



SHUIXING SHUZHI
ZHIBEI YU YINGYONG

水性树脂 制备与应用

张洪涛 黄锦霞 编



化学工业出版社

水性树脂 制备与应用

张洪涛 黄锦霞 编



化学工业出版社

· 北京 ·

前言

涂料、胶黏剂、织物涂层剂和整理剂、皮革涂饰剂、印刷油墨、水泥添加剂、密封剂、灌封料以及其他精细聚合物化工产品与人们生产和生活密切相关。它们成分复杂、组成各异、品种繁多，用途广泛。但是，它们的组分却有类似之处，即都要用树脂（聚合物）作为黏结基料（或成膜物质），另外还有溶剂（或分散介质）、颜填料、各类助剂等。早期，这些产品大多是溶剂型的，含有大量可挥发的有机溶剂，因而在生产或使用后，这些有机溶剂都要挥发到大气中，对人身和环境造成极大危害。随着国际范围内的能源紧张和环境保护法进一步完善，VOC（挥发性有机化合物）排放进一步受到了限制。有机溶剂型产品被绿色环保型的水性产品代替已成为人们的追求目标。

有机溶剂的作用主要是溶解聚合物（黏结基料）和稀释。用水性产品代替有机溶剂型产品，最为关键的是要使用不可缺少的水性聚合物（水性树脂）。水性树脂分为水溶性树脂，水分散型树脂和水乳型树脂。水性树脂在环保、低碳方面具有极大的优势，但在某些性能上与有机溶剂型树脂相比，还存在一些问题。所以，要想使上述有机溶剂型产品用水性产品代替，在性能上达到或接近有机溶剂型产品，首先要制备出各种各样性能优良、质量稳定、使用方便，能满足各类材质、环境条件和施工要求的水性树脂。

为此，本书就常用的水性树脂的制备技术，配方、工艺、性能及应用，特别是最新的多元杂合水性树脂予以介绍。这些水性树脂包括水性油及水性聚丁二烯、水性酚醛树脂，水性氨基树脂、水性醇酸树脂，水性聚酯树脂，水性丙烯酸树脂，水性环氧树脂，水性聚氨酯树脂，水性含硅含氟树脂、水性超支化聚合物以及它们改性的多元杂合水性树脂产品等。

本书可供从事各类精细聚合物（树脂），涂料、胶黏剂、织物涂层剂、皮革涂饰剂等研究，产品开发，生产和应用的技术人员参考，也可作为大专院校相关专业的教师、本科生和研究生等教学和科研参考书。

本书在编著过程中，得到了很多专家和同事们的宝贵建议，给予了许多帮助，在此深表谢意。限于编者水平，书中可能会有许多疏漏之处，敬请广大读者批评指正。

张洪涛 黄锦霞

2011年8月

目 录

第 1 章 水性树脂概述 / 001

1.1 水性树脂的概念	2
1.1.1 水性树脂的含义	2
1.1.2 水性树脂与水溶性聚合物	2
1.2 水溶性高分子类型和特性	3
1.2.1 水溶性高分子类型	3
1.2.2 水溶性树脂结构和特性	3
1.3 水溶性树脂的合成	4
1.3.1 水溶性树脂合成原理	4
1.3.2 树脂水溶性与稳定性影响因素	4
1.4 水分散型树脂制备方法	6
1.4.1 自乳化法	6
1.4.2 外乳化法	6
1.5 水性树脂的特点与发展	6
1.5.1 水性树脂的特点与改进	6
1.5.2 水性树脂的发展	8
1.6 水性紫外光固化树脂	8
1.6.1 水性光固化树脂基本性能	9
1.6.2 水性 UV 固化树脂的改进	10

第 2 章 水性油及水性聚丁二烯 / 012

2.1 水性油	13
----------------------	----

2.1.1 涂料用油类简介	13
2.1.2 水溶性油的制备反应	16
2.1.3 油的水性化工艺	18
2.1.4 水性油涂料配制及应用	19
2.2 水性聚丁二烯	22
2.2.1 聚丁二烯简介	22
2.2.2 水性聚丁二烯的制备	24
2.2.3 水性聚丁二烯树脂涂料	25
2.2.4 水性聚丁二烯-聚氨酯	28

