

涂料用可交联聚丙烯酸酯乳液的研究进展

余樟清

(华南理工大学化学工程研究所, 广州, 510640)

李伯耿 潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程研究所, 杭州, 310027)

提要 对涂料用可交联丙烯酸酯乳液的制备方法、组成、结构与乳液及涂膜性能的相互关系和各种乳液体系的交联机理作了较详细的综述。

关键词 乳液聚合, 丙烯酸乳液, 交联机理, 涂膜性能

引言

丙烯酸系乳胶涂料因具有优异的保光保色性、耐候性和力学性能而获得了广泛的应用。丙烯酸系乳胶涂料, 可分为热塑性涂料和热固性涂料两大类。热塑性涂料的成膜物为不可交联型丙烯酸系乳液, 所得涂膜的光泽、耐水性、耐溶剂性和耐污染性较差, 硬度和抗张强度等力学性能也相对不足, 而采用可交联型聚丙烯酸酯乳液为成膜物的新型热固型乳胶涂料, 不仅无公害、省资源, 而且由于在固化过程中形成了三维网状结构, 使涂膜的耐水性、耐污染性和硬度等力学性能均得到了很大提高。

可交联丙烯酸系乳液的聚合物链中通常含有可通过化学或外加能量诱发交联的官能团。这种乳液有多种分类方法, 按交联反应实施的温度不同, 可分为加热催化固化型和常温固化型乳液; 按交联点在体系中的分布情况, 又可分为均匀交联型、界面交联型和填隙交联型乳液; 按交联剂的添加与否, 则可分为外交联型、离子交联型和自交联型乳液。但这些分类方法都不是绝对的, 如大多数外交联乳液和离子交联乳液可属于界面交联乳液, 而自交联乳液则可看作是均匀交联乳液。本文按最后一种分类方法, 分别对外交联乳液、离子交联乳液和自交联乳液的制备方法、组成、结构与乳液性能及涂膜性能的相互关系, 各种乳液体系的交联机理作了详细的综述。

1 外交联乳液

1.1 外交联乳液的制备

外交联乳液通过外加交联剂与乳胶粒所含官能团反应实现交联。其制备过程与一般共聚物乳液的制备过程相似, 不同之处在于共聚物组成中引入了含官能团单体。所用官能团单体主要有含羧基^[1~6]、羟基^[4,7~9]、环氧基^[10~13]、羰基^[14]、氨基^[15]和缩醛基^[16]的(甲基)丙烯酸酯类等单体。

羧基可与多种官能团发生交联反应获得可交联的聚合物乳液, 由于羧酸单体的存在还可提高涂膜对金属基材的附着力, 并使乳液粘度的控制



余樟清 1962年生。1994年在浙江大学高分子科学与工程研究所攻读博士学位, 师从潘祖仁教授和李伯耿教授, 从事乳液聚合研究。1997年获博士学位, 同年到华南理工大学化工所进行博士后研究工作。

较为容易,因而是开发外交联乳液最常用的含官能团单体。含羧基单体在乳液共聚合过程中的反应活性随着它的亲水性增加而降低^[3]。由于羧基的强亲水性而倾向于分布在乳胶粒子的表层或近表层,且亲水性越大,表层分布越多^[1~2,17~18]。当丙烯酸(AA)超过3%(mol)时,在乳胶粒子表层的分布已达饱和^[1~2,19]。采用半连续滴加方式并控制滴加速度,可有效地抑制AA在水相的均聚,提高乳胶粒中的羧基含量^[19]。若采用核壳乳液聚合技术,则可使含羧基单体分布于乳胶粒子的表层,提高官能团的交联效率^[20]。

羟基的存在可提高交联乳液涂膜的综合性能,因而在配方设计中,往往将含羟基单体与羧基单体配合以求达到最佳的涂膜性能^[4,7,21~24]。由于含羟基的官能团单体在乳胶粒子表面的富集,增大了乳胶粒子间凝并的空间位阻,从而提高了乳液稳定性,但由于易形成水相均聚物使聚合过程失稳,其用量不宜太多^[22]。采用复合乳化剂体系和半连续合成工艺有利于制备稳定的含羟基乳液^[7,22,25]。

