

水基涂料

——原料选择·配方设计·生产工艺

张兴华
编著

SHUJITULIAO

中国轻工业出版社



Yuanliao xuanze peifang sheji shengchan gongyi



水基涂料

——原料选择·配方设计·生产工艺

张兴华 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

水基涂料: 原料选择·配方设计·生产工艺/张兴华
编著. -北京: 中国轻工业出版社, 2000.1
ISBN 7-5019-2043-5

I.水… II.张… III.水性漆 IV.TQ637

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第49339号

责任编辑: 王 淳 责任终审: 滕业福 封面设计: 崔 云
版式设计: 赵益东 责任校对: 方 磊 责任监印: 徐肇华

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街6号, 邮编: 100740)

网 址: //www.chlip.com.cn

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2000年1月第1版 2000年1月第1次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 5.875

字 数: 152千字 印数: 1 3000

书 号: ISBN 7-5019-2043-5/TQ·121 定价: 18.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

82.24
6

前 言

水基(或称水性)涂料是以水为溶剂的一种涂料,它作为含溶剂涂料系统(简称溶剂涂料)的替代品,现已逐渐被人们认识。近几年,由于理想的水基涂料对人类生态环境无污染以及在运输和使用性能方面具备一定的优势,它的产品很快就被市场接受,并称之为高科技换代产品。当然在市场接受方面,水基涂料还要接受其他低散发涂料(高固体含量涂料和粉末涂料等)或其他溶剂涂料的挑战,特别是在产品的价格和性能方面的挑战。

作为理想的涂料,它除了应该具备无毒、无味、无污染等优点外,还应该在性能方面具备干燥速度快,附着力强,韧性高,粘结力好,防锈,耐水、酸、碱、盐,耐候性好等优点,这样的涂料才称得上是保护环境的高科技换代产品。

本书就是基于水基涂料具备上述一些优点,并以它们为研究和讨论对象,将水基涂料的特点、分类、机理、原料、制备、配方设计(组成)、生产工艺、质量管理体系等方面展开讨论,力图使广大读者能对水基涂料有进一步的认识。本书在编写过程中,中国科学院化学研究所的马永梅博士进行了审读,并提出了宝贵意见,浙江省舟山市明日纳米材料公司的刘景春高级工程师为此书提供了大量的资料和建议,在此向他们表示感谢。

编者

1999年7月

目 录

第一章 导论	(1)
第一节 世界上的有机物排放	(1)
第二节 涂料中有机溶剂的作用	(2)
第三节 涂料中的溶剂所带来的卫生和生态问题	(2)
第四节 含溶剂涂料系统的替代品	(4)
第五节 水基涂料的历史	(9)
第六节 水基涂料的最基本成分——水	(10)
第七节 水基涂料干燥的耗能评价	(13)
第二章 水基涂料的类型	(14)
第一节 水基涂料的分类方法	(14)
第二节 水溶性系统	(17)
第三节 胶体溶液	(19)
第四节 分散液	(19)
第五节 乳液	(20)
第三章 水基涂料中粘接剂	(22)
第一节 醇酸树脂	(22)
第二节 氨基树脂	(23)
第三节 纤维素衍生物	(24)
第四节 环氧树脂	(25)
第五节 环氧酯树脂	(26)
第六节 饱和聚酯	(27)
第七节 改性油	(27)
第八节 改性聚丁二烯	(29)
第九节 酚醛树脂	(30)
第十节 聚(甲基)丙烯酸酯	(30)

第十一节	聚氨酯和聚异氰酸酯	(32)
第十二节	聚乙烯酯及其共聚物	(33)
第十三节	硅基粘接剂	(33)
第十四节	硅酸盐	(34)
第十五节	苯乙烯-丁二烯(丁苯)分散体系	(34)
第十六节	其他原料的水基粘接剂	(35)
第四章	水基涂料中的添加剂	(36)
第一节	中和剂	(36)
第二节	辅助溶剂(共溶剂)	(38)
第三节	成膜助剂	(41)
第四节	防霉剂	(43)
第五节	杀菌剂	(46)
第六节	增稠剂	(47)
第七节	浸润剂和分散剂	(53)
第八节	消泡剂	(54)
第九节	催干剂	(56)
第十节	缓蚀剂	(58)
第五章	颜料和填料	(60)
第一节	简介	(60)
第二节	一般概念	(60)
第三节	二氧化钛	(62)
第四节	色颜料	(64)
第五节	填料	(67)
第六节	防腐蚀颜料	(73)
第六章	胺和辅助溶剂在水基烘烤瓷漆中的作用	(76)
第一节	中和剂的作用	(76)
第二节	粘度反常现象	(78)
第三节	辅助溶剂的作用	(80)
第四节	溶液及粘度的稳定性	(83)
第七章	室温固化水基涂料	(89)

