

磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液及乳胶漆的研究

罗建新 张春燕* 郭伟伟 黄亚奥 熊布木吉 蔡松韬

(湖南工学院材料与化学工程学院,绿色建筑功能材料实验室,衡阳 421002)

摘要 将甲基丙酰氧乙基磷酸酯(P 单体)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)及丙烯酸(AA)采用半连续乳液聚合,制备磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液,并配制乳胶漆。研究了 P 单体用量、引发剂用量、乳化剂配合比等对乳液及乳胶漆性能的影响。研究表明:磷酸酯的引入,会形成一种磷化膜减缓燃烧,从而起到阻燃作用;当 P 单体用量为 2.2%(wt,质量分数)、引发剂过硫酸钾(KPS)用量为 0.13%(wt,质量分数)、十二烷基硫酸钠(SDS)与乳化剂 OP-10 质量配合比为 3:1 制得的磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳胶漆的附着力为 1 级、湿附着力为 1 级、耐水性达到 480h 无泡和无锈、耐盐水性达到 120h 无泡和无锈,具有较好的耐腐蚀性能。

关键词 磷酸酯,乳液聚合,丙烯酸酯乳液,乳胶漆,阻燃

Study on acrylate emulsion and latex paint modified by phosphate

Luo Jianxin Zhang Chunyan Guo Weiwei Huang Yaao Xiongbu Muji Cai Songtao

(Green Building Materials Laboratory, Department of Materials and Chemical Engineering,
Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002)

Abstract Phosphate modified acrylate emulsion was synthesized via semi-continuous emulsion polymerization used methyl acrylic ethoxy phosphate (P monomer), methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA) and acrylic acid (AA) as monomers. Moreover, latex coating was also prepared. The effects of P monomer, initiator, emulsifier ratio and other factors on the properties of emulsion and coating were studied. The results showed that the introduction of phosphate formed phosphide film to slow down the combustion, thus playing a role in flame retardant. When the dosage of P monomer and initiator were 2.2 (wt)%, 0.13 (wt)%, and, the ratio of SDS:OP-10 was 3:1, the latex coating exhibited good corrosion resistance; 1 grade adhesion, 1 grade wet adhesion, 480h water resistance, and 120h salt water resistance.

Key words phosphate, emulsion polymerization, acrylate emulsion, latex paint, flame retardant

丙烯酸酯乳液是丙烯酸(酯)类单体通过均聚或共聚的方法得到的热塑性树脂乳液,具有良好的耐候性、成膜性、柔韧性及环保性等优点,已广泛应用于水性涂料的成膜基料;然而其存在结构简单、成膜温度高、耐水性和耐腐蚀性差以及易燃等缺点^[1-2]。磷酸酯是一类具有优良润湿性、抗静电性、阻燃性及耐腐蚀性的环境友好材料,越来越多地被应用于防腐涂料和防火涂料。研究发现,磷酸酯的引入不但可以提高丙烯酸酯乳液(苯丙乳液)的稳定性,也可以提高涂层的附着力、耐水性、耐化学品性、耐腐蚀性和阻燃性^[3-10]。

本研究将含可聚合基团的磷酸酯单体与丙烯酸酯类单体乳液共聚,制得兼具本体阻燃性和防腐性的丙烯酸酯乳液,并配制得到功能性丙烯酸酯乳胶漆,在建筑装饰等领域有较广阔的应用前景。

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(BA)、十二烷基硫酸钠(SDS)、乳化剂 OP-10,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙烯酸(AA)、磷

基金项目:湖南省教育厅科学研究项目(16C0430);湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目(湘教通[2014]248号);衡阳市科技计划项目(2015KJ33,2016KG64);湖南省重点建设学科的资金资助(湘教发[2011]76号)

作者简介:罗建新(1983-),男,博士,副教授,主要从事功能高分子材料的研究。

联系人:张春燕。

酸三丁酯,均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂;过硫酸钾(KPS)、滑石粉,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;碳酸氢钠(NaHCO_3 ,分析纯),天津市恒兴化学试剂制造有限公司;甲基丙烯酰氧乙基磷酸酯(P单体),贝斯特试剂有限公司;1,2-丙二醇(分析纯),湖南汇虹试剂有限公司;六偏磷酸钠,天津市科密欧化学试剂有限公司;钛白粉,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;碳酸钙(分析纯),天津市北联精细化工试剂厂。

傅里叶红外光谱仪(FT-IR,UV-2700型),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;热重分析仪(TGA,TA Q500型),美国 TA 仪器公司;离心机(800B型),上海安亭科学仪器厂;漆膜附着力测试仪(QFZ型)、漆膜冲击器(QCJ型),天津市精科材料试验机厂;记数摆杆硬度计(QBY-II型),武汉格莱莫检测设备有限公司。

