

# 改性纳米碳酸钙制备乳胶漆料研究

王维录<sup>1</sup>, 靳涛<sup>2</sup>, 吕海亮<sup>3</sup>, 刘欣<sup>2</sup>, 张军<sup>2</sup>

(1. 山东滨州金汇节能科技有限公司, 山东 滨州 256600;

2. 山东科技大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590; 3. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘要:**以未改性碳酸钙的临界体积含量(CPVC)为依据,利用改性碳酸钙制备 PVC 含量为 43% 的乳胶漆料,并优化选择各种助剂。填加改性 CaCO<sub>3</sub> 的涂料涂层表面平整性好,致密,且耐沾污性、耐洗刷性、耐老化性等性能都得到较大改善,其中以硬脂酸和磺酸钠改性的 CaCO<sub>3</sub> (YH) 对拉伸强度影响较大,而硬脂酸和钛酸酯改性的 CaCO<sub>3</sub> (YT) 对耐沾污性和耐洗刷性影响显著,耐洗刷次数约 58 450 次, YT 粉体对提高涂料综合性能的效果较好。

**关键词:**乳胶漆料; 改性碳酸钙; 配方设计; 助剂选择; 涂层性能

中图分类号: TQ630.7

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2013)03-0039-08

## Preparation of Latex Paint with Modified Nanometer Calcium Carbonate

Wang Weilu<sup>1</sup>, Jin Tao<sup>2</sup>, Lü Hailiang<sup>3</sup>, Liu Xin<sup>2</sup>, Zhang Jun<sup>2</sup>

(1. Shandong Binzhou Jinhui Energy-saving Science and Technology Co. Ltd, Binzhou, Shandong 256600, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology,

Qingdao, Shandong 266590, China; 3. College of Chemical and Environmental Engineering,

Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

**Abstract:** In accordance with CPVC(critical volume concentration) of unmodified calcium carbonate as the reference, various additives were optimized by using latex paint with modified calcium carbonate of 43% PVC(volume concentration) content. The coating prepared with modified CaCO<sub>3</sub> has better surface flatness and better compactness. Furthermore, with modified powers, such properties as soil resistance, washability and aging resistance can be greatly improved. The modified CaCO<sub>3</sub> (YH), modified by stearic acid and sodium dodecyl benzene sulfonate, also affects distinctly tensile strength. However, the modified CaCO<sub>3</sub> (YT), modified with stearic acid and titanate, affects significantly soil resistance and washability with the washability times of about 58 450 and YT powder has a better result in improving the comprehensive performance of the coatings.

**Key words:** latex paint; modified calcium carbonate; formula design; agents choice; coating property

碳酸钙在涂料中可作为白色颜料,起一种骨架作用,碳酸钙的填入可以增强底漆对基层表面的沉积性和渗透性。当前,日本白石公司、意大利西姆公司等生产的碳酸钙主要适用于改进水性涂料的使用性能<sup>[1-2]</sup>。碳酸钙粒子的微细化、结构的复杂化、表面活性化是今后碳酸钙工业的主要发展方向。碳酸钙表面处理采用的处理剂多为硬脂酸及其盐类、各类表面活性剂与偶联剂等,处理后的碳酸钙的活化指数最高,改性处理后粉体分散性得到提高,这是由于在粉体颗粒表面吸附了一层改性剂分子,并形成了紧密吸附层,吸附效果越好,覆盖粉体表面活性点就越多,粉体之间排斥作用强,彼此分散性好,因为所吸附的吸附剂分子多呈现规则的直立伸展构象、使得空间位阻明显。

收稿日期: 2012-12-22

基金项目: 山东省高等学校科技计划项目(J11LD11)

作者简介: 王维录(1963—),男,山东滨州人,高级能源管理师,主要从事高分子材料开发与理论研究。

靳涛(1972—),男,山东曲阜人,副教授,博士,主要从事高分子材料研究。本文通信作者。E-mail: jintaoqiao@126.com

改性碳酸钙填充于涂料中,其柔韧性、硬度、流平性及光泽均优于填充未改性纳米碳酸钙的涂料,这种性能的改善缘于碳酸钙表面改性剂在粒子与基料之间形成了一种韧性连续膜,促使纳米碳酸钙与基料间发生应力转移所致。同时,改性碳酸钙粉体与有机树脂基质之间存在着良好的界面结合力,在涂料干燥时很快形成网络结构,在大颗粒与基膜之间具有空隙填密性,可减少毛细管作用,从而提高涂层的强度、硬度、耐磨性、耐刮伤性等,并且涂膜的流平性及光泽也均优于填充未改性碳酸钙的涂料<sup>[1-4]</sup>。本文主要采用复合改性剂改性碳酸钙并对涂料常规性能的影响进行研究,为开发高性能乳胶漆、扩宽改性纳米碳酸钙的应用提供一定的理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料、试剂及设备

