

汪长春 包启宇 编著

丙烯酸酯涂料



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

丙烯酸酯涂料

汪长春 包启宇 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

丙烯酸酯涂料/汪长春, 包启宇编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 2
ISBN 7-5025-6631-7

I. 丙… II. ①汪…②包… III. 丙烯酸酯-涂料
IV. TQ326. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 007573 号

丙烯酸酯涂料

汪长春 包启宇 编著

责任编辑: 顾南君

文字编辑: 林 媛

责任校对: 战河红

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(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

北京兴顺印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 14 $\frac{1}{4}$ 字数 384 千字

2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6631-7/TQ·2153

定 价: 30.00 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

前 言

涂料是众多工业品的配套材料，涂料的使用使这些工业产品，如汽车、家具、建筑物、塑料制品等更加美观、耐用。任何工业品在其发展初期，首先关注的是自身的内在性能，如汽车首先要安全行驶；家具要耐用；建筑物要避风、挡雨。但随着生活水平的提高，人们又会提出新的要求。汽车不仅是交通工具，还要美观、大方、舒适；家具不仅要耐用，更要好看，像件工艺品，装饰房间，体现房主的品味；现在的中国，没有装修的建筑物已很少见了。涂料在众多工业品中是配角，但是随着人们生活质量提高，涂料的配角作用会越来越重要。随着我国制造业的迅猛发展，对涂料工业提出了更多、更高的要求。涂料产品的开发已不是少数人的专利，开发人员的猛增对涂料专业书籍的需求也更加迫切。

随着市场国际化竞争日益激烈及保护知识产权等因素的促进，我国的涂料工业从模仿逐步走向自主开发。随着涂料工作者自身素质的提高，工作环境、测试手段的改善，需要了解更多涂料生产和应用中的科学规律。所以对于一个涂料工作者，必须掌握有关的基础科学原理。

涂料的生产和施工应用中不仅有化学反应，而更多的是物理化学过程，涉及高分子科学、流变学、胶体科学、光学等各个领域。对于基本化学反应的研究现已比较深入，而对涂料配制和使用过程中一系列问题研究则难度大得多，也不易引人注目。实际上，其中有许多深奥的科学原理。我国的科学工作者以往不很重视这方面的研究，使制得的涂料虽有很好的内在性能，而施工应用性能则不如进口产品，导致竞争失利的事例屡见不鲜。

在编写本书时，我们更加注重理论和实践的结合，着重讨论丙

烯酸酯涂料理论和实践的最新进展，对其他著作已有较多叙述且近年也没有太多的发展内容，本书没有过多涉猎，如挥发型丙烯酸酯涂料。而对颜料及颜料的分散、流动控制和成膜、表面化学问题及涂膜的缺陷等用很大的篇幅进行讨论。这些内容虽然其他涂料品种中也要涉及，但丙烯酸酯涂料作为装饰性涂料的主要品种，显得更加重要，对丙烯酸酯涂料的装饰性、施工应用性能有很大的影响。

丙烯酸酯单体的一些新的聚合方法，本书也进行了较为详细的叙述。虽然这些聚合方法在涂料工业中还没有广泛应用，但是前景很好，在涂料的一些特殊领域已有应用，例如颜料分散剂的合成等。