第 3 章 水性酚醛树脂 / 031

3.1 酚醛树脂概述	32
3.1.1 酚醛树脂简介	32
3.1.2 酚醛树脂的性能和应用	32
3.1.3 酚醛树脂的发展	33
3.1.4 酚醛树脂的水性化	34
3.2 水溶性酚醛树脂制备	34
3.2.1 水溶性酚醛树脂的合成机理	34
3.2.2 水溶性酚醛树脂制备的影响因素	35
3.2.3 低游离醛高羟甲基水溶性酚醛树脂	36
3.2.4 低分子量水溶性酚醛树脂合成	36
3.2.5 可控丙烯酸制备水溶性酚醛树脂	37
3.2.6 层压布板浸渍用半水溶性酚醛树脂	37
3.3 水溶性酚醛树脂改性	38
3.3.1 热敏成像水溶性酚醛树脂	38
3.3.2 光敏水性丙烯酸改性酚醛环氧树脂	39
3.3.3 水溶性酚醛树脂二氧化硅杂化材料	40
3.4 水溶性酚醛树脂的应用	40
3.4.1 水溶性酚醛树脂涂料的合成	40
3.4.2 新型水溶性酚醛树脂防锈涂料	42
3.4.3 水溶性光敏酚醛树脂耐高温涂料	42
3.4.4 水溶性酚醛树脂凝胶交联剂	43
3.4.5 胶合板用水溶性酚醛树脂	44
3.4.6 环保型水性酚醛树脂胶黏剂	45
3.4.7 水溶性酚醛树脂胶	46

第 4 章 水性氨基树脂 / 047

4.1 氨基树脂概述	48
4.1.1 氨基树脂的种类	48
4.1.2 三聚氰胺与六羟甲基三聚氰胺	48
4.1.3 主要氨基树脂性能简介	49
4.2 水性氨基树脂	52
4.2.1 水性脲醛树脂的制备和应用	52
4.2.2 六羟甲基三聚氰胺树脂的制备和应用	58
4.2.3 甲醚化六羟甲基三聚氰胺树脂	61
4.3 水性氨基树脂应用	64
4.3.1 改性水溶性氨基涂料	64
4.3.2 改性水性醇酸树脂-氨基漆	65
4.3.3 氨基树脂改性水性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液	66
4.3.4 膨胀型改性水性氨基树脂木材阻燃涂料	67
4.3.5 高光泽深色水性氨基烤漆	68
4.3.6 亲水性氨基硅织物整理剂	68
4.3.7 氨基磺酸系水性涂料分散剂	69
4.3.8 水性氨基树脂透明木器腻子	70

第 5 章 水性醇酸树脂 / 072

5.1 醇酸树脂概述	73
5.1.1 醇酸树脂简介	73
5.1.2 醇酸树脂合成	74
5.1.3 醇酸树脂的特点、改性及用途	79
5.2 水性醇酸树脂及涂料	80
5.2.1 水性醇酸树脂简介	80
5.2.2 水性醇酸树脂的制备	83
5.2.3 短油度交联型水性醇酸树脂	85
5.2.4 自干型水分散型醇酸树脂漆	86
5.2.5 水性醇酸厚浆防腐涂料	87
5.2.6 催干型水性醇酸树脂漆	89
5.3 改性水性醇酸树脂与涂料	90
5.3.1 磺酸盐改性水性醇酸树脂涂料	90
5.3.2 树脂改性桐油醇酸树脂水性绝缘漆	91

5.3.3 改性水性醇酸树脂底漆	91
5.3.4 核-壳结构水性丙烯酸改性醇酸树脂涂料	92
5.3.5 聚氨酯改性水性醇酸树脂涂料	94
5.4 水性醇酸氨基树脂涂料	94
5.4.1 水溶性醇酸氨基烘漆	94
5.4.2 高性能水性醇酸氨基涂料	95
5.4.3 间苯二甲酸磺酸钠改性水性醇酸氨基漆	96

