

叔碳酸乙烯酯和叔碳酸缩水甘油酯 在水性工业涂料中的应用

孙兰波

(河北四友卓越科技有限公司, 河北 霸州 065700)

摘要: 叔碳酸乙烯酯和叔碳酸缩水甘油酯可以通过制备叔碳乳液和叔碳水性分散体树脂来制备水性工业涂料。因叔碳结构, 叔碳水性工业涂料有着显著性能优势, 是替代溶剂型工业涂料的重要路径。

关键词: 叔碳酸乙烯酯; 叔碳酸缩水甘油酯; 叔碳乳液; 叔碳水性分散体树脂; 水性工业涂料

中图分类号: TQ633 文献标志码: A 文章编号: 1007-9548(2017)05-0012-06

Application of Vinyl Esters and Glycidyl Esters of Tertiary Carboxylic Acids in Waterborne Industrial Coatings

SUN Lan-bo

(Hebei Shield Excellence Technology Co., Ltd., Bazhou 065700, Hebei, China)

Abstract: Vinyl esters and glycidyl esters of tertiary carboxylic acids can be used to produce emulsions and dispersions by copolymerization and then produce waterborne industrial coatings, whose performance is very outstanding because of the tertiary groups in its structure and which is a innovative substitute for the current solvent based industrial coatings.

Key words: vinyl esters of tertiary carboxylic acids; glycidyl esters of tertiary carboxylic acids; emulsion; dispersion; waterborne industrial coating

0 引言

挥发性有机化合物 (VOC) 进入大气参与形成臭氧, 造成光化学烟雾, 导致空气质量变差, 并在一定的水雾状态下与空气中的氨等物质发生气溶胶反应形成雾霾颗粒 PM_{2.5}。此外, 大约有 30% 的 VOC 种类属于有毒空气污染物, 直接危害人体健康。

我国现在每年 VOC 大气排放量约为 3 000 万 t, 其中与涂料相关的排放大于 600 万 t, 工业涂料由于溶剂型所占比例高, 是涂料相关 VOC 的最主要来源。减少工业涂料 VOC 排放已经成为当务之急。

叔碳酸乙烯酯和叔碳酸缩水甘油酯是重要的涂料

单体, 特别适用于制备水性、粉末、高固体分或无溶剂、UV 固化等低 VOC 排放的工业涂料。因其结构原因, 所制备的叔碳漆不仅 VOC 排放低, 而且具备优异的耐受性、施工性和装饰性等。本文重点介绍这 2 种叔碳单体在水性工业涂料中的应用。

1 叔碳酸乙烯酯在水性工业涂料中的应用

1.1 叔碳酸乙烯酯的构效关系

叔碳酸乙烯酯所特有 α 位的多支链脂肪族结构, 使其具有优异的性能。该结构可以通过空间位阻保护所在聚合物链自身和相邻单体的酯键免于水解, 从而带来优异的抗碱特性; 同时提高所在聚合物的耐水性和对溶剂等的耐受性; 同样的原因, 使所在聚合物的性能不会因紫外线而降解, 不会产生黄变。叔碳酸乙烯酯的这种作用称为盾牌效应。

此外, 它的多支链化结构使其对于颜填料有非常好的润湿性, 对于基材有优异的粘结力, 其形成的涂料

收稿日期: 2017-03-14

作者简介: 孙兰波 (1963—), 男, 硕士, 长期从事叔碳酸及单体、叔碳乳液、叔碳树脂、叔碳漆和叔碳黏合剂研究。E-mail: sunlanbo@hbshield.com。

有非常好的流平性。叔碳酸乙烯酯既可以在有机溶剂体系中也可以在水性体系中进行聚合,通过其不饱和双键与乙烯基和丙烯酸类单体共聚。叔碳酸乙烯酯是一个系列单体,不同单体的 T_g 不同,可以制备不同 T_g 的聚合物。

在水性体系中,叔碳酸乙烯共聚物一般采用乳液聚合的方式,使用保护胶体或表面活性剂可轻松保持叔碳酸乙烯乳液的稳定性。其竞聚率与醋酸乙烯相似,因此非常容易与之反应形成无规共聚物。当叔醋乳液中叔碳酸乙烯含量为 25% 时,其性能与纯丙乳液相同。由于醋酸乙烯价格低廉,叔醋乳液的性价比非常高。

使用胶体保护可以使叔碳酸乙烯共聚制备黏合剂和喷雾干燥产生的乳胶粉,其强大的疏水性可以抵消由于在聚合物中加入亲水性添加剂而带来的对水的敏感性。

叔碳酸乙烯酯的典型应用包括:水性工业涂料、室内外建筑装饰涂料、疏水防水体系、木工胶、压敏胶黏剂、建筑胶黏剂、可再分散粉末产品和乳胶混凝土外加剂、纺织品与无纺布黏合剂、弹性体屋顶涂料等。