在编写本书时，力求理论与实践更好结合，但由于水平和精力所限，存在不少缺陷，希望读者不吝指正。

编著者
2005年1月

目 录

第 1 章 丙烯酸酯涂料简介	1
1.1 丙烯酸酯涂料的发展史	1
1.2 丙烯酸酯涂料的特性	3
1.3 丙烯酸酯涂料的主要品种和用途	5
1.4 本书的重点	6
第 2 章 单体	7
2.1 丙烯酸酯单体的制备方法	7
2.1.1 氰乙醇法	7
2.1.2 高压 Reppe 法	7
2.1.3 烯酮法	8
2.1.4 丙烯腈水解法	8
2.1.5 丙烯直接氧化法	8
2.2 甲基丙烯酸酯单体的制备	9
2.2.1 丙酮氰醇法	9
2.2.2 乙烯法	10
2.2.3 异丁烯直接氧化法	10
2.2.4 甲基丙烯腈法	10
2.3 主要的功能丙烯酸酯单体的合成	11
2.3.1 羟基丙烯酸酯单体的合成	11
2.3.2 甲基丙烯酸缩水甘油酯	11
2.3.3 <i>N</i> -羟甲基丙烯酰胺	12
2.3.4 甲基丙烯酸三甲氧基硅丙酯	12
2.3.5 含氟丙烯酸酯单体	13
2.4 丙烯酸酯单体的特性	13

2.4.1	丙烯酸酯单体的化学性质	13
2.4.2	丙烯酸(酯)单体的物理常数	15
2.5	丙烯酸酯单体的分析方法	18
2.6	丙烯酸酯单体的运输、贮存和毒性	19
	参考文献	22
第3章	丙烯酸酯单体的聚合反应及聚合方法	24
3.1	普通自由基聚合	24
3.1.1	自由基聚合的特点	24
3.1.2	聚合机理	25
3.2	基团转移聚合反应	31
3.2.1	基团转移聚合反应的特点	31
3.2.2	基团转移聚合的影响因素	31
3.2.3	GTP聚合反应机理	35
3.3	可控自由基聚合反应	36
3.3.1	原子转移自由基聚合	37
3.3.2	稳定氮氧自由基调控聚合	47
3.3.3	可逆加成-断裂链转移自由基聚合	51
3.3.4	活性自由基聚合展望	58
3.4	丙烯酸酯树脂合成条件及结构控制	59
3.4.1	单体选择	59
3.4.2	玻璃化温度的设计	61
3.4.3	共聚物的组成及分布影响	62
3.4.4	溶剂对聚合反应及产物的影响	65
3.4.5	引发剂的品种、用量和加入方式对聚合 反应和产物的影响	66
3.4.6	温度控制对聚合反应的影响	73
3.5	丙烯酸树脂制备的实施方法	75
3.5.1	本体聚合	75
3.5.2	溶液聚合	76
3.5.3	悬浮聚合	77

3.5.4	乳液聚合	79
	参考文献	80
第4章	溶剂	84
4.1	溶解的基本理论	84
4.2	溶剂的分类	88
4.2.1	弱氢键溶剂	88
4.2.2	中等氢键溶剂	90
4.2.3	强氢键溶剂	93
4.3	选择涂料溶剂的原则	95
4.3.1	溶解能力	95
4.3.2	溶剂的挥发性能	97
4.3.3	溶剂的黏度	102
4.3.4	溶剂的易燃性	103
4.3.5	溶剂的电导率	105
4.3.6	溶剂的表面张力	105
4.3.7	溶剂的毒性	105
4.4	有机溶剂的光化学反应	106
	参考文献	108
第5章	颜料与颜料分散	109
5.1	着色颜料的通性	109
5.1.1	颜色	109
5.1.2	着色力	110
5.1.3	遮盖力	111
5.1.4	耐光性、耐候性	112
5.1.5	耐热、耐酸碱性	112
5.1.6	耐溶剂性	112
5.1.7	分散性	113
5.2	着色颜料的主要品种	113
5.2.1	钛白	113
5.2.2	炭黑	117

5.2.3	透明氧化铁	120
5.2.4	酞菁颜料	121
5.2.5	高性能有机颜料	125
5.3	颜料分散的基本原理	133
5.3.1	颜料的形态	133
5.3.2	颜料分散过程	134
5.3.3	颜料分散体的稳定性	137
5.3.4	颜料分散状况的评估	140
5.3.5	颜料分散剂	142
5.3.6	颜料分散体	153
5.3.7	通用色浆 (色母)	158
	参考文献	161
第6章	涂料的流动控制和成膜	164
6.1	黏度	164
6.1.1	黏度的基本概念	164
6.1.2	聚合物溶液的黏度	166
6.1.3	含分散相体系的黏度	169
6.2	涂料的黏度与体系 T_g 的关系	171
6.2.1	聚合物的玻璃化温度 (T_g)	171
6.2.2	玻璃化温度 (T_g) 与涂料黏度关系	172
6.3	涂料中的流体类型	174
6.3.1	牛顿流体	174
6.3.2	非牛顿流体	174
6.4	涂料涂膜的形成和控制	176
6.4.1	溶剂的挥发和热熔合	176
6.4.2	交联成膜	176
6.4.3	乳胶漆的成膜	181
6.5	丙烯酸酯涂料成膜过程的特点	183
6.5.1	一般溶剂型丙烯酸酯涂料体系	183
6.5.2	高固体分丙烯酸酯涂料	185

