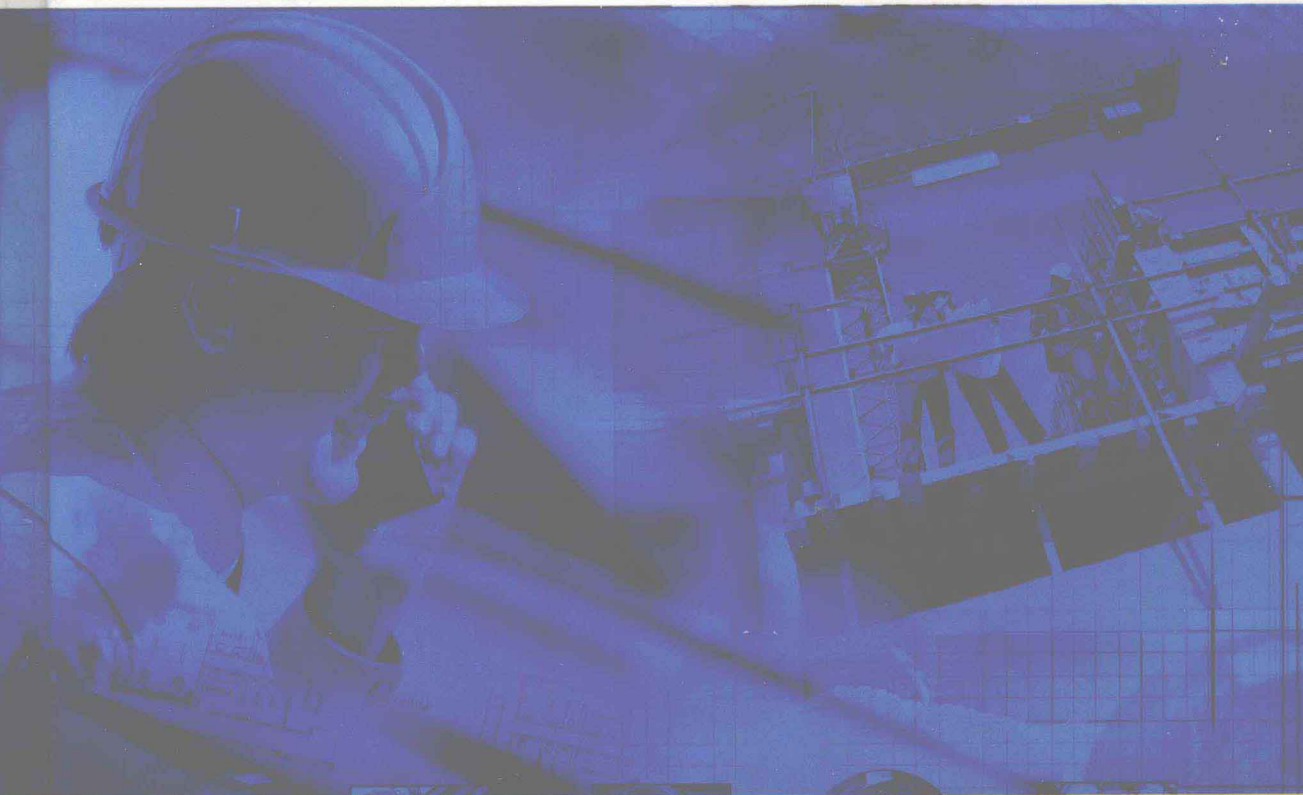


XIN XING FANG SHUI CAI LIAO ZHI LIANG JIAN CE
BIAO ZHUN YU YING YONG JI SHU
GUAN LI YONG CE

新 型

防水材料质量检测标准 与应用技术规范实用手册

主编：李 楷



安徽文化音像出版社

新型防水材料质量检测标准 与应用技术规范实用手册

李 楷 主 编

(卷 二)



安徽文化音像出版社

第三章 防水涂料的配方设计

第一节 涂料配方设计基础

一、涂料配方设计的程序

涂料是由主要成膜物质、次要成膜物质、辅助成膜物质组成的。进行涂料的配方设计就是根据涂料的性能要求来选择涂料的各个组分并确定其用量。

涂料的配方设计,虽有一定的理论指导,但主要还是基于实践之上的经验方法,其基本程序需要经过配方设计、配方试验、性能测试检验、调整配方这样一个反复进行直至得到满意的配方为止的过程。涂料配方设计的基本程序见 2-3-1。