纳米碳酸钙,浙江省长兴县方解石微粉有限公司;硬酯酸,温州化学用料厂;钛酸酯偶联剂,南京曙光化工厂;磷酸酯,无锡市红星化工厂;十二烷基苯磺酸钠,分析纯,广州市新向阳化工有限公司;SLG 型连续粉体改性机,江阴市启泰非金属工程有限公司<sup>[5-6]</sup>。亚麻油、乙二醇、128 金红石型钛白粉、重钙 1250 目、高岭土 1250 目,青岛精科试剂有限公司;分散剂 FS-3204、FS-100、润湿剂 188A、306、消泡剂 A10、F-111、成膜助剂 C-40、苯丙乳液 PA-237、增稠剂 DSX-1130、DSX-3116,青岛益群漆业有限公司提供。自制改性碳酸钙。

天津永利达实验仪器有限公司生产的 LUV-1 紫外老化试验箱、QFH 型漆膜划格器、JKGZ-1 型便携式光泽度仪、DSBD-1 型数字白度仪、BY 铅笔硬度计、CJQ-11 漆膜冲击器、QWX 涂层耐沾污实验机、QFS 型涂料耐洗刷测试仪、恒温恒湿试验箱;高速研磨分散机,青岛精科试剂有限公司生产;ZDT-1 最低成膜温度测定仪,厦门欣锐仪器仪表有限公司生产;江都天惠试验机厂生产的 TH-5000 电子拉力机。

### 1.2 碳酸钙改性

取纳米碳酸钙粉末 4000 g,按碳酸钙质量分数取螯合型钛酸酯偶联剂 KR-201、十二烷基苯磺酸钠、磷酸酯的量分别是 2.0%,1.5%,2.5%的量,在 110~130 °C 分别改性 5 min;再分别和硬酯酸 2.5%的量复合改性 10 min,取样待用<sup>[3]</sup>。不同改性碳酸钙编号:YT 代表硬酯酸和钛酸酯改性的碳酸钙,YL 代表硬酯酸和磷酸酯改性的碳酸钙,YH 代表硬酯酸和磺酸钠改性的碳酸钙。

### 1.3 颜填料和各种助剂的选择

1) 体积含量可通过临界体积含量确定。临界体积含量(critical volume concentration)计算公式

$$CPVC = \frac{1}{1 + OA \times \frac{\rho_1}{93.5}} \times 100\%$$

其中:OA—吸油量,g 亚麻油/100 g 颜料; $\rho_1$ —颜料组分的密度。测定 CPVC 来确定体积含量(volume concentration,PVC)的量<sup>[7]</sup>。确定 TiO<sub>2</sub>、重质 CaCO<sub>3</sub>、高岭土三种填料用量比 1:1:1 的平均密度为 3.86,以改性剂 YT 改性的碳酸钙,用亚麻油测吸油量,以未改性碳酸钙的 CPVC 为参考,设计 PVC 含量为 43%,配方的 CPVC 理论计算值见表 1。

#### 2) 助剂的选择

##### ① 分散剂

以未改性纳米碳酸钙、TiO<sub>2</sub>、高岭土、重质碳酸钙为填料配制浆料,43 g 填料+适量其他助剂及适量水补足 100 g<sup>[8]</sup>,测定贮存稳定性,采用沉降实验进行测试,将制得的水性浆料置于 15 mL 试管中,常温静置 3 d,观察浆料分水的程度,以上层清液的长度(mm)作为浆料稳定性的度量。表 2 为分散剂

表 1 各种颜填料的 CPVC 理论计算值

Tab. 1 The CPVC theory calculation values of a few pigments and fillers

颜填料	密度/ (g/cm <sup>3</sup> )	吸油量/ (g/100 g)	CPVC/ %	配方的 CPVC 理论值/ %
TiO <sub>2</sub>	4.00	13	66.9	
重质 CaCO <sub>3</sub>	2.71	25	61.1	
高岭土	2.60	36	50.5	
未改性纳米碳酸钙	2.30	45	47.5	42.7
改性碳酸钙 YT	2.15	16	73.1	57.7