第一节	影响室温固化树脂的因素	(89)
第二节	室温交联体系	(90)
第三节	室温固化树脂的性能	(94)
第四节	室温固化涂料的配方	(95)
第八章	水基涂料的生产	(97)
第一节	简介	(97)
第二节	原料	(97)
第三节	生产过程	(100)
第四节	分散设备	(107)
第九章	水基涂料的质量保证	(110)
第一节	质量保证体系介绍	(110)
第二节	质量保证体系的作用	(110)
第三节	水基涂料生产的质量保证	(111)
第十章	水基涂料的涂装工艺	(118)
第一节	基底(被涂表面)预处理	(118)
第二节	涂装工艺	(123)
第十一章	水基涂料的干燥	(138)
第一节	影响水基涂料干燥的因素	(138)
第二节	水基涂料的干燥	(140)
第十二章	水基涂料的应用	(144)
第一节	工业涂料	(144)
第二节	腐蚀保护涂料和修复涂料	(159)
第三节	适合于专业和非专业涂装的涂料	(163)
第四节	道路标志涂料	(167)
第五节	纸张涂料和印刷油墨	(168)
第十三章	安全管理和污染治理	(170)
第一节	水基涂料生产和使用的职业保健	(170)
第二节	水基涂料的燃烧性	(172)
第三节	水基涂料的有机物释放	(173)
第四节	涂料残渣的重复利用、废弃处理和	

污水治理·····	(175)
第五节 水基涂料的经济评价·····	(176)
主要参考文献·····	(179)

第一章 导 论

第一节 世界上的有机物排放

世界上大多数工业发达国家都经过了这样一个过程：随着工业的发展带来大量的挥发性有机物质，对大气产生污染。造成这种现象的原因是多方面的，首先是大规模的工业生产的集中化和对生产中所排放物质的忽视，其次是人类生活所产生的垃圾或排放物。

主要产生有机物质的工业部门有：①化学工业，②原油提炼工业，③涂料工业，④胶粘剂工业，⑤造纸工业。

取暖用的加热原料和汽车尾气，是产生有机排放物的主要来源。

涂料在生产和使用过程中所释放的有机物，也是相当严重的，目前被排在汽车之后，列为城市主要空气污染源。特别是我国的市场上所销售的涂料，大部分是溶剂型的，其有机溶剂的含量比较高，在生产和涂刷过程中必然会有大量的有机溶剂释放。因此，必须采取措施或管理手段来控制涂料中的有机溶剂的含量，以便减小因涂料的生产和使用而造成空气的污染。

目前几乎整个涂料界的技术人员都在关注着低溶剂含量、无溶剂的粘接剂的研究和发展，因涂料生产者依赖着它，主要也在研制着这一类新产品。由于技术和经济上的原因，目前尚未有非常理想的涂料可以完全代替传统涂料的市场占有率。对于水基涂料的研究在我国是始于60年代，由于这种涂料对环境的相容性和保护性，进入90年代后国家大力扶持水基涂料的发展，使水基涂料的市场占有率迅速提高。预计这种涂料将与90年代初期开发的粉末涂料和高固体含涂料等环保型涂料是最有发展前途的涂料品种。

第二节 涂料中有机溶剂的作用

涂料中加入有机溶剂,在成膜后溶剂会挥发到大气中,造成空气的污染,同时也浪费资源。那么我们在探讨水基涂料之前,应该清楚溶剂在涂料中的作用。涂料中的溶剂兼有促进涂料的成膜和控制、改善涂料性质及应用的双重作用,归纳涂料中溶剂的具体作用如下:①溶解粘接剂(或称成膜剂);②使组成粘接剂的组分均一化;③改善颜料和填料的湿润性,减少颜料的漂浮;④延长涂料的存放时间;⑤在生产中,调整操作粘度,用溶剂来优化涂料,减少问题的发生。⑥改善涂料的流动性和增加涂料的光泽,对有特殊要求的表面,可调整其表面效应;⑦在涂刷时,可帮助被涂表面与涂料之间的浸润,特别是对未进行脱油及清洁处理的被涂表面,可增加被涂表面的粘接;⑧当涂刷垂直物体表面时,可校正涂料的下垂性及物理干燥性;⑨减少刷痕、气孔、接缝及涂料的混浊。