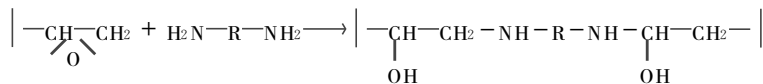
由于甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)是一种油溶性较大的功能单体,间歇聚合方式使GMA富集于乳胶粒内部,表层GMA含量低,而半连续法可得到GMA在粒子中均匀分布或集中分布于乳胶粒子表面的乳液^[10,15]。种子乳液的玻璃化温度升高,有利于得到GMA在表层富集的可交联丙烯酸酯共聚物乳液^[15]。

近年来,节能的低温固化型含羰基的外交联乳胶涂料的开发,大量见于专利文献中^[26~30]。在丙烯酸类乳液中加入聚氨酯乳液^[26~27,29]、醇酸树脂乳液^[31~32],组成填隙交联体系,也可改善丙烯酸酯乳胶涂料的综合性能。

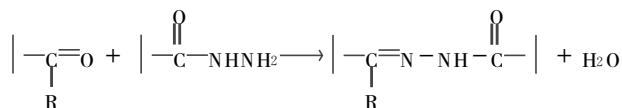
1.2 外交联乳液的组成、结构与性能

外交联乳液的性能不仅与丙烯酸乳液的组成和官能团单体在粒子中的分布有关,还取决于所用交联剂的类型。外交联乳液使用的交联剂有低分子交联剂和高分子交联剂两类。

低分子交联剂主要有:有机胺类、酰肼类和甘脲类化合物。前二者主要用于室温固化体系,后者主要用于升温固化型体系。有机胺类交联剂主要用于含环氧基的交联乳液的固化^[10,33],发生的交联反应如下:



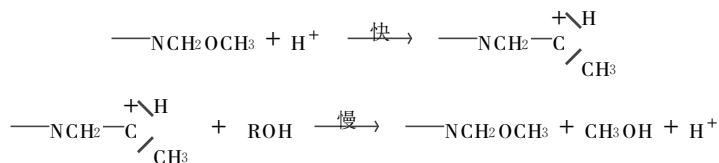
利用聚合物中酰肼基团与羰基间的脱水交联反应,可得到性能良好的交联乳液^[26,34]。发生的交联反应(以官能团反应表示)为:



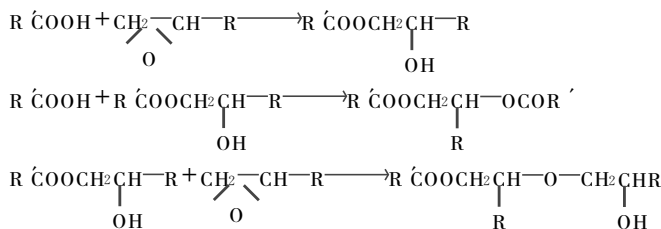
在含0%~3%二丙酮基丙烯酰胺的丙烯酸酯共聚物乳液中,加入己二酰肼和20%~60%重量份蜡粉及其他助剂,可得到具有良好耐磨性、耐化学品性、耐污染性及低温特性好的涂膜^[26]。采用特殊的乳化体系,可减缓贮存过程中二酰肼化合物与羰基的交联反应,提高交联乳液的机械稳定性、贮存稳定性、涂膜干燥性和耐水性^[27,30]。

甘脲类物质通过与乳液聚合物上的羟基发生酯交换反应或聚合物链上的羧基发生缩醛反应,实现涂膜的交联固化。在乳液聚合过程中加入交联剂甘脲衍生物,使之均匀渗入乳胶粒中,可相应降低固化温度,在酸性催化剂存在下,交联反应更易发生^[4]。在共聚物组成中加入含羟基单体,或将乳液用强酸型阳离子交换树脂处理,除去对固化反应不利的阳离子,则可降低固化温度,提高涂膜的耐水性和耐溶剂性^[4,35]。

