

水性涂料的成膜过程

——苯丙乳液的结构及结构演变表征

陈雪莲◎著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

水性涂料的成膜过程

——苯丙乳液的结构及结构演变表征

陈雪莲 著



中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了水性环保涂料——聚苯乙烯丙烯酸丁酯共聚物乳胶液在干燥成膜过程中的内部微观结构表征方法及结构演变过程。利用扫描电子显微镜(SEM)、热失重分析仪(TGA)及小角X射线散射(SAXS)等设备,研究不同玻璃化转变温度(T_g)的苯丙乳胶液在不同温度、相对湿度、盐浓度等条件下,干燥成膜过程中的结构演变及失水行为,探讨退火时间、交联剂和退火温度对乳胶固体样品中颗粒的排列、变形及分子链扩散行为的影响规律,并进一步提出成膜动力学机理。

本书可供材料科学与工程、化学工艺、材料工程、高分子物理与化学相关专业工程技术人员参考,也可作为相关专业高等院校师生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

水性涂料的成膜过程:苯丙乳液的结构及结构演变
表征 / 陈雪莲著. —北京:中国石化出版社, 2017. 12
ISBN 978-7-5114-4753-1

I. ①水… II. ①陈… III. ①乳胶漆—化学结构—
研究 IV. ①TQ637. 9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 291004 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号

邮编:100020 电话:(010)59964500

发行部电话:(010)59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京富泰印刷有限责任公司印刷

全国各地新华书店经销

*

700×1000 毫米 16 开本 7.75 印张 150 千字

2018 年 4 月第 1 版 2018 年 4 月第 1 次印刷

定价:38.00 元

前言

涂料广泛应用于工业生产和日常生活,起着保护基材和美化外观的积极作用。随着环境保护的理念日益深化,绿色化学产品越来越受到人们的青睐。水性涂料是以水作溶剂或分散介质,属于环境友好材料,具有无毒、无害、安全性高、使用成本低等特点,因此被看作是21世纪最有前景的发展方向之一。虽然水性涂料有着无可比拟的环境友好性,其成膜后的性能却难以与溶剂型涂料相媲美,常出现针孔、起泡、收缩等弊病,于是人们纷纷从改进乳胶涂料的配方及其聚合物的结构来提高乳胶成膜的性能。实际上,乳胶的成膜过程也是决定其应用性能的关键因素之一,所以研究乳胶的成膜过程对其应用具有重大的意义。

水性涂料中品种最大的是聚丙烯酸酯系列。聚丙烯酸酯及其共聚物乳液由于具有价格便宜及优异的保光性、保色性、耐候性等性能而广泛用于涂料、黏合剂等领域。由于研究手段的受限,目前对于聚苯乙烯丙烯酸丁酯共聚物乳液的成膜研究主要集中在成膜的前两个阶段。小角X射线散射(SAXS)技术是对纳米材料微结构表征的强有力工具,利用该技术可实现样品的原位动态结构变化的跟踪。本书首次借助同步辐射SAXS、热失重分析仪(TGA)、扫描电镜(SEM)等仪器和设备系统调查了三种玻璃化转变温度不同的苯丙乳液原位成膜过程及微观结构的动态变化,考察了干燥温度、干燥湿度、退火温度、退火时间、

蔗糖或强电解质的引入对乳液成膜过程各个阶段的影响,定量分析成膜过程的微观结构变化,通过实验对比提出了新的成膜机制,为涂料的配方设计和水性涂料的实际应用提供理论指导。目前相关专著出版较少,因而,本书除了呈现相关实验结果外,同时还系统介绍了 SAXS 技术的原理、数据处理方法及分析手段。

本书共分为 6 章。第 1 章介绍高聚物乳液的特点和技术进展、成膜过程的研究现状、影响成膜过程的主要因素等。第 2 章介绍水性苯丙乳液液的结构与特性。第 3 章介绍在聚酰亚胺基底上苯丙乳液液滴的干燥结晶动力学过程。第 4 章介绍速率受限条件下干燥过程中颗粒的结晶过程和形变过程。第 5 章介绍离子强度对成膜不同阶段水分蒸发和微观结构的影响。第 6 章介绍干烧过程中退火温度和退火时间对苯丙乳液的固体样品中颗粒的形变和分子链互扩散行为的影响。

本书由西安石油大学陈雪莲撰写,中国科学院长春应用化学研究所门永锋研究员、中国科学院国家纳米科学中心张建齐副研究员、西南大学胡珊珊副教授对本书的内容都曾提出宝贵建议,德国拜罗伊特大学 Stephan Förster 教授也提供有益的帮助,在此特别表示感谢。

本书在撰写过程中参考了大量国内外有关教材、科技著作和学术论文,在此特向有关作者表示深切的感谢!同时,在出版的过程中得到了西安石油大学优秀学术著作出版基金的资助,并获得陕西省第九批“百人计划”青年项目(项目编号 290088187)和陕西省教育厅专项科研计划项目(项目编号 17JK0611)的资助,在此一并提出感谢!

