

水性涂料研究进展

唐林生^{1,2} 张梅² 张淑芬¹ 杨锦宗¹

(1. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;

2. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 评述了高性能水性涂料研究取得的重大进展, 涉及采用可聚合或大分子乳化剂及水溶性单体共聚的高固含量无皂乳液聚合技术, 基于 Michael 加成反应、活泼羰基与酰肼基反应以及乙酰乙酰基与多元胺反应的交联等室温交联方法, 紫外光固化以及水性树脂的混合技术等关键技术。指出水性涂料代表着低污染涂料发展的主要方向, 目前面临的难题是在可接受的成本前提下如何提高产品的性能, 使之达到与溶剂型涂料相同或接近的水平, 并进一步降低有机挥发物的排放量。

关键词: 水性涂料; 无皂乳液聚合; 室温交联; 紫外光固化; 树脂混合

中图分类号: TQ63

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)06-0014-04

Advances in waterborne coatings

TANG Lin-sheng^{1,2}, ZHANG Mei², ZHANG Shu-fen¹, YANG Jin-zong¹

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. School of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Great progress has been made in waterborne coatings. The research results at home and abroad show that the soap-free polymerization for emulsions with high solid contents with polymerizable or macromolecular emulsifiers and copolymerizing with water-soluble monomers, the crosslinking of waterborne coatings under ambient temperature through the Michael addition reaction, the reaction of acetoacetoxy groups with polyamines and carbonyl groups with hydrazide, UV-radiation curing and waterborne-resin blend will become key techniques for developing waterborne coatings of high performance. Waterborne coatings represent a major direction for developing more environmentally friendly ones, for which the challenge is to obtain comparable performance with solvent-borne coatings, with little or no solvent emission, and at a reasonable cost.

Key words: waterborne coating; soap-free emulsion polymerization; crosslinking under ambient temperature; UV-radiation curing; resin blend

水性涂料代表着低污染涂料发展的主要方向。为了不断改善其性能, 扩大其应用范围, 近半个世纪以来国内外对水性涂料进行了大量的研究, 其中无皂乳液聚合、室温交联、紫外光固化以及水性树脂的混合是目前该领域研究的热点, 并将成为水性涂料发展的关键技术。

1 高固含量无皂乳液聚合技术

常规乳液聚合所用乳化剂残留在乳液中造成涂膜耐水性、抗污性和光泽差及在使用过程中易产生泡沫等缺点。为此, 国内外一直致力于开发无皂乳

液聚合技术。为了合成能满足涂料要求的稳定的高固含量无皂乳液, 国内外进行了大量的研究, 其中具有发展前景的方法主要有以下 3 种。

1.1 采用水溶性单体共聚

所用水溶性单体包括羧酸类、酰胺类、羟基类、磺酸类单体和一些阳离子单体。在聚合过程中, 共聚单体由于其强亲水性而结合在胶粒表面, 形成亲水性膜而产生立体稳定效应。离子型单体还使胶粒表面产生电荷, 通过静电斥力来维持乳液的稳定。

单体的种类、用量、加料方式、羧基单体的中和度对聚合及乳液的稳定性均有影响。单体的水溶性

收稿日期: 2003-01-06; 修回日期: 2003-04-07

作者简介: 唐林生(1962-), 男, 在职博士生, 研究员, 通讯联系人, 0532-4023929, 18602@public.qd.sd.cn; 杨锦宗(1932-), 男, 教授, 博导, 中国工程院院士, 主要从事精细化学品的开发及相关理论研究。

太大,易在水相发生均聚;反之,易埋在胶粒内,均不利于无皂聚合^[1]。采用合适的水溶性单体可制得较高固含量的无皂乳液。利用羧基单体,采用两步法聚合可制备固含量40%以上的无皂乳液。第一步在低pH值下聚合制成种子乳液;第二步提高种子乳液的pH值,使聚合物上的羧基离子化,形成高度带电的乳胶粒作为进一步聚合的场所^[2]。联合使用水溶性羟基单体和离子型引发剂也可制备出稳定的高固含量无皂乳液^[3]。唐广粮等^[4-5]利用烯烷基甘油醚磺酸盐、3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸盐等制备出固含量高达60%的稳定的无皂乳液。

