

石万聪 主编

增塑剂最新应用实例

(一)

ZENGSHUJI ZUIXIN YINGYONG SHILI



化学工业出版社

石万聪 主编

增塑剂最新应用实例

(一)

常州大学图书馆
藏书章



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍了增塑剂在涂料、胶黏剂、密封剂、弹性体、降解材料、阻燃剂、泡沫塑料与薄膜、医疗用品、食品包装与儿童用品中的应用实例。内容实用，时效性很强，资料很新。可供增塑剂生产，塑料、橡胶、纤维素、涂料、电线电缆等工业制造企业，以及食品、医药、服装、日化、玩具等应用企业的技术、销售及管理人员使用，相关院校师生也可参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

增塑剂最新应用实例 (一)/石万聪主编. —北京: 化学工业出版社, 2012. 6

ISBN 978-7-122-14126-2

I. ①增… II. ①石… III. ①增塑剂-应用 IV. ①TQ414

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 078693 号

责任编辑: 夏叶清

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 吴 静

装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 24½ 字数 493 千字 2012 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 78.00 元

版权所有 违者必究

参编人员名单

主 编：石万聪

副 主 编：曹 阳

参编人员：石万聪 曹 阳 张国盛 王 燕
田丽英 马连雪 魏立民 蔡 丽

前言

增塑剂——一种在塑料、橡胶等制品加工过程中最重要的化学助剂，伴随时代的发展，越来越突显出它们的作用。

如今，全球的增塑剂总生产能力已接近 800 万吨，年消耗塑料制品约 6000 亿美元。我国的增塑剂生产能力约 400 万吨，产量约 220 万吨，占全球总产量的 1/3。2008 年用其生产的塑料制品工业总产值约 9638.4 亿元，在全国 19 大类轻工业产品中居第三位，为我国的经济建设起着巨大的支撑作用。

现在，用增塑剂增塑的制品已涵盖农业、果蔬、养殖、工业、汽车、交通、舰船、航空、电器、电线、电缆、化工设备、储存容器、塑料、纤维、薄膜、片材、人造革、涂料、黏合剂、密封剂、食品包装、化妆品、医药、医疗用品、照相器材、婴幼儿玩具、一次性用品、建筑器材、壁纸、屋面材料、地板、炸药、烟火、推进剂等领域，几乎到了凡有人迹的地方无处不有增塑剂增塑的制品存在。增塑剂已到了与人们的生活密切相关，不可或缺的地步。

科技在发展，社会在进步，我们的增塑剂行业也应顺应塑料等工业的快速发展，早日融入先进技术的行列中。为了汲取最先进的科技信息、新产品、新技术，本人开始搜集材料，准备编写一部《增塑剂最新应用 1000 例》专著，后经化学工业出版社领导建议，鉴于当今增塑剂品种、增塑剂在其它产品中的应用日新月异，为了及时汲取先进经验、先进技术，遂将原来筹划的《增塑剂最新应用 1000 例》改为《增塑剂最新应用实例》系列专著出版，这样时效性更强，更能及时介绍新资料、新信息。本书是《增塑剂最新应用实例》系列书中之第一辑。

本辑内容包括：增塑剂在涂料、黏合剂、密封剂、弹性体、降解材料、阻燃剂、泡沫塑料与薄膜、医疗用品，食品包装与儿童用品、其它制品中的应用以及新增塑剂共九大部分。

撰写原则以实用为主，淡化理论及机理探讨。注重实用性、时效性，每例独立成文。

撰写方法及基本顺序：每例提出背景、现状，本例欲达到的目的，简单的生产方法，所用主要原料、配方及产品性质，应用范围，参考文献。配方及性质基本采取表格形式，简捷，明了。个别例因实用性较强，参考价值较大，可能叙述稍详。每例中的参数因大多引自专利，只能给出范围，欲采用者还须自己躬身实验补之。文献随文随引，读者若对某例感兴趣，可查该文献，以明其详。资料尽量引用最近刊登的，但由于编写及出版过程的时限性，展现于读者面前时，恐已不“新”。

