DOI:10.13531/j.cnki.china.coatings.2013.09.010

复合外墙涂料的耐候性和耐沾污性研究

□ 闫星星, 王存军, 刘宪文
(陕西宝塔山油漆股份有限公司, 陕西兴平 713100)

摘要:以改性纳米硅溶胶和苯丙乳液为基料辅以合适的颜填料和助剂制作成的有机无机复合外墙涂料性能优异。着重讨论了不同PVC涂料如何搭配改性纳米硅溶胶才能取得突出的耐候性和优异的耐沾污性。

关键词:改性纳米硅溶胶;苯丙乳液;耐候性;耐沾污
中图分类号:TQ630.7+2 文献标识码:A 文章编号:1006-2556(2013)09-0036-06

Research on Weather Resistance and Stain Resistance of Organic-inorganic Composite Coatings for Exterior Wall

YAN Xing-xing, WANG Cun-jun, LIU Xian-wen
(Shaanxi Baotashan Paint Co., Ltd., Xingping 713100, Shaanxi, China)

Abstract: Based on nano-silica sol and styrene-acrylic emulsion as the base material, adding pigments, fillers and additives, an organic-inorganic composite exterior paint with outstanding properties is prepared. This paper focuses on how to collocate the modified nano-silica sol in coatings formula to prepare PVC coatings with good weather resistance and excellent stain resistance.

Key words:modified nano-silica sol, styrene-acrylic emulsion, weather resistance, stain resistance

0 前 言

21世纪国家经济高速增长, 人民衣食住行进入高品位高质量的时代, 而其中以房地产行业的发展最为迅猛。集耐久性、装饰性、透气性于一身的建筑涂料能够为各类建筑穿上华丽外衣, 有效避免混凝土或外保温结构遭受腐蚀, 使建筑实现持久亮丽。加之近年来国家出台政策限制外墙装饰中使用面砖, 使得建筑涂料得到前所未有的发展机遇[1]。

与传统外墙涂装方式相比, 水性外墙涂料不存在有机溶剂挥发污染环境和高能耗问题, 符合建筑外墙涂料发展要求。但存在如下问题:(1)相对瓷砖和溶剂型外墙涂料其耐候性不足。从大量的涂装工程来看, 涂装建筑物在5 a或稍长的时间内都能保持满意的装饰效果, 超过10 a后就会出现不同程度褪色、起皮、脱落等现象[2]。特别是在日照时间长、日光丰富或高海拔强紫外线的地区, 这一问题尤为突出。(2)耐

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

沾污性较差。外墙涂膜短期内性能劣化最突出的表现形式是沾污,耐沾污性严重不足已成为制约我国外墙涂料推广应用的重要难题[3]。部分文献显示:将有机高分子和无机材料的复合是外墙建筑涂料的发展方向,它既可以改善无机成膜发硬变脆的弊端,又可避免或减轻有机材料易老化、不耐污染、耐热性差等问题。但对有机无机复合水性外墙涂料的耐候性和耐沾污性的详细研究未见报道[4]。本文以改性纳米硅溶胶和苯乙烯-丙烯酸酯乳液为基料辅以适当颜填料和助剂配制成有机无机复合外墙涂料,并对改性纳米硅溶胶添加量与涂膜耐候性和耐沾污性的关系进行了研究。

1 试验部分

1.1 原材料

纳米硅溶胶(固含量:25%±2%);苯丙乳液(固含量:50%±2%);金红石型钛白粉;4 000目煅烧土;1 250目重质碳酸钙;多种助剂。

1.2 外墙涂料配方及工艺

1.2.1 试验配方(见表1)