由于作者学识和水平有限,疏漏和不妥之处在所难免,敬请同行和读者批评指正。

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 水性涂料概述	(1)
1.1.1 水性涂料的分类	(1)
1.1.2 水性涂料的特点	(5)
1.1.3 水性涂料的技术进展	(6)
1.1.4 水性涂料的应用	(9)
1.2 水性涂料成膜过程的研究现状	(12)
1.2.1 水分蒸发及乳胶颗粒的堆砌	(13)
1.2.2 乳胶颗粒的变形	(18)
1.2.3 粒子间分子链互扩散	(27)
1.3 影响成膜过程的主要因素	(30)
1.3.1 成膜温度的影响	(30)
1.3.2 水的影响	(30)
1.3.3 乳化剂的影响	(31)
1.3.4 颗粒形态的影响	(31)
1.4 水性乳胶液成膜过程存在的问题及分析思路	(32)
1.5 主要研究进展	(34)
第 2 章 苯丙乳液的结构与特性	(36)
2.1 概述	(36)
2.2 实验材料与方法	(37)
2.3 同步辐射小角 X 射线散射	(37)
2.3.1 同步辐射 X 射线光源介绍	(37)
2.3.2 小角 X 射线散射的发展历程	(38)
2.3.3 X 射线散射理论	(41)

2.3.4	数据处理	(45)
2.4	实验结果与分析	(49)
2.4.1	不同蔗糖浓度下乳胶的散射图分析	(49)
2.4.2	不同盐浓度下乳胶的散射图分析	(51)
2.4.3	乳胶的结构特性分析	(52)
2.5	小结	(54)
第3章	干燥过程中的结晶	(55)
3.1	概述	(55)
3.2	实验材料与方法	(55)
3.3	实验结果与分析	(57)
3.3.1	蒸发速率的变化规律	(57)
3.3.2	乳胶液滴干燥过程中结构变化	(58)
3.3.3	乳胶液的干燥机制	(63)
3.4	小结	(63)
第4章	速率受限下干燥过程中的结晶与形变	(65)
4.1	概述	(65)
4.2	实验材料与方法	(65)
4.3	实验结果与分析	(68)
4.3.1	水分蒸发过程的分析	(68)
4.3.2	干燥条件对晶体结构的影响	(70)
4.3.3	干燥条件对成膜动力学过程的影响	(72)
4.4	小结	(76)
第5章	离子强度对成膜过程的影响	(78)
5.1	概述	(78)
5.2	实验材料与方法	(78)
5.3	实验结果与分析	(80)
5.3.1	离子强度对软胶体成膜过程中蒸发速率的影响	(80)
5.3.2	离子强度对软胶体成膜过程中微观结构的影响	(81)
5.3.3	离子强度对乳胶成膜动力学过程的影响	(82)
5.3.4	离子强度对硬乳胶球堆砌结构的影响	(84)
5.4	小结	(88)
第6章	干烧结作用下交联剂对结晶过程的影响	(89)
6.1	概述	(89)

6.2 实验材料与方法	(89)
6.3 实验结果与分析	(91)
6.3.1 退火处理对样品内部结构的影响	(91)
6.3.2 退火处理对样品表面形貌的影响	(92)
6.3.3 择优取向机制	(93)
6.4 小结	(97)
第7章 干烧结作用下乳胶粒的变形和分子链的扩散机制	(98)
7.1 概述	(98)
7.2 实验材料与方法	(98)
7.3 实验结果与分析	(99)
7.3.1 不同退火温度下的结构变化	(99)
7.3.2 不同退火时间下分子链的扩散行为	(101)
7.3.3 干烧结机制	(103)
7.4 小结	(105)
参考文献	(106)

