

1998.21(2) 1-6

摩岩石刻防风化种子乳液涂料

王辅先 罗彦凤

(重庆大学化学化工学院, 重庆, 400044; 第一作者 58 岁, 男, 副教授)

TQ 637
TQ

摘要 制备有机硅-丙烯酸酯种子乳液涂料, 用于摩岩石刻防风化。试验表明: 它具有低粘度、渗透力强、不污染石材, 并能很好的保持石材的透水透气性。

关键词 摩岩石刻; 防风化; 种子乳液聚合; 有机硅 / 丙烯酸酯 IPN

中国图书资料分类法分类号 K897.2; TQ316.334; TQ316.62

0 引言

种子乳液涂料

60 年代, 首先由 Huges 等用种子乳液聚合的方法制备了以聚甲基丙烯酸甲酯为核, 以聚苯乙烯为壳的胶乳 IPN^[1], 用作 PVC 改性剂可大幅度提高其抗冲击强度。核-壳乳液因无污染、性能富于变化等优点, 近十几年发展尤为迅速, 应用越来越广泛。但是, 这些研究大多集中于 P(ST-BA), P(MMA-EA) 等少数体系。笔者研究的多元聚有机硅氧烷-聚丙烯酸酯复杂种子乳液体系用于摩岩石刻保护, 取得了较好的效果。

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、官能性单体(HA)均为化学纯, 甲基三乙氧基硅烷、正硅酸乙酯为晨光化工厂生产, 过硫酸铵分析纯, 乳化剂自配(非离子乳化剂 G、阴离子乳化剂 H 化学纯)。

1.2 种子乳液聚合物的合成

将 MMA、BA、AA 和 HA 混合单体按计量滴加到装有乳化剂和水的三口瓶中, 高速搅拌预乳化 30 min。

取上述乳液量的 1/10 加入到四口瓶中, 通氮气搅拌升温至 78~80℃, 加入部分引发剂水溶液(约为总量的 1/5), 15~20 min 后出现蓝色乳光, 均匀滴加混有剩余引发剂的其余乳液, 控制反应温度 78~80℃, 1.5~2 h 滴加完毕, 继续反应 0.5~1 h。然后滴加甲基三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯混合有机硅单体, 1~1.5 h 加毕, 控制 pH=5~6, 保温 30~60 min 得到种子乳液聚合物。

1.3 性能测试

按 GB6739-86 测涂膜硬度; 按 GB4893.4-85 测定涂膜附着力; 耐酸沉降按 GB4893.1-85

* 收文日期 1997-10-09

国家自然科学基金资助项目(59473027)

执行(试液按重庆地区酸沉降资料配制,其 pH4.06)。

乳液固含量(%)和凝聚率(%)的测试以及膜的耐水性测试参见文献[2];透水气率和吸水率测试见文献[3];膜透过系数($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$),按 ASTM E96 干燥剂法(A-1)测试。

1.4 工艺条件实验

经初步选择实验后,按正交实验 $L_{12}(2^{10})$ 进行乳液聚合,因素水平表见表 1。

表 1 因素水平值

因素水平	A	B	C	D	E
	BA/MMA	(NH_4) ₂ S ₂ O ₈ 占单体量%	CH ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃ g	有机硅滴速 滴/min	水解时间 min
1	45.55	0.2	6.0	20	40
2	50/50	0.3	10.0	30	60
因素水平	F	G	H	I	J
	缩聚温度 ℃	活性剂 G %	活性剂 H %	混合单体滴速 滴/min	HA 占单体量%
1	72±2	4	4	20	1.67
2	80±2	5	5	30	3.33

注: MMA+BA=30 g H₂O:70 g pH 调节剂 0.4 g Si(OC₂H₅)₄:4.0 g AA:1.0 g
以聚合过程乳液凝聚率、透水气率、膜透气性、吸水率、耐水性优化工艺。

