

成膜助剂的特性 对聚合物乳液稳定性及成膜的影响

殷耀兵^{1,2,3}, 陈小文², 石成芬², 官文超²

(1. 河北工程大学, 河北邯郸 056038; 2. 广东华润涂料有限公司, 广东顺德 528306; 3. 华中科技大学博士后流动站, 武汉 430007)

摘要: 研究了几种成膜助剂的特性对于丙烯酸类和苯丙乳液稳定性及成膜的影响。结果发现, 成膜助剂的相容性、水溶性和表面张力对乳液破乳具有影响, 而表面张力影响最大。相容性好、表面张力与乳液匹配的成膜助剂有利于乳液成膜。研究结果对于提高成膜质量和降低成膜助剂的用量具有现实意义。

关键词: 成膜助剂; 相容性; 溶解性; 表面张力; 乳液

中图分类号: TQ630.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2556(2007)07-0036-03

0 前言

从助成膜机理来看^[1-2] 成膜助剂在成膜过程中提供足够的自由体积, 以使聚合物粒子变形和聚合物分子链段扩散、缠绕而融合成连续的膜。根据自由体积理论, 成膜助剂的用量可以通过公式估算^[1]。但是实际情况却是, 不同的成膜助剂对同一乳液降低最低成膜温度的能力是不同的, 显然成膜助剂的其他性能也具有不可忽视的影响。应用实践发现, 成膜助剂的水溶性、相容性和挥发性影响着成膜助剂在涂料中的存在状态、运动行为和使用效果^[3]。研究成膜助剂的特性对乳液涂料的影响, 对于深入细致地认识和把握水性涂料的成膜过程, 对于提高涂料成膜性能、减少成膜助剂的用量、发展低 VOC 或零 VOC 等环保涂料将大有帮助。为此, 本文研究了几种成膜助剂的特性对于丙烯酸类和苯丙乳液稳定性及成膜的影响, 研究结果对于提高成膜质量和降低成膜助剂的用量具有现实意义。

1 实验部分

1.1 原料仪器

苯丙乳液 V6, 自交联丙烯酸酯类乳液 V5, 自交联丙烯酸酯类乳液 V7, 均为市售商品。成膜助剂: 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇单异丁酸酯、乙二醇、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单丁醚、丙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚、丙二醇、乙二醇乙醚、二乙二醇单丁醚, 均为市售商品。

DSC 204 F1 差示扫描量热仪, 德国耐弛公司;

DCA300 表面张力仪, THERMO 公司。

1.2 DSC 分析

利用涂布器将聚合物乳液刮涂在洁净的玻璃平板上, 涂布厚度为 75 μm 。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH 条件下干燥 60 min。利用 5 点取样法小心地刮取涂膜, 然后进行 DSC 分析。DSC 分析条件为: 氮气气氛, 流速 20.0 mL/min, 温度范围 -70 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$, 升温速度 20.0 K/min。

1.3 表面张力测试

以 DA-100M 密度仪测定样品的密度, 并将该密度值输入表面张力测试仪中。待测液体样品放在自动升降台上, 调节液面与吊环的间隔为 4 ~ 5 mm。平行测定 3 次, 取平均值。环境温度为 27 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 成膜助剂与乳液之间的相容性

根据成膜助剂和乳液聚合物的溶解度参数就可以初步判断二者的相容性。溶解度参数可以通过分子结构进行估算^[4], 也可以利用物理参数进行计算^[5], 例如利用正常沸点或表面张力数据计算。对于聚合物来说, 通过分析聚合物在一系列溶剂中溶解或溶胀的情况, 就可以得到聚合物乳液中高分子的溶解度参数的信息。一般要求选用合适的溶剂, 不同溶剂的数量要足够多^[6]。但是, 实际应用的成膜助剂和乳液体系往往是工业商品, 通常含有一些杂质, 另外温度不同会造成误差^[7], 估算方法

表1 成膜助剂与乳液的相容性

乳液	V6	V5	V7
2, 2, 4- 三甲基 -1, 3- 戊 二醇单异丁酸酯	×	×	×
二丙二醇单丁醚			×
二乙二醇单丁醚	×		×
丙二醇单丁醚	×	×	
二丙二醇单甲醚		×	
乙二醇		×	
丙二醇	×		×
乙二醇单丁醚	×		×
乙二醇乙醚	×		×
二丙二醇单丙醚		×	×

