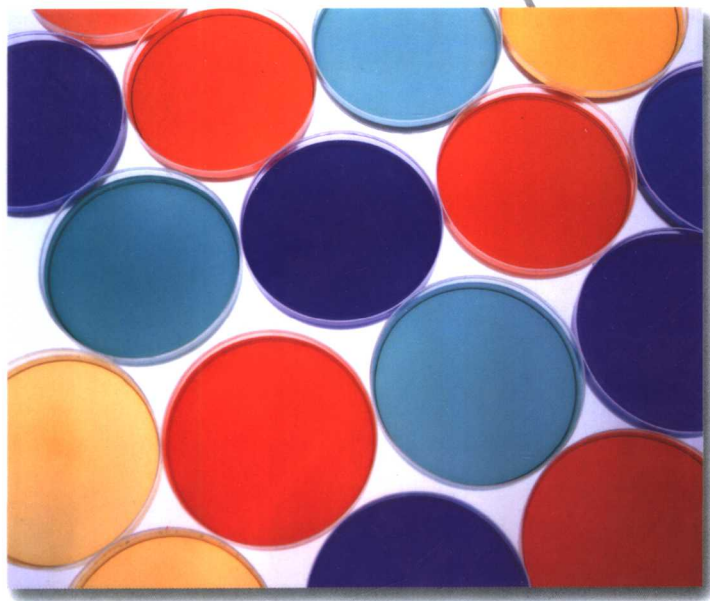


环境友好涂料

配方与制造工艺

耿耀宗 主 编

赵风清 赵北征 毕学振 副主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

环境友好涂料配方与制造工艺

耿耀宗 主 编
赵风清 赵北征 毕学振 副主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书共九章,第一章绪论,概述了环境友好涂料的现状与进展,第二、三章系建筑乳胶漆,第四章至第六章为水性工业涂料,第七章至第九章分别为粉末涂料、辐射固化涂料及高固体分涂料,分门别类地介绍了 700 个环境友好涂料的配方和制造工艺(其中包括编者多年来在乳液合成及应用研究中开发的 70 余个有使用价值的配方),基本涵盖了当代环境友好涂料的主要应用领域。每一部分首先进行简单综述,以引导读者系统理解。在每个配方中除给出制造工艺外,还详细地介绍了产品性能、应用对象及比较确切的出处。

本书选材较为新颖,内容广泛、翔实,是从事涂料研究、生产、开发及管理的工程技术人员和技术工人极具实用价值的技术参考书,也可供大中专院校相关专业的广大师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

环境友好涂料配方与制造工艺/耿耀宗主编.
—北京:中国石化出版社,2006
ISBN 7-80229-025-2

I. 环… II. 耿… III. ① 涂料-配方 ② 涂料-生产工艺
IV. TQ630

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 032949 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 32 印张 808 千字

2006 年 6 月第 1 版 2006 年 6 月第 1 次印刷

定价:68.00 元

前 言

传统的溶剂型涂料含有大约 50% 有机溶剂, 即挥发性有机物(简称 VOC), 是重要的环境污染源之一, 其制造及施工过程中 VOC 的排放被视为继汽车废气排放之后的第 2 个排放大户, 不仅污染了环境, 而且浪费了大量资源、能源, 因而限制涂料生产与施工过程中有机物质对大气排放是当今世界范围内消除污染的一个重要组成部分。

所谓“环境友好涂料”即对生态环境不造成危害、对人类健康不产生负面影响的涂料, 也有人称之为“绿色涂料”。涂料是当代工业不可缺少的配套材料, 从当前实际情况出发, “环境友好涂料”可定义为: 不排放 VOC 或排放量严格限制在规定以下的涂料。因而一般认为, 环境友好涂料应包括水性涂料、粉末涂料、辐射固化涂料及高固体分涂料。本书就上述的四个部分分别进行了叙述。

本书主要参考 Flick, Ernest W. 《Water-based Trade paint formulations》和《Industrial Water-based paint formulations》(VOL VI, 1997) 以及近年来国内有关刊物、公开专利和一些涂料原材料销售商, 特别是深圳海川化工科技有限公司技术资料。本书由水性建筑乳胶漆、水性工业乳胶漆、粉末涂料、辐射固化涂料及高固体分涂料构成, 包含 700 个配方, 基本涵盖了当代环境友好涂料的主要应用领域。另外, 笔者认真总结了近年来在乳液合成及其应用开发, 特别是建筑乳胶漆、工业防腐涂料、水基汽车涂料及屋面防水涂料方面研究工作, 选用了 70 余个有价值实用配方奉献给读者, 略表寸心。由于时间所限, 本书涉及的大多数配方(除笔者自己开发的外)均未经亲自验证, 只是根据经验和知识进行了评选。因此读者在选用时, 对所涉及到的原材料要认真选择, 对配方要进行必要验证再使用, 以免出现不必要的麻烦。本书涉及到不少国外的原材料特别是助剂, 考虑到大部分国内都有代理商, 不再一一列出。

本书共 9 章, 第一章由耿耀宗、王云清编写; 第二章至第六章由耿耀宗、赵风清、王荣耕合作编写; 第七章由毕学振编写; 第八章由赵北征编写; 第九章由王荣耕、耿耀宗编写。

