

抗菌抗老化硅溶胶/纯丙乳液复合涂料的制备

江 娟 周 纯 黎 或 吕晓君 马佳莹 梁 贤 陈杰明

(广东轻工职业技术学院生态环境技术学院, 广州 510300)

摘 要 采用硅溶胶与纯丙乳液复配, 加入硅烷偶联剂改性纳米氧化锌, 配以颜填料和助剂制得具有抗菌、抗老化性能的硅溶胶/纯丙乳液复合涂料。实验结果表明: 制得的硅溶胶/纯丙乳液复合涂料对紫外线具有较好屏蔽作用, 对 300nm 的紫外光的透光度低于 10%, 能延缓紫外光对涂层的破坏, 延长涂层对建筑物外墙的保护寿命; 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别达到 67.5% 和 70.5%, 具有较好的抗菌性能。

关键词 硅溶胶, 纯丙乳液, 纳米氧化锌, 外墙涂料

Preparation of antibacterial and anti-aging silica sol/pure acrylic emulsion composite coating

Jiang Juan Zhou Chun Li Yu Lv Xiaojun Ma Jiaying Liang Xian Chen Jieming

(School of Eco-environment Technology, Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300)

Abstract Antibacterial and anti-aging composite coatings were prepared by mixing the silica sol and pure acrylic emulsion with physical blending by orthogonal experiment, the nano zinc oxide modified with silane coupling agent, the pigments, fillers and additives. The results revealed that the films showed the shielding effect for UV light, especially for 300nm UV light, the light transmittance was less than 10%, which can delay the damage of ultraviolet radiation to coating and prolonged the protective life of coating to exterior wall of building. And the films also showed better antibacterial properties, the inhibition rate of film were 67.5% and 70.5% for staphylococcus aureus and escherichia coli respectively.

Key words silica sol, pure acrylic emulsion, nano zinc oxide, exterior wall coating

随着人们环保意识逐渐提高, 环境友好型建筑功能涂料备受关注。近年来, 国家大力提倡高性能环保涂料, 并对涂料的指标进行严格限制, 越来越多的科研人员对环保型涂料展开了研究^[1-3]。硅溶胶是纳米级 SiO_2 颗粒在溶剂中或水中的分散液, 比表面积大、吸附力强以及表面存在大量带负电荷的羟基, 导致其具有优于一般成膜物质的表面附着力。因此, 硅溶胶在建筑涂料中被用作成膜物质而大量使用^[4-6]。纯丙乳液由于其优良的耐候性, 多用作外墙涂料。而外墙涂料应用环境恶劣, 其中细菌、霉菌的侵蚀和光老化是导致外墙涂层损坏的重要因素^[7]。纳米氧化锌作为一种高端的高功能精细无机化工产品, 具有许多特殊性质, 特别是吸收和散射紫外线^[8-9]和抗菌性能^[10]。

本研究采用硅溶胶与纯丙乳液复配, 制备硅溶胶/纯丙无机-有机复合乳液, 并添加纳米氧化锌, 辅以颜填料和助剂制备一种建筑外墙涂料。该涂料兼具有硅溶胶的良好附着力以及纳米氧化锌赋予的抗菌抗紫外老化性能, 是一种高性能建筑外墙涂料。

1 实验部分

1.1 试剂

硅溶胶(D1403A)、纯丙乳液(D2806), 佛山市顺德区金涓贸易有限公司; 纳米氧化锌(50nm), 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 金黄色葡萄球菌、大肠杆菌, 广州市微生物研究所; 无水乙醇(分析纯), 广州化学试剂厂; 硅烷偶联剂(KH550)、羟乙基纤维素

基金项目: 广东省高等职业院校珠江学者岗位计划资助项目(粤教师[2009]22号); 广东省自然科学基金项目(2016A030313761); 广州市科技计划项目(201510010170); 广东轻院珠江学者人才类项目(RC2015-001); 广东轻院创新强校自主创新能力提升项目(2A20705); 广东轻院人才培养项目(KJPY007)

作者简介: 江娟(1983-), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能材料。

(HEC)、Texanol 酯醇、消泡剂(NXZ 型)、流平剂(R3018)、分散剂(SN5040 型),广州市润宏化工有限公司。

1.2 仪器

傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nexus 670 型),美国 Nicolet 公司;紫外分光光度计(U-3010 型),日本 HITACHI 公司;真空干燥箱(DZF-6020MBE 型),上海博讯实业有限公司医疗设备厂。

1.3 纳米氧化锌改性

称取一定量的 KH550 超声分散于水-乙醇溶液中,加入纳米氧化锌(KH550:纳米氧化锌的质量配合比为1:100),恒温 60℃搅拌 2h 后,过滤,无水乙醇洗涤 3 次以上,将滤饼置于 80℃真空烘箱(DZF-6020MBE 型,上海博讯实业有限公司医疗设备厂)干燥,即制得改性纳米氧化锌。

