉴于此, 人们要求环保的呼声越来越强烈, 国外制定了一系列的法规来限制涂料中 VOC 的排放^[1]。因此溶剂型的涂料面临着前所未有的考验, 受到了水性涂料的严峻挑战, 并有被水性涂料取代的趋势。

近年来, 随着物质生活水平的提高, 人们对家庭装潢中的环保问题提出了更高要求, 水性木器漆也应

运而生。随着水性木器漆性能的提高, 将逐渐取代传统溶剂型产品, 国外已出现了很大的增长势头。例如在欧、美等发达国家, 水性木器漆销售量已占整个木器漆市场的 10%, 水性色漆和透明罩面漆的用量已占到 40%。水性漆在木地板涂料上的应用以北欧地区最为普遍, 已达地板涂料的 80%。水性木器漆的需求量在未来几年的年增长率预计可达 7%^[2], 发展空间较大。但水性木器漆尚存在硬度、耐水性不够, 丰满度欠佳及高温回粘等问题^[3]。由于水性涂料要引入大量的亲水基团以及与溶剂型涂料成膜机理的差异, 使得与相同或相似分子结构溶剂型涂料相比, 水性涂膜难以超

收稿日期: 2007-05-22

基金项目: 湖南省科技厅基金资助项目 (06FJ3037)

作者简介: 张继德 (1971-), 男, 湖南岳阳人, 湖南工业大学讲师, 理学博士, 主要从事高分子功能材料方面的研究。

过其性能。现在,市场上水性漆产品的铅笔硬度能通过2H的很少,这些是水性木器漆进一步研究的重点。

为此,本文采用甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)为交联单体,合成室温自交联乳液,利用自交联技术解决水性木器漆存在的硬度、耐水性不够和高温回粘等问题,具有重要的理论和实际意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(*n*-BA)、丙烯酸(AA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)均为化学纯,由上海五联化工厂生产,以上单体经减压蒸馏后储存于冰箱中备用;甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)为工业品,由Sigma公司生产;1,6-己二胺(HDA)为分析纯,由上海元越化工公司生产;十二烷基硫酸钠(SDS)为化学纯,由汕头市西陇化工厂生产;聚乙二醇辛基苯基醚(OP-20)为化学纯,由上海五联化工厂生产;碳酸氢钠(NaHCO_3)为分析纯,由上海虹光化工厂生产;过硫酸铵(APS)为分析纯,由中国医药集团上海化学试剂公司生产。

将乳液涂在载玻片上成膜后,于红外光谱仪(Bruka Vector 22 Spectrophotometer, Germany)上进行红外光谱测定;将乳液稀释400倍后滴在镀有碳膜的铜网上,先用磷钨酸负染色,然后在透射电镜(JEM-1200EX, Japan Electronics)上观察乳胶粒子的形貌和大小;吸水率按照国标GB 1733-79测试,耐水性按照国标GB/T 1733-93测试、铅笔硬度按照国标GB/T 6739-1996测试,以涂膜划破为标准。采用差示扫描仪(Perkin Elmer Instruments Pyris-1)测定聚合物的 T_g ,测试温度范围为 $-40\text{ }^\circ\text{C}\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气气氛。将乳液稀释至质量分数为20%固含量,注入大小为 $90\text{ mm}\times 90\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 的聚四氟乙烯模具中,室温($25\text{ }^\circ\text{C}$)下干燥至胶膜的交联密度不再发生改变,然后按国标GB/T 16421-1996将胶膜裁成II型哑铃型试样,并在RG 2000-10微机控制电子万能试验机(深圳市瑞格尔仪器有限公司)上测定涂膜的拉伸强度。按照文献[4, 5],采用溶胀法测试网链密度 v_c (mol/cm^3)。