上面所说的是溶剂在涂料中所起的重要作用,同时也说明研制低溶剂和无溶剂的涂料代用传统的涂料是很艰难的。但是必须认识到:涂料中的溶剂在完成它的作用时,也不断地向大气中散发,一些有机溶剂可以被生物降解,但是对于工业集中的地区和国 家,进入大气的溶剂其局部含量太高,对生态环境的破坏就难以排除。因此,许多国家已对涂料的溶剂的种类和量制定了标准,以加强对涂料的管理。

第三节 涂料中的溶剂所带来的 卫生和生态问题

所有的有机溶剂,对于人体来说都是毒性物质。有机溶剂接触人的皮肤会脱去皮肤表面的油脂,使皮肤失去保护层,导致皮肤在

接触空气中含有化学毒性物质、细菌、真菌后，皮肤会产生发红、皮疹，甚至皮炎等现象。有些有机溶剂，当人吸入后，还会对人体的循环系统、中枢神经系统、肺、肝等产生影响。总之，人类和各种动物对同样的有机溶剂会产生不同的反应和不同程度的伤害。从卫生学的观点上看，降低涂料中的有机溶剂的用量以及尽可能取代它们，肯定是有利的。从生态学的角度，烟雾的形成和森林的死亡都与有机溶剂有关。尽管关于有机溶剂如何作用还没有讨论出一个结果，但许多有机溶剂已经为不同国家的机构和条例认定为有毒物质，如美国的Clean Air Act《清洁空气条例》和德国的Technical Guidelines for Preserving the purity of the Air 1986[保持空气纯净的技术指南(1986)]，以限制这些有机溶剂在空气中的含量。

大多数有机溶剂进入土壤都可以为现有的微生物和真菌所分解，所以其对水源的污染倒可以不用特别担心。但如果把有机溶剂直接排放到河流中，就十分危险了。

涂料在生产和使用过程中，所产生的废物和附产物是有害的，只能以密封的形式贮藏于特殊的容器之中。但更可取的办法是在严格按照规定进行焚烧。这里需提及的一点是用水稀释的涂料的残渣也是有害的废料。

由于上述原因，虽然在溶剂对于我们的环境破坏程度还没有一个一致的结论，但我们还是应该把研究力度集中在低溶剂和无溶剂的代用品的发展上。中国有句古话，叫做“不以善小而不为，不以恶小而为之”。如果我们以此为原则，对待涂料中的溶剂，肯定对我们在这个地球上生存是有利的。虽然地球对许多有害物质有一定的包容和消化能力，但终究是有限度的。如果我们这里不注意，那里放松，总有一天会超出地球的包容能力限度，那时再想办法，恐怕就为时已晚了，更何况涂料中的有机溶剂确实是很大的污染源。

第四节 含溶剂涂料系统的替代品

取代涂料中的溶剂这种要求并不是什么新东西。在人们尚未注意环境保护之前,多年以来取代含有机溶剂产品的水稀释分散的涂刷涂料就已经在使用了。水稀释的工业涂料,如汽车工业用电沉积涂料,60年代就已经有了,那时生态学这个词还很少用。研制含溶剂涂料替代品多半是从技术上的自然需要,当然也有克服溶剂涂料的溶剂气味等作用,更小的方面诸如施工的刷、辊易清洗等比较便于施工,而考虑职业卫生或环境保护是比较少的。

在过去的年代里,研制的低溶剂和无溶剂的替代品有这些类型:

- (1) 水溶性涂料 { 水溶性自干或低温烘干涂料
电沉积涂料
无机高分子涂料
- (2) 水分散涂料 { 乳胶涂料
水溶胶涂料
水性粉末涂料
有机无机复合涂料
- (3) 低溶剂高固含涂料
- (4) 粉末涂料
- (5) 辐射固化涂料

表1-1给出了1990年生产的工业涂料的类型和比例的统计结果。工业用水基涂料的年增长率估计为6%~8%。它们占总涂料产量为5%(包括电沉积涂料),而乳液涂料(包括树脂粘接的灰浆)则占40%。增长特别快的工业分散涂料只占涂料产品市场的很小份额2%~3%。

水基涂料按其粘接剂与水相的关系可分为溶液涂料、胶体溶液涂料和乳液涂料三种。各种涂料粘接剂的分散度及性质如表1-2所示。

表 1-1 工业涂料体系的类型在世界上所占比例

涂料体系	%	涂料体系	%
水基体系	35	粉末涂料	11
高固含体系	18	辐射固化涂料	5
双包装体系	16	含溶剂涂料体系	35

表 1-2 水基涂料各体系粘接剂分散度及性质

特 征	溶液涂料	胶体溶液涂料	乳液涂料
外观	清澈	乳白色	不透明
Tyndall效应	无	轻微	有
颗粒尺寸	0.01 μm	<0.1 μm	0.1~0.5 μm
相对分子质量	<20 000	<200 000	>200 000
粘度	高, 与相对分子质量有关	中, 与相对分子质量有关	低, 与相对分子质量无关
固含量	低	中	高
胺含量	中	中	微