1.2 采用可聚合乳化剂

已报道的可聚合乳化剂种类很多,主要有烯丙醇的衍生物、苯乙烯的衍生物、马来酸的衍生物、丙烯酰胺的衍生物、(甲基)丙烯酸及其酯的衍生物等^[6]。

为了使可聚合乳化剂键合在乳胶粒表面而产生良好的稳定效果,可聚合乳化剂应具有适当的聚合活性和亲水性。聚合活性太高,它在聚合过程的早期就会和其他单体共聚而埋在颗粒内部;活性较低,则它在聚合过程的后期才与其他单体共聚,不易埋在颗粒内而位于颗粒的表面^[7];但聚合活性太小,它就难以键合到乳胶粒上。亲水性太小的可聚合乳化剂也易埋在颗粒内,但太大可能会在水相聚合,形成水溶性聚合物^[6]。

可聚合基团的位置对聚合过程及乳液的稳定性有较大的影响。双键位于疏水端的最易聚合,位于亲水端的因亲水端之间的排斥作用而难聚合^[6]。采用合适的可聚合乳化剂可制备固含量50%以上的稳定的无皂乳液^[8-9]。

1.3 采用大分子乳化剂

大分子乳化剂的迁移性远低于小分子乳化剂,在聚合过程中还可能与乳胶粒发生接枝作用,因而采用大分子乳化剂可克服小分子乳化剂易迁移、易起泡的缺点。用于乳液聚合的大分子乳化剂包括嵌段共聚物、接枝共聚物等。采用大分子乳化剂可制备固含量30%~40%的稳定的无皂乳液^[10-11]。

国外一些公司已开始采用无皂乳液聚合技术生产高性能涂料,多数采用的是可聚合乳化剂,但由于所用可聚合乳化剂的聚合活性低,相当一部分仍起小分子乳化剂的作用,因而还不能完全解决常规乳液聚合存在的问题。另外,这类乳化剂的售价太高,适应性差,也影响了它们的推广使用。

2 水性涂料的常温交联技术

交联可显著提高涂膜的性能,是发展水性工业涂料的重要手段。水性涂料的交联可分为烘烤交联和常温交联。烘烤交联需要消耗能量,使用不方便。因此,人们更重视常温交联的研究^[12-14]。

近些年国外开发出很多新的常温交联体系,笔者认为具有工业应用前景的主要有以下几种。

2.1 基于 Michael 加成反应的交联体系

近年来基于 Michael 加成反应的室温交联体系得到了迅速发展。反应要求以碱金属醇盐或强有机碱(如四丁基氢氧化铵)作为催化剂。Rohm & Haas 公司由叔胺与环氧化合物合成的催化剂也有较好的催化效果^[15]。低分子质量的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、含丙烯酰基的丙烯酸聚合物以及由马来酸、亚甲基丁二酸、马来酰亚胺及其衍生物合成的不饱和聚酯等都可作为活泼氢的受体^[16]。含有乙酰乙酰基的丙烯酸酯、丙二酸类聚酯、聚硫醇、聚脲和以酮亚胺形式被保护起来的聚胺则可作为活泼氢的给体^[17]。该体系可在室温下迅速交联,形成的涂膜具有良好的强度、耐水性和抗擦洗性。

2.2 羰基与酰肼基团的交联体系

利用含羰基的聚合物与酰肼基团在酸催化条件下发生脱水反应,可实现涂料的室温交联固化。含酰肼基的交联剂既可是小分子化合物(如己二酸二酰肼),也可是含酰肼的聚合物。含羰基的聚合物一般由含羰基的单体如双丙酮丙烯酰胺、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)与其他单体共聚而得。Mitsubishi Yuka Badische 公司^[18]使用丙烯醛,通过乳液聚合,再经酰肼化,合成出了单组分的室温固化乳液涂料。含羰基的聚合物也可利用含多氨基脲的化合物进行室温交联^[19]。该体系一般用氨水调节乳液为碱性,密封保存。使用时氨随水挥发,体系呈酸性,交联反应得以发生。