本书由耿耀宗进行统编、修改、补充、定稿。唐二军博士、王云清老师、郝丽霞工程师参加了部分原始资料的翻译工作, 远在美国 MINNESOTA 大学工作的耿星博士及汤姆公司的刘铁女士提供了大量的原始资料, 在这里一并感谢。河北科技大学有关领导特别是化工学院院长胡永琪教授和材料系主任张仕飏教授给予了大力支持, 在此表示由衷的感谢。书稿虽经多次校改, 但限于编者水平, 书中缺点和错误在所难免, 敬请读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 环境友好涂料提出的历史背景	(1)
1.1.1 地球村的危急和可持续发展道路	(1)
1.1.2 传统的涂料工业对环境的污染	(1)
1.1.3 环境保护法的要求进一步严格, 开发环境友好涂料势在必行	(2)
1.2 环境友好涂料的分类	(2)
1.2.1 水性涂料	(2)
1.2.2 高固体分涂料	(3)
1.2.3 粉末涂料	(3)
1.2.4 辐射固化涂料	(3)
1.3 水性涂料进展	(4)
1.3.1 建筑涂料的进展	(4)
1.3.2 水性金属防腐涂料	(5)
1.3.3 水性木器涂料	(6)
1.4 高固体分涂料的进展	(7)
1.4.1 醇酸树脂高固体分涂料	(7)
1.4.2 聚酯树脂高固体分涂料	(8)
1.4.3 丙烯酸树脂高固体分涂料	(8)
1.5 粉末涂料技术进展	(8)
1.5.1 粉末涂料发展及现状	(8)
1.5.2 粉末涂料工艺技术进步	(9)
1.6 辐射固化涂料技术进展	(10)
1.6.1 引言	(10)
1.6.2 光固化涂料的基本组成	(11)
1.6.3 辐射固化涂料的应用	(12)
1.6.4 电子束固化涂料	(12)
参考文献	(13)
第二章 建筑内墙乳胶漆	(14)
2.1 无光乳胶漆	(14)
2.1.1 醋酸乙烯酯类内墙乳胶漆	(14)
2.1.2 丙烯酸酯类内墙乳胶漆	(62)
2.1.3 丁苯及氯丙乳胶漆	(129)
2.2 调色基础白漆及浅色漆	(131)
2.2.1 醋酸乙烯酯类乳胶漆	(131)
2.2.2 丙烯酸酯类乳胶漆	(141)

2.3 半光、有光及高光乳胶磁漆	(158)
2.3.1 醋酸乙烯酯类有光乳胶漆	(158)
2.3.2 丙烯酸类乳胶漆	(170)
2.3.3 醇酸、环氧、氨基及其他有光乳胶漆	(188)
参考文献	(189)
第三章 建筑外墙乳胶漆	(190)
3.1 建筑腻子 and 底漆	(190)
3.1.1 建筑腻子	(190)
3.1.2 建筑底漆	(191)
3.2 平面外墙白乳胶漆	(192)
3.2.1 聚醋酸乙烯酯类乳胶漆	(192)
3.2.2 丙烯酸类乳胶漆	(199)
3.2.3 丙烯酸弹性乳胶漆	(239)
3.2.4 醇酸树脂改性外用白乳胶漆	(242)
3.2.5 氟硅水性外墙乳胶漆	(247)
3.3 调色基础乳胶漆	(250)
3.3.1 醋酸乙烯酯类调色基础漆	(250)
3.3.2 丙烯酸类调色基础漆	(252)
3.3.3 醇酸树脂改性调色基础漆	(262)
3.4 外用调色剂(色浆)	(266)
3.4.1 丙烯酸酯为基料的调色剂	(266)
3.4.2 醇酸树脂为基料或醇酸改性的调色剂	(269)
3.5 非平面建筑乳胶漆	(273)
3.5.1 浮雕涂料	(273)
3.5.2 砂壁涂料	(275)
3.6 水基建筑房顶涂料及屋面防水涂料	(276)
3.6.1 水基建筑房顶涂料	(276)
3.6.2 建筑屋面防水涂料	(278)
参考文献	(281)
第四章 水性木器漆	(282)
4.1 水性木器涂装腻子	(282)
4.2 水性木器底漆及着色剂	(284)
4.3 水性木器面漆	(289)
参考文献	(303)
第五章 水性金属防护涂料	(304)
5.1 水性金属防腐底漆	(304)
5.2 气干型工业水性面漆	(320)
5.3 烘烤型水性磁漆	(324)
5.4 水性工业清漆	(338)
5.4.1 水基热固性清漆	(338)

5.4.2 水性气干型或低温固化清面漆	(339)
参考文献	(343)
第六章 其他水性工业漆	(344)
6.1 水性汽车涂料	(344)
6.1.1 水性汽车腻子	(344)
6.1.2 水性汽车阻尼涂料	(349)
6.2 水性卷材涂料	(351)
6.3 水性混凝土涂料	(353)
6.4 其他	(355)
参考文献	(359)
第七章 粉末涂料	(360)
7.1 内用粉末涂料	(360)
7.2 外用粉末涂料	(373)
7.3 混合消光粉末涂料	(386)
7.4 环氧/聚酯混合型粉末涂料	(394)
7.5 聚氨酯型粉末涂料	(412)
7.6 美术纹理粉末涂料	(420)
7.7 摩擦带电粉末涂料	(445)
7.8 超耐热粉末涂料	(451)
7.9 特种功能粉末涂料	(453)
7.10 透明粉末涂料	(455)
第八章 辐射固化涂料	(457)
8.1 光固化树脂的合成	(457)
8.2 光固化木器及竹器漆	(460)
8.3 光纤保护涂料	(463)
8.4 光固化纸张涂料	(466)
8.5 光固化塑料装饰涂料	(468)
8.6 光固化金属装饰涂料	(470)
8.7 光固化油墨	(473)
8.8 光固化抗静电涂料	(476)
8.9 光固化粉末涂料	(477)
8.10 电子束固化涂料	(483)
参考文献	(485)
第九章 高固体分涂料	(487)
9.1 高固体分醇酸(聚酯)树脂漆	(487)
9.2 高固体分丙烯酸树脂及高固体分丙烯酸/聚氨酯漆	(494)
9.3 高固体分氨基丙烯酸漆	(502)
参考文献	(502)

第一章 绪 论

1.1 环境友好涂料提出的历史背景

1.1.1 地球村的危急和可持续发展道路

地球村是生命及现代文明的发祥地，人类的绿色家园，青山绿水、鸟语花香，像诗人陶渊明所描述的“桃花源记”那样，曾是何等的美好。19~20 世纪，由于科学的迅速发展，人类开始骄傲地提出了“征服自然”和“改造自然”的口号，这种努力的确给社会带来了进步，人们生活水平及文化水平得到了很大的提高。但是随着现代科学技术及现代工业的发展，环境污染给人们赖以生存的地球以及人类本身造成了极大的威胁，人们不得不冷静地考虑环境问题。环境问题可以概括为：由于自然的或人为的活动使环境质量发生变化，从而影响人类的生产和生活健康。

