

# 水性丙烯酸乳液在工业涂料中的应用

金业欣

(常州广树化工科技有限公司, 江苏常州 213000)

**摘要:** 以水性丙烯酸乳液为成膜物质, 搭配各种颜料和助剂等来制备水性丙烯酸涂料。讨论了丙烯酸乳液的玻璃化温度  $T_g$ 、成膜助剂的种类和用量等因素对产品性能的影响。结果表明该丙烯酸乳液所制备的涂料在钢结构, 汽车零部件等领域具有广阔的应用前景。

**关键词:** 丙烯酸乳液; 水性; 工业涂料

**Abstract:** Based on waterborne acrylic emulsion as film forming material, and various pigments and additives to produce waterborne acrylic coatings. The influences of glass transition temperature, the type and dosage of film forming agent on the properties of acrylic emulsion were discussed. The results show that the coatings prepared by the acrylic emulsion have broad application prospects in steel structure, automobile parts and other fields.

**Key words:** Acrylic emulsion; waterborne; Industrial coating

## 0 引言

随着环保要求的越来越严格, 水性涂料已经成为涂料在部分行业领域的发展趋势, 特别是丙烯酸涂料因其具有良好的透明性、耐光性、耐热性、耐化学品性, 高性价比等特点, 同时合成丙烯酸树脂所需的单体种类丰富, 合成的树脂类型多样, 性能各异。使得水性丙烯酸涂料在汽车、轻工、建筑, 纺织、木制品等领域应用广泛<sup>[1]</sup>。

丙烯酸树脂是以丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等各种单体为主要原料合成的树脂, 其主链为 C—C 链, 有比较强的耐光热和耐化学稳定性, 基于丙烯酸酯树脂制备的涂料具有优异的耐候性、耐沾污性、耐酸碱等性能。丙烯酸树脂包括固体丙烯酸、溶剂型丙烯酸、水溶性丙烯酸、丙烯酸分散体、丙烯酸乳液等。目前涂料领域, 单组分丙烯酸涂料体系有溶剂型丙烯酸、水溶性丙烯酸、丙烯酸分散体、丙烯酸乳液四大类, 如表 1 所示。从表 1 中施工状态 VOC 释放量对比来看, 单组分丙烯酸涂料体系中溶剂型丙烯酸涂料 VOC 含量最高, 水溶性丙烯酸涂料次之 (行业内称之为假水性体系), 丙烯酸乳液涂料 VOC 排放最低。从市场占有率来看, 溶剂型丙烯酸和丙烯酸乳液涂料几乎是各占半壁江山; 由于环保法规的出台, 丙烯酸乳液涂料的市场占有率将会持续增加。丙烯酸乳液涂料凭借其低 VOC、低气味、性能优异等特点, 将逐渐取代各种单组分溶剂型丙烯酸涂料。本文将介绍水性丙烯酸乳液在工业涂料中的应用<sup>[2]</sup>。

表 1 单组分丙烯酸涂料体系的对比情况

项目	单组分丙烯酸涂料类型			
	溶剂型丙烯酸	水溶性丙烯酸	丙烯酸分散体	丙烯酸乳液
市场占比预估/%	40	7	3	<50
VOC 排放量/(g·L <sup>-1</sup> )	>420	200~350	100~300	<100

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

主要原材料见表 2

### 1.2 制漆配方

先研磨色粉浆料，研磨配方参见表 3。研磨完成后再配制色漆配方参见表 4。

### 1.3 制备方法

#### 1.3.1 研磨浆料

在分散容器中准确加入去离子水、DMEA 和各种助剂，在搅拌速度 500 r/min 下缓慢加入钛白粉和炭黑后，提高转速至 1500 r/min 高速分散 30min 后，置入砂磨机研磨至细度<30 $\mu$ m 后用备用。