表1 外墙涂料试验配方

Table 1 Exterior Wall Coatings Test Formula

原料	w/%			
	配方A(PVC=30%)	配方B(PVC=40%)	配方C(PVC=50%)	配方D(PVC=60%)
水+纳米硅溶胶	9.3	12.9	15.5	22.8
分散剂	0.5	0.5	0.5	0.5
消泡剂	0.2	0.2	0.2	0.2
防腐剂	0.1	0.1	0.1	0.1
丙二醇	1	1	1	1
钛白粉	13	13	13	13
煅烧土	6	6	6	6
重质碳酸钙	14	20	24	24
成膜助剂	3.0	2.4	1.8	1.2
乳液	50	40	30	20
pH值调节剂	0.1	0.1	0.1	0.1
2%纤维素浆	2	3	7	10
增稠剂	0.8	0.8	0.8	1.1
合计	100	100	100	100

1.2.2 制作工艺

按照表1所示试验配方依次顺序加入水、纳米硅溶胶、助剂、颜填料,高速分散(2 000～4 000 r/min)20 min,然后在中速搅拌状态下(1 000～1 500 r/min)顺次加入成膜助剂、乳液、助剂。

1.3 样品、样板的制备及性能评测

1.3.1 样板制备

按GB/T 9152制板,养护7 d后将样板的一半用锡箔纸包裹。

1.3.2 耐候性测试

将样板放置于氙灯老化试验机和户外样板架上,经过一定时间后取回样板,测量锡箔纸包覆部分涂膜和裸露部分涂膜间的色差与粉化变化情况。

1.3.2.1 人工老化

采用东莞艾思荔检测仪器有限公司XL-1000氙灯老化试验机,该机中央用氙弧灯作光源,涂料样板置于绕灯作水平旋转的圆筒内壁,间歇定时喷水于样板,以模拟日晒雨淋。1 440 h后测定色差值和粉化率。

1.3.2.2 天然曝晒

曝晒场地选择陕西宝塔山技术中心楼顶,样板朝南斜30°,放置12月后测定色差数值和粉化率及耐沾污反射率。

1.3.2.3 色差测定

采用多光源分光测色仪:MINOLTA CR-10色差仪,色差数值越大表明其抗变色能力越差。

1.3.2.4 粉化率测定

采用天津建筑仪器试验机公司QEY型涂膜粉化率测定仪,依据DIN5315标准进行粉化率测定。

1.3.3 耐沾污性能测试

(1)按照GB/T 9755—2001标准中5.13耐沾污性描述的方法,10个循环后测定涂膜反射系数下降率。

(2)将制作好的样板放置于距312国道50 m的建筑旁,6个月后将样板取回,然后按GB/T 9755—2001

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

中5.13耐沾污性测定的冲洗装置清水冲洗，待样板养干燥后测定涂膜反射系数下降率。

(3)室外自然污染：按GB/T 9152制板，养护7 d后将样板的一半用锡箔纸包裹，室外放置12月后取回样板并测定反射率下降率。

2 结果与讨论

2.1 纳米硅溶胶添加量对涂膜耐候性的影响

引起涂膜老化的因素有：紫外线、氧、水等。其中以日光和雨露引起的光老化和水解作用为最主要[2]。苯丙乳液中苯乙烯结合在芳环中的叔碳原子对氧敏感，极易被氧化生成发色基团，使得涂膜变色。在光化学反应过程中水的催化作用是不容忽视的，水的侵入涂膜是造成涂膜耐候性下降严重的主要原因。纳米硅溶胶的加入可使涂膜表面形成纳米尺度范围内集合形状互补的(如凹凸相间)界面结构，使其吸附空气而在表面形成一层稳定的气体阻隔膜。另外，纳米硅溶胶颗粒通过表面处理，能够呈现双疏性，能够有效屏蔽雨水渗入，减缓光氧化，延长涂膜寿命。