注： - 相容； - 半相容； × - 不相容。

和计算方法^[8]本身也存在误差。所以,根据溶解度参数进行判断需要谨慎求证。

将乳液干燥,得到乳液聚合物。根据乳液聚合物在成膜助剂中溶解、溶胀的情况,就可以判断它们的相容性。表1列出了成膜助剂与乳液的相容性结果。

DSC 分析方法是判断成膜助剂与乳液聚合物是否相容的最有效手段,对于初步筛选的结果可以采用DSC方法进一步证实。表2列出了乳液V5与成膜助剂二乙二醇单丁醚混合后的DSC分析结果。从表2可

表2 乳液V5与成膜助剂二乙二醇单丁醚混合物的DSC分析结果

乳液	成膜助剂	T _{g1} /	T _{g2} /
V5	无	124.4	45.1
V5	二乙二醇单丁醚	110.4	25.2

以看出,加入成膜助剂后,乳液聚合物的两个T_g分别下降了14 和20 ,说明成膜助剂与聚合物中相容性比较好。这与实验观察到的相容性结果一致。

2.2 成膜助剂的特性对乳液稳定性的影响

通常直接将成膜助剂与乳液混合,根据乳液性状变化来判断二者的“相容性”。但是,实际上所观察到的现象是许多因素的综合结果。除了成膜助剂的用量、分配系数等因素外,成膜助剂的特性也有

重要影响。在这里主要讨论成膜助剂的相容性、水溶性和表面张力对乳液稳定性及成膜的影响。利用表面张力仪测试了有关成膜助剂和乳液的表面张力。表3为测试结果,并且列出了这些水溶性和表面张力不同的成膜助剂与乳液混合后的稳定性。

从表1和表3可以看出,与聚合物具有相容性的成膜助剂与乳液混合时,相对于相容性不好的成膜助剂来说,表现为易于降低乳液稳定性的特征。另外,水溶性好的成膜助剂对乳液性状影响小,而水溶性差的成膜助剂对乳液的稳定性影响比较大。

此外,总体来看V6与几种成膜助剂混合后破乳不明显,而V7与几种成膜助剂混合后很容易破乳。我们认为这是表面张力的差异所表现出来的结果。从表3中可以看出,三种乳液V6、V5、V7的表面张力分别为38.8639 mN/m、47.8118 mN/m和49.3057 mN/m,V7的表面张力最大,V6表面张力最小。当三种乳液体系中加入表面张力低的同一成膜助剂时,由于V7与成膜助剂之间表面张力的差异最大,成膜助剂很容易破坏乳液体系原来的稳定性,导致破乳或黏度增加。另外V7的表面张力大,说明乳液V7中含有的乳化剂少,对外加成膜助剂的乳化能力也小,因此V7与几种成膜助剂混合后很容易破乳。

从表3中还可以看出,丙二醇单丁醚、二丙二醇单丙醚和乙二醇单丁醚的表面张力最小,它们对三种乳液的稳定性影响也最大,容易导致乳液黏度增加、结块或者凝胶化。由此可以看出,成膜助剂和乳液混合后乳液的稳定性受到相容性、成膜助剂的溶解性和表面张力等因素的影响,其中表面张力的

表3 成膜助剂与乳液混合后的稳定性

项 目	25 溶解度(质量分数) /%	表面张力 /(mN/m)	稳定性		
			V6	V5	V7
2, 2, 4- 三甲基 -1, 3- 戊 二醇单异丁酸酯	不溶	28.0161	黏	胶	高黏
二丙二醇单丁醚	4.5	27.5554	未	高黏块	块黏
二乙二醇单丁醚		29.8645	未	未	粘
丙二醇单丁醚	5.5	26.1001	未	块	高黏
二丙二醇单甲醚		29.0162	附	未	未
乙二醇		47.8198	未	未	未
丙二醇		35.9878	未	未	未
乙二醇单丁醚		27.2401	黏	胶	胶
乙二醇乙醚		27.9331	附	附	未
二丙二醇单丙醚	19.6	27.2101	未	块	高黏块