对分散性影响的实验结果。

表 2 分散剂对分散性的影响表  
Tab.2 The effect of dispersant on dispersibility

编号	因素			
	FS-3204/g	FS-100/g	CD-50/g	上层清液的长度/mm
1	0.15	1.0	0.5	$A_1=3.0$
2	0.15	1.0	1.0	$A_2=5.0$
3	0.15	1.5	0.5	$A_3=5.5$
4	0.15	1.5	1.0	$A_4=7.6$
5	0.10	1.0	0.5	$A_5=6.2$
6	0.10	1.0	1.0	$A_6=8.3$
7	0.10	1.5	0.5	$A_7=8.8$
8	0.10	1.5	1.0	$A_8=10.0$
$I_1$	$(A_1+A_2+A_3+A_4)=21.1$	$(A_1+A_3+A_4+A_5)=22.3$	$(A_1+A_5+A_7+A_8)=28$	$A=\frac{1}{8}\left(\sum_{j=1}^8 A_j\right)$
$I_2$	$(A_3+A_6+A_7+A_8)=22.6$	$(A_2+A_6+A_7+A_8)=32.1$	$(A_2+A_4+A_5+A_6)=27.1$	
$I^1$	$I_{11}=(A_1+A_2+A_3+A_4)/4=5.275$	$I_{12}=(A_1+A_3+A_4+A_5)/4=5.575$	$I_{13}=(A_1+A_5+A_7+A_8)/4=7$	$A=6.8$
$I^2$	$I_{21}=(A_3+A_6+A_7+A_8)/4=5.65$	$I_{22}=(A_2+A_6+A_7+A_8)/4=8.025$	$I_{33}=(A_2+A_4+A_5+A_6)/4=6.775$	
	$\delta_{11}=I_{11}-A=-1.525$	$\delta_{21}=I_{21}-A=-1.15$	$T_1=\max-\min=0.375$	
	$\delta_{12}=I_{12}-A=-1.225$	$\delta_{22}=I_{22}-A=1.225$	$T_2=\max-\min=2.45$	
	$\delta_{13}=I_{13}-A=0.2$	$\delta_{23}=I_{33}-A=-0.025$	$T_3=\max-\min=0.225$	

所选用的分散剂 FS-3204 是通过氢键和化学吸附,起静电斥力稳定作用;FS-100 是多元酸的共聚物,在颜料和填料表面产生较强的吸附或锚固作用,具有较长的分子链以形成空间位阻,达到稳定的结果;CD-50 是聚丙烯酸钠盐由非极性带负电荷的亲油的碳氢链部分和极性的亲水基团构成,两种基团分别处在分子的两端,形成不对称的亲水亲油分子结构,一头与树脂缠绕吸附,另一头又与颜料粒子包附,因此贮存稳定性比较好。而分散剂量对分散影响较大,从表 2 可看出:第二因素影响最大,其次是第一个因素,而 FS-100 和 CD-50 的含量增大不利于分散,这是因为非极性分子部分的量如果过大,可能产生絮凝作用,而分散剂 FS-3204 的量减少会引起静电排斥力不够,不利分子散。因此分散剂选用的量为编号 1 的量。

### ②消泡剂

选消泡剂 A10,F-111,MF-11,A30 四种,以未改性纳米碳酸钙、TiO<sub>2</sub>、高岭土、重质碳酸钙为填料配制浆料,43 g 填料+适量其他助剂及适量水补足 100 g,测定消泡时间,采用固定转速 1500 r/min、搅拌时间 1 h、用量(0.15 g)、粘度(2600 mPa·s)等参数,比较时间大小来确定消泡剂种类和用量。消泡剂的消泡效果如表 3 所示。

由表 3 可见,A10,F-111 相差不大,由于 A10 是矿物油类,破泡效果好,因此在成漆阶段加入,用量为 0.15 g。而 F-111 属聚硅氧烷类,抑泡能力强,在配制浆料时加入,并且用量适当增加为 0.2 g。

表 3 消泡剂的消泡效果表  
Tab.3 The effect of defoaming agents

类别	A10	MF-11	F-111	A30
消泡时间/min	15	23	16	35

### ③增稠剂

选增稠剂 DSX-3116, HEC, 分别用 8% 的 HEC、10% 的 DSX3116 增稠同一种基料(组成:水、35% 的苯丙 PA237、43% 的颜填料——未改性纳米碳酸钙、TiO<sub>2</sub>、高岭土、重质碳酸钙、其他助剂,总量 100 g), 在同一起始粘度时,再检测粘度同剪切速率的关系,变化曲线利用 NDJ-79 型旋转粘度计(10 号转子)来测定,其关系如图 1 所示。增稠剂 DSX-3116 和 HEC 采用不同质量比,衡量对粘度的增加效果,以上所用的成膜基料相同,放置 6 个月后,分析分水情况,结果见表 4。