第1章 绪 论

涂料广泛应用于工业生产和人们的日常生活,起着保护基材和美化外观的积极作用,传统的溶剂型涂料中含有大量的有机挥发物(Volatile Organic Compounds, VOC),其含量通常在40%以上。这些挥发性溶剂在配漆和施工过程中挥发并排向大气,造成极大的环境污染,同时VOC对人体的健康危害很大,它们不但对皮肤具有侵蚀作用,而且对人体中枢神经系统、造血器官、呼吸系统有刺激和破坏作用,可引起头疼、恶心、胸闷、乏力、呕吐等症状。

随着社会的发展和环保意识的增强,人们对涂料性能的要求越来越高,同时要求涂料的应用对环境的污染越来越小,从20世纪60年代开始,各国都相继制定法规限制VOC的排放量,对涂料行业产生了影响和冲击,使得水性涂料、高固体分涂料、粉末涂料、辐射固化涂料等环境友好涂料已成为涂料研究领域的热点,这些环保涂料在涂料总产量中的比率大幅度提高,尤以水性涂料的发展最为迅速,发展潜力很大。

1.1 水性涂料概述

水性涂料是指以水作为溶剂或者分散介质的涂料体系,包括水乳型涂料和水分散型涂料,其基本组成为水性树脂、颜填料、助剂、中和剂、水等。水性涂料中品种最大的主要是聚丙烯酸酯系列。聚丙烯酸酯及其共聚物乳液由于具有价格便宜及优异的保光性、保色性、耐候性等性能而广泛用于涂料、黏合剂等领域。但就目前来说水性涂料的性能还难与溶剂型涂料相媲美,人们通常从改进涂料的配方来提高水性涂料的性能,而实际上,涂料的性能不仅取决于涂料的配方和树脂的分子结构,而且与涂料的成膜过程密切相关。关于聚合物乳液的成膜机理,目前尚在形成发展之中。但由于特殊的粒子结构使其成膜过程相对于常规乳液表现得更为复杂,因而不断深化对聚合物乳液的成膜过程及成膜机理的研究,对水性涂料的研究开发、生产和施工应用具有重要的意义。

1.1.1 水性涂料的分类

按基料的类型可将水性涂料分为以下几大类:

(1) 水性环氧树脂涂料

环氧树脂具有优异的物化性能,如有良好的附着力、优异的耐化学品性和耐溶剂性、硬度高、耐腐蚀性和热稳定性优良,因此,一直受到人们的关注。

水性环氧树脂涂料由环氧树脂和水性环氧固化剂组成,它保留了溶剂型环氧树脂涂料的诸多优点,如对所有底材具有极高的附着力和涂膜耐腐蚀性、化学药品性优异、收缩性小、硬度高、耐磨性好、电气绝缘性能好等,而且价格低廉,储存、运输和使用过程中的安全性也较高。

水性环氧固化剂的性能对涂膜物化性能影响很大,故水性固化剂的改性研究已成为当前国内外研究的热点。目前常用的水性环氧树脂固化剂主要是3种改性胺类固化剂:

- ① 36 碳链二聚酸和多胺缩聚而成的聚酰胺;
- ② 18 碳链脂肪酸和多元胺反应制得的酰胺化多胺;
- ③ 环氧树脂与多元胺制得的加成产物。

对于水性环氧固化剂的合成,一般常用的胺主要包括脂肪族多胺、间苯二胺、曼尼希碱和聚氧乙烯二胺等。

由于该类固化剂与环氧树脂相容性比较差,故具有适用期短、耐水性差的缺点,所以对其进行改性是首要问题。

一般常用的改性方法主要有3种:

- ① 降低伯胺的含量,以降低固化剂的总体反应性;
- ② 采用单环氧化合物或丙烯腈封端;
- ③ 通过减压蒸馏法除去未反应的游离胺,并加入有机酸,以提高其水溶性。

环氧树脂涂料具有优异的防腐性能和附着力,作为底漆几乎可以应用于所有的材料表面。水性环氧涂料主要应用于混凝土、水泥地面封闭底漆,工业地坪涂料,防腐领域及木器领域。

(2) 水性聚氨酯涂料

聚氨酯含有强极性异氰酸酯基($-NCO$)、羟基($-OH$)以及脲基等,并且聚氨酯分子间能形成氢键,存在范德华力和较高的内聚力,对极性塑料表面具有很好的黏结力。对于非极性塑料(如PE、PP),除了处理塑料的表面外,也可在聚氨酯树脂上接枝具有与这些非极性树脂相似的化学性质、表面张力和溶解度参数的链段。

