

转相乳化制备高分子蜡乳液及其在水性涂料中的应用

王小荣^{1*}, 马国艳², 古正富³, 武 哲²

(1. 咸阳师范学院化学与化工学院, 咸阳 712000; 2. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 西安 710021; 3. 中国石油长庆油田分公司油气工艺研究院, 西安 710021)

摘要:本文采用转相乳化法以脂肪醇聚氧乙烯醚(MOA-15)、丙二醇嵌段聚醚(L31)、月桂酸聚氧乙烯酯(LAE-4)为复合乳化剂对高分子蜡进行乳化,通过正交实验法得出了乳化高分子蜡的较佳工艺条件为:复合乳化剂的 HLB 值 9,乳化剂用量 8%,乳化温度 80℃。通过动态激光光散射分析仪测试了蜡乳液的粒径分布,蜡乳液粒径为 317.6nm。通过动态流变研究了高分子蜡乳液的模量与动态频率的关系,测试结果表明,蜡乳液体系具有较佳的黏弹性。将蜡乳液与水性树脂复配,研究了不同蜡乳液含量对水性涂料涂膜性能的影响。随着蜡乳液含量从 0 增加至 4%时,涂膜的磨耗量从 29.2mg 降至 13.9mg,吸水率从 34.1%降至 20.5%,涂膜光泽度不断增加。

关键词:高分子蜡乳液;水性涂料;稳定性;耐磨性

引言

蜡乳液是在乳化剂的作用下将蜡颗粒均匀分散在水相中所得的固-油-水多相分散体系^[1,2],此乳液具有无毒、高分散、便于储存等优点,可广泛应用于纺织、印刷油墨、皮革加工等领域^[3~6],可有效提升产品的耐水性、光泽度和剥离强度等。要想制得稳定的蜡乳液必须选择合适的乳化剂,并使蜡粒子在搅拌条件下均匀分散成小液滴,从而提高蜡乳液的稳定性^[7,8]。以水为分散介质的蜡乳液,可大大降低对环境的危害,并易于与水溶性物质复配使用,以期提高产品的综合性能^[9,10]。

传统蜡乳液的制备主要是以传统乳化剂乳化常见的植物蜡、石油蜡和矿物蜡,郝家宝^[11]以单硬脂酸甘油酯与聚氧乙烯醚为复配乳化剂制得了非离子性石蜡乳液,此乳液稳定性及流动性均较好,可作为防水剂应用于人造板行业;李芳芳等^[12]以乳化剂 Span-80、Tween-80 和助乳化剂十二烷基硫酸钠为复合乳化剂,比较了蜡入水法和水入蜡法两种工艺对巴西棕榈蜡乳液粒径分布的影响,发现水入蜡乳化法可制得粒径分布更窄的蜡乳液。除上述传统蜡乳液外,长链丙烯酸酯类高分子蜡产品也以其优异的分子设计性得到人们越来越多的关注^[13]。本文拟采用新型复合乳化剂脂肪醇聚氧乙烯醚(MOA-15)、丙二醇嵌段聚醚(L31)、月桂酸聚氧乙烯酯(LAE-4)对长链丙烯酸酯类高分子蜡进行乳化,以期获得应用于水性涂料领域的性能优异的蜡乳液产品。

近年来,水性涂料产品作为新一代环保涂料产品,已经越来越受到人们的关注,此类水性产品不会对环境造成污染,对人体无害^[14],但同时水性涂料相比于溶剂型涂料存在耐水性差、丰满度低等缺点,可通过在体系中加入一定助剂来提升涂料整体的性能。其中,蜡乳液是一种可显著提高涂膜光泽耐久性和涂膜耐磨性的助剂^[1~3]。本文以相反转过程的水入蜡法,选用新型乳化剂乳化高分子蜡,通过正交实验优选了乳化高分子蜡的较佳工艺条件,制备了粒径分布窄的蜡乳液产品,并将此产品作为助剂应用于聚氨酯树脂中,配制了不同蜡乳液含量的水性涂料产品,并测试了不同蜡乳液含量对涂膜性能的影响。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.10.005