2.1.1 人工老化与户外曝晒后色差值结果分析

不同PVC体系内纳米硅溶胶添加量与涂膜耐人工老化和天然曝晒后色差值的关系分别见图1、图2。

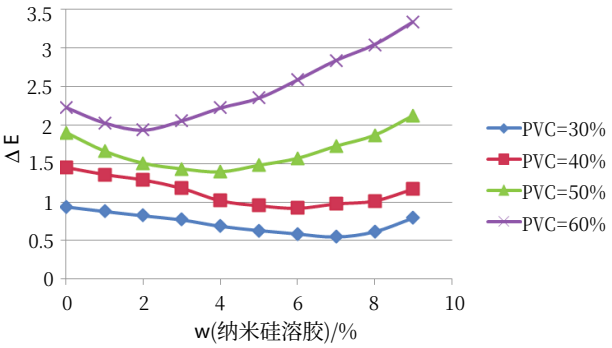

图1 纳米硅溶胶添加量与涂膜耐人工老化后色差值的关系

Fig.1 Correlations between Nano-silica Sol Dosage and Color Difference Value of Film after Artificial Weathering

由图1、图2可见：(1)在不同PVC体系里，随着纳米硅溶胶质量分数的增大，色差值先减小后增大，说明有机无机复合涂料体系里纳米硅溶胶存在最佳添加量。当硅溶胶添加量为最佳值时，涂膜耐候性最佳，当添加量超过该数值后涂膜耐候性会迅速下降。(2)不同PVC体系的纳米硅溶胶最佳添加量是不同的，一般低PVC体系的最佳添加量较大，高PVC体系的最佳添加量较小。(3)纳米硅溶胶添加量为最佳值时与不添加纳米硅溶胶时相比，色差值减小许多，耐候性明显提高。

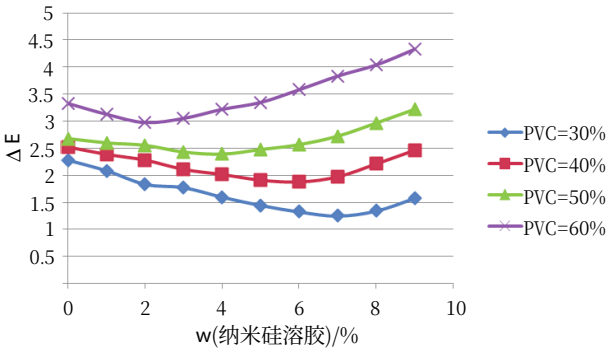

图2 纳米硅溶胶添加量与涂膜经天然曝晒后色差值的关系

Fig. 2 Correlations between Nano-silica Sol Dosage and Color Difference Value of Film after Natural Exposure

2.1.2 人工老化与户外曝晒后粉化率结果分析

不同PVC体系里纳米硅溶胶添加量与涂膜人工老化和户外曝晒后粉化率结果分别见表2、表3。

表2 不同PVC体系里纳米硅溶胶添加量与涂膜人工老化后粉化率

Table 2 Nano-silica Sol Dosage in PVC Systems and Chalking Rate of Film after Artificial Weathering

PVC/%	w(纳米硅溶胶)/%									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1
40	1	0	0	0	0	0	0	1	2	2
50	3	2	0	0	0	0	1	2	2	3
60	3	2	0	0	0	1	2	2	3	3

注：粉化等级评定按照GB/T 1766—1995中4.3粉化等级评定方法评定，以0～5的数字等级来评定破坏程度和数量，0表示无破坏，5表示严重破坏，数值越大，表示受破坏程度越高，下同。

表3 不同PVC体系里纳米硅溶胶添加量与涂膜经天然曝晒后粉化率

Table 3 Nano-silica Sol Dosage in PVC Systems and Chalking Rate of Film after Natural Exposure

PVC/%	w(纳米硅溶胶)/%									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	1	0	0	0	0	0	0	1	1	1
40	2	1	0	0	0	0	1	1	2	2
50	3	1	0	0	0	0	1	2	3	3
60	3	2	0	0	0	1	2	3	3	3

由表2、表3可知：(1)随着纳米硅溶胶质量分数的增大，涂膜抗粉化性能先增强后变差；(2)不同PVC体系抗粉化性能对纳米硅溶胶添加量宽容度不同，低PVC宽容度大，高PVC宽容度小。

