

# 成膜助剂在高 $T_g$ 乳液木器漆中的应用

吴俊 (陶氏化学, 上海 201203)

**摘要:** 针对高  $T_g$  乳液在木器漆 (通常为家具漆) 应用中所面临的可操作性问题, 讨论了决定因素之一的成膜助剂的影响, 基于测试结果提出建议配方。

**关键词:** 高  $T_g$  乳液; 木器漆; 成膜助剂; 成膜温度; 硬度建立

中图分类号: TQ 630.7 文献标识码: B 文章编号: 0253-4312(2010)03-0071-04

## Application of Film Forming Additive in Industry Wood Coatings Based on High $T_g$ Emulsion

Wu Jun

(Dow Chemical(China)Company Limited, Shanghai 201203, China)

**Abstract** In terms of the application feasibility of high  $T_g$  emulsion in industry wood coatings (furniture coatings), the paper focused on discussion of the film forming additive package choice, then provided guidance formulations based on the lab work.

**Key Words** high  $T_g$  emulsion; wood coating; film forming additive; film forming temperature; hardness development

## 0 引言

随着涂料技术的不断发展, 乳液技术的应用已不再仅限于墙面装饰, 而正在向更广泛的应用领域延伸。在进入工业领域时, 乳胶涂料所面对的要求也更严苛。在要求成膜性能良好的同时, 还要求其具有优良的硬度和最快的硬度建立, 因此要求高  $T_g$  聚合物乳液; 然而, 高  $T_g$  聚合物的应用也带来如何保证聚合物能在常温自干条件下良好成膜的问题。成膜助剂将发挥重要的作用。

## 1 成膜机理和成膜助剂

### 1.1 成膜助剂作用

常规乳液是热塑性丙烯酸或丙烯酸改性聚合物。由于合成工艺和要求的不同, 所合成的聚合物各具有不同的  $T_g$ 。乳胶颗粒在干燥过程中要形成连续的膜就必须保证施工环境温度高于  $T_g$ , 或暂时降低乳胶的  $T_g$ 。添加烘道等设施可以提高环境温度, 但是加热会带来板材变形、能耗的风险, 而且其作用也是有限的。而通过成膜助剂降低最低成膜温度, 即使在常温亦可成膜, 是最佳解决方案, 也是目前涂料工业广泛采用的一种辅助成膜手段。

### 1.2 成膜助剂种类

成膜助剂是水分挥发后仍存在于漆膜中的慢挥发溶剂, 对漆膜的初期性能有着直接的影响。

目前成膜助剂较普遍采用醇醚类和醇酯类。醇酯类被广泛应用于建筑涂料, 其特点是强溶解力和成膜性能突出, 缺点在于挥发慢。工业涂料产品有着较多初期硬度要求, 如金属和木器漆的生产线应用要考虑生产周期、打磨要求、码垛和包装运输等相关早期抗粘连要求。这就决定了在漆膜中的长期驻留的醇酯类成膜助剂不适合在工业涂料中运用。醇醚类助剂在挥发速率方面有着更多选择 (部分见表 1), 因此在配方时可以提供更多可能性来平衡保证成膜性能和干燥速度; 同时其与水 and 有机物相容性的差别, 也便于通过成膜助剂的调整来帮助涂料水油系统平衡的调节。

## 2 成膜助剂的选择

### 2.1 成膜助剂效率对比

成膜剂用量的测试在实验中选择乳液 A,  $T_g = 58^\circ\text{C}$ , 最低成膜温度  $53^\circ\text{C}$ , 金属交联聚合物, 厂方推荐用于家具木器漆。本次实验将成膜温度控制在  $0\sim 5^\circ\text{C}$ , 而不是针对一个特定的成膜温度, 成膜剂用量的最终数据可能存在差异 (见图 1)。

