



水性丙烯酸系树脂涂料的制备、性能和应用

刘淑霞

焦书科

(北京东方化工厂, 北京, 101149) (北京化工学院, 北京, 100029)

摘要 本文综述了丙烯酸系树脂涂料的发展概况、种类、制备方法和性能。

关键词 丙烯酸系树脂、丙烯酸酯共聚物、涂料制备方法

以丙烯酸酯或和甲基丙烯酸酯及苯乙烯为主要单体的共聚物做成膜基料的涂料称作丙烯酸系树脂涂料。丙烯酸系树脂涂料具有色浅、保色、保光、耐热、耐候、耐腐蚀和耐污染等优点, 广泛用于家俱、建筑、木材加工、工业塑料及日用品的涂装。随着石油化工技术的发展, 特别是丙烯经催化氧化制取丙烯酸的技术工业化以后, 丙烯酸及其酯类单体的价格大幅度下降, 进一步促进了丙烯酸系树脂品种的开发和应用。

在美国丙烯酸系树脂涂料的发展较快。1955年, 丙烯酸系树脂产量只有1.0万t, 1975年就达到了18.2万t。1978年, 美国生产丙烯酸类单体约25.54万t, 其中用于生产涂料的约9.66万t, 占37.8%。1979年美国生产涂料485万t, 其中乳胶漆占45%。乳胶漆中丙烯酸系树脂涂料就占2/3。1986年丙烯酸系树脂涂料占涂料用合成树脂的25%以上, 居首位。

日本的丙烯酸系树脂涂料的生产技术是从国外引进的。1973年丙烯酸系树脂涂料产量为6.89万t, 占涂料总产量的4.74%, 到1981年产量达10.4万t, 占涂料总产量的6.71%, 8年间产量增长了50.9%。1980年日本生产丙烯酸类单体7.8万t, 其中用于生产涂料者约2.77万t, 约占总产量的35.5%。

国外丙烯酸系树脂涂料的主要类型有(1)溶剂型涂料。这类涂料发展最早, 主要用以代替硝基漆涂装汽车。但由于热塑性涂料对温度敏感性大、漆膜的耐溶剂性和耐水性差, 故逐

渐转变为用三聚氰胺类交联剂固化的热固性涂料。(2)水性涂料。主要包括水乳胶(或称乳胶漆)和水溶性的热塑性、热固性涂料, 前者主要用于涂装家用电器、木器和建筑; 后者主要用作电泳漆涂装汽车底盘和复杂形状构件。

(3)高固体份涂料和粉末涂料, 二者都是为进一步节减溶剂和能耗, 简化涂装工艺和提高涂装性能而发展起来的新型涂料, 连同水性涂料一起统称为节约型涂料。

1 水性丙烯酸系树脂涂料的发展

概况

水性丙烯酸系树脂涂料的研制和应用始于本世纪50年代^[1], 到70年代初得到了迅速发展。与传统的溶剂型(或称油性漆)涂料相比, 水性涂料具有价格低; 使用安全, 不致损害操作者身体健康, 避免导致火灾; 节省资源(溶剂)和能源, 减少环境污染和公害等优点。因而它已成为当前发展水性丙烯酸系树脂涂料工业的主要方向。以美国为例, 从1976年



刘淑霞 女, 1966年出生, 河北玉田人。1984年7月考入北京化工学院高分子系, 1988年就读于高分子系研究生, 在焦书科教授指导下, 对丙烯酸酯类乳胶漆涂料的低温交联固化进行了探讨, 取得了一定的实验

结果。现在北京东方化工厂工作。

到1981年5年间,水性丙烯酸系树脂涂料的年增长率为20%,它在节约型涂料中是产量最大、增长速度最快的品种。表1列出了美国节约型涂料的品种结构和比例^[2]。从表1的简单对比数字可以看出,溶剂型涂料10年间下降4倍,即使是法律允许的溶剂型涂料其产量也急剧下降;与之相反,水性涂料(包括水胶漆和水溶性涂料)10年间约增长了3倍。表明由于污染环境和法规的限制溶剂型涂料在迅速向水性涂料转化。