水性聚氨酯涂料有单组分和双组分之分。单组分水性聚氨酯涂料的聚合物相对分子质量较大,成膜过程中一般不发生交联,具有施工方便的优点;双组分水性聚氨酯涂料是在施工前将两者混合,成膜过程中发生交联反应,涂膜性能较好。

① 单组分水性聚氨酯涂料

单组分水性聚氨酯涂料是水性聚氨酯涂料中最常见的一种,也是最常用的,具有高断裂伸长率(可达800%)、适当的强度(20MPa)和常温干燥的优点。传统

意义上的单组分水性聚氨酯涂料一般具有较低的相对分子质量或低交联度。

目前的品种主要包括热固性聚氨酯涂料和含封闭异氰酸酯的水性聚氨酯涂料等几个品种:

a. 热固性聚氨酯涂料

交联的聚氨酯能增加其耐溶剂性及水解稳定性。聚氨酯水分散体在应用时与少量外加交联剂混合组成的体系叫热固性水性聚氨酯涂料,也叫做外交联水性聚氨酯涂料。

b. 含封闭异氰酸酯的水性聚氨酯涂料

该涂料的成膜原料由多异氰酸酯组分和含羟基组分两部分组成。多异氰酸酯被苯酚或其他含单官能团的活泼氢原子的化合物所封闭,因此两部分可以合装而不反应,成为单组分涂料,并具有良好的储藏稳定。早期的内交联剂有碳化二亚胺和甲亚胺,在聚氨酯乳液中能稳定存在,涂膜在干燥过程中由于水及中和剂的挥发,使得胶膜的 pH 值下降,交联反应得以进行。采用氮杂环丙烷类化合物作为内交联剂应用于涂料体系,不仅能与羧基和羟基反应,在酸性环境中还可自聚,在碱性条件下相当稳定。目前美国一些公司使用尿丁酮作为内交联剂,能够改善单组分水性聚氨酯涂料的力学性能和耐溶剂性。

c. 室温固化水性聚氨酯涂料

热活化交联是由封端型异氰酸酯乳液与聚氨酯乳液混合形成稳定的单组分乳液,干燥后进行热处理能使高反应性—NCO 基团再生,与聚氨酯分子所含的活性氢基团(如羟基、胺基、脲基、聚酯基)反应形成交联的涂膜。

② 双组分水性聚氨酯涂料

20 世纪 90 年代初, Jacobs 等成功开发出能分散于水的多异氰酸酯固化剂,从而使双组分水性聚氨酯涂料进入实用研究阶段,其具有成膜温度低、附着力强、耐磨性好、硬度高以及耐化学品性、耐候性好等优越性能。

为得到表观和内在质量均优的实用涂料,双组分聚氨酯水分散体涂料应满足:

a. 多元醇体系应具有乳化能力,从而保证两组分混合后容易把聚氨酯固化剂(特别是未经亲水改性的固化剂)乳化,具有分散功能,使分散体粒径尽可能小,以便在水中更好地混合扩散。

b. 固化剂的黏度要尽可能小,从而减少有机溶剂的用量,甚至不用有机溶剂,同时又能保证与含羟基的组分很好的混合。如应用于汽车内饰件的涂装,鉴于单组分水性聚氨酯的附着力更佳,可采用单组分水性聚氨酯制作底漆和中涂,双组分水性聚氨酯作面漆和罩光漆。

(3) 水性丙烯酸涂料

水性丙烯酸酯涂料主要是丙烯酸、甲基丙烯酸及其酯与乙烯系单体,如苯乙

烯经共聚而得到的热塑性或热固性丙烯酸系树脂,及其他具有活性可交联官能团树脂改性的丙烯酸树脂。

水性聚丙烯酸酯涂料主要可以分为两大类。一种是非反应型丙烯酸酯涂料,该类乳液涂料由不含反应基团的水性高分子化合物组成,成膜时主要依靠粒子间的物理聚结来提高涂膜的性能,具有普通的物理机械性能、耐化学性能和热稳定性等。另一种是由含反应基团的水溶性聚丙烯酸酯组成,成膜时,依靠自身的官能团和乳液中的其他基团或后引进的交联剂(交联基团)反应(如氨基树脂、环氧树脂、聚氨酯等),形成网状交联结构,涂膜具有优异的物理机械性能、耐化学性能和热稳定性等。