同时比较各个溶剂对漆膜硬度的影响 (见图 2)。

作者简介: 吴俊 (1972-), 男, 工程师, 主要从事水性工业涂料研究。

表 1 常用醇醚类成膜助剂主要技术参数  
Table 1 Technical data of film forming additive

化学名称	沸点 /℃	蒸发速度 (醋酸丁酯 = 100)	蒸气压 (20℃) /mmHg	在水中溶解度 / [g·(100g) <sup>-1</sup> ]	水溶于溶剂的溶解度 / [g·(100g) <sup>-1</sup> ]	HLB
乙二醇丁醚	171	7.9	0.66	∞	∞	7.4
二乙二醇丁醚	230	< 1	0.03	∞	∞	7.7
二丙二醇甲醚	190	3.5	0.28	∞	∞	8.2
丙二醇丁醚	170	9.3	0.85	6	13	6.9
二丙二醇丁醚	229	0.6	0.04	5	10	6.8
丙二醇苯醚	243	< 1	< 0.01	1	7	5.9

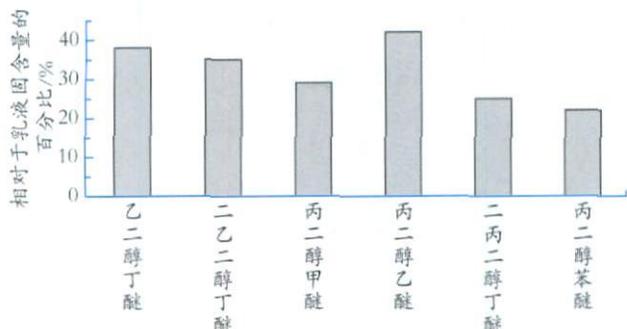


图 1 醇醚类成膜助剂效率对比

Fig 1 Performance comparison of film forming additive

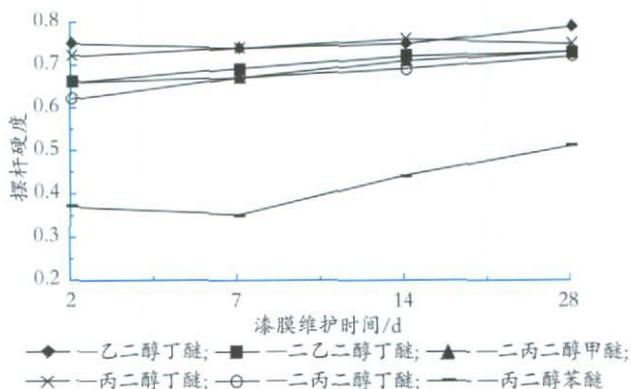


图 2 醇醚类成膜助剂对硬度建立的影响对比

Fig 2 Hardness development based on different coalescent

从图 1、2 可以看出,醇醚类溶剂系列在成膜效率上存在较大差别。达到所要求的成膜温度时,丙二醇苯醚用量最少,二丙二醇丁醚的效果与之接近,而乙二醇丁醚、二乙二醇丁醚和丙二醇丁醚的用量都超过乳液固含量的 35%,效率偏低;但同时乙二醇丁醚却是唯一能在 2 d 后就基本完成硬度建立的,二丙二醇丁醚则是唯一既有高成膜效率又有较快硬度建立的助剂;丙二醇苯醚的表现同醇酯接近,成膜好但挥发慢,硬度建立时间超过 1 个月,难以满足工业应用对初期硬度的要求。但并不排除个别环境条件对成膜效果有特殊要求,适当加入丙二醇苯醚或 12-醇酯还是必要的。

随着人们对乙二醇(醚类)溶剂对人体危害认识的逐渐深入,正开始用丙二醇类溶剂替代乙二醇(醚类)。然而丁基溶剂——乙二醇丁醚是个例外,它完全水溶而且对水油两相都具有强烈的亲和力(见表 1),这样的特性尚无法找到适合的丙二醇醚类溶剂作替代品,目前仍有诸多原料厂商和生产

厂商推荐使用。

## 2.2 依据初步测定用量的配方的性能检测

以上测试中乙二醇丁醚和二丙二醇丁醚的硬度建立都有不错表现,本文选择两者以 1:1 的比例作为进一步实验的成膜助剂配合。为保证成膜,初步实验总用量设定为测试中单一乙二醇丁醚的用量为 38%,即两者各 19%。进一步实验的基本配方如表 2 所示。