环境问题一般分为两大类：由自然力引起的环境问题称为原生环境问题，也称为第一环境问题，如火山爆发、洪涝、地震等自然界的异常变化；由人类活动引起的环境问题称为次生环境问题，也称第二类环境问题。次生环境问题可进一步分为环境污染与生态环境破坏两类。由于人为的因素，工农业生产、交通运输等，引起环境化学组分、物理状态发生变化，环境质量发生恶化，原有的生态系统或人们的正常生活条件被扰乱或破坏的现象，称为“环境污染”，也称“环境公害”。“生态环境破坏”主要指人类盲目开发利用自然资源，超出了环境承载能力，使生态环境退化或自然资源枯竭的现象，如过度的放牧导致草原退化、毁林开荒造成水土流失和沙漠化等。

鉴于一系列的环境问题对人类的家园及其自身的健康带来的威胁，人们不得不探索新的发展模式和发展战略，寻求一条既能保证经济增长和社会发展，又能维护生态良性循环的全新发展道路——“可持续发展”道路。在这一背景下，联合国环境与发展大会(UNCED)于 1992 年 6 月在巴西里约热内卢召开，183 个国家的代表团和 70 个国际组织的代表出席了会议，102 个国家元首或政府首脑到会讲话。会议通过了《里约环境与发展宣言》，又名《地球宪章》。我国十分重视 UNCED，此后不久中国政府即提出了促进中国环境与发展“十大对策”，并着手制定《中国 21 世纪议程——中国 21 世纪人口、环境与发展白皮书》，该议程于 1994 年 3 月 25 日经国务院常务会议讨论通过。《中国 21 世纪议程》集中体现了中国政府可持续发展的战略和政策。

1.1.2 传统的涂料工业对环境的污染

涂料是由高分子物质及其有关配料组成的混合物，并能涂覆在基材表面形成牢固附着连续涂膜的新型高分子材料。3000 多年前我们的祖先已开始使用桐油调制油漆，20 世纪 30 年代采用植物油、高分子化合物和有机溶剂、颜填料进行工厂化生产油漆；西方国家古代也是使用天然物质造油漆以 Paint 相称，1867 年美国第一个涂料专利的出现标志着涂料科学与技术的开始，但直到 19 世纪 30 年代醇酸树脂漆的问世才揭开了现代涂料工业技术的新篇章。此后陆续开发成功环氧树脂漆、氨基漆乃至近代的丙烯酸树脂漆、聚氨酯

漆、聚酯漆等，所有这些统称为合成树脂漆，也称化学漆，即所谓传统的溶剂型涂料，西方以 Coating 相称。

传统的溶剂型涂料含有大约 50% 有机溶剂，即挥发性有机物(简称 VOC)，是重要的环境污染物之一。日本涂料工业会(社)提出的“1999 年涂料制造业实态调查报告”显示，全球每年 VOC 排放量为 20Mt，其中约 10Mt 是由汽车废汽中排出的；涂料行业在它的制造、涂装中散发出来的挥发性有机物达 3.5Mt。当前世界涂料产量达 22~24Mt，其中美国为 6.4Mt，中国约为 2.5Mt(排名第 2 位)。考虑到近年来水性涂料及其他无污染或低污染涂料的发展，其中溶剂型涂料约占涂料总量的 30%，至少有 3.5Mt 有机溶剂排入大气，这和日本提供的数字大致相符。如上所述，涂料行业已成为 VOC 第 2 个排放大户，在我国也约有 600kt 有机溶剂排入大气，这不仅污染了环境，而且浪费了大量资源，在能源极度紧张的今天更是值得认真对待的问题。

1.1.3 环境保护法的要求进一步严格，开发环境友好涂料势在必行

当今工业发达国家的繁荣富强纯粹是以污染全球为代价而取得的，涂料作为当代工业的一个不可缺少的配套材料，在制造、施工、干燥、固化、成膜过程中，向空气中散发大量的 VOC，对人类生态环境构成了严重的污染和威胁。为此，世界各国根据自身特点制定了相应的环保法规，限制涂料中 VOC 的排放，如美国的 66 法规、我国政府于 1989 年 12 月颁布的环境保护法、1990 年的“联邦空气净化法”、1994 年的“欧盟指令”等，美国关于 VOC 排放的国家建筑和工业保护(AIM)法规，也于 1999 年 9 月 13 日正式起作用；我国则于 2001 年针对 10 种室内建筑装修材料制定了强制性的安全标准，其中《室内装修材料 内墙涂料中有害物质限量》及《民用建筑工程室内环境污染控制规范》直接涉及涂料，于 2001 年 12 月 10 日发布，2002 年 1 月 1 日开始实施。上述事实表明，限制涂料生产与施工过程中有机物质对大气排放是当今世界范围内消除污染的一个重要组成部分。

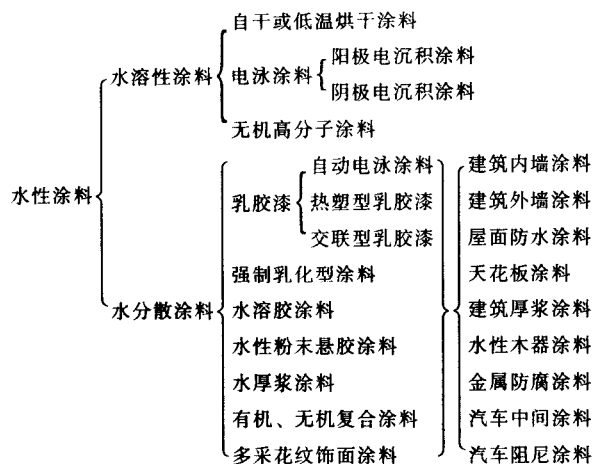
环境友好涂料是人们共同的期待。按上述要求，所谓“环境友好涂料”即对生态环境不造成危害、对人类健康不产生负面影响的涂料，也有人称之为“绿色涂料”。当然，“环境友好涂料”必须是不含有害的有机挥发物和重金属盐的涂料，后者主要指对生物有害的铅、铜、镉、汞等作为颜料的重金属盐。从地球实际情况出发，“环境友好涂料”可定义为：不排放 VOC 或排放量严格限制在规定以下的涂料。从减少 VOC 排放量的手段考虑，当前环境友好涂料应包括水性涂料、高固体分涂料、粉末涂料及辐射固化涂料，这也是当前涂料发展的方向。总的来讲，涂料发展潮流是向“5E”迈进，即提高涂膜质量、方便施工、节省资源、节省能源和适应环境。