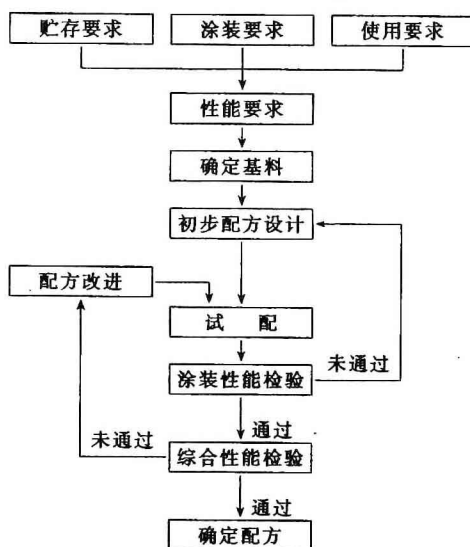


图 2-3-1 涂料配方设计的基本程序

一般来说,我们可先根据涂料的使用要求,即涂料在工作环境下应具备的性能指标来选定主要成膜物质(基料)和次要成膜物质(颜填料),再根据施工要求和选定的基料来确定溶剂,然后再来考虑涂料的添加剂或其他助剂等形成一个初步配方,在此基础上,再采用一定的数理统计方法(如优选法、正交设计法等),对配方进行分析,以便在较少的试验次数内获得较为理想的配方。

涂料中各组分的绝对数量和它们的相对比例对涂料的各项性能要求都有很大的影响,在整个涂料配方系统中,只要一个组分选择不当,涂料的性能就会变差。为了充分求得涂料的最佳配方,在选定了合适的涂料组分之后,还必须掌握决定涂料特性的一些十分重要的因素,如颜料的体积浓度、溶剂的组成等。

二、涂料配方设计的颜料体积分数

在涂料配方组成中,选择基料与颜料之间的比例关系非常重要。颜料体积分数是涂料配方设计的基本技术性指标。

1. 颜料基料比(颜基比) 颜基比是涂料配方系统中颜料(着色颜料和体质颜料)的质量百分比的总和与基料的固体(非挥发分)质量百分比之比。在进行初步配方设计时采用颜基比是比较方便的。且比用颜料体积浓度的数学计算简单。

在许多实例中,颜基比可以用来进行涂料类型的划分,而且还可以用其来预计涂料的大致性能。这在已知涂料的各种基本组分的质量配比,如颜料的总含量,基料的固体分和溶剂含量,而不知道涂料性能的情况下特别有用。从一些涂料的配方例子中可以看到:不同用途的涂料颜基比是不一样的,例如面漆的颜基比是(0.25~0.9):1;底漆的颜基比为(2.0~4.0):1.0;外用乳胶建筑涂料为(2.0~4.0):1.0;内用乳胶建筑涂料为(4.0~7.0):1.0。但许多专用涂料则不容易用颜基比来分类。

耐久性要求高的户外用涂料一般不宜采用颜基比较高的配方,不管使用什么颜料和基料,4:1一般被认为是外用涂料可采用的最高颜基比。外用涂料的配方一般都符合这一原则,这是由于基料太少了就不能在大量颜料质点周围形成一个连续相,从而就不可能获得良好的户外耐久性之缘故。

2. 颜料体积浓度(P.V.C.)

涂料中使用的各种颜料、填料和基料树脂的密度是各不相同的,彼此间差距很大,因此在设计涂料配方时,常常不用它们的质量百分比而用它们的体积百分比来考虑问题。采用颜料体积浓度(P.V.C.)的概念来进行涂料配方设计是涂料配方设计的基本原则,它对各种试验数据进行解释是比较科学的,对组成不同的涂料的性能,也可得出比较精确的评价。

颜料体积浓度,就是涂料中颜料和填料的体积与配方中所有非挥发分(包括基料树脂、颜料和填料等)的总体积之比,它可以用下列公式来表达:

$$P.V.C. = \frac{\text{颜料和填料的体积}}{\text{颜料和填料的体积} + \text{固体基料的体积}} \times 100\%$$