#### 1.3.2 色漆配制

在分散容器中依次准确加入乳液树脂、成膜助剂、上述自制浆料和各种助剂，控制搅拌速度 700 r/min 分散 15min 后得到所需水性丙烯酸涂料。

**表 2 主要原材料及规格**

原材料名称	供应商	规格
GS-211 水性丙烯酸乳液	常州广树	工业级
GS-603 水性醇酸树脂	常州广树	工业级
GS-5000C 水性环氧酯树脂	常州广树	工业级
DMEA	江苏华宇化工有限公司	试剂级
二丙二醇丁醚 (DPNB)	陶氏化学	工业级
二丙二醇甲醚 (DPM)	广州西岭化工有限公司	工业级
醇酯-12 (TEXANOL)	伊士曼化学	工业级
水性分散剂 W-597	法国先创 Synthron	工业级
去离子水	自制	工业级
水性消泡剂 561L	法国先创 Synthron	工业级
水性消泡剂 902W	赢创特种化学	工业级
聚氨酯增稠剂 XS-71 (中低剪)	法国高泰	工业级
聚氨酯增稠剂 XS-83 (中高剪)	法国高泰	工业级
钛白粉	科慕	工业级
碱溶胀增稠剂 AP-10	德国明凌	工业级
膨润土 LT	海明斯	工业级
气相二氧化硅 A-200	赢创特种化学	工业级
炭黑	德固赛	工业级
基材润湿剂 452	法国先创 Synthron	工业级
防闪锈剂 ZT-707	北京之途	工业级

**表 3 浆料配方**

序号	原材料	用量
1	去离子水	25~35
2	DMEA	0.1~0.3
3	分散剂 W-597	5~8
4	561L 消泡剂	0.5~1
5	钛白粉	55~60
6	炭黑	1~2
7	DPNB	3~5
	总计	100

表 4 制漆配方

序号	原材料	用量
1	GS-211	50~60
2	成膜助剂	2~6
3	去离子水	16~25
4	DMEA	0.1~0.2
5	自制浆料	20~30
6	452 基材润湿剂	0.2~0.5
7	561L 消泡剂	0.2~0.5
8	增稠剂高泰 XS-71	0.1~0.3
9	增稠剂高泰 XS-83	0.1~0.3
10	防闪锈剂之途 ZT-707	0.5~1
	总计	100

#### 1.4 性能测试

所制水性丙烯酸涂料性能检测结果见表 5。(实验环境 11°C/60%)

表 5 涂料检测数据

检测项目	实测结果
容器中状态	无异常
储存稳定性 (40±2°C/7d)	无异常
漆膜外观	正常
表干时间/min	35
细度/μm	<30
光泽 (60°)	55
附着力	0 级
铅笔硬度	B
耐冲击/cm	≥40
初期耐水	1h 无异常
实干耐水	10d 无异常

#### 1.5 检测标准

漆膜状态依 GB/T 1727—2021；干燥性依 GB/T 1728—2020；细度依 GB/T 1724—2019；光泽依 GB/T 1743—1979；附着力依 GB/T 9286—2021；硬度依 GB/T 6739—2006；耐冲击依 GB/T 1732—2020；耐水性依 GB/T 1733—1993。

## 2 结果与讨论

### 2.1 T<sub>g</sub> 对乳液性能的影响

丙烯酸乳液在合成中会用到的单体种类非常多，这些单体各自的 T<sub>g</sub> 等参数也都不同，通过各种共聚单体的不同搭配可以得到的乳液 T<sub>g</sub> 范围非常广泛，从而可以用来调节涂料的性能。软硬单体及功能性单体不同比例搭配，调整涂膜的柔软性和硬脆性，使得乳液的成膜性、硬度、柔韧性、返黏性等有一个较好的平衡。本实验选用两种不同 T<sub>g</sub> 的竞品乳液与 GS-211 并列测试，比较不同 T<sub>g</sub> 丙烯酸涂料的主要性能差异，实验结果参见表 6。

由表中结果可知随着 T<sub>g</sub> 的升高，涂膜的附着力，韧性会降低，硬度会略有提升；综合考虑各性能方面 T<sub>g</sub> 为 32°C 的 GS-211 是最适宜的选择。

表 6 不同 Tg 乳液的涂料性能数据

水性丙烯酸乳液	PH 值	固含量 /%	Tg/°C	柔韧性 /mm	附着力	硬度	冲击性	初期耐水性
竞品 1	7~8	42±1	20	1	0	2B	<40cm	45min 发白
GS-211	7~9	48±1	32	1	0	B	<40cm	60min 发白
竞品 2	7.5~8.5	45±1	45	2	1	B~HB	<30cm	63min 发白

## 2.2 成膜助剂的选择

成膜助剂通常为高沸点溶剂，其挥发速率相较于水更低，会在涂膜形成后慢慢挥发。成膜助剂能促进高分子化合物塑性流动和弹性变形，改善其聚结性能，对聚合物起溶解和增塑作用<sup>[3]</sup>，同时降低乳液的最低成膜温度(MFT)，使粒子在低温条件下能更好地融合。