收稿:2018-03-30;修回:2018-07-22;

基金项目:陕西省自然科学基金(2014JM2-2014),咸阳市二〇一七年科学技术研究计划项目(2017k02-19),咸阳师范学院专项科研项目(XSYK18004),咸阳师范学院校级大学生创新创业训练计划资助项目(2017071);

* 通讯联系人:王小荣(1985-),女,博士,讲师,主要从事水性高分子涂料方面的研究。E-mail: xiaowang200508@126.com.

1 实验部分

1.1 试剂

高分子蜡(长链丙烯酸酯共聚物),自制^[13](在三口烧瓶中加入长链丙烯酸酯、环己烷和部分引发剂后加热体系至 80℃,反应 4h 后即可制得长链丙烯酸酯聚合物,其结构式为

$$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_m \text{O} - (\text{CH}_2)_n \text{CH}_3$$

脂肪醇聚氧乙烯醚(MOA-15),丙二醇嵌段聚醚(L31),月桂酸聚氧乙烯酯(LAE-4),工业品,江苏海安石油化工厂;聚氨酯树脂乳液,工业品,深圳市吉田化工有限公司;809 蜡乳液,工业品,上海焦耳蜡业有限公司;HA-soft80 蜡乳液,工业品,江苏省海安石油化工厂;BYK-AQUACER-539 型蜡乳液,工业品,上海凯茵化工有限公司。

1.2 高分子蜡乳液的制备

将带有电动搅拌装置的三口烧瓶放入电热恒温水浴锅中,向三口烧瓶中加入事先合成好的长链丙烯酸酯共聚物高分子蜡,调节水浴锅温度,将高分子蜡熔融后,向其中加入 MOA-15、L31 和 LAE-4,当搅拌至体系完全透明后,再向其中滴加与水浴温度相同的热水,转速 500r/min,控制水在 15min 内滴完,继续搅拌 30min,即分别得固含量为 20%、35%、40%的高分子蜡乳液。

1.3 高分子蜡乳液与聚氨酯树脂复配及涂膜制备

称取计量的聚氨酯树脂乳液,在 1500rpm 转速搅拌条件下分别加入占聚氨酯树脂含量为 1%、2%、3%、4%、5%、6% 的所配制的蜡乳液及市售商业蜡乳液 809 蜡乳液,HA-soft80 蜡乳液,BYK-AQUACER-539 型蜡乳液,并搅拌 30min,用 120 目的分样筛过滤,静置一段时间出料即得聚氨酯树脂涂料。

取 25g 配制好的聚氨酯树脂涂料倒入聚四氟乙烯板上,室温下放置 3 天,待干燥后放入烘箱中 60℃干燥 1 天,待用。

1.4 高分子蜡乳液及复配涂膜性能测试方法

将体积为 V_0 的蜡乳液倒入离心管中,在 3000r/min 的转速条件下离心 15min 后,测定离心分层后乳液部分的体积 V_1 ,以 $(V_1/V_0) \times 100\%$ 表示乳液的稳定性,此值越大,则表明蜡乳液的离心稳定性越好;采用英国 Malvern Zetasizer Nano ZS 型激光散射粒径仪测定蜡乳液的粒径及其分布,温度 25℃,入射角 90°,粒子的平均粒径和粒度分布分别用 D_z 和分散系数(PDI)表示。采用美国 TA 公司 AR2000ex 型动态流变分析仪在室温下进行动态频率扫描测试,固定应变为 0.01%,频率扫描范围 0.01~100Hz;参照 GB/T 1768-2006 通过橡胶砂轮的旋转运动进行磨擦来测试磨损后的涂膜磨耗量,转速 60r/min,耐磨转数 200 次;将质量记为 W_0 的 1cm×1cm 正方形涂膜放入水中浸泡 24h 后取出,待用滤纸擦干涂膜表面水分后,称其质量记为 W_1 ,则涂膜吸水率为 $(W_1 - W_0) \times 100\% / W_0$;参照 GB/T 9754-1988 进行涂膜的 60°光泽度测试。