1.2 乳胶粒子的制备

采用预乳化单体半连续乳液聚合方法,合成AAEM自交联乳液。具体的聚合方法如下:将1.8g乳化剂,0.15g NaHCO_3 缓冲剂和100ml蒸馏水加入到500ml反应釜中,升温到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 并快速搅拌。先后称取23.2g BA、65.7g MMA、23.2g EHA、2.0g MAA、0~12.0g AAEM单体,并将它们混合均匀;再称取1.8g乳化剂并溶解在60ml蒸馏水中,在高速搅拌下加入上述单体混合物,预乳化10min得到预乳化单体。将部分预乳化单体加到反应釜中,快速搅拌5min后,升温到76

$^\circ\text{C}$,降低搅拌速度到300 r/min,加入APS引发剂溶液,引发聚合反应;当反应体系溶液变蓝且单体回流消失后以1 ml/min的进料速率滴加预乳化单体;单体加完后继续保温反应3h,停止加热,冷却;用氨水中和到pH为8.5~9.0,加入与AAEM等当量的HDA溶液,搅拌均匀,用400目筛网过滤,得到自交联乳液。

2 结果与讨论

2.1 乳胶粒子的表征及交联反应

图1是自交联乳胶粒子的透射电镜图。从图1可以看出,乳胶粒子都呈规则的球形,粒径约80nm,粒径分布较窄。

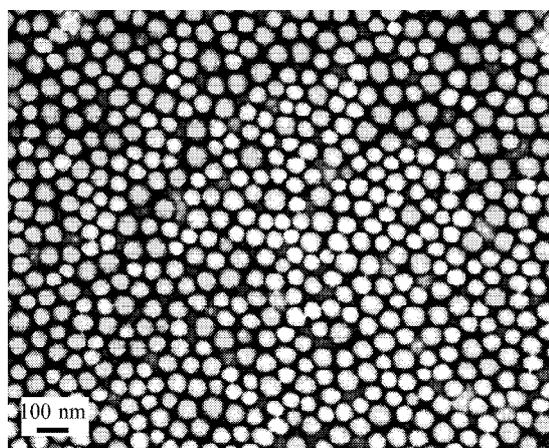


图1 反应性乳胶粒子TEM图

Fig. 1 Transmission electron micrograph of the reactive latexes

乙酰乙酰氧基和二胺的反应是一个脱水反应,其反应机理见图2。图3是AAEM和HDA的红外谱图,图4是含AAEM的乳液反应前后的红外谱图。从图3中的a曲线可以看出, 3342 cm^{-1} 和 1567 cm^{-1} 分别是HDA的胺基伸缩振动吸收峰和变形振动吸收峰; 2930 cm^{-1} 和 2855 cm^{-1} 是HDA的亚甲基吸收峰。从图3中的b曲线可以看出,在 2961 cm^{-1} 和 2930 cm^{-1} 处吸收峰是AAEM的甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰; 1363 cm^{-1} 处是甲基的变形振动吸收峰;AAEM的酯羰基和酮羰基的伸缩振动特征吸收峰分别在 1748.6 cm^{-1} 和 1719.5 cm^{-1} ; 1637 cm^{-1} 是不饱和双键的特征吸收峰。从乳液反应前的红外谱图(图4中的a曲线)可知,AAEM在 1637 cm^{-1} 处的不饱和双键吸收峰消失,表明AAEM都已经聚合到高分子链上;由于酮羰基和酯羰基的吸收峰相互重叠,酮羰基在 1719.5 cm^{-1} 的吸收不明显,表现为一个宽的吸收峰;从图4中的b曲线可看到,经过室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下交联2d后, 1719.5 cm^{-1} 处羰基峰由一宽峰变成一尖锐的吸收峰,峰强大大减弱,同时在 1650.3 cm^{-1} 和 1601.1 cm^{-1} 处出现2个新的吸收峰,分别为烯胺键($-\text{CH}=\text{C}-\text{NH}-$)的不饱和双键及亚胺键的特征吸