第 6 章 水性聚酯树脂 / 098

6.1 聚酯树脂概述	99
6.1.1 聚酯树脂简介	99
6.1.2 聚酯树脂涂料	102
6.2 水性聚酯树脂合成	104
6.2.1 水性聚酯树脂简介	104
6.2.2 羧基型聚酯水分散体的合成	108
6.2.3 磺酸盐型水溶性聚酯浆料	109
6.2.4 扩链法制备水性聚酯树脂	110
6.3 改性水性聚酯及涂料	110
6.3.1 自乳化水性丙烯酸改性聚酯树脂	110
6.3.2 丙烯酸接枝不饱和聚酯水性杂化涂料	112
6.3.3 环氧-聚酯水性涂料	113
6.3.4 高性能低 VOC 水性环氧聚酯浸涂漆	114
6.3.5 聚酯-氨基电泳漆	114
6.3.6 水性聚酯树脂绝缘漆	116
6.3.7 水性纳米复合聚酯氨基树脂涂层材料	117
6.3.8 水性聚酯树脂合成氨基烘漆	118
6.3.9 水性不饱和聚酯腻子	119
6.3.10 水性聚酯树脂卷材涂料	119

第 7 章 水性丙烯酸树脂 / 121

7.1 丙烯酸树脂概述	122
7.1.1 丙烯酸树脂简介	122
7.1.2 丙烯酸树脂制备	123
7.1.3 丙烯酸树脂性能及应用	126
7.2 水性丙烯酸树脂制备	127

7.2.1 水性丙烯酸树脂简介	127
7.2.2 水溶性丙烯酸树脂	128
7.2.3 含羟基水溶性丙烯酸树脂	129
7.2.4 水溶性丙烯酸共聚物及应用	130
7.3 水性丙烯酸树脂改性与应用	131
7.3.1 水乳型丙烯酸树脂改性方法	131
7.3.2 环氧改性水性丙烯酸树脂	133
7.3.3 聚氨酯改性水性丙烯酸树脂	135
7.3.4 有机硅改性水溶性丙烯酸树脂	137
7.4 水性丙烯酸树脂涂料	138
7.4.1 含氟核壳乳液耐沾污外墙涂料	138
7.4.2 纳米碳酸钙改性水性丙烯酸酯涂料	139
7.4.3 特殊性能水性丙烯酸树脂涂料	140
7.4.4 水性丙烯酸树脂电泳涂料	142
7.4.5 水性丙烯酸氨基树脂漆	143
7.4.6 其他水性丙烯酸树脂涂料	145
7.5 水性丙烯酸树脂黏合剂	147
7.5.1 高固含量乳液丙烯酸酯压敏胶	147
7.5.2 微乳液共聚自交联印花黏合剂	148
7.5.3 柔软型聚丙烯酸酯静电植绒黏合剂	148
7.5.4 丙烯酸酯乳液纸塑覆膜胶	149
7.5.5 食用菌栽培包装袋用无纺布胶黏剂	149
7.5.6 改性聚醋酸乙烯酯喷棉胶	150
7.5.7 水性丙烯酸树脂密封胶	150
7.6 混凝土聚羧酸减水剂	151
7.6.1 混凝土减水剂简介	151
7.6.2 聚羧酸减水剂类型与性能	151
7.6.3 聚羧酸减水剂的制备	152
7.6.4 聚羧酸减水剂发展方向	154
7.7 水性丙烯酸树脂其他应用	154
7.7.1 丙烯酸树脂乳液水性油墨	154
7.7.2 水性丙烯酸纸张水性上光剂	155
7.7.3 水性丙烯酸树脂涂层剂	156
7.7.4 水性丙烯酸系缔合型增稠剂	158

