

丙烯酸系列化学品

水乳型自消光丙烯酸酯共聚物涂层的制备

王娟, 马鑫磊, 夏宇正, 陈晓农, 石淑先*

(北京化工大学 北京市水性聚合物合成与应用工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要: 以苯乙烯 (St)、丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 为主单体, 选择同时带长亲水链段和长疏水链段的二十二烷基醇聚氧乙烯醚-25 甲基丙烯酸酯 (BEM) 为功能单体, 连同 BEM 混合液中含有的甲基丙烯酸 (MAA) 通过乳液共聚制备了丙烯酸酯共聚物乳液, 并以此乳液制备了涂层。在 BEM 用量为 15.0% (以 3 种主单体 St、BA 和 MMA 总质量为基准, 下同) 的条件下, 考察了 3 种乳化剂复配比例、缓冲剂 (NaHCO_3) 加入方式对聚合稳定性、单体转化率的影响; 在固定乳化剂复配比例、 NaHCO_3 全部随引发剂溶液同时加入的条件下, 考察了 BEM 用量 (0、5.0%、10.0%、15.0%、20.0%) 对涂层光泽度和透光率的影响。采用 FTIR、SEM、AFM 表征了涂层的结构组成和表面形貌。结果表明, 利用乳化剂与功能单体 BEM 长烷基链之间的疏水相互作用, 通过复配乳化剂及随引发剂共同滴加缓冲剂 NaHCO_3 的方式, 可提高聚合稳定性 (絮凝率为 0.38%) 和单体转化率 ($\geq 98\%$)。利用长链烷基自迁移构建粗糙表面可提高涂层自消光性能, 在 BEM 用量为 20.0% 时可保持高透光率 ($\geq 89\%$) 和低光泽度 (35.4%), 实现了涂层消光性能和透光性能的统一。

关键词: 自消光; 二十二烷基醇聚氧乙烯醚-25 甲基丙烯酸酯; 乳液聚合; 光泽度; 透光率; 丙烯酸系列化学品
中图分类号: TQ637 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 08-1848-09

Preparation of self-matting waterborne acrylate copolymer coatings

WANG Juan, MA Xinlei, XIA Yuzheng, CHEN Xiaonong, SHI Shuxian*

(Beijing Engineering Research Center for the Synthesis and Application of Waterborne Polymers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Self-matting coatings were obtained from acrylate copolymer latexes, which were prepared through emulsion polymerization using styrene (St), butyl methacrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA) as main monomers, beheneth-25 methacrylate (BEM) with large hydrophilic and hydrophobic groups simultaneously as functional monomer, and methacrylic acid (MAA) introduced by BEM mixture. With the BEM dosage kept at 15.0% (based on the total mass of main monomers of St, BA and MMA), the effects of emulsifier type and dosage, as well as the buffer addition method on the polymerization stability and the monomer conversion were further studied, while the influence of the BEM dosage (0, 5.0%, 10.0%, 15.0%, 20.0%) on the glossiness and transmittance of coatings were also investigated with the ratio of emulsifiers kept constant and the NaHCO_3 buffer all added with the initiator solution. In addition, the composition and morphology of coatings were characterized by FTIR, SEM and AFM. The results showed that by using a comprehensive emulsifier system to form hydrophobic interaction between emulsifiers and BEM, and adding the buffer and initiator simultaneously, the stability of polymerization and the monomer conversion were improved with the coagulation lower than 0.38% and the monomer conversion higher than 98%. The enhanced self-matting performance of coatings could be attributed to the construction of micro-rough surface induced by the self-migration of large alkyl groups from the inner matrix to the coating surface. When the amount of BEM was 20.0%, the coating exhibited high transmittance ($\geq 89\%$) and low glossiness (35.4%), indicating the achievement of balance between the matting performance and the transparency.

收稿日期: 2023-08-16; 定用日期: 2023-09-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230670

作者简介: 王娟 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: Louise1998juan@163.com。联系人: 石淑先 (1971—), 女, 副教授, E-mail: shisx@mail.buct.edu.cn。

Key words: self-matting; beheneth-25 methacrylate; emulsion polymerization; glossiness; transmittance; acrylic series chemicals

高光泽涂料因其鲜艳明亮的色泽而深受消费者喜爱,但其反光严重,易引起眩光和视觉疲劳。随着装饰涂料、印刷包装业、皮革涂饰的发展,以及消费者审美观念趋于休闲、时尚和个性化,具有柔和外观的低光泽涂料的需求急剧增加。实现涂层消光的方法主要有物理消光法^[1-3]和化学消光法^[4-7]。通过添加超细二氧化硅、滑石粉等物理消光剂制备的消光涂层不仅存在光泽度和透明度同时降低的问题,而且存在消光剂与成膜物质不相容、涂层容易粉化和剥落、涂层触感差及颜色失真等问题^[8-9]。化学消光通常采用调控自消光成膜物质来构建微观粗糙表面,从而实现涂层消光^[10],可极大改善涂层综合性能,扩大应用范围。目前,大部分水性自消光涂料集中在水性聚氨酯方向,但其制备复杂、成本较高,应用受限。水性丙烯酸系涂料的成膜物质具有饱和主链和极性酯侧基,不仅能提升涂层的耐候和耐化学品性能,而且能提高装饰性能和机械性能。因此,开发兼具消光和透光性能的水性丙烯酸系涂料具有重要意义和广阔应用前景。

水性自消光丙烯酸涂料可通过多种方法来构建涂层微观粗糙表面以实现消光。成国祥等^[11]通过种子乳液聚合制备了具有微空腔多层核壳结构的丙烯酸酯共聚物微粒,用其代替二氧化硅消光剂,虽然可使涂层光泽度降低,但涂层透明性较差,只能用作色漆使用。彭豪等^[12]通过种子乳液聚合-3次连续核长大-壳聚合的方式制备了丙烯酸树脂乳液,得到的涂层虽拥有良好的自消光性能,但未讨论透明度,只能用作皮革消光涂层。杨庆臣^[13]通过微悬浮聚合法制备了一种具有“遇水膨胀、失水皱缩”特性的丙烯酸酯共聚物交联微球应用于丙烯酸系涂料,涂层虽然兼具消光性能和透光性能,但乳液涂布效果不理想。利用交联单体提高不同交联程度相组分之间的不相容性,也可构建非均相涂层和微粗糙表面实现自消光^[14],但影响涂层成膜性能。引入表面张力低的乙烯基单体,如引入含氟、含硅或含长链烷基的丙烯酸酯,参与共聚制备丙烯酸酯共聚物乳液^[15-17],可通过低表面张力的共聚物链段向涂层表面迁移形成微观粗糙表面实现自消光,但是该类单体疏水性较强,进行常规乳液聚合单体转化率较低。此外,通过控制涂层干燥过程中溶剂挥发速率^[18]、降低涂层厚度以提高成膜速率^[19]等手段,都可构建涂层微观粗糙表面实现自消光,但是高沸点溶剂的加入不利环保,涂层太薄又将影响其机械性能。

