

## 改性丙烯酸水性漆对漆膜性能的影响

凌凯莉, 冯启明, 黄艳辉\*, 李帆, 皇权飞, 张唯, 王雪聪

北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083

**摘要** 水性漆绿色环保、节约资源, 越来越受到消费者的青睐, 具有广阔的市场潜力和发展前景。由于水与有机树脂的相容性较差, 水性漆漆膜硬度、耐磨性、耐老化性等性能较差。为了提高水性漆的各项性能, 以樟子松为基材, 利用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared, FTIR)技术探究了樟子松与丙烯酸水性漆的结合机理; 采用纳米 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 来改性丙烯酸水性漆并对樟子松进行涂饰, 研究改性后的水性漆对漆膜硬度、耐磨性、耐老化性等性能的影响。结果表明, 水性漆涂饰樟子松后, 3 349 cm<sup>-1</sup> 处的 O—H 伸缩振动吸收峰峰值下降, 说明松木与水性漆之间形成了更稳定的氢键; 1 727 cm<sup>-1</sup> 处羧基中的 C=O 伸缩振动峰强度低于纯水性漆, 而 1 239 cm<sup>-1</sup> 处酯基中的 C—O 伸缩振动峰值高于樟子松, 表征了水性漆中的羧基与樟子松中的羟基发生了酯化反应; 在 1 109 cm<sup>-1</sup> 处出现了 C—O—C 中的 C—O 不对称振动峰, 表明樟子松与水性漆中的羟基发生了醚化反应。研究揭示了丙烯酸与樟子松除物理结合外, 还发生了化学反应, 使漆膜与木材结合更牢固。同时, 对纳米材料改性后的丙烯酸水性漆漆膜的性能分析表明, 改性水性漆具有和商用水性漆一样高的漆膜附着力与耐水性; 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性水性漆在漆膜硬度、耐磨性方面表现更优, 而纳米 TiO<sub>2</sub> 改性对水性漆漆膜耐老化性能的作用较大。综合各方面因素, 认为在底面漆中均加入 3% 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性的水性漆最适用于室内木制品, 此时漆膜硬度达 3H, 附着力、耐水性均达 1 级; 在面漆中加入 1% 纳米 TiO<sub>2</sub> 改性的水性漆最适用于户外木制品, 此时漆膜硬度达 H, 耐水性达 1 级, 耐老化性也最优。该研究可为纳米改性水性漆方面的研究提供理论参考, 对促进水性漆的优化改性、拓宽其应用范围、提高其附加值具有指导意义。

**关键词** 丙烯酸水性漆; 纳米 SiO<sub>2</sub>; 纳米 TiO<sub>2</sub>; 漆膜性能

**中图分类号:** O438.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)07-2133-05

### 引言

水性涂料是把水作为分散介质或溶剂, 漆膜主要成分为水性合成树脂的涂料。水性漆自进入中国, 立即得到市场的认可与支持, 近几年也在家庭装修及家具涂饰上获得成功应用。水性漆大大降低了挥发性有机物(VOC)排放量, 是绿色环保涂料。涂料行业中水性涂料取代溶剂型涂料成为未来的发展趋势, 但水与有机树脂的相容性较差, 使水性漆漆膜硬度、耐磨性、耐老化性等性能较差<sup>[1]</sup>。因为纳米粒子可以有针对性地提高丙烯酸树脂在光吸收、耐磨性等性能, 可利用

纳米 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 等纳米粒子对水性丙烯酸树脂进行改性。

纳米材料如纳米 SiO<sub>2</sub> 与纳米 TiO<sub>2</sub> 等具有无毒、无污染、稳定性高、可重复利用、表面活性大等优点, 将其与水性涂料共混, 能够有效改善涂料和基材性质, 增强漆膜的机械性能和耐老化性。已有国外学者对纳米材料改性进行了一些研究: Dashtizadeh 等<sup>[2]</sup>将纳米 SiO<sub>2</sub> 与水性丙烯酸单体共聚, 可提高涂层光泽度及硬度。Lewis 等<sup>[3]</sup>将纳米 TiO<sub>2</sub> 加入到水性丙烯酸涂料中, 可极大地改善涂层的耐腐蚀性。为了提高水性涂料漆膜硬度、耐磨性、耐老化性等性能, 本工作以樟子松为基材, 将纳米 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 分别与商业丙烯酸水性漆超声共混, 研究其对水性漆性能的改善作用。

