

涂料防腐蚀技术丛书

丙烯酸树脂防腐蚀涂料及应用

◎ 中国腐蚀与防护学会非金属材料专业委员会 组织编写

◎ 张 鹏 王兆华 编著



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

16133
Z292
涂料防腐蚀技术丛书

丙烯酸树脂防腐蚀涂料及应用

中国腐蚀与防护学会非金属材料专业委员会 组织编写

张 鹏 王兆华 编著

化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

丙烯酸树脂防腐蚀涂料及应用/张鹏, 王兆华编著
北京: 化学工业出版社, 2003.8
(涂料防腐蚀技术丛书)
ISBN 7-5025-4537-9

I. 丙… II. ①张…②王… III. ①聚丙烯酸酯-
涂料-生产②聚丙烯酸酯-涂料-应用 IV. TQ633
中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 048906 号

涂料防腐蚀技术丛书

丙烯酸树脂防腐蚀涂料及应用

中国腐蚀与防护学会非金属材料专业委员会 组织编写

张 鹏 王兆华 编著

责任编辑: 段志兵

责任校对: 李 林

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社
工业装备与信息工程出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 10½ 字数 277 千字

2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4537-9/TQ·1748

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

涂料防腐蚀技术丛书

编辑委员会

主任委员 左 禹 教授

副主任委员 管从胜 教授

侯锐钢 高级工程师

委 员 (以姓氏笔画为序)

马德彰 左 禹 侯锐钢 崔维汉

董凤书 虞兆年 管从胜 熊金平

序 言

目前,金属及其合金仍然是最重要的结构材料,其应用遍及国民经济的各个领域。金属腐蚀现象是普遍的,给国民经济带来的损失巨大。金属防腐方法很多,有机涂层防腐是最普遍和最重要的手段之一,施工简单,维修方便,成本低廉,适应性广。

有机涂层的应用和发展有数千年的历史。古人用天然树脂和矿物质等材料制成油性漆,对器具进行装饰和防护处理。随着钢铁等金属材料的广泛应用,有机涂层防腐开始作为一门学科出现并得以发展;对高分子化学和合成树脂的深入研究,为有机防腐涂层提供了优良的成膜物质,如环氧树脂、聚氨酯树脂和氟碳树脂等等,防腐性能远远优于早期的油性漆;有机涂层防腐机理研究也促进了涂料的发展。

现代工业对有机防腐涂层提出了更高的要求,相继出现了各种重防腐涂料和特种涂料;涂料涂装方法和工艺的研究和发展,不但提高了涂层的质量,而且促进了防腐涂料的进步,拓宽了有机防腐涂层的应用领域,如静电粉末喷涂及其回收系统的发展和完善,使有机粉末涂料得到了迅速发展。人们对环境保护和劳动保护意识的加强,促进了绿色涂料和涂装技术的发展。研究开发资源利用率高、低污染或无污染新型涂料和涂装技术是有机涂层防腐技术的发展方向。

涂层系统通常包括底层、中间过渡层和面层三部分。底层主要提高涂层与金属基体的结合强度,面层主要是满足各种不同性能要求的功能性部分,通过中间过渡层实现底层与面层的有机结合。有机涂料只是防腐的一种中间材料,最终能起到防腐作用的是其固化或交联的有机涂层,有机涂层通过屏蔽、缓蚀和电化学保护三种作用来达到防腐的目的。为了获得理想的有机防腐涂层,一

是选用合适的涂料，二是选择合理的涂装方法和涂装工艺，涂料的涂装比涂料本身更重要。

目前，有关树脂合成和涂料配方的书籍很多，但是专门介绍防腐涂料应用技术的书籍较少，制约了有机涂料的应用与发展。在近几年举办的中国腐蚀与防护学会非金属材料专业委员会技术交流会上，许多从生产一线来的技术人员表示，希望能看到防腐涂料应用技术的图书。为此，中国腐蚀与防护学会非金属材料专业委员会和化学工业出版社决定共同组织编写《涂料防腐技术丛书》。《丛书》共8个分册，包括：

- (1) 防腐涂料涂装和质量控制；
- (2) 丙烯酸树脂防腐涂料及应用；
- (3) 聚氨酯树脂防腐涂料及应用；
- (4) 环氧树脂防腐涂料及应用；
- (5) 氟树脂涂料及应用；
- (6) 建筑防腐涂料及应用；
- (7) 功能性防腐涂料及应用；
- (8) 防腐底层涂料及应用。