本研究拟制备一种具有自消光性能的稳定丙烯

酸酯共聚物乳液,以期在降低涂层光泽度的同时能保持高的透光率($\geq 90\%$)。选择分子结构中同时带有长亲水链段和长疏水链段的二十二烷基醇聚氧乙烯醚-25 甲基丙烯酸酯(BEM)为功能单体,与苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、BEM 混合液中甲基丙烯酸(MAA)单体乳液共聚来制备 BEM 改性的丙烯酸酯共聚物乳液。其中,具有 25 个乙氧基单元的聚醚链段结构可以赋予 BEM 一定的亲水性能,使其可容易地从单体液滴经水相向胶束中扩散,实现乳液共聚,提高单体转化率;具有 22 个碳原子的长链烷基基团可以赋予 BEM 共聚物较低的表面能,使其可在成膜干燥过程中向涂层表面迁移,使涂层产生不均匀收缩,形成微观粗糙表面。此外,由于无额外添加物理消光剂,因此,可能会实现消光性能和透光性能的统一。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

BEM 混合液(BEM 质量分数 50%, MAA 质量分数 23%, H₂O 质量分数 27%)、壬基酚聚氧乙烯醚硫酸铵(CO436, 质量分数 60%)、十二烷基苯磺酸钠(DS-4, 质量分数 23.4%),工业纯,索尔维化工集团;St、BA,工业纯,扬子石化-巴斯夫有限责任公司;MMA,工业纯,吉林化学工业股份有限公司;过硫酸铵(APS),AR,福晨(天津)化学试剂有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS),工业纯,西陇化工股份有限公司;氨水(质量分数 25%~28%),AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;长烷基链聚氧乙烯醚硫酸钠(N-3203N),工业纯,沙索(中国)化学有限公司;正十二硫醇(质量分数 98.5%),AR,阿科玛公司;NaHCO₃,AR,北京化工厂;聚苯乙烯种子乳液(固含量 28.9%,平均粒径 35.9 nm)、去离子水,自制;AP-4860 消光乳液,日本昭和公司及TX-126 消光乳液,陶氏化学公司;黑有机玻璃片,深圳市新涛亚克力有限公司。

Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;UV-6100S 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),上海美普达公司;Zeta PALS 型 Zeta 电位及激光粒度测试仪,美国 Brookhaven Instruments 公司;CS-300 型光泽度仪,杭州彩谱公司;S-4800 型扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;AFM001 型原子力显微镜(AFM),英国 Oxford

Instruments 公司；OCA20 接触角测试仪，德国 Dataphysics 公司。

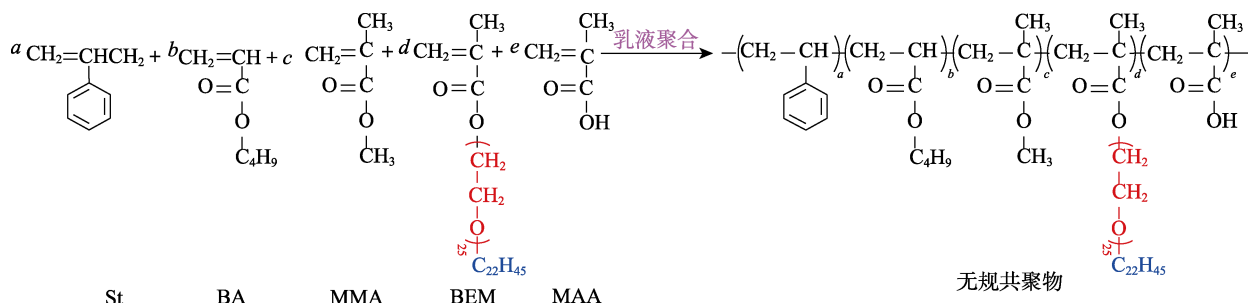
1.2 方法

1.2.1 BEM 改性丙烯酸酯共聚物乳液的制备

以 BEM 为功能单体，与 St、BA、MMA、MAA

单体乳液共聚制备 BEM 改性丙烯酸酯共聚物，化学反应式如下所示：

以乳液 P₁₅ 为例介绍其制备过程，其中主单体指 St、BA 和 MMA；总单体指 St、BA、MMA、BEM 和 BEM 中的 MAA。



预乳化液制备：向四口烧瓶中加入 57.00 g 去离子水，然后加入总质量为 0.91 g 的乳化剂〔占总单体质量的 1.0%， $m(\text{N-3203N}) : m(\text{CO436}) : m(\text{DS-4}) = 30 : 35 : 35$ 〕，搅拌溶解；接着，加入 3 种主单体 20.00 g (0.19 mol) St、35.00 g (0.23 mol) BA、20.00 g (0.20 mol) MMA；随后，将 22.50 g BEM 混合液〔含 BEM 11.25 g (占主单体质量的 15.0%)、MAA 5.18 g (占主单体质量的 6.9%)、水 6.07 g〕、0.46 g (占总单体质量 0.5%) 链转移剂正十二硫醇加入到四口烧瓶中，搅拌 50 min 制得预乳化液。

引发剂溶液制备：将 0.55 g (占总单体质量的 0.6%) 的 APS 搅拌溶解于 15.00 g 去离子水中。

共聚物乳液制备：另取一个 250 mL 四口烧瓶，加入 35.00 g 去离子水，搅拌升温至 86 °C 后，加入 0.18 g (占总单体质量 0.2%) 聚苯乙烯种子乳液，5 min 后加入占总引发剂质量 1/3 的引发剂溶液，再过 5 min 后立即滴加上述制得的全部预乳化液和剩余占总引发剂质量 2/3 的引发剂溶液，4 h 左右滴加完毕后保温反应 1 h。降温至 40 °C 以下，用氨水调节乳液 pH 至 6.5~7.0 后，用 200 目纱布过滤，滤液保存备用。

按上述制备条件和方法，固定功能单体 BEM 质量为主单体质量的 15.0%、随 BEM 带入的 MAA 质

量为主单体质量的 6.9% 时，控制总乳化剂用量占总单体质量的 1.0%，调整乳化剂的配比 $m(\text{N-3203N}) : m(\text{CO436}) : m(\text{DS-4}) = 30 : 70 : 0$ 、 $30 : 0 : 70$ 、 $30 : 35 : 35$ 、 $30 : 50 : 20$ ，将制得的乳液分别命名为 S-1、S-2、S-3 和 S-4，如表 1 所示。考察乳化剂配比对单体转化率和聚合稳定性的影响。