式中,固体基料指不挥发基料。

在实际应用中,人们发现某些颜料在涂料配方中的加量有一定的 P.V.C. 范围,见 2-3-1。

表 2-3-1 常用颜料的典型 P.V.C. 范围

分 类	颜料名称	P.V.C./%	分 类	颜料名称	P.V.C./%
白色颜料	二氧化钛	15 ~ 20	红色颜料	氧化铁红	10 ~ 15
	氧化锌	15 ~ 20		甲苯胺红	10 ~ 15
黄色颜料	铬 黄	10 ~ 15	黑色颜料	氧化铁黑	10 ~ 15
	耐晒黄	0 ~ 10		炭黑	1 ~ 5
	氧化铁黄	10 ~ 15	防锈颜料	红丹	30 ~ 35
绿色颜料	氧化铬绿	10 ~ 15		铬酸锌	30 ~ 40
	铅铬绿	10 ~ 15	金属粉颜料	铝粉	5 ~ 15
黄色颜料	群 青	10 ~ 15		锌粉	60 ~ 70
	酞菁蓝	5 ~ 10		铅粉	40 ~ 50

3. 临界颜料体积分数(C.P.V.C.)

许多涂膜性能如拉伸强度、耐磨性,尤其是那些与涂膜的多孔性有关的性能如渗透性、耐腐蚀性会随着涂料的 P.V.C. 的变化而逐渐发生变化。我们采用相同的原料、相同的涂料制造技术,以不同的 P.V.C. 配制出几种涂料,并对其进行一些物理性能测试,然后将这些性能和 P.V.C. 值绘制成曲线,如 2-3-2。

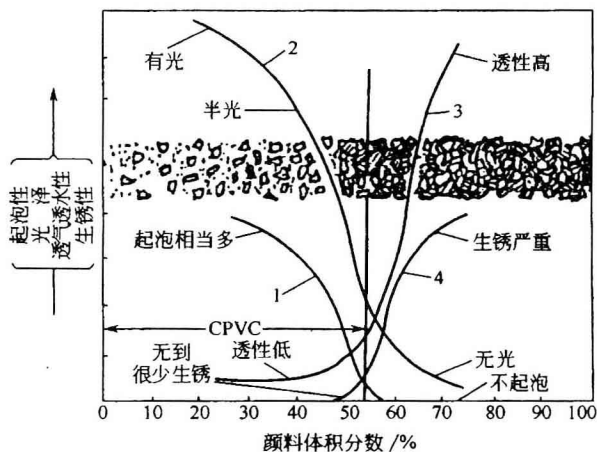


图 2-3-2 颜料体积分数涂膜性能的关系

1—起泡性;2—光泽;3—透气透水性;4—生锈性

由图可见,当 P.V.C. 变化到超过某一特定数值时,涂膜的相关性能会发生突变,这一特定的 P.V.C. 值称为临界颜料体积分数(C.P.V.C.)。

C.P.V.C. 值是色漆配方中的一个重要参数。在达到临界颜料体积分数(C.P.V.C.)时,涂膜中恰好有足够的基料润湿质点,即在涂膜里,基料物质恰恰填满颜料颗粒间的空隙而无多余量;当配方中的 P.V.C. 值低于 C.P.V.C. 值时,基料的数量除了润湿颜料之外,还可以使颜料质点牢固地分散在基料中间,使涂膜的光泽度高,难以生锈,透水透气性低,有气泡产生;当配方中的 P.V.C. 值高于 C.P.V.C. 值时,则基料的数量不足以润湿所有颜料质点,因而颜料质点在涂膜中是疏松状存在的,其相应的性能可以与前者(P.V.C.