《丛书》属于应用性图书，各个分册有一定的独立性，系统叙述树脂合成、涂料配方、涂料涂装、涂层性能测试和评价、典型的应用实例等。《丛书》整体上强调涂装技术及应用，内容广泛。主要供腐蚀与防护、涂料涂装的工程技术人员阅读使用，也可供大专院校师生和企业管理者参考。

《丛书》编写工作曾得到中国腐蚀与防护学会许多专家、工程技术人员及其所在单位领导的热情协助和大力支持，对此，表示衷心的感谢！

《涂料防腐技术丛书》编辑委员会

2003年2月

前 言

丙烯酸树脂涂料是一种色浅、保色性、耐候性、光泽和硬度优良的涂装材料，已广泛应用于汽车、建筑、机电产品等领域，在基础建设和工业生产中起着重要的作用。2001年5月，中国腐蚀与防护学会非金属材料专业委员会与化学工业出版社决定出版《涂料防腐蚀技术丛书》，并收录本书。作者在近20年从事涂料科研与教学的工作经验的基础上，结合国内外有关资料和事例，编写成册，基本反映丙烯酸树脂涂料及其在防腐蚀中应用的现状。

本书第1章、第5章由张鹏同志完成，第2章、第3章由王兆华同志完成，第4章由二人共同完成，由张鹏同志统稿。在编写过程中，还得到四川轻化工学院腐蚀工程研究所全体老师的支持与帮助，谨致感谢！

本书可供丙烯酸树脂涂料制造和应用的技术人员使用，也可供大专院校相关专业的师生参考。限于作者水平有限，书中难免有错误之处，还望读者和专家批评指正。

编著者

2003年5月

内 容 提 要

丙烯酸树脂涂料是保色性、耐候性、光泽和硬度优良的涂装材料，已开始应用于防腐蚀领域。本书系统地介绍了丙烯酸树脂合成用单体、合成化学、合成方法和合成工艺，丙烯酸树脂涂料的各个组分、配制工艺，各种丙烯酸树脂防腐蚀涂料的配方、性能和应用，还对丙烯酸树脂防腐蚀涂料的发展趋势做了简明的阐述。

本书适宜于涂料和聚合物合成的研究、技术人员、涂料施工技术人员和相关专业师生参考。

目 录

第1章 概论	1
1.1 丙烯酸树脂涂料的分类	1
1.2 丙烯酸树脂涂料的特性	3
1.3 丙烯酸树脂涂料的现状与发展	4
参考文献	6
第2章 丙烯酸树脂合成	7
2.1 合成用单体	7
2.1.1 丙烯酸酯类单体	7
2.1.2 甲基丙烯酸酯类单体	9
2.1.3 功能性丙烯酸单体	10
2.1.4 非丙烯酸酯类单体	16
2.1.5 非酯基丙烯酸化合物	18
2.1.6 烯丙酯和烯丙基醚	19
2.2 丙烯酸树脂的合成	20
2.2.1 自由基聚合	21
2.2.2 离子型聚合	31
2.2.3 基团转移聚合	36
2.2.4 原子转移自由基聚合	41
2.3 丙烯酸树脂的配方设计基础	47
2.3.1 单体选择	47
2.3.2 玻璃化温度的设计	51
2.3.3 用竞聚率选择单体组成	54
2.3.4 分子量的设计	57
2.3.5 聚合温度的设计	61
2.3.6 引发剂的选择	62
参考文献	72

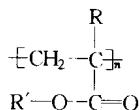
第3章 丙烯酸树脂及涂料的生产	75
3.1 丙烯酸树脂聚合操作的设计	76
3.1.1 反应操作	76
3.1.2 聚合反应的工程分析基础	79
3.2 溶剂型丙烯酸树脂的合成工艺	86
3.2.1 溶液聚合	86
3.2.2 悬浮聚合(珠状聚合)	91
3.3 水可稀释性丙烯酸树脂合成工艺	92
3.4 丙烯酸乳液聚合工艺	95
3.4.1 丙烯酸乳液聚合反应的三个阶段	95
3.4.2 丙烯酸酯乳液聚合工艺	97
3.5 丙烯酸酯乳化胶乳的生产	102
3.6 非水分散聚合	104
3.6.1 分散稳定化	105
3.6.2 聚合	106
3.7 高固体分丙烯酸树脂合成	108
3.7.1 合成高固体分树脂的基础	108
3.7.2 高固体分涂料中的溶剂	111
3.8 丙烯酸树脂的微凝胶聚合	113
3.8.1 成环的热力学和动力学分析	113
3.8.2 分子量分布	114
3.8.3 双烯烃的共聚反应-交联作用	114
3.8.4 分子内-分子间交替聚合反应: 环化聚合反应	116
3.8.5 反应性微凝胶的合成	117
3.9 丙烯酸树脂的交联	118
3.9.1 热固化的交联原理	118
3.9.2 热固型丙烯酸的固化类型及固化反应特点	120
3.10 丙烯酸树脂涂料溶剂的选择	123
3.10.1 溶解性	123
3.10.2 挥发性	127
3.10.3 政策性	134
3.10.4 黏度	136
3.10.5 选择溶剂的方法	139