收峰, 表明乙酰乙酰氧基和己二胺已经发生交联反应, 生成烯胺键结构。

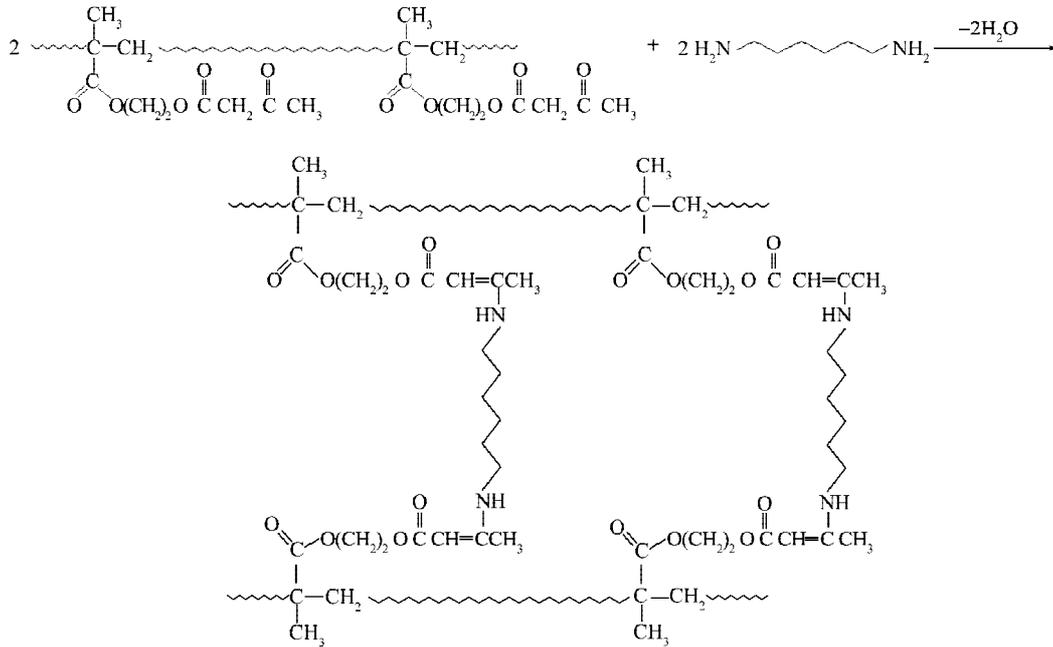


图2 乙酰乙酰氧基和二胺交联反应机理

Fig. 2 Crosslinking reaction of acetoacetate groups and diamine

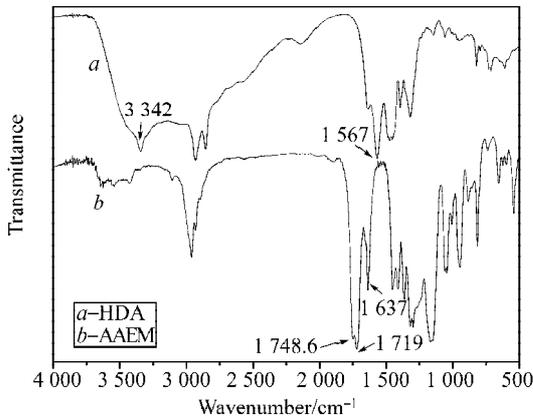


图3 HAD和AAEM红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of HAD and AAEM

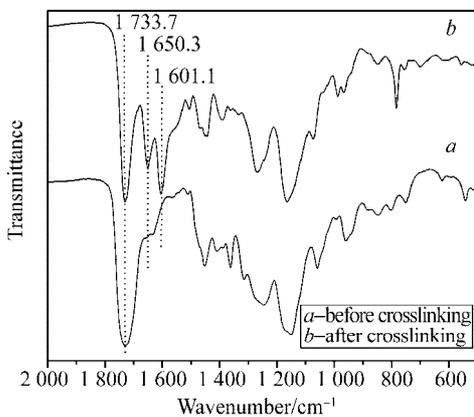


图4 涂膜交联前后的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of films before crosslinking and after crosslinking

2.2 AAEM量对乳液及涂膜性能的影响

功能性单体AAEM的量不但影响到乳液的成膜性能, 而且还会影响涂膜的交联密度以及最终的涂膜性能。表1是一系列 T_g 为12℃、AAEM不同的乳液及其涂膜的测试结果。