现在增塑剂行业同全国其它行业一样，都须遵循“节能、减排、低碳”给人民创造温馨生活环境的要求。人的生命是宝贵的，科学的进步促进了社会的发展，人们也

享受了福祉。但在我们享受现代科学成果的同时，也使我们陷入了环境污染的氛围。本书秉承时代要求，力求从增塑剂产品上配合其它产品的需要，保护环境，给人们创造一个优美、清洁的生活与工作空间。

现在空气太“脏”，我们可以做到的是：改变增塑剂原料资源，将现在靠焚烧掩埋处理上百万吨的遗弃塑料制品化为自然降解，这样可保护土地质量和减少因塑料有机挥发物含量（VOC）过高给房间装修带来的几年不能消除的甲醛污染；还可以用水性涂料改变聚氨酯泡沫塑料性质，以减少火灾发生时给现场人员和建筑物造成的重大损失；我们更需要改变现用的增塑剂结构以发展更安全、环保，没有环境污染的新增塑剂品种；… 我们增塑剂行业面临艰巨的研发任务，真是任重道远。

但这是我们的责任、我们的义务，为了全人类的安全，做好我们应该做的事。这是本书所遵循的原则和宗旨。

本书在编撰过程中，得到中国增塑剂行业协会司俊杰会长、石家庄白龙化工股份公司刘文国董事长、汪多仁先生等增塑剂专家、同仁和化学工业出版社诸位领导的热忱支持、帮助，作者对此表示诚挚的感谢。

作者才疏学浅，不妥之处在所难免，敬请国内各界领导、专家、贤达同仁赐教。

编者

2012年4月

目 录

第 1 章 增塑剂在涂料中的应用	1
1.1 高性能水性涂料 (一)	2
1.2 高性能水性涂料 (二)	5
1.3 低挥发有机化合物 (VOC) 乳液涂料	8
1.4 低挥发水性涂料	12
1.5 低挥发性非水涂料	16
1.6 膨胀型 (泡沸型) 涂料	18
1.7 半纤维素树脂薄膜及涂料	22
1.8 多层涂料	23
1.9 阴极防护涂料	27
1.10 涂料的快速交联生产法	29
1.11 防护涂料	33
1.12 透明涂 (镀) 膜	35
1.13 临时性水质气雾涂料	37
1.14 水性环氧树脂涂料	38
1.15 食品容器内壁涂料	41
1.16 抗微生物涂料和黏合剂	42
1.17 有阻燃性能的弹性涂料生产方法	44
1.18 可降解聚乳酸酯涂料及膜的生产方法	47
1.19 防污涂料	48
1.20 聚合物薄膜的阻氧涂层	51
1.21 露天设备防护涂料	54
1.22 汽车车身防擦伤涂料	55
1.23 防渗水涂料	56
1.24 抗冲涂料	58
1.25 水性沥青涂料	59
1.26 成膜助剂制法	62
1.27 低挥发冻融性好的水性涂料	64
第 2 章 增塑剂在黏合剂、密封剂产品中的应用	68
2.1 热性能好的硬质聚氨酯泡沫塑料	69
2.2 可环境降解热熔胶	71
2.3 丙烯酸酯压敏黏合剂 (一)	73