第 8 章 水性环氧树脂 / 160

8.1 环氧树脂概述	161
------------------	-----

8.1.1 环氧树脂简介	161
8.1.2 环氧树脂的类型及规格	161
8.1.3 环氧树脂的合成反应	163
8.1.4 环氧树脂的特性	163
8.1.5 环氧树脂固化剂	166
8.1.6 环氧树脂的性能和应用	170
8.1.7 环氧树脂应用领域	171
8.1.8 环氧树脂的改性及发展	172
8.2 水性环氧树脂制备	172
8.2.1 水性环氧树脂简介	172
8.2.2 自乳化水性环氧树脂乳液	177
8.2.3 阴离子型水性环氧树脂	177
8.2.4 接枝型水性环氧树脂乳液	178
8.2.5 非离子型水性环氧树脂	178
8.2.6 非离子自乳化水性环氧树脂固化剂	179
8.2.7 复合水性环氧树脂乳液	179
8.3 水性环氧树脂改性	180
8.3.1 水性环氧树脂改性丙烯酸共聚乳液	180
8.3.2 水性环氧-聚氨酯乳液	181
8.3.3 有机硅-环氧-聚氨酯乳液	182
8.3.4 其他改性水性环氧树脂	183
8.4 水性环氧树脂涂料	185
8.4.1 双组分常温固化水性环氧防腐涂料	185
8.4.2 防静电抗菌除异味水性环氧地坪涂料	186
8.4.3 水性环氧船舰内舱涂料	188
8.4.4 自交联环氧改性丙烯酸酯木器漆	189
8.4.5 水性环氧改性聚氨酯光固化涂料	190
8.4.6 聚氨酯改性环氧水性涂料	191
8.4.7 水性环氧 UV 固化木地板涂料	192
8.5 水性环氧树脂胶黏剂	193
8.5.1 土木建筑用水性环氧乳液胶黏剂	193
8.5.2 环氧改性水性聚氨酯复合薄膜胶黏剂	194
8.5.3 多重改性水性环氧-聚氨酯乳液胶黏剂	194
8.5.4 环氧改性水性聚氨酯胶黏剂	195
8.5.5 甲基丙烯酸改性环氧树脂乳液	195
8.6 水性环氧树脂其他应用	196
8.6.1 微膨胀高强灌注料	196

8.6.2 水性环氧树脂路桥铺装材料	197
8.6.3 水性环氧树脂乳化沥青	197
8.6.4 包覆 RDX 水性环氧-聚氨酯乳胶	198
8.6.5 阳离子型水性环氧树脂灌浆材料	199
8.7 水性紫外光固化环氧复合树脂	200
8.7.1 高固低黏水性紫外光固化环氧丙烯酸酯	200
8.7.2 水性光固化环氧树脂乳液	202
8.7.3 环氧丙烯酸酯改性光固化水性聚氨酯	202
8.7.4 水性光敏树脂纸张涂料	203

第 9 章 水性聚氨酯 / 205

9.1 聚氨酯概述	206
9.1.1 聚氨酯简介	206
9.1.2 聚氨酯的合成反应	206
9.1.3 多异氰酸酯	206
9.1.4 多元醇	209
9.1.5 聚氨酯的性能	211
9.1.6 聚氨酯应用与发展	211
9.2 水性聚氨酯简述	212
9.2.1 水性聚氨酯概念	212
9.2.2 水性聚氨酯类型	213
9.2.3 水性聚氨酯性能	214
9.2.4 水性聚氨酯应用领域	215
9.2.5 水性聚氨酯改进	217
9.3 水性聚氨酯制备	218
9.3.1 水性聚氨酯合成	218
9.3.2 自乳化水性聚氨酯及产物类型	220
9.3.3 二羟甲基丙酸型水性聚氨酯	220
9.3.4 磺酸型水性聚氨酯乳液	223
9.3.5 非离子型水性聚氨酯	225
9.3.6 预聚-封端环保型水性聚氨酯	226
9.3.7 阳离子水性聚氨酯乳液	226
9.3.8 单组分常温交联水性聚氨酯	227
9.4 水性聚氨酯的改性	229
9.4.1 水性聚氨酯化学改性	229
9.4.2 丙烯酸酯树脂改性水性聚氨酯	230

9.4.3 环氧树脂改性水性聚氨酯	232
9.4.4 有机硅改性水性聚氨酯	233
9.4.5 有机氟改性水性聚氨酯	234
9.4.6 蓖麻油改性聚醚型水性聚氨酯	235
9.4.7 纳米材料改性水性聚氨酯	236
9.4.8 复合改性水性聚氨酯	236
9.5 多聚异氰酸酯及固化剂	237
9.5.1 HDI 三聚体固化剂	237
9.5.2 封闭型水性多异氰酸酯固化剂	238
9.5.3 高初黏力聚氨酯胶黏剂固化剂	238
9.6 水性聚氨酯涂料	239
9.6.1 水性复合聚氨酯防锈涂料	239
9.6.2 水性聚氨酯木器涂料	241
9.6.3 高性能水性双组分汽车清漆	242
9.6.4 水性双组分聚氨酯金属涂料	243
9.6.5 水性自交联纳米复合道路标志涂料	244
9.6.6 木地板用水性聚氨酯涂料	244
9.7 水性聚氨酯胶黏剂	246
9.7.1 鞋用高固含量水性聚氨酯胶黏剂	246
9.7.2 木材用双组分水性聚氨酯胶黏剂	246
9.7.3 复合薄膜用水性聚氨酯胶黏剂	247
9.7.4 水性聚氨酯涂料印花黏合剂	249
9.7.5 皮肤用亲水性聚氨酯压敏胶	250
9.8 水性聚氨酯的其他应用	250
9.8.1 水性聚氨酯皮革涂饰剂	250
9.8.2 水性聚氨酯防水透湿涂层剂	251
9.8.3 反应型水性聚氨酯固色剂	251
9.9 水性紫外光固化聚氨酯复合树脂	252
9.9.1 多重交联紫外光固化水性聚氨酯涂料	252
9.9.2 多官能度水性光敏聚氨酯丙烯酸酯	254
9.9.3 UV 固化聚氨酯-丙烯酸酯乳液	255
9.9.4 紫外光固化水性聚氨酯-丙烯酸酯复合树脂	255