**收稿日期:** 2019-06-19, **修订日期:** 2019-10-21

**基金项目:** 北京林业大学材料科学与技术学院大学生创新创业训练项目, 国家自然科学基金青年科学基金项目(31500472)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(2018ZY20)资助

**作者简介:** 凌凯莉, 1998 年生, 北京林业大学材料科学与技术学院本科生 e-mail: lingkaili906@163.com

冯启明, 1995 年生, 北京林业大学材料科学与技术学院硕士研究生 e-mail: 654410291@qq.com

凌凯莉, 冯启明: 并列第一作者 \* 通讯联系人 e-mail: huangyanhuizhou@163.com

## 1 实验部分

### 1.1 材料

基材选用俄罗斯进口樟子松(*Pinus sylvestris* var. *mongolica* Litv), 规格为 100 mm×100 mm×10 mm, 共 55 块。水性涂料为嘉宝莉配套底面漆, 主成分均为丙烯酸, 纳米材料选用南京先丰材料科技有限公司的纳米 SiO<sub>2</sub> 和纳米 TiO<sub>2</sub>, 粒径均为 20 nm。

樟子松须提前进行高温脱脂预处理, 并编号: 纳米材料-面漆中纳米材料含量-(底漆中纳米材料含量)。对照组只用嘉宝莉漆涂饰。试样用由低到高目数的砂纸依次机砂。加 5% 的水调配底漆, 并配置两组分别加入 3% 纳米 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的底漆。试件表面均匀涂布一道底漆, 隔夜自然干燥, 用 600 目砂纸打磨后, 涂布第二道。以 8% 的比例加水调配面漆, 再分别称取质量为加水后底漆质量 1%, 3%, 5% 和 7% 的纳米 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 加入面漆。面漆涂饰过程与底漆相同, 但需涂饰三遍, 最后一遍不打磨。

### 1.2 红外光谱分析与人工紫外加速老化

红外光谱仪(Nicolet-6700, 美国 Thermo 公司)扫描范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 16。人工紫外加速老化参照标准 ASTM G154-06(QUV/SPRAY, 美国 Q-Lab 公司), 老化总时长为 1 200 h, 每个老化周期为 12 h, 前 8 h 为紫外辐射, 波长为 340 nm, 照射强度为 0.89 W·m<sup>-2</sup>, 老化箱内部温度为 60 °C; 后 4 h 为冷却过程, 内部温度为 50 °C。

### 1.3 漆膜性能测试

漆膜性能测试分别参照 GB/T 4893.8—2013, GB/T 6739—1996, GB/T 4893.1—2005, GB/T 4893.4—2013, GB/T 9754—2007, GB/T 1766—2008 进行<sup>[4-8]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

木材主要由纤维素、半纤维素和木质素三种天然高分子化合物组成, 其主要结构都为多糖碳链。图 1 为水性漆、松木以及水性漆涂饰松木三种试样的 FTIR 光谱。在 2 924 cm<sup>-1</sup>(木质素内-CH<sub>2</sub> 的不对称振动拉伸特征峰), 1 450 cm<sup>-1</sup>(-CH<sub>2</sub> 伸缩振动), 1 385 cm<sup>-1</sup>(-CH<sub>2</sub> 中 C-H 面外弯曲振动), 及 1 147 cm<sup>-1</sup>(C-O 伸缩振动)<sup>[9]</sup> 处的峰值均为谱线水性漆 *a* 最强, 松木 *c* 最弱, 水性漆+松木 *b* 居中; 1 031 cm<sup>-1</sup>(C-O 拉伸振动)<sup>[10]</sup> 处的峰值是谱线 *c* 最强, *a* 最弱, *b* 居中。其原因是水性漆涂饰松木后, 相应基团占比降低。

图 1(a)中, 与谱线 *a* 相比, 谱线 *b* 和 *c* 在 3 349 cm<sup>-1</sup> 处出现 O-H 伸缩振动吸收峰, 说明松木与水性漆结合后羟基减少, 这是由于两者间形成了更稳定的氢键<sup>[11]</sup>。图 1(b)中, 两者结合后羧基中 C=O 伸缩振动(1 727 cm<sup>-1</sup> 处)减弱<sup>[12]</sup>, 而 1 239 cm<sup>-1</sup>(酯基中 C-O 伸缩振动)<sup>[13]</sup> 峰值高于松木, 由此可知, 水性漆中的羧基与松木中的羟基发生了酯化反应。