2.4	丙烯酸酯压敏黏合剂 (二)	75
2.5	交联泡沫压敏黏合剂	78
2.6	双组分环氧树脂黏合剂	80
2.7	防腐聚硫密封剂	84
2.8	有机硅改性制黏合剂、密封剂、涂料	85
2.9	多功能胶黏剂	88
2.10	墙板黏合剂	90
2.11	车辆挡风玻璃用黏合剂	91
2.12	一次性热熔结构黏合剂制品	95
2.13	耐水黏合剂	97
第3章	增塑剂在生物降解塑料中的应用	100
3.1	生物降解树脂 (一)	102
3.2	生物降解树脂 (二)	109
3.3	生物降解树脂 (三)	111
3.4	可生物降解聚酯树脂	115
3.5	可生物降解的聚合物	117
3.6	生物降解聚合物	119
3.7	生物降解塑料	121
3.8	含可生物降解柠檬酸酯的 PVC 制品	122
3.9	由淀粉等原料制可生物降解聚合物	124
3.10	可降解聚合物及收缩膜	125
3.11	可生物降解聚乳酸酯及其可降解制品的生产方法	127
3.12	生物聚合物用增塑剂	129
3.13	生物聚合物用降解增塑剂	133
3.14	诱发降解农膜	136
3.15	环境友好型纤维板制法	138
3.16	脂肪族-芳香族共聚酯生物降解薄膜在一次性制品中的应用	140
3.17	生物性聚合物及其挤塑制品	143
3.18	混合聚酯降解膜	146
3.19	聚乳酸酯树脂改性	148
3.20	聚乳酸酯树脂改性——引入侧链法	151
第4章	增塑剂在泡沫塑料与薄膜中的应用	154
4.1	软质聚氨酯泡沫塑料制法 (一)	154
4.2	软质聚氨酯泡沫塑料制法 (二)	158
4.3	增强热性质的硬质聚氨酯泡沫塑料	160
4.4	脱臭、抗菌聚氨酯泡沫塑料	163
4.5	热稳定浅色泡沫塑料制法	165
4.6	快速溶解的聚合物薄膜	167

4.7	内层吸水、外层不渗水的薄膜	168
4.8	防雾薄膜	171
4.9	透光性好、能强烈吸收红外线的农膜	173
4.10	多功能纳米石墨泡沫塑料	175
4.11	可降解硬质聚氨酯泡沫塑料	177
4.12	防渗膜	178
第5章	增塑剂在阻燃材料中的应用	181
5.1	非卤阻燃树脂	182
5.2	非氯阻燃树脂	184
5.3	溴代阻燃聚碳酸酯	188
5.4	无氯阻燃剂聚碳酸酯制品	190
5.5	改善的聚碳酸酯配方	192
5.6	阻燃环氧树脂	194
5.7	阻燃树脂	196
5.8	高阻燃混合聚氨酯/聚氯乙烯泡沫塑料	200
5.9	无机金属阻燃树脂及其注塑制品	203
5.10	阻燃剂——热塑性聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物	205
5.11	阻燃剂——聚酰亚胺/聚酯-聚碳酸酯配合物	210
5.12	嵌入热膨胀石墨的阻燃密封剂	214
5.13	溴阻燃塑料	217
5.14	磷酸苯甲酰间苯二酚酯	218
5.15	溴苯阻燃剂	221
5.16	高度阻燃的增塑聚氯乙烯制品	223
5.17	环溴代苯甲酸酯	225
第6章	增塑剂在弹性体中的应用	228
6.1	自愈合弹性体	230
6.2	热塑性弹性体	233
6.3	聚烯烃热塑性弹性体的制法	239
6.4	耐油热塑性弹性体	240
6.5	无卤阻燃热塑性弹性体	243
6.6	过氧化交联氢化乙烯基聚丁二烯橡胶制品——一种能在很宽的温度范围内有很好的性质的橡胶制品原料	245
6.7	防水、防滑、防蛀、抗氧化的橡胶轮胎	248
6.8	机动车用合成橡胶	251
6.9	室温固化导热硅橡胶	252
6.10	乙烯丙烯酸烷基酯橡胶	254
6.11	无铅聚氯乙烯绝缘级电线配方	257
6.12	防微生物橡胶制品	259

