

文章编号: 1673- 9620 (2007) 01- 0019- 04

一种新型水性环保防锈涂料的研制^{*}

姚致远, 黄荣荣

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213164)

摘要: 以苯乙烯和丙烯酸丁酯作为主要单体, 甲基丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯作为必要成分, 采用过硫酸盐作引发剂, 在乳化剂作用下进行聚合制得苯丙乳液。通过正交实验和综合评分的方法, 研究了多元苯丙乳液体系的聚合方式、共聚单体、软/硬单体配比、乳化剂用量、引发剂用量和聚合温度对乳液性能的影响, 确定了制备苯丙乳液的最佳工艺参数, 由其配制的水性防锈涂料性能优良。

关键词: 水性防锈涂料; 苯丙乳液; 正交实验; 综合评分

中图分类号: T Q 632

文献标识码: A

Study of a New Waterborne Antirust Coating

YAO ZHI- yuan, HUANG Rong- rong

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: To meet the needs of environmental protection and marketing, a new waterborne antirust coating was developed. Emulsion is prepared by emulsified polymerization, in which styrene and n- Butyl acrylate were used as the main monomers, methacrylic acid and methyl methacrylate were used as necessary components, ammonium persulfate used as initiator. By means of orthogonal testing and overall merit assessment, the influence of polymerization process of the multiple styrene/ acrylic emulsion system, monomers for copoly merization, ratio of hard/ soft and temperature of reaction on the emulsion properties were studied. The optimum emulsion polymerization technology parameters were determined, which can formulate a waterborne antirust coating with excellent properties.

Key words: waterborne antirust coating; styrene/ acrylic emulsion; orthogonal testing; overall merit

水性环保防锈涂料是 90 年代发展起来的一种新型涂料, 其最大的特点是以水为主要溶剂, 替代普通油溶剂涂料中的二甲苯和溶剂油等, 既降低了成本, 又避免有机溶剂挥发造成的环境污染和对人体的伤害, 同时还具有防火、易于运输储存等优点, 加之施工简单, 涂刷前只须除去金属表面的浮锈, 即可直接在有水和少量油污条件下施工, 是一

种极有发展前途的绿色环保涂料^[1, 2]。

本文通过以苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯为单体, 过硫酸铵为引发剂, 制得性能稳定的苯丙乳液。以苯丙乳液为高分子聚合物, 与颜填料、缓蚀剂、表面活性剂、分散剂、成膜助剂、水等混合制得水性环保防锈涂料。

* 收稿日期: 2006- 05- 16

基金项目: 常州市科技计划项目 (CE2004016)

作者简介: 姚致远 (1965-), 男, 江苏吴江人, 副教授, 主要从事化学工程与工艺的教学和研究; 联系人: 黄荣

1 实验部分

1.1 苯丙乳液的合成

取第 1 组份：水，十二烷基硫酸钠，OP-10，保护胶（聚乙二醇 2000）和磷酸氢二钠加入 500 mL 四口烧瓶，水浴加热，搅拌，冷凝回流，控制水浴温度 60℃。取第 2 组份：苯乙烯，丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯，将其 1/5 量加入四口烧瓶，水浴恒温 60℃，恒温 30 min。取第 3 组份：水，过硫酸铵，甲基丙烯酸和氨水顺序混合，并用氨水调节 pH，将其 1/4 量加入四口烧瓶。升高水浴温度，使反应升至一定温度进行，并恒温 30 min。把剩余第 2 组份、第 3 组份以 6~8:1 的速度滴加入四口烧瓶，保持同时滴完，滴加完毕后保温 30 min。滴加第 4 组份：水和过硫酸铵，滴加完毕后再保温 1 h。最后冷却至 50℃以下制得苯丙乳液。

1.2 水性防锈涂料的制备

在制备的苯丙乳液的基础上，将颜填料，缓蚀剂，表面活性剂，分散剂，成膜助剂，蒸馏水等混合，浸泡约 4 h，然后研磨 3 h，制得料浆；在聚合物乳液中加入氨水至 pH 为 8，制得中和乳液；把中和乳液和料浆混合搅拌，分散均匀，经过滤，加入消泡剂，搅拌即得涂料。