在乳液聚合体系中添加缓冲剂 NaHCO_3 ，可以调节并稳定体系的 pH，使聚合反应稳定进行。 NaHCO_3 用量为总单体质量的 0.2%，缓冲剂加入方式分为 3 种：1 为在乳液聚合初期全部加入（样品为 S-5）；2 为将一部分缓冲剂在聚合初期加入，另一部分随引发剂溶液加入（样品为 S-6）；3 为在聚合过程中随引发剂溶液同时加入（样品为 S-7）。具体配方如表 1 所示。考察对乳液聚合体系稳定性的影响。

调整功能单体 BEM 加入质量分别为主单体总质量的 0、5.0%、10.0%、15.0%、20.0%， NaHCO_3 全部随引发剂溶液同时加入，制备得到的乳液分别命名为 P₀、P₅、P₁₀、P₁₅、P₂₀，如表 1 所示。并对单体转化率、絮凝率、乳胶粒粒径及分布进行了表征。由于 MAA 是加入 BEM 时引入的，为了便于比较，在制备无 BEM 参与的 P₀ 乳液体系中，加入了占主单体质量 6.9% 的 MAA 进行共聚。

表 1 不同乳液样品的制备配方

Table 1 Formulations for the preparation of different emulsion samples

乳液	单体质量/g					乳化剂质量/g			缓冲剂加入方式
	St	BA	MMA	BEM	MAA	N-3203N	CO436	DS-4	
S-1	20.00	35.00	20.00	11.25	5.18	0.27	0.64	0	1
S-2	20.00	35.00	20.00	11.25	5.18	0.27	0	0.64	1
S-3	20.00	35.00	20.00	11.25	5.18	0.27	0.32	0.32	1
S-4	20.00	35.00	20.00	11.25	5.18	0.27	0.46	0.18	1
S-5	20.00	35.00	20.00	11.25	5.18	0.27	0.32	0.32	1
S-6	20.00	35.00	20.00	11.25	5.18	0.27	0.32	0.32	2
S-7	20.00	35.00	20.00	11.25	5.18	0.27	0.32	0.32	3

续表 1

乳液	单体质量/g					乳化剂质量/g			缓冲剂加入方式
	St	BA	MMA	BEM	MAA	N-3203N	CO436	DS-4	
P ₀	20.00	35.00	20.00	0	5.18	0.23	0.27	0.27	3
P ₅	20.00	35.00	20.00	3.75	1.73	0.25	0.29	0.29	3
P ₁₀	20.00	35.00	20.00	7.50	3.45	0.26	0.30	0.30	3
P ₁₅	20.00	35.00	20.00	11.25	5.18	0.27	0.32	0.32	3
P ₂₀	20.00	35.00	20.00	15.00	6.90	0.29	0.34	0.34	3

1.2.2 涂层的制备

将载玻片 (76.2 mm×25.4 mm×1.0 mm) 用丙酮擦拭 3 遍; 黑有机玻璃片 (76 mm×26 mm×3 mm) 先用无水乙醇擦拭 3 遍, 再用去离子水清洗 3 遍, 烘干备用。用槽深 200 μm 的涂布器将乳液均匀涂布在基材载玻片上, 室温下自然干燥备用。使用乳液 P₀、P₅、P₁₀、P₁₅、P₂₀ 制备的涂层分别命名为 C-P₀、C-P₅、C-P₁₀、C-P₁₅、C-P₂₀。

1.3 结构表征与性能测试

单体转化率通过减重法测定^[20]。乳液聚合稳定性用絮凝率表示:

$$G/\% = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

式中: G 为絮凝率, %; m_1 为烘干后絮凝物的质量, g; m_2 为总单体质量, g。

乳液钙离子稳定性、稀释稳定性和离心稳定性根据 GB/T 11175—2021 测试。涂层附着力根据 ASTM D3359—2017 测试。涂层柔韧性根据 ASTM D522—2021 测试。涂层硬度根据 ASTM D3363—2005 测试。涂层泛黄性测试是将涂层置于 135 °C 烘箱, 5 min 后取出观察是否泛黄。涂层吸水率采用增重法测定^[21], 是将乳液用槽深为 200 μm 的涂布器涂覆在载玻片上, 室温放置 7 d 后, 常温下浸入去离子水中浸泡 24 h, 取出用滤纸擦去涂层表面水分后称其质量计算。涂层水接触角用接触角测试仪测试, 水量 3 μL, 每个样品测量 3 次取算数平均值。涂层化学结构用 FTIR 通过全反射模式进行测试, 波数范围 4000~600 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。涂层表面形貌用 SEM 观察, 测试前先将乳液滴于硅片上成膜干燥后贴于样品台, 并喷金处理。涂层三维形貌及粗糙度用 AFM 进行测试, 测试前先将乳液滴在云母片上室温干燥。涂层表面光泽度用光泽度仪测试, 在 60°入射光下对涂覆在黑玻璃上的涂层测量 5 个点并取其算数平均值。涂层透光率用紫外-可见分光光度计测试, 将乳液涂覆在无色透明玻璃上, 干燥后用波长 500 nm 的入射光测试, 并以载玻片为空白对比。

2 结果与讨论

2.1 BEM 改性丙烯酸酯共聚物的制备

2.1.1 乳化剂配比的影响

乳化剂的选择是保证乳液聚合时体系稳定性的关键因素之一。由于所用工业级 BEM 原料单体纯度低, 每 1.00 g BEM 水溶液中约含 0.50 g BEM 和 0.23 g MAA、0.27 g H₂O, 而 BEM 用量的增加会提高 MAA 的量, 降低体系的 pH, 影响乳液稳定性, 甚至会导致破乳现象的发生。利用多种乳化剂的复配可提高乳液的稳定性, 降低乳液絮凝率, 提高单体转化率。乳化剂 N-3203N 在聚合过程中可协助 BEM 从单体液滴穿梭到胶束和乳胶粒中实施乳液聚合^[22-23]。乳化剂 CO436 和 DS-4 乳化能力强、聚合速度快, 是常用的乳液聚合乳化剂, 将其与 N-3203N 复配, 以期获得高单体转化率高稳定性的乳液。表 2 为不同乳化剂对比对单体转化率及絮凝率的影响。