2 结果与讨论

乳液性能测定结果见表 2, 方差分析见表 3。

表 2 性能测试结果 %

试验号	凝聚率	透水气率	膜透过系数 $\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$	吸水率	耐水性级
1	2.60	54.20	34.42	13.30	2
2	3.12	51.12	23.38	13.82	1
3	2.74	62.59	17.25	12.26	4
4	2.96	65.71	21.10	8.00	1
5	2.10	57.17	25.59	6.10	2
6	2.20	55.41	13.55	6.29	1
7	1.95	75.38	36.96	33.74	3
8	1.33	73.05	28.34	12.43	3
9	2.08	78.22	22.63	14.70	3
10	2.07	60.70	24.57	30.78	3
11	1.31	71.01	31.00	49.34	4
12	1.39	74.50	25.77	45.11	4

表 3 性能方差分析简表

方差来源	透水气率		膜透过系数		聚合稳定性		吸水率	
	F 值	显著性	F 值	显著性	F 值	显著性	F 值	显著性
A	1529.46	○	236.74	○	1490.00	○	1371.48	○
B	51.72	V	54.83	V	112.36	V	42.20	V
C	125.51	V	45.63	V	33.64	×	96.22	V
D	1.85	×	42.63	V	17.64	×	0.16	×
E	2.38	×	79.64	V	9.00	×	47.12	V
F	277.76	○	68.40	V	83.42	V	32.65	×
G	30.53	×	22.69	×	376.36	○	19.85	×
H	1.80	×	632.44	○	58.77	V	111.50	V
I	23.68	×	41.13	V	3.22	×	0.00	×
J	55.63	V	12.20	×	45.34	V	1.10	×
Fa	F _{0.1(1,1)} =39.9		F _{0.1(1,1)} =39.9		F _{0.1(1,1)} =39.9		F _{0.1(1,1)} =39.9	
	F _{0.05(1,1)} =161		F _{0.05(1,1)} =161		F _{0.05(1,1)} =161		F _{0.05(1,1)} =161	

○——高度显著 V——显著 ×——不显著

由表 3 可知,影响透水气性的显著程度排列顺序为:BA/MMA,有机硅氧烷水解时间,甲基三乙氧基硅烷用量,HA 用量,引发剂用量。影响膜透气性的顺序:乳化剂 H 用量,BA/MMA,硅氧烷水解时间,缩聚温度,引发剂用量,甲基三乙氧基硅烷用量,有机硅滴速,丙烯酸酯混合单体滴速。影响乳液稳定性的顺序:BA/MMA,乳化剂 G 的用量,引发剂用量,缩聚温度,乳化剂 H 的用量,HA 用量。影响涂膜吸水率的顺序:BA/MMA,乳化剂 H 的用量,甲基三乙氧基硅烷用量,引发剂用量。

对这几个性能指标都有高度显著影响的因素是丙烯酸酯软硬单体比(BA/MMA)。对个别性能影响高度显著的因素有硅醇的缩聚温度、乳化剂 H 的用量、乳化剂 G 的用量。

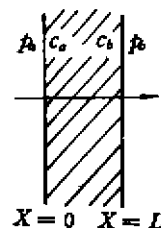
2.1 BA/MMA 对性能的影响

低分子气体或液体透过聚合物薄膜是分三步进行的^[4]:气体或蒸气在薄膜的一侧表面溶解;在浓差下向膜内扩散;最后从浓度低的另一侧面蒸发。前两步的速度最慢,因此聚合物透气性主要取决于前两步即气体在聚合物中的溶解和扩散速度。在扩散气体浓度甚低,扩散系数不依赖于浓度变化的情况下,根据菲克定律来计算气体的透过量 Q

$$Q = -D \frac{\partial C}{\partial X} \cdot A \cdot t \quad (1)$$

式中 D 为扩散系数, $\partial C/\partial X$ 为浓度梯度, A 为面积, t 为时间。水气透过达到稳定扩散状态时,气体浓度不随时间变化(如附图)。

即在上式 $\partial C/\partial X = 0$ 时设在 $X = 0$ 处的浓度 $C = C_0$, $X = L$ 处的浓度 $C = C_L$, 则 $\partial C/\partial X = (C_0 - C_L)/L$, (1) 式改写成