表1 AAEM对乳液及涂膜性能影响

Table 1 The influence of AAEM on latexes and films

AAEM /%	成膜性能	铅笔硬度	耐水性 (72 h)	凝胶含量 /%
0	成膜	HB	变白	0
1.0	成膜	H	轻微变白	75.89
2.0	成膜	2H	无变化	88.62
3.0	成膜	2H	无变化	92.32
4.0	成膜	2H	无变化	94.14
5.0	成膜	2H	无变化	98.44
7.5	成膜	2H	无变化	97.93
10.0	细小裂纹	2H	无变化	97.21

注: 冲击强度 (50 kg·cm), 通过; 附着力, 100%。

由表1可知, 当AAEM量低于7.5%时, 乳液都具有较好的成膜能力, 表明乙酰乙酰氧基和二胺的交联反应发生在乳液成膜之后, 交联反应不会影响到成膜过程中分子链的扩散。随着AAEM量的增加, 涂膜的铅笔硬度增大, 耐水性增强, 而且都具有较好的抗冲击能力和附着力。从表1还可以看出, 当乳液中未引入交联单体时, 涂膜完全被溶解; 当引入1% AAEM时, 涂膜的凝胶含量达到76%; 进一步增大AAEM量

到4%，涂膜的凝胶含量大于94%。表明通过乙酰乙酐基和二胺的交联反应，使整个涂膜形成了一个大的网络分子，涂膜的综合性能得到了极大提高。

图5是AAEM量对涂膜的网链密度 v_c 和交联点间平均分子量 M_c 的影响。

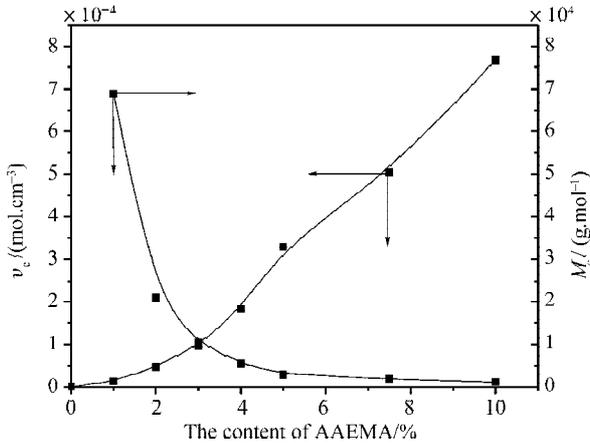


图5 AAEM对涂膜的网链密度 v_c 和交联点间平均分子量 M_c 的影响

Fig. 5 The influence of AAEM on v_c and M_c

从图5可以看出，随着交联单体用量的增大，涂膜的网链密度迅速增大，交联点间平均分子量急剧降低。当涂膜中没有引入交联单体交联时， v_c 为无穷大；当AAEM为1%时，交联点间平均分子量为69 000 g/mol，当AAEM为5%时， M_c 急剧降为3 000 g/mol，当AAEM为10%时， M_c 为1 300 g/mol。如果涂膜的交联密度太高，将会降低涂膜的抗冲击性能，成本也会增加。因此从涂膜的综合性能及成本考虑，AAEM的加入量以5%较好。