3.11 颜料的选择	140
3.11.1 颜料选择基础	140
3.11.2 防锈颜料	146
3.12 助剂的使用	159
3.12.1 分散剂	160
3.12.2 流变剂	162
3.12.3 消泡剂	165
3.13 丙烯酸制漆工艺	169
3.13.1 水性涂料	169
3.13.2 溶剂型涂料	172
3.13.3 粉末涂料	174
参考文献	177
第4章 丙烯酸树脂防腐蚀涂料及应用	179
4.1 通用丙烯酸树脂防腐蚀涂料	179
4.1.1 丙烯酸树脂底漆	179
4.1.2 热塑性丙烯酸树脂涂料	182
4.1.3 热固性丙烯酸树脂涂料	192
4.2 水性丙烯酸树脂防腐蚀涂料	219
4.2.1 水溶性丙烯酸涂料	221
4.2.2 水溶胶丙烯酸涂料	228
4.2.3 水乳性丙烯酸涂料	232
4.2.4 改性丙烯酸水性涂料	245
4.3 改性丙烯酸树脂防腐蚀涂料	248
4.3.1 环氧树脂改性丙烯酸树脂涂料	248
4.3.2 有机硅改性丙烯酸涂料	249
4.3.3 丙烯酸-聚氨酯涂料	252
4.3.4 其他改性丙烯酸涂料	255
4.4 高固体分丙烯酸树脂防腐蚀涂料	258
4.4.1 丙烯酸高固体分涂料的特点	259
4.4.2 高固体分丙烯酸树脂涂料制造	260
4.5 非水分散乳液	265
4.5.1 非水乳液涂料的主要组成	266
4.5.2 非水乳液涂料的特点	267

4.5.3 非水乳液的溶剂选择	268
4.5.4 非水乳液的制法	269
4.6 微凝胶聚合丙烯酸酯	275
4.7 丙烯酸树脂粉末涂料	279
4.8 丙烯酸树脂防腐蚀涂料的选材和涂层设计	285
4.8.1 丙烯酸树脂防腐蚀涂料的选择	285
4.8.2 涂层设计	289
4.8.3 涂装前表面处理	290
参考文献	291
第5章 丙烯酸树脂涂料的发展	294
5.1 热固乳胶	294
5.2 有机-无机复合乳液技术	296
5.3 IPN 高固体分丙烯酸树脂涂料	302
5.4 丙烯酸树脂重防腐涂料	303
5.5 纳米涂料	305
参考文献	309
附录1 共聚单体的 $Q-e$ 值	311
附录2 部分溶剂的溶解参数及其他物理性质	318

1.1 丙烯酸树脂涂料的分类

丙烯酸树脂 (acrylic resin) 系丙烯酸、甲基丙烯酸及其脂或其衍生物的均聚和共聚物的总称。其化学结构为:



其中 R 为—H、—CN、烷基、芳基和卤素等; R' 为—H、烷基、芳基、羟烷基; 其中—COOR' 也可被—CN、—CONH₂、—CHO 等基团取代。作为涂料用丙烯酸树脂则主要是丙烯酸、甲基丙烯酸及其脂与苯乙烯经共聚而得到的热塑性或热固性丙烯酸系树脂, 以及其他树脂 (如醇酸树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂等) 改性的丙烯酸树脂。

丙烯酸单体和树脂的研究最早由 Otto Rohm 始于 1805 年, 但由于条件限制, 直到 1927 年才由 Rohm & Haas 公司工业化生产, 而真正在涂料上应用则是在 1953 年以后。丙烯酸树脂涂料发展到今天, 已是类型最多、综合性能最全、通用性最强的一类合成树脂涂料, 与其他合成高分子树脂相比, 丙烯酸树脂涂料具有许多突出的优点, 如优异的耐光、耐候性, 户外曝晒耐久性强, 紫外光照射不易分解和变黄, 能长期保持原有的光泽和色泽, 耐热性好; 耐腐蚀, 有较好的耐酸、碱、盐、油脂、洗涤剂等化学品沾污及腐蚀性