第 10 章 水性含硅、含氟树脂 / 257

10.1 水性含硅树脂制备及应用	258
-------------------------------	------------

10.1.1 硅树脂简介	258
10.1.2 水性有机硅聚合物的制备方法	261
10.1.3 硅氧烷-丙烯酸酯共聚乳液印花胶黏剂	262
10.1.4 紫外光固化硅丙树脂皮革涂饰剂	262
10.1.5 无皂丙烯酸树脂二氧化硅纳米复合涂饰剂	263
10.1.6 核-壳硅丙乳液外墙涂料	264
10.1.7 有机硅改性磺酸-羧酸型水性聚氨酯	264
10.1.8 聚醚型氨基硅油改性水性聚氨酯	265
10.1.9 二甲基二氯硅烷改性接枝环氧树脂	265
10.1.10 有机硅接枝改性水性环氧树脂	266
10.1.11 硅-丙/聚氨酯乳液复合分散体	267
10.2 水性含氟树脂制备及应用	268
10.2.1 氟树脂简介	268
10.2.2 水性氟碳树脂概述	270
10.2.3 水性含氟树脂的制备	271
10.2.4 自交联型水性聚氨酯-氟丙烯酸树脂	274
10.2.5 水性双组分氟丙烯酸-聚氨酯树脂	275
10.2.6 含氟异氰酸酯及纳米二氧化硅改性环氧有机硅树脂	276
10.2.7 环保型氟碳乳液改性乳化沥青防水涂料	277
10.2.8 高耐候水性氟碳铝粉涂料	278
10.2.9 水性多羟基氟碳树脂	279

第 11 章 水性超支化聚合物 / 280

11.1 超支化聚合物概述	281
11.1.1 超支化聚合物简介	281
11.1.2 超支化聚合物结构	281
11.1.3 超支化聚合物的性质	282
11.1.4 超支化聚合物分子构成特点	283
11.2 典型超支化聚合物的制备工艺	285
11.2.1 超支化聚酯	285
11.2.2 超支化聚醚	286
11.2.3 两亲性超支化聚酯-酰胺	287
11.2.4 超支化聚(酰胺-酯)	288
11.2.5 超支化聚酰胺	288
11.2.6 酯端基超支化聚(胺-酯)	290
11.2.7 超支化环氧树脂	290

11.3 超支化聚合物产品的合成	292
11.3.1 氟化合物改性超支化聚合物	292
11.3.2 超支化封端改性聚(酰胺-酯)	293
11.4 水溶性超支化聚合物制备与性能	293
11.4.1 超支化水性聚氨酯脲分散液	293
11.4.2 水溶性端氨基超支化聚合物	294
11.4.3 烷基链封端的两亲性超支化聚缩水甘油	294
11.4.4 高度支化聚氨酯水分散体	295
11.4.5 聚碳酸酯型超支化水性聚氨酯	296
11.4.6 超支化聚酯-酰胺/聚氨酯水分散体	297
11.4.7 超支化水性聚氨酯	297
11.4.8 超支化水性皮革复鞣加脂剂	298

参考文献 / 299

第 1 章

水性树脂概述

- 1.1 水性树脂的概念
- 1.2 水溶性高分子类型和特性
- 1.3 水溶性树脂的合成
- 1.4 水分散型树脂制备方法
- 1.5 水性树脂的特点与发展
- 1.6 水性紫外光固化树脂