图6是AAEM量对涂膜吸水率的影响。

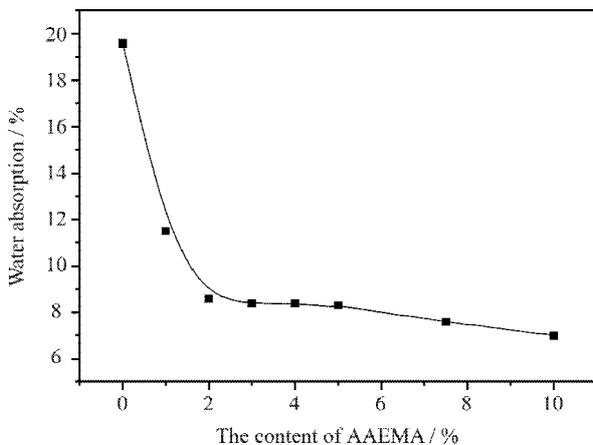


图6 AAEM对涂膜吸水率的影响

Fig. 6 The influence of AAEM on water absorption of latex films

从图6中可以看出，未交联的热塑性涂膜的吸水率高达20%，引入2%的交联单体AAEM后，涂膜的

吸水率急剧降到8.6%，随着AAEM的增加，涂膜的吸水率逐渐降低。这是由于随着AAEM的增加，涂膜网链密度增加，交联点间分子链变短，水对涂膜的溶胀作用减弱所致。

图7和图8是AAEM对涂膜的拉伸强度及应力-应变曲线的影响。由图7可看出，随着AAEM量的增大，涂膜拉伸强度迅速增大，当AAEM大于5%后，拉伸强度基本不变。由图8可以看出，当没有加入交联剂时，涂膜表现为典型的热塑性塑料拉伸行为；随着AAEM的加入，涂膜模量增大，断裂伸长率降低，拉伸强度增大；当AAEM大于5.0%时，出现了明显的屈服点，表现为强韧性塑料拉伸行为。这说明通过AAEM交联能极大地提高涂膜性能。

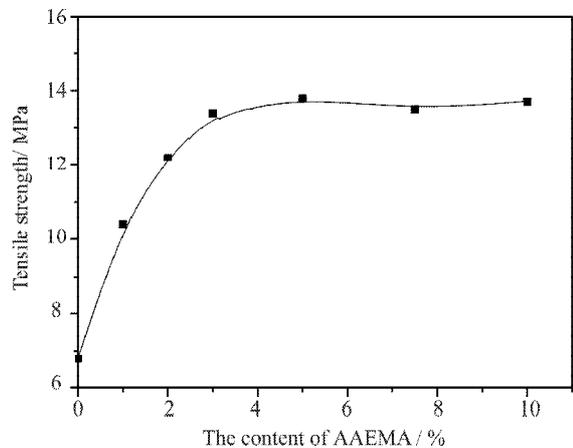


图7 AAEM对涂膜的拉伸强度的影响

Fig. 7 Tensile strength versus the content of AAEM

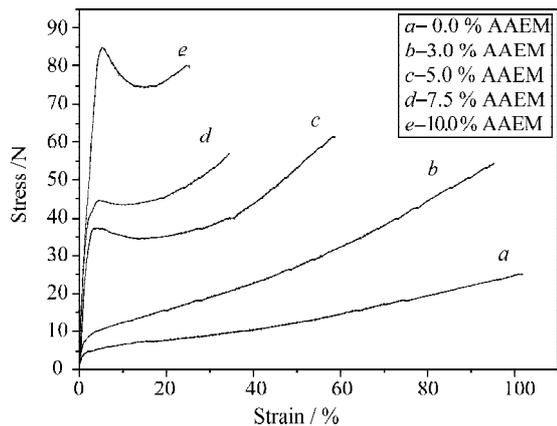


图8 AAEM对涂膜应力-应变曲线的影响

Fig. 8 Tensile behavior versus the content of AAEM

图9是不同AAEM时乳液涂膜的DSC分析曲线。涂膜中没有加AAEM交联时，其热塑性涂膜的 T_g 为14.1℃，与设计设计的12℃基本相符；当引入3.0%的AAEM交联形成热固性涂膜后， T_g 上升到20.3℃，当加入7.5% AAEM时， T_g 进一步升高到25.9℃，比未交联体系上

升了 12 °C。因此, 通过引入 AAEM 交联单体, 可以提高涂膜的玻璃化转变温度, 从而提高涂膜性能。从涂膜综合性能及成本考虑, 以加入 5.0 %~7.5 % 的 AAEM 为宜。