虽然水性丙烯酸涂料因其优异的性能而应用十分广泛,但是其本身存在的问题也限制了它的发展,因此有对其进行改性,以获得高性能的水性丙烯酸酯树脂,扩大其应用范围和领域。丙烯酸酯乳液的改性,可以通过乳液粒子设计和采用乳液聚合新工艺来实现,也可以通过引进功能性基团(单体),合成功能性丙烯酸酯乳液。目前对丙烯酸酯乳液的改性主要有以下几个方面:采用先进的乳液聚合技术和粒子设计原理,如无皂聚合法、核壳聚合法等,合成特殊结构和性能的丙烯酸酯;在丙烯酸酯乳液聚合时引入具有交联(自交联)基团的功能性单体进行共聚改性;在丙烯酸酯乳液中引入具有互补性能的其他树脂,从而得到具有两种或多种树脂优良性能的乳液;采用纳米复合技术(材料)改性,如采用纳米二氧化硅等;采用共混改性,如物理共混、化学共混和物理-化学共混等。

(4) 水性醇酸树脂涂料

醇酸树脂对被涂物的附着力好,有良好的润湿性及相溶性,是发展最早、产量最大的合成树脂,其分子上具有极性主链和非极性侧链,能够和许多树脂、化合物较好的混溶。另外,其分子上具有羟基、羧基和双键等反应活性基团,可通过化学合成引入其他分子。

目前,水性醇酸树脂涂料可通过三种聚合方法制得:一是设计一定酸值的醇酸树脂,中和后在水中分散而得(成盐法);二是将亲水性单体接枝到醇酸树脂残留的双键上而制得;三是用丙烯酸树脂改性醇酸树脂制得。

人们对水性醇酸树脂的改性主要包括物理改性和化学改性,其中以丙烯酸树脂、有机硅树脂和苯乙烯改性的效果最为显著。

水性醇酸树脂的主链含有多元醇与多元酸聚合而成的酯键,而酯键受到酸、碱(中和剂)的攻击容易断裂,所以在合成改性水性醇酸树脂时,采用水溶性硫酸盐预聚物,可大幅度提高树脂的水溶性,只需加入少量胺中和剂,即可获得良好的水溶性,大大减弱了中和剂对酯键的攻击。经改性后的水性醇酸树脂除水溶性有了大幅度提高外,还具有优良的柔韧性、附着力和耐冲击性。

聚氨酯涂料是综合性能优良的涂料品种。因此,人们希望将聚氨酯的优良性

能引入醇酸树脂中，用它改进醇酸树脂的物理机械性能、耐候性和耐化学腐蚀性。实际上，目前已形成产量大、性能介于溶剂型醇酸和双组分聚氨酯之间的一类涂料，即所谓的氨酯油或单组分聚氨酯涂料，而氨酯油的水性化则是当前研究的热点。

(5) 水性聚酯涂料

水性聚酯树脂的结构和溶剂型涂料类似，但羧基含量较多，经挥发性胺中和后赋予水溶性而分散于水中。由于这类水性树脂的相对分子质量比溶剂型树脂高，经水溶性甲醚化三聚氰胺甲醛树脂交联后，涂膜硬而坚韧，特别适合于卷材用涂料和汽车用水性二道浆作中涂，能满足冲压成形和抗石击性的要求。水性聚酯涂料也可用作汽车闪光涂料的底色漆，用水性丙烯酸乳胶作流变控制剂，添加水性铝粉浆后，涂膜的闪光效果甚至优于最好的溶剂型聚酯底色漆。水性聚酯树脂涂层的硬度、丰满光亮度及耐沾污性也适于作轻工产品的装饰性面漆。但水性聚酯涂料在施工和干燥时，对温度、湿度和升温要求较严。

1.1.2 水性涂料的特点

高聚物乳液，指通过乳液聚合方法制备的分散在水中的尺寸介于 30~500nm 间的高聚物微粒乳液，其具有如下特点：

① 优秀的成膜性

丙烯酸丁酯可赋予聚合物内增塑性，成膜时无需外加增塑剂，所以低温成膜性好且光泽度高。

② 好的附着力

附着力是指涂层与被涂物之间或涂层之间相互黏接的能力。包括漆料与基体表面间的连接(通常意义上的附着力)和聚合物本身的连接(膜的强度)。附着力的好坏，一方面取决于成膜物对底材的润湿程度，另一方面也涉及底材表面的清洁性和表面处理方法。其中成膜物对底材的润湿程度是关键因素，化合物中的极性基团有助于改善对无机材料表面的结合，如丙烯酸酯类聚合物中的羧基($-\text{COOH}$)之间能形成很强的氢键，所以对各种物质显示了良好的黏结性。

