

中和剂在水性涂料中的应用研究

姚兆鹏¹, 王玺程², 王鹏³, 孙学军¹

(1.西北永新涂料有限公司, 兰州 730046; 2.长庆油田第七采油厂, 甘肃 庆阳 745708;

3.长庆油田第十一采油厂, 甘肃 庆阳 745100)

摘要: 重点介绍了在水性涂料的生产过程中, 胺中和剂对颜填料的分散性、贮存稳定性方面所起的作用。

关键词: 胺中和剂; 分散性; 贮存稳定性

中图分类号: TQ637 文献标志码: A 文章编号: 1007-9548(2024)07-0004-03

Study on Application of Neutralizer in Waterborne Coatings

YAO Zhao-peng¹, WANG Xi-cheng², WANG Peng³, SUN Xue-jun¹

(1.Northwest Yongxin Coating Co., Ltd., Lanzhou 730046, China; 2.The Seventh Oil Production Plant of Changqing Oilfield,

Qingyang 745708, Gansu, China; 3.The 11th Oil Production Plant of Changqing Oilfield, Qingyang 745100, Gansu, China)

Abstract: The role of amine neutralizer in the dispersion and storage stability of pigments and fillers in the production of waterborne coatings was emphatically introduced.

Key words: amine neutralizer; dispersion; storage stability

0 引言

水溶性树脂在合成时都会引入亲水性基团, 比如羟基、羧基、氨基、酰胺基、醚基等, 含有这些极性基团的树脂在水中搅拌混溶时只会形成不稳定的乳浊液, 随着搅拌停止, 水溶性树脂会和水很快分层, 因此在制漆时, 必须使用胺中和剂对整个体系的水溶性进行调节。通过制漆的研究发现, 部分胺中和的树脂铵盐在与水的混合溶液中能形成相对稳定的乳浊液体系。而随着颜填料和水的继续加入, 体系中胺中和剂的浓度逐渐降低, 导致乳浊液中树脂分子不再溶于水而是以聚集体的方式沉淀析出, 其中非极性部分集中在聚集体内部而极性羧酸盐基团分布在聚集体的外围, 制漆时造成研磨效率低、对粉料包覆性差、漆浆细度不合格甚至漆浆胶化的情况。

本文通过用单组分水性丙烯酸树脂制备水性漆, 来探讨在水性丙烯酸漆的制备过程将胺中和剂的量增加, 能否增大聚合物分子对颜填料的包裹而减少分散

剂(表面活性剂)的使用以及能否调节单组分水性丙烯酸漆的施工及贮存稳定性。

1 试验部分

1.1 原材料

单组分水性丙烯酸漆: 水溶性丙烯酸树脂、乙二醇单丁醚、胺中和剂 DMAE、水性润湿分散剂、水性消泡剂、高色素炭黑、1 250 目天然硫酸钡、水性防沉剂、水性增稠剂。

1.2 试验设备

带内衬可冷水循环的研磨罐、可调转速的高速分散机、60 目筛箩、刮板细度计、斯托默黏度计、2 型空气喷枪及喷涂配套设备等。

1.3 涂料及试板的制备

将水溶性丙烯酸树脂、乙二醇单丁醚、胺中和剂 DMAE、水性润湿分散剂、水性有机硅消泡剂、高色素炭黑、沉淀硫酸钡、无机防沉剂共研磨至刮板细度 30 μm 以下, 然后加入水性增稠剂调整黏度至 70~90 KU, 制得水性丙烯酸黑漆。根据漆浆的 pH, 我们将 pH 在 8~9 的漆浆作为试验组, 将 pH 在 10~11 的漆浆作为对照组。试验组和对照组配方见表 1。

制漆工艺: 1) 将 1、2、3 原料按配方称量准确加入

收稿日期: 2023-10-19

作者简介: 姚兆鹏(1989—), 男, 本科, 工程师, 主要从事水性工业涂料的研究工作。E-mail: 791479600@qq.com.

研磨罐中,用玻璃棒搅拌至均匀乳浊状态。然后启动搅拌,转速 300 r/min 下缓慢滴入胺中和剂调整乳液状态为清澈透明状,期间通过 pH 测试仪对 pH 进行测试。

表 1 试验组和对照组配方

序号	原料名称	试验组/%	对照组/%
1	水溶性丙烯酸树脂	48.0	48.0
2	乙二醇单丁醚	1.0	1.0
3	去离子水	15.2	15.2
4	中和剂 DMAE	0.5	1.0
5	水性有机硅消泡剂	0.2	0.2
6	高色素炭黑	3.0	3.0
7	沉淀硫酸钡	24.0	24.0
8	水性防沉剂	0.2	0.2
9	水性润湿分散剂	2.5	0.5
10	去离子水	5.0	6.5
11	水性增稠剂	0.4	0.4
合计		100.0	100.0