1.2 环境友好涂料的分类

如上所述，环境友好涂料大致可分为四类，即水性涂料、高固体分涂料、粉末涂料及辐射固化涂料。

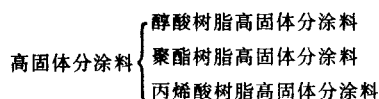
1.2.1 水性涂料

水性涂料按着高分子物质在介质中的分散状态又可分为水溶性涂料及水分散涂料，而且按照涂料的具体状态还可进一步的区分，如下图所示：



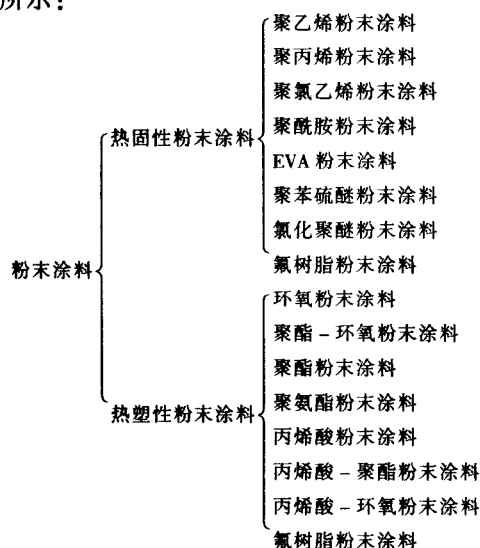
1.2.2 高固体分涂料

高固体分涂料分类如下图所示：



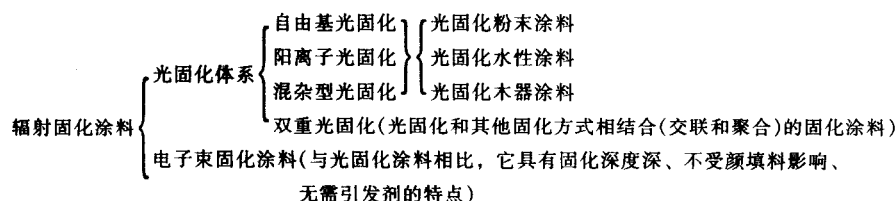
1.2.3 粉末涂料

粉末涂料分类如下图所示：



1.2.4 辐射固化涂料

辐射固化涂料分类如下图所示：



1.3 水性涂料进展

1.3.1 建筑涂料的进展

建筑涂料占涂料总产量的比重大,我国约占 40%,工业发达国家占 50%~60%。在建筑涂料中水性化的比例也较高,法国、瑞士、西班牙等欧洲国家水性化比例已达 70%~90%,英国为 80%。水性建筑涂料主要是乳胶漆,高性能建筑乳胶漆要求具有较高的强度、弹性和附着力以及十分突出的耐候性、耐粘污性、耐水性、耐酸碱性,良好的透气性和保光性。乳胶漆的基料即不同类型的聚合物乳液,聚合物乳液的种类及质量往往标志着乳胶漆的水平。因而讨论涂料技术的进展必须从乳液合成技术入手,进而讨论涂料制造技术的发展。

1.3.1.1 建筑涂料乳液及乳液聚合技术进步

目前聚合物乳液高性能化和高功能化的途径主要有以下两类,其一是化学改性即向大分子链引入硅系单体或氟系单体等聚合物设计观点出发,进行有机硅改性、氟碳改性等获得相应的高性能化、高功能乳液;其二是通过粒子设计,控制粒子内部结构、粒子形态,如核-壳乳液、胶乳互穿网络聚合物乳液等。另外,不同聚合物的复合技术、微乳液聚合技术、纳米级粒子乳液聚合技术^[4]等对乳液聚合的技术进步都有所贡献。

(1) 有机硅氟改性丙烯酸酯乳液

氟改性丙烯酸酯乳液称作氟碳乳液,具有超强的耐候性,而有机硅改性丙烯酸酯乳液(硅丙乳液),制成的硅丙乳胶漆的耐候性可与含氟乳胶漆涂料相媲美,而耐粘污性优于氟碳乳胶漆涂料,相应成本也较低,特别适于超高层和市政等建筑外墙面装饰,是超耐候涂料的主要发展方向。

(2) 核壳乳液聚合与核壳聚合物乳液

核壳结构聚合物乳液的合成是近些年来在种子乳液聚合基础之上发展起来的新技术。核壳乳液聚合提出了“粒子设计”的新概念,即在不改变乳液单体组成的前提下改变乳液粒子结构,从而提高乳液性能。核壳乳液聚合和常规乳液聚合得到的乳液的最大差异在于,核壳乳液聚合得到的乳液抗回粘性好,最低成膜温度低,具有更好的成膜性、稳定性以及更优越的力学性能。