综合色差值及粉化率试验结果得出不同PVC体系纳米硅溶胶按表4的适宜添加量添加才能保证涂膜经老化后色差值较小、抗粉化性能良好。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表4 不同PVC体系纳米硅溶胶适宜添加量范围

Table 4 Nano-silica Sol Dosage Range in Different PVC Systems with Good Weatherability

PVC/%	30	40	50	60
纳米硅溶胶适宜添加量范围/%	5～6	4～5	3～4	2～3

2.2 纳米硅溶胶对涂膜耐沾污性的影响

我国在1988年制定了GB/T 9780《建筑涂料涂层耐沾污性试验方法》, 但是经过几年的实践, 业内对此方法存在较大争议。外墙涂料的污染物质主要有 :尘土(以气候干燥且风沙天气频繁的西北地区较为突出)、工业生活产生的油性烟雾(以能源重工业城市较为突出)、汽车尾气产生的黑色颗粒(城市化进程较快的城市较为突出)。鉴于建筑物所处的环境复杂多变, 污染物的种类和性质大不相同, 污染途径多种多样, 本文通过以下3种方法综合考察涂膜的耐沾污性。

2.2.1 国家标准测定法

按照GB/T 9755—2001中5.13耐沾污性描述的方法, 10个循环后测定涂膜反射系数下降率。依据国家标准测定法各涂料样反射率下降率数据制作图3。

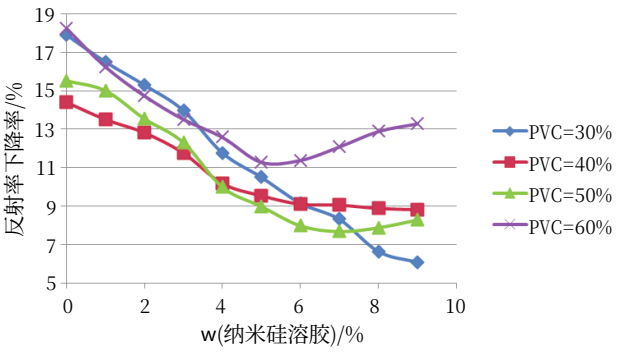

图3 国标测定法涂膜反射率下降率与纳米硅溶胶添加量的关系

Fig. 3 Correlations between Reflection Rate Decrease Rate of Film by National Standard and Nano-silica Sol Dosage

由图3可见 :(1)不同PVC体系涂膜反射率下降率变化曲线与纳米硅溶胶的添加量关系规律不同, 但加入纳米硅溶胶后涂膜反射率下降率均不同程度地下降, 耐沾污性能得到改善 ;(2)PVC在30%左右时, 随着纳米硅溶胶添加量的增大, 反射率下降率逐渐减小, 涂膜耐沾污性提高 ;(3)PVC在40%左右时, 随着纳米硅溶胶添加量的增大, 反射率下降率先迅速减小后基本保持不变 ;(4)PVC在50%左右时, 随着纳米硅溶胶添加量的增大, 反射率下降率先迅速减小后缓慢增大 ;(5)PVC在60%左右时, 随着纳米硅溶胶添加量的增大, 反射率下降率先迅速减小后迅速增大。

出现现象(1)的原因为 :低PVC体系由于乳液含量高, 涂膜硬度较低, 在高温或遇水回黏后的黏附性污染及静电吸附是影响其耐沾污性的主要因素, 而高PVC体系污染物从涂膜孔隙吸入性污染是涂膜耐沾污差的主要原因。纳米硅溶胶提高涂膜硬度及致密度的功能在不同PVC体系里发挥的作用不同, 故随着纳米硅溶胶添加量的增大, 不同PVC体系涂膜反射率下降率变化呈现不同的规律。

出现现象(2)的原因为 :低PVC时涂膜易返黏, 粉煤灰牢牢黏附于涂膜表面, 导致涂膜脏差。引入纳米硅溶胶后, 硅-氧-硅无机涂层均匀地分布在有机高分子的间隙中, 成膜后呈刚性的纳米硅溶胶大大提高了涂膜硬度, 能够弥补苯丙乳液因高温返黏引起的黏附。此外纳米硅溶胶颗粒进行了表面处理, 能够呈现双疏性, 使得涂膜耐水性有所提高, 又可克服涂膜因浸水引起的水返黏黏附, 故其耐沾污性能得到提高。