③ 良好的耐溶剂性、耐候性

耐溶剂性是指涂层抵御有机溶剂、酸碱液的能力，主要通过交联进行解决。聚合物的极性对耐油性有很大的影响，根据“相似相溶”原则，极性聚合物对汽油、煤油的承受能力强于非极性聚合物，丙烯酸酯类聚合物的大分子上有酯基、羧基等极性基团，故耐油性较好。

耐热性是指聚合物的高温稳定性。聚合物本身的化学结构和聚集态是高分子材料耐候与否的内在因素。一般，含活性氢和活性氯少的聚合物稳定性高，耐热性能优异。丙烯酸酯乳液聚合物链刚性强，极性基团的存在加大了分子间作用

力、提高了聚合物与基材的界面黏结性，从而提高了丙烯酸酯聚合物分子链的耐热性，以及耐候性。

1.1.3 水性涂料的技术进展

乳液聚合是在用水或其他液体作介质的乳液中，按胶束机理或低聚物机理生成彼此孤立的乳胶粒，并在其中进行自由基加成聚合或离子加成聚合来生产高聚物的一种聚合方法。乳液聚合技术的开发起始于上世纪早期，20 世纪 20 年代末期就已有和目前生产配方类似的乳液聚合方法的专利出现。20 世纪 30 年代初，乳液聚合方法已见于工业生产。现在，乳液聚合过程对商品聚合物的生产具有越来越大的重要性，在许多聚合物如合成橡胶、合成塑料、合成树脂涂料、黏合剂、絮凝剂、抗冲击共聚物的生产中，乳液聚合已成为主要的方法之一。

随着乳液聚合理论的发展，乳液聚合技术也在不断地发展创新，在四大传统自由基聚合方法的基础上不断进步和改进，诞生出了核-壳乳液聚合、无皂乳液聚合、互穿网络聚合和微乳液聚合等多种聚合新工艺。这些新工艺对乳液涂膜的硬度、柔韧性、耐候性、耐水性、涂料的成膜温度以及与底材结合强度等性能有了较大的改善。

(1) 核-壳乳液聚合工艺

20 世纪 50 年代初，Kolthoff 等在研究丁二烯-苯乙烯乳液聚合时首次报道了种子效应，之后引起重视，发展为种子乳液聚合。Vanderhoff 等在 20 世纪 50 年代中期研究了单分散高分子乳胶粒子制备的影响因素，正式提出了种子乳液聚合的概念。

核-壳乳液聚合首先制备种子(核)乳液，其后加入单体继续聚合形成壳层，最终形成核-壳结构的非均相粒子。与传统乳液聚合得到的乳液相比，最大差异在于：核-壳乳液聚合得到的乳液抗回黏性好、最低成膜温度低、更好的成膜性、更好的稳定性以及更优越的力学性能，因此核-壳乳液技术极有实用价值，在从塑料、涂料到生物技术的许多领域已经获得了广泛的应用。例如，采用具有不同玻璃化温度的聚合物为核、壳的乳液涂料，其性能有明显的改进和提高，用对 pH 值敏感性不同的聚合物制备核壳乳液，可以得到中空的有机阻光涂料，核壳乳液在热塑弹性体和作为高抗冲塑料添加剂等方面有着广阔的应用前景。

国外对核壳乳液聚合的研究集中在均聚/均聚核壳微乳液体系，研究核壳组成对微乳液成膜性能的影响，如 Rabelero 等采用两段滴加法半连续种子乳液聚合工艺，通过改变核壳单体的组分比，可制得一系列软核硬壳的聚丙烯酸丁酯/聚苯乙烯(PBA/PS_t)和硬核软壳的 PS_t/PBA，固含量达 30%，颗粒粒径为 20~30nm 的体系，涂膜几乎透明。

国内关于核壳型乳液的研究主要集中在应用方面，因此体系设计成共聚/共

聚型核壳乳液。主要通过研究聚合工艺,来提高核壳型乳液的性能。主要代表有华南理工课题组,他们采用半连续种子乳液聚合,研究功能性单体、乳化剂的种类与用量、引发剂的种类与用量等因素对苯丙微乳液粒径与性能的影响,通过优化配方得到性能优异的木器漆用苯丙微乳液。