(3) 微乳液聚合与纳米聚合物乳液

微乳液聚合的研究始于 20 世纪 80 年代,它与普通乳液聚合的差别是在体系中引入了乳化剂,并采用了高速搅拌法、高压均化法和超声波分散法等微乳化工工艺。利用微乳液聚合可得到纳米级胶粒的聚合物微乳液。由于纳米乳胶粒的表面效应和体积效应,使它在许多方面都表现出不同于普通乳胶的优异性能,形成的涂膜具有极好的透明性,可作金属等材料表面透明保护清漆和抛光材料;纳米乳液与常规乳液进行复配使用,可以显著提高乳胶膜的强度、附着力、平滑性和光泽性。近年来华南理工大学在应用核壳乳液聚合、微乳液聚合开发高耐候建筑涂料乳液方面做了许多工作,申请了专利(公开号 CN1385447)。通过引入含乙氧基异丙氧基和甲基丙烯酰氧基异丙氧基多官能度有机硅氧烷,采用阻碍乳液聚合工艺,将与丙烯酸酯类化学结构和极性相差较大、相容性差的有机硅氧烷通过接枝共聚结合到丙烯酸酯的主链上,在丙烯酸酯大分子链上形成梳状的侧链结构,得到了核壳结构的硅丙纳米乳液。

1.3.1.2 建筑涂料发展趋势

(1) 超耐候硅、氟树脂涂料,耐污性好,附着力强,可直接涂刷,既可加温固化,也可常温干燥,施工性能好,人工老化在 4000 h 以上,其户外耐候性达 20 年以上。其中有机硅

改性丙烯酸树脂涂料耐候性与含氟树脂涂料相当,但耐污性优于氟树脂涂料,成本只有氟树脂涂料的 1/3,是超耐候建筑涂料发展的重点。

(2) 高耐候弹性建筑防水涂料,采用聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯进行有机硅改性制成含羟基树脂组分,与含 NCO 的脂肪族固化剂交联固化,制得的涂膜伸长率达 600%~800%,弹性附着力大于 10MPa,即使在 -20℃ 时仍具有良好的弹性和挠曲性,可解决底材 0.1~3mm 裂缝,耐候性达 10~15 年。

(3) 高耐候全天候低毒性建筑涂料,主要是基于有机硅改性丙烯酸单组分热塑性树脂涂料。涂膜耐候性、耐酸碱性、抗污染性好,特别是防水性和透气性优异,适合北方地区及较潮湿的混凝土墙面使用。

(4) 纳米粒子及纳米乳液在建筑涂料中的应用,将使外墙建筑涂料具有高耐候性、高耐粘污性、高保色性和低环境污染。

1.3.2 水性金属防腐涂料

腐蚀给人类造成的损失是惊人的,全球每年腐蚀经济损失约 10000 亿美元。实践已经证明,采用涂料对金属进行腐蚀防护是经济、实用和有效的方法。传统的防腐涂层多为以溶剂型涂料为主体的配套工程,但由于溶剂型涂料对环境的污染,水性防腐涂料已成为金属防腐研究热点和重要的发展方向。当然,目前的水性化技术还存在着巨大的挑战,水性金属防腐涂料的综合性能远不如溶剂型金属防腐涂料,其主要问题是涂膜耐水性差,钢铁的闪蚀、硬度和抗溶剂性较差,对水蒸气及氧气等的屏蔽性能较差等。因此,人们纷纷开展提高水性金属涂料的防腐蚀性能的研究,择其主要内容简述如下。

1.3.2.1 成膜聚合物的研究

制备高性能的水性成膜聚合物,以提高涂膜的耐久性及对基材的附着力、减少水蒸气和氧气向金属基材的渗透,是水性金属防腐涂料发展的主要方向之一。目前用于水性防腐蚀涂料的体系主要有 3 种:环氧树脂体系、丙烯酸体系和无机硅酸锌体系。大量研究表明,环氧树脂所制得的涂膜具有良好的对水蒸气和氧气的屏蔽性,且附着力好、收缩率低,成为水性金属防腐蚀涂料中应用最广泛的聚合物体系,但其形成的涂膜易粉化、耐候性差;丙烯酸聚合物保光保色性能及耐老化性能好,但涂膜致密性差、对水蒸气和氧气的屏蔽性不好;有机硅树脂耐热性、防水性好,还可降低树脂成膜时的内应力。因此,采用丙烯酸、有机硅等对环氧树脂进行改性制备水性环氧改性聚合物,可望获得综合性能优良的水性涂料。

有机氟、有机硅聚合物具有优良的耐久性、抗污性及防腐性,是较为理想的成膜聚合物,但其高价格阻碍了其推广应用,解决这个问题一个有效的方法就是,利用梯度分层技术使低表面能的含氟、硅聚合物在涂膜的表面富集,从而减少氟硅聚合物用量,降低成本。此外,还应该增加成膜聚合物的交联度以提高涂膜的致密性。研究表明,在成膜聚合物体系中引入交联基团(如在进行乳液自由基聚合时可引入三烷氧基甲硅烷基化丙烯酸酯、甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯)或加入固化剂,制备热固性水性涂料,在其成膜时交联固化,可提高涂膜的硬度、抗溶剂性、耐热性及干燥性等,提高涂膜的致密性。

1.3.2.2 颜填料的选择

颜料及填料对水性涂料的稳定性、涂层的耐蚀性能和物理机械性能有相当大的影响,合理选择颜料及填料是高性能水性防腐蚀涂料配方设计的重要环节。除了在涂料中使用鳞片填料如玻璃鳞片、云母、金属鳞片等形成迷宫效应来提高涂膜的屏蔽性能之外,还可以直接在水性涂料中加入反应性防腐蚀颜料填料,将金属预处理的钝化过程或磷化工艺与涂料的成膜

过程结合起来,从而达到提高水性涂料防腐性能等目的。实践表明,利用磷酸盐、钼酸盐、铬酸盐或它们的有机化合物及有关的防锈颜填料等,在金属表面形成过渡层是防止闪蚀和提高附着力的有效方法。近年来,大量的研究集中在将金属表面磷化处理与有机涂料的涂装过程合二为一取得了一定效果。通过采用此类技术,省去了金属涂装预处理的磷化步骤,且由于有机磷化合物中的官能团与成膜聚合物相互作用,封闭或减少了“现场磷化处理”后出现的小气孔,增强了涂膜与基材之间的干附着力与湿附着力,可较好地解决水性涂料成膜时对金属基材的闪蚀问题。尽管这些新的涂料尚未得到推广和应用,但提供了一个值得尝试和很有发展前景的研究方向。