值小于 C.P.V.C 值)完全相反。由此可见,性能要求较高的或在户外使用的涂料配方,应选取其 P.V.C. 值小于 C.P.V.C. 值的为宜,即其颜料体积分数不应当超过临界颜料体积分数,否则许多涂膜性能将会变差。与此相反,若涂料性能要求不太高(一般为内用涂料),则可采用 P.V.C. 值大于 C.P.V.C. 值的配方,以增加填料来降低成本。

一个涂料配方系统的 C.P.V.C. 的数值是由配方所采用的颜料、填料和基料的性能所决定的。基料润湿颜料的能力以及颜料被基料所润湿的难易程度都是影响 C.P.V.C 值大小的重要因素,其次颜料的颗粒大小和形状及其在涂料中的分布情况等对 C.P.V.C 值大小均有影响。从许多涂料系统的实际 C.P.V.C. 值中可以知道,它们大致在 50% ~ 60% 之间。

当配方 P.V.C 数值较高时,应该知道配方的 P.V.C. 值与 C.P.V.C. 值的差距有多大。因为如果配方中两者数值很接近,在造漆过程中,配料或其他工序的少量物料偏差,就有可能使配方的 P.V.C. 超过 C.P.V.C. 值。

在涂料配方中,若 P.V.C. 值接近于它的 C.P.V.C. 值时,配方中少量物料的偏差会使涂膜性能发生很大的变化,这样会难以区分;即难以确认是颜料本身的性能不能满足要求,还是所选取物料间的比例不当。

从以上分析可知,我们在涂料配方中必须知道该配方系统的 C.P.V.C. 值,这样可较精确地选取满足要求的涂料配方。实际上测试一种涂料配方系统在不同 P.V.C 值时的某种涂膜性质,就可以得到这种涂料的 C.P.V.C. 数值。这种经验测定法是常常采用的。对于乳胶漆配方系统,可以测定涂膜的耐擦洗性、耐沾污性和涂膜抗拉强度来判定其 C.P.V.C. 值;对溶剂型涂料配方系统,则可以测定涂膜的水蒸气渗透来判定其 C.P.V.C. 值。

C.P.V.C. 值可以测试,也可以计算,公式如下:

$$\text{C.p.V.C. 值} = \frac{\frac{100}{\rho_P} \times 100}{\frac{100}{\rho_P} + \frac{OA}{\rho_B}} = \frac{100\rho_B}{\rho_B + 0.01 \times OA \times \rho_P} (\%)$$

式中 ρ_B ——成膜物质的密度,可从相关文献中查出;

ρ_P ——颜料的密度,可从相关文献中查出;

OA——颜料的吸油量,即每 100g 颜料所需亚麻仁油的质量, g。

某些颜(填)料的相对密度和吸油量见 2-3-2。

表 2-3-2 某些颜料和填料的相对密度和吸油量

颜 料 名 称		相对密度	吸油量(g/100g 颜料)
白色颜料	二氧化钛	3.9~4.2	18~27
	氧化锌	5.6~5.7	11~27
	氧化锑	5.75	11~13
	铅 白	6.6~6.8	8~15
	锌钡白	4.2~4.3	12~18

颜 料 名 称		相对密度	吸油量(g/100g 颜料)
黄色颜料	铬 黄	5.8~6.4	12~25
	锌铬黄	3.4~3.5	24~27
	镉 黄	4.2	25~35
	耐晒黄	1.4~1.5	40~50
	联苯胺黄	1.1~1.2	40~50
	氧化铁黄	4.1~5.2	15~60
绿色颜料	氧化铬绿	4.8~5.2	10~18
	铅铬绿	2.9~5.0	15~35
	颜料绿 B	1.47	60~70
	酞菁绿	1.7~2.1	33~41
黄色颜料	铁蓝	1.85~1.97	44~58
	群青	2.33	30~35
	酞菁蓝	1.5~1.64	35~45
红色颜料	氧化铁红	4.1~5.2	15~60
	甲苯胺红	1.4	35~55
	芳酰胺红	1.4~1.7	40~60
黑色颜料	氧化铁黑	4.7	20~28
	炭 黑	1.7~2.2	100~200
防锈颜料	碱式硅铬酸铅	4.1	13~15
	碱式硫酸铅	6.4	10~14
	铅酸钙	5.7	12~19
	红 丹	8.9~9.0	5~12
	磷酸锌	3.3	16~22
	四盐基铬酸锌	4.0	45~50
	铬酸锌	3.4	24~27
金属粉颜料	不锈钢粉	7.9	
	铝粉	2.5~2.6	
	锌粉	7.06	
	铅粉	11.1~11.4	
体质颜料	重晶石粉	4.25~4.5	6~12
	瓷 土	2.6	30
	云母粉	2.8~3.0	30~75
	滑石粉	2.65~2.8	27~30
	碳酸钙	2.53~2.71	13~22