(2) 无皂乳液聚合工艺

无皂乳液聚合是在传统乳液聚合基础上发展起来的一项新技术,所谓无皂乳液聚合指在反应过程中完全不加乳化剂或仅加入微量乳化剂(小于临界胶束浓度 CMC)的乳液聚合过程。

传统的乳液聚合法因乳化剂的存在而影响乳液成膜的致密性、耐水性、耐擦洗性和附着力等,无皂乳液聚合由于避免了乳化剂存在下的隔离、吸水、渗出等作用,能得到单分散、表面洁净的胶乳粒子,同时消除了乳化剂对环境的污染,在环境倍受关注的今天,无皂乳液聚合已日益受到重视,已被广泛地应用于胶体粒子性质的研究、水性涂料助剂、涂料、黏合剂等领域中。无皂乳液聚合的稳定性与传统的聚合工艺完全不同,在此体系中没有乳化剂存在,胶粒主要通过结合在聚合物链或其端基上的离子基团、亲水基团等而得以稳定的。

对无皂乳液聚合的机理研究一直受到国内外学者们的重视,目前存在着几种成核机理,主要有“均相沉淀成核”和“齐聚物胶束成核”,此外还有“凝聚成核”“两阶段成核”等机理。一般而言,各种成核机理都不能完全预测无皂乳液聚合的成核情况。因为单体的水溶性情况对反应机理存在很大的影响。一般认为,成核过程是在低转化率下结束的,稳定的胶粒生成后,聚合主要在单体溶胀的胶粒中进行,然后乳胶粒增长类似于传统乳液聚合。Bataille 等在对 30% 的甲基丙烯酸甲酯(BMA)无皂乳液聚合研究中,考察了单体浓度、引发剂浓度、搅拌速度和温度等变量对聚合情况的影响,并对分子量、Zeta 电势及聚合物粒径进行了表征,认为该体系的反应机理与 Song 提出的两阶段模型相一致。张茂根等研究了甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯(MMA/BA)无皂乳液聚合,认为成核过程为均相成核,聚合过程分为三个阶段,即成核凝聚阶段,成核凝聚-增长聚并阶段和增长聚并阶段。

随着近年来对环保问题的重视,有利地推动了无皂乳液聚合的研究进程,溶剂型的涂料和胶黏剂逐步被水乳型所替代,对无皂乳液的需求也日益增大。但是,对乳液固含量及稳定性的研究还不够充分,所制得的无皂乳液固含量大都在 10%~20%,对制备高固含量的无皂乳液的研究不多。提高无皂乳液体系的稳定性和固含量,制备具有特殊功能的高分子无皂微球,应该是今后研究的热点和主要方向。

(3) 互穿网络聚合工艺

互穿网络聚合(Interpenetrating Polymer Network, IPN)是两种共混的聚合物分

子间相互贯穿并以化学键的方式各自交联而形成的网络结构。一般来说,互穿网络聚合含有两种聚合物材料,其中至少一种具有交联的网状结构,这种聚合网络通常是由两种聚合物直接进行聚合或交联,或者既聚合又交联而得到。在核壳乳液聚合反应体系中加入交联剂,使核层、壳层中一者或两者发生交联,生成乳液互穿网络聚合(LIPN)。LIPN 原则上讲也是用种子乳液聚合法合成的,实际上也是核-壳结构,而此核-壳结构乳液的结合为接枝-交联型。

采用核壳乳液聚合方法制备的 LIPN,兼具构成 LIPN 的各种聚合物的优良性能,故与一般共聚方法获得的聚合物相比,在聚合物的相溶性、玻璃化转变温度以及成膜性、流变性等方面表现出优异的性能,在不增加原料成本的情况下可显著提高聚合物的耐磨、耐水、耐候、抗污、防辐射、透明性、抗张强度、冲击强度及黏结强度等性能,并可显著降低最低成膜温度,改善加工性能,因此 LIPN 的应用范围十分广泛,如塑料改性、橡胶增强、涂料、黏合剂、阻尼材料、医用高分子、纺织助剂、皮革涂饰剂等各个领域。

(4) 微乳液聚合工艺

1943 年, Schulman 及其合作者首次描述了由油、水、乳化剂及助乳化剂自发形成的透明体系。1959 年,他们将其定义为“微乳液”。1980 年, Stoffer 和 Bone 率先对 MMA 和 BA 的微乳液聚合进行了报道,从此便有了微乳液聚合这一新技术。