表 2 进一步实验的基本配方  
Table 2 Basic formulation for further experiment

原料	w /%
乳液(固含量 40%)	75.00
纯水	11.30
乙二醇丁醚	5.70
二丙二醇丁醚	5.70
消泡剂	0.50
表面活性剂	0.30
打磨助剂(或颜填料)	1.00(15.00)
流变改性剂	0.50

经检测,此配方的乳液最低成膜温度在 0℃ 以下,硬度建立(见图 3)已接近单一乙二醇丁醚的表现,只是在 2 d 后的硬度表现稍差,但也已基本接近 0.7,铅笔硬度已达 HB<sub>8</sub>。

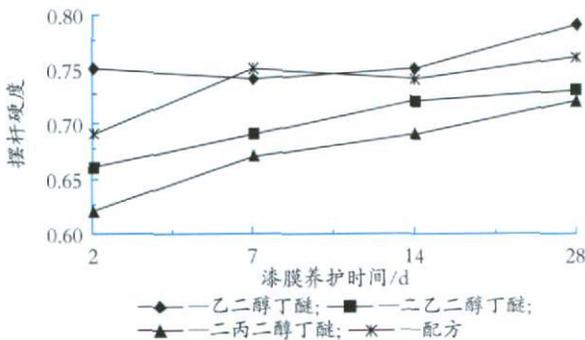


图 3 溶剂搭配后及单一溶剂对漆膜硬度的影响

Fig 3 Hardness development based on blended coalescent and/or single coalescent

对此配方进行的施工性验证中,选取了不同的涂布量,并进行 5℃、25℃、35℃ 和模拟生产线烘干条件(即喷涂后晾干 3~5 min 再 50℃ 烘干 10 min 晾干至室温后重涂)测评,分别在玻璃板(考虑其无底材因素影响)及木材表面进行平行施工测

试,其他实验条件保持一致。

膜表现均良好;而第 2 涂和第 3 涂则分别在高温成膜和厚涂时

实验发现,不同干燥温度以及在两种底材上的第 1 涂均成

出现不同程度开裂(见表 3),在木材和玻璃表面情况相似。

表 3 模拟施工记录

Table 3 Trial application record

		涂布量 / (g · m <sup>-2</sup> )					
		木 材			玻 璃		
		60	90	120	60	90	120
第 1 涂	5 °C	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常
	25 °C	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常
	35 °C	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	细微裂纹	细微裂纹
	生产线	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常
第 2 涂	5 °C	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常
	25 °C	无明显异常	无明显异常	细微裂纹	无明显异常	无明显异常	无明显异常
	35 °C	无明显异常	细微裂纹	细微裂纹	无明显异常	细微裂纹	细微裂纹
	生产线	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常
第 3 涂	5 °C	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常
	25 °C	无明显异常	细微裂纹	裂纹	无明显异常	无明显异常	裂纹
	35 °C	细微裂纹	龟裂	龟裂	细微裂纹	密集开裂	密集开裂
	生产线	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常	无明显异常

2.3 成膜助剂比例调整和多种底面适用性测试

对于玻璃表面高温厚涂第 1 涂即出现裂纹的情况(见表 3),本文通过对溶剂类型和用量进行调整,使得漆膜开放时间略有不同,找到了使涂膜无开裂的溶剂配比,如表 4 所示。而对于在第 2 涂和第 3 涂高温干燥时出现较明显开裂,同样的方法却无法根除。本文将此改进后的配方产品施工于其他高 PVC 底漆表面时,均无一例外地出现开裂,而在低 PVC 底漆表

面则较少出现开裂。考虑到可能是底层疏松的漆膜对上层涂料中溶剂产生吸附,适当增加成膜助剂的量(见表 4)应该可以保证重涂时成膜良好;但是从表中可以看到,为保证成膜良好而采用慢挥发的丙二醇苯醚部分替换乙二醇丁醚,并不能解决问题,而在乙二醇丁醚保证基本量的前提下,适当添加慢干溶剂能解决开裂问题。