水溶性涂料中所含的粘接剂分为两种情况, 一种是其结构具有强极性, 结构的特点使其能够溶于水或在水中溶胀, 另一种情况是通过化学反应, 通常是生成粘接剂的盐变成水溶状态。这种由于其结构具有水溶性的粘接剂在干燥之后仍然保持着水溶性, 这一缺点必须通过加入其他粘接剂或树脂来克服, 可以加入固化剂进行反应或另外对涂层进行保护。

水溶性粘接剂的盐可以是带有羧基的粘接剂与胺反应, 或者带有碱性基团的粘接剂与酸反应。挥发性的碱或酸一般总是作为中和组分使用。它们在涂料干燥过程中会释放出来形成水不溶性的酸性或碱性粘接剂。这类粘接剂也可以在室温或升温条件下, 在其反应基团处交联, 这样可以进一步改善其防水性。无论如何, 涂料对于潮湿和水的稳定性对于其抗腐蚀性是一个重要条件。

对于水溶性粘接剂和粘接剂盐, 前提条件是其相对分子质量应相对较低, 大约1 000到6 000, 特殊情况下可能达到20 000。如

果粘接剂的相对分子质量太高,就不再有水溶性,只能进行分散。在粘接剂水溶与分散之间存在一个转变,这可以称为Tyndall(丁铎尔)效应,可以用检测溶液的折射率的方法来检验。

从水溶性粘接剂发展出来的乳液涂料,一般都可以用水稀释。与水溶性系统相比,乳液是由不溶于水的聚合物微粒组成,聚合物的相对分子质量大约为30 000。成膜过程是微粒通过流动结合在一起形成一个整体膜。形成一个完整的膜的条件是根据成膜温度来确定出环境的干燥温度,这一温度是考虑成膜剂的性质来控制的(见第八章中第三节)。尽管如此,由乳液涂料所成的膜的一致性(厚度的均匀性)还是比不上溶解性粘接剂。另外有一点也特别重要,也就是在添加颜料时,两个水基体系会出现特别的不同:对于水溶性粘接剂体系,颜料的添加和着色是在表面浸润,这样就决定了色泽、颜色深度和光泽;而乳液涂料颜料与粘接剂不能进行内部(完全)混合,所以在所成干膜中,颜料与粘接剂是一个(一层)一个(一层)按顺序排列的,导致了色泽和颜色深度及光泽的下降。

水溶性和乳液涂料在其粘度及其他重要性质方面与传统的溶剂涂料差不多。对于换用一种涂料,其使用技术是否与旧涂料相同常常是有很影响的。对于水溶性和乳液涂料,有些地方还是要特别注意。像涂料的上料线,因为它们腐蚀敏感性较高;像涂料粘度相对于剪切力的稳定性,尤其乳液涂料对于剪切力的稳定性不高;以及标准化触变性涂料的测试粘度与操作时是否一致性等,这些方面容易出现与溶剂涂料较大的区别。

低溶剂涂料也可称为高固(或中固)(体)含(量)涂料,可用下列两种方法生产:

(1) 基于溶剂的选择,既不提高成本,而又使溶剂溶解粘接剂的能力提高,同时溶液的粘度较低且固含量高。

(2) 研制低相对分子质量的粘接剂,其在溶剂中的溶解性较好。

溶剂的选择可以凭经验或者基于对溶剂和粘接剂的溶解度参数的计算结果。关于溶解度参数的原理这里就不进一步讨论了。

简单地说,溶解度参数表示的是混合形式之中的分子间的相互作用的类型和强度,并以热力学数值定量表示,这里表示的是粘接剂与溶剂的混合。分子间的相互作用影响粘度,所以可以通过溶解度参数预测溶液的粘度。

粘接剂向低相对分子质量方向发展,根据是物理干燥还是化学干燥,相对分子质量都有一定限度,超过限度就有一定危险。对于物理干燥的粘接剂相对分子质量就不能太低,否则涂层就会易脏甚至发粘,还会丧失硬度和弹性等物理力学性能。对于化学干燥的粘接剂,随着官能度的增加相对分子质量迅速下降,这样的粘接剂的极性很大,并且对潮湿很敏感。这样的粘接剂就要大量使用固化剂,从而导致涂料的过度交联和脆性增加。所以对于两种体系研究的任务都是取得性能与低溶剂含量的最佳平衡。