1.2 磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液的制备

1.2.1 预乳化液制备

在 250mL 圆底烧瓶中加入 30mL 去离子水,并加入一定量的复合乳化剂(不同 OP-10:SDS 的配合比)、0.65g 碳酸氢钠和一定量的 P 单体,搅拌溶解后再加入 10mL MMA、10mL BA 和 0.5mL AA,在室温下搅拌乳化 30min,得到预乳化液。

1.2.2 引发剂制备

将一定量的 KPS 溶于 10mL 去离子水中,制得引发剂溶液。

1.2.3 乳液制备

在装有回流冷凝管、电动搅拌器、恒压液滴漏斗和温度计的四口烧瓶中,加入 1/3 的预乳化液,搅拌并升温到 80℃ 后滴加 3mL 引发剂溶液,约 20min 滴完。然后同时滴加剩余的预乳化液和 5mL 引发剂溶液,2h 滴完。最后在 30min 内滴完剩余的引发剂溶液,在 90℃ 下保温反应 1~2h。降温至 40℃ 以下,用氨水调节 pH 至 7~8,过滤出料,即制得磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液。按照类似的方法制备未改性丙烯酸酯乳液,作为对照样品。

1.3 磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳胶漆的制备

磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳胶漆配方见表 1。按照表 1 配方,将丙二醇、10%(wt,质量分数,下同)的六偏磷酸钠水溶液及去离子水加入 250mL 三口烧瓶中。开动搅拌器,在 500r/min 转速下逐渐加入钛白粉、滑石粉和碳酸钙,快速搅拌(1000r/min)分散均匀。再加入磷酸三丁酯,继续快速搅拌 30min 后,再慢速加入磷酸酯共聚改性丙

烯酸酯乳液,直到搅匀为止,即制得磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳胶漆。

表 1 乳胶漆配方

材料名称	用量/%	材料名称	用量/%
自制乳液	40	碳酸钙	6
丙二醇	3	钛白粉	16
六偏磷酸钠	6	磷酸三丁酯	1
滑石粉	8	去离子水	20

1.4 样品结构性能表征

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,UV-2700型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)对样品进行测试,波数范围为 400~4000 cm^{-1} 。采用热重分析仪(TGA,TA Q500型,美国 TA 仪器公司)对样品进行耐热性能测试,升温速率 20℃/min,气氛为 N_2 ,测试温度范围为 0~500℃。采用漆膜附着力测试仪(QFZ型、天津市精科材料试验机厂)按照标准 GB/T 1720—1979(1989)、GB/T 5209—1985 和 GB/T 10834—2008 分别对样品进行漆膜附着力、耐水性和耐盐水性测试。

样品抗闪蚀时间测试。将乳液涂覆在马口铁片上,目测从涂覆完成至涂膜干燥过程中是否出现锈点以及锈点出现的时间。

样品转化率计算。称量表面皿的质量为 w_1, g ;滴加几滴阻聚剂(2%的对苯二酚溶液)后称重为 w_2, g ;然后加入约 1mL 乳液后称重为 w_3, g ;在 110℃ 烘箱中烘干至恒重,称重为 w_4, g 。样品转化率计算见式(1)。

$$C = \frac{(w_4 - w_1) - (w_3 - w_2) \times \frac{w_{\text{固}}}{w_0} - (w_2 - w_1) \times 2\%}{(w_3 - w_2) \times \frac{w_{\text{单}}}{w_0}} \quad (1)$$

式中, C 为样品的转化率,%; $w_{\text{固}}$ 为配方中所有固体物质的总质量,g; w_0 为配方中所有物质的总质量,g; $w_{\text{单}}$ 为配方中所有单体的总质量,g。

样品凝胶率计算。聚合反应结束后,将乳液用 300 目尼龙网过滤,收集滤渣及反应器、搅拌器上的凝聚物,水洗后于 110℃ 烘干至恒重,称重,计算其占单体和乳化剂总质量的百分率。

样品吸水率计算。取一定乳胶漆置于表面皿中,干燥至恒重后称重;然后将膜浸泡在水中 24h,取出膜并吸干表面水分后称重,计算浸水后膜质量增加百分数。

乳液的钙离子稳定性、稀释稳定性和离心稳定

性测试参照参考文献[11]的方法。耐水白性测试参照参考文献[12]的方法。

2 结果与讨论

2.1 P 单体用量对乳液性能的影响

不同 P 单体用量的磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液性能见表 2。从表 2 可知,采用磷酸酯共聚改性,在一定程度上可提高丙烯酸酯乳液的稳定性。随着 P 单体用量的增加,磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液抗闪蚀时间有所延长,当 P 单体用量增加到 2.2% 时,磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液的综合性能较好,完全没有闪蚀现象,无沉淀,耐水白性达到 2。这是由于 P 单体与金属基材之间形成了完整致密的磷酸盐保护膜,完全抑制了闪蚀情况的发生[8]。随着 P 单体用量的增加,乳液的耐水白性有所下降。