从图 1 中可看,到 HEC 增稠效果明显,随剪切速率变化大,增稠效率高,尤其是对水相的增稠;由于其在高剪切下为低粘度,在静态和低剪切有高粘度,所以涂布完成后,粘度迅速增加,可以防止流挂,但另一方面造成流平性较差,刷痕严重,施工易“飞溅”,因而稳定性不佳。而 DSX-3116 存在着低剪切粘度,形成的缔合结构在剪切力的作用下易受到破坏,粘度降低,剪切力消失粘度又可恢复,可防止施工过程出现流挂现象。并且其

粘度恢复具有一定的滞后性,有利于涂膜流平。另外,对于缔合型增稠剂来说,分子链连接分散相乳液粒子与颜料粒子,整体分子体积增大,运动能力减弱,但提高了分子间的势能。因此,在高剪切速率下,要打破分子间产生的势能,就要消耗较多的能量。也就是说,在相同的剪切应变时,需要较大的剪切应力才使分子链间的连接断裂,所以使得乳胶漆在高剪切速率时具有出较好的高剪切粘度,并在施工过程中防止“飞溅”的现象出现。但是,增稠剂 HEC 具有高度的水溶性,会影响涂膜的耐水性。而增稠剂 DSX-3116 不仅具有亲水基团还具有疏水基团,疏水基团与涂膜的基体有较强的亲合性,可增强涂膜的耐水性。由于乳胶粒子参与了缔合,不会产生絮凝,因而可使涂膜光滑,有较高的光泽度。综上分析,采用缔合型增稠剂来改变乳胶漆的流变性是必要的,保留 HEC 低剪切粘度的特性也是必要的。

从表 4 可知:增稠剂 HEC 和 DSX3116 的质量比达到 3:2 时,制得的乳胶涂料贮存稳定最好,可放置 6 个月而不分水。另外,对乳胶涂料贮存稳定性的影响,还需考虑颜填料、乳胶粒子和表面活性剂的种类和用量等。因此,选用 HEC 和 DSX3116 的用量,即分别为 0.6 和 0.4 g。

### ④润湿剂

选用 188A 和 H885 不同比例及同一种基料(组成:水、35% 的苯丙 PA237、43% 的颜填料——未改性纳米碳酸钙、TiO<sub>2</sub>、高岭土、重质碳酸钙、其他助剂,总量 100 g)制漆,然后用色浆调色,观察浮色、发花现象,润湿剂对浮色发花的影响见表 5。

从表 5 可知,188A 和 H885 的量在 0.05 g 以下,出现发花浮色现象,这是因为浆料和色浆之间表面张力差造成的,制备的色浆多采用非离子型分散剂,一般链节表面能按以下次序递增:—CF<sub>3</sub> < —CF<sub>2</sub> < —CH<sub>3</sub> < —CH<sub>2</sub>—。表面能低的分子意味着分子间作用力小,易吸附转移到界面,使体系稳定,有利于液面和分散体系的稳定,因而所制浆料和色浆与体系的表面张力差大时,体系易出现浮色或发花。188A 系高浓度非离子润湿分散剂,适用于漆浆制备过程中颜料和填料的分散、缩小同色浆的表面张力差,用量为 0.15 g;而 H885 是阴离子型分散剂能显著降低水性体系的表面张力,但用量不能太大,定为 0.10 g,否则会加大同

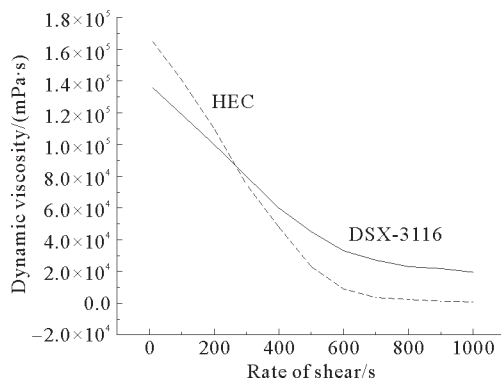


图 1 粘度随剪切速率的变化关系图

Fig. 1 The relation of shear rate and dynamic viscosity

表 4 HEC 同 DSX-31160 比例对粘度和分水情况的影响表

Tab. 4 Effect of the ratio of HEC and DSX-31160 on yielding water and viscosity

项目	数 值			
HEC/g	0.8	0.6	0.4	0.2
DSX-3116/g	0.2	0.4	0.6	0.8
粘度/(mPa·s)	122 000	81 000	78 900	76 000
分水率/%	无	无	少量	15