6.5.3 水基丙烯酸酯涂料	185
参考文献	186
第7章 涂料中的表面化学问题与涂膜缺陷	187
7.1 涂料的表面化学	187
7.1.1 表面张力	187
7.1.2 润湿作用与接触角	188
7.1.3 粗糙表面的润湿	190
7.1.4 基材的吸收性能对涂膜张力的影响	192
7.1.5 润湿的动力学因素	193
7.2 表面张力与涂膜缺陷	194
7.2.1 流平	194
7.2.2 流挂	199
7.2.3 蠕动、缩孔及相关缺陷	202
7.2.4 发花和浮色	206
7.2.5 起皱与皱纹漆	209
7.2.6 起泡和爆孔	211
7.2.7 泡沫	213
参考文献	214
第8章 溶剂型热固性丙烯酸酯涂料	216
8.1 热固性丙烯酸酯涂料的交联化学	217
8.2 羟基丙烯酸树脂及其改性树脂涂料	221
8.2.1 羟基丙烯酸酯涂料	221
8.2.2 叔碳酸缩水甘油酯改性丙烯酸酯涂料	229
8.2.3 己内酯和碳酸酯改性丙烯酸酯涂料	236
8.2.4 聚酯改性丙烯酸酯涂料	241
8.2.5 烯炔改性丙烯酸酯涂料	250
8.3 氨基丙烯酸涂料	254
8.3.1 氨基丙烯酸涂料的固化反应	254
8.3.2 氨基丙烯酸涂料的固化反应的潜催化剂	258
8.3.3 氨基丙烯酸涂料的主要特性讨论	263

8.4	聚氨酯-丙烯酸涂料	270
8.4.1	聚氨酯-丙烯酸涂料的化学反应	270
8.4.2	固化反应的影响因素	272
8.4.3	聚氨酯-丙烯酸涂料的应用	275
8.5	其他类型热固性丙烯酸涂料	279
8.5.1	含羧酸基丙烯酸树脂涂料	279
8.5.2	有机硅丙烯酸酯涂料	282
8.5.3	有机氟丙烯酸酯涂料	287
	参考文献	291
第9章	水基丙烯酸酯涂料	293
9.1	乳液型丙烯酸酯涂料	294
9.1.1	乳液型丙烯酸酯涂料的特点	294
9.1.2	聚丙烯酸酯乳液的制备	295
9.1.3	乳液型丙烯酸酯涂料的配制	309
9.1.4	涂料的施工方法	311
9.1.5	涂料的用途	312
9.1.6	涂料的应用举例	313
9.1.7	改性丙烯酸酯乳液涂料	314
9.2	水稀释型丙烯酸酯涂料	318
9.2.1	水稀释型丙烯酸树脂的制备	319
9.2.2	涂料的配制	324
9.2.3	涂料的施工	324
9.2.4	涂料的用途	326
9.2.5	应用举例	326
9.3	水溶液型丙烯酸酯涂料	328
9.3.1	水溶液型丙烯酸酯树脂的制备	329
9.3.2	涂料的配制	332
9.3.3	涂料的施工	333
9.3.4	涂料的用途	334
	参考文献	336