表1 1979~1990年美国节约型涂料
品种结构和比例

涂料品种	结构比例		
	1979年	1985年	1990年
传统溶剂型	40.7	21.2	9.3
法制溶剂型	37.2	33.0	23.3
水乳胶漆	11.4	24.0	34.8
水溶型涂料	3.5	6.2	8.7
粉末涂料	3.5	5.8	6.0
高固体份涂料	1.3	5.5	11.4
光固化涂料	2.1	4.3	6.2
合计	100	100	100

水性丙烯酸系树脂涂料是水性涂料中发展最快、品种最多的无污染性涂料。其主要品种有水溶性丙烯酸系树脂涂料、水溶胶型丙烯酸系树脂涂料、水乳胶型丙烯酸系树脂涂料和水厚浆丙烯酸系树脂涂料。其中水乳胶漆是主要品种。

2 水溶性丙烯酸系树脂涂料的制备和固化

丙烯酸系树脂涂料的水溶性是靠与丙烯酸酯共聚的单体上的离子基团或亲水基团来实现的。若按树脂所带基团的解离状态,可分为阴离子型和阳离子型。目前这类涂料主要用作电泳漆。早在60年代国内外就已掌握了阴离子型电泳漆(涂料行业中称阳极电泳)的制造与涂装技术。1976年美国PPG公司建立了第一个工业阴极电泳装置(树脂含阳离子基团),条件

试验表明,阴极电泳漆在耐腐蚀性、耐热盐雾性、泳透力及减少针孔等方面均明显优于阳极电泳漆,1976年以后美国、日本、加拿大、澳大利亚及西欧的汽车公司也相继建立了阴极电泳装置。

水溶性丙烯酸系树脂涂料的制备原理和一般水溶性合成树脂基本相同,即丙烯酸系单体在与水可混溶的有机溶剂中进行自由基共聚合,通过以下3种途径将其水溶化。

2.1 以适量的羧基单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸或马来酸等作丙烯酸酯的共聚单体,羧基单体的用量为2%~20%(重量)。所得共聚物加入氨或胺等中和成盐,使之溶于水。

2.2 通过共聚或共聚物的化学反应在树脂链中引入—OH、—O—或—CONH₂等亲水基团。

2.3 在体系中使用部分亲水溶剂,提高树脂在水中的溶解度、调节溶液的粘度,增大树脂对颜料的润湿性、改进漆膜的流平性和外观。

为了获得水溶性,而又不致影响漆膜的力学性能,树脂的分子量不宜太大,通常把分子量适宜的树脂制成热固性的涂料。固化方式有2种,一是使树脂分子侧基官能团如烯丙基醚、环氧基、羟甲基或烷氧甲基等之间发生反应制取自交联型涂料,例如树脂分子中含有N-丁氧基丙烯酰胺和衣康酸的水溶性丙烯酸系树脂已用作底面合一的电泳漆^[4,5,6];另一类是外加交联剂的热固性涂料,例如树脂分子侧基含有羧基、羟基的水溶性共聚物,加入三聚氰胺衍生物(甲醛化产物)或氨基树脂(用量约10%~20%)于120~150℃固化,若添加酸性催化剂(如对甲苯磺酸)在80℃烘烤20分钟,漆膜就可固化^[7]。

3 水溶胶型丙烯酸系树脂的制备、性能及应用

由乳液聚合、悬浮聚合制得的含羧基的丙

烯酸酯共聚物,加氨后可制得粒子微小(40~50nm)且均匀的水溶胶^[8,9]。羧基单体的用量一般不超过8% (对丙烯酸为3%~6%,马来酸或衣康酸为4%~6%);平均分子量应控制在1万~1.5万之间,若分子量过大则微粒化困难,分子量过小会有损漆膜性能。

水溶胶是介于乳液和水溶性树脂之间的超微胶态分散体。由于粒子微小、均匀,且含有少量极性基团和表面活性剂,分子量适中,因而兼备水溶性和乳液树脂的性能优点,如漆膜流平性好、光泽高,对底物有良好的润湿性,并兼具一定的“自然乳化”能力,其成膜温度(MFT)比相同组成的乳胶漆低,耐候性和漆膜硬度也比乳胶漆高。