色浆的表面张力差。

### ⑤成膜助剂

选用 Texanol-12(醇酯-12)、苯甲醇(benzyl alcohol, BA)、乙二醇丁醚(ethylene glycol butyl ether, EB)、丙二醇苯醚(Phenoxy-1-propanol, PPH)、苯丙乳液 PA-237, 总量 100 g, ZDT-1 最低成膜温度测定仪(厦门欣锐仪器仪表有限公司), 按“乳胶漆用乳液最低成膜温度的测定标准”(GB/T9267-88)对添加和不用成膜助剂的乳液进行最低成膜温度的分析, 结果见图 2。

图 2 中显示随成膜助剂加入量的增加最低成膜温度降低, BA 降低效果最好, 可能是因为相似相容原理, 苯甲醇能在最大程度上软化苯丙乳液粒子, 使之以较少的用量就使乳液的最低成膜温度降至很低, 但是苯甲醇的毒性较大, EB 可溶于水, 加到乳液中后不易与乳胶粒子接触, 所以其用量相应要多些, 降温效果一般, 但由于其挥发速度与水相当, 甚至更快, 所以对成膜不利, 进而影响涂膜性能。PPH 效果不理想, 这可能是由于其在水中的溶解度略大, 不易与乳液粒子接触造成的。因此, Texanol-12 是一种非常理想的成膜助剂, 并且水解稳定性非常好, 具有良好的展色性, 改善颜料均匀性, 具有凝固点低, 挥发速率适宜, 聚结效率高的特性。成膜效果及制漆后具有独特的贮存稳定性、流平性及附着力, 并能提高光泽及漆膜耐擦洗性, 减少漆膜龟裂、剥离。有利于乳胶漆的施工, 因而其适用范围广。

## 2 配方设计

设计乳胶漆配方见表 6。具体制备过程为: 先将去离子水和分散剂、润湿剂、防腐防霉剂、成膜助剂、消泡剂等助剂混合, 并进行低速搅拌; 再加入白色颜填料(固体粉料)、增稠剂、水溶液后进行高速分散, 研磨制成白浆, 时间不低于 1.5 h; 接着把白浆分批慢速加入到乳液中, 待前批加入的白浆料经低速搅拌均匀后才可加入后一批的白浆料, 再继续低速搅拌均匀得初涂料。最后用增稠剂调整初涂料的粘稠度, 用 pH 调节剂调整 pH 值为 8~9, 或再加些消泡剂即为乳胶漆成品, 经过滤、称量, 按 GB3186-2006 取样以备性能检测。

表 5 润湿剂对浮色发花的影响表

Tab. 5 Effect of wetting agents on floating tints

项目	数值			
188A 的量/g	0.10	0.15	0.05	0
H885 的量/g	0.15	0.10	0.05	0
浮色、发花	少量发花	不浮色、不发花	发花	浮色、发花严重

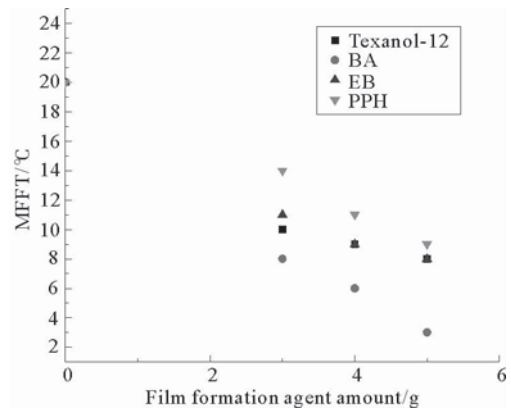


图 2 成膜助剂对成膜温度的影响图

Fig. 2 Effect of film formation agents on MFFT

表 6 乳胶漆配方表

Tab. 6 Formula of emulsion coating

原料	乙二醇	128 金红石 型钛白粉	重钙 1250 目	高领土 1250 目	分散剂 FS-3204	分散剂 CD50	分散剂 FS-100	润湿剂 H885	润湿剂 188A	消泡剂 F-111	w%
配比	3	7	7	7	0.15	0.05	1	0.1	0.15	0.20	
原料	醇酯 12	苯丙乳液 PA-237	增稠剂 HEC	增稠剂 DSX-3116	防霉剂 YC-88	附着力 促进剂	消泡剂 A10	去离子水	未改性 碳酸钙	改性碳 酸钙	w%
配比	1	35	0.6	0.4	0.2	0.1	0.15	补足 100	22	22	