能。丙烯酸树脂涂料既有优越的装饰性能，又有良好的保护性能。既可制成溶剂型涂料，又可制成水性涂料，还可制成无溶剂型涂料。因此，丙烯酸树脂涂料已成为最受关注、最受青睐的一大类涂料。

丙烯酸树脂涂料的种类很多，按树脂的特性、成膜方式、用途可以对其进行如下分类。

(1) 按成膜特性分类。按丙烯酸树脂涂料成膜特性，丙烯酸树脂涂料分为热塑性和热固性两大类。热塑性丙烯酸树脂涂料由丙烯酸树脂溶于有机溶剂中制得，如丙烯酸清漆、丙烯酸磁漆，待溶剂挥发后，形成美观而坚固的涂膜。热固性丙烯酸树脂涂料则是通过自交联或与环氧树脂、氨基树脂、异氰酸酯等交联（常温或烘干）完成成膜过程，交联使漆膜变成巨大的网状结构，提高了涂膜多方面的物理性能及防腐蚀、耐化学品性能。

(2) 按丙烯酸树脂涂料形态分类。按丙烯酸树脂聚合物的形态和性质分为三种：溶剂型、水性、无溶剂型，如表 1-1。

表 1-1 丙烯酸树脂涂料按涂料形态分类

涂 料 类 别		干 燥 条 件	代 表 性 品 种
溶剂型	传统溶剂型	自干（热）	丙烯酸清漆
		加热	丙烯酸氨基涂料、封闭型丙烯酸聚氨酯
		常温	双组分丙烯酸聚氨酯
	高固体分	自干（加热）	高固体分丙烯酸氨基涂料
	非水分散体	加热	丙烯酸非水分散体
水性	水溶性	自干（加热）	水溶性丙烯酸氨基涂料
	水溶胶	常温（加热）	丙烯酸水溶胶
	水乳胶	常温	丙烯酸水乳胶
		加热	交联型丙烯酸乳胶
	水厚浆	加热	水厚浆丙烯酸涂料
无溶剂型	辐射固化型	紫外线	紫外线固化丙烯酸涂料
		电子束	电子束固化丙烯酸涂料
	粉末型	加热	热固性丙烯酸粉末涂料

(3) 按丙烯酸树脂涂料用途分类。按丙烯酸树脂涂料的应用，

可以分为：

- ① 木器用丙烯酸树脂涂料；
- ② 建筑用丙烯酸树脂涂料；
- ③ 汽车用丙烯酸树脂涂料；
- ④ 工业防腐蚀用丙烯酸树脂涂料；
- ⑤ 塑料表面用丙烯酸树脂涂料；
- ⑥ 家电用丙烯酸树脂涂料；
- ⑦ 预涂装用丙烯酸树脂涂料。

1.2 丙烯酸树脂涂料的特性

丙烯酸清漆、丙烯酸磁漆是以丙烯酸树脂溶液为漆料的常温干燥涂料，这种丙烯酸系树脂以甲基丙烯酸甲酯为主体以保持涂层硬度，以适量的丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等与之共聚以使涂层得到柔韧性。涂层性能与其分子量有关。分子量一般在 75000~120000 之间。分子量一低就得不到有耐久性得坚韧涂膜。在可能的情况下，分子量以高者为好。热塑性丙烯酸树脂涂料具有如下优点：

- (1) 与硝基清漆、醇酸树脂涂料相比，它的耐候性优良；
- (2) 保光性优良，具有深邃的光泽和透明性；
- (3) 耐水性优良，耐酸、耐碱性优良，对洗涤剂有较强的抗性；
- (4) 只要底漆选择适当，附着力就良好；
- (5) 抛光性良好。

但热塑性丙烯酸树脂涂料也具有一些缺点：

- (1) 施工性能不好，流动展平性不良，透干性不好，涂料易流挂；
- (2) 耐溶剂性差，当遇到溶剂时会发生再溶解，容易溶胀；
- (3) 相容性差，难以与其他树脂并用；
- (4) 热敏感性差，研磨性不好，糊砂纸。