第 7 章 增塑剂在医疗、食品、儿童玩具中的应用	262
7.1 口服药物的肠溶衣	263
7.2 聚乳酸吹塑薄膜	264
7.3 防微生物手套	266
7.4 可生物降解容器的制法	267
7.5 医用软制品	270
7.6 医药片剂遮味糖衣	272
7.7 耐辐射和耐高压蒸汽消毒的医用容器	273
7.8 改善食品与医用品 PVC 包装的稳定性	277
7.9 变色玩具和变色球	279
7.10 医药片剂防潮膜	281
7.11 血液袋	282
7.12 可聚合相容性聚合物的稳定剂	283
7.13 含珠丝蛋白的化妆品和护肤品	286
7.14 医用压敏黏合剂及绷扎材料	288
第 8 章 新增塑剂的研发	292
8.1 环己烷二羧酸酯	292
8.2 植物油基增塑剂	302
8.3 柠檬酸三戊酯	306
8.4 羟基新戊酰基羟基新戊酸酯增塑剂制法	309
8.5 甲苯二异氰酸酯与带羟基的脂肪酸酯加成化合物	311
8.6 取代的吡咯烷酮	315
8.7 醚-酯型增塑剂	318
8.8 聚脂肪酸丙二醇酯增塑剂	320
8.9 六氢邻苯二甲酸酯的生产方法	321
8.10 复合增塑剂增塑大豆蛋白塑料的制法	324
8.11 可生物降解树脂用增塑剂	325
8.12 环保型增塑剂在医用软制品中的应用	329
8.13 复合三乙酸甘油酯	331
8.14 络合糊精增塑剂	334
第 9 章 增塑剂在其它部分中的应用	340
9.1 沥青用废旧塑料改性	341
9.2 改性沥青	344
9.3 超高分子量聚碳酸酯制法及应用	348
9.4 耐水、耐油脂制品	350
9.5 户外广告牌用聚酯材料	352
9.6 增强高速路反光标牌中的荧光稳定性	356
9.7 聚氨酯模塑品	358

9.8	地板材料	361
9.9	多层防渗包装容器	364
9.10	聚酰胺树脂	366
9.11	脂肪族聚酯混合料的制法	368
9.12	防湿涂膜	370
9.13	安全玻璃夹层	371
9.14	聚乳酸酯树脂	373
9.15	聚氨酯分散剂	375
9.16	增韧尼龙	378

第1章 增塑剂在涂料中的应用

涂料——一种用于物体表面，能形成具有保护、装饰或绝缘、防腐、标志等特殊功能的物质。早期的涂料大多用植物油制成，故曾被称作油漆。自20世纪60年代正式定名为涂料。

涂料种类繁多，性能各异，使用方便，是金属、木材、混凝土、塑料、纸张、皮革、织物等最常用的装饰和保护用涂料。

涂料除少部分为固体的成分（粉末涂料）外，绝大部分是液体涂料。而且是以有机溶剂为介质的溶剂型涂饰剂（solvent finish）。有机溶剂易挥发、有毒、易燃，污染环境，对人体有害。

新居室在装修时所用的涂料中都含有可挥发的有机溶剂——苯、甲苯和甲醛。苯、甲苯的蒸气有毒，妇女吸入多了会影响生育；甲醛对儿童的智力、神经损害最为严重，可直接导致儿童白血病和智力低下；孕妇甲醛中毒则可能导致胎儿畸形、流产等危险。世界卫生组织公布，甲醛能致癌，甲醛完全挥发要3~15年。甲醛密度较空气大，易沉积。一般家庭居室的窗户都在1m以上，因此即使开窗通风，甲醛也很难飘出室外，而仍会存在于室内。温度越高甲醛挥发越严重，异味也越大。此外，装修污染还包括许多苯类物质，所以新居室初期虽没有异味，但不代表安全。传统的溶剂型涂料中，溶剂含量约在40%以上，有的涂料如硝基漆在施工时的溶剂含量最高可达80%。汽车涂装的溶剂型金属色漆溶剂含量高达80%。