出现现象(3)的原因为 :中PVC体系的涂膜硬度、致密度适中, 故其耐沾污性比低PVC的普通涂料好。纳米硅溶胶添加后, 一定程度上提高了涂膜的硬度和致密度, 故其耐沾污性能提高。但当涂膜孔隙被填补充分后, 多余的纳米硅溶胶对耐沾污性能提高没有帮助, 故曲线趋于平稳。

出现现象(4)、(5)的原因为 :在高PVC体系里, 乳液不能完全包覆颜填料颗粒, 涂膜孔隙较多, 涂膜透水率增大, 污染物颗粒与水一起通过毛细孔进入涂膜, 水分挥发后永久性地禁锢于孔隙中, 导致涂膜耐沾污效果变差[5]。纳米硅溶胶能最大限度地发挥填补孔隙的功能, 大幅度地提高涂膜致密度, 耐沾污性能明显改善。但硅溶胶超过某一临界值后, 涂膜耐水性会明显下降, 耐沾污性能随之下降。

2.2.2 国道污染测定法

道路附近的建筑外墙容易受到汽车尾气、尘土等物质污染, 本文将样板放置于312国道道旁50 m处, 6个月后反射率下降结果见图4。

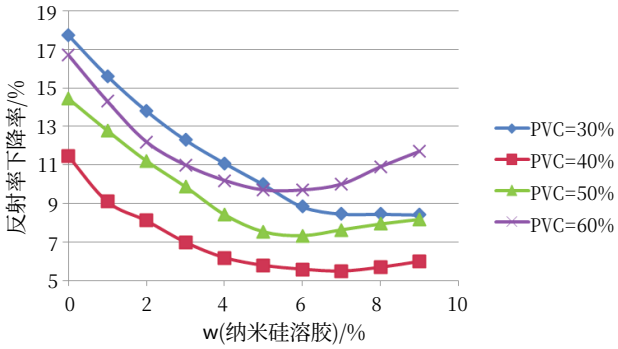

图4 国道污染测定法涂膜反射率下降率与纳米硅溶胶添加量的关系

Fig. 4 Correlations between Film Reflection Rate Decrease Rate by National Highway Pollution Test Methods and Nano-silica Sol Dosage

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由图4可见：随着纳米硅溶胶添加量的增大，4种PVC涂料反射率下降率均先减小后基本不变或略微增大。图4结果与图3结果不完全一致的原因为：汽车尾气夹杂较多的固体悬浮颗粒，加之汽车高速通过时带起大量的道路尘土，污染物质成分十分复杂。在燥热环境下，低PVC涂料涂膜开始回黏，将沉降于表面的污染物颗粒牢牢黏结，成为永久性污染。而高PVC涂料的涂膜存在较多毛细孔，污染物颗粒分布于涂膜表面，遇雨水后，混合成的污染物凝胶通过毛细孔渗入涂膜内部，水分挥发后永久性地禁锢于孔隙中，故低PVC和高PVC体系耐沾污性能相对较差。在各PVC体系添加纳米硅溶胶后，低PVC体系涂膜的硬度得到提升，不同程度地克服了高温回黏问题，耐沾污性能提高。高PVC体系添加硅溶胶后涂膜的致密度提高，污染物不易渗透到涂膜内部，耐沾污性能提高。但在高PVC体系里，纳米硅溶胶添加量过大时涂膜易粉化，耐水性也变差，涂膜耐沾污性能下降，故在不同的PVC体系里，纳米硅溶胶添加量存在最佳添加量。