注: 配方 PF1 中用未改性的碳酸钙, 其他配方用改性碳酸钙; YT 对应配方 PF2, YL 对应配方 PF3, YH 对应配方 PF4

### 3 结果与讨论

#### 3.1 改性碳酸钙制备的涂料的常规性能指标

根据建筑用乳胶漆标准要求,对几个配方样品进行全面检测,在容器中状态、施工性、耐久性、遮盖力、干燥时间、抗冲击性等性能指标均无多大差别<sup>[9-10]</sup>,重点考察改性碳酸钙对涂料的耐沾污性、耐洗刷性、耐温变性等性能的影响。结果见表 7。

表 7 配方 PF1-4 的涂层性能指标表

Tab. 7 Property of formula PF1-4

性能	耐水性 (恢复时间 1 h)	耐洗刷性/ 次	耐老化性 (变色级别)	耐沾污性/ %	耐温变性	附着力 (脱落等级)	硬度	拉伸强度/ mPa/伸长率/%
PF1	半失光恢复	35 000	2	5.23	少量硬块	3	3H	2.0/205
PF2	不失光	58 450	0	2.34	不变质	1	4H	3.2/380
PF3	不失光	55 340	0	2.37	不变质	1	4H	3.3/350
PF4	不失光	51 250	0	2.80	不变质	1	4H	3.6/430

#### 3.2 改性碳酸钙对涂料常规性能的影响

根据表 1 和对比体积含量  $\Delta = \frac{PVC}{CPVC}$  可得添加未改性碳酸钙的  $\Delta = 0.96$ ,成膜基料能够填满颗粒间隙,形成连续膜;而添加改性碳酸钙的  $\Delta = 0.711$ ,实际值距离理论值较远,在成膜过程中,随着水分的挥发,基料的粒子和颜填料的粒子共同形成紧密堆积,基料粒子变形,分子链相互扩散粘合而形成紧密涂层,使致密性更高,干燥后改性剂分子与有机基料相容,表面涂层表现出突出的“疏水性”,而对于涂层的抗裂强度和耐污染性,均得到明显改善;基层有着良好的粘附力,表面也具有较低的表面能,表面张力小,使其几乎不能被水润湿,污染物不能粘附在整个涂层表面,而只能松散地积在表面凹陷处,同时由于孔隙率低,总体的毛细管力的作用弱,空气中的尘埃粒子随雨水通过涂膜上的孔隙进入到涂膜内部的可能性低,使涂膜具有荷叶的表面结构,达到拒水保洁功能,因此耐沾污性大大提高。

从表 7 可以看出,改性  $\text{CaCO}_3$  对涂料的性能影响显著,耐洗刷次数最高的为 PF2,与 PF1 相比提高了约 23 000 次,不变色,并且附着力突出,硬度也得到了提高。重钙和高岭土等填料的添加,这样涂层中存在的这些刚性粒子会引起应力集中,造成涂层中微细裂纹的产生。如果引入改性纳米碳酸钙,改性粉体表面的有机分子增加了与成膜树脂间的结合力,对所产生的微裂纹会以弹性形变的形式,将更多的冲击能量转化为热能消耗掉,因而会明显提高涂层的韧性和伸长率。其原因是由于表面改性剂所起的“桥梁作用”,改性分子在粉体与成膜基料之间形成了一种韧性连续膜,使得应力在粉体之间和成膜基质之间能够转移。如 YH 复合改性剂使纳米碳酸钙表面形成大分子的难溶盐,处理剂包覆致密性提高,颗粒间由于电荷与位阻双重作用,稳定性增加。

从表 7 中也可看出,耐温变性变化明显,未添加改性碳酸钙的 PF1 出现少量硬块,而对于添加改性碳酸钙的涂料均未出现硬块凝聚现象,说明改性碳酸钙在涂料中分散性好,也提高了其他粉体的分散性,这是因为改性碳酸钙同乳液中有机介质相容性强,粉体表面上的有机分子起到了桥梁作用,其他粉体填充在改性粉体和乳胶漆中的间隙中,对粉体起到“缠绕”的作用。