外加高分子交联剂除氨基树脂、环氧树脂和聚氨酯树脂外, 还有某些含氨基的聚合物乳液^[15,36]。利用氨基树脂的羟基和甲氧基与乳液聚合物中的羟基和羧基的共缩聚反应, 可实现氨基树脂与丙烯酸酯类乳液的交联固化^[37]。研究表明, 氨基树脂中-NH₂ 的醚化程度越高, 反应活性越低^[38~39]。而乳液聚合物中羟基和羧基的相对反应活性, 则随单体种类不同而不同^[39~41]。用氨基树脂交联固化的涂膜, 具有较高的光泽度、机械强度和耐溶剂性^[42]。聚丙烯酸乳液与六甲氧基甲基三聚氰胺在酸催化下交联固化过程, 可用如下酯交换反应表示^[39]:

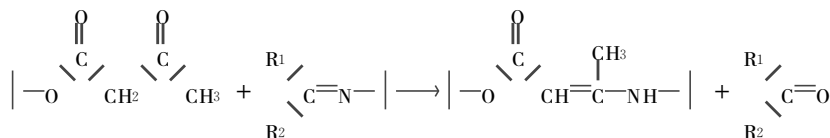


环氧树脂也可用作含羧基和羟基的聚合物乳液的交联剂。为降低固化温度, 往往加入胺类物质作为交联反应的催化剂^[19,43], 或在共聚物链结构中引入含三级氨基的丙烯酸酯单体^[44]。用环氧树脂作交联固化剂的乳胶涂膜, 具有良好的附着力、机械强度、耐污染性好和耐溶剂性能^[44~45]。环氧树脂与含羧基的丙烯酸酯类乳液的交联反应如下:



式中 R 为环氧树脂分子主链, R' 为丙烯酸酯共聚物的分子链。

若以二胍类物质作为聚氨酯预聚体的扩链剂并保持端基过剩, 则可利用聚氨酯的端基胍使含有羰基官能团的丙烯酸酯交联, 提高丙烯酸乳胶涂料的耐磨性、耐水性、耐候性和弹性^[46]。若所加入的聚氨酯不是以胍基为端基, 则可采用加入聚碳酸亚氨与丙烯酸树脂中的羰基交联获得综合性能优异的涂膜^[24]。聚酮亚胺也曾用于含羰基聚合物乳液的室温外交联剂, 得到性能良好的双组分乳胶涂料, 聚酮亚胺与含乙酰丙酮基的聚合物胶乳间的交联反应为^[47]:



2 离子交联型乳液

离子交联型乳液是指通过金属离子与共聚物分子链上的官能团反应来实现涂膜交联的另一类乳液。由于离子交联乳液具有低成本、单组分包装和室温交联的优点, 现已相继开发出应用于建筑涂料、地板抛光涂料、文物保护涂料、皮革涂料和斥水涂料的各种离子交联型乳液^[48~51]。

2.1 离子交联型乳液的制备

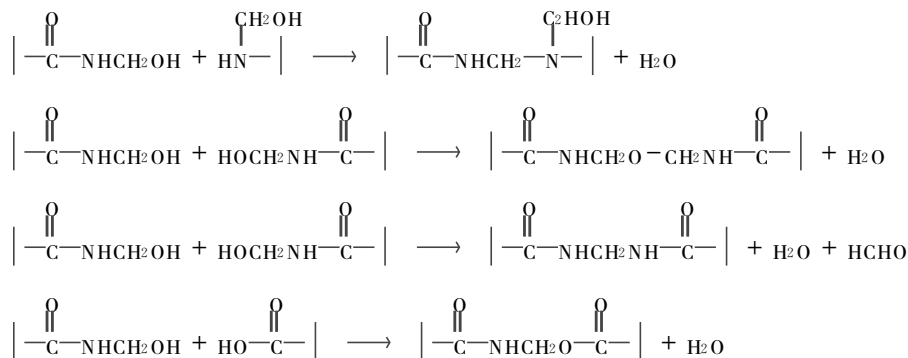
离子交联型乳液中与金属离子起交联反应的有含羧基、磺酸基单体和某些具有螯合作用的含官能团单体。由于羧基比较容易引入乳液体系且性能较好, 因此, 离子交联型乳液中有近 90% 为羧酸型乳液。