表 2 乳化剂对比对单体转化率及絮凝率的影响

Table 2 Effect of emulsifier ratio on monomer conversion and coagulation

乳液	单体转化率/%	絮凝率/%
S-1	95.9±0.3	5.61
S-2	97.3±0.1	3.13
S-3	98.0±0.1	2.31
S-4	97.1±0.2	3.28

从表 2 可知, 虽然所有乳液的单体转化率都高于 95%, 但絮凝率都较高 (>2%), 表明乳液聚合稳定性较差。当 $m(\text{N-3203N}) : m(\text{CO436}) : m(\text{DS-4}) = 30 : 35 : 35$ 时, S-3 的絮凝率最低, 为 2.31%。这是因为, 该体系中 BEM 的引入带入了较多的亲水性 MAA 单体, 其含量远高于一般乳液聚合体系 (<2%), 聚合过程中水溶性 MAA 单体极易在水相成核^[24], 导致絮凝物含量增加, 乳液聚合稳定性降低。因此, 有必要在 S-3 基础上进一步优化实验方案以提高乳液聚合稳定性。

2.1.2 缓冲剂添加方式

图 1 为 3 种不同缓冲剂加入方式对单体转化率及絮凝率的影响。

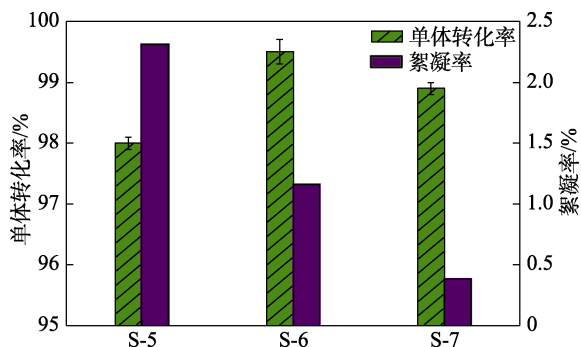


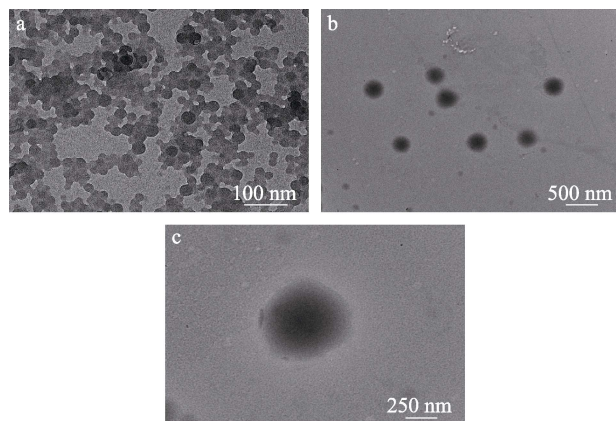
图 1 缓冲剂添加方式对单体转化率及絮凝率的影响
Fig. 1 Effect of buffer addition method on monomer conversion and coagulation

从图 1 可知，体系中添加缓冲剂后，单体聚合转化率均 $\geq 98\%$ ，但絮凝率与缓冲剂的添加方式有很大影响，其中，S-7 体系缓冲剂全部随引发剂滴入得到的乳液聚合稳定性最好，单体转化率为 98.9%，且絮凝率仅为 0.38%，远低于其他两种缓冲剂添加工艺所得结果。可能的原因是，体系中 BEM 带入了较多的亲水性 MAA 单体，当在聚合反应初期将缓冲剂全部加入时，呈现酸性的 MAA 易与作为弱碱性电解质的缓冲剂成盐形成甲基丙酸钠，而甲基丙酸钠水溶性比甲基丙烯酸更强，最终导致水相成核几率增加，聚合稳定性下降；但当缓冲剂与引发剂一起滴加时，缓冲剂在体系中的含量较低，因此，降低了体系中甲基丙酸钠的含量，使更多的 MAA 快速进入到胶束或乳胶粒中进行聚合，而不是在水相中引发聚合，避免了水相成核聚合物聚集产生絮凝物，导致聚合稳定性下降。因此，通过减少乳液聚合中的水相成核几率，可降低絮凝率，提高聚合稳定性。

图 2 为用 TEM 观察 S-7 乳液及所用种子乳液乳胶粒的微观形貌。

由图 2 可以看出，S-7 乳胶粒呈球形，分散均匀，粒径在 200~300 nm 之间，与图 2a 种子乳液乳

胶粒相比，粒径增加数倍。由图 2c 还可看到明显的核壳结构。



a—种子乳液；b—S-7；c—S-7 放大图

图 2 种子乳液及 S-7 乳胶粒 TEM 图

Fig. 2 TEM images of seed latex and S-7 latex particles

2.1.3 不同 BEM 用量的乳液制备及表征

表 3 为不同 BEM 用量对单体转化率、絮凝率、乳胶粒粒径及粒径分布指数 (PDI) 的影响

从表 3 可知，P₀、P₅、P₁₀、P₁₅ 乳液的单体转化率都达到了 98% 以上，且絮凝率都 $\leq 0.38\%$ ，表明该乳液聚合体系具有良好的聚合稳定性，所得乳液也可进一步用于制备自消光涂层，其钙离子稳定性、稀释稳定性和离心稳定性都顺利通过测试，表明一定量 BEM 的加入不影响丙烯酸酯乳液的稳定性。这是因为，虽然功能单体 BEM 中具有 22 个碳的长碳链烷基使其疏水性增强，阻碍单体从单体液滴到胶束或乳胶粒的穿梭，但 BEM 中还具有 25 个乙氧基的亲水聚醚链段，降低了 BEM 单体的疏水性，使其可以容易地扩散到胶束中参与乳液聚合。因此，BEM 用量的增加对单体转化率和聚合稳定性的影响较小。但当 BEM 用量继续增至 20.0% 时，所得 P₂₀ 的单体转化率降低为 96.2% \pm 0.3%，絮凝率增加到 3.89%，表明 P₂₀ 乳液的聚合稳定性较差。

表 3 功能单体 BEM 用量对乳液的影响
Table 3 Effect of the BEM dosage on emulsion polymerization

乳液	BEM 用量/%	MAA 引入量/%	单体转化率/%	絮凝率/%	粒径/nm	PDI	钙离子稳定性	稀释稳定性	离心稳定性
P ₀	0	6.9	98.6 \pm 0.3	0.31	206.7	0.122	稳定	稳定	稳定
P ₅	5.0	2.3	98.7 \pm 0.2	0.19	236.3	0.080	稳定	稳定	稳定
P ₁₀	10.0	4.6	99.2 \pm 0.1	0.14	239.1	0.168	稳定	稳定	稳定
P ₁₅	15.0	6.9	98.9 \pm 0.1	0.38	239.5	0.157	稳定	稳定	稳定
P ₂₀	20.0	9.2	96.2 \pm 0.3	3.89	250.7	0.160	稳定	稳定	稳定