改性  $\text{CaCO}_3$  之所以优于未改性的  $\text{CaCO}_3$ ,是因为涂层中存在的改性碳酸钙使得涂层致密,反射能力增强,对短波区域的紫外光的能量也能起到较好的反射屏蔽效果,相比之下发生了“蓝移”作用,因此涂层内所吸收的热能大大减少,起到了较好的隔热效果,耐老化性也得到明显提高。由于改性剂分子在中间起到桥梁的作用,使碳酸钙颗粒能同聚合物大分子更好地结合,同时涂层中聚合物的结晶性、涂膜的致密性也得到明显改进,因此,涂层的耐水性、耐洗刷性和硬度改善明显,其中耐洗刷性的提高最明显。

### 3.3 改性碳酸钙制备的涂层 SEM 图像

加未改性  $\text{CaCO}_3$  制备的涂层及加改性  $\text{CaCO}_3$  制备的涂层的 SEM 照片见图 3。

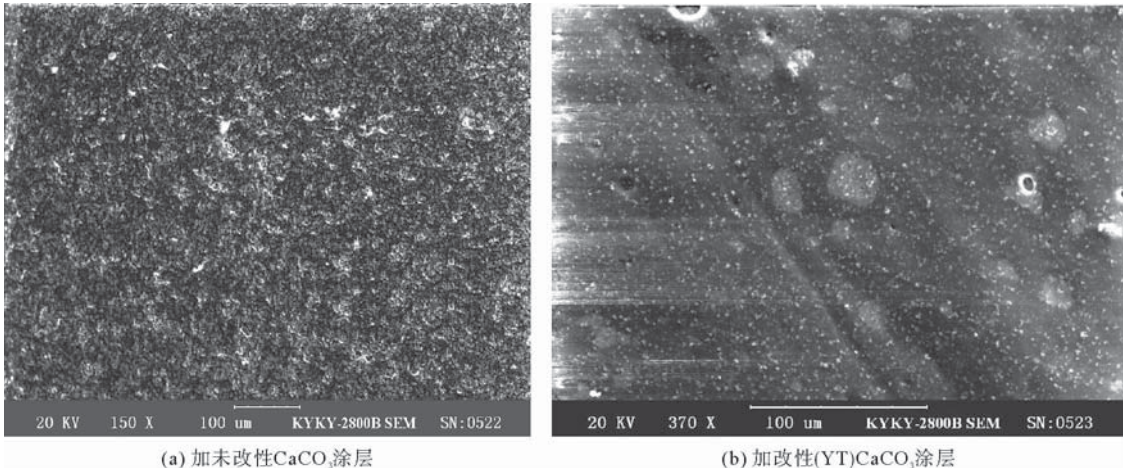


图 3 加未改性  $\text{CaCO}_3$  涂层及加改性 (YT)  $\text{CaCO}_3$  涂层的扫描电镜图

Fig. 3 SEM of the Coating of unmodified  $\text{CaCO}_3$  and coat of modified (YT)  $\text{CaCO}_3$

从图 3 中看出,加未改性  $\text{CaCO}_3$  涂层及加改性  $\text{CaCO}_3$  涂层上区别明显,改性后的粉体所形成的涂层表面平整性好,较致密,因此耐洗刷性和耐水性较好,且硬度高。由于配方中含有少量粒径较大的重钙、高岭土及二氧化钛,表面的损伤可能是在涂层时这些较大颗粒造成的,改性  $\text{CaCO}_3$  在树脂基中分散性好,填充了其他填料的间隙,并且增加了填料与树脂基的结合力,使涂料综合性能得到提高。

## 4 结论

1) 添加改性碳酸钙的  $\Delta=0.711$ , 实际值距离理论值较远, 在成膜过程中形成紧密涂层, 使得致密性更高, 表层展现强烈的“疏水性”, 耐污染性得到增强。

2) 与未改性前相比, 涂层耐洗刷次数提高了 23 000 次, 不变色, 耐温变性好, 并且附着力突出, 硬度也得到了提高。

3) 加改性  $\text{CaCO}_3$  涂层表面平整性好, 较致密。

4) 对于乳胶漆耐沾污性、耐洗刷性、耐温变性、耐老化性等性能受粉体是否改性影响较大, 改性的碳酸钙作填料反映了不同改性剂的影响效果, 其中 YH 粉体对拉伸强度影响较大, 而耐沾污性和耐洗刷性都不及 YT, PF4 与 PF2 相比耐洗刷次数低了约 7000 次。综合考虑 YT 粉体效果较好。