2.3 乙酰乙酰基与多元胺化合物的交联体系

利用含乙酰乙酰基官能团的聚合物和多元胺的反应可制备出具有良好的耐溶剂性、耐水性、抗粘连性等优点的室温固化水性涂料^[20]。含乙酰乙酰基官能团的聚合物是通过 AAEM 与其他单体共聚而得的。该单体具有毒性低、易共聚的特点。加入氨水或挥发性胺使体系的 pH > 9,乙酰乙酰基可迅速转变为稳定的烯胺,因而可防止在贮存过程中乙酰乙酰基发生水解和交联而提高产品的性能及贮存稳定性^[20]。

水性涂料室温交联目前存在的主要问题是室温下交联反应的活性低,因而涂膜的交联密度小,致使涂膜的硬度、耐水性等仍达不到溶剂型漆的水平。

3 紫外光固化交联

紫外光固化涂料一般要使用反应性稀释单体等有机挥发组分(VOCs)。这些组分不仅对环境及人体健康有害,而且在紫外光固化过程中难以完全反应,影响涂膜的性能。水性涂料采用常温固化一般时间较长,且固化不完全。因此,从 20 世纪 80 年代末国外就开始研究紫外光固化水性涂料。以水代替反应性稀释剂,一方面消除了紫外光固化涂料使用 VOCs 而导致的污染和刺激等问题,另一方面也为水性涂料提供了一种新的固化手段。

光固化水性涂料的组成大体上包括水性不饱和官能化树脂、光引发剂及各种助剂。含不饱和官能团的水性树脂在光引发剂的作用下,经紫外光照射发生自由基聚合而固化。不饱和树脂多以常见树脂进行不饱和和官能化而得。例如,聚氨酯丙烯酸酯一般由(甲基)丙烯酸- β -羟乙(丙)酯与聚氨酯端异氰酸酯基团反应而得^[21],聚酯丙烯酸酯一般由聚酯端羟基与丙烯酸酯化或由聚酯端羧基与甲基丙烯酸缩水甘油酯反应而得^[22]。不饱和聚酯和环氧树脂可直接用于光固化水性涂料^[23]。以上树脂既可以是水溶性的,也可以是乳液或水溶胶。所用光引发剂应与水性树脂高度相容。在欧美等发达国家,一些公司已推出了光固化水性涂料产品,主要用作塑料的罩印清漆及油墨。但总的来讲,紫外光固化水性涂料仍处于探索阶段,研制高效的光引发剂是要开展的主要课题。

4 水性树脂的混合技术

4.1 硬、软乳液的混合

近 10 多年来,采用硬、软乳液混合来改善涂膜的硬度、抗粘连性、抗污性及减少聚结剂用量的方法已引起了国外学者的兴趣。采用硬、软乳液混合,软乳液保证低温成膜,硬乳液赋予涂膜硬度和抗粘连性等。国外的研究表明,要获得良好的涂膜,软乳液和硬乳液的质量比应大于 1,最理想的是 60:40。在此条件下,混合乳液的最低成膜温度接近于软乳液的,但涂膜的硬度和抗粘连性明显提高^[24]。混合乳液形成的涂膜的光泽一般较单一乳液的差,要获得光泽高的涂膜,2 种乳液的折射率要接近。硬乳胶粒粒径要比软乳胶粒的小^[24]。涂膜的光泽还与硬

乳胶粒表面的一COOH 及表面活性剂的覆盖率等有关^[25]。

4.2 乳液和水溶性树脂的混合

加入水溶性聚合物或齐聚物能改善乳液的成膜特性,提高涂膜的致密性和光泽度。水溶性聚合物有以下作用^[26]:①含亲水性基团多及分子质量较小的水溶性聚合物对颜料具有良好的分散性;②具有表面活性的水溶性聚合物能提高乳液的稳定性;③填充乳胶粒之间的空隙,提高涂膜的致密性。为了充分发挥水溶性聚合物与乳液的协同作用,增大水溶性聚合物的添加量,所加的水溶性聚合物必须含有活性官能团,在成膜过程中能发生交联反应。