热固性丙烯酸树脂 (TSA) 是目前丙烯酸树脂涂料的主要基料，其重要特点是优良的耐候性和抗水解作用，良好的耐溶剂性和

耐腐蚀性。因为交联使漆膜由线形变成网状结构，提高了多方面的物理性能和防腐蚀及耐化学药品性能。

几种常用的涂料用树脂聚硅氧烷、封闭型聚氨酯、双组分聚氨酯、环氧酸酐、环氧酯、氨基丙烯酸分别制成 OEM 清漆涂层，于 1992 年 5~9 月在美国 Jacksonville 进行曝露酸雨侵蚀试验，其结果如表 1-2 所示。

表 1-2 几种成膜物树脂 OEM 清漆涂层耐酸雨侵蚀试验

成膜物	聚硅氧烷	封闭型聚氨酯	双组分聚氨酯	环氧酸酐	环氧酯	氨基丙烯酸
抗酸雨性	3.2	4.8	5.2	5.8	6.5	10.8

改性丙烯酸树脂涂料则提高了涂膜的综合性能。

(1) 聚氨酯改性丙烯酸树脂。是以丙烯酸系多元醇与异氰酸酯预聚物相结合，通过氨基甲酸酯链交联而成的品种，由于多异氰酸酯易于交联，所以交联密度高，而且氨基甲酸酯键合强固。因此，漆膜有硬度高、耐化学品性、耐污染性、耐磨损性优良的特点。如果采用脂肪族多异氰酸酯，则保持了丙烯酸树脂涂料良好的耐候性。

(2) 硅改性丙烯酸系树脂。进行硅改性是以进一步提高丙烯酸树脂的耐久性为目的的，聚甲基硅氧烷和有机硅改性树脂对光氧化作用稳定，稳定性一般与树脂中有机硅的含量成正比。到目前为止，已表明其优点：户外耐久性大大提高，在室外曝晒，光泽下降少，变色小，即使产生粉化现象，也很少变色，外观也很少变化。其次是室外积尘性低。

1.3 丙烯酸树脂涂料的现状与发展

经过 50 多年的应用，丙烯酸树脂涂料得到了长足的发展。在工业发达国家中，丙烯酸树脂的产量已居合成树脂的第二位，如美国在 1987 年用于涂料的丙烯酸树脂消费量就已达 24 万吨，仅次于醇酸树脂 29.9 万吨（包括聚酯树脂）的消费量。我国的丙烯酸树脂就发展速度而言是高的，但目前合成树脂中的排位仍很低，与

醇酸树脂的产量相比简直微不足道, 1997 年醇酸树脂涂料产量为 34.9 万吨, 而丙烯酸树脂涂料产量仅为 5.2 万吨, 占涂料总产量的 3.87%, 但其增长速率仅次于聚氨酯树脂涂料。

到目前为止, 丙烯酸树脂涂料的最大应用市场是轿车涂装、建筑涂装, 其他如轻工、家电、金属器具、铝制品、卷材、仪器仪表、纺织品、塑料制品、木制品、造纸工业等。在工业防腐蚀涂料的应用中, 丙烯酸树脂涂料并未发挥其特长。随着热固性丙烯酸树脂涂料的发展, 在丙烯酸树脂侧链可以引入羟基或羧基、环氧基等, 可以分别用环氧、氨基、聚氨酯交联成热固性涂膜, 提高性能。由于丙烯酸树脂涂料色浅、户外耐候性佳、保光保色性优、耐热性好, 在 170℃ 温度下不分解、不变色, 有一定的耐腐蚀性, 与环氧富锌涂料、聚氨酯涂料等有良好的配合, 在户外钢结构中也开始应用。

迈入 21 世纪之后, 工业防腐蚀涂料技术面临挑战:

(1) 涂料技术要能够满足环境保护和使用者安全保护的要求, 即“三高—低”要求;

(2) 涂料技术要能够满足“既要高性能又要总成本低”的要求;

(3) 涂料技术从设计到生产和施工等方面的质量管理之标准化 (ISO9000);

(4) 对用户训练及技术服务水平的要求;

(5) 涂料工业日益全球化及信息技术的进步对涂料技术的挑战。

据估计, 国际涂料工业界目前 75% ~ 85% 的研究及开发都将财力和人力用于满足挥发性溶剂用量少的涂料技术方面。能够满足这方面要求的工业防腐蚀涂料技术有 4 类, 其特点如表 1-3 所示。

丙烯酸树脂涂料在以水做溶剂或载体的水溶性涂料已发挥出优势, 特别是在最近 10 多年以来发展最快。但在防腐蚀性能方面仍有一定差距, 因此, 目前丙烯酸树脂涂料主要用于汽车涂装和其他对于耐腐蚀性能要求不高的物体的涂装。但在粉末涂料技术、高固