1.3.2.3 自分层技术的采用

金属防腐蚀涂层通常由底漆、中涂漆和面漆组成。然而每道漆分别施工,不仅时间长、费用高,且存在层间附着力差和使用寿命变短等问题。使用底面合一的水性自分层涂料,经一次涂装就可获得多层涂膜,大大提高了涂膜的质量。自分层水性涂料体系的稳定是相对的,如何平衡体系的稳定和分离是研究成功的关键:一方面,要求涂料的各组分必须能够稳定地存在于同一体系内;另一方面,要求涂料各组分在成膜的过程中,因表面能的差异而相对发生分离和迁移,形成组成呈梯度分布的涂层网络,从而形成具有底面合一的防腐涂层。

1.3.3 水性木器涂料

传统的木器涂料均属于溶剂型涂料,诸如聚酯木器漆、聚氨酯木器漆及硝基漆,特别是硝基漆约含 70%~80% 的有机溶剂,对环境造成严重的污染,因而给水性木器漆的发展和开发提供了良好的机遇。目前水性木器涂料主要有聚丙烯酸酯和聚氨酯两大类,简述如下。

1.3.3.1 丙烯酸木器涂料

常规丙烯酸乳液木器涂料具有固体含量高、干燥速度快、硬度高、成本低及耐候性好等优点,但存在成膜性差、不耐溶剂及热粘冷脆等不足,需要进行改性。在丙烯酸乳液聚合过程中引入可交联的基团,如氨基、乙酰乙氧基、酰胺基、双丙酮基等,通过自交联提高涂膜的耐化学性能,改善聚合物的形态,采用无皂乳液聚合工艺,可制成丙烯酸微乳液。当乳液粒径在 100 nm 以下时,表面张力低,对底材具有极好的渗透性、润湿性、流平性和流变性,使所涂物件具有高质量的加工性,对木器具有极好的装饰性。

1.3.3.2 聚氨酯水性木器涂料

水性聚氨酯涂料有单组分和双组分之分。单组分属热塑性树脂,聚合物相对分子质量(以下简称分子量)较大,成膜过程中不发生交联,方便施工;双组分水性聚氨酯涂料由含 NCO 基的交联剂(也称 A 组分)和含羟基的水性树脂(也称 B 组分)组成,施工前将二者混合均匀,成膜过程中发生交联反应,涂膜性能好。

(1) 单组分水性聚氨酯涂料

通过交联或复合改性基料来提高涂料性能,选用多官能度的原材料如多元醇、多异氰酸酯和多元胺等合成具有交联结构的水性聚氨酯分散体;添加内交联剂,如碳化二亚胺、甲亚胺和氮杂环丙烷类化合物;采用热活化交联、紫外光交联和自氧化交联等。与环氧树脂复合,将环氧树脂的较高的支化度引入到聚氨酯主链上,可提高乳液涂膜的附着力、干燥速率、涂膜硬度和耐水性。与丙烯酸复合,将聚氨酯的较高的拉伸强度和抗冲强度、优异的柔性和耐磨损性能与丙烯酸树脂的外观美、成本低相结合,制备高性能、低成本的聚氨酯-丙烯酸(PUA)复合乳液。

(2) 双组分水性聚氨酯涂料(WPU)

水性聚氨酯的 A 组分: 通常是由异氰酸基超量的聚醚多元醇或聚酯多元醇和二异氰酸酯缩聚体构成。为了提高 A 组分在水中的分散能力, 常采用离子型或非离子型或二者结合的亲水组分作为内乳化剂, 但这样会降低固化剂的官能度, 增加体系的亲水性, 降低涂膜的耐水性。最近开发的叔异氰酸酯固化剂, 如偏四甲基苯基二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的加成物, 可制备无气泡涂膜, 克服了上述缺陷。

水性聚氨酯的 B 组分: 通常采用乳液型多元醇(粒径在 $0.08 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 之间), 如丙烯酸乳液多元醇。其特点为涂膜在室温下干燥速度快、成本低, 但存在乳液的分散能力差、涂膜外观不理想等缺点。分散体型多元醇(粒径小于 $0.08 \mu\text{m}$)称为第二代水性羟基树脂, 包括聚酯多元醇、丙烯酸多元醇和聚氨酯多元醇等。将丙烯酸聚合物接枝到聚酯分子链上制备聚酯-丙烯酸杂合分散体多元醇, 可以提高聚酯链的耐水解性, 由此配制的涂料具有良好的综合性能。聚氨酯多元醇分散体是双组分聚氨酯涂理想理想的羟基组分。

水性木器涂料的研究新方向主要体现在: 依靠分子设计和聚合物分子裁剪技术, 在水性聚合物链上引入特殊功能结构的组分如含氟、含硅聚合物, 赋予聚合物涂膜多功能性, 进一步完善和发展高性能无缺陷水性木器涂料体系。

1.4 高固体分涂料的进展^{[4][5][6]}

一般的溶剂型涂料溶剂占 $60\% \sim 80\%$, 固体分较低, 随着环境保护法进一步强化和涂料制造技术的提高, 高固体分涂料应运而生。一般固体分在 $65\% \sim 85\%$ 的涂料均可称为高固体分涂料。高固体分涂料发展到极点就是无溶剂涂料(无溶剂涂料又称活性溶剂涂料), 如近几年迅速崛起的聚脲弹性体涂料就是此类涂料的代表。高固体分涂料主要应用于汽车工业, 特别是作为轿车的面漆和中涂层使用占有较大的比例。美国已有固体分 90% 的涂料用作汽车中涂层, 日本也逐渐接近美国的水平。目前, 高固体分涂料的主要品种为氨基丙烯酸、氨基聚酯及自干型醇酸漆。另外, 石油化工贮罐及海洋和海岸设施等重防腐工程等也在采用。