1.1 水性树脂的概念

1.1.1 水性树脂的含义

所谓水性树脂是指以水为介质的聚合物体系。它可分为水溶性树脂，水分散型树脂和水乳型树脂。水溶性树脂是靠聚合物分子链上带较多亲水基团（或加入适量的助溶剂）溶解于水来实现的。水溶性树脂呈透明状，为分子级分散状的真溶液，这个概念已经达成共识。但是，水分散型树脂和水乳型树脂的称呼多种多样。有的用树脂水分散型和胶体分散型来表述；有的用树脂水分散体和树脂水乳液来区分。有的根据是否外加乳化剂，或加入乳化剂的多少，或者聚合物链上所携带的亲水基团多少来区分。在一些书籍和文献中，也有按聚合物在水中分散的颗粒大小来判定。有人提出水分散型树脂粒径范围在 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ ，而树脂乳液的粒径 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ ；有的提出水性树脂乳液粒径 $\geq 1 \mu\text{m}$ ，树脂水分散体粒径 $\leq 1 \mu\text{m}$ 等。其结果是水分散型树脂和水乳型树脂的概念比较模糊，界限也不清楚。

随着聚合技术的不断进步（如可聚合乳化剂、微乳液聚合、聚合物链上亲水基团量的控制、自乳化乳液以及乳化剂与亲水基团量二者的结合），乳化技术的发展，从体系的组分和性能上看，已经不必严格区分，水分散型树脂和水乳型树脂的概念模糊不清亦是必然。早期所谓的水分散型聚合物只是颗粒范围在微米级以下，而水乳型树脂的聚合物颗粒范围在微米级以上，已经不太准确了。因此水分散型树脂的概念可包括水乳型树脂。所以在本书中，除了有时对水溶性树脂特别指出外，水分散型树脂和水乳型树脂并不严格区别，常用某种树脂的水分散体来表示，有时根据习惯也称树脂（或聚合物）乳液。

1.1.2 水性树脂与水溶性聚合物

通常树脂和聚合物的界限也没有严格区分，基本可互相代替。但在应用领域内二者还是稍有不同。聚合物的应用范围较宽，可以包括用于塑料、弹性体、纤维、涂料及胶黏剂等一切用单体聚合而成的高分子化合物，其中也包括树脂。而一般树脂的应用范围相对较窄，是依据天然树脂的性质和应用范围，主要是从涂料的黏结基料演化而来。而合成树脂主要是指某些带官能基团的单体经过逐步聚合（加聚或缩聚）而得到的可反应和交联的，最终作为涂料、胶黏剂、织物涂层剂、皮革上光剂、油墨黏结料及灌封料等方面的材料使用，其玻璃化温度相比较而言是比较高的精细聚合物，但聚丙烯酸酯树脂（聚合物）也有弹性体应用。而大规模生产的塑料材料、橡胶材料及纤维等不在此本书的讨论之列。

本书中介绍的水性树脂既包括水溶性树脂，又包括水分散型树脂和树脂乳液。

常用的水性树脂有水性酚醛树脂, 水性氨基树脂、水性醇酸树脂, 水性聚酯树脂, 水性丙烯酸树脂, 水性环氧树脂, 水性聚氨酯, 水性含硅、氟树脂、水性光固化树脂及水性超支化树脂等, 主要用于涂料、胶黏剂等各类涂层成膜材料。

1.2 水溶性高分子类型和特性

1.2.1 水溶性高分子类型

水溶性高分子可以分为天然水溶性高分子, 半合成水溶性高分子和合成水溶性高分子3大类。

(1) 天然水溶性高分子 以植物或动物为原料, 通过物理过程或物理化学的方法提取而得。这类产品最常见的有淀粉类、海藻类、植物胶、动物胶和微生物胶质等。藻蛋白酸钠、阿拉伯胶、瓜胶、骨胶、明胶、干酪素及黄耆胶等都是这类天然化合物的代表。

(2) 半合成水溶性高分子 由天然物质经化学改性而得。改性纤维素和改性淀粉是主要的两大类。常见的品种有: 羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、磷酸酯淀粉、氧化淀粉、羧甲基淀粉及双醛淀粉等。这类半天然化合物兼有天然化合物和合成化合物的优点, 因而具有广泛的应用市场, 产量很大。