1.2 叔碳酸乙烯酯共聚乳液在水性工业涂料中的应用

1.2.1 叔丙乳液较纯丙乳液的优势特征

测量乳液膜与水滴的接触角发现,加入 30% 新癸酸乙烯酯的叔丙乳液与水滴的接触角比纯丙乳液有显著提高,见图 1。

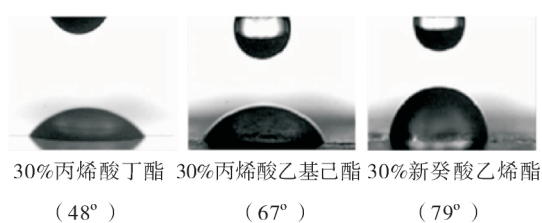


图 1 接触角

此外,乳液膜的耐水白、吸水率和酯键水解率试验结果均证明叔丙乳液膜的疏水和抗碱水解能力显著优于纯丙乳液,而且随着叔碳酸乙烯在叔丙乳液中含量的增加而增强。

叔碳酸乙烯酯与丙烯酸酯共聚所得到的聚合物乳液与纯丙聚合物乳液相比,其性能有显著地提高,叔丙乳液非常适合作为水性工业涂料来使用。

1.2.2 叔丙乳液应用于水性金属防腐涂料

F Decocq 等^[1]给出用叔丙乳液制备水性防腐涂料的方案,他们认为金属防腐用叔丙乳液的设计要点如下所示。

1) 乳液与金属附着力:当叔碳酸乙烯用量在叔丙乳液单体中达到 60% 时,该乳液在金属表面的附着力最强。此外,由于磷酸基有助于提高附着力,因而选用

C12-18 烷基聚氧乙烯醚(5)磷酸酯作为表面活性剂。

2) 疏水性:该研究认为, T_g 高的乳液疏水性强;当叔碳酸乙烯质量超过单体总量 50% 时水滴泛白试验效果最好,而用纯丙乳液和叔丙乳液涂布多孔物质,如砖或木块,在水中浸泡 15 min,取出后测量水的增加量,发现叔丙乳液吸水量显著较低,证明了其对于因水的侵蚀有更好的阻碍作用。

3) 乳液稳定性:在乳液聚合物的主链上需要有水溶性功能型单体(如丙烯酸),此外需要加入单体量 5% 的阴离子表面活性剂。

4) 抗碱性:通过将不同含量叔碳酸乙烯的叔丙乳液膜浸泡在 50 °C、2% 的氢氧化钠水溶液 5 周时间后,测量这些乳液膜的失重发现,50% 的叔碳酸乙烯含量的叔丙乳液的碱损失量为 10%,30% 叔碳酸乙烯含量的碱损失量为 15%,而纯丙乳液为 35%,可见高含量叔碳酸乙烯的叔丙乳液有更好的抗碱性。

5) 金属防腐涂料乳液的综合解决方案:该叔丙乳液的 T_g 在 0 ~ 40 °C,对水的吸收率低于 25%,耐水滴泛白试验 8 级以上(0 级全泛白—10 级不泛白)。

用该叔丙乳液制备的水性金属防腐底漆,其固含为 50%,PVC 为 23%,最低成膜温度分别为 13 °C 和 32 °C。对该涂料的性能进行了检测,结果如下:弯曲性能(锥形轴)、杯突试验和 T 弯试验无可见变化;划格试验 2 ~ 3 级;MEK 擦拭往返 50 次外观无变化;QUVB 试验 480 h 白度和黄变无明显变化;盐雾试验 250 h 仅有微小起泡,750 h 不出现严重的起泡和面积腐蚀。

该文献通过叔丙乳液与纯丙乳液对比说明叔丙乳液制备的涂料性能有显著的优势,更适用于金属水性防腐涂料的制备。

1.2.3 叔丙乳液应用于水性木器涂料

木器漆不仅要有优良的耐候性,而且要具有足够的柔韧性以适合木器的膨胀与收缩。同时木器漆还需要有相当的硬度以防止碰撞对木器造成损害,此外,还应具有强的附着力和容易施工等。

目前,木器漆的开发集中于水性丙烯酸酯体系,一方面丙烯酸酯乳液可以防潮和防紫外线的侵蚀,另一方面是由于环保压力,木器漆必须水性化。而为了适应木器的特点,核壳共聚和自交联乳液的研发成为了水性木器漆开发的基本方法。这些经过粒子设计的乳液既具有柔韧性,能适应木器的热胀冷缩,也很硬可以防止碰撞。

尽管有了这些进展,但是水性木器漆的防潮功能仍然需要优化。一个重要的发展方向就是使用高疏水性的单体,这些单体可以赋予涂料持久的疏水性。叔碳酸乙烯具有高度的疏水性,它可以增强所在乳液的疏