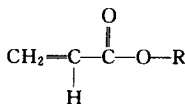
第 10 章 高固体分丙烯酸酯涂料	338
10.1 高固体分丙烯酸酯涂料对其组成成分性能要求	338
10.2 影响丙烯酸酯涂料黏度的因素及可采用的对策	339
10.2.1 丙烯酸树脂的分子量和分子量分布	339
10.2.2 丙烯酸树脂的官能团分布	342
10.2.3 丙烯酸树脂的玻璃化温度	344
10.2.4 溶剂的影响	345
10.2.5 颜料	347
10.3 降低丙烯酸树脂黏度的常用方法	349
10.3.1 降低聚合物的分子量	349
10.3.2 控制聚合物的玻璃化温度	351
10.3.3 引入 Cardura E10 组分	352
10.3.4 采用过氧化叔戊基为自由基聚合引发剂	356
10.3.5 引入含环烷基丙烯酸酯单体	358
10.4 高固体分丙烯酸酯涂料举例	361
10.4.1 高固体分聚氨酯丙烯酸涂料	361
10.4.2 高固体分氨基树脂丙烯酸酯涂料	363
10.4.3 聚氨酯多元醇共混改性丙烯酸树脂 高固体分涂料	364
10.4.4 用硅氧烷封闭羟基的丙烯酸树脂高 固体分涂料	366
10.4.5 有机硅改性丙烯酸酯高固体分涂料	373
10.4.6 引入 Cardura E10 的丙烯酸树脂 高固体分涂料	376
参考文献	379
第 11 章 UV 固化的丙烯酸酯涂料	381
11.1 UV 固化的丙烯酸酯涂料的特点	381
11.2 UV 固化的丙烯酸酯涂料的组成和影响因素	381
11.2.1 光引发剂	382
11.2.2 丙烯酸酯预聚物	389

11.2.3	活性稀释剂	399
11.2.4	颜料	401
11.2.5	紫外光源	403
11.2.6	涂料固化气氛	404
11.3	UV 固化涂料的制备举例及相关因素讨论	405
11.3.1	预聚物制备及其影响因素	405
11.3.2	颜料类型及用量对涂膜性能的影响	411
11.4	UV 固化涂料的毒性问题	415
11.5	UV 固化的丙烯酸酯涂料的应用举例	416
11.5.1	木器涂料	416
11.5.2	光纤涂料	418
11.5.3	塑料涂料	420
11.5.4	纸张涂料	421
11.6	UV 涂料的新品种——水性 UV 固化涂料	422
	参考文献	423
第 12 章	丙烯酸酯涂料用微凝胶的合成及应用	425
12.1	微凝胶的概念	425
12.2	微凝胶的基本性质	426
12.3	聚合物微凝胶的制备方法	429
12.3.1	乳液聚合法	429
12.3.2	分散聚合法	429
12.3.3	溶液聚合法	432
12.3.4	物理交联法	432
12.4	丙烯酸酯微凝胶在涂料中的应用	436
	参考文献	440
	附录	441

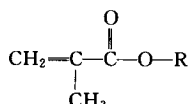
第 1 章 丙烯酸酯涂料简介

1.1 丙烯酸酯涂料的发展史

以丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯为主要原料合成的树脂称丙烯酸酯树脂，由丙烯酸酯树脂为主要基料的涂料属丙烯酸酯涂料。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的分子结构如下：



丙烯酸酯



甲基丙烯酸酯

其中，R 为 H 或 1~18 碳原子的烷基，也可以是带各种官能团的烷基，它们统称丙烯酸酯单体。丙烯酸酯单体品种繁多，可以合成性能各异的树脂，以满足涂料的要求，现仍有新的丙烯酸酯单体面市，使丙烯酸酯涂料领域不断拓宽，新产品层出不穷。

1843 年，Joseph Redtenbacher 首先发现丙烯酸酯单体。经过了近一个世纪，到了 20 世纪 20 年代末，Otto Rohm 完成了丙烯酸酯单体工业化生产工艺的研究，开创了丙烯酸工业。1935 年，用丙酮、氢氰酸为原料生产甲基丙烯酸甲酯成功，1937 年由 ICI 公司首先工业化，从此丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体商品化。