2 实验结果与讨论

2.1 合成苯丙乳液条件的确定

在单因素实验的基础上，采用 L₁₆ (4⁵) 正交实验法制备苯丙乳液，对反应温度，硬/软单体比，乳化剂占单体量，pH 调节，引发剂用量等 5 因素的 4 水平进行研究。L₁₆ (4⁵) 正交实验设计因素水平见表 1。

表 1 L₁₆ (4⁵) 正交实验设计因素水平表

Table 1 The table of orthogonal testing design factors and levels

因素	水平			
	1	2	3	4
A 反应温度/℃	78	80	82	84
B 硬/软单体比	1:1.0	1:1.2	1:1.4	1:1.6
C 乳化剂占单体量/%	3.0	3.5	4.0	4.5
D pH 调节	5	6	7	8
E 引发剂用量/%	0.30	0.35	0.40	0.45

合评分法对实验结果进行评价^[3]。综合评分标准为：乳液外观+粘度+手感有无渣粒，满分 8 分。乳液外观评分：外观蓝光明显评为 3 分，蓝光一般评为 2 分；24℃粘度 20~50 mPa·s 评为 2 分，10~20 mPa·s 评为 1 分，0~10 mPa·s 评为 0 分；手感无渣评为 3 分，手感有渣评为 2 分，手感起球评为 0 分。

实验结果表明，各因素对乳液性能影响的次序为：B>D>A>C>E，最佳乳液聚合温度为 78℃，硬、软单体比值为 1:1.6，乳化剂占单体量为 3.5%，pH 应调节为 6~8，引发剂用量为 0.45%。

2.2 乳液性能检测

实验制备的苯丙乳液检测的参考标准及实测值见表 2。

表 2 苯丙乳液检测的参考标准及实测值

Table 2 The table of reference standard and practical value

检测项目	标准	实测值	备注
外观	蓝光乳白色	微蓝光乳白色	目测
粘度	20~50 mPa·s	34.5 mPa·s	GB1723-93
固含量	48±2%	49.2%	GB1725-79
pH	5~9	7	GB8325-87
残存单体	≤2%	<0.05%	溴化法

2.3 水性防锈涂料配方确定

涂料主要由成膜物质、颜料、分散剂、成膜助剂、缓蚀剂、表面活性剂和消泡剂等组成。通过实验，确定水性防锈涂料的配方见下表 3。

原料名称		配方/ g	原料名称		配方/ g
颜填料	铁红	120	磷酸锌		60
	锌黄	12	氧化锌		6
	硫酸钡	12	滑石粉		12
缓蚀剂	亚硝酸钠	6	醇酯-12		6
表面活性剂	乙二醇	4.5			
分散剂	F-5	0.5			
成膜助剂	乙二醇丁醚	9			
消泡剂	DF642	0.5			
高分子聚合物	苯丙乳液	165			
	自来水	140			

2.4 水性防锈涂料性能测试

配制的水性涂料检测的参考标准及实测值见表 4。

表 4 水性涂料检测标准及实测值

Table 4 Test standard and practical value of waterborne coating

检测项目	标准	实测值	备注
外观	铁红色 平整无光 铁红色 平整无光	目测	
粘度	> 25 S	26 S	GB1723- 79
细度	< 60 μm	50 μm	GB1724- 79
表干时间	0 5 h	0 43 h	GB1728- 79
实干时间	24 h	23 h	GB1728- 79
附着力(画圈法)	1 级	1 级	GB1720- 79
柔韧性	1 mm	2 mm	GB1731- 79
硬度	> 0 4 h	0 5 h	GB1730- 79
冲击强度	50 kg·cm	51. 5 kg·cm	GB1732- 79
耐盐水性	168 h 不起泡	176 h 不起泡	GB1763- 79
(5% NaCl)	不生锈	不生锈	
固含量	≥48%	49. 5%	GB1725- 79

2 5 影响因素分析^[4- 6]

2 5 1 反应温度的选择

温度对乳液聚合反应影响较大。温度过低, 则滴加的单体不能及时反应, 出现单体积聚; 温度过高, 则易产生粗粒子聚合物, 甚至在瓶壁上出现凝聚物, 严重的还会引起暴聚。只有选择适当的温度, 聚合过程才能稳定, 制得增稠性能好的乳液。乳液聚合反应的适宜温度为 78~ 81 ℃。