1.4 复合乳液制备

将一定质量配合比的硅溶胶与 KH550 于三口瓶中常温搅拌反应 4.5h 后,加入高分子乳液和 Texanol 酯醇,再用氨水调节 pH,继续搅拌 2h 后,即制得硅溶胶/纯丙乳液复合乳液。

硅溶胶/纯丙乳液复合乳液配方见表 1。通过测试,表 1 中配方编号 4 为最优配方,即在硅溶胶与纯丙乳液的质量配合比为 3:2,体系 pH=9,偶联剂用量为 0.027%(wt,质量分数,下同),成膜助剂用量为 0.062%条件下,制得的硅溶胶/纯丙乳液复合乳液为最优复合乳液。

表 1 硅溶胶/纯丙乳液复合乳液配方				
配方 编号	硅溶胶:纯丙乳液 质量配合比/%	体系的 pH 值	偶联剂 用量/%	成膜助剂 用量/%
1	3:7	6	0.032	0.189
2	2:3	7	0.022	0.086
3	1:1	8	0.010	0.029
4	3:2	9	0.027	0.062

将制得的硅溶胶/纯丙乳液复合乳液喷涂在玻璃试板上,根据 HG2—1612 测定硅溶胶/纯丙乳液复合乳液涂膜吸水率。

1.5 复合涂料的制备

将研磨分散至合适细度的滑石粉和硅灰石、改性纳米氧化锌、增稠剂、分散剂、流平剂、消泡剂和适量水,加入到制得的最优配方的硅溶胶/纯丙乳液复合乳液中,400r/min 搅拌 30min,即制得硅溶胶/纯丙乳液复合涂料。硅溶胶/纯丙乳液复合涂料最佳工艺配方见表 2。

表 2 硅溶胶/纯丙乳液复合涂料最佳工艺配方			
原料	用量/kg	原料	用量/kg
硅溶胶	150.00	改性纳米氧化锌	15.00
纯丙乳液	100.00	分散剂	1.80
偶联剂	1.35	增稠剂	1.80
Texanol 酯醇	3.10	流平剂	0.70
硅灰石	53.50	消泡剂	0.70
滑石粉	80.00	水	40.00

2 结果与讨论

2.1 改性纳米氧化锌的 FT-IR 分析

纳米氧化锌、KH550 改性纳米氧化锌的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,改性后纳米氧化锌在 2757cm⁻¹ 和 2280cm⁻¹ 出现新的吸收峰,这是 KH550 与纳米氧化锌形成的 Si—O—Zn 体系的伸缩振动峰,表明在纳米氧化锌粒子表面发生了化学反应,成功将 KH550 接枝于纳米氧化锌,改善了纳米氧化锌的极性,便于其在涂料体系中的均匀分散,充分发挥其作为纳米粒子的优势。

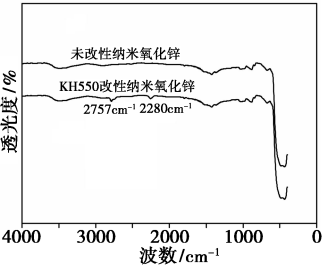


图 1 纳米氧化锌、KH550 改性纳米氧化锌的 FT-IR 谱图

2.2 硅溶胶/纯丙乳液复合涂料性能分析

根据 GB/T 9756—2001 标准对硅溶胶/纯丙乳液复合涂料各项指标进行检测,结果见表 3。硅溶胶/纯丙乳液复合涂料的各项性能均满足建筑外墙涂料的要求,适用于建筑外墙。

表 3 纯丙乳液与硅溶胶/纯丙乳液复合涂料性能对比		
项目	纯丙涂料	硅溶胶/纯丙乳液复合涂料
固含量/%	42.79	46.67
附着力/级	1	0
耐水性/h	>96	>108
耐碱性	3d 后可剥落	4d 后可剥落
耐溶剂性	5d 后可剥落	7d 后可剥落

2.3 对紫外光的屏蔽作用分析

建筑外墙涂料的应用环境较恶劣,很多因素均

可以导致涂层的老化,其中以紫外线老化破坏性最大。因此,提高涂层对紫外线的屏蔽作用即可提高涂层的耐候性。纳米氧化锌是一种很好的无机紫外线屏蔽剂,其屏蔽原理是对紫外线的吸收和散射。为防止紫外线对硅溶胶/纯丙乳液复合涂料涂层的破坏,利用纳米氧化锌来提高硅溶胶/纯丙乳液复合涂料涂层抗紫外老化性能,涂层厚度对不同波长光透射率的关系见图 2。从图可以看出,硅溶胶/纯丙乳液复合涂料的涂层对光的透射率随着涂层厚度的增加而呈下降态势,特别是对 300nm 紫外光的屏蔽,透射率低于 10%。研究结果表明:添加纳米氧化锌后,涂层对紫外光的屏蔽作用加强,纳米氧化锌可以提高涂层的紫外线屏蔽作用,延缓涂层的光老化。