2.2.3 室外自然污染法

按GB/T 9152制板，养护7 d后将样板的一半用锡箔纸包裹，室外放置6月后取回样板并测定反射率下降率。依据室外自然污染后样板反射率下降率数据制作图5。

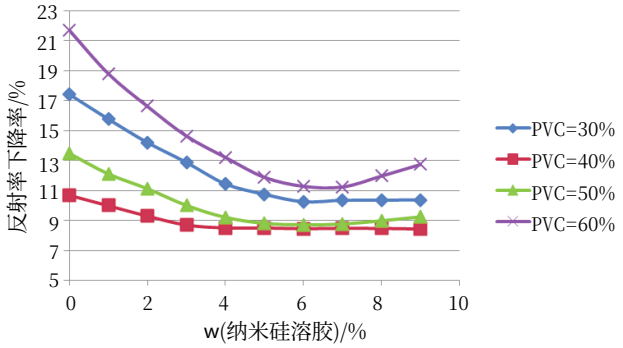

图5 室外自然污染后样板涂膜反射率下降率与纳米硅溶胶添加量的关系

Fig.5 Correlations between Sample Reflection Rate Decrease Rate after Natural Pollution and Nano-silica Sol Dosage

由图5可见：(1)室外自然污染后涂膜反射率下降率与纳米硅溶胶添加量关系曲线与国道污染测定法得出的曲线走势基本一致(涂膜反射率下降率随着纳米硅溶胶添加量的增大而先减小后基本不变或略微增大)，纳米硅溶胶的添加可有效提高涂膜的耐沾污性能。(2)低PVC涂料表面能低，不仅易吸附灰尘，而且在经受雨水冲洗时雨水呈股状流下，不利于涂膜淋雨后自洁。加之该涂膜存在较严重的高温返黏问题，污染物牢固黏附于涂膜中，所以涂膜抗沾污性能较差。(3)中高PVC体系里，若纳米硅溶胶添加量过大，涂膜耐候性能下降，涂膜产生粉化后表面粗糙，耐沾污性能随之变差。故纳米硅溶胶添加量存在某一临界值，超过该临界值时，涂膜耐沾污性能会迅速变差。

综合3种耐沾污测定试验结果得出不同PVC体系纳米硅溶胶较合适的添加量范围，见表5。在此范围内添加时，涂膜的耐沾污性能随纳米硅溶胶添加量的增大而提高。

表5 不同PVC体系纳米硅溶胶较合适的添加量范围

Table 5 Nano-silica Sol Dosage Reasonable Range in Different PVC Systems with Good Stain Resistance

PVC/%	30	40	50	60
纳米硅溶胶适宜添加量范围/%	-	≤8	≤7	≤6

2.3 有机无机复合外墙涂料综合性能分析

综合考虑纳米硅溶胶添加量对涂膜耐候性和耐沾污性能的影响，得出不同PVC体系纳米硅溶胶添加量最适宜范围，见表6。

表6 不同PVC体系纳米硅溶胶添加量的适宜范围

Table 6 Nano-silica Sol Dosage Range in Different PVC Systems with Good Properties

PVC/%	30	40	50	60
纳米硅溶胶最适宜添加量范围/%	5～6	4～5	3～4	1～3

选其中一涂料样(PVC=50%，纳米硅溶胶添加量为4%)按GB/T 9755—2001标准全项目检测，试验结果见表7。

分析表7可知，所配制的有机无机复合涂料不仅耐人工老化性能和耐沾污性能优异，而且贮存稳定，耐水、耐碱、耐擦洗性能也均远远超过合成树脂乳液外墙涂料国家标准优等品技术要求。