水性和抵抗紫外线的的能力,用它来修饰聚丙烯酸核壳乳液是最佳的选择。

Nathalie Havaux 等^[2]制备了含有 30%叔碳酸乙烯,核壳共聚自交联叔丙乳液,其壳的 T_g 为 0 °C,而核的 T_g 为 50 °C,通过制备水性木器漆并对其性能检测发现:该涂料的 VOC 趋近于零,72 h 吸水量 <200 g/m²,水白试验基本无变化,24 h 蒸气透气性 >50 g/m² 2 000 h 老化试验不会出现起泡、裂缝、剥落、粉化等现象,光泽保持率 >60%,颜色变化 $\Delta E < 5$,该叔丙乳液的性能远超相应的纯丙乳液的性能。

1.2.4 叔丙乳液应用于水性塑料涂料

由塑料特别是聚烯烃制备的汽车部件(如保险杠)、家具和其他物件,由于表面张力低,一般涂料很难与其牢固粘接。迄今为止,塑料表面的涂料都有些不足。如其与塑料表面粘接力不好,在涂覆前必须对基材进行电晕等预处理;或者该涂料乳液中要有氯代物如氯代烯烃等。

由于环境保护的压力,含氯的涂料将被禁止使用,而电晕等预处理则会增加成本而且也会带来健康风险。目前对于塑料表面涂料的需求可以概括为:不含氯,超低 VOC,相对高的固含量,可以在 100 °C 以下成膜,并且可以很好地粘结在未经处理的塑料表面。

Shell 专利^[3]给出了解决方案,鉴于叔碳酸乙烯的表面张力较低,所以该方法使用了相对单体总质量 80% 以上的叔碳酸乙烯单体,同时使用了丙烯酸、有机硅烷交联剂、丙烯酸和叔碳酸缩水甘油酯的加成物,经自由基聚合形成了两类水性涂料,一类是单组分涂料,另一类是需要异氰酸酯参与交联的双组分涂料,该涂料各方面的性能均达到了目前塑料涂料的所有需求。

1.3 叔碳酸乙烯酯均聚乳液在水性工业涂料中的应用

对涂料的一个基本要求是其能够赋予被涂底材耐水能力。由于乳液是涂料的基料,因此如何提高乳液聚合物的疏水性,有效阻隔水的侵蚀是乳液研究的一个永恒课题。

常用的乳液聚合物包括丙烯酸体系和乙酸乙烯酯及其共聚物体系,其单体如丙烯酸酯、醋酸乙烯等自身疏水性并不高,因此其形成的乳液在疏水和抗碱方面都存在问题。

而叔碳酸乙烯酯如新壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、新十一酸乙烯酯、新十二酸乙烯酯等却是高疏水性聚合物的单体。以 20 °C、100 g 水可溶解单体质量来衡量单体的水溶解度发现:丙烯酸甲酯 5.2 g,乙酸乙烯酯 2.5 g,丙烯酸乙酯 1.8 g,甲基丙烯酸甲酯 1.5 g,乙烯 1.1 g,氯乙烯 0.6 g,丙烯酸丁酯 0.16 g,苯乙烯 0.03 g,丙烯酸 2-乙基己酯 0.01 g,新戊酸乙烯酯 0.08 g,2-乙

基己酸乙烯酯 <0.01 g,新壬酸乙烯酯 <0.001 g,新癸酸乙烯酯 <0.001 g,新十一酸乙烯酯 <0.001 g,新十二酸乙烯酯 <0.001 g。

叔碳酸乙烯酯这些疏水单体与乙酸乙烯或丙烯酸酯共聚,提高了这些乳液聚合物的抗水解性,甚至把叔酯乳液的性能提高到了和纯丙乳液一样的水平,而叔丙乳液则弥补了纯丙乳液多方面的不足,使其更适用于水性工业涂料的制备。

既然如此,那么如果叔碳酸乙烯可以实现均聚,这将形成一类超级疏水乳液,它将帮助水性乳胶漆涂料的性能向溶剂型涂料性能实现真正的靠拢。

但是叔碳酸乙烯的非常疏水特点为其共聚带来了阻碍,其非常之疏水导致其在乳液聚合过程中单体输送速度缓慢,从而导致了低反应性,难以实现均聚。

然而,DOW 的专利^[4]为叔碳酸乙烯均聚指明了一个新的方向,其核心是使用的单体越疏水,则在聚合过程中就要选用越疏水的表面活性剂,也就是 CMC 越低的表面活性剂。凭借这个思想,该专利实现了叔碳酸乙烯的均聚,制备出了迄今为止最为疏水的乳液聚合物。而该乳液聚合物可以应用到现有已知的乳液应用的各个领域,包括水性工业涂料,而且性能更加优越。