水溶胶的性能优异,可用于金属箔、木材、塑料和水泥制品的表面涂装,也可用以改善纸张和油墨的可印刷性。如用于聚乙烯膜的表面涂装,不会因侵蚀、溶胀而损伤膜的表面。水溶胶还具有良好的流平性,并能与多种胶乳混合,借以改善某些乳胶漆的流平性;此外水溶胶还可与水性氨基树脂配合制成热干型工业底漆和面漆。70年代末水溶胶型丙烯酸系树脂涂料已发展为乳胶漆的一个新品种。

4 水厚浆丙烯酸系树脂涂料

与溶剂型涂料和水溶性涂料不同,水厚浆树脂不溶于溶剂和水,是在粉末涂料中加入少量分散剂、增稠剂等,使之稳定地分散在水介质中。这种涂料是1973年美国Grow Chemical公司首先研制成功的。同水溶性树脂和水乳胶涂料相比,水厚浆涂料具有毒性小、废水容易处理以及漆膜性能好等优点。

制备水厚浆涂料,一般是先采用溶液聚合或悬浮聚合制得粉末共聚物(软化点范围一般在40~110℃)。为使聚合物均匀地分散在水中,常选用阴离子型、非离子型和阳离子型表面活性剂,同时要加入少量增稠剂,如(甲基)丙烯酸-甲基丙烯酸酯共聚物、聚丙烯酸的水溶性盐、水溶性纤维素衍生物等,水厚浆涂料

的固体部分浓度范围在10%~70%(重量)。

水厚浆丙烯酸系树脂涂料发展较早,品种也较多。把非水溶性高光泽丙烯酸粉末涂料37份分散在63份去离子水中得到的水厚浆涂料,在室温干燥10分钟、176℃干燥15分钟后所得涂膜,光泽好、均匀且无针孔^[10];以甲基丙烯酸酯类、丙烯酸酯、甲基丙烯酸和苯乙烯共聚物树脂与丁醇醚化羟甲基三聚氰胺的调合物,在120~150℃烘烤20~30分钟,可完全固化^[11]。水厚浆丙烯酸系树脂涂料可作金属闪光涂料^[12]。

水厚浆丙烯酸系树脂涂料可采用空气喷涂、静电喷涂、浸涂和逆辊等方法涂装,现已广泛用于棒状工件、圆筒状工件的涂装。其优点是无臭、无毒、施工环境好、安全等,但与水性涂料和粉末涂料相比,制造工艺复杂、成本高、漆膜容易起泡,这些缺陷限制了水厚浆丙烯酸系涂料的发展。

5 水乳胶漆(乳胶漆)

水乳胶漆是水性丙烯酸系树脂涂料的主要品种。通常是丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与含羧基或羟基的丙烯酸类功能单体经自由基型乳液共聚制得,含固量一般为50%左右,随着水乳胶漆附着力、耐久性和流变性的改进,扩大了它在建筑业中的应用。为了适应不同的施工场合和涂饰底物,相继开发了金属乳胶漆、有光乳胶漆和交联乳胶漆等新品种,其中交联乳胶漆研究得最多,发展最快。

依据固化温度可分为常温固化交联和高温(烘烤)固化交联,现分述如下。

5.1 常温固化型丙烯酸系乳液涂料

5.1.1 气干型丙烯酸系交联乳液 这种乳液是通过空气中的氧进行交联,大多采用干性油和二烯烃改性,利用聚合物中残留的不饱和双键吸收空气中的氧引发自由基型交联而固化^[13]。

最初使用干性油改性的丙烯酸系乳胶漆是Ashland公司生产的Arlonou-45,它是用干性

油醇酸树脂/乙烯基单体/丙烯酸酯共聚物制得的室温交联型乳胶漆,固化时间长达5天之久^[15]。这类乳胶漆的特点是低温固化,但固化时间太长,现已很少用。

5.1.2 螯合交联水乳胶 这类涂料是以带螯合基的单体与丙烯酸酯进行乳液共聚制得。所得漆膜的性能主要取决于螯合单体的选择,文献中报道的螯合单体有乙酰乙酸甲基丙烯酸羟丙酯、乙酰乙酸甲基丙烯酸羟乙酯^[16~19]和甲基丙烯酸乙酰乙酸乙二醇双酯^[20]。该树脂乳液在室温下加入多价金属盐如 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 等于48小时内完成固化。由于螯合键的特性,不仅大大降低了乳胶漆的固化温度,而且所得漆膜的耐溶剂性也明显改善^[21]。