注： 成膜助剂质量分数为15%。

未 - 未见变化；胶 - 凝胶化；块 - 有酪块状物出现；黏 - 黏度升高；附 - 瓶壁有少量附着物出现。

影响最大。

2.3 成膜助剂的特性对乳液成膜的影响

将成膜助剂与乳液的混合物分别在以下三种条件下涂膜、干燥： (27 ± 1) 和相对湿度 $50\% \pm 5\%$ 、 (5 ± 1) 和相对湿度 $50\% \pm 5\%$ 、 (5 ± 1) 和相对湿度 $30\% \pm 5\%$ 。结果发现，与乳液聚合物相容、表面张力与乳液匹配的成膜助剂有利于乳液成膜，所得涂膜表面光滑、平整、透明；反之，所得涂膜开裂、有刮痕、不透明（表略）。同时发现，水溶性好的成膜助剂虽然对乳液的稳定性有利，但是对于乳液成膜来说，水溶性好的成膜助剂容易导致涂膜缩边。

3 结论

通过成膜助剂与乳液聚合物的溶解、成膜助剂与乳液混合以及 DSC 分析等实验，分析了成膜助剂与乳液聚合物的相容性和影响乳液与成膜助剂混合后破乳的原因。成膜助剂的相容性和水溶性对乳液破乳具有影响，但表面张力偏低影响更大。相容性好、表面张力大且与乳液匹配的成膜助剂有利于乳液成膜。研究结果对于提高成膜质量和降低成膜助剂的用量具有现实意义。

参考文献

- [1] 林宣益. 成膜助剂的助成膜机理、性能和发展趋势. 化学建材[J], 2004: 14-19
- [2] 沈慧芳, 傅和青, 黄洪, 等. 成膜助剂在乳胶漆中作用分析. 合成材料老化与应用[J], 2004, 33(2): 41-43
- [3] J. Mulvihill, A. Toussaint, M. De Wilde, Onset, follow up and assessment of coalescence, Progress in Organic Coatings[J], 1997, 30: 127-139
- [4] 夏正斌, 涂伟萍, 杨卓如, 等. 溶解度参数在研制高性能丙烯酸聚氨酯涂料中的应用. 高校化学工程学报[J], 2001, 15(1): 88-92
- [5] 李忠辉, 英徐根, 刘国杰. 聚合物的内压与新溶解度参数. 高校化学工程学报[J], 2001, 15(3): 206-212
- [6] Charles M. Hansen. 50 years with solubility parameters-past and future, Progress in Organic Coatings[J], 2004, 51: 77-84
- [7] 武利民, 李丹, 游波. 现代涂料配方设计. 北京: 化学工业出版社[B], 2000: 69
- [8] T.C. 巴顿. 涂料流动和颜料分散 - 流变学方法探讨. 涂料及油墨工艺学. 北京: 化学工业出版社[B], 1988: 288-291

收稿日期 2007-03-14

(上接第35页)

5 合成标准不确定度 $U_c(W)$ 的计算

$$\frac{U_c(W)}{W} = \sqrt{\left(\frac{U(f_i)}{f_i}\right)^2 + \left(\frac{U(M_s)}{M_s}\right)^2 + \left(\frac{U(M_l)}{M_l}\right)^2 + \left(\frac{U(A_l/A_s)}{A_l/A_s}\right)^2}$$

$$\frac{U_c(W)}{W} = \sqrt{(0.0024)^2 + (0.00032)^2 + (0.000069)^2 + (0.0016)^2} = 0.0029$$

合成标准不确定度:

$$U_c(W) = 0.0029 \times 0.7562\% = 0.0022\%$$

6 扩展不确定度的计算

按照国际惯例，令扩展因子 $k=2$ ，则扩展不确定度 $U=k U_c(W)$ ，因此，TDI 含量的扩展不确定度为 $U=k U_c(W)=2 \times 0.0022\%=0.0044\%$ ，样品中 TDI 含量： $0.7562\% \pm 0.0044\%$ 。

7 结论

从上述结果中可以看出，待测样品的不确定度

取决于上述各个分量的大小。其中内标物校正因子的不确定度和仪器的稳定性所带来的不确定度对待测样品的最终不确定度的影响较大，提高检测的准确性可以通过提高标准物质 TDI 的纯度、优化稳定仪器工作状态和提高样品检验重复次数来实现，标准物质的称量不是重点。本评估报告可对提高检测工作质量起到指导作用。

参考文献

- [1] 国家质量技术监督局供量司. 测定不确定度评定与表示指南[M]. 中国计量出版社, 2003
- [2] 国家计量技术规范 JJF1059—1999 测量不确定度评定与表示
- [3] 国家标准 GB/T18446—2001 气相色谱法测定氨基甲酸酯预聚物和涂料溶液中未反应的甲苯二异氰酸酯 (TDI) 单体

收稿日期 2007-05-20

SUMMARIES

Study on high-performance acrylic PU coatings modified by E-10

Zhou Xiaoyong, Sun Enru, Zhang Xiaoqin (24)

Abstract: This paper introduces synthesis technology and technical index of hydroxyl acrylic resin modified by glycidyl tertiary carboxylic ester (E-10) and performances of coatings from the aliphatic acrylic PU resin.