1.4 叔碳酸乙烯酯在水性分散体工业涂料中的应用

叔碳酸乙烯酯可以在溶剂中与丙烯酸酯等进行自由基聚合反应,叔碳酸乙烯可以将自身的耐受性、疏水性和脂溶性等优势特征以这种方式带入到所形成的聚合物中。Shanti Swarup 等^[5]在叔碳酸缩水甘油酯和聚酯多元醇的存在下,加入丙烯酸酯单体进行杂化时同时加入了叔碳酸乙烯单体,对叔碳酸乙烯这种应用进行了描述。

2 叔碳酸缩水甘油酯在水性工业涂料中的应用

2.1 叔碳酸缩水甘油酯的构效关系

叔碳酸缩水甘油酯是一个在 α 位具有多支链的羧酸的缩水甘油酯。其环氧基可以通过反应将其带入到聚合物中,同时产生一个羟基,而多支链的叔碳酸部分则赋予该聚合物以优异的性能。

叔碳酸缩水甘油酯有较低的黏度和较高的沸点,以新癸酸缩水甘油酯为例,其沸点为 251 ~ 278 °C,在 25 °C 时的黏度仅为 7.13 mPa·s。低黏度可以使其作为打底溶剂,并以活性稀释剂方式参与树脂聚合反应,减少或不使用有机溶剂;而高沸点可以使该聚合反应在较高的温度下进行,无需加压并可制得低相对分子质量和窄相对分子质量分布的低黏度高固体分树脂。

在聚合物中,叔碳酸缩水甘油酯由于空间位阻作用,可以降低聚合物链的相互作用,从而降低树脂黏度。因此其可以大幅度减少溶剂型涂料的溶剂用量,

以及水性涂料的助溶剂用量。

叔碳酸缩水甘油酯可以增加所在聚合物在脂肪族有机溶剂中的溶解度,这降低了其涂料中有机溶剂特别是芳香族溶剂的使用量。

叔碳酸缩水甘油酯赋予所在树脂更好的颜料润湿性,从而使颜料更容易在其树脂中进行分散,减少了研磨时间,增强了涂料的稳定性。

叔碳酸缩水甘油酯可以通过降低黏度和表面张力来提高所在涂料的流平性,这可赋予所制备涂料具有出色的光泽和丰满度,并最大限度地减少涂料表面的瑕疵,比如针孔、鱼眼和火山口等。

聚合物中的叔碳酸缩水甘油酯的大疏水性基团,为该聚合物赋予更好的疏水性,降低了极性物质和化学物质对其的渗透性,同时也由于空间位阻的盾牌效应使所在的聚合物具有出色的耐化学侵蚀性、耐光照和耐气候性。

叔碳酸缩水甘油酯在引入树脂时会引入一个羟基,该羟基可以用作交联点(通常会与其他具有羟基的中间体一起)与交联剂如氨基树脂和聚异氰酸酯树脂等反应形成交联树脂。

2.2 叔碳酸缩水甘油酯在水性阴极电泳漆中的应用

低相对分子质量的环氧树脂可以与多胺反应来制备高级树脂。该树脂具有的羟基可用于交联反应,具有的胺基可以在用乳酸中和后使该树脂分散在水中,由此树脂可制备阴极电泳漆。

叔碳酸缩水甘油酯可以通过其环氧基与胺的反应非常容易地嵌入到树脂中。叔碳酸缩水甘油酯的存在,降低了该树脂的黏度,从而减少了助溶剂的用量,同时显著地改善了涂料的流平性。

2.3 叔碳酸缩水甘油酯制备水性分散体树脂

2.3.1 叔碳酸缩水甘油酯用于制备丙烯酸多元醇水性分散体树脂及水性工业涂料

用带有羧酸基的(甲基)丙烯酸,与带有羟基的丙烯酸酯以及其他丙烯酸单体在有机溶剂中通过自由基引发的聚合反应制备同时具有羧基和羟基的丙烯酸多元醇树脂,然后通过蒸馏除去溶剂,再通过碱性物质将该树脂的游离羧基进行中和成盐,并使之分散于水中即可制备丙烯酸多元醇的水性分散体树脂,使用该树脂并配合以氨基树脂或者聚异氰酸酯作为固化剂,即可制备水性工业涂料。这是溶剂型工业涂料水性化最常使用的方法。

这种方法制备丙烯酸多元醇有4个显著的缺点:1)由于聚合反应温度在130~180℃,因此对于低沸点的溶剂,该聚合反应需要在加压釜中进行,造价高而且危险;2)在聚合完成后,还需要将溶剂蒸除,这不仅

费时耗能,而且长时间的蒸馏会使各类丙烯酸多元醇和羟基单体之间发生酯交换反应,造成相对分子质量增加,导致制备的树脂黏度增加,难以分散到水中形成分散体;3)丙烯酸多元醇分散体树脂的抗化学侵蚀能力弱,形成的树脂的耐受性差;4)该树脂形成的漆膜的流平性、亮度和丰满度较差。