附图 气体透过聚合物扩散示意图

C_0 —— $X = 0$ 处水气浓度;

C_L —— $X = L$ 处水气浓度;

P_0, P_L ——膜外的水气压力

$$Q = D \frac{C_a - C_b}{L} \cdot A \cdot t \quad (2)$$

根据亨利定律,溶于聚合物膜中的气体浓度与相应平衡气体压力 p 间的关系为 $C_a = S_a p_a, C_b = S_b p_b$ (S 为溶解度常数),则透过量 Q 可写成

$$Q = DS \frac{p_a - p_b}{L} \cdot A \cdot t \quad (3)$$

$\because P = D \cdot S$ 则

$$Q = P \frac{p_a - p_b}{L} \cdot A \cdot t \quad (4)$$

P 为渗透系数。

渗透系数 P 、扩散系数 D 及溶解系数 S 对温度均有依赖性,其数值系按指数规则随温度的变化而增减。

$$P = P_0 e^{-\frac{E_p}{RT}} \quad (5)$$

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (6)$$

$$S = S_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (7)$$

式中 E_p, E_D 为渗透活化能和扩散活化能, ΔH 为溶解热, $E_p = E_a + \Delta H, P_0, D_0$ 及 S_0 均为常数。

丙烯酸酯软硬单体比决定了所得高聚物分子链段的刚柔性。增加 MMA 单体即增加了高聚物的刚性,极性增加,分子间的引力增大,因此气体分子透过聚合物所需形成的空洞几率降低,气体难于透过。软硬单体比水平 2 的软单体量丙烯酸丁酯较多,所以透水气性较好,有利于岩石的“呼吸”,这是避免造成“保护性”破坏的必要条件^[5,6]。

由于硬单体(MMA)反应速度比软单体(BA)聚合速度快,MMA 比例增加使聚合物分散性增加,部分高分子量聚合物容易先凝聚析出,形成凝聚核心,使聚合稳定性降低。实测水平 2(软单体较多)的聚合稳定性较优与理论相符。

从以上两点看来,似乎 BA 愈多愈好,实际上要能保护好石材表面使其耐酸雨、耐风化及耐人为的破坏,还应要求聚合物成膜性好、硬度高及耐水性好。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)玻璃化温度 $T_g = 105^\circ\text{C}$,聚丙烯酸丁酯(PBA)玻璃化温度 $T_g = -54^\circ\text{C}$,当丙烯酸丁酯单体太多时,所成膜在常温下发粘、硬度低不能使用。表 4 为软硬单体比对成膜性、硬度和耐水性的影响。

由表 4 可知,BA/MMA 为 5:5 时具有好的性能,其聚合物玻璃化温度 $T_g = 50 \sim 55^\circ\text{C}$,成膜好,耐水性好,硬度高。由公式(5)、(6)、(7)可知,渗透系数、扩散系数和溶解系数与温度呈指数关系, T_g 略高于常温使聚合物在常温下呈玻璃态有高的硬度,防风化能力好。随温度的升高 P, D, S 系数增大,即湿热透水气性增强,不致阻塞石材“呼吸”。

表 4 软硬单体比与膜性能

BA/MMA	硬度	吸水率/%	耐水性/级	成膜性
8 2	—	12.7	2	成膜、发粘
7 3	—	13.4	2	成膜、发粘
6 4	2	15.0	2	成膜
5.5 4.5	3	16.1	2	成膜好
5 5	4~5	16.8	1	成膜好
4.5 5.5	4~5	17.1	1	成膜好
4 6	—	17.6	2	成膜,略有裂纹
3 7	—	—	—	粉状

2.2 有机硅氧烷水解缩聚对性能的影响

文献[7]已详细讨论了有机硅氧烷溶液聚合得到无色透明的线性聚硅氧烷的条件。由于丙烯酸酯-有机硅氧烷种子乳液聚合是在水乳液环境下水解、缩聚,有足够的水使有机硅氧烷的烷氧基全部水解、缩合形成凝胶,只有在尚未充分水解形成线性聚硅氧烷时,形成以聚有机硅氧烷为核、聚丙烯酸酯为壳的种子乳液。聚丙烯酸酯壳具有疏水性和耐水性,可保护线性聚硅氧烷不进一步水解缩聚而胶凝。由[7]可知,时间和温度是相互关联的,所得的优化条件是水解时间控制在 40 min,温度为 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