5.1.3 催化交联水乳胶 这种乳胶漆,通常是以丙烯酰胺衍生物,如 *N*-羟甲基丙烯酰胺,与丙烯酸酯共聚制备乳液,制得的乳液在室温下加入碱性化合物或有机、无机酸作催化剂,即可在室温下交联^[22~24]。这种交联由于交联官能团是由树脂本身提供,故常称自交联。

5.1.4 双组份交联水乳胶 双组份环氧树脂-丙烯酸酯水乳胶,是指以含环氧树脂的乳液为一组份,丙烯酸酯共聚物乳液为另一组份,使用时将二者按比例混合,置于室温固化^[25,26]。这种乳液涂刷在混凝土表面上可制得坚硬的涂层。

5.2 高温(烘烤)交联

5.2.1 自交联水乳胶 自交联也称均匀交联型,系指反应性官能团比较均匀地分布在整个乳胶聚合物粒子中。通过加热,官能团之间发生交联反应。常用的官能单体有 *N*-羟甲基丙烯酰胺、*N*-异丁氧基(甲基)丙烯酰胺、羟甲基双丙酮丙烯酰胺等^[27~29]。自交联乳胶产品较多,如含有 *N*-羟甲基丙烯酰胺及其醚化物的乳液商品有 Rhoplex Ac-604、Rhoplex Ac-660,它们的性能可与氨基醇酸漆相媲美。

自交联乳液在制备上有些困难,但乳胶漆使用方便,可直接涂敷,经烘烤固化成膜。

5.2.2 界面交联水乳胶 所谓界面交联是利用处于乳胶粒表面上的官能团之间发生反应而交联。制备此类乳液常用的官能单体有(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、含羟基的丙烯酸酯等。研究最多的是含有羟基和羧基的丙烯酸酯树脂乳液的界面交联^[31]。含羧基的丙烯酸酯共聚物乳液经高温(120~180℃)固化交联后,所得漆膜的硬度和耐酸性能好;而含羟基的丙烯酸酯共聚物乳液,加氨基树脂或异氰酸酯作交联剂固化,可制得耐碱性漆膜。若丙烯酸酯共聚物中既含有羧基又含有羟基,通过羧基与羟基的酯化或与外加的交联剂反应,可制得兼具上述两种特性的交联漆膜,制备这种乳液的关键是配方中羟基单体与羧基单体的配比。这种涂料多用于汽车车身的涂装^[30]。

界面交联乳液多采用种子聚合方法制备,以利于官能团富集于乳胶粒表面^[12]。

总之,与醇酸树脂漆和醋酸乙烯涂料相比,丙烯酸系树脂涂料属新型的多用途、多功能涂料,而水性丙烯酸系树脂涂料又是节省资源和能源、价廉又无公害的涂料品种。在这类涂料中水溶性涂料、水厚漆和粉末涂料所用的丙烯酸系树脂大都由乳液聚合方法制得,因此可以认为丙烯酸系树脂乳液及其涂料代表着涂料工业的发展方向。但是,当将常规乳液聚合技术制得的丙烯酸酯共聚物乳液直接用作涂料时,存在如下问题。

(1) 乳化剂是乳液聚合不可缺少的重要组分,当聚合完成后,它就成为乳胶粒融结成膜的障碍,也是导致乳胶漆膜吸水性大的根本原因。已开发的无皂(乳液)聚合技术^[31]和采用马来酸化低分子量聚丁二烯作高分子乳化剂的丙烯酸酯类乳液聚合^[34]是克服这一困难的有效途径。

(2) 由于乳胶漆的成膜机理是水份蒸发后乳胶粒凝聚、粒子相互融结成膜,因而乳胶粒的大小不匀必然造成漆膜凹凸不平,且使光泽变暗。有效的解决办法是在乳液中加入水溶

胶作流平改性剂或使丙烯酸类单体直接进行超微粒乳液聚合^[35]。

(3) 乳胶漆的重大缺点之一是漆膜不够丰满,且漆膜常凹凸不平。这种现象也与乳胶粒中的分子不舒展、且为粒子融结成膜有关。如果在乳液聚合时加入少量有机溶剂(可溶解丙烯酸酯树脂),不仅有助于乳粒中树脂分子的舒展和彼此融结成膜,而且也能加快水份扩散^[36],制得快干性丰满漆膜。