这是因为，BEM 常作为水性涂料增稠剂使用，过量 BEM 单体中含有的 MAA 使预乳化液的黏度急剧增加，预乳化液滴加到聚合瓶中后不能快速地均

匀分散，影响聚合过程顺利进行；而且 MAA 水相成核几率增加，导致聚合稳定性变差。乳胶粒粒径及 PDI 数据结果表明，随着 BEM 单体用量的增加，

乳胶粒粒径有增大的趋势,这可能是因为乳胶粒中的 BEM 聚醚长链段吸水能力强,且 MAA 羧基含量增加,导致乳胶粒水合层增厚。

2.2 涂层性能分析

2.2.1 涂层基本性能分析

表 4 为制备的涂层基本性能数据,并与两种商用涂料性能进行了对比。

从表 4 可以看出,所有涂层的附着力都达到最高

等级, A0 级,这是因为,丙烯酸酯涂层中存在较多极性基团,与基材的相互作用力强,黏结力高。涂层柔韧性结果表明,所有涂层都具有很好的柔韧性,都达到柔韧性最高等级, F7 级,而且涂层在高温下不泛黄,这都有利于作为皮革和纸印品罩面漆的应用。但是不同涂层的硬度有一定差异, C-P₅、C-P₁₀、C-P₁₅ 和 C-P₂₀ 涂层硬度 (3B) 相对较低,这可能是由于 BEM 的引入降低了共聚物的玻璃化转变温度。

表 4 涂层基本性能
Table 4 Basic properties of coatings

涂层	BEM 用量/%	MAA 引入量/%	附着力	柔韧性	硬度	泛黄性	吸水率/%	接触角/(°)
C-P ₀	0	6.9	A0	F7	1B	不泛黄	61.4	45.9
C-P ₅	5.0	2.3	A0	F7	3B	不泛黄	26.2	77.7
C-P ₁₀	10.0	4.6	A0	F7	3B	不泛黄	29.6	72.4
C-P ₁₅	15.0	6.9	A0	F7	3B	不泛黄	53.2	58.0
C-P ₂₀	20.0	9.2	A0	F7	3B	不泛黄	60.5	31.3
AP-4860	未知	未知	A0	F7	2B	不泛黄	30.8	未知
TX-126	未知	未知	A0	F7	2B	不泛黄	30.9	未知

BEM 改性的丙烯酸酯共聚物涂层的吸水率相对较大,这是由于 BEM 混合液中含有大量的 MAA,导致共聚物涂层中亲水基团增多,随着 BEM 用量的增加,涂层吸水率提高,耐水性降低。涂层接触角数据也佐证了其亲水性 C-P₅、C-P₁₀、C-P₁₅ 和 C-P₂₀ 涂层的接触角随 BEM 用量增加而降低(表 4),从 C-P₅ 和 C-P₁₀ 的 77.7°、72.4°降至 C-P₁₅ 和 C-P₂₀ 的 58.0°、31.3°。此外,与具有相同 MAA 用量的 C-P₀ 相比, C-P₁₅ 的吸水率有所降低,这是因为, BEM 中含 22 个碳原子的烷基基团增加了 C-P₁₅ 的疏水性。与日本昭和公司和陶氏化学公司的两种商用消光涂层 AP-4860 和 TX-126 的吸水率数据相比, C-P₅ 和 C-P₁₀ 的吸水率与商用消光涂层吸水率相当,但 C-P₁₅ 和 C-P₂₀ 的吸水率高于两种商用涂层,这可能与随 BEM 引入的 MAA 有关。

2.2.2 涂层的光学性能

图 3 为 C-P₀~C-P₂₀ 涂层在 60°入射光下测得的光泽度和在 500 nm 波长下的透光率。

从图 3 可以看出,随着涂层中 BEM 用量的增加,涂层光泽度呈明显的下降趋势,在 BEM 用量从 0 增至 20.0%时,涂层的光泽度从 91.6%降至 35.4%,涂层的光泽度越低,涂层的自消光性能越好,表明 BEM 用量的增加增强了涂层的自消光性能。

该实验结果与预计的结果吻合,即 BEM 中的疏水长碳链在涂层干燥过程中易向涂层表面伸展迁移,使涂层表面发生不均匀收缩形成粗糙表面,当光线照射到涂层后,由于表面不平整造成光线发生漫反射,而非镜面反射,达到消光效果^[2]。

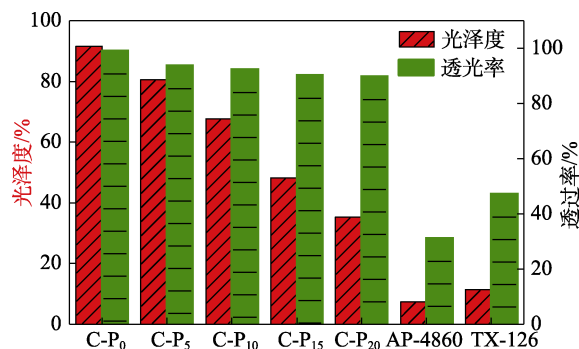


图 3 涂层的光泽度和透光率

Fig. 3 Glossiness and transmittance of coatings

从图 3 还可以看出,随着 BEM 用量的增加,涂层的透光率逐步减小。透光率是涂层的基本属性,直接影响涂层的外观^[25]。涂层的微相分离对形成粗糙表面、提高消光性能有利,但很可能影响涂层透光率,影响其作为罩面漆的使用。一般要求自消光涂层的透光率>80%,而 C-P₀、C-P₅、C-P₁₀、C-P₁₅、C-P₂₀ 涂层的透过率分别为 99.1%、93.7%、92.2%、90.2%、89.7%,所有涂层透光率均>89%,符合自消光涂层应用要求。

对比 C-P₀~C-P₂₀ 和两个商用涂层的光泽度和透光率数据可以看出,两种商用涂层的光泽度低于 C-P₀~C-P₂₀,表明其具有更好的消光性能,但两种商用涂层的透光率均<50%,很难作为清漆使用,限制了其在皮革或纸印品上作为罩面漆的应用。