此外, 谱线 *b* 在 1 109 cm<sup>-1</sup>(C-O-C 中的 C-O 不对称振动)<sup>[14]</sup> 处出现了新峰, 说明松木与水性漆中的羟基发生了脱水分子醚化反应。因此, 除物理结合外, 丙烯酸与松木发生了化学反应, 使漆膜与木材结合更牢固。

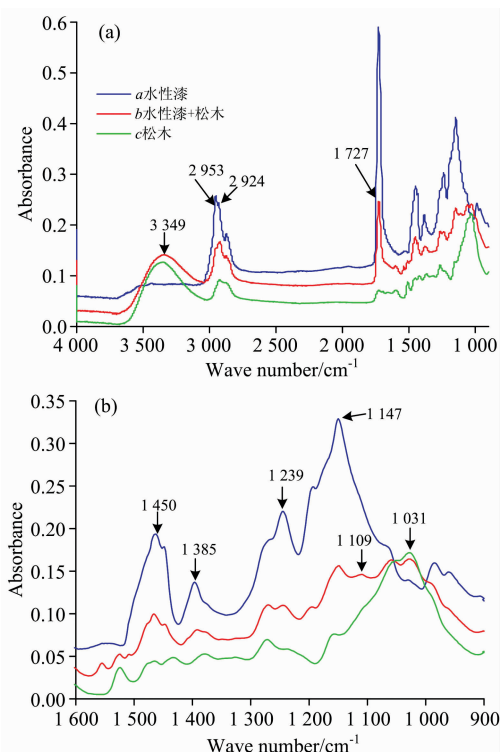


图 1 水性漆, 水性漆+松木, 松木的傅里叶红外光谱图

(a): 波数范围为 4 000~1 000 cm<sup>-1</sup> 的红外光谱图;

(b): 波数范围为 1 600~900 cm<sup>-1</sup> 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of water-based paint, pine combined with water-based paint, pine

(a): Infrared spectrum with wavenumber range of 4 000~1 000 cm<sup>-1</sup>;

(b): Infrared spectrum with wavenumber range of 1 600~900 cm<sup>-1</sup>

### 2.2 纳米改性对漆膜耐磨性的影响

涂膜失重率=(试件磨损前的质量-试件磨损后质量)/试件磨损前的质量×100% (1)

以式(1)计算失重率, 纳米改性水性漆漆膜初磨 10 r 失重率如图 2。水性漆漆膜的耐磨性随着面漆中纳米材料含量的增加呈波浪状变化, 但总体比不加入纳米材料时好, 且纳米 SiO<sub>2</sub> 实验组比纳米 TiO<sub>2</sub> 实验组耐磨性的提高更多。随着面漆中纳米 SiO<sub>2</sub> 的含量从 0 增加至 1%, 漆膜失重量降低, 即耐磨性增加[见式(1)]; 含量增加至 3% 时, 耐磨性降低, 但是比未加入纳米材料的水性漆耐磨性好; 含量增加至 5% 时, 耐磨性增大, 随后当纳米 SiO<sub>2</sub> 含量增加到 7% 时, 耐磨性降低; 当底漆中纳米 SiO<sub>2</sub> 含量为 3%, 面漆中加入相同比例的纳米 SiO<sub>2</sub> 后, 水性漆的耐磨性明显提高。当面漆中纳米材料含量相同时, 底漆中加入等量比例的纳米材料对水性漆的耐磨性改善更好。这一数据可以帮助人们在实际生产中降低成本, 使用较少的纳米材料得到最优的性能。实验表明, 底面漆中均加入 5% 纳米 SiO<sub>2</sub> 形成的漆膜耐磨性最佳。

2.3 纳米材料对漆膜硬度、耐水性、附着力的影响

随着面漆中纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加,水性漆硬度从 1H 提升至 3H。当面漆中纳米 SiO<sub>2</sub> 含量达 5% 时,漆膜硬度最大,为 3H,并不再随纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加而增加。当面漆中纳米 TiO<sub>2</sub> 增加时,漆膜硬度从 H 提升到 2H,直到底面漆中均加入 3% 纳米 TiO<sub>2</sub>,漆膜硬度才达 3H。综上,纳米 SiO<sub>2</sub> 对漆膜硬度的改善作用优于纳米 TiO<sub>2</sub>,最好的配置为底面漆