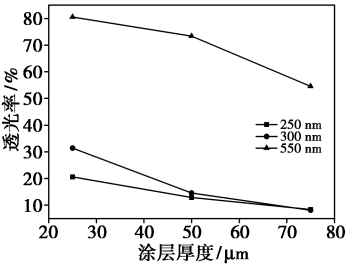


图 2 涂层厚度对不同波长光透射率的影响

2.4 抗菌性能分析

按照国家标准《GB 1727—79 漆膜一般制备法》,采用浸涂法将硅溶胶/纯丙乳液复合涂料制备漆膜。将制得的漆膜剪成 10mm×10mm×0.4mm 小方块,称 1.00g 放入盛有 99mL 磷酸缓冲液的锥形瓶中,再加入已稀释 100 倍的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌菌液 1mL。将锥形瓶于 37℃ 的恒温培养箱中振荡培养 1h,取出。取 0.1mL 锥形瓶中试样于盛有 0.9mL 磷酸缓冲液的具塞管中,混合均匀后再取该具塞管中试样 0.1mL 于另一只已装有 0.9mL 磷酸缓冲液的具塞管中。最后取 0.1mL 上清液均匀涂在已高温消毒并冷却成型的营养琼脂培养皿上,将培养皿于 37℃ 恒温培养箱培养 24h 后,数培养皿菌落数,并与空白样品比较,计算漆膜抑菌率(取 3 次平行试验的平均值),见式(1)。

$$\text{漆膜抑菌率} = \frac{A - B}{A} \times 100\%$$

(1)

式中,A 为空白试样培养基上菌落数,个;B 为每个试样培养基上菌落数,个。

不同涂料涂层对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率见表 4。从表 4 可知,添加纳米氧化锌的硅溶胶/纯丙乳液复合涂料涂层对金黄色葡萄球菌和

大肠杆菌的抗菌作用明显提高,分别达到 67.5%和 70.0%。这主要因为涂层添加了纳米氧化锌,纳米氧化锌在光和水的作用下能产生氧自由基,这种自由基能分解绝大多数的细菌、真菌等微生物,起到杀菌作用。

表 4 不同涂料涂层对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率

项目	纯丙涂料	硅溶胶/纯丙乳液
	涂层	复合涂料涂层
抑菌率/%	金黄色葡萄球菌	67.5
	大肠杆菌	70.5

3 结论

采用简单工艺制备了一种抗菌、抗老化的硅溶胶/纯丙乳液复合涂料。实验结果表明:制得的硅溶胶/纯丙乳液复合涂料对紫外线具有较好屏蔽作用,对 300nm 的紫外光的透光度低于 10%,能延缓紫外光对涂层的破坏,延长涂层对建筑物外墙的保护寿命;对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别达到 67.5%和 70.5%,具有较好的抗菌性能。该涂料能满足外墙涂料的要求。

参考文献

[1] 褚建军,沈春林,康杰分.环保型水固化聚氨酯防水涂料的研发及性能研究[J].新型建筑材料,2012(4):1-6.

[2] 陈绍平,国耀东,康思波,等.绿色环保近海渔船防污涂料的制备[J].涂料工业,2012,42(12):34-40.

[3] Puig M,Cabedo L,Gracenea J J,et al.Adhesion enhancement of powder coatings on galvanized steel by addition of organo-modified silica particles[J].Progress in Organic Coatings, 2014,77(8):1309-1315.

[4] 马永强,马宏,杨保平,等.硅溶胶-苯丙乳液复合外墙涂料的研制[J].现代涂料与涂装,2011,14(3):34-36.

[5] 王欢,吉静,舒适,等.硅溶胶/聚丙烯酸酯复合乳液的结构与性能研究[J].建筑材料学报,2012,15(6):782-787.

[6] 刘春峰.一种纳米介孔二氧化钛/纳米硅溶胶涂料及其制备方法:中国,102585623A[P].2012-07-18.

[7] 张玉林,冯辉,马维新.纳米多功能外墙涂料的研制[J].新型建筑材料,2002(3):18-21.

[8] 刘慧,徐英莲.纳米 ZnO 整理对蚕丝织物抗紫外线性能的影响[J].纺织学报,2016,37(7):104-108.

[9] 杨红萍,张艳华.肤色纳米氧化锌的制备及其紫外屏蔽性能测试[J].河北化工,2010,33(9):3-4,47.

[10] 胡占江,赵忠,王雪梅.纳米氧化锌抗菌性能及机制[J].中国组织工程研究,2012,16(3):527-530.