表 4 成膜助剂和共溶剂量的调整

Table 4 Dosage modification of film forming additive and coalescent

项目	原配方	补加溶剂			
		丙二醇 /1 <sup>#</sup>	二丙二醇丁醚 /2 <sup>#</sup>	丙二醇苯醚 /3 <sup>#</sup>	丙二醇苯醚替换乙二醇丁醚
在原溶剂总量上增加的百分比		25%	15%	15%	用 25% 丙二醇苯醚(替代 50% 的乙二醇丁醚)
木材第 2 涂表面	龟裂	细微裂纹	无异常	无异常	细微裂纹
木材高 PVC 底漆表面	龟裂	细微裂纹	无异常	无异常	密集裂纹
指触干时间 /min	25	32	27	29	22

从表 4 可知,在重涂时存在底面对涂料中溶剂的吸收;同时,当涂层在没有辅助干燥条件时要求很好成膜,首先应保证乙二醇丁醚的基本用量,并以此为前提适当增加慢干溶剂的量,补充底层吸附引起的上层漆膜中有效成膜组分的损失对成膜所造成的不良影响;同时,这样的调整对工业应用所强调的初期硬度影响不大(见图 4)。实验中也证实了乙二醇丁醚对水油系统突出的兼容性,可以很好控制表面开放时间和初期成膜,体现了目前其在高  $T_g$  乳液应用中的无可替代性。而仅通过添加丙二醇来延长漆膜开放时间,从效果来看也不明显。

在实验中,成膜助剂的用量也是保证成膜的主因,而且乙

二醇丁醚的调节作用已能满足漆膜开放时间的要求。虽然单纯添加慢干溶剂对降低成膜温度有效,但从施工应用的角度来看,其比较高的溶胀特性易造成结皮问题。

2.4 实验结果在应用上的广泛性验证

另外选择多种不同类型的高  $T_g$  乳液来检验以上实验结论的通用性:乳液 1,自交联丙烯酸聚合物,  $T_g = 50 °C$ ,最低成膜温度  $44 °C$ ,推荐用于工业木器漆;乳液 2,传统丙烯酸聚合物,  $T_g = 60 °C$ ,最低成膜温度  $56 °C$ ,推荐用于金属防护漆;乳液 3,传统丙烯酸聚合物,  $T_g = 45 °C$ ,最低成膜温度  $43 °C$ ,推荐用于金属防护漆;乳液 4,金属交联丙烯酸聚合物,  $T_g = 48 °C$ ,最低