2 结果与讨论

2.1 正交实验设计

采用 MOA-15、L31 和 LAE-4 为复合乳化剂,对高分子蜡进行乳化,为了改善乳化后蜡乳液的稳定性能,本文选择影响蜡乳液稳定的 3 个主要因素——复合乳化剂的 HLB 值、乳化剂用量及乳化温度,以固含量 35% 的蜡乳液为例进行探讨,采用正交实验分析^[11],以便确定优选乳化高分子蜡的工艺条件。设计如表 1,表 2 所示的 3 因素 3 水平正交实验方案。

表 1 正交实验因素水平表

Table 1 Orthogonal experiment factor level table

水平	因素		
	A	B	C
	HLB 值	乳化剂用量/%	乳化温度/℃
1	8	7	70
2	9	8	75
3	10	9	80

表 2 乳化高分子蜡的正交实验设计及结果

Table 2 Design and results of orthogonal experiment of emulsifying polymer wax

编号	因素			离心稳定性/%
	A	B	C	
	HLB 值	乳化剂用量/%	乳化温度/℃	
1	1	1	1	95.3
2	1	2	2	95.7
3	1	3	3	95.4
4	2	1	3	95.9
5	2	2	1	96.7
6	2	3	2	96.4
7	3	1	2	96.2
8	3	2	3	95.9
9	3	3	1	96.3
K ₁	95.47	95.80	95.87	
K ₂	96.33	96.10	95.97	
K ₃	96.13	96.03	96.10	
K _{max} —K _{min}	0.86	0.30	0.23	

从表 2 正交实验结果中可以看出,复合乳化剂的 HLB 值是影响高分子蜡乳液粒径的主要因素,乳化剂用量和乳化温度的影响次之。若想制得稳定性较好的蜡乳液,最优的乳化高分子蜡条件为复合乳化剂的 HLB 值 9,乳化剂用量 8%,乳化温度 80℃。本文选择 MOA-15、L31 和 LAE-4 为复合乳化剂,在此复合乳化剂的 HLB 值较小时,乳化剂体系表现出较强的亲油性,亲水性不足,使得整个油相体系不能很好的在水相分散,当 HLB 值较大时,乳化剂体系表现出较强的亲水性,使得乳化过程可能会出现乳化不完全的现象。同时,乳化剂的加入量和乳化温度也会影响乳液的稳定性,乳化剂量过少时,蜡乳液稳定性较差,随着乳化剂用量增加,体系稳定性增强,但乳化剂用量过多时,多余的乳化剂在搅拌乳化过程中会产生大量泡沫,从而降低乳液性能;同样,乳化温度应高于高分子蜡熔融的温度,根据蜡乳液离心稳定性结果,综合考虑确定乳化温度为 80℃。

2.2 高分子蜡乳液粒径及其分布

通过正交分析实验得知,若想制得较稳定的蜡乳液,优选的工艺条件为复合乳化剂的 HLB 值 9,乳化剂用量 8%,乳化温度 80℃。而此优选条件并不在表 2 的正交实验中,通过在此较优条件下追加一次实验来加以验证,其固含量为 35%时蜡乳液粒径测试结果如图 1 所示。从图中可知,多分散系数 PDI 为 0.177,粒径为 317.6nm,其中,多分散系数 PDI 可衡量扩散系数的分布宽度,当 PDI 值低于 0.2 时,表明

样品分散性良好,图中 PDI 值为 0.177,表明蜡乳液分布范围较窄,且可看出粒径呈现单峰分布,在此较佳乳化条件下,乳化剂分子在界面层上形成具有一定强度的界面膜,吸附蜡粒子均匀排布在界面层上,同时粒子间聚集阻力增加,所得蜡乳液粒径分布范围较窄,粒径较小且呈现单峰分布^[15,16]。