2)加入 5、6、7、8 原料后,加入研磨珠将搅拌提速至 1 000~1 500 r/min,搅拌 5 min 左右,缓慢加入润湿分散剂至漆浆明显呈连续均匀透明状态。

3)打开冷却循环水,使研磨温度在 50 ℃以下,研磨至漆浆细度在 30 μm 以下。用筛箩过滤后保留漆浆,最后通过水性增稠剂调整水性丙烯酸漆的黏度在 70~90 KU 的范围内((23±2) ℃)。

样板的制备及保养:采用砂纸打磨处理冷轧钢板,并用酒精擦拭干净,将漆液调整至适合喷涂的黏度,制得厚度 40~60 μm 的样板,样板保养在 (23±2) ℃的恒温恒湿环境中,保养 7 d 以上。检测项目及样板规格见表 2,试验组与对照组样板检测结果见表 3。

表 2 检测项目及样板规格

检测项目	样板规格
漆膜外观	马口铁板/120 mm×50 mm
漆膜表干	钢板/65 mm×150 mm×0.45 mm
漆膜光泽	马口铁板/120 mm×50 mm
初期耐水	钢板/65 mm×150 mm×0.45 mm
耐去离子水	钢板/65 mm×150 mm×0.45 mm
耐盐雾	钢板/50 mm×120 mm×0.45 mm

注:钢板应符合 GB 912 普通碳素钢的技术要求,马口铁板应符合 GB 2520 的规定;基材的处理为 80 目砂纸打磨,酒精擦拭后晾干;制板参照 GB 1727《漆膜一般制备法》。

2 结果与讨论

制备的单组分丙烯酸漆,试验组和对照组除胺中

和剂加量不同外,其他组分完全一致。制漆后,采用表 2 的样板规格对试验组和对照组分别喷涂检测样板,用于性能检测。

表 3 试验组与对照组样板检测结果

项目	试验组	对照组
漆膜外观	漆膜平整光滑	漆膜平整光滑
漆液 pH	8~9	10~11
表干时间/min	40	25
施工雾化	雾化一般	雾化好
漆膜光泽(60°)/%	65	69
初期耐水	12 h 起泡	48 h
耐水性	3 d	>10 d
耐盐雾性	5 d	8 d
贮存性(50 ℃)	贮存 7 d 分层,浮水,有沉淀	贮存 30 d 无异常

注:试验组与对照组检测初期耐水性、耐水性所需的水均为去离子水;耐盐雾性试验采用连续中性盐雾试验机进行检测,每 12 h 对样板进行检查。

对试验组和对照组检测结果进行对比分析,在试验组与对照组同时制漆过程及喷涂过程中发现,用不同量的胺中和剂去中和相同的树脂,制漆时润湿分散剂的用量、漆膜干燥速度、初期耐水及耐水性、耐盐雾性均有差异。观察分散剂的用量是否足够是在制漆研磨阶段,通过观察研磨漆浆研磨时扰动状态来确定。漆膜的干燥速度、初期耐水、耐水性均在恒温恒湿环境下由相同膜厚的样板对比测得。在试验组和对照组制漆过程中,用胺中和剂对树脂进行中和,使树脂以树脂铵盐的形式溶于水中,使混合液呈现均匀、透明的状态,继续加入中和剂后,混合液黏度逐渐降低,研磨分散过程所需的润湿分散剂的加量降低。表 1 的配方中,对照组中胺中和剂 DMEA 加量为 1.0%,而分散剂加量仅需 0.5%即可使漆浆分散状态良好,试验组中胺中和剂 DMEA 加量为 0.5%,分散剂加量为 2.5%才可以使漆浆较好分散,试验组比对照组中分散剂的加量多,而所有的分散剂均为表面活性剂,加量多时,往往对漆膜的耐水性及耐盐雾有负面影响。经过数据对比,对照组样板初期耐水为 48 h,耐水性 10 d 以上,耐盐雾性 8 d,试验组样板初期耐水性 12 h 起泡,耐水性 3 d,耐盐雾性 5 d,说明胺中和剂本身对漆膜无负面影响。

2.1 中和剂对树脂分散体溶胀性和漆膜性能的影响

经研究发现,树脂与水、助溶剂的混合液黏度随中和剂加量不断增大而不断降低,原因是胺中和剂的加入提高了树脂在水中的溶解度。溶解度变大,喷涂时漆液与水混合得越均匀,从喷枪口喷出的漆液雾化越好,漆膜形成后流平、光泽、致密性越好,对水汽等腐蚀因

子的屏蔽性越强,因此耐盐雾也会大大提高。在施工时,工人根据实际喷涂情况需要对漆液进行加水稀释,加水后水分子使得中和充分的聚合物混合物的分子链变得松弛,更利于施工,而以聚合物为主要成膜物制备的水性漆在施工时经喷涂后,随着水分和胺中和剂形成共挥发物,加速了水分的挥发,提高了漆膜整体的干燥速度。湿膜伴随着水分子的挥发,聚合物的分子链恢复到了正常状态,也就是形成了致密涂层,从而起到防腐防护作用。