中均加入 3% 纳米 SiO<sub>2</sub>。

此外,两种纳米材料改性的水性丙烯酸涂料的附着力和耐水性均达到 1 级。这是由于涂料中的水性丙烯酸树脂的亲水基团与木材表面羟基发生了化学反应,形成了良好的附着强度,同时减少了漆膜中的羟基和羧基等亲水基团的数量<sup>[15]</sup>。

表 1 纳米改性丙烯酸水性漆的漆膜性能

Table 1 Film properties of acrylic water-based paint modified by nano-silica

试样编号	涂料中纳米 SiO <sub>2</sub> 含量	铅笔硬度	附着力等级	耐水性等级	试样编号	涂料中纳米 TiO <sub>2</sub> 含量	铅笔硬度	附着力等级	耐水性等级
对照	底漆 0%, 面漆 0%	H	1 级	1 级	对照	底漆 0%, 面漆 0%	H	1 级	1 级
Si-1	底漆 0%, 面漆 1%	H	1 级	1 级	Ti-1	底漆 0%, 面漆 1%	H	1 级	1 级
Si-3	底漆 0%, 面漆 3%	H	1 级	1 级	Ti-3	底漆 0%, 面漆 3%	H	1 级	1 级
Si-5	底漆 0%, 面漆 5%	2H	1 级	1 级	Ti-5	底漆 0%, 面漆 5%	2H	1 级	1 级
Si-7	底漆 0%, 面漆 7%	3H	1 级	1 级	Ti-7	底漆 0%, 面漆 7%	2H	1 级	1 级
Si-3-3	底漆 3%, 面漆 3%	3H	1 级	1 级	Ti-3-3	底漆 3%, 面漆 3%	2H	1 级	1 级

2.4 纳米材料对漆膜耐老化性的影响

通过对比试件老化前后光泽度的失光率和色差值来评定漆膜的耐老化等级。

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \quad (2)$$

式(2)中:  $L$  为明度,  $a$  为红绿色品指数,  $b$  为黄蓝色品指数,  $\Delta E$  为总体色差。

$$\text{失光率} = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100 \quad (3)$$

式(3)中:  $A_0$  为老化前光泽测定值,  $A_1$  为老化后光泽测定值。

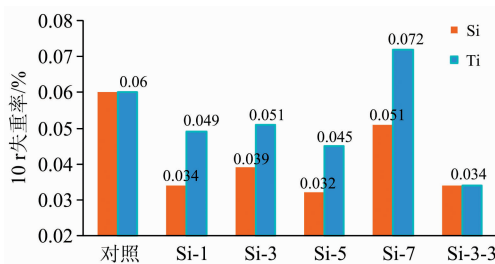
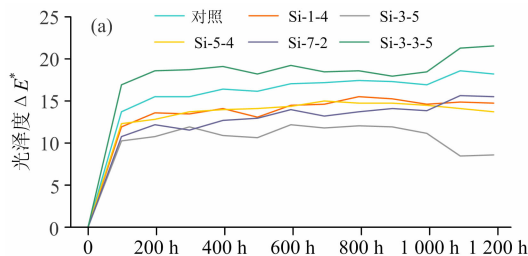


图 2 纳米改性漆膜初磨 10 r 的失重率/%

Fig. 2 Weight loss rate of the paint film modified by nano when grinded 10 r



纳米改性水性漆漆膜改性前后的形貌表征如图 3 所示,光泽度和色差变化结果分别如图 4 和图 5 所示,随着底漆中的纳米 TiO<sub>2</sub> 含量的增加,漆膜的耐老化程度也在增加。当面漆中加入 1% 纳米 TiO<sub>2</sub> 时,在老化 1 200 h 后,漆膜失光率、色差值变化最小,耐老化性能最优。