用叔碳酸缩水甘油酯来制备丙烯酸多元醇水性分散体则会解决这些问题。基于叔碳酸缩水甘油酯的丙烯酸树脂制备工艺如下:使用叔碳酸缩水甘油酯以活性稀释剂方式代替有机溶剂作为釜底料,升温至聚合温度;然后在5h内滴完丙烯酸及其酯和过氧化物引发剂,在0.5h内滴完后续丙烯酸和引发剂,补加引发剂,保温提高转化率;冷却后出料或直接在一定温度下转入水相。

叔碳酸缩水甘油酯的沸点高,因此无需采用高压反应;在反应的过程中有助于撤去聚合产生的热量并促进聚合反应完全,在反应结束后,缩水甘油酯完全嵌入树脂,无需除去溶剂这一步骤,这不仅节省人工和能源,更重要的是得到的树脂黏度较低,生产工艺过程和产品因不含有有机溶剂而更加环保^[6]。同时叔碳酸缩水甘油酯的加入可以极大地提高该分散体制备涂料的耐受性^[7]、流平性、亮度和丰满度,解决了水性工业涂料难以克服的问题。

2.3.2 叔碳酸缩水甘油酯用于制备聚酯多元醇水性分散体树脂及水性工业涂料

水性聚酯树脂也称为聚酯多元醇水分散体,其制备大多是先获得端羟基聚酯多元醇,再引入自乳化官能团,胺中和后在水中分散获得^[8],为了得到稳定的乳液,这种聚酯多元醇的酸值通常高达20~30 mgKOH/g,因此以这类树脂制备的漆膜往往存在耐水性差、易黄变等缺陷。为了改善这些缺陷,在聚酯树脂合成中,带有磺酸盐官能团的单体得到了广泛的应用,由这类单体合成的聚酯树脂本身含羟基官能团,且酸值降至4~8 mgKOH/g,仍可得到稳定的乳液^[9]。由于其酸值较低,不需要用胺中和来使其分散在水中,树脂中没有残余的胺,所制备的涂料不仅耐水性好,而且不会有胺带来的不愉快的气味。

如美国专利^[10-11]公开报道,将间苯二甲酸-5-磺酸钠(5-SSIPPA)单体与二元醇和二元羧酸直接聚合制备聚酯,制备的涂料有很好的光泽、硬度、柔韧性以及耐溶剂、耐水性,但是由该树脂制备的涂料稳定性不好。原因是在树脂合成反应中,5-SSIPPA与二元醇二元羧酸聚合时,分子往往会在聚酯链的端部,导致树脂酸值过高,从而引起稳定性问题。Kuo等^[12]针对这一问题开发了一种新的水性聚酯树脂合成方法,即先将配方量

的新戊二醇与 5-SSIPPA 在催化剂条件下反应直到溶液变清澈, 然后加入配方量的三羟甲基丙烷、间苯二甲酸、己二酸, 继续反应制得水性聚酯树脂, 该法解决了稳定性的问题, 但工艺耗时长。任娜娜等^[13]对 Kuo 的方法做了改进, 并在制备过程中使用了叔碳酸缩水甘油酯, 发现叔碳酸缩水甘油酯的引入可以降低树脂的黏度, 提高树脂的固体分, 同时支链脂肪酸位阻结构还提供了酯基水解稳定性, 由该树脂水分散体与固化剂配合所成的膜其耐水性、耐酸、耐碱性更优。不仅如此, 叔碳酸缩水甘油酯的加入能减小分散体的粒径。

2.3.3 叔碳酸缩水甘油酯用于制备聚酯聚丙烯酸杂化多元醇水分散体及水性工业涂料

聚酯和丙烯酸树脂各有优点, 例如聚酯树脂可以为水性工业涂料成膜过程中提供流平性, 将会使漆膜非常光滑、丰满而减少瑕疵, 而丙烯酸树脂则可以为漆膜提供硬度、优异的光泽、耐酸性以及防止多层涂料的脱层。显然, 将二者的优异性能结合起来是水性工业涂料的一个重要的发展方向, 因此有了聚酯聚丙烯酸杂化多元醇水分散体的概念和相应的水性工业涂料。

用叔碳酸缩水甘油酯来制备聚酯聚丙烯酸杂化多元醇水分散体, 不仅使制备过程不需要有机溶剂, 而且可以将其自身优秀的性能带入到所合成的树脂的性能中。基于叔碳酸缩水甘油酯的聚酯聚丙烯酸杂化多元醇制备工艺如下^[5]:

将叔碳酸缩水甘油酯和聚酯多元醇作为釜底料, 向其中加入引发剂、羟基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸和其他丙烯酸酯, 其中酸羧基的物质的量要大于叔碳酸缩水甘油酯的物质的量, 无需有机溶剂, 通过自由基聚合制备聚酯聚丙烯酸杂化多元醇, 通过胺类的中和反应, 加入水制备水分散体树脂。该树脂与异氰酸酯或者氨基树脂配合即可制备水性工业涂料。