2 5 2 加料方式的影响

在乳液聚合反应中, 反应初期的操作对乳液的性能影响较大, 可能是反应初期聚合物粒子起“晶种”的作用, 其数量和粒径大小影响后期反应。实验采用预乳化方式, 在少量反应乳液的基础上滴加单体和引发剂。

2 5 3 单体的选择

乳液聚合物的共聚单体选用 3 种类型: ①硬单体: 赋予涂膜硬度、耐磨性和结构强度。②软单体: 赋予涂膜柔韧性和耐久性。③官能单体: 可提高附着力、润湿性、乳液稳定性, 起交联作用。

在选择乳液共聚单体时, 首先考虑的是各种单体对乳液涂膜的影响和作用, 同时兼顾其成本及原料易得程度。单体分子结构的特性直接影响乳液性能, 所以在选择单体时要综合考虑各自的优缺点。不同的单体具有不同的性能, 一种单体的均聚物一般不具备较全面的性能, 需选用多种单体进行共聚合成。丙烯酸丁酯玻璃化温度较低, 是一种软单体, 如其含量过高, 则产品强度低, 但成膜性好; 苯乙烯玻璃化温度较高, 是一种硬单体, 如其含量较高, 则产品强度高, 但成膜性差; 不同单体对比对乳液涂膜性能有着不同的影响, 故二者共用调整它们之间的比例, 可使乳液性能最为理想。实验采

用以苯乙烯和丙烯酸丁酯作为主要单体, 引用甲基丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯作为必要成分。

2 5 4 软/ 硬单体配比的影响

软、硬单体对涂膜性能有不同的作用。苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯属于硬单体, 赋予涂膜硬度和抗张强度; 丙烯酸丁酯属于软单体, 能起内增塑作用, 赋予涂膜附着力和柔韧性。软/ 硬单体对比对涂膜性能有着不同的影响。以硬、软单体比分别为 1: (1. 0、1. 2、1. 4、1. 6) 进行实验, 硬、软单体比值为 1: 1. 6 制得苯丙乳液软硬适中, 涂膜性能良好。

2 5 5 单体滴加方式的影响

乳液聚合可以采用间歇法、半连续法和种子聚合方法, 其制得的乳液性能和粒子结构各不相同。实验采用种子聚合法, 在一定乳液聚合物的基础上滴加单体和引发剂。

2 5 6 乳化剂的选择

在种子乳液聚合中, 乳化剂虽不能直接参与反应, 但乳化剂种类及浓度将直接影响引发速率和链增长速率, 以及聚合物的分子量及其分布; 从而影响乳液粒径和粒径分布。乳化剂所起的作用如下: ①乳化单体, 使成微粒, 大大增加表面积; ②形成胶束, 它是聚合的场所; ③控制反应速度, 因为反应速度与胶束数有关; ④控制粒子大小, 粒子大小和粒子数目有关; 而粒子数目与表面活性剂的浓度有关; ⑤控制分子量大小; ⑥稳定乳胶。

实验采用 OP- 10 作为乳化剂。

2 5 7 乳化剂用量的影响

当乳化剂的用量不够时, 乳胶粒表面不能吸附足够乳化剂以维持乳液的稳定, 因而导致乳液凝聚。在反应过程中, 由于其他的原因导致乳胶粒的表面不能吸附足够的乳化剂时, 同样可导致凝聚。实验对乳化剂占单体量的用量为 3. 0%、3. 5%、4. 0%、4. 5% 进行正交实验, 实验表明, 适宜的乳化剂占单体量为 3. 5%。

2 5 8 引发剂用量的影响

引发剂是聚合反应的触媒, 用量少则反应不完全; 用量大则反应剧烈甚至暴聚。引发剂溶液不可提前太早配好, 否则易发生自衰变失效。实验对引发剂用量为 0. 30%、0. 35%、0. 40%、0. 45% 进行正交实验, 实验表明, 引发剂用量为 0. 45% 时, 乳液聚合过程稳定。