2009年中国溶剂型涂料约生产490万吨。按50%溶剂含量计算，产生的VOC超过246万吨！

VOC（挥发性有机化合物 volatile organic compound）是碳足迹的始作俑者。VOC在太阳光的作用下，会发生许多化学反应，形成毒性更大的二次污染物，如低空臭氧破坏大气环境。低空臭氧浓度过高会对人体有致命的伤害。此外也会产生醛类、过氧化酰硝酸酯等。对此，国家有关部门建议：①大力发展溶剂型产品；②减小溶剂型产品中溶剂的使用量；③减小水性产品中挥发有机物的含量。

现在，水性涂料已成为21世纪全球涂料工业的主角。水性工业防腐涂料可广泛应用于石油、化工、汽车、火车、船舶、五金交电、电力、建筑各个领域。

水性涂料能节省不可再生的资源，减少环境污染，有益于人们的安全，生产低VOC涂料是大势所趋，必须加快生产、使用低VOC涂料的步伐。

经过多年的技术发展，我国的水性涂料已取得了很大的进步。部分企业的水性聚氨酯分散体所生产出的水性涂料，其性能在很多应用领域已经可以和溶剂型涂料相媲美。水性涂料的生产可以大力节约溶剂型涂料生产时的溶剂回收系统，排风装置，防火系统和职工的防护装置，因此节省了不少资金。

有报道称,由德国研究机构 Okopol 提交给欧盟委员会的一份报告中建议,欧盟涂料指令中设定的挥发性有机化合物 (VOCs) 的限量,应当延伸到其它一系列产品中。必须严格按照 VOCs 限量生产头发定型剂、防臭剂、止汗剂、溶剂型黏合剂、窗户清洁产品及木材涂料^[1]。

美国马雷克和比斯瓦吉特共同研制了一种在涂料中加入从虾、蟹壳中提取的壳聚糖和环氧丙烷构成的,能使被涂物质表面划伤后可自行修复的涂料。这种涂料除适用于汽车的自愈修复外,还可以喷涂其它可能被划伤的物体,如光盘、太阳镜、音乐播放器屏幕、手袋、鞋,甚至家具。也可用于医疗器械,防止器械上的划痕成为滋生细菌的“温床”。甚至还喷涂在一切物体暴露在外的表面上^[2]。

为迎接水性涂料唱主角时代的来临,本书在有限的范围内介绍了最新的含特殊增塑剂水性低 VOC 涂料的生产方法和应用实例。今后还将在本书的续集中不断介绍新的、有实用价值的低 VOC 水性涂料。

参 考 文 献

[1] 中国化工信息,2010年1月18日。

[2] 燕赵都市报转自新华社稿,2009年3月14日。

1.1 高性能水性涂料 (一)

对于有特殊需求的人行道、停车场、水泥地面、汽车修理厂等频繁使用的地面水性涂料,须硬度好、耐摩擦、耐划痕、耐擦洗、不泛白、与基底附着力强。曾经用过玻璃化温度高的聚合物配制的涂料来解决,但这需要使用大量挥发性大的有机溶剂,其结果是引发了环境污染。

本例介绍一种由含有能发生交联聚合结构的多级乙酰乙酰氧基官能团的乳液聚合物 (multistage acetoacetyl functional latex polymer) 和不饱和脂肪酸聚合物为主要原料配制成的水溶性涂料。该涂料挥发性有机化合物含量低,不含甲醛,硬度高,耐擦洗,没有环境污染。

1.1.1 原料

(1) 含乙酰乙酰氧基和不饱和脂肪酸的乳胶聚合物 丙烯酸、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、叔丁基乙酰乙酸酯、甲基丙烯酸 2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯、甲基丙烯酸(乙酰乙酰氧基)丙(丁)酯、甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰氧基)乙酯(AAEM)、丙烯酰胺、苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯腈、丙烯酸缩水甘油酯、双丙酮丙烯酰胺。