微乳液聚合是指在体系中引入助乳化剂,并采用高速搅拌法、高压均化法和超声波分散法等微乳化工艺。制得的微乳液外观为透明状或半透明状,其粒径在 10~100nm,分散体系具有热力学稳定、黏度低、各向同性等特点。与传统乳液聚合相比,具有如下更特殊的结构特征和更优异的性能:

- ① 聚合物微乳液的胶乳粒径小,粒径分布窄;
- ② 聚合物微乳液粒子为寡链高分子;
- ③ 具有较低的密度和较高的玻璃化温度;
- ④ 聚合物微乳液润湿性好、渗透性好、成膜性优异。

Candau 等最初使用琥珀酸双异辛酯磺酸钠(AOT)作乳化剂研究了丙烯酰胺(AM)微乳液聚合的机理,首先揭示了微乳液聚合的许多重要特征,如连续成核,每个粒子内只有几个聚合物链等。美国 Arkon 大学的 Cheung 等通过研究,揭示了多孔材料与聚合前微乳液结构之间的关系。Santanu 等选择结构较特殊的 Dowfax 2A-1(十二烷基二苯醚二磺酸钠盐)作为微乳液聚合用乳化剂,利用它制备 MMA 和 BA 的微乳液,并将体系中的单体提高到 45%以上。随着人们对微乳液聚合研究的深入,有更多学者开始从其反应机理入手,然后又在此基础上进行新材料的开发和利用。例如, Kuo 等认为微乳液聚合的引发机理与传统的乳液聚合引发机理不同,而与亚微乳液聚合的引发机理相似,通过微乳实验表明聚合反

应发生在单液滴内，而粒子生长是凝聚作用和单体扩散的结果。Guo 等对十二烷基硫酸钠(SDS)/苯乙烯/正戊醇/水微乳体系的聚合反应进行了详细研究。他们认为，该微乳体系的聚合反应动力学特征与传统的乳液聚合和亚微乳液聚合都不相同，苯乙烯的聚合反应速率-转化率曲线表明反应只有两个阶段，即增速期和降速期，不存在恒速期和凝胶效应，正因为没有凝胶效应，所以所得到的粒子直径很小，成核期一直持续到较高转化率下才结束。

微乳液聚合作为崭新的聚合介质，也引起国内学者的广泛关注。例如，中科大的徐相凌等在普通的乳化剂的亲油端中间位置上接上一中等长度的亲油链，制成了 Y 型乳化剂。通过 Y 型乳化剂分别制备 BA 和 St 微乳液，且大幅度提高了单体的含量。并对聚合动力学进行了研究，结果表明，反应存在恒速期，并认为这与体系中单体含量有关。恒速期的发现，使微乳液聚合机理的研究趋于复杂化。但总体上看，国内工作仍然侧重于基础研究，应用研究与国外相比，尚待加强。

1.1.4 水性涂料的应用

国内外水性涂料的应用集中在建筑涂料和木器涂料上，近年来，水性涂料已经在汽车、自行车、电梯等制造业有所使用，下面主要介绍水性涂料在这些方面的应用。

(1) 在建筑行业中的应用

水性建筑涂料占据了建筑行业的 80% 以上，依据组成成分的不同分类，可以分成有机建筑涂料和无机建筑涂料。

水性有机建筑涂料的特性主要是与溶剂型有机涂料相比较而言。这类涂料存在着环保、卫生与健康安全、生产和储运安全以及成本低等方面的优势，而在施工性能和涂膜性能方面存在不足。水性有机建筑涂料主要集中在外墙涂料和内墙涂料的个别品种。

水性无机建筑涂料具有资源优势和环保优势。此外，无机建筑涂料储存温度范围宽，施工时干燥快；无机涂膜的硬度较高，耐磨性较好，不会出现回黏现象，耐冲击性一般，而柔韧性较差，与硅酸盐水泥基层的附着力则因能够产生化学结合而十分牢固。无机涂膜的保色性较好，长期置于大气环境中几乎不黄变；耐化学及耐腐蚀性能好，涂膜的理化性能不会因常见各种化学腐蚀性质的侵蚀而有明显降低，不过经过这些介质的侵蚀后，往往会受到这些介质的沾污。无机外墙涂料耐久性良好。

水性无机建筑涂料涂膜的脆性大，柔韧性差；对无机底材和塑料类底材的附着力差，应用受到限制；流平性不良，装饰效果不如有机涂料；品种少，在很多方面不能够满足人们的要求。无机建筑涂料因自身性能方面存在的缺陷和不足，使用尚受到很大的限制。