度和涂膜质量难以保证弊端,因此,自交联乳液的研究开发,特别是低温或常温自交联乳液的研究与开发,成为当今可交联丙烯酸乳液研究的热点。

3.1 自交联乳液的制备

含 *N*-羟甲基丙烯酰胺 (NHAM) 及其衍生物的乳液是自交联乳液的最大家庭。由于 NHAM 的强烈亲水性,在乳液制备过程中,易发生水相均聚而使体系失稳。采用分别滴加主单体和 NHAM 的方法或在配方中加入适量的丙烯酸,可使聚合稳定性提高^[62~64]。*N*-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺 (BOAM) 比 NHAM 油溶性大,聚合过程的稳定性较好,同时由于 BOAM 的毒性较小,近年来在涂料行业得到了广泛的应用^[65~69]。丙烯酰胺类单体的水溶性增大,水相均聚物增多,共聚物中含量减少^[70]。利用 γCo^{60} 副射引发可得到核壳界面比采用 KPS 引发更清晰的 P(BA-MMA)/P(EA-AA-NHAM) 乳液^[63,71]。

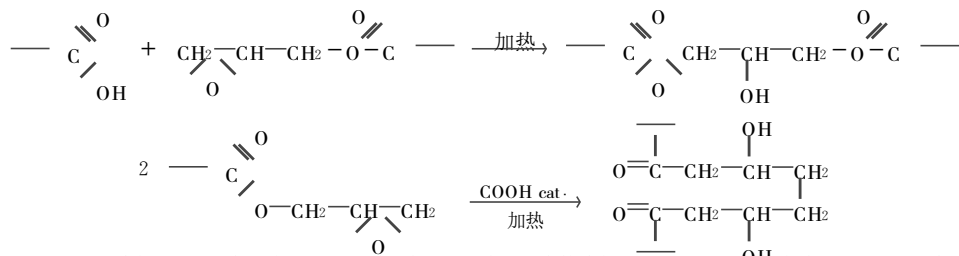
NHAM 及其衍生物可以单独作为交联体系,也可与含羧基单体构成复合交联体系,在涂膜固化过程中所发生的交联反应主要有^[72~76]:



分子间的脱水过程发生在 NHAM 的羟甲基与 N 上的氢原子之间,加入 AA 对 BOAM 交联过程基本无影响,而对 NHAM 的交联体系,由于 H^+ 与羟甲基上的 $-\text{OH}$ 基结合,使得亚甲基取代酰胺上氢更为有利,则可使交联反应速度增加 3 倍^[73,74]。

以丙烯酰胺及其衍生物为交联单体的自交联乳液,往往需要加热固化,而以含环氧基团单体为交联单体并配合不饱和酸和含氨基的丙烯酸酯,则可实现官能团间的室温交联。国外在这方面的研究相当活跃^[13~14,34,41,77~83],而国内进行这方面的研究较少^[13,77,84]。饭田秀一^[68]曾以 GMA 和 HEMA 为交联单体结合反应性乳化剂得到了金属罐内壁涂料用乳液,大迟宏等^[78]也曾用 GMA 和丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 为交联单体,制得了高光泽的常温干燥型涂料用乳液。利用 GMA 的环氧基与乳胶粒上的羧基在季胺碱催化下的反应,使乳胶粒带上双键,可得到紫外光固化的自交联乳液^[85]。李建宗等^[84]采用核壳乳液聚合技术合成得到了壳层富含 GMA 乳液,余樟清^[86]则利用官能团固化技术得到了贮存稳定性好的含 GMA 室温自交联丙烯酸乳液。

含 GMA 交联乳液在固化过程中主要发生的反应有:

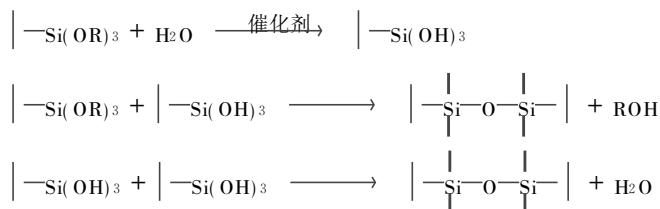


有机硅氧烷改性聚丙烯酸酯乳液的研究始于 90 年代初,由于硅烷的引入使该类乳液涂膜的耐候性、耐污染性及对基材的附着力等都得到了极大改善^[87~93]。硅氧烷改性聚丙烯酸酯类乳液的制备,目前主要有两种形式:(1)使含硅氧烷的烯类单体直接参与丙烯酸酯的乳液共聚,得到一般共聚乳液;(2)利用种子乳液聚合工艺得到核壳型自交联乳液。

有机硅氧烷对丙烯酸酯共聚合过程具有助乳化作,但有机硅氧烷的引入,降低了共聚合反应速率,硅氧烷用量的进一步增加,甚至可使聚合难以完成^[88,90]。桑村慎一^[94]采用滴加纯单体的半连续工艺,得到了固定含量为 35% 的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷/丙烯酸异辛酯/MMA/AA 四元共聚乳液,将其与纯丙烯酸酯乳液混合后,涂膜具有相当好的透湿性。

以聚硅氧烷作为核,外面附聚丙烯酸酯类单体,可得到含硅氧烷的核壳乳液^[88,95]。采用滴加乳化单体的半连续工艺,并控制乳化剂分子在乳胶粒子的覆盖率低于 40% 时,可制得较理想的核壳型复合乳液,但由于聚硅氧烷与聚丙烯酸丁酯的不相容性,乳胶粒的核中存在着聚硅氧烷的连续相和聚丙烯酸的分散相^[88]。在聚丙烯酸酯核上附聚硅氧烷,可得到外层为聚硅氧烷的核壳乳液,该类乳液涂膜具有优异的斥水性、耐污染性、耐候性、光泽和附着力^[91,92,96]。

丙烯酸酯-硅烷乳液的交联机理可用下列反应式表示:



其中,硅氧烷基的水解是速率控制步骤。酸和碱式盐可以直接催化水解及缩聚反应,而且在乳液体系中硅醇之间的缩合是主要反应^[97]。

以含胍端基的水溶性聚氨酯为核,附聚含羰基或酰胺基的聚合性单体和丙烯酸酯单体,得到了聚氨酯丙烯酸酯复合乳液^[82]。Seiji A^[98]则在 MMA/St/HEA 共聚乳胶粒子上附聚聚氨酯,得到了丙烯酸/聚氨酯核壳型自交联乳液。该类乳液的涂膜兼有聚氨酯的耐磨性、弹性和丙烯酸酯类涂膜的耐候性及强韧性。

除此之外,含羟基、羧基、羰基、腈基和酰胺基单体, *N*-苯基马来酰亚胺及环式尿素化合物等,在自交联乳液的制备过程中也得到了应用^[14,81,99~104]。

3.2 自交联乳液的组成、结构与性能

自交联乳液的组成和结构决定着乳液及涂膜的许多性能。由于 NHAM 链节趋向于在乳胶粒子表层富集,并形成一定厚度的水化层,因而所得乳液的电解质和离心稳定性,在一定范围内随着 NHAM 含量的增加而增大^[64,105~106],但 GMA 和 AA 的加入对乳液的电解质稳定性和离心稳定性的影响,不同的研究者有不同的结论^[64,84,86,106~107]。含 NHAM 乳液在 NHAM 用量较大时呈现明显的假塑性流体特性,但在 NHAM 含量较低时却表现出一定的胀流体特性^[40,71,108~109],而含 BOAM 和 GMA 乳液的胀流体性质则更明显^[71,74,84]。