本实验中我们筛选醇酯-12、DPM 和 DPNB 这三种常用的成膜助剂以及不同方案混拼下的影响，实验数据参见表 7。

表 7 不同成膜助剂的实验数据

	沸点/°C	挥发速度	水溶性	光泽/°	表面效果
DPM	120	3.5	互溶	42	少量颗粒
醇酯-12	255	0.2	<1	55.8	极少量细小颗粒
DPNB	230	0.6	4.5	55	部分细小颗粒
醇酯-12: DPNB=1:1	/	/	/	56.2	平整无颗粒
DPM: DPNB=1:1	/	/	/	54.6	部分小颗粒

从实验结果可以看出成膜助剂 DPM 制备的涂膜光泽度比较低，并且板面有少量颗粒，这可能是由于 DPM 的沸点低、蒸发速率快，另外由于其与水有很好的互溶性。作为成膜助剂还没有完全将乳液粒子融合便有一部分蒸发，有一部分溶于水或渗透到乳液粒子中，这样就不能达到表面较好的融合效果。醇酯-12 的水解稳定性非常好，可有效融合乳液粒子，成膜性能较好，有较高的光泽度且后期涂膜中残留量小<sup>[3]</sup>。DPNB 对乳液溶解能力最强，涂膜的光泽度比较高，但其挥发速率比较慢。可将醇酯-12 和 DPNB 按 1:1 配比协同配合使用，达到较好成膜性，且得到的漆膜平整光滑，光泽较高，综合效果最好<sup>[4]</sup>。

## 2.3 消泡剂的选择

水性涂料体系中使用了较多的表面活性剂，在机械分散过程中会产生大量的气泡，造成涂膜缺陷，如针孔、凹坑等，严重影响涂膜的保护性和装饰性。因此，要使用消泡剂来抑制气泡的生成，并将已形成的泡尽快消除。消泡剂对于要消泡的介质有“选择性的不相容”，相容性太好，消泡剂主要进入涂料的液态主体中，起不到消泡作用；相容性太差，则会产生涂膜缺陷<sup>[5]</sup>。消泡剂类型有：矿物油消泡剂、有机硅消泡剂、聚合物消泡剂（不含有机硅）。比较常用的是有机硅和聚合物类消泡剂，其中有机硅类的消泡效率更高，但相容性较差，易产生缩孔等涂膜弊病；而聚合物类的消泡能力稍弱，但不会产生缩孔等弊病。本实验选取的两款消泡剂 902W 和 561L。其中 902W 消泡剂是一种聚醚硅氧烷共聚物，消泡能力强，但是可能产生缩孔等不良影响。561L 是一种不含硅的具有脱气效果的抑泡剂，两者搭配使用既可以减少有机硅消泡剂的添加量，降低漆膜发生缩孔的风险，同时也降低了消泡剂对漆膜光泽、雾影和层间附着力的影响。这样也达到了消泡效率与漆膜性能的平衡。

## 2.4 增稠剂的选择

增稠剂主要作用是改变体系的流变性质，具有防沉、抗流挂等作用，又称为流变控制剂。

增稠剂种类较多,水性涂料在生产、储存和施工过程中对产品黏度状态有不同的要求,因此,需要通过增稠剂的作用来使体系在低剪切速率下具有较高黏度从而提高它的防沉降和抗流挂性;同时在较高的剪切速率下又能适当降低粘度以提高涂料的施工性和漆膜的流平效果。

常用的增稠剂主要包括有机增稠剂(聚氨酯型、碱溶胀型)和无机增稠剂(膨润土、凹凸棒土、气相二氧化硅等)。本实验中分别选取膨润土、气相二氧化硅、聚氨酯型和碱溶胀型四种增稠剂分别比较其增稠效果和对漆膜的影响,实验结果参见表 8、表 9。

**表 8 选取的不同类型增稠剂**

名称	类型	厂家
XS-71	聚氨酯型增稠剂(中低剪)	高泰
XS-83	聚氨酯型增稠剂(中高剪)	高泰
AP-10	碱溶胀增稠剂	明凌
LT	膨润土	海明斯
A-200	气相二氧化硅	赢创