(2) 聚结剂(成膜助剂 coalescents) 乙二醇醚和含有 $R^1-(C(O)-X_r-O)_n-R^2$ 结构的化合物。

式中, R^1 为 $C_3 \sim C_{10}$; R^2 为 H 或烷基; r 为 1~4; n 为 2~3; X 为 $C_2 \sim C_8$ 的二价功能基。

(3) 硅烷偶联剂 β -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,三甲氧基甲硅烷基亚乙基三胺、氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷。

(4) 引发剂(用于多级乳液树脂聚合时的链增长) 过氧化氢、叔丁基过氧化物、过硫酸钠、引发剂与还原剂的混合物(甲醛次硫酸钠、硫代硫酸钠)。

(5) 表面活性剂(乳液聚合物稳定剂)

① 非离子表面活性剂 月桂酰氧基聚(10)乙氧基乙醇、壬基酚氧基聚(40)乙氧基乙醇、聚乙二醇 2000 单油酸酯、乙氧基化蓖麻油、蔗糖单椰子油酸酯、羟乙基纤维素聚丁基丙烯酸酯接枝共混物、二甲基硅烷聚氧化烯烃接枝共聚物。

② 阴离子表面活性剂 月桂基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、磺化丁二酸二辛酯钠盐、N-十二烷基磺化琥珀酰胺二钠

(6) 其它助剂 脱泡剂、分散剂、防腐剂、增稠剂、热稳定剂、离模剂、增塑剂、防缩孔剂(anti-cratering)、沉降抑制剂、UV 吸收剂、均染剂(流平剂)、荧光增白剂、消光剂、流变调节剂、耐刮痕和耐擦伤添加剂、杀微生物剂、填料、蜡。

1.1.2 生产方法

多级乙酰乙酰氧基功能乳胶聚合物由以下几步制预备乳液构成。

1.1.2.1 制乳化液

在反应容器中加入去离子水 500~800 份,乳化剂 2~6 份,通氮气,混合加热到 70~80℃。

1.1.2.2 制预乳液 1

在反应容器中按下述配方顺序加入(质量份)

去离子水	75~250	甲基丙烯酸丁酯	250~450
乳化剂	2~9	甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰氧基)乙酯	
引发剂(过磷酸钠)	0.2~0.6	(AAEH)	0~40
丙烯酸丁酯	50~100	(甲基)丙烯酸	5~30

1.1.2.3 制预乳液 2

在另一反应容器中按下述配方顺序加入(质量份)

去离子水	75~250	丙烯酸丁酯	5~100
乳化剂	2~9	甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰氧基)乙酯	
引发剂(过磷酸钠)	0.2~0.6	(AAEH)	0~40
甲基丙烯酸甲酯	150~500	(甲基)丙烯酸	5~30

上述原料加完后,混合,加热至 75℃,加入过硫酸钠 1~6 份,在 1~3h 内加入预乳液 1,用 20 份去离子水冲洗容器倒入上述反应容器中,升温至 80~85℃,再在 1~3h 内加入预乳液 2,加完后,用 20 份去离子水冲洗容器后倒入反应容器中,30min 后,加入 0.5~1.5 份异抗血酸与 20 份去离子水的混合液。加毕,将上述所得乳液聚合物冷却至 40℃,加入 1~30 份硅烷偶联剂,用 28% 浓氨水调节乳液聚合物的 pH 值至 7.5~8.5。

上面制得的预乳液 1 和预乳液 2 为下面制多级乙酰乙酰氧基功能性乳液聚合物提供了原料基础。

例 1 多级乙酰乙酰氧基功能性乳液聚合物制法

将上述含丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰氧基) 乙酯 (AAEM)、丙烯酸、甲基丙烯酸的预乳液 1 和含甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰氧基) 乙酯、丙烯酸的预乳液 2 共 100 份的上述二者的混合液中, 再加入 5 份甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰氧基) 乙酯和 0.8 份 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷混合, 得多级乙酰乙酰氧基乳液聚合物。经差热扫描量热计 (differential scanning calorimetry) 检测, 该聚合物有两个截然不同的玻璃化转变温度 T_g : 软级 (soft stage) T_g 约 2.4°C 和硬级 (hard stage) T_g 约 86.1°C 。固含量约 40%, 最低成膜温度低于 10°C 。