高固体分涂料绝不是对传统涂料简单、机械地减少有机溶剂的用量来达到, 这是一个很复杂的问题, 必须通过认真开发研究来解决。高固体分涂料的核心问题是设法对传统的成膜物质降低分子量, 降低黏度, 提高溶解性, 在成膜过程中靠有效的交联反应, 保证完美的涂层质量达到热固性溶剂型涂料的水平或更高。具体合成高固体分涂料的技巧主要是通过合成低聚物或齐聚物可大幅度地降低成膜物的分子量, 降低树脂黏度, 而每个低分子本身尚须含有均匀的官能团, 使其在漆膜形成过程中靠交联作用获得优良的涂层, 从而达到和传统的涂层具有相同的性能。另外需选用溶解力强的溶剂, 更有效地降低黏度。

1.4.1 醇酸树脂高固体分涂料

醇酸树脂涂料实现高固体分的基本途径是选择使用活性稀释剂、提高油度等。

(1) 选择活性稀释剂, 如烯丙基醚、环乙缩醛、合成干性油等, 采用脂肪酸长油度醇酸树脂配合, 优化催化体系, 在喷涂黏度下固体分可达到 70% 以上。

(2) 提高油度、降低分子量、优化催化体系、改变树脂结构, 能够在喷涂黏度下, 固体分可达到 84% 以上。

一般高固体分醇酸树脂涂料性能比传统的醇酸树脂涂料性能较差, 主要是干燥慢、涂膜软、泛黄性增加。但荷兰的 Rust-Oleum 国际公司声称研制成功高性能高固体分醇酸涂料体

系 2000, 体积固体分可达 75%~81%, 无铅、铬, 高光泽, 干膜厚 40 μ m, 具有优良的流动性与润湿边角性, VOC 较传统的醇酸树脂涂料低 80% 左右, 在 20℃、RH = 50% 的条件下 3~5h 即可干燥。

1.4.2 聚酯树脂高固体分涂料

多元醇和多元酸缩合而制得的产物称为聚酯树脂, 因而上述的醇酸树脂实质上也是聚酯树脂, 其区别在于醇酸树脂用的是干性或半干性植物油改性而制成的。其基本原理是通过醇超量来获得柔韧性的线型聚酯树脂, 溶于有机溶剂, 而后与氨基树脂等固化剂混溶, 从而解决了制漆应用关键的一步。但在相当长的时间内, 聚酯树脂涂膜外观弊病多, 如光泽低、缩孔、流平性差等, 仍然限制了聚酯树脂的应用, 因而研究工作一直在进行。

随着支链醇及支链酸的大量出现, 助剂的迅速发展以及合成技术的进步, 到 20 世纪 80 年代后期, 聚酯-氨基涂料已成为中高档装饰涂料的重要品种, 甚至成了汽车面漆的主流产品, 一度与丙烯酸-氨基汽车面漆并行发展, 至今仍为汽车涂装的主流产品。

1.4.3 丙烯酸树脂高固体分涂料

丙烯酸树脂涂料是一种耐候性极好的涂料, 高固体分丙烯酸涂料已解决了金属漆的应用问题, 广泛地用于轿车的涂装。80 年代初原化工部涂料研究院研制成功高固体分丙烯酸氨基漆, 在武汉、济南等地推广。

丙烯酸高固体分涂料像其他高固体分涂料一样, 关键问题是制造低分子量、低黏度、官能团分布均匀的树脂, 其具体实施途径:

(1) 增加链转移剂。

(2) 控制聚合物的 T_g 。因为固体分相同时, T_g 低则往往黏度低。

(3) 引入叔碳酸缩水甘油酯(1, 1-二甲基-1-庚基缩水甘油酯), 在共聚物组分中引入叔碳酸缩水甘油酯(1, 1-二甲基-1-庚基缩水甘油酯)可以得到分子量低和分子量分布窄的树脂; 用六羟甲基三聚氰胺作为交联剂, 钛白作颜料, 在喷涂黏度下, 固体分至少可达 70%。

(4) 采用过氧化特戊基作引发剂可降低树脂黏度。

(5) 采用含环氧基的丙烯酸酯可降低树脂黏度。

1.5 粉末涂料技术进展

粉末涂料是一种含有 100% 固体分的、以粉末形态和以空气为载体进行喷涂涂敷施工的涂料。粉末涂料具有节省能源和资源、减少环境污染、工艺简便、易实现自动化、涂层坚固耐用、粉末可回收利用等特点, 在一些领域正取代普通溶剂型涂料, 成为世界范围内最具发展前途的涂料品种之一。

1.5.1 粉末涂料发展及现状

1.5.1.1 粉末涂料的发明与发展

1952 年德国发明了热塑性粉末涂料及其涂装工艺; 1964 年法国发明了热固性粉末涂料及其涂装工艺; 90 年代开发出了低温固化环氧、聚酯及聚酯丙烯酸粉末涂料; 热固性粉末涂料是发展最快的涂料品种, 1996 年世界粉末涂料产量达 51.7 万 t, 2000 年达到 70 万 t, 2001 年为 79.3 万 t, 目前约为 100 万 t。

目前世界约有粉末涂料制造商 450 多家(中国除外), 欧洲约有 86 家, 美国约有 65 家, 日本约有 15 家。世界厂家平均年产量为 1550t。2001 年全球粉末涂料 40% 的市场份额集中在

8家最大的生产制造商，其中，阿克苏·诺贝尔占全球10.75%、杜邦占8.13%、罗门哈斯占5.75%、Ferro占4.37%、Valspar占3.13%、PPG、BASF、Tiger Werke各占2.5%。

从世界各主要地区分布看，西欧的产量最大，占世界生产总量的40.98%，北美占20.18%，日本占3.28%，远东及其他地区占35.56%。

1.5.1.2 我国粉末涂料的发展现状

我国粉末涂料与涂装起步较晚，1985~1995年的10年间，采取了引进和开发相结合的方针，无论是品种、产量，还是设备都有了长足的进展。从1985年无锡造漆厂引进英国Mander公司的300t/a的生产线开始，到1996年我国粉末涂料已达到5.38万t，据大众科技报报道，2000年国内的粉末涂料产量达到10万t，已经排在世界第三位。近年来我国粉末涂料产量一直保持着两位数的增长速度。