2.3 表面活性剂对性能的影响

表面活性剂的种类和用量对乳液聚合至关重要,文献[8]中已详细讨论了乳化剂对乳液聚合稳定性的影响。本研究用阴离子乳化剂 4%(单体量%)、非离子乳化剂 4%,聚合稳定性最好。

2.4 性能指标综合评定^[9]

由于影响各性能的主要因素各不相同,所以应以主要影响因素进行综合评价。结果见表 5。

表 5 综合评定

指标	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
透水气性	A ₂	B ₁	C ₂			F ₂				J ₁
膜透过系数	A ₂	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁	F ₁			I ₂	
凝聚率	A ₂	B ₂				F ₂	G ₁	H ₁		
吸水性	A ₁	B ₁			E ₂					

由表 5 得到最优综合性能乳液的最佳条件为:A₂B₁C₂D₁E₁F₂G₁H₁I₂J₁。即软硬单体比为 50:50,引发剂用量占单体量的 0.2%,甲基三乙氧基硅烷用量 10.0 g,有机硅氧烷的滴速为 20 滴/min,硅氧烷水解时间 40 min,缩聚温度为 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$,乳化剂 G、H 分别占单体量的 4%,官能性单体 AH 占单体量的 3.33%。

2.5 最优乳液性能

在最佳条件下制得的种子乳液为乳白色,固含量 35.4%,粘度 3~4 mPa·s,凝聚率为 0.64%,pH=3.5,常温下成膜性好,膜透水性 42.0 g·mm/d·m²,吸水率 3.5%,耐水性一级。

将此乳液涂料涂于云南宝相寺石刻石材上,成膜性好,耐酸沉降一级、硬度 6H、半年后附着力一级、透水气率 87.4%、耐紫外光 720 h 一级不黄变。

该种子乳液粘度小、渗透力强、透气率高、成膜性好、对岩石无污染、成本低,是摩岩石刻理想的保护材料。

参 考 文 献

- 1 Huges L J, Brown G L. Heterogeneous Polymer Systems. I. Torsional Modulus Studies. *J Appl Polym Sci*, 1961, 5 (17): 580
- 2 陈建海, 王丽. 四元胶乳互穿聚合物网络的组成对其性能的影响. *功能高分子学报*, 1995, 18(2): 220
- 3 王镛先, 华佩冬. 丙烯酸酯-环氧树脂 IPN 乳液的合成. *应用化学*, 1996, 13(5): 37
- 4 王梓杰, 王淑芝. 高分子化学及物理. 北京: 中国轻工业出版社, 1992. 413
- 5 Gauri K, Lal. Decay and Preservation of Stone in Modern Environment. *Environ Geol Water Sci*, 1990, 15(1): 45~54
- 6 Bell F G. Stone preservation with illustrative examples from the united kingdom. *Environ Geol Water Sci*, 1990, 16 (1): 75~81
- 7 王镛先. 聚有机硅氧烷-聚丙烯酸酯 IPN 涂料的合成. *应用化学*, 1997, 14(4): 33~36
- 8 杨卫疆, 王镛先. 乳液聚合稳定性研究. *中国胶粘剂*, 1995, 4(4): 33~36
- 9 正交试验设计法编写组. 正交试验设计法. 上海: 上海科学技术出版社, 1979. 93

Seed Emulsion Coating for Preventing the Weathering of Stone Sculpture Along Hills

Wang Yongxian Luo Yanfeng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University)

ABSTRACT The polysiloxane-polyacrylate seed emulsion coating was prepared to prevent the weathering of Stone Sculpture Along Hills. The experiments show that the coating is low viscous, high penetrating, and not contaminating the stone. It maintains a very nice air and moisture permeability with the stone.

KEYWORDS stone sculpture along hills; weathering prevention; seed emulsion polymerization; polysiloxane / polyacrylate IPN