例 3 将上述的预乳液 1 [含丙烯酸丁酯、苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰氧基) 乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸] 与预乳液 2 [含甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰氧基) 乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸] 混合, 在 100 份上述混合物中加入 5 份甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰氧基) 乙酯和 0.8 份 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷混合, 得多级乙酰乙酰氧基功能乳液聚合物。经差热扫描量热计检测, 该聚合物有两个截然不同的玻璃化转变温度 T_g : 软级 T_g 1.8°C , 硬级 T_g 81.7°C 。固含量为 40%, 最低成膜温度低于 10°C 。

例 4a~4c 含多级乙酰乙酰氧基乳液聚合物涂料的配制

在具有高速搅拌器的容器中各按下面的原料配料混合, 中速搅拌 15min (表 1-1)。

表 1-1 多级乙酰乙酰氧基乳液聚合物涂料的配方及性质

项 目		例 4a	例 4b	例 4c
配料 /质量份	去离子水	183	183	183
	例 1 乳液聚合物	645		
	例 2 乳液聚合物		645	
	例 3 乳液聚合物			645
	表面活性剂 PSA-336	3	3	3
	消泡剂	3	3	3
	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇异丁酸酯	15	15	15
	氢氧化铵	3	3	3
	杀微生物剂	8	8	8
	杀菌剂	1.5	1.5	1.5
	乙二醇	9.3	9.3	9.3
性质	固含量	30.5%		
	固体体积	29.7%		
	密度	8.65 号/gal		
	挥发性有机化合物含量	92g/L		
	pH	8.5~9.5		
	黏度	12~20s		
	色泽	透明		

注: 1gal=4.546dm³。

1.1.3 涂膜性能

将涂料利用辊涂、喷涂、刷涂、温流涂、真空涂、帘流涂等方法涂覆于水泥车间地面、地砖、甲板、木材等基质上,等涂料干燥后,按 ASTM D4366 方法测其性能。

(1) 硬度 含一种乙酰乙酰氧基乳液聚合物的涂料,涂膜的硬度为 15~20s,平均摆动 5~15 次;而含多级乙酰乙酰氧基功能乳液聚合物的涂料,涂膜硬度约 30s,平均摆动 20~25 次。

(2) 涂膜耐压碎破坏性 在两块带有花纹的基材上,各涂两层相同厚度的涂层固化后,将两块面对面地并在一起,放在预热至 49℃ 的压机压板上,持续施以 6kgf/cm², 8kgf/cm² 和 10kgf/cm² 的压力 (1kgf=9.8N)。5min 后,将试片从压机上取下,目测涂膜耐受 6kgf/cm², 8kgf/cm² 的压力。

(3) 耐水性 合格。

1.1.4 应用

可应用于木材、塑料、金属、多孔材料、纤维水泥板、砖、瓦、玻璃纤维等基质的表面涂覆。

参考文献

- [1] T Howard Killilea, et al. (US), US 7, 834, 086 B2 (2010-11-16).
- [2] Larry B Brandenburyger, et al. (US), US 6, 762, 230 (2004-09-13).
- [3] T H 基利利, 代理人: 刘冬, 韦欣华. CN 101374918A (2009-02-25).
- [4] Raymond J Swedo, et al. (US), US 7, 939, 589 B2 (2011-05-10).