Keywords: hydroxyl acrylic resin, acrylic PU coatings, glycidyl tertiary carboxylic ester, high-performance, modification

The Study of Basic Principles of Designing Single Group Waterborne Polyurethane

Kong Dandan, Zhang Peng, Bao Junjie, etc. (28)

Abstract: Series of waterborne polyurethane (WPU) were prepared. The effects on resistance to water, mechanical properties and the film's hand sense of different kinds of soft segment (N-210, N-220, PCL), different kinds of diisocyanates (TDI, IPDI and HDI), molar ratios of n-NCO/n-OH and crosslinking agent were investigated.

Keywords: waterborne polyurethane, structure, performance

Discussion on methods for testing the water content in water-borne coatings

Ma Congxin (31)

Abstract: This paper introduces the tests of water content in water-borne coatings by gas chromatography method and Karl-Fischer's method. Also it discusses the influencing factors in tests basing on the actual examples.

Keywords: gas chromatography method, Karl-Fischer's method, water content, internal standard method

Evaluation on the uncertainty of the test results of the TDI content in solvent-borne wood coatings

Liang Zhi, Zhang Guizhen (34)

Abstract: This paper evaluates the uncertainty of TDI content test value in solvent-borne wood coatings and analyzes the factors influencing the uncertainty test. It also narrates the evaluation methods for uncertainty, showing that the method can truly give the confidence level and accuracy of test.

Keywords: uncertainty, solvent-borne wood coatings, TDI
Influence of characteristic of film forming additives on the stability and film forming of polymer latex

Yin Yaobing, Chen Xiaowen, Shi Chengfen, etc. (36)

Abstract: It studies the influence of characteristic of several film forming additives on the stability and film forming of acrylic and styrene/acrylic polymer latex. Results tell that the compatibility, water-solubility and surface tension have influence on demulsification of the latex, especially the surface tension. Good compatibility of surface tensions

between emulsion and film forming additive is favorable to film forming. The study is of practical significance for improving the film quality and decreasing the use dosage of film forming additive.

Keywords: film forming additive, compatibility, solubility, surface tension, latex

Discussion on the influencing factors of scrub resistance of inner-wall latex coatings

Hu Zhongyuan, Guo Zhihua, Zou Peng (39)

Abstract: This paper completely and detailedly analyzes the influence of every factor on scrub resistance basing on the selection and match of latex, pigment and additives and the exterior environment.

Keywords: latex coatings, scrub resistance, main factors
Main problems in the use of hot-melt traffic coatings and solving scheme to them

Jie Ji, Huang Zijie (42)

Abstract: This paper introduces the main common problems in the use of hot-melt traffic coatings; analyzes the reasons and gives the solving methods to them.

Keywords: hot-melt traffic coatings, road-mark coatings, road-mark coatings application

Discussion on the use characteristic and research development trend of camouflage coatings

Ai Baoying (45)

Abstract: This paper narrates the development trend and present status of camouflage coatings from introducing airplane camouflage technology and use characteristic of camouflage coatings, focusing on the mechanism and development status of nanometer materials and nano camouflage coatings.

Keywords: camouflage technology, camouflage coatings, development trend, use characteristic

Discussion on actuality and use of the environment-protecting cosolvent, propylene glycol ether

Feng Zhen, Zeng Hongyan (48)

Abstract: This paper introduces domestic and overseas status, environment-protection performance evaluation and use of propylene glycol ether.

Keywords: propylene glycol ether, catalyst, toxicity
Water-borne inorganic zinc silicate workshop primers

Liu Xin (50)

Abstract: This paper narrates the zero-VOC high-solid water-borne inorganic zinc silicate workshop primer through comparison with solvent-borne inorganic zinc silicate workshop primer; and introduces the performances and application in details.

Keywords: workshop primer, solvent-borne, water-borne, VOC