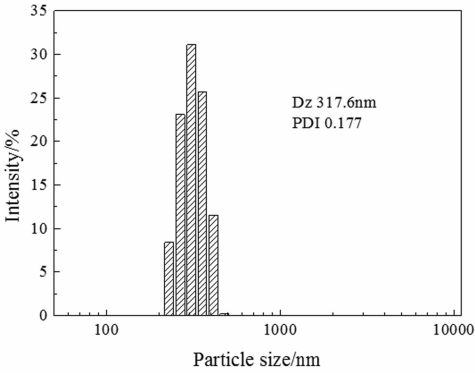


图 1 高分子蜡乳液的粒径分布

Figure 1 Particle size distribution of polymer wax emulsion

2.3 高分子蜡乳液的模量与动态频率的关系

图 2 为蜡乳液的模量与动态频率的关系曲线,从图中可以看出,在剪切应变为 0.1%,随着剪切频率的增加,蜡乳液的储能模量(G')和损耗模量(G'')均增加,且在固含量为 20%时,当剪切频率小于 70Hz 时,损耗模量大于储能模量,随着剪切频率增加至 70Hz,损耗模量与储能模量曲线开始出现交叉,当剪切频率继续增加时,储能模量大于损耗模量,说明蜡乳液在剪切力作用下弹性依然较强。随着固含量增加为 35%和 40%,两条曲线分别在 85Hz 和 60Hz 处出现交叉,之后,储能模量大于损耗模量,从图中可以看出,两条模量曲线交叉的趋势在固含量为 35%时较弱,表明固含量为 35%的蜡乳液体系在高剪切作用下流动性较良好,此体系此时具有较佳的黏弹性^[17, 18],同时表明乳液体系稳定性较好^[19]。

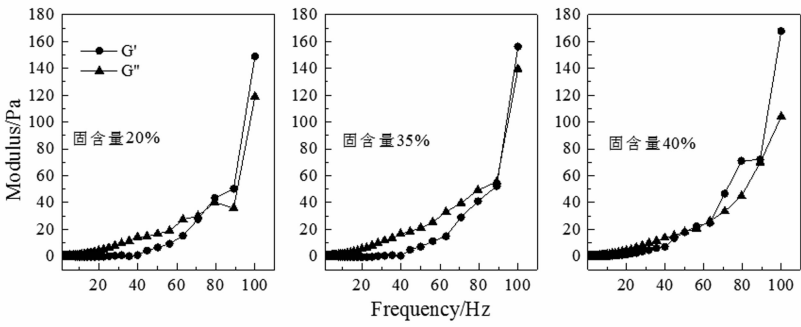


图 2 高分子蜡乳液的模量与动态频率的关系曲线

Figure 2 The relation curve of modulus and dynamic frequency of polymer wax emulsion

2.4 不同蜡乳液含量对涂膜耐磨性、耐水性的影响

图 3 为不同自制蜡乳液含量对涂膜耐磨性、耐水性的影响关系图。
从图中可以看出,随着蜡乳液含量从 0 增加至 4%时,涂膜的磨耗量从 29.2mg 降至 13.9mg,吸水率从 34.1%降至 20.5%,当蜡乳液添加量为 4%时,再进一步添加蜡乳液,磨耗量变化不大,吸水率有增加趋势。这主要是因为,在蜡乳液加入后,分散在乳液中的蜡颗粒可以提高涂层的防滑度^[5,16],从而降低摩擦系数,阻止了外部摩擦对涂膜表面所产生的磨损破坏作用,使涂膜耐磨性能提升,但再进一步增加蜡乳液含量时,蜡颗粒在涂膜表面已呈紧密排列,对涂膜表面降低摩擦系数作用影响不大,因此磨耗量也无较大变化。由于高分子蜡的特殊结构,使其具有一定的疏水特性,因此加入蜡乳液后可以使涂膜的吸水率