(3) 合成水溶性高分子 有加聚类和缩聚类两种。加聚类产物有聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚氧化乙烯、聚乙二醇、聚马来酸酐及聚乙烯吡咯烷酮等; 逐步聚合类产物有水溶性酚醛树脂、水溶性氨基树脂、水溶性醇酸树脂、水溶性环氧树脂、水溶性聚氨酯树脂以及水性丙烯酸树脂等, 而后者逐步聚合类水溶性树脂也是本书所要介绍的水性树脂内容之一。

1.2.2 水溶性树脂结构和特性

通过逐步聚合合成的水溶性树脂是水溶性聚合物(或高分子)的一部分, 是由含官能团的单体经逐步聚合而得到的产物。它不属于上述的水溶性高分子范畴。其树脂本身并不溶于水, 而它的水溶性主要是来自于其分子中引进的亲水基团(或加入适量的助溶剂, 以保证树脂的某些使用性能)来实现的。最常见的亲水基团是羧基、羟基、酰氨基、氨基、醚基和氧化乙烯链节等。这些官能基团不但使聚合物具有亲水性, 而且使它具有许多宝贵的性能, 如黏合性、成膜性、润滑性、成胶性、螯合性、分散性、絮凝性、减摩性及增稠性等。水溶性树脂的分子量通过改变制备配方和条件可以控制。其亲水基团的强弱和数量可以按要求加以调节, 亲水基团等活性官能团还可以进行反应, 生成具有新官能团的化合物。上述各种性能使水溶性树脂具有多种多样的品种和宝贵性能, 获得越来越广泛的应用。

1.3 水溶性树脂的合成

因为水性树脂分为水溶性树脂和水分散型树脂，而这两种树脂外观差别较大，制备方法也不同。尤其是水分散型树脂，不同的树脂品种，其制备方法千差万别。例如水性酚醛树脂，水性氨基树脂、水性醇酸树脂，水性聚酯树脂，水性丙烯酸树脂，水性环氧树脂，水性聚氨酯树脂，水性含有机硅及氟树脂等，他们的树脂水分散体（或乳液）在后面的章节将有专门的制备例子来介绍。这里仅就其中的水溶性树脂部分制备的一般原理和影响因素给予简要叙述。

1.3.1 水溶性树脂合成原理

合成树脂之所以能溶于水，是由于在聚合物的分子链上含有一定数量的强亲水性基团，例如含有羧基、羟基、氨基、醚基及酰氨基等。但是这些极性基团与水混合时多数只能形成乳浊液，它们的羧酸盐则可部分溶于水中。因而水溶性树脂绝大多数都是先制得带亲水基团的聚合物，然后中和成盐而获得水溶性。要想得到较好的水溶性，其分子链中必须含有较多的可中和成盐的亲水官能团。带有氨基的聚合物以羧酸中和成盐，形成阳离子水溶性树脂，如阴极电沉积涂料水溶性树脂；带有羧酸基团的聚合物以胺中和成盐，形成阴离子水溶性树脂，如阳极电沉积涂料水溶性树脂。而且，有时还不足以完全成为水溶液时，还要加入助溶剂，以使其完全成为水性树脂溶液，而且还要调整到复合施工使用的黏度。

1.3.2 树脂水溶性与稳定性影响因素

如前所述，水溶性树脂能在水中溶解的主要原因是在分子链上带有亲水性基团。但是，树脂的结构、引进的基团、分子量、分子量分布以及使用的中和剂、助溶剂都能影响树脂的水溶性及稳定性等。

1.3.2.1 亲水基团的影响

(1) 醚基的影响 以直链型的聚酯树脂为例，即使酯化程度基本相同，其水溶性情况也不尽相同。醚基越多，水溶性情况越好。

(2) 高官能度醇类的影响 以季戊四醇和二聚季戊四醇作为高官能度醇为例，用它适当地取代上例聚酯树脂中的多元醇组分，可制得不同水溶性聚酯树脂。

(3) 高官能度酸的影响 作为高官能度酸的失水偏苯三甲酸和均苯四甲酸酐，将它分别与乙二酸一起使用，对每种酸的用量进行相应的调整，使之与上例聚酯保持相同的总官能度，它将最终生成不同水溶性的树脂。

1.3.2.2 分子量的影响

合成树脂的分子量大小对其水溶性的影响较大。以同类型的树脂来比较，分子