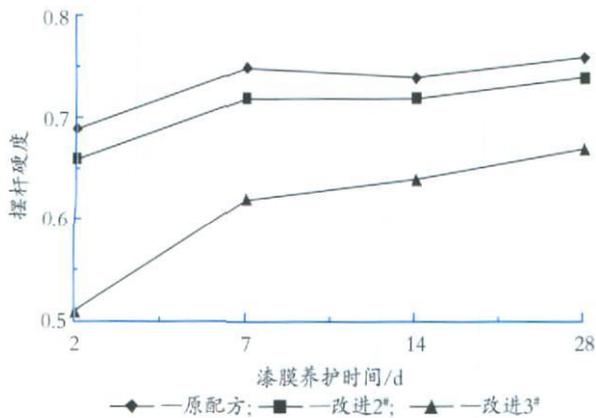


图 4 补加和调整溶剂后的硬度建立

Fig 4 Hardness development after solvent modification

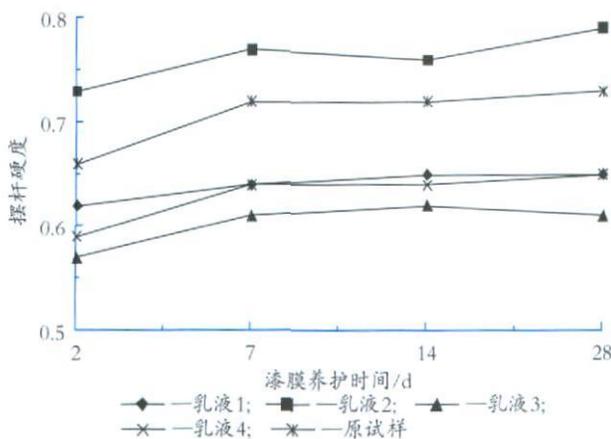


图 5 验证实验的硬度建立

Fig 5 Hardness development double check

成膜温度 43 °C, 推荐用于木器漆。

实验中依据同样步骤, 首先得到乙二醇丁醚作为单一成膜助剂的用量, 然后分别为乳液固含量的 18%、44%、16%、15%; 并依照 2.3 中对成膜助剂的调整确定用量见表 5 并依据同章节中的多种条件施工测试, 所选各乳液均成膜良好, 硬度建立较快 (见图 5), 与原先试样的硬度建立过程相似, 基本满足了快速施工的要求。由此证明, 实验结果的重现性和通用性尚可, 可作高  $T_g$  乳液应用之初始成膜助剂筛选的参考。

表 5 验证实验的成膜助剂需要量列表

Table 5 Double check the dosage of film forming additive

	w(乙二醇丁醚) %	w(二丙二醇丁醚) %
乳液 1	9	10.4
乳液 2	22	25.3
乳液 3	8	9.3
乳液 4	7.54	8.5

### 3 结 语

丙烯酸乳液因其成熟的技术和良好的性价比, 在以后相当长的时期内都会是水性工业漆的首选材料。

高  $T_g$  乳液工业应用中, 成膜助剂的配合是必不可少的, 醇醚类溶剂系列产品差异化的溶解力和挥发速率特性提供了配方更多的选择性, 在注重成膜效果的同时可以兼顾到配方的可操作性要求。而其中的水溶性快干溶剂虽然对降低成膜温度的帮助有限, 但是对系统性能的平衡, 尤其是干性有着至为重要的作用, 甚至会决定漆膜性能能否得到体现。在本文中乙二醇丁醚在快干和在烘烤条件下的成膜起到了重要作用。而慢干溶剂, 如本次测试中采用的二丙二醇丁醚, 则提供了很好的成膜保证, 同时又是对漆膜硬度建立影响最小的一种选择。

收稿日期 2010-01-17(修改稿)

(上接第 63 页)

[3] 肖慧萍, 曹家庆. 水性涂料用丙烯酸树脂的研究 [J]. 南昌航空工业学院学报 (自然科学版), 2004, 18(3): 41-46.

[4] 胡平, 陈平绪, 赖学军, 等. 水性聚丙烯酸酯改性研究进展 [J]. 涂料工业, 2008, 38(1): 55-59.

[5] 詹媛媛, 李智华, 李莉, 等. 塑料用水性聚氨酯涂料研究 [J]. 涂料技术与文摘, 2008(5): 27-29.

[6] 魏志华, 张蕾, 李培环, 等. 水性聚氨酯在工业涂料中的应用 [J]. 涂料技术与文摘, 2008(10): 25-28.

[7] 陈丽珠, 黄洪, 陈焕钦. 水性聚氨酯的发展与应用研究进展 [J]. 涂料技术与文摘, 2008(5): 13-16.

[8] M PEREZ LM NANA, F ARAN - AIS, AM TORRO - PALAU. Structure and properties of waterborne polyurethane adhesives obtained by different methods [J]. Journal of Adhesion Science and Technology 2006, 20(6): 519-536

[9] JACOBS P B, YU P C. Two - component waterborne polyurethane

coatings [J]. Journal of Coatings Technology, 1993, 65(7): 45-50

[10] 刘国杰. 水分散体涂料 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004

[11] 刘军, 钟宏, 周海斌. 浅谈水性聚氨酯汽车内饰涂料 [J]. 中国涂料, 2007, 22(4): 40-44

[12] 郝才成, 肖新颜, 万彩霞. 新型紫外光固化涂料的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2008, 36(1): 4-6

[13] 黄汉生. 水性涂料技术的新发展与存在的问题 [J]. 化工新型材料, 1996(5): 7-12

[14] 张军科. 水性防火涂料的研究进展 [J]. 上海涂料, 2008, 46(5): 20-23.

[15] 金祝年, 方锡武. 纳米改性水性木器漆的研制 [J]. 化工新型材料, 2008, 36(9): 74-75

[16] 申蓓蓓, 郭忠诚. 塑料件用水性导电涂料的研制 [J]. 涂料工业, 2007, 37(7): 26-31

收稿日期 2010-01-17(修改稿)