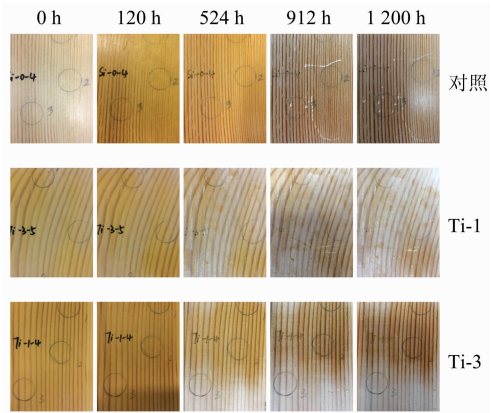


图 3 漆膜改性前后的形貌表征图

Fig. 3 Morphology of the film before and after modification

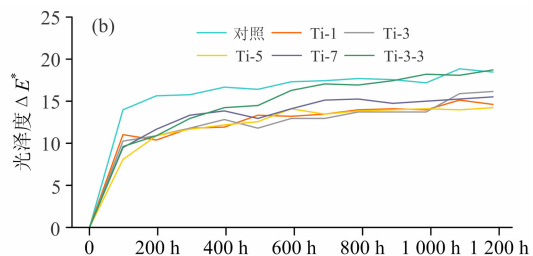


图 4 漆膜光泽度变化与人工老化时间关系图

(a): SiO<sub>2</sub> 改性漆膜; (b): TiO<sub>2</sub> 改性漆膜

Fig. 4 Paint film gloss change and artificial aging time diagram

(a): SiO<sub>2</sub> modified paint film; (b): TiO<sub>2</sub> modified paint film

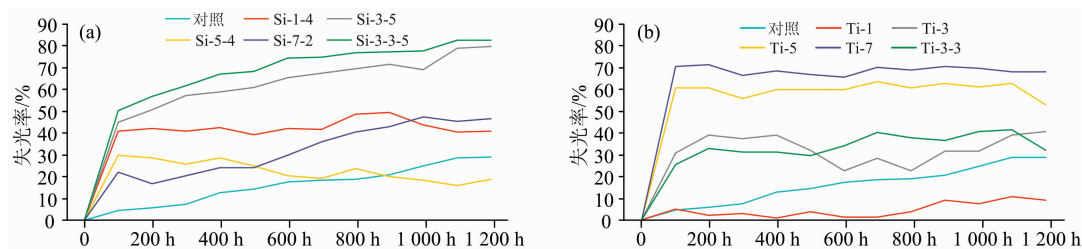


图 5 漆膜色差变化与人工老化时间关系图

(a): SiO<sub>2</sub> 改性漆膜; (b): TiO<sub>2</sub> 改性漆膜

Fig. 5 Paint film color difference change and artificial aging time diagram

(a): SiO<sub>2</sub> modified paint film; (b): TiO<sub>2</sub> modified paint film

### 3 结 论

涂饰工艺相同的情况下,在面漆中加入纳米 TiO<sub>2</sub> 的浓度越高,改性丙烯酸水性漆各方面性能提升越明显;纳米 SiO<sub>2</sub> 改性水性漆在提高漆膜耐磨性方面更优,纳米 TiO<sub>2</sub> 改性对漆膜抗老化性作用较大。通过对丙烯酸水性漆涂饰木材

的化学成分分析,以及改性漆膜性能测试,综合各方面因素,认为在底面漆中均加入 3% 纳米 SiO<sub>2</sub> 后形成的漆膜最适用于室内木制品,此时漆膜硬度达 3H,附着力、耐水性均高达 1 级;面漆中加入 1% 纳米 TiO<sub>2</sub> 形成的漆膜最适用于户外木制品,此时漆膜硬度达 H,附着力、耐水性均高达 1 级,抗老化性最优。