目前，国内约有600家粉末涂料制造商，其中欧美的企业在中国市场具有优势。国外的著名粉末涂料制造商，如杜邦、阿克苏·诺贝尔、福禄等公司都在国内建立了生产基地，广东以及其他沿海地区的粉末涂料市场的竞争情况相当激烈，其主要粉末涂料生产厂家见表1-1。

表 1-1 国内主要粉末涂料生产厂家

生产厂家	生产能力/(t/a)	生产厂家	生产能力/(t/a)
阿克苏·诺贝尔长城涂料(广东)有限公司	12000	廊坊燕美化工有限公司	5000
阿克苏·诺贝尔长城涂料(苏州)有限公司	7000	河北立东化工有限公司	10000
阿克苏·诺贝尔长城涂料(北京)有限公司	5000	江苏华光涂装粉末有限公司	5000
杜邦华佳化学(黄山)有限公司	6500	美国独资福禄(宁波)粉末有限公司	6000
杜邦华佳化学(广东)有限公司	4000	青岛美尔粉末涂料有限公司	6000
新立胜装饰材料(深圳)有限公司	5000	广州羚羊股份有限公司	12000
顺德蓝天实业有限公司	6000	合计	89500

1.5.2 粉末涂料工艺技术进步

1.5.2.1 粉末涂料传统的制造工艺及其某些弊端

传统的粉末涂料制造方法可分为干法和湿法两种。干法可分为干混合法和熔融混合法；湿法可分为蒸发法、喷雾干燥法和沉淀法，具体制造方法及其流程示意图见表1-2。

表 1-2 粉末涂料传统制造工艺

制造方法		工艺流程
干法	干混合法	原料混合→粉碎→过筛→产品
	熔融混合法	原料混合→熔融混合→冷却→粗粉碎→细粉碎→分级过筛→产品
湿法	蒸发法	配制溶剂型涂料→蒸发或抽真空除溶剂→粉碎→分级过筛→产品
	沉淀法	配制溶剂型涂料→研磨→调色→加沉淀剂成粒→破碎、分级过筛→产品
	喷雾干燥法	配制溶剂型涂料→研磨→调色→喷雾干燥→产品

传统的制造工艺在一定程度上均存在这样那样的问题，干混合法是最早采用的最简单的粉末涂料制造方法，但由于各种成分的分散性和均匀性有较大差别，回收的粉末涂料不能再用，目前已基本不被采用；熔融混合法，特别是熔融挤出混合法是目前广泛采用的方法，有许多优点，但这种方法无法用于生产热敏性粉末涂料、低温固化的粉末涂料，而且在更换树

脂品种和更换颜色时存在不少麻烦；蒸发法是湿法制造粉末涂料的一种工艺，流程比较长，需回收大量的溶剂，设备投资大，制造成本高，推广受到很大限制；喷雾干燥法也需要使用大量溶剂，需要在防火、防爆等安全方面引起高度重视，涂料的制造成本较高；沉淀法由于工艺流程长，制造成本高，工业化推广也受到限制。

1.5.2.2 超临界流体法

超临界流体法的基本原理是：二氧化碳在达到临界点时被液化，此液态的二氧化碳与气态二氧化碳两相之间界面清晰，然而压力略降或温度稍高超过临界点，这一界面立刻消失，成为一片混沌，称为超临界状态。超临界态的二氧化碳是一种很好的溶剂，在医药萃取、分离等方面得到广泛应用。利用此原理，按下述工艺制造粉末涂料：

配料→预混合→加入超临界流体釜→喷雾成粒→分级→产品。超临界态二氧化碳制得产品的整个生产过程可以用计算机控制。其主要优点如下：

(1) 减少了熔融挤出混合工序，降低了加工温度，防止粉末涂料在制造过程中的胶化，可改善产品质量；

(2) 加工温度低，可以生产低温固化涂料。

1.5.2.3 悬浮聚合法制造粉末涂料

悬浮聚合是制造高分子微粒子的传统方法，在合理确定聚合物单体组成的基础上，将颜料、填料及助剂引入反应系统，完成悬浮聚合反应，将反应液过滤、烘干、筛分即得一定规格的粉末涂料。唐二军等人^[9]先对钛白粉进行表面处理，然后分散于丙烯酸单体中，加入有关助剂进行悬浮聚合，制备了丙烯酸粉末涂料。该粉末涂料粒径小，呈规整的球形结构，并且在一定程度上树脂包敷在粒子表面，流动性良好。该工艺流程短，颜料分散均匀，且以水为分散介质，无溶剂挥发，作为一种新工艺申请了中国专利^[10]。

1.5.2.4 低温快速固化粉末涂料

通常的粉末涂料的固化温度高，一般需在 180℃ 以上（被涂物温度）烘烤 20min，能耗高，使粉末涂装的应用面受到限制。因此粉末涂料的低温快速固化是粉末涂料重要课题之一。粉末涂料的低温固化，多采用加入固化催化剂或在基料/固化剂体系中采用更高的官能基来增大低温固化粉末涂料的活性。该方法已工业化，用于汽车车身的涂装。这种方法制造的粉末涂料，热稳定性较差，需要冷藏以避免涂料的预交联。

1.6 辐射固化涂料技术进展^[11]

1.6.1 引言

辐射固化涂料包括紫外光(UV)固化与电子束(BE)固化两类，是涂料中发展最快的品种，其主要优点为：

- (1) 固化速度快、适于高速生产线，提高生产效率；
- (2) 低 VOC，污染少，无溶剂爆炸危险；
- (3) 节约能量、节约用地；
- (4) 涂膜性能好，具有优良的抗摩擦、抗溶剂、抗污性能；
- (5) 适于对热敏感的材料，如塑料、纸张等；
- (6) 易于配制，各组分相容性好，储存稳定性好。

20 世纪 80 年代以来在紫外线固化方面，发展了阳离子光固化涂料及自由基光固化涂料；20 世纪 90 年代以来由于低能电子加速器的发展，使电子束固化涂料也得到发展。