官能团单体的用量直接影响所得乳胶膜的交联点数目、强度、耐水性和耐溶剂性。官能团单体含量增加,涂膜的溶胀度降低,附着力、耐水性和耐溶剂性增强^[65,71,81]。由于交联乳液属于均匀自交联乳液,官能团单体在乳胶粒子中的分布对涂膜固化交联反应的影响较小^[65,74],但会对乳液的贮存稳定性产生较大的影响^[15]。

硅氧烷参与共聚可赋予丙烯酸酯乳液涂膜良好的斥水性、耐污染性和耐高温性,而拉伸强度基本不变^[88]。当硅氧烷作为壳层存在于乳胶粒中时,则形成的涂膜具有聚硅氧烷的弹性,这就使得涂膜耐污染性和弹性这一相互冲突的矛盾得到很好的解决^[91,9,98,99,110~114]。

4 结语

随着环境法规的不断强化,生产和使用无污染的乳胶涂料必将得到越来越广泛的应用。为了满足工业用漆和建筑涂料对涂膜高性能的要求,各种可交联型聚丙烯酸酯乳液的研究和开发正受到国内外研究者的广泛注意。而具有使用方便和高性能特征的单组份室温或低温自交联型聚丙烯乳液的合成及提高其贮存稳定性的方法和技术,将成为今后丙烯酸乳液研究和开发的重点。

5 参考文献

- 1 Greene B W · J Colloid and Interface Sci. 1973, Vol. 43(2) :449
- 2 Greene B W · J Colloid and Interface Sci. 1973, Vol. 43(2) :462
- 3 Ceska G W · J Appl Polym Sci, 1974 Vol. 18(2) :427
- 4 钟安永,刘婷,陈德本等 · 高分子材料与工程, 1995, 11(5) :67
- 5 Vandezamd G A · Rudin A · J Coat Technol, 1994, 66(828) :99
- 6 Barbara L K, Bay V · USP, 4, 921, 888, 1990
- 7 黄继伟 · 涂料与应用, 1994, 1:14
- 8 赖德明,陈铮,陈德本 · 涂料工业, 1989, 3:1
- 9 Muizebelt W J · J Coat Technol, 1985, 57(725) :43
- 10 Magnet S, Guillot J, Guyot A · et al · Prog Org Coat, 1992, 20:73
- 11 Zurkova E, Bouchal K, Zdenkova D · et al · J Polym Sci, Polym Chem Ed, 21:2949
- 12 郁建飞,刘晓辉,孙禹等 · 粘合剂, 1990, 1:21
- 13 李建宗,程时远,贺火明 · 合成橡胶工业, 1992, 15(6) :342
- 14 山崎章弘,樱井信二郎,柳原壮 · JP, 03:199276, 1991
- 15 中村吉伸,大久保政芳,松本恒隆 · 高分子论文集(日), 1981, 38(7) :485
- 16 Kjelqvist K · Prog Org Coat, 1994, 24:209
- 17 井手文雄 · 高分子化学(日), 1969, 26(46) :863
- 18 Guziak L F · J Appl Polym Sci, 1963(7) :2249
- 19 刘淑霞,余鼎声,焦书科 · 高等学校化学学报, 1992, 9:1286
- 20 林秀英,詹蟾龙,孙以实 · 涂料工业, 1991, 6:1
- 21 刘正平,刘凤歧,罗晓韬等 · 涂料工业, 1992, 4:6
- 22 李炎章,杨素英 · 涂料工业, 1989, 3:3
- 23 Lavrie J, Sebenik A, Osredkar S · J Coat Technol, 1991, 63(795) :29
- 24 Frank A W · USP, 5, 066, 705, 1991
- 25 王玲,王致禄,陈道义 · 粘合剂, 1990, 1:17
- 26 ロルフ、デルシコ、ハインリヒ、デーネ、ローラント、グレルト · JP63:179910, 1989
- 27 中山雍晴,生岛聪 · JP, 02:155956, 1990
- 28 林隆太郎,加藤直行,加藤义则 · JP, 04:81406, 1992
- 29 加藤义则,青木正博,林隆太郎 · JP, 04:81447, 1992
- 30 中山雍晴,杉岛正见,平田信人 · JP, 04:372674, 1992
- 31 Rome and Hass Co · Technical Bulletin Entitled "Rhoplex AC-64," Number C-386, October 1974
- 32 Ashland Chemical Company · Technical Bulletin 1178, "Aroclon 580"
- 33 中村吉伸,大久保政芳,松本恒隆等 · 高分子论文集(日), 1982, 39(2) :71
- 34 杉岛正见,冈本好弘,中山雍晴 · JP, 05:43821, 1993