4.3 不同类型树脂的混合

将各种类型的树脂混合可做到取长补短。采用简单的混合,由于聚合物之间的相容性不好,存在着相分离,达不到预期的效果。为了解决该问题,人们围绕化学接枝和杂化(hybrid)聚合进行了许多研究。杂化聚合可以被认为是在一种聚合物存在下进行另一种聚合物的聚合。

关于在水分散性聚氨酯存在下进行丙烯酸类单体的乳液聚合以获得聚氨酯-丙烯酸树脂水分散体的报道很多。采用以上方法聚合,聚合物之间达到分子水平的紧密接触,相互纠缠及少量的接枝,形成了核/壳互穿网络结构。和简单的混合相比,乳液聚合提高了聚合物之间的相容性,可不用或少用表面活性剂。以上因素使涂膜的光泽、耐水及机械性能等得以改善。最常见的方法是在丙烯酸类单体中进行聚氨酯的聚合,然后用胺中和使聚氨酯和丙烯酸类单体分散于水中,加水溶性引发剂进行聚合^[27]。若所加的聚合物是水不可分散的,那么它可和单体一起在乳化剂和高剪切力的作用下分散于水中,然后进行乳液聚合。

为了进一步改善聚合物之间的相容性,对这种情况最好采用细乳液聚合。J. W. Gooch 等^[28]在油改性聚氨酯存在下,采用杂化细乳液聚合,制备出贮存稳定性优异的油改性聚氨酯-丙烯酸接枝共聚物乳液。油中的双键在成膜过程中产生自氧化交联,形成的涂膜具有良好的附着力和硬度。S. T. Wang 等^[29]在醇酸树脂存在下采用杂化细乳液聚合,制备出稳定的醇酸树脂-丙烯酸树脂接枝共聚物乳液,得出了类似的结论。

采用杂化细乳液聚合具有很多优点:①聚合过程稳定;②聚合是在溶有聚合物的单体液滴中进行,有利于接枝;③利用疏水性树脂作助表面活性剂,制

备的聚合物产品不含小分子表面活性剂。

杂化聚合也可在溶剂中进行^[30],例如,先在有机溶剂中进行聚氨酯的聚合,然后加入丙烯酸类单体和油溶性引发剂进行自由基聚合,形成的聚氨酯-丙烯酸树脂接枝共聚物通过加入氨水分散于水中,减压回收溶剂得产品。在杂化聚合过程中,若所用聚合物含乙烯基,则聚合物可参与乙烯基单体的聚合,有利于提高接枝率,更进一步地改善聚合物之间的相容性,因而所得涂膜的性能更好。

近10多年来,水性树脂的混合作为发展高性能水性涂料的一种简单而有效的方法受到了国外的高度重视。要获得理想的效果关键在于提高水性树脂之间的相容性。

5 结语

随着人类对环境及健康的日益重视,水性涂料已获得了愈来愈广泛的应用。国内工业涂料的水性化水平和工业发达国家相比存在着很大差距。水性涂料面临的主要难题是在成本可接受的前提下如何提高产品的性能,使之达到与溶剂型漆相同或接近的水平,并进一步降低VOCs的排放量。高固含量无皂乳液聚合、水性涂料的室温交联、紫外光固化以及水性树脂的混合技术将成为实现这一目的的关键技术,我国应重视这些技术的研究。