3 结　语

(1)经过纳米硅溶胶改性制成的有机无机复合涂料耐候性高，能够在较长时间内保证涂膜不粉化、褪色或脱落。

(2)有机无机复合涂料耐沾污性能优异，且耐沾污广谱性好，能够满足不同区域和多种使用环境的外墙涂装要求。

(3)不同的PVC体系的有机无机复合涂料中纳米

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表7　有机无机复合外墙涂料全项目检测结果

Table 7　Organic-inorganic Composite Exterior Paint Test Results

检测内容	优等品技术要求	样品检测结果
容器中状态	无硬块, 搅拌后呈均匀状态	无硬块, 搅拌后呈均匀状态
施工性	刷涂无障碍	刷涂无障碍
低温稳定性	不变质	不变质
涂膜外观	正常	正常
干燥时间(表干)/h	≤2	1.5
涂膜外观	正常	正常
对比率(白色和浅色)	0.93	0.94
耐水性/h	96	144
耐碱性/h	48	168
耐洗刷性/次	≥2 000	≥7 000
耐人工气候老化性(白色和浅色)	600 h不起泡、不剥落、无裂纹	2 000 h不起泡、不剥落、无裂纹
粉化/级	≤1	0
变色/级	≤2	0
耐沾污性(白色和浅色)/%	≤15	≤9
透涂层耐温变性(5次循环)	无异常	无异常

硅溶胶最适宜添加量不同, 一般高PVC体系的纳米硅溶胶添加量不宜过高。

参考文献

[1] 王彦新.关于建筑外墙外保温系统不建议粘贴瓷砖装面层的探讨[J].产业与科技论坛,2011,11(18):54
[2] 方允之,都绍萍.外墙乳胶漆的耐候性[J].新型建筑材料,1997,24(2):36-38
[3] 夏娟,彭家惠,瞿金东,等.低表面能助剂对外墙乳胶漆耐沾污性的影响及其改性机理[J].新型建筑材料,2007,34(9):65-66
[4] 汤建新,陈洪,谭美军.新型复合水性建筑外墙涂料的研制[J].精细化工中间体,2001,31(3):40-42
[5] 李玉平,王亚强,张平,等.新型乳胶漆用疏水剂的研制[J].涂料工业,2004,34(11):4-7

收稿日期　2012-12-12

(上接第7页)

3.4.3 执法要有强度, 监管要有力度

再严厉的法律、法规, 只写在纸上, 等于零, 必须铁腕治污, 要落实到实际中。要让老百姓看到执法中没有弹性, 监管中不走马看花, 对破坏环境的污染源企业, 要依法追责问罪, 要让违法企业因污染环境而受重罚甚至破产。只有治污有力才能保护改善环境生态, 对达到生态文明要求的企业应予奖励, 给予优惠扶持政策, 对涂料行业中无证、伪劣、假冒、违章的企业坚决吊销关停。只有这样, 涂料生产才能纳入健康有序、生态文明的发展轨道。

4 结　语

中央经济工作会议指出 :要把生态文明理念和原则融入城镇化过程。生态、节能、低碳、高端将成为2013年行业发展的主旋律。我们涂料行业只有在今后生态文明建设中坚持理念领先、自觉遵纪守法, 奋力产业转型、积极创新驱动, 才能健康持续地发展。

参考文献

[1] 丁德文,徐惠民.经济社会发展与生态环境保护关系的辨析[C]//宁波院士报告会电子版.国家海洋局第一海洋研究所,2012-12-09
[2] 侯保荣.海洋构筑物的腐蚀与防护[C]//宁波院士报告会电子版.中国科学院海洋研究所,2011-09-17
[3] 中国涂料工业协会.2011年信息年会资料
[4] 宁波市涂料为涂装行业协会统计资料
[5] 中国涂料工业协会.2012年中国涂料行业经济运行情况及未来走势分析[J].中国涂料,2013,26(3):2-12
[6] VOC的‘ 奥德赛 ’[J]. JPCL中文版,2011,003:11-13
[7] 李东,张斌.工业防护涂料的环保性[J].上海涂料,2010,48(12):23-26
[8] 刘佰平,田玉廉,张汝才.碳酸二甲酯在涂料中的应用前景[J].现代涂料与涂装,2011,14(2):30-32
[9] 金国平,周福根.国际上“ 玩具有害物质限量 ”新规对涂料企业影响及对策[J].中国涂料,2009,24(4):1-7

收稿日期　2013-07-23

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net