**表 9 不同增稠剂的实验数据**

	方案	添加量	粘度	光泽	初期耐水
1	XS-71/XS-83=1/1	0.60%	88	55	1h 不起泡
2	AP-10	0.30%	93	54	1h 不起泡
3	LT	0.50%	75	45	42min 不起泡
4	A200	0.50%	75	48	38min 不起泡

实验结果表明:膨润土和气硅这类的无机增稠剂的增稠效率相对较低,同时对体系的光泽和耐水性有一定的影响。聚氨酯和碱溶胀类增稠剂增稠效率较高,同时对漆膜的光泽和耐水也没有明显的副作用,这两种增稠剂都可以选用,不过考虑到碱溶胀增稠剂对体系的 PH 比较敏感,粘度随 PH 变化较大,所以综合考虑选择中低剪和中高剪聚氨酯增稠剂 XS-71 和 XS-83 搭配使用,这样既保证了较高的增稠效率和适用性同时也不影响漆膜的其它性能。

## 2.5 防闪锈剂的选择

水性丙烯酸涂料施工在金属基材上时,非常容易引起金属基材发生闪锈现象,所以在丙烯酸乳液体系里一般都需要添加防闪锈剂。目前常用的防闪锈剂主要有(1)亚硝酸盐类,(2)有机高分子胺复配化合物类。其中亚硝酸盐类产品价格便宜,效果明显,用量低,但是它的毒性比较大,而且亚硝酸盐成分残留在漆膜中会对耐水性能造成一定的影响。所以本实验选用的 ZT-707 是一种高分子胺复配化合物,在整个施工过程中能有效的抑制闪锈的出现,同时对耐水性能也没有影响。

## 2.6 丙烯酸乳液与其他单组分树脂的搭配

丙烯酸乳液具有干燥速度快,耐水性能优异等特点,这使得它特别适合与其他单组分树脂如:醇酸和环氧酯类树脂混拼使用,这样既可以提高醇酸和环氧酯类产品的干燥速度和耐水性能,又能弥补丙烯酸乳液在光泽和盐雾方面的不足。分别选用醇酸树脂 GS-602,环氧酯 GS-5000C 和丙烯酸乳液 GS-211 以及它们之间混拼(保持树脂固体份总数不变),通过实验测试几组常见性能数据来分析拼入丙烯酸乳液的效果,详见表 10。

**表 10 不同树脂及混拼的基础实验数据**

	树脂	表干时间/min	实干耐水	光泽
方案 1	GS-603	60	2d	85
方案 2	GS-5000C	75	3d	88
方案 3	GS-211	25	10d	55

方案 4	GS-602/GS-211=3/1	45	4d	73
方案 5	GS-5000C/GS-211=3/1	48	7d	75

实验结果表明：拼入了丙烯酸乳液后，醇酸和环氧酯体系的干燥速度和耐水性能都有了明显的提高，同时光泽的下降也在可接受范围之内。因此在醇酸和环氧酯体系的某些应用场景下，拼用部分丙烯酸乳液可以说是一种既可以适当降低成本又可以有效提高部分性能的不同方案。

### 3 结语

本实验采用水性丙烯酸乳液为成膜物质，通过对乳液 Tg、成膜助剂、消泡剂、增稠剂、防闪锈剂等影响因素以及与醇酸和环氧酯混拼的研究，选择 Tg 为 32℃ 的乳液 GS-211 并搭配合适的助剂，制备了综合性能优良且性价比高的丙烯酸工业涂料。该产品目前已经成功应用在部分钢结构和汽车零部件等领域，同时其优异的性价比和不错的混拼性能也一定能在其他相关领域拥有广阔的应用前景。

#### 参考文献

- [1] 张博晓, 张培, 刘瑞清, 等。水性丙烯酸涂料的制备及性能研究[J] 胶体与聚合物, 2019, 37 (4): 162-164
- [2] 束树军。丙烯酸乳液研究进展及在工业涂料中的应用[J] 涂料工业, 2021, 51 (8): 83-87
- [3] 方博, 李国军, 张玉国, 等。成膜助剂在水性双组份聚氨酯涂料中的应用[J] 中国涂料, 2019, 34 (11): 38-46
- [4] 许利莎, 焦辉军, 等。水性丙烯酸工业涂料光泽影响因素研究[J] 中国涂料, 2019, 34 (03): 55-59
- [5] 高超, 董立志, 等。水性丙烯酸浸涂漆的制备与探讨[J] 中国涂料, 2022, 37 (03): 30-35