参考文献

- [1] Aslamazova T R. [J]. *Prog Org Coat*, 1995, 25: 109 - 167.
- [2] 郝海涓, 郝广杰, 郭天璞, 等. [J]. 离子交换与吸附, 1999, 15(6): 453 - 459.
- [3] Guo T Y, Song M D, Zhou Q Y, *et al.* [J]. *Chinese Chemical Letters*, 1998, 9(7): 683 - 686.
- [4] 唐广粮, 郝广杰, 宋谋道, 等. [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(11): 1804 - 1807.
- [5] 唐广粮, 郝广杰, 宋谋道, 等. [J]. 高分子学报, 2000, (3): 267 - 270.
- [6] 陈德铨, 王坚, 王晨. [J]. 精细化工, 2001, 18(8): 435 - 437.
- [7] Sindt O, Gauthier C, Hamaide T, *et al.* [J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 2768 - 2776.
- [8] Toyo Ink Mfg Co Ltd. Aqueous resin dispersions for glossy coatings [P]. JP 04 - 170402, 1992 - 06 - 18.
- [9] Nisshin Chem Ind Co Ltd. Preparation of core - shell type emulsions [P]. JP 06 - 49108, 1994 - 02 - 22.
- [10] 唐黎明, 董汉鹏, 刘德山, 等. [J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(1): 17 - 19.
- [11] Mitsubishi Petrochem Co Ltd. Anionic polymer surfactants, manufacture thereof, and manufacture of dispersions using the same [P]. JP 05 - 155950, 1993 - 06 - 22.
- [12] 三洋化成工业株式会社. 聚合物组合物水分散液 [P]. CN 1131959, 1996 - 09 - 25.
- [13] OSi Specialties Inc. Aqueous silylated polymer curable compositions [P]. WO 97/30120, 1997 - 08 - 21.
- [14] Harui N, Agawa T. [J]. *J Coat Technol*, 1998, 70(880): 73 - 77.
- [15] Rohm & Haas. Reaction method of methylene compounds with alkene compounds, their compositions, and uses thereof [P]. EP 326723, 1989 - 08 - 09.
- [16] Grawe J R, Buifkin B G. [J]. *J Coat Technol*, 1981, 53(676): 45 - 57.
- [17] Clemens R J, Rector F D. [J]. *J Coat Technol*, 1989, 61(770): 83 - 95.
- [18] Mitsubishi Yuka Badische Co Ltd. Aqueous cross - linkable resin composition [P]. JP 05 - 179102, 1993 - 07 - 20.
- [19] Asahi Chem Ind Co Ltd. Aqueous acrylic coatings and finished method therewith [P]. JP 11 - 35876, 1999 - 02 - 09.
- [20] Esser R J, Devona J E, Setzke D E, *et al.* [J]. *Prog Org Coat*, 1999, 36: 45 - 52.
- [21] Kim H D, Kim T W. [J]. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67: 2153 - 2162.
- [22] Visconti M, Cattaneo M. [J]. *Prog Org Coat*, 2000, 40: 243 - 251.
- [23] Jung S J, Lee S J, Cho W J, *et al.* [J]. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 695 - 708.
- [24] Winnik M A, Feng J. [J]. *J Coat Technol*, 1996, 68(852): 39 - 50.
- [25] El - Aasser M, Tang J, Wang X, *et al.* [J]. *J Coat Technol*, 2001, 73(920): 51 - 63.
- [26] Nakayama Y. [J]. *Prog Org Coat*, 1998, 33: 108 - 116.
- [27] Hegedus C R, Kloiber K A. [J]. *J Coat Technol*, 1996, 68(860): 39 - 48.
- [28] Gooch J W, Dong H, Schork F J. [J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76: 105 - 114.
- [29] Wang S T, Schork F J, Poehlein G W, *et al.* [J]. *J Appl Polym Sci*, 1996, 60: 2069 - 2076.
- [30] Hirose M, Zhou J, Nagai K. [J]. *Prog Org Coat*, 2000, 38: 27 - 34. ■

《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站网址为: <http://www.xdhg.cn>、<http://xdhg.periodicals.net.cn> 和 <http://xdhg.chinajournal.net.cn>, 欢迎广大读者访问。从网上, 您可以查到近年《现代化工》文章目录, 了解对稿件的要求及投稿注意事项, 也可以在网上了解我们的广告联系办法、期刊订阅方法, 以及近期授权和申请的中国化工专利。另外, 如果您对本刊有什么建议和意见, 也可以在网上留言。