### 参考文献:

- [1] 靳涛, 刘立强, 李德华. 玻璃微珠在隔热涂料中的隔热性能研究[J]. 山东科技大学学报: 自然科学版, 2009, 28(1): 60-64.  
Jin Tao, Liu Liqiang, Li Dehua. Study on the thermal insulation performance of hollow glass beads in thermal insulation coatings[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology: Natural Science, 2009, 28(1): 60-64.
- [2] 靳涛, 刘立强, 李德华. 常用颜填料在光反射涂料中的光热性能和附着力研究[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(5): 1059-1062.  
Jin Tao, Liu Liqiang, Li Dehua. Optical and thermal insulation properties of conventional pigments and fillers in reflecting coatings[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2008, 27(5): 1059-1062.
- [3] 陆洪彬, 陈建华. 隔热涂料的隔热机理及其研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(4): 71-72.  
Lu Hongbin, Chen Jianhua. Mechanism of thermal insulation coatings and its development[J]. Materials Review, 2005, 19(4): 71-72.
- [4] 靳涛, 刘立强, 吕宪俊. 重质碳酸钙粉体改性研究[J]. 现代化工, 2008, 28(1): 74-77.  
Jin Tao, Liu Liqiang, Lü Xianjun. Improvement of surface modification of ground calcium carbonate powder[J]. Modern

- Chemical Industry, 2008, 28(1): 74-77.
- [5] 靳涛, 刘立强. 玻璃微珠在涂料中的隔热性研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(9): 15-18.  
Jin Tao, Liu Liqiang. Thermal insulation of glass bead in coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2008, 38(9): 15-18.
- [6] 卢寿慈. 粉体加工技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 57-58.
- [7] 郑水林, 李杨, 骆剑军. SLG 型连续式粉体表面改性机应用研究[J]. 非金属矿, 2002, 25(增): 25-29.  
Zheng Shuilin, Li Yang, Luo Jianjun. Application of modification of powder surface on continuous machine SLG[J]. Non-metallic Mines, 2002, 25 (S): 25-29.
- [8] 武利民. 涂料技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 200-240.
- [9] 靳涛, 刘立强. 颜填料研究现状及其在隔热涂料中的应用[J]. 材料导报, 2008, 22(5): 55-57.  
Jin Tao, Liu Liqiang. Research status and application of pigments and fillers in thermal insulation coatings[J]. Materials Review, 2008, 22(5): 55-57.
- [10] 靳涛, 吕宪俊, 王灿明. 改性碳酸钙的应用和发展[J]. 山东科技大学学报: 自然科学版, 2006, 25(2): 40-42.  
Jin Tao, Lü Xianjun, Wang Canming. Application and development of modified calcium carbonate[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology: Natural Science, 2006, 25(2): 40-42.

(责任编辑: 吕海亮)

(上接第 38 页)

- [3] Valkenberg M H, Castro C, Holderich W F. Friedel-Crafts acylation of aromatics catalyzed by supported ionic liquids[J]. Applied Catalysis A, 2001, 215(1): 185-190.
- [4] Mehnert C P, Cook R A, Dispenziere N C, et al. Supported ionic liquid catalysis—a new concept for homogeneous hydroformylation catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(44): 12932-12933.
- [5] Shi F, Deng Y Q, Sima T, et al. Alternatives to phosgene and carbon monoxide; Synthesis of symmetric urea derivatives with carbon dioxide in ionic liquids[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(28): 3257-3260.
- [6] 单玉华, 邓俊辉, 林富荣, 等. 硅胶固定功能化离子液体的制备及其在 5-羟甲基糠醛合成中的应用[J]. 应用化学, 2009, 26(12): 1428-1434.  
Shan Yuhua, Deng Junhui, Lin Furong, et al. Immobilization of functionalized ionic liquid on silica and its application in 5-hydroxymethylfurfuralsynthesis[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2009, 26(12): 1428-1434.
- [7] 盖帅. 有机磺酸固体催化剂的研究[D]. 华东: 中国石油大学, 2011: 16-18.
- [8] 韩冰峰, 翟滨, 丁巍, 等. 负载离子液体的多孔催化材料的制备[J]. 大连工业大学学报, 2009, 28(4): 285-288.  
Han Bingfeng, Zhai Bin, Ding Wei, et al. Preparation of porous catalytical material supporting ionic liquids[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2009, 28(4): 285-288.
- [9] 吴芹, 董斌琦, 韩明汉, 等. 新型 Brønsted 酸性离子液体的合成与表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(10): 2027-2031.  
Wu Qin, Dong Binqi, Han Minghan, et al. Synthesis and characterization of novel Brønsted acidic ionic liquids[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(10): 2027-2031.

(责任编辑: 吕海亮)