2 5 9 缓冲剂的选择

缓冲剂加入的目的是为了当引发剂分解产生硫

酸根时,能维持系统的 pH 在一定范围,使之不下降,以保证反应正常进行及系统的稳定。实验采用磷酸氢二钠作为缓冲剂能保证反应正常进行及系统的稳定。

2 5 10 保护胶的选择

乳液聚合中掺加保护胶,可以在聚合体颗粒表面形成一种保护吸附层,起到稳定乳液体系作用,增强乳液抗絮凝性;它还能提高乳液体系粘度,在颜料分散中起到一定的分散作用,使乳液具有良好的储存稳定性。实验采用聚乙二醇 2000 作为保护胶,乳液体系粘度适中,并具有良好的储存稳定性。

2 5 11 搅拌速度的影响

当搅拌速率过大时,由于剪切力的作用,会使乳胶粒子具有高速旋转的动能,粒子的碰撞会使粒子相互聚结在一起。当搅拌速率过小时,会使内部体系不能充分混合,单体易在反应器上部形成一滞流层,乳化剂不能把单体充分乳化,单体不能被充分消耗,当升温时,单体内易于发生本体聚合,同时由于大量单体反应放出大量的热,由于热量的散失不及时,导致反应自动加速,最终整个反应器内发生凝聚。

实验在反应开始半小时搅拌速度 210 r/min,在单体滴加完毕时增至 400 r/min,在保温 1 h 中转速降为 300 r/min。

2 5 12 缓蚀剂的选择

乳胶涂料用于金属,在成膜初期易造成金属表面的早期锈蚀,用于无锈表面时就必须添加缓蚀剂。实验采用 NaNO_2 作为缓蚀剂。

2 5 13 分散剂的影响

在水性涂料中,颜填料不易被水润湿,易产生聚焦和絮凝,分散剂的选择及用量是提高涂层防腐性能的重要因素。

分散剂的用量直接影响涂层的耐化学品性。分散剂用量过大,不但会影响涂层的防腐性,而且会提高分散介质中的离子浓度,进而降低静电粒子的排斥作用,分散剂最终将留在涂层内,故在保证颜

填料在涂料中有效分散的前提下,应尽量减少分散剂的用量,以免降低涂层的防腐性。实验采用 F-5 作为分散剂,制备的水性防锈涂料具有良好的耐盐水性。

2 5 14 成膜助剂的影响

成膜助剂直接决定着聚合物乳胶聚结成完整连续涂膜的程度,进而影响涂膜的长期防腐蚀效果。成膜助剂在一定程度上影响着涂膜的干燥速度等。实验采用乙二醇丁醚和醇酯-12 作为成膜助剂,制备的水性防锈涂料具有良好的表干、实干时间。

3 结 论

以苯乙烯和丙烯酸丁酯作为主要单体,甲基丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯作为必要成分,采用种子乳液聚合方式制备的苯丙乳液细腻、牛乳状,蓝光明显,性能优良。

通过正交实验和综合评分的方法,确定了最佳乳液聚合温度为 78~81℃,硬、软单体比值为 1:1.6,乳化剂占单体量为 3.5%,pH 为 7,引发剂用量为 0.45%。

采用 F-5 作为分散剂,乙二醇丁醚和醇酯-12 作为成膜助剂,制备的水性防锈涂料具有良好的耐盐水性。

参考文献:

- [1] 王善勤,孙兰新,宋文章. 涂料配方与工艺 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [2] 胡爱琼,张熙. 水性防锈涂料 [J]. 涂料工业, 2005, 35 (5): 57.
- [3] 张锡凤,程晓农. 水性涂料苯丙乳液的研究 [J]. 江苏理工大学学报, 1999, 20 (3): 61.
- [4] 苏娇莲,邓继勇,黄先威. 新型水溶性防锈涂料的研制 [J]. 电镀与涂饰, 2003, 22: 43.
- [5] 余远斌,张燕慧. 苯丙乳液研究进展 [J]. 化工进展, 1996, (2): 36.
- [6] 刘平平,程江,文秀芳,等. 水性防腐涂料用苯丙乳液的研究进展 [J]. 涂料工业, 2005, (7): 53.