2.3 涂层表征分析

2.3.1 涂层的 FTIR 分析

图 4 为不同 BEM 单体用量制备的丙烯酸酯共聚物 (C-P₀~C-P₂₀) 的 FTIR 谱图。

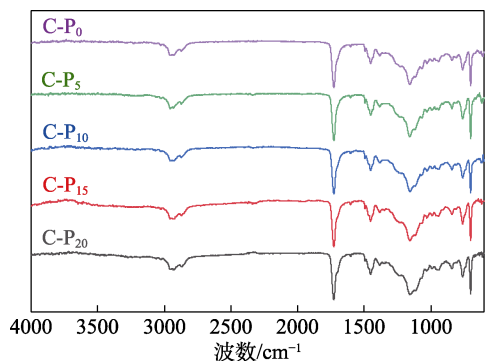


图 4 涂层的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of coatings

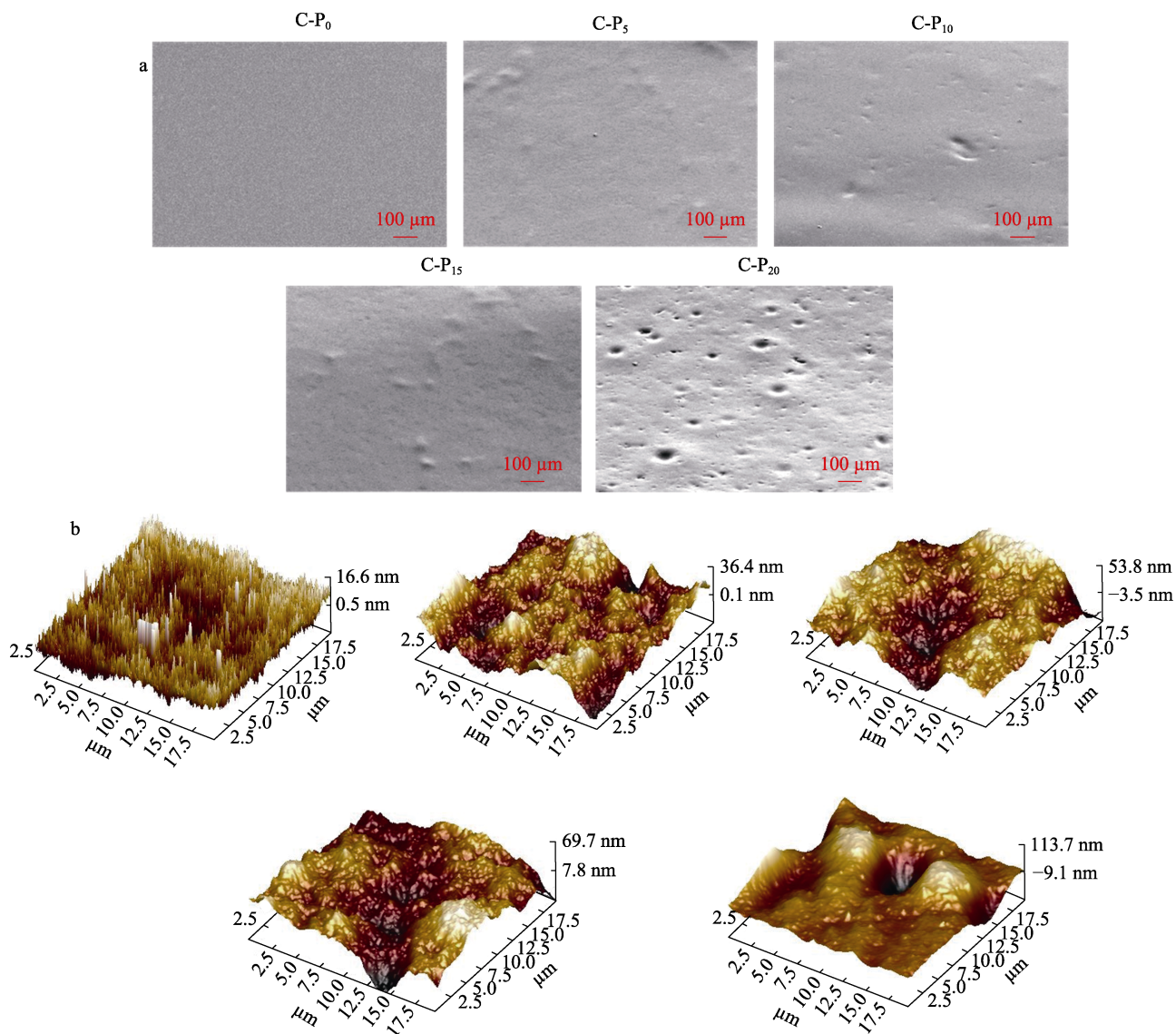
从图 4 可以看出, 2952 和 2870 cm^{-1} 处的吸收峰对应于丙烯酸酯共聚物中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的拉伸振动; 1452 和 1384 cm^{-1} 处的吸收峰对应于丙烯酸酯共聚物中 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动; 1727 cm^{-1}

处的吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的拉伸振动; 1160 cm^{-1} 处的条带是由 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称拉伸振动引起的; 1450 cm^{-1} 处的吸收峰对应苯环骨架振动; 757 和 700 cm^{-1} 处的吸收峰对应单取代苯环 $\text{C}-\text{H}$ 键的平面外弯曲振动。在 1645 和 3102 cm^{-1} 附近没有发现对应 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 拉伸振动峰, 表明反应体系中不存在 $\text{C}=\text{C}$ 双键, 各种单体都在反应过程中发生了聚合。

2.3.2 涂层的表面形貌分析

图 5 为 $\text{C}-\text{P}_0 \sim \text{C}-\text{P}_{20}$ 的 SEM、AFM 图; 图 6 为通过 AFM 获得的涂层表面粗糙度 R_a (轮廓算术平均偏差) 和 R_q (相对于轮廓平均线偏差的均方根值)。

涂层表面对光线的反射能力取决于涂层表面的光滑程度。因此, 涂层的表面光泽度与粗糙度密切相关^[26-27]。构建微观粗糙的表面是涂层实现消光的有利手段。



a—SEM 图; b—AFM 图
图 5 涂层的表面形貌

Fig. 5 Surface appearance of coatings

从图 5a 可以看出, C-P₀ 涂层的表面均匀、平坦, 无明显凸起或凹陷, 而加入 BEM 共聚所得 C-P₅~C-P₂₀ 涂层表面凹凸不平, 且涂层中 BEM 用量越大, 涂层凹凸不平的现象越明显, 这是由于长碳链烷基基团表面能低, 在涂层成膜过程中易向涂层表面迁移, 表面张力的差异使涂层发生不均匀收缩形成微观粗糙表面^[1]。这种特殊的表面形貌可引起光的散射, 实现涂层自消光。图 5b 的 AFM 测试结果进一步证实了涂层表面粗糙度的变化规律。