20 世纪 60 年代由丙烯直接氧化经丙烯醛生产丙烯酸方法开发成功，1969 年美国联碳（UCC）建立了工业化生产装置，经过 20 多年不断改进，已成为制造丙烯酸酯的主导方法。1982 年异丁烯直接氧化制造甲基丙烯酸酯，并在日本三菱人造丝公司工业化，经多次改进，该法已成为日本生产甲基丙烯酸酯的主流方法。从此丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯原料直接来自石油，为丙烯酸酯涂料提供了

充足、廉价、优质的原材料。

20 世纪 30 年代，Du Pont 和 ICI 相继进行涂料用丙烯酸酯树脂的生产，热塑性丙烯酸酯涂料取代硝基漆在汽车和工业涂料上开始应用。到 20 世纪 50 年代，美国、加拿大相继开发了热固性丙烯酸酯涂料，用于汽车涂装。

在日本，20 世纪 50 年代，溶剂型热塑性丙烯酸酯涂料工业化，60 年代热固性丙烯酸酯涂料用于汽车涂装。

在我国，20 世纪 60 年代开始开发丙烯酸酯涂料，70 年代开始广泛研究，80 年代由于北京东方化工厂丙烯酸装置的投产，为我国丙烯酸酯涂料的发展创造了有利条件。90 年代，吉化和上海高桥的丙烯酸装置的投产，使我国丙烯酸酯涂料工业出现突飞猛进的发展。到 20 世纪末，20 年间我国丙烯酸树脂漆增长了 20 倍。

近 30 多年来世界各国对丙烯酸酯涂料进行了全面开发，使丙烯酸酯树脂系列涂料继醇酸树脂涂料之后，成为又一类通用性很强的合成树脂涂料。几十年前就有人预言，丙烯酸酯树脂在涂料用树脂中的地位，总有一天会超过醇酸树脂，现在这一预言早已成了现实。在发达国家中，丙烯酸酯树脂涂料的产量已稳居合成树脂涂料的第二位，而且丙烯酸酯在涂料中的应用领域不断拓展，用量迅速增加。

丙烯酸酯树脂涂料已进入了涂料的各个应用领域。丙烯酸酯树脂涂料首先是用于工业涂料，在汽车、飞机、家具、罐头、机械等制造业领域得到广泛应用，而后在建筑物的内外墙装饰中丙烯酸酯乳胶漆不仅性能优异、易于施工应用，又是环境友好型涂料，必然成为内外墙主导品种。随着塑料工业的发展，塑料制品日益增加，为了提高塑料物件表面的装饰和防护性，给丙烯酸酯涂料提供了另一应用领域。丙烯酸酯乳液型防腐蚀底漆的出现，标志着丙烯酸酯树脂涂料已进入金属防腐蚀领域，并使之水性化。特种涂料或功能性涂料中，如海洋船舶用的防污涂料、通讯用光导纤维涂料等中丙烯酸酯树脂均发挥优异作用。

丙烯酸酯单体可以制备各种形态的涂料，首先是以溶剂型涂料问世，随着环保型涂料的发展，水性涂料、高固体分涂料、辐射固

化涂料、粉末涂料等已成为发展趋势。

丙烯酸酯涂料可用其他树脂进行改性，大大拓宽了丙烯酸酯涂料的应用领域。与此同时，发展高性能丙烯酸酯涂料也成为一种发展趋势。例如有机硅改性溶剂型丙烯酸酯涂料，可以提高汽车面漆涂层的耐擦伤性、耐酸雨性；有机硅改性丙烯酸酯乳液能提高外墙涂料的耐久性和耐污染性；全氟丙烯酸酯引进丙烯酸酯共聚物，进一步提高丙烯酸酯涂层的耐久性，降低表面能等。由于丙烯酸酯单体的多变性，与其他涂料用树脂很好的混溶性，已成为涂料工业中全能的通用树脂。