### References

- [1] WEN Xiu-fang, CHENG Jiang, PI Pi-hui, et al (文秀芳, 程江, 皮丕辉, 等). Paint and Coatings Industry (涂料工业), 2004, 34(7): 34.
- [2] LI Mu-ying, CHENG Lu, LIU Yan-fei, et al (李慕英, 程路, 刘艳菲, 等). Shanghai Coatings (上海涂料), 2013, (3): 28.
- [3] Lewis O D, Critchlow G W, Wilcox G D, et al. Progress in Organic Coatings, 2012, 73(1): 88.
- [4] GB/T 4893—2013 《Test of Surface Coatings of Furniture》《家具表面漆膜理化性能试验》.
- [5] GB/T 6739—1996 《Determination of Film Hardness by Pencil Test》《涂膜硬度铅笔测定法》.
- [6] GB/T 4893.1—2005 《Furniture—Assessment of Surface Resistance to Cold Liquids》《家具表面耐冷液测定法测试》.
- [7] GB/T 9754—2007 《Paints and Varnishes—Determination of Specular Gloss of Non-Metallic Paint Films at 20°, 60° and 85°》《色漆和清漆不含金属颜料的色漆漆膜的 20°、60° 和 85° 镜面光泽的测定》.
- [8] GB/T 1766—2008 《Paints and Varnishes—Rating Schemes of Degradation of Coats》《色漆和清漆涂层老化的评级方法》.
- [9] Lu H B, Hu Y, Gu M H, et al. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(1-2): 91.
- [10] Chen H, Ferrari C, Angiuli M, et al. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(3): 772.
- [11] Oh S Y, Yoo D I, Shin Y, et al. Carbohydrate Research, 2005, 340(15): 2376.
- [12] Zhang B, Fu G, Niu Y, et al. RSC Advances, 2016, 6(19): 15478.
- [13] Guo J, Song K, Salmén L, et al. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 207.
- [14] Jebrane, M, Sèbe, G. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(4): 657.
- [15] Colom X, Carrillo F, Nogués F, et al. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80(3): 543.

# Effect of Modified Acrylic Water-Based Paint on the Properties of Paint Film

LING Kai-li, FENG Qi-ming, HUANG Yan-hui\*, LI Fan, HUANG Quan-fei, ZHANG Wei, WANG Xue-cong  
College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

**Abstract** Water-based paints are environmentally friendly and resource-saving and are increasingly favored by consumers, with broad market potential and development prospects. Due to the poor compatibility between water and organic resin, the hardness, wear resistance, and aging resistance of water-based paint film are poor. In order to improve the properties of water-based paints, the bonding mechanism between Scotch pine and water-based acrylic paint was studied using Fourier transform infrared (FTIR) technique; the water-based acrylic paint was modified by nano-SiO<sub>2</sub> and nano-TiO<sub>2</sub>, and the effects of the modified water-based paint on the hardness, wear resistance and aging resistance of the paint film were studied. The results showed that the intensity of 3 349 cm<sup>-1</sup> (O—H stretching vibration) of Scotch pine decreased after coating with water-based paint, indicating that more stable hydrogen bonds were formed between pine and water-based paint. The intensity of the peak at 1 727 cm<sup>-1</sup> (the stretching vibration of C=O in the carboxyl group) of coated Scotch pine was lower than that of pure water-based paint, and the intensity of 1 239 cm<sup>-1</sup> (stretching vibration of C—O in ester group) of Scotch pine increased after coating with water-based paint. It characterized the esterification of the carboxyl group in water-based paint with the hydroxyl group in Scotch pine. A new peak of coated Scotch pine appeared at 1 109 cm<sup>-1</sup>, assigned to the asymmetric vibration of C—O in C—O—C, indicating the etherification between the hydroxyl groups in Scotch pine and water-based paint. This study revealed that in addition to the physical combination of acrylic acid and Scotch pine, chemical reactions occurred to make the film and wood bond more firmly. At the same time, the performance analysis of the nano-modified acrylic water-based paint film showed that it had the same adhesion and water resistance as the commercial one. The nano-SiO<sub>2</sub> modified acrylic water-based paint was superior in the film hardness and abrasion resistance, while the nano-TiO<sub>2</sub> modification had greater effects on anti-aging properties. It was believed that adding 3% nano-SiO<sub>2</sub> to the top and bottom paint respectively was most suitable for indoor wood products. After this modification, the hardness of the paint film reached 3H, and the adhesion and water resistance were up to Grade 1. Besides, adding 1% nano-TiO<sub>2</sub> to the top paint was most suitable for outdoor wood products, and the hardness and water resistance of the paint film reached H and Grade 1, respectively, and the aging resistance was optimal. This study can provide a theoretical data for the research of nano-modified water-based paint, and has guiding significance for promoting the optimization and modification, broadening the application range and increasing the added value of water-based paints.

**Keywords** Water-based acrylic paint; Nanometer silica; Nanometer titanium dioxide; Film properties

(Received Jun. 19, 2019; accepted Oct. 21, 2019)

LING Kai-li and FENG Qi-ming: joint first authors

\* Corresponding author