从图 6 可以看出, 不含 BEM 的 C-P₀ 涂层的 $R_q=5.46$ nm, $R_a=3.58$ nm。而涂层 C-P₅~C-P₂₀ 的 R_q 和 R_a 均有明显提高, 而且 BEM 用量越大, R_q 和 R_a 越高。C-P₅、C-P₁₀、C-P₁₅ 和 C-P₂₀ 涂层的 R_q 分别为 9.68、15.2、17.0 和 29.5 nm, R_a 分别为 7.6、12.2、13.4 和 19.1 nm。这些结果与 SEM 观察结果一致, 表明 BEM 的增加会提高涂层表面粗糙度、降低光泽度, 提高涂层消光效果。

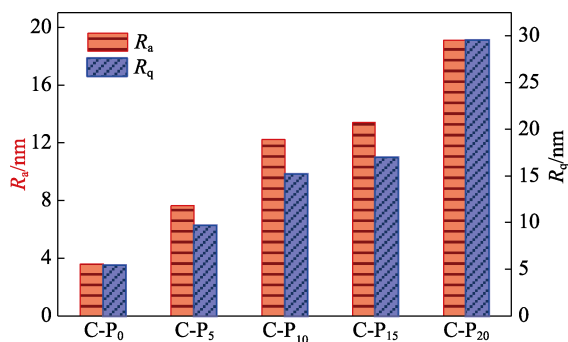


图 6 利用 AFM 获得的涂层表面粗糙度

Fig. 6 Surface roughness of coatings characterized by AFM

3 结论

(1) BEM 单体结构中的长链聚醚结构可在乳液聚合中提供强亲水性, 助力 BEM 从单体液滴到胶束的转移, 实现乳液聚合, 而 BEM 结构中的长碳链烷基可在涂层成膜过程中通过自迁移至表面为涂层提供粗糙度, 提高涂层自消光性能。

(2) 优化了乳化剂配伍和缓冲剂添加工艺, 当 $m(\text{N-3203N}) : m(\text{CO436}) : m(\text{DS-4}) = 30 : 35 : 35$ 、且缓冲剂随引发剂共同滴加时, 乳液的聚合稳定性最好。

(3) BEM 用量越大, 涂层表面的粗糙度越大, 光泽度越低。BEM 用量从 0 增至 20.0%, 共聚物涂层的光泽度从 91.6% 降至 35.4%, 透光率维持在 89% 以上。

(4) 直接以工业品 BEM 混合液进行乳液共聚制备了高透光率、低光泽度的自消光涂层, 可加快高性能、多功能环保涂料的规模化应用进程。

参考文献:

- [1] YONG Q W (雍奇文), LI S L (李书丽), LIU Q (刘琦). Status and progress of matting resins[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2020, 36(4): 183-190.
- [2] XIE T L, KAO W Y, SUN L Y, *et al.* Preparation and characterization of self-matting waterborne polymer-An overview[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105569.
- [3] XU Q N, JI T C, TIAN Q F, *et al.* Structural adjustment of *in-situ* surface-modified silica matting agent and its effect on coating performance[J]. *Nano*, 2019, 13(12): 1850137.
- [4] ZHANG H Q, WU Z H. UV-curable self-matting waterborne polyurethane acrylate coating *via* self-wrinkled surface during curing in open-air[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(52): 33945-33954.
- [5] SUN Y C, XU J F, LONG L, *et al.* A novel self-wrinkled polyurethane-acrylate wood coating with self-matting, anti-fingerprint performance and skin-tactile feeling *via* excimer lamp/UV curing[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(11): 7300-7311.
- [6] TANG H (唐慧), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Preparation and properties of self-matting waterborne polyurethane with silicon modified by epoxy resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(10): 2099-2104.
- [7] MA S Y (马少宇), CHAI C P (柴春鹏), LUO Y J (罗运军). Preparation and properties of PDMS modified waterborne polyurethane extinction resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(9): 1030-1036.
- [8] SUN Z, REN S, WU T, *et al.* A self-matting waterborne polyurethane coating for PVC artificial leather[J]. *Polymers*, 2022, 15(1): 127.
- [9] CHANG J J, WANG X Q, SHAO J, *et al.* Synthesis and characterization of environmentally-friendly self-matting waterborne polyurethane coatings[J]. *Coatings*, 2020, 10(5): 494.
- [10] LIU Q, LIAO B, PANG H, *et al.* Preparation and characterization of a self-matting coating based on waterborne polyurethane-polyacrylate hybrid dispersions[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 143: 105551.
- [11] CHENG G X (成国祥), YAO K D (姚康德), YU F C (于凤昌), *et al.* Preparative and extinctive property of poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid)/polystyrene composite particles[J]. *China Leather (中国皮革)*, 1997, 26(3): 6-9.
- [12] PENG H (彭豪), WEI H (魏欢), XIANG J (向均), *et al.* Synthesis and characterization of large-diameter self-matting core-shell acrylic resin coating[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2022, 53(3): 3001-3010, 3019.
- [13] YANG Q C (杨庆臣). Preparation and application of self-matting acrylate coating[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2020.
- [14] YONG Q W, LIANG C Z. Synthesis of an aqueous self-matting acrylic resin with low gloss and high transparency *via* controlling surface morphology[J]. *Polymers*, 2019, 11(2): 322.
- [15] LOPEZ A B, BOHÓRQUEZ S J, MEEUWISSE M, *et al.* Self-matting waterborne fluoropolymers[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 116: 57-69.
- [16] XIE T L, KAO W Y, ZHANG Z T, *et al.* Synthesis and characterization of organosilicon modified self-matting acrylate polymer: Insight into surface roughness and microphase separation behavior[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 157: 106300.
- [17] XIAO J J, QIU Z M, YANG W R, *et al.* Organosilicone modification of allyl methacrylate with Speier's catalyst for waterborne self-matting styrene-acrylic emulsion[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 116: 1-6.
- [18] DING L (丁琳), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Research progress of waterborne matting resin and its modification [J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2017, 45(5): 22-24.
- [19] MENG Y Y, YONG Q W, LIAO B, *et al.* Synthesis, characterization and formation mechanism of acrylate emulsion-based self-matting coatings[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(33): 13971-13978.
- [20] DONG W J (董文娟). Preparation and properties study of steryl acrylate copolymer through emulsion polymerization[D]. Beijing: Beijing University of Chemical and Technology (北京化工大学),