35 Hiroo T, Shinichi H, Fumio Y · JP, 06:56942, 1994

36 Okubo M, Nakamura Y, Matsumoto T · J Polym Sci, Polym Chem Ed, 18:2451

37 Blank W J · J Coat Technol, 1979, 51:61

38 Jones F N, Chu G, Samaraweera U · Prog Org Coat, 1994, 24:189

39 Scanter J O, Anderson G J · J Coat Technol 1980, 52(667) :33

40 刘正平, 刘凤歧, 汤心颐 · 涂料工业, 1992, 6:6

41 陈德本, 濂德明 · 四川大学学报(自然科学版), 1988, 25(3) :345

42 Knud R, Rolf D, Rainer R, et al · DE, 4013710

43 Nakayama A, Nakamura E, Nagase T · JP, 05:271333, 1993

44 稻垣波津生, 川崎博信 · JP, 04:76076, 1992

45 余鼎声, 刘淑霞, 焦书科 · 高等学校化学学报, 1993, 14(5) :725

46 长谷川义起, 吉野文夫, 吉冈真一等 · JP, 01:301761, 1989

47 Noonmen A · Prog Org Coat, 1989, 17:27

48 Michael O J, Richard G T · EP, 0373918, 1992

49 西田博信, 小崎胜生, 林孝司 · JP, 04:325583, 1992

50 能势博, 吉田雅也, 中崎三男 · JP, 03:128978, 1991

51 Peter H R · DE, 2, 906, 345

52 武利民, 于在璋, 李伯耿 · 涂料工业, 1992, 1:1

53 陆荣 · 涂料工业, 1986, 6:10

54 远藤克秋, 加藤直行 · JP03:174401, 1991

55 林秀英, 詹蟾龙, 孙以实 · 涂料工业, 1991, 6:1

56 焦书科, 夏宇正, 余鼎声 · 应用化学, 8(1) :60

57 Bufkin B G, Grown J R · J Coat Technol, 1978, 50:83

杨伟, 谢洪泉 · 合成橡胶工业, 1987, 10(1) :27

59 夏宇正, 余鼎声, 焦书科等 · 应用化学, 1990, 7(6) :28

60 Macker E L · J · Colloid Interface Sci, 1951, 6:492

61 Grown J R, Bufkin B G · J Coat Technol, 1980, 52(661) :73

62 黄继伟 · 涂料与应用, 1993, 2:1

63 吴明红, 沈卫平, 马瑞德等 · 上海科技大学学报, 16(2) :204

64 张洪涛, 陈清远 · 粘合剂, 1991, 3:33

65 徐祖顺, 李建宗, 李晓琴等 · 高分子材料科学与工程, 1994, 6:42

66 Viorica B, Emeric G · RO, 103573, 1991

67 Hideakij S, Hirosuke H · JP, 06:264399, 1994

68 饭田秀一, 石田建夫, 谷井一郎 · JP, 60:15471, 1985

69 石田郁雄, 谷川伸, 竹本孝夫等 · JP, 02:64177, 1990

70 Hidalgo M, Guillot J, Cavaille J, et al · J Appl Polym Sci, Appl Polym Sym, 1991, 49:103

71 徐祖顺, 路国红, 程时远等 · 应用化学, 11(4) :58

72 陈沛智, 倪红, 易洁等 · 涂料工业, 1994, 3:1

73 魏福祥, 耿耀宗 · 粘接, 1986, 7(6) :1

74 李建宗, 程时远, 徐祖顺等 · 高分子材料科学与工程, 1992, 2:27

75 君笃胤, 井上利洋, 增田浩文 · 接着(日), 1990, 6:25

76 大森英三 · 高分子加工(日), 1973, 11:5

77 程时远, 徐祖顺, 张洪涛等 · 高分子学报, 1992, 2:142

78 大迟宏, 岩崎金治 · JP, 59:27969, 1984

79 土桥隆二 · JP, 05:271572, 1993