该聚酯聚丙烯酸多元醇是一个稳定的聚合物复合体, 该复合体的稳定性一方面源于 2 个聚合物间的疏

水性部分的结合, 另一方面是丙烯酸多元醇会接枝到聚酯多元醇的主链上, 从而使二者纠缠在一起, 并形成网状结构。此种结合使得制备的树脂具有优越的贮存稳定性。

叔碳酸缩水甘油酯通过与树脂中的(甲基)丙烯酸的羧基反应嵌入到该树脂中, 并同时形成一个仲羟基可以用于交联。

2.3.4 叔碳酸缩水甘油酯用于星形聚酯及相应的聚酯聚丙烯酸多元醇的制备

在叔碳酸缩水甘油酯和聚酯多元醇的存在下, 将丙烯酸酯单体和一些(甲基)丙烯酸和过氧化物滴加到反应物中制备丙烯酸树脂, 用这种工艺制备的多元醇比不杂化工艺拥有更低的相对分子质量和 VOC 含量。

相比丙烯酸多元醇, 低相对分子质量聚酯多元醇更容易制备, 链上的羟基分布更容易控制且可明显改善最终漆膜的外观, 因此, 聚酯多元醇越来越多地用作活性稀释剂来降低双组分涂料的 VOC。

聚酯多元醇既可以在高温下通过传统的酸-羟基的缩聚反应来制备, 也可在较低的温度下通过连续的开环聚合来制备。多元醇和多元酸或苯酐缩聚的反应温度通常是控制在 180 ~ 250 °C, 在此条件下, 酯交换反应可形成更宽的相对分子质量分布和更高的黏度。而连续开环聚合则是通过环状单体连续开环制备, 如苯酐、环氧和内酯。这些反应在较低温度下, 可以更好控制分子结构。

图 2 是一个由六氢苯酐、季戊四醇和缩水甘油酯(物质的量比为 3 : 1 : 3)合成星形聚酯的简化例子, 这些星形聚酯多元醇具有理想的性能和更低的 VOC, 且由于低相对分子质量分布和非常均匀的羟基分布对双组分聚氨酯干燥速度影响不大。

星形聚酯以釜底料的方式来合成杂化多元醇(聚酯-聚丙烯酸多元醇), 从而减少溶剂用量, 并在转水相前无需脱除溶剂。相比都使用叔碳酸缩水甘油酯的

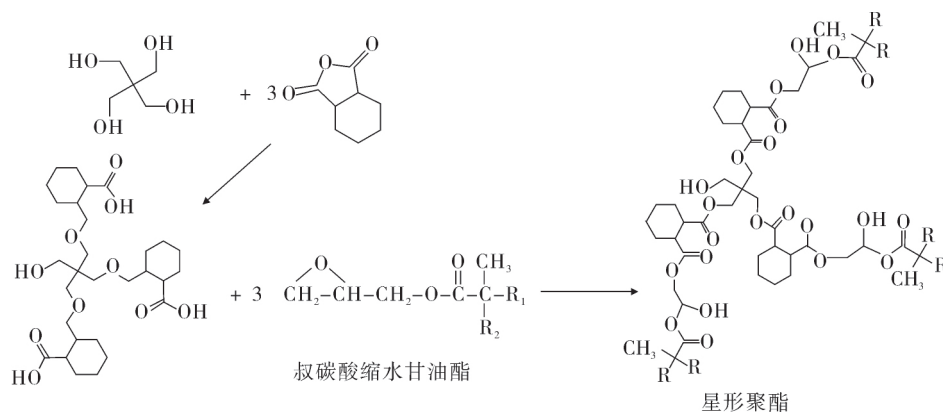


图 2 星形聚酯合成

聚丙烯酸多元醇, 聚酯多元醇与聚丙烯酸多元醇的混合物, 使用星形聚酯杂化多元醇有明显低的平均相对分子质量, 这主要是由星形聚酯多元醇的稀释效应造成的。

张育波等^[14-15]用树枝状超支化聚酯 Boltorn™H20 (B-OH)与叔碳酸缩水甘油酯(E10P)进行阳离子开环接枝聚合反应合成了星形超支化聚合物 BPE10P。与改性前的丙烯酸树脂涂料(WA)相比,以星形超支化聚合物 B-PE10P-30进行物理共混改性得到的 B-PE10P-30/WA 涂料的固化漆膜具有更高的光泽、优良的物理机械性能和优异的耐水、耐盐水、耐紫外光老化性能和热稳定性。