粉末涂料是含有挥发成分最低的涂料体系。其施工过程包括向被涂表面静电喷涂精细的含有颜料的粉末和加热固化。下面是粉末涂料发展的不利因素:①粉尘爆炸;②前期投资大;③改变颜色困难;④只能形成相对较厚的膜;⑤易造成橘皮表面。

如今,粉末涂料的喷涂设备已经达到了很高的安全标准,再加上清洁的工作条件和净化设备,可以保证在任何情况下都不会发生粉尘爆炸。带有活动箱的移动式单色喷涂设备,可以在很短的时间内改变颜色。而且由于视觉原因,还要求一定的结构效果,例如家用电器,为了视觉效果要有一定厚度的漆膜。

粉末涂料的技术性能,像耐磨性、耐水性、化学稳定性和腐蚀防护性都非常出色。这些技术性能,加上显著的环保作用,就使得粉末涂料在世界上的增长率高于平均值。例如,在汽车涂料方面,各种涂料体系在北美的市场占有率见表1-3。可见粉末涂料增长

是非常快的,甚至在1997年的市场占有率已经超过了水基涂料。当然在汽车工业中普遍使用烘烤设备,这是对粉末有利的方面,但从整个涂料市场来看,粉末涂料还是远远比不上水基涂料。当然我们应该看到水基涂料所面临的挑战。

表 1-3 各种涂料体系在北美汽车涂料市场上的占有率 单位: %

体系	1994年	1997年	变化
溶剂体系	65	56	-9
水基体系	20	20	0
粉末体系	14	22	+8
UV固化体系	1	2	+1

粉末涂料主要有两种使用操作方法: ①流化床;②粉末静电喷涂。

用流化床方法,是将被涂的物品加热到360℃或更高些温度,然后将其渗入粉末空气流化床。涂料粉末根据材料的热容量,熔结在物品的热表面上,熔化后形成涂层,有时还需要另外加热。由于流化床的体积问题,这一方法只适用于中小物品。洗碗机篮、印刷辊、衔铁、杆架、笔、钩及其他要求高耐腐蚀、耐水、化学稳定和耐磨的产品,可以用这种方法涂饰。热塑性的聚合物像聚酰胺-11和聚酰胺-12最为常用。

下列体系在静电喷涂粉末涂料中最为成功:

①环氧树脂与羧化聚酯的粉末混合体系;②TGIC体系(羧化聚酯以异氰脲酸三缩水甘油酯为交联剂);③IPDI体系(羧化聚酯以保护的异佛尔酮二异氰酸酯为交联剂)。

有两种辐射固化体系适用于某些特殊领域:

①反应性聚合物溶于反应性稀释剂的体系。聚合物可以是带有不饱和基团的不饱和聚酯或聚丙烯酸酯。低挥发性的丙烯酸酯可以作为反应性稀释剂;②辐射反应性聚合物分散在水中涂料体系。

紫外光(UV)和电子束是适合的辐射源。基本应用是印刷油墨

工业、纸和卡片纸板的印刷及木材、木器工业。

在表1-4中对低溶剂涂料体系在环境、原料、有关的技术评价等方面与传统的与含溶剂的涂料进行了对比。

从表1-4我们可见,传统的含溶剂涂料,无论从技术性能还是使用操作方面都是发展得最为成熟的。面粉末涂料和辐射固化涂料的优点和缺点都特别突出,不能用典型的技术评价方法来评价,但在许多领域却比传统涂料有特别优越之处。水基涂料和高固含涂料作为液态体系与溶剂涂料体系最为接近,其优势在于环境保护、原料和能源需求等方面。

表 1-4 涂料体系的对比

技术评价	水基涂料	粉末涂料	高固含涂料	辐射固化涂料	含溶剂涂料
环境保护	+	++	0/+	++	--
颜料填充性	0	-	+	-	++
特殊涂料效应	0	-	+	-	++
应用	+	0	+	0	++
反应性	0/-	-	-	+	++
能量平衡	0	+	0	+	++
原料需求	+	++	0	0	-
投资水平	0	-	+	--	+

注: ++很好, +好, 0一般, -不太好, --差。

这本书的目的在于讨论水基涂料的弱点, 及其克服的办法, 以期对其发展更为有利。

第五节 水基涂料的历史

千百年来, 人类一直关心自己周围环境的美化, 以各种色彩美化环境, 包括以色彩美化自身, 染衣服、染皮肤、描眉画眼, 也包括以色彩美化自己的家居环境, 以多彩的涂料来涂饰墙壁和家具。早期的画家使用的是矿物颜料, 是水的悬浮液或是用水或清