80 吉野文夫, 长谷川义起, 吉网真一 · JP, 01:149864, 1989

81 藤岛孝文 · JP, 06:73308, 1994

82 长谷川义起, 吉野文夫, 吉冈真一等 · JP, 01:301762, 1989

83 Hasegawa Y·Kogyo Toso, 1992, 115:37
84 徐祖顺,程时远,李建宗 ·高分子学报, 1996, 1:16
85 Yazumoto S, Walfersberge M·H·USP, 5, 306, 744
86 余樟清 ·浙江大学博士学位论文, 1997 年 8 月
87 孔祥正, 阚成友, 罗东等 ·高等学校化学学报, 1995, 11:1810
88 范青华, 黄英, 刘香莺等 ·应用化学, 1995, 12(3) :52
89 范青华, 黄英, 刘香莺等 ·合成橡胶工业, 1995, 18(5) :276
90 黄光速, 李克友 ·合成橡胶工业, 1994, 17(4) :224
91 黄光速, 李克友 ·合成橡胶工业, 1994, 17(4) :288
92 阚成友, 袁青, 孔祥正 ·合成橡胶工业, 1994, 17(6) :370
93 增田敏幸, 烟野贵典, 安藤直民 ·JP, 06:166790, 1994
94 桑村慎一, 山田善文, 冈本好弘 ·JP, 02:115285, 1990
95 Yukio D, Zhang W·Masayoshi K·WO, 94, 06838, 1994
96 山内丰昭, 桥本弘义 ·JP, 04:175343, 1992
97 尹五生 ·博士学位论文, 中国科学院化学研究所, 1995
98 Seiji A·JP, 06:263834, 1994
99 Gerherd A, Hubert L, Christian W·DE, 4, 235, 643
100 Kazuyo F, Akira U·JP, 06:207136, 1994
101 徐祖顺, 路国红, 程时远等 ·应用化学, 11(4) :58
102 池平猛, 柏原章雄 ·JP, 59:210918, 1984
103 岸正夫, 土井清人, 葛嘉夫 ·JP, 02:34671, 1990
104 Yoshiki H, Yoshifumi Y·JP, 06:73108, 1994
105 张红涛, 李建宗, 管荣 ·高分子材料科学与工程, 1991, 4:22
106 张洪涛 ·涂料工业, 1991, 1:10
107 袁惠真 ·粘合剂, 1990, 3:39
108 耿耀宗 ·涂料工业, 1989, 1:27
109 贺火明, 李建宗, 程时远等 ·高分子材料科学与工程, 1993, 1:92
110 米川芳明, 平春晃男, 池田赖信 ·JP, 05:287234, 1993
111 Kazuyo N, Toshuki M·JP, 07:03115, 1995
112 Toshuki M, Tokanori H, Naotani A·JP, 06:157861, 1994
113 Toshiyulzi M, Takanori H·EP, 578229, 1994
114 Naotami A, Toshiyoki M·EP, 621325, 1994

Research Advance of the Crosslinkable Acrylate Latex Using for Coatings

Yu Zhangqing

(Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Li Bogeng, Pan Zuren

(Institute of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Summary The review with 114 references discussed the resarch advances of the crosslinkable acrylate latex using for catings in preparation, relationships of compositions and structures with properties of latexes and films, and the crosslinking mechanisms.

Key words Emulsion Polymerization, Acrylate Latex, Crosslinking Mechanism, Film property