2.4 叔碳酸缩水甘油酯在水性工业乳胶漆中的应用

叔碳酸缩水甘油酯和(甲基)丙烯酸反应可以形成一个加成物,该加成物具有一个不饱和双键和一个羟基,不饱和双键可以和含有乙烯双键的单体进行乳液聚合,而得到的羟基可以和加入的固化剂异氰酸酯等进行交联反应,从而制备双组分的水性乳胶工业涂料。Shell 专利^[3]也对此应用进行了描述。

3 叔碳单体在未来水性工业涂料中的应用展望

前文已经述及叔碳酸乙烯和叔碳酸缩水甘油酯在水性涂料中的典型应用,从这些应用中我们可以推测未来叔碳单体应用的发展方向。

叔碳酸乙烯的主要应用是在乳液型水性工业涂料领域,其与丙烯酸酯共聚,特别是自身均聚的产物由于疏水性强、性能出色,是未来的主要发展方向;在此基础上,采用核壳共聚,自交联和交联方式,减少助溶剂用量,提高产品的性能是第二个主要发展方向;此外,为了克服表面活性剂对漆膜耐水性的影响,采用反应型乳化剂,无皂聚合是第三个主要的发展方向;三个发展方向的结合,将会极大提高乳液型水性工业涂料的水平。

叔碳酸缩水甘油酯的主要应用是在水分散体水性工业涂料领域,以叔碳酸缩水甘油酯为基础的聚丙烯酸多元醇、聚酯多元醇、聚酯聚丙烯酸酯杂化多元醇,星形聚酯丙烯酸酯杂化多元醇等都是未来制备水性工业涂料的发展方向。其中星形聚酯丙烯酸酯杂化多元醇尤其值得重视,它聚集了聚丙烯酸酯、聚酯和叔碳酸缩水甘油酯的所有优势,黏度低,助溶剂用量少甚至不使用,性能优越,是未来发展的重点方向。

目前,水分散体树脂的通病在于仍然需要一定量的有机溶剂和需要加入胺进行中和,后者不仅成本高,而且增加了 VOC,其挥发性和碱性对漆膜形成有严重的负面影响。减少有机溶剂用量可采用叔碳酸缩水甘油酯作为活性稀释剂解决,而后者由于新单体间苯

二甲酸-5-磺酸钠(5-SSIPPA)等的出现,也会逐步得到解决。

为了提高水性工业涂料的性能,交联是很重要的。目前应用的交联剂主要还是氨基树脂和异氰酸酯等,新的、更环保的交联方式对于水性工业涂料也非常重要。例如在水性工业涂料上,采用丙二酸酯^[16]以迈克尔加成方式进行交联,因为环保、成本低、性能好而有着很好的应用前景。

水性工业涂料与溶剂型工业涂料相比,主要存在的问题是其难以提供光滑、丰满、高光泽的漆膜外观,耐酸雨、耐水侵蚀、耐低温和耐紫外线照射等耐受性差。叔碳酸乙烯和叔碳酸缩水甘油酯由于其叔碳结构,在这些方面都能够起到改进作用,生产出性能优异的水性工业涂料,并推动涂料有关领域的 VOC 大幅度下降。

参考文献:

- [1] F Decocq, linckx M, Nootens C. A new technology for environmentally friendly UV resistant waterborne anticorrosion paints [J]. Journal of Protective Coatings & Linings, 2001, 18(6): 48-56.
- [2] Nathalie Havaux, David Vanaken, Francois Simal. Exterior wood coatings[J]. Paint & Coating Industry, 2011(10):34-40.
- [3] Slinckx, Martine, Madeleine. Coating compositions for poly-alkylene polymers:WO0129117 (A1)[P]. 2001-04-26.
- [4] K S 阿弗拉米基斯, D R 巴西特. 疏水单体的乳液聚合. CN200580035276.2[P]. 2005-10-12.
- [5] Swarup Shanti, Dau Thi Bach-phuong. One-component, waterborne film-forming composition:US6881786[P]. 2003-11-20.
- [6] Fischer Hannes, Plum Helmut. Process for the preparation of polymers containing hydroxyl groups:US4350809A[P]. 1982-09-21.
- [7] Epple Ulrich, Kubillus Uwe, Schmidt Holger. Copolymers containing hydroxyl and carboxyl groups by reacting glycidyl esters and carboxyl monomers:US5663265A[P]. 1997-09-02.
- [8] 岳慧艳. 水性聚酯树脂的研制. [J] 涂料工业, 2003, 33(9): 10-11.
- [9] P J A Geurinka, T Scherera, R Buterb, et al. A complete new design for waterborne 2-pack PUR coatings with robust application properties[J]. Progress in organic coatings, 2006, 55(2):119-127.
- [10] Blount William W. Dissipatable polyester resin and coatings prepared therefrom:US4910292[P]. 1990-03-20.
- [11] Blount William W. Dissipatable polyester resin and coatings prepared therefrom. US4973656[P]. 1990-11-27.