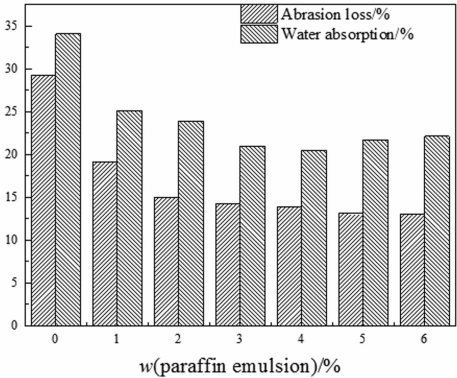


图 3 不同蜡乳液含量对涂膜耐磨性、耐水性的影响

Figure 3 Effect of different polymer wax emulsion content on the wear and water resistance of the membranes

降低,耐水性提高,但同时蜡乳液中含有一定量的乳化剂,蜡乳液在水性聚氨酯树脂中加入过多的话,乳化蜡中的乳化剂亲水基团易与水结合,反而会使得耐水性变差,因此,综上所述,适宜的蜡乳液添加量为 4%。

2.5 不同蜡乳液含量对涂膜光泽度的影响

表 3 中对比了不同含量的自制高分子蜡乳液和市售商业蜡乳液对涂层光泽度的影响,从表中可以看出,当加入不同含量的 809 蜡乳液和 HA-soft80 蜡乳液,涂层光泽度有不同程度的降低,而随着 HA-soft80 蜡乳液和自制高分子蜡乳液的加入,涂层光泽度有不同程度的增加,因此,若想获得较高光泽度的涂膜,可以优先选择 HA-soft80 蜡乳液和本文自制高分子蜡乳液。同时,从表中可以看出,随着 HA-soft80 蜡乳液和自制高分子蜡乳液含量增加,涂层光泽度呈现先增加而后略有减小的趋势。这是因为,在成膜过程中,较小粒径的蜡乳液颗粒在涂层中均匀分布,可以很好的弥补涂层表面的微小缺陷,受光照射后,在涂层表面产生一定程度的全反射或漫反射^[20],在一定程度上提高了涂层表面的光泽度,但是随着蜡乳液含量的进一步增加,涂层光泽度反而会出现一定程度的降低,且自制高分子蜡乳液提高涂层光泽度效果更加明显,因此,可以看出,本文自制高分子蜡乳液可以在提高涂层表面光泽度方面有较好的应用优势,且较佳的蜡乳液添加量为 4%。

表 3 不同蜡乳液含量对涂层光泽度的影响

Table 3 Effect of different polymer wax emulsion content on the gloss of the membranes

样品	蜡乳液含量/%						
	0	1	2	3	4	5	6
809 蜡乳液	87	81	76	74	70	67	63
HA-soft80 蜡乳液	87	89	90	92	93	92	87
BYK-AQUACER-539	87	84	85	84	83	79	78
自制高分子蜡乳液	87	93	99	102	105	95	89

3 结论

- (1)本文通过转相乳化法以 MOA-15、L31 和 LAE-4 为复合乳化剂对高分子蜡进行乳化,通过正交实验法得出了乳化高分子蜡的较佳工艺条件为:复合乳化剂 HLB 值 9,乳化剂用量 8%,乳化温度 80℃;
- (2)动态激光光散射粒径分析表明,蜡乳液粒径呈现单峰分布,分布范围较窄,动态频率扫描测试表明蜡乳液体系具有较佳的黏弹性,体系稳定性较好;

(3)将蜡乳液与水性树脂复配,通过耐磨性、耐水性和光泽度测试探讨了不同蜡乳液含量对水性涂料涂膜性能的影响。随着蜡乳液含量的不断增加,涂膜的磨耗量逐渐降低直至变化不大,吸水率先降低而后略有增加,涂层光泽度先增加而后略有减小,较佳的蜡乳液添加量为4%。

参考文献:

- [1] Ciesińska W, Liszyńska B, Zieliński J. J Therm Anal Calorim, 2016, 125(3): 1439~1443.
- [2] Xin X, Zhang H X, Xu G Y, Lv X. Colloid Surface A, 2013, 418: 60~67.
- [3] Akishino J K, Cerqueira D P, Silva G C, Swinka-Filho V, Munaro M. Thermochim Acta, 2016, 626, 9~12.
- [4] Lozhechnikova A, Bellanger H, Michen B, Burgert I, Österberg M. Appl Surf Sci, 2017, 396: 1273~1281.
- [5] 王永娟,迟姚玲,易玉峰,丁福臣,冀德坤,陈震,武荣兰. 应用化工,2016,45(7): 1348~1350.
- [6] 滕莉莉. 氧化聚乙烯蜡微乳液的制备及其在纺织品中的应用研究. 大连:大连工业大学,2016.
- [7] Chen Y J, Huang A, Ellingham T, Chung C, Turng L S. Eur Polym J, 2018, 98:262~272.
- [8] Li C F, Mei Z, Liu Q, Wang J, Xu J, Sun D J. Colloid Surface A, 2010, 356(1): 71~77.
- [9] 付雪,邵金平,何柏,朱鑫庆. 应用化工,2014,43(4):696~699.
- [10] 刘小英,俞马宏. 化学通报,2015, 78(8):753~756.
- [11] 郝家宝. 高固含量石蜡稳定乳状液的制备及性能研究. 合肥:安徽大学,2013.
- [12] 李芳芳,段玉丰. 涂料工业,2015, 45(2): 35~40.
- [13] 武哲,李小瑞,马国艳,曾湘楚. 高分子材料科学与工程,2017, 33(1):44~49.
- [14] 王小荣. 水性聚氨酯丙烯酸酯水性漆制备及性能研究. 西安:陕西科技大学,2014.
- [15] Vilasau J, Solans C, Gómez M J, Dabrio J, Mújika-Garai R, Esquena J. Colloid Surface A, 2011; 392(1): 38~44.
- [16] 姜易虹,魏铭,刘辉,杨静庭. 化工进展,2016,35(9):2941~2944.
- [17] Wang H H, Niu Y K, Fei G Q, Lan J. Prog Org Coat, 2016, 99: 400~411.
- [18] Zhang Z, Wu Q, Song K, Lei T, Wu Y. Cellulose, 2015, 22(4):2431~2441.
- [19] Huang L, Petermann M. Int J Heat Mass Tran, 2015, 83: 479~486.
- [20] 张胜文,何立凡,李效玉. 涂料工业,2007, 37(10): 62~66.

Preparation of Polymer Wax Emulsion by Phase Conversion and Its Application in Waterborne Coatings

WANG Xiao-rong^{1*}, MA Guo-yan², GU Zheng-fu³, WU Zhe²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China;
2. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science and Technology,
Xi'an 710021, China; 3. Research Institute of Oil/Gas Technology, Changqing Oilfield Branch Company,
Xi'an 710021, China)

Abstract: The optimum process condition of emulsifying polymer wax was obtained by the orthogonal design method using Fatty alcohol polyoxyethylene ether (MOA-15), Propanediol block polyether (L31) and Laurate polyoxyethylene ester (LAE-4) as compound emulsifiers with phase conversion method. The optimum process conditions were HLB value 9, the dosage of compound emulsifier 8%, the emulsifying temperature 80℃. The particle size distribution was tested by using dynamic light scattering (DLS), and the particle size was 256.3nm. The relation of modulus and dynamic frequency of polymer wax emulsion was discussed by using the dynamic rheological test. The dynamic frequency scanning test investigated that the polymer wax emulsion system has better viscoelasticity. The waterborne coatings were prepared by mixing the polymer wax emulsion and waterborne polyurethane. Effect of different content of polymer wax emulsion was discussed. With the increment of the content from 0 to 4%, the abrasion loss of the membranes decreased from 29.2mg to 13.9mg, the water absorption decreased from 34.1% to 20.5%, and the gloss of the membranes increased.

Key words: Polymer wax emulsion; Waterborne coatings; Stability; Wear resistance