1.2 高性能水性涂料 (二)

随着工业发展、社会进步,人们生活质量的提高,对已使用多年的各种用于地面、墙面、人行道、经常遭受重力的车间、车船驾驶员脚垫以及其它各种基材涂覆的护层,都提高了对其耐磨、耐压、耐冲击、耐水洗等功能的要求。

本例提供一种含硅烷多级胶乳聚合物 (silane-functional multistage latex polymer) 和硅烷偶联剂,可以黏结水泥基质,并改进稳定性的水性涂料的生产方法。

1.2.1 原料

(1) 多级胶乳聚合物的原料 丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯/丁酯、甲基丙烯酸羟基丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸酰胺、苯乙烯、乙烯乙酸乙酯、乙酰乙酸基的化合物 [2-(乙酰乙酸基)甲基丙烯酸乙酯、AAEM] 等含不饱和乙烯基的单体。

(2) 偶联剂 含环氧基、氨基、异氰酸酯基等的化合物、三甲氧基硅烷基丙基二亚乙基三胺, N-甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、二乙基磷酸乙基三乙氧基硅烷、氨乙

氨基丙基三甲氧基硅烷、苯基氨基丙基三乙氧基硅烷。

(3) 非离子或阴离子表面活性剂 聚环氧乙烷(20)脱水山梨醇月桂酸酯、十二烷基硬脂酸钠、1-烷氧基-2-羟丙基硫酸钠。

表面活性剂的作用在于改善涂料中的成分与基质间的相互作用,增进成分的展涂性和涂料成分与湿表面功能。

(4) 引发剂 过氧化氢、过硫酸钾、叔丁基过氧化物。引发剂的作用为多级胶乳聚合物在链增长过程中,促进链的增长。

(5) 其它助剂 凝结剂(助成膜剂)、蜡乳化剂、流变调节剂、杀菌剂、杀虫剂、保鲜剂、热稳定剂、光亮剂、增塑剂、耐磨剂、硬化剂、紫外线吸收剂、沉降抑制剂、稀释剂等。

1.2.2 生产方法

例1 含有硅烷和乙酰乙酸基的胶乳聚合物制法

(1) 制预乳化剂1

在反应容器内加入(质量份)

去离子水	75~250	甲基丙烯酸丁酯	250~450
乳化剂	2~9	乙酰乙酸基化合物(AAEM)	0~40
过硫酸钠(引发剂)	0.2~0.6	乙烯基硅烷	0~15
丙烯酸丁酯	50~150	(甲基)丙烯酸	5~30
甲基丙烯酸甲酯	0~200		

混合物加热至 75℃ 进行反应。再在 1~3h 内加入过硫酸钠 1~6 份,然后用去离子水 20 份漂洗,继续反应 30min,升温至 80~85℃,再加入叔丁基过氧化物 0.5~1.5 份与去离子水 20 份的混合液、异抗坏血酸 0.3~1.5 份与去离子水 20 份的混合液。冷却到 40℃ 用 28% NH₄OH 调整 pH 值至 7.5~8.5。得胶乳预聚物 1。

(2) 预乳化剂2

在反应容器内加入(质量份)

去离子水	75~250	丙烯酸丁酯	5~100
乳化剂	2~9	乙酰乙酸基化合物(AAEM)	0~40
过硫酸钠	0.2~0.6	乙烯基硅烷	0~15
甲基丙烯酸甲酯	150~500	(甲基)丙烯酸	5~30

混合物加热至 75℃,再在 1~3h 内加入过硫酸钠 1~6 份,然后用去离子水漂洗,反应 30min。升温至 80~85℃ 使之聚合,再加入叔丁基过氧化物 0.5~1.5 份与去离子水 20 份的混合物和异抗坏血酸 0.3~1.5 份与去离子水 20 份的混合物,反应 30min 后,冷却至 40℃,用 28% NH₄OH 调整 pH 值至 7.5~8.5。得胶乳预聚物 2。

例2 多级胶乳与硅烷聚合物

制法同例1。由含丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸丁酯、AAEM、丙烯酸、甲基丙烯酸混合物的第一单体和含丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、AAEM 和丙烯酸混合物的第二单体,混合的 100 份总单体内加入 5 份 AAEM。再将 100 份多级胶乳聚合物与 0.8 份 γ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷(γ -glycidoxypopyltriethoxysilane)混合,得含硅烷的多级胶乳聚合物。