1.2 丙烯酸酯涂料的特性

丙烯酸酯涂料近几十年得以如此迅速发展，与丙烯酸酯单体的结构密切相关。

丙烯酸酯单体中的双键经聚合反应，生成丙烯酸酯树脂，它的主链为碳-碳链，有很强的光、热和化学稳定性，所以由丙烯酸酯树脂制得的涂料具有很好的耐候性、耐污染性、耐酸、耐碱等性能。广泛用于外用面漆，例如汽车面漆、建筑外墙涂料，其他外用的工业涂料。凡是需要优良耐候的场合，均可考虑采用丙烯酸酯涂料。例如，粉末涂料以前是以环氧、聚酯粉末为主角，但近年要发展外用的耐候性的品种，促进了丙烯酸酯粉末涂料的发展。电泳漆用于底漆时主要采用环氧树脂、聚酯、聚丁二烯为基料，当对电泳漆提出耐候性要求时，丙烯酸酯电泳漆应运而生。

丙烯酸酯涂料还有优异的施工性能，酯基的存在，防止丙烯酸酯涂料结晶，多变的酯基还能改善在不同介质中的溶解性、与各种涂料用树脂的混溶性，所以由它制得的涂料不仅有良好的耐久性，而且还有很好的外观，广泛用于高装饰涂装。

甲基丙烯酸酯与丙烯酸酯的不同在于前者 α 位置是甲基，后者是氢，所以甲基丙烯酸酯比丙烯酸酯有更好的耐光老化性。同时，由于 α 位甲基影响主链的旋转，所以一般甲基丙烯酸酯聚合物比丙烯酸酯聚合物更硬。另外丙烯酸酯单体中的酯基是由丙烯酸上的羧

基与各种脂肪醇酯化得到，随着醇的结构的变化，合成不同链长和结构酯基的丙烯酸酯单体，可以制备性能各异的涂料，满足各种需求。特别是在热塑性丙烯酸酯涂料中，调节丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯单体的比例，可改变丙烯酸酯共聚物主链的柔性或刚性。改变丙烯酸酯共聚物上的酯基，可以在很大程度上改变聚合物的性能。例如，甲基丙烯酸甲酯提高涂层的硬度；甲基丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸-2-乙基己酯将给涂层以柔韧性；丙烯酸十八烷基酯在涂层中起内增塑作用，并可提高涂料在非芳烃中的溶解性，改善涂层的疏水性；丙烯酸或甲基丙烯酸中的羧酸可以改善乳液的冻融稳定性和机械稳定性，并可提高涂层耐油性、耐磨性等。引进某些基团将赋予涂料独特的性能，例如，在乳胶中引入 *N*-(2-甲基丙烯酸乙酯)-亚乙基脒 (MEEU) 可提高建筑乳胶漆的湿附着性，采用含全氟酯基的丙烯酸酯单体，可以制得低表面能、高耐候涂层。由此可知，人们可按市场的特殊要求，设计丙烯酸酯单体的酯基的结构，制备满足各种性能涂料的要求。

从化学反应角度看，热固性涂料就是研究两个化学反应，一是合成低分子量的树脂，易流动，便于施工；二是交联反应，涂料涂刷到物件后，在涂层中较小分子量的树脂通过交联反应生成网状高分子，满足各种涂料所需的物理、化学性能。丙烯酸酯单体上的两个不同类型的官能团，非常适合热固性涂料的要求。通常由丙烯酸酯单体中的双键首先进行聚合反应，生成易施工的丙烯酸酯树脂，而后由丙烯酸酯单体的官能团与固化剂交联成膜。常用带官能团的丙烯酸酯单体有：(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、*N*-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸丙烯酯、甲基丙烯酸三甲氧基硅丙酯等。这些官能团单体与其他单体共聚，分别生成带羧基、羟基、羟甲基、环氧基、丙烯基、甲氧基硅烷等活性基团的丙烯酸酯树脂，在制漆的过程中加入相应的固化剂，经交联反应，全面提高涂层的性能。

总之，丙烯酸酯单体种类繁多，在树脂设计方面自由度很大，可以制备满足各种要求的涂料。