2.2 中和剂对颜填料分散效率的改善

通过表1中试验组和对照组配料过程观察发现,在水性丙烯酸树脂中和过程中,随着胺中和剂用量增加,水性丙烯酸树脂的水溶性逐渐增大,最终形成肉眼可见的透明澄清液体,直至不再变化,这种液体混合物是由树脂、助溶剂和胺中和剂以及水组成的丙烯酸树脂铵盐,具有极好的水溶性,能够配合润湿分散剂对颜填料粉粒进行极好的润湿包覆,从而减少涂料中一部分润湿分散剂的使用,使得整个漆液体系混溶均匀,颜料的展色性、防浮色发花、色泽的鲜亮均有提高,漆膜的耐水性、耐盐雾性也会有所提高,而且对后期水性丙烯酸产品的贮存、施工都有很好的改善。

2.3 胺中和剂对漆液施工黏度的影响

水性丙烯酸树脂在合成时,通常会使用胺中和剂来降低分散体系的黏度,这是高固低黏水性树脂常用的制备方法,其他水性树脂在制备的过程中也会应用到胺中和剂来提高水性树脂与水的互溶性,方便使用该树脂制备水性漆。而在施工过程中,为了得到合适的施工黏度,工人会根据个人经验加入自来水对漆液进行稀释。有时在施工中会误操作加入过量的水,导致水性丙烯酸漆黏度降得过低,喷涂后产生流挂、遮盖差、发花等漆膜弊病,这时我们可以在体系中少量地补加胺中和剂,来进一步提高水性丙烯酸树脂漆的水溶性,使其将体系中过多的水束缚在聚合物内,形成水与聚合物的混合体,可使整个漆液体系的黏度小幅回升。

2.4 中和剂对漆液贮存稳定性的影响

水性产品的有效贮存期为6个月,在包装桶内盛放的水性漆会因运输、装卸、贮存、不同类型的包装桶等多个环节出现不同程度的胺中和剂挥发,挥发程度受温度、包装桶的密闭情况等因素影响。一般来讲,随着温度的升高,包装桶内胺中和剂挥发逃逸的速率越快,漆液体系贮存期也就越短,这个现象在对单组分水性丙烯酸漆的热贮存考察时(80℃/7d)得到了印证。因此为了避免制漆及运输等各个环节引起的胺中和剂挥发导致产品贮存性差的问题,在使用pH试纸或pH

测试仪对产品中胺中和剂的加量进行控制时,考虑到各个环节胺中和剂的挥发逃逸,实际胺中和剂的加入量应该略高,这样更利于水性丙烯酸漆的贮存。但并不是胺中和剂的加量越大越好,首先胺中和剂在施工后也会随之挥发,属于可挥发性有机物(VOC),对环境有影响;其次所有的胺中和剂均含有一定刺鼻气味,加入过多会导致在制漆、施工等多个环节不可避免地对工人的身体健康造成不利影响;再者过多的胺中和剂在水性丙烯酸漆施工后,随着漆膜逐渐表干,漆膜闭合导致胺中和剂无法全部挥发,影响漆膜整体性能,出现漆膜吸湿发白、遇湿起泡等问题。

3 结语

胺中和剂在水性漆制备的全过程中发挥着重要作用,本文通过制备水性丙烯酸漆并对照检测各项性能,通过试验简要阐述了其在制漆过程中发挥的作用,对于不同类型的胺中和剂在漆膜干燥过程中的扩散速率及是否受漆膜闭合影响的相关问题,也是不少配方师专研的课题。此外,随着环保压力的增大,水性漆VOC的排放控制也将越来越严,目前市面上主流的胺中和剂均属于VOC环保限制,只有极个别胺中和剂例如AMP-95胺中和剂能受VOC环保法豁免,但因其过高的售价导致无法大量应用。因此开发一种中和效果好、光化学活性低且受VOC环保法规豁免的新型中和剂前景十分广阔。◆

=====

(上接第3页)

3 结语

研发的树脂应用在调合漆中,不仅提高了常规性能,在防腐性能上表现也很优异;解决了石油树脂冷拼时易粉化、脆性大及耐老化性不佳等缺点;适用性较广泛,且施工简单、方便,在钢结构厂房、建筑、机械车辆、城市设施等领域得到成功应用。

参考文献:

- [1] 李春生.丙烯酸酯改性石油树脂防腐涂料[J].涂料工业,1998(2):15-16.
- [2] 吕维华,夏德强,伍家卫,等.石油树脂应用研究发展[J].当代化工,2016(11):2622-2627.
- [3] 李涛,肖惠,胡祥,等.C5石油树脂的接枝改性[J].塑料,2012(3):20-22.
- [4] 涂婷,陈福林,岑兰,等.C5石油树脂熔融接枝马来酸酐的研究[J].弹性体,2011(3):31-34. ◆