- 2022.
- [21] ZHOU M Y, HA Z M, LEI L, *et al.* Castor oil-based transparent and omniphobic polyurethane coatings with high hardness, anti-smudge and anti-corrosive properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 172: 107120.
- [22] ZHANG Y F, BEI W K, QIN Z Y. Preparation and characterization of soap-free vinyl acetate/butyl acrylate copolymer latex[J]. *Materials*, 2020, 13(4): 865.
- [23] GUO Q, YIN L L, WANG X, *et al.* An environmentally friendly inverse microemulsion method to synthesize polyacrylamide[J]. *Materials*, 2022, 15(17): 5927.
- [24] CAO T Y (曹同玉), LIU Q P (刘庆普), HU J S (胡金生). Principle, properties and application of polymer emulsion synthesis: 2nd edition[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2007.
- [25] SEMMLER J, BLEY K, KLUPP T R N, *et al.* Particulate coatings with optimized haze properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(4): 1806025.
- [26] FAUCHEU J, WOOD K A, SUNG L P, *et al.* Relating gloss loss to topographical features of a PVDF coating[J]. *Journal of Coatings Technology Research*, 2006, 3(1): 29-39.
- [27] JÄRNSTRÖM J, IHALAINEN P, BACKFOLK K, *et al.* Roughness of pigment coatings and its influence on gloss[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(18): 5741-5749.
-
- (上接第 1736 页)
- [28] KALVACHEV Y, ZGUREVA D, BOYCHEVA S. *et al.* Synthesis of carbon dioxide adsorbents by zeolitization of fly ash[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 24: 101-106.
- [29] VERRECCHIA G, CAFIERO L, DE CAPRARIIS B, *et al.* Study of the parameters of zeolites synthesis from coal fly ash in order to optimize their CO₂ adsorption[J]. *Fuel*, 2020, 276: 118041.
- [30] ZHU H, LI S, ZHANG J F, *et al.* A highly effective and low-cost sepiolite-based solid amine adsorbent for CO₂ capture in post-combustion[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122627.
- [31] QU F, YAN F, SHEN X H, *et al.* Novel PEI@CSH adsorbents derived from coal fly ash enabling efficient and *in-situ* CO₂ capture: The anti-urea mechanism of CSH support[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 378: 134420.
- [32] GUO B, ZHANG J C, WANG Y L, *et al.* Study on CO₂ adsorption capacity and kinetic mechanism of CO₂ adsorbent prepared from fly ash[J]. *Energy*, 2023, 263: 125764.
- [33] WANG L, LIU W Z, HU J P, *et al.* Indirect mineral carbonation of titanium-bearing blast furnace slag coupled with recovery of TiO₂ and Al₂O₃[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(3): 583-592.
- [34] HU G, DUAN X, YANG J, *et al.* A novel conversion of Ti-bearing blast furnace slag into Ti-containing zeolites: Comparison study between FAU and MFI type zeolites[J]. *Advanced Powder Technology*, 2022, 33(5): 103559.
- [35] KOOHSARYAN E, ANBIA M. Facile and rapid synthesis of highly crystalline mesoporous zeolite FAU[J]. *Materials Letters*, 2019, 236: 390-393.
- [36] LI J C, LI M, SONG Q A, *et al.* Efficient recovery of Cu(II) by LTA-zeolites with hierarchical pores and their resource utilization in electrochemical denitrification: Environmentally friendly design and reutilization of waste in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122554.
- [37] CAMPANILE A, LIGUORI B, FERONE C, *et al.* From geopolymers to zeolites: Synthesis and characterization of foamed FAU-X monoliths[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2023, 349: 112426.
- [38] CHEN W T, SONG G Q, LIN Y Y, *et al.* Synthesis and catalytic performance of Linde-type A zeolite (LTA) from coal fly ash utilizing microwave and ultrasound collaborative activation method [J]. *Catalysis Today*, 2022, 397: 407-418.
- [39] XIAO W, DONG P, WANG C, *et al.* Facile synthesis of hierarchical NaX zeolite from natural kaolinite for efficient Knoevenagel condensation[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2024, 65: 75-84.
- [40] MADHU J, RAMAKRISHNAN V M, PALANICHAMY P, *et al.* Rubik's cube shaped organic template free hydrothermal synthesis and characterization of zeolite NaA for CO₂ adsorption[J]. *Fuel*, 2022, 317: 123492.
- [41] MURIITHI G N, PETRIK L F, DOUCET F J. Synthesis, characterisation and CO₂ adsorption potential of NaA and NaX zeolites and hydrotalcite obtained from the same coal fly ash[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 36: 220-230.
- [42] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9/10): 1051-1069.
- [43] CUI Y K, XING Y, TIAN J L, *et al.* Insights into the adsorption performance and separation mechanisms for CO₂ and CO on NaX and CaA zeolites by experiments and simulation[J]. *Fuel*, 2023, 337: 127179.
- [44] DE LUCENA S M P, OLIVEIRA J C A, GONCALVES D V, *et al.* LTA zeolite characterization based on pore type distribution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(5): 2268-2279.
- [45] YANG K Z, YANG G, WU J Y. Insights into the enhancement of CO₂ adsorption on faujasite with a low Si/Al ratio: Understanding the formation sequence of adsorption complexes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 127056.
- [46] DE AQUINO T F, ESTEVAM S T, VIOLA V O, *et al.* CO₂ adsorption capacity of zeolites synthesized from coal fly ashes[J]. *Fuel*, 2020, 276: 118143.
- [47] OLIVEIRA M R, CECILIA J A, BALLESTEROS-PLATA D, *et al.* Microwave-assisted synthesis of zeolite A from metakaolinite for CO₂ adsorption[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(18): 14040.
- [48] ANIRUDDHA R, SREEDHAR I. Process optimization for enhanced carbon capture and cyclic stability using adsorbents derived from coal fly ash[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 8393-8402.
- [49] SOE J T, KIM S S, LEE Y R, *et al.* CO₂ capture and Ca²⁺ exchange using zeolite A and 13X prepared from power plant fly ash[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2016, 37(4): 490-493.
- [50] KIM M Z, SHARMA P, KIM Y J, *et al.* One-step template-free hydrothermal synthesis of partially Sr-incorporated hierarchical K-CHA zeolite microspheres[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 286: 65-76.
- [51] BOYCHEVA S, ZGUREVA D, LAZAROVA H, *et al.* Comparative studies of carbon capture onto coal fly ash zeolites Na-X and Na-Ca-X[J]. *Chemosphere*, 2021, 271: 129505.
- [52] SALEHI S, ANBIA M. Characterization of CPs/Ca-exchanged FAU- and LTA-type zeolite nanocomposites and their selectivity for CO₂ and N₂ adsorption[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 110: 116-128.