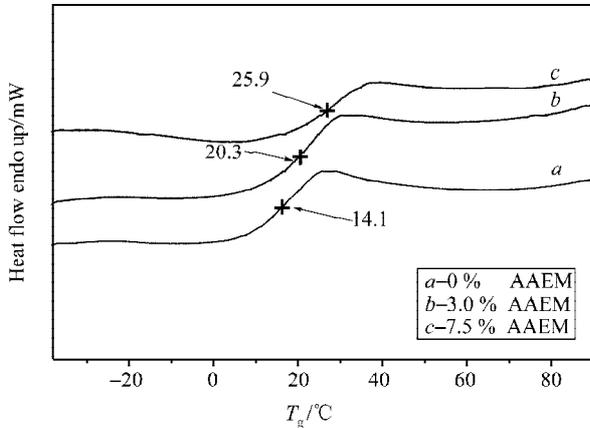


图9 AAEM对涂膜 T_g 的影响

Fig. 9 The influence of AAEM on films T_g

2.3 AAEM 系列水性木器漆的配制及其性能

根据树脂和助剂以及助剂与助剂之间的配伍试验, 得到如下系列水性木器漆配方及性能测试结果, 见表2、表3。

表2 AAEM 系列水性木器漆配方表

Table 2 Formulation for the AAEM series water borne wood coatings

组 成	非交联乳液 ^a	自交联乳液 1 ^b	自交联乳液 2 ^c
树 脂	50.3	47.7	48.1
消泡剂	0.25	0.25	0.25
成膜助剂	3.00	3.00	3.00
润湿剂	0.35	0.35	0.35
增稠剂	1.51	1.55	1.50
流平剂	0.50	0.50	0.50
防霉剂	0.06	0.06	0.06
H ₂ O	44.9	47.5	47.1
合 计	100	100	100

注: ^{a,b,c} 乳液固含量分别为 43.7 %、46.1 %、45.7 %。

表3 AAEM 系列水性木器漆性能测试结果

Table 3 Testing results of the AAEM series water borne wood coatings

乳液	检测项目				
	MFMT /°C	铅笔硬度 (擦破)	耐水性		耐碱性(50 g/L NaHCO ₃ , 1h)
			蒸馏水 (24 h)	沸水 (15 min)	
非交联	9	HB	起泡	变白, 脱落	部分溶解
交联 1	12	2H	无异常	无异常	无异常
交联 2	13	2H	无异常	无异常	无异常

注: 除表中内容外, 还具有以下性能: 在涂膜外观上均光滑平整; 表面干燥时间均 ≤ 20 min, 实干时间为 3 h; 附着力为 0 级; 在耐污染性方面, 分别用醋、绿茶、咖啡先后浸泡 1 h 均无异常, 储存稳定性方面, 置 50 °C 环境中 7 d, 乳液均变黄; 耐冻融性均无异常。

由表3可以看出, 通过交联水性木器漆涂膜的硬度可以达到 2H, 耐水性、耐污染性、耐化学品性也得到极大提高。

综上所述, 以 AAEM 为功能性单体制备的反应性乳液, 在室温下可以较快地发生交联反应, 通过交联反应可以有效地提高涂膜的 T_g 、交联密度、机械性能、铅笔硬度以及降低涂膜的吸水率, 制得的单组分室温自交联水性木器漆具有优异的综合性能, 克服了水性木器漆存在的硬度、耐水性不够和高温回粘等问题。

参考文献:

- [1] 陈 红. 粉末涂料发展展望[J]. 涂料工业, 2001, 31 (11): 6-7.
- [2] Jones F N. Outlook for zero-VOCs resins[J]. J. Coat. Tech., 2001, 73(916): 63-71.
- [3] 朱万章, 高 勇. 水性木器漆的若干问题[J]. 中国涂料, 2003 (3): 41-45.
- [4] Faver E, Nguyen Q T, Clement R, et al. Application of floru-huggins theory to ternary polymer-solvents equilibria: a cast study[J]. Eur. Polym. J., 1996, 32(3): 303-309.
- [5] 武利民, 钱 峰, 游 波, 李 丹. 热固性树脂交联密度的测定[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(6): 75-77.