表 2 不同 P 单体用量的磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液性能

乳液样品编号	P 单体用量/%	乳液外观	钙离子(Ca ²⁺)稳定性	稀释稳定性	离心稳定性	耐水白性	抗闪蚀能力/min
1	0	泛蓝光	通过	通过	少许沉淀	2	1.5
2	0.9	乳白	通过	通过	无沉淀	2	6.0
3	2.2	泛蓝光	通过	通过	无沉淀	2	无闪蚀
4	4.3	泛蓝光,粘稠	通过	通过	无沉淀	2	无闪蚀
5	5.3	泛蓝光	通过	通过	无沉淀	1	无闪蚀
6	6.3	泛蓝光	通过	通过	无沉淀	1	无闪蚀

2.2 引发剂用量对乳液性能的影响

不同引发剂用量的磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液性能见表 3。从表 3 可知,随着引发剂用量的增加,转化率先增加后减少,凝胶率稍有增加。这是因为引发剂用量增加,体系中的自由基浓度升高,聚合速率加快,同时释放出来的反应热也会加速乳胶粒的布朗运动,增大相互之间的碰撞几率,使得聚合稳定性下降,凝胶率有所增加,当引发剂用量为 0.13% 时,乳液的转化率达到 97.0%,凝胶率为 1.8%。

表 3 不同引发剂用量的磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液性能

乳液样品编号	引发剂用量/%	转化率/%	凝胶率/%
1	0.08	93.6	1.2
3	0.13	97.0	1.8
5	0.16	93.3	1.4
6	0.24	91.8	2.1

2.3 乳化剂配合比对乳液性能的影响

采用乳化剂 SDS 与乳化剂 OP-10 的不同质量配合比,研究磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液性能的变化。不同乳化剂配合比的磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液性能见表 4。从表 4 可知,随着 SDS 用量的增加,样品的转化率先增加后减少,稳定性先变好然后下降;这是由于 OP-10 在聚合过程中的空间位阻,降低了乳胶粒的凝聚;当 SDS 用量增加到一定程度,阴离子的电荷稳定性超过空间位阻的影响时,破坏了乳液的稳定性。当 SDS 与 OP-10 的质量配比为 3:1 时,磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液稳定且转化率较高。

表 4 不同乳化剂配合比的磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液性能

乳液样品编号	SDS:OP-10	转化率/%	乳液外观	Ca ²⁺ 稳定性	离心稳定性
1	1:1	93.3	泛蓝光	通过	微许沉淀
2	2:1	96.9	乳白微蓝	通过	无沉淀
3	3:1	97.0	泛蓝光	通过	无沉淀
4	4:1	75.3	泛蓝光	通过	微许沉淀

2.4 FT-IR 分析

纯丙烯酸酯乳液(a)、磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液(b)的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液谱线[见图 1(b)]在 1166cm⁻¹ 处显示磷酸酯中 P=O 基团的特征峰[7];在 1458cm⁻¹ 处的吸收峰增强,说明 -CH₃ 的存在;在 961cm⁻¹ 处吸收峰增强,说明磷酸酯中 P-O-C 特征峰的存在;在 1695~1540cm⁻¹ 处无 C=C 双键的特征峰。这些均表明,磷酸酯共聚改性丙烯酸酯成功实现。

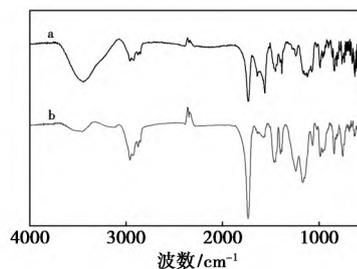


图 1 纯丙烯酸酯乳液(a)、磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液(b)的 FT-IR 谱图

2.5 热重分析

纯丙烯酸酯乳胶膜(a)、磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳胶膜(b)的热重曲线见图 2。从图可以看出,相比纯丙烯酸酯乳胶膜,磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳

胶膜的起始分解温度和最大热失重速率时温度均有所提高,纯丙烯酸酯乳胶膜的起始分解温度为 320℃,磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳胶膜的起始分解温度为 360℃,在 400℃时磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳胶膜的失重率为 75%。磷酸酯基团的加入,提高了磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳胶膜的热稳定性。这是由于磷酸酯氧化分解成含氧酸,生成一种固化膜而阻止胶膜的热分解^[7],可在一定程度上起到阻燃作用。

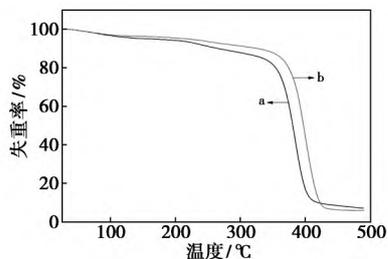


图 2 纯丙烯酸酯乳胶膜(a)、磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳胶膜(b)的热重曲线图

2.6 乳胶漆的性能

不同乳胶漆的性能见表 5。从表 5 可知,相比于未改性丙烯酸酯乳胶漆(序号 1),P 单体用量为 2.2%、引发剂用量为 0.13%、SDS 与 OP-10 质量配合比为 3:1 制得的磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳胶漆(序号 2)的附着力、湿附着力、耐水性和耐盐水性均有所提高,附着力为 1 级、湿附着力为 1 级、耐水性达到 480h 无泡和无锈、耐盐水性达到 120h 无泡和无锈。这是由于磷酸酯的加入,磷酸酯与底材产生磷化作用,形成一种致密的磷化膜,增强了乳胶漆的附着力,水分子与盐离子等难以进入涂膜与金属之间,从而提高了磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳胶漆的耐腐蚀性能^[8]。但由于磷酸酯基团的亲水性,导致磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳胶漆的吸水率稍有升高。

表 5 不同乳胶漆的性能^①

序号	附着 力/级	湿附着 力/级	吸水 率/%	耐水性	耐盐水性
1	2	3	6.4	120h 轻微起泡,生锈	72h 轻微起泡,生锈
2	1	1	7.5	480h,无泡,无锈	120h,无泡,无锈

注:①序号 1 为未改性丙烯酸酯乳胶漆,序号 2 为磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳胶漆。

3 结论

采用半连续乳液聚合,成功制得磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液,并配制乳胶漆涂料。研究表明:

(1)当 P 单体用量、引发剂用量分别为 2.2%、0.13%,阴离子 SDS/非离子乳化剂 OP-10 配合比为 3:1 时,磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液及乳胶漆涂料的综合性能较好。

(2)磷酸酯的引入,会形成一种磷化膜减缓燃烧,从而起到阻燃作用,并能提高附着力和耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] 余倩,姚煌,余林,等.羟基磷酸酯共聚苯丙乳液的合成及其防腐性能[J].精细化工,2011,28(8):822-825,832.
- [2] 刘琼宇,曾幸荣,李红强,等.含磷丙烯酸酯乳液的制备及性能研究[J].化学与黏合,2012,34(6):7-9,18.
- [3] Wang G J, Yang J Y. Thermal degradation study of fire resistive coating containing melamine polyphosphate and dipentaerythritol[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 72(4): 605-611.
- [4] Reyes Y, Rodriguez F J, Rio Jmd, et al. Characterization of an anticorrosive phosphated surfactant and its use in water-borne coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 52(1): 366-371.
- [5] 夏宇正,吴芮,焦书科.结合磷型阻燃丙烯酸酯共聚物乳液的合成与性能[J].涂料工业,2009,39(3):28-32.
- [6] Inigo G A, Dirk M, Jose R L, et al. Adhesion enhancement in waterborne acrylic latex binders synthesized with phosphate methacrylate monomers[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 61: 38-44.
- [7] 唐金勇,闫福安.含氟丙烯酸酯防锈乳液的合成研究[J].中国涂料,2013,28(5):55-59.
- [8] 张东阳.磷酸酯改性丙烯酸酯乳液的合成与性能研究[J].中国涂料,2014,29(10):38-43.
- [9] 杨亚萍,孟婷婷,陈永康,等.无烷基酚聚氧乙烯醚的含磷环氧丙烯酸酯防锈乳液的制备与性能[J].涂料工业,2015,45(7):40-46.
- [10] 钟泽钦,余倩,姚煌,等.环境友好型苯丙防锈乳液的改性研究[J].化工新材料,2013,41(9):151-153.
- [11] 谢思,林炳盛,卢杨劲,等.改性钛溶胶/羟基丙烯酸酯复合乳液的制备与表征[J].华南师范大学学报(自然科学版),2015,47(5):58-64.
- [12] 李国梁,叶仙华,乔永洛,等.高耐水白水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):32-37.

收稿日期:2016-10-08

修稿日期:2017-10-22