(下转第 52 页)

与成本。辅以专用的零件三维数字模型数据库可实现大批量多品种喷涂作业。机器人参数设置较少,操作人员可快速入门并使用。综上,本文研究的喷涂机器人具有高性价比、快速衔接生产、简单操作三大特点,适合转型升级的中小企业投资使用。

参考文献:

[1] 王奕莎.基于灵敏度分析的柔性生产决策及其支持系统开发研究[D].上海:东华大学,2015.
 [2] Connolly C. Technology and applications of ABB robot studio [J]. Industrial Robot:An International Journal, 2009, 36(60): 540-545.
 [3] 韩跃伟.浅谈喷涂机器人在铁路货车涂装应用中的优缺点[J].现代涂料与涂装,2013(4):53-54.
 [4] 高岩.工业机器人轨迹规划算法的研究与实现 [D].沈阳:中国科学院研究生院(沈阳计算技术研究所),2014.

[5] 马丹妮.七自由度机器人轨迹规划问题研究 [D].上海:上海师范大学,2015.
 [6] 舒章钧. FANUC机器人在驾驶室自动喷涂线上的应用及电气控制[C].2014中国汽车工程学会年会论文集,2014.
 [7] 李发忠.静电喷涂机器人变量喷涂轨迹优化关键技术研究[D].镇江:江苏大学,2012.
 [8] Pal Johan From, Johan Gunnar, Jan Tommy Gravdahl. Paint-gun orientation in spray paint applications-experimental results[J]. IEEE Transaction on Automation Science and Engineering, 2011, 8(2):438-442.
 [9] 汤宇洋.涂装机器人喷涂模型与离线编程关键技术研究[D].镇江:江苏大学,2016.
 [10] S Seriani, A Cortellessa, S Belfio. Automatic path-planning algorithm for realistic decorative robotic painting [J]. Automation in Construction, 2015(56):67-75.

(上接第 17 页)

[12] Kuo Thauming, Moody Keith M. Dispersible polyester resin and process for their preparation:US5218042[P]. 1993-06-08.
 [13] 任娜娜,胡哲辉,刘志平,等.新型聚酯多元醇水分散体的制备[J].涂料工业,2011,41(8):22-26.
 [14] 张育波,包春磊,王炼石,等.星形超支化聚酯改性丙烯酸酯树脂的制备及其水性涂料性能研究 第一部分——星形超支化聚合物的合成及其影响因素[J].电镀与涂饰,2012,31(8):57-61.

[15] 张育波,包春磊,王炼石,等.星形超支化聚酯改性丙烯酸酯树脂的制备及其水性涂料性能研究 第二部分——星形超支化聚酯改性丙烯酸酯水性涂料性能研究[J].电镀与涂饰,2012,31(9):55-58.
 [16] R Brinkhuis, J Schutyser, F Thys, et al, Taming the michael addition reaction-ultra-fast drying, low VOC, isocyanate-free technology for 2K coating [J].European Coatings Journal, 2015(3):34-36.

(上接第 30 页)

3 结语

通过上述技术手段的综合作用,成功研究开发出了纳米防渗碳涂料,其创造性和先进性特点如下:

- 1)创造性地在防护涂料中加入纳米微粉,利用纳米微粉的特性,使防渗碳涂料具有比普通涂料更优越的性能,可以更好地保护冷却壁的正常工作和使用。
- 2)充分利用粉料自然堆积密度的原理,加入的纳米微粉可以有效填充颗粒之间的空隙,提高涂层的致密度,提高涂层的隔绝性能,优化防渗碳能力。
- 3)提出“消除铸铁冷却壁防渗碳涂层气隙热阻”的解决方案,通过采用“与铁水浸润”功能性纳米材料,成功地将铸铁冷却壁水管与壁体气隙厚度由>0.10 mm降低到了<0.02 mm,取得突破性技术成果。

目前公司已建立了涂料生产线,具有自主知识产权的纳米防渗碳涂料已经在安钢、邢钢、沙钢、包钢、首

钢等多家钢铁公司的冷却壁产品上使用,该产品的技术先进性和工作可靠性已得到用户认可,该产品的冷却壁将进一步在国内外各钢铁企业高炉推广使用,目前使用良好,无不良反馈。

参考文献:

[1] 冯力.几种铸铁冷却壁导热性能对比分析 [C].第十五届全国大高炉炼铁学术年会论文集,2014:79-83.
 [2] 张永清,阴生毅,阎旭,等.纳米氧化铝涂料及其高温止焊和防护性能的研究[J].真空电子技术,2010(4):34-38.
 [3] 马朝阳.实型铸造涂料的试验研究[J].造型材料,1994(1):46-49.
 [4] 李远才,戴绪琦,王文清,等.涂料的烧结性及防气孔效果的研究[J].华中理工大学学报,1990,18(4):115-119.
 [5] 顾国涛.铸造涂料触变性测试方法的研究[J].铸造,1982(3):19-24.