(4) 当将反应性乳液用作室外,特别是作外墙涂料时,最困难的问题是在高温下使树脂的官能团发生交联形成固化漆膜,此时最好制成互穿网络(IPN)聚合物^[37]或潜在的胶乳互穿网络(LIPN)(当水份蒸发后形成交联固化漆膜^[38])。此外,防锈乳胶漆、阻燃乳胶漆和专用于工艺品的美术乳胶漆等都是值得开发的、有实用价值、无污染性的涂料新品种。

6 参考文献

- 1 张国铭译. 涂料与应用. 1989, 18(2): 26
- 2 岳嘉娟. 涂料与应用. 1987, 16(1): 24
- 3 杨淑娟. 涂料与应用. 1989, 18(2): 11
- 4 Takashi. 特昭开. JP49—27407. 1974
- 5 Kimura. 特昭开. JP49—1457. 1974
- 6 Sunamon. 特昭开. JP50—22054. 1975
- 7 Hond, Hiroshi Inafuku. 特昭开. JP55—25223. 1980
- 8 日本特许调查部. 高分子加工. 1977, 26(5): 31~41
- 9 Gamer, Joseph L. US, 3740367. 1973
- 10 Kabushi, Kimiaki. 特昭开. JP48—45529. 1973
- 11 Peler, Alfred R. 特昭开. JP52—14639. 1977
- 12 Miki, Katsuo. 特昭开. JP52—15243. 1977
- 13 Borovicka, David. American Paint and Coating Journal, 1982. 67(9): 27
- 14 Nippon Paint Co. Ltd. 特昭开. JP59—149914. 1984
- 15 Nippon Paint Co. Ltd. 特昭开. JP59—152910. 1984
- 16 Roger, T. Johnson. GB, 1114456. 1964
- 17 Div, Minchen Ronald, US, 3658878. 1969
- 18 Yajima, Seishi. 特昭开. JP49—93424. 1974
- 19 Nama, Nobushige. Ger. Offen, 2937909. 1978
- 20 夏宇正, 余鼎声, 焦书科. 应用化学. 1990, 7(6): 28
- 21 焦书科, 夏宇正, 余鼎声. 应用化学. 1991, 8(1): 60
- 22 Brabeetz, Hartmut. Ger. Offen, 2441892. 1976
- 23 Cheung Mo-fung, US, 3919154. 1974
- 24 Bak, Bela. US, 3925293. 1974
- 25 Berkoultz, Edward B. 法国专利. 1551702. 1967
- 26 Suetsugu, Masao. Ger. Offen, 1221018. 1964
- 27 Roger M. Christenson, US, 3079434. 1958
- 28 Harold A., Gucker, US 3326868. 1963
- 29 Anderson, Harry M., US, 3922424. 1972
- 30 Sanderson, Games J., Ger Offen, 2357152. 1972
- 31 刘淑霞. 北京化工学院高分子材料硕士论文. 1991
- 32 奥田平编. 黄志启译. 合成树脂乳液. 北京: 化学工业出版社. 1989. 42页
- 33 Zurkova, E. Journal of Polymer Science: Polym. Chem. Ed. 1983, 21: 2949
- 34 同[32]. 324
- 35 同[32]. 319
- 36 Sullivan D A. Journal of Paint Technology, 1975, No. 610, 47
- 37 钟以诚, 刘立雄, 喻小奇. 湘潭大学自然科学学报. 1990, 2(3): 62
- 38 李克友, 谈宜. 合成橡胶工业. 1988, 11(6): 453

Preparation, Properties and Application of Aquatic Acrylic Resin Paints

Liu Shuxia

(Beijing Eastern Chemical Works, Beijing, 101149)

Jiao Shuke

(Department of Applied Chemistry, Beijing Institute of Chemical and Engineering, Beijing, 100029)

Summary Producing methods, properties and developments at present of aquatic acrylic paints are summarized with 38 references.

Key words Acrylic resin, Acrylate Copolymer, Preparation of paints