三、溶剂对涂料组分的影响

涂料组分中的溶剂既能溶解基料树脂,又能控制涂料黏度,使挥发性液体的含量符合贮藏和施工要求。为了方便涂料的制造,降低涂料成本,改善性能,满足有关环境保护、毒性及防火等法规的要求,必须合理地选择溶剂和混合溶剂。

1. 溶解能力

选择溶剂或混合溶剂的一个原则,是应按溶剂或混合溶剂和树脂的溶解度参数 δ 来判断它们之间的溶解能力,从而配制出满意的涂料。

在配制混合溶剂中,除了加入能溶解基料聚合物的溶剂(真溶剂)之外,还要加入一些只能部分溶解或不能单独溶解基料聚合物的溶剂(稀释剂)。在选择真溶剂和稀释剂的配比时,涂料应不出现混匀不良及产生沉淀分层等现象,避免湿涂膜在干燥过程中,由于稀释剂比例增大使涂料膜性能变差。因此,对用混合溶剂溶解的涂料,应当很好地选择其蒸发速度平衡,配方时避免将真溶剂和稀释剂系统的组成比例配制在涂料的沉淀点附近。

2. 蒸发速度

涂料中溶剂的蒸发速度对涂膜(特别是对非转化型涂膜)的干燥时间、流平、成膜过程和成膜的性能有很大的影响。蒸发速度太慢,干燥时间会太长,蒸发速度太快,就会使涂料膜流平性变差。“溶剂发白”就是由于涂料配方中溶剂的蒸发速度太快而造成的涂膜弊病。另一种弊病是喷漆的“干喷”,如果涂料从喷枪中喷出以后,某种溶剂组分在到达被涂物件之前,就已经在雾化气流中蒸发殆尽,这样它就不能在被涂物件上帮助涂膜均匀和流平,得到的涂膜就会成粒状似的高低不平,这种干喷现象虽然常常由于施工者的喷涂技术不良所造成,但正确调整涂料的溶剂组成使之有适宜的蒸发速度,则能减少这种弊病的产生。

四、黏度

涂料配方中各种组分的相互作用决定了涂料的黏度,但是其中溶剂组分的组成和含量以及增稠剂或触变剂是否存在,对涂料的黏度起主要作用。涂料的施工性能、涂膜的流平性及涂料的储藏稳定性与涂料的黏度大小都有很大的关系。因此,涂料的黏度必须很好地控制。

1. 黏度与施工特性和储藏稳定性

在进行涂料配方设计时,涂料的黏度主要是根据对其储藏稳定性和施工特性的要求而控制的。例如大量应用工业涂料的黏度一般较大,以利于运输和储藏,到了施工时才用稀释溶剂将其调节到合适的施工黏度,这些涂料常常是喷涂施工的。如果以它们的施工黏度来储藏,往往由于黏度太小而产生较严重的颜料沉底现象,颜料出现沉底,不仅要费时费力将沉淀搅起,而且还会使涂料的颜色不均匀。但也有许多涂料买来时黏度已调节好,可直接使用,这种涂料大多是现场施工用的以及供民用零售的产品,这些买来就可使用的涂料常常采用刷涂、辊涂或无空气喷涂施工。这些施工方法不需要很低的施工黏度,

因此较易获得良好的储藏稳定性。

由此可见,涂料产品的黏度既要适应将采用的施工方法,又要保证贮藏稳定。许多常用的涂料产品的黏度大致在 $0.4 \sim 0.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 范围,这种黏度已允许涂料不必再加溶剂稀释而可直接进行刷涂、辊涂、无空气喷涂或热喷涂施工。但是要进行常规的喷涂施工时,则还需要加入适当的溶剂将涂料稀释到黏度约 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 左右,特别是那些工业用涂料,在喷涂施工时均需要进一步进行稀释。

2. 触变性

有不少涂料具有触变性,因为触变性在实用上是有某些好处的,触变性的涂料在静置时具有胶体结构,选用不同的触变剂能获得不同的胶体强度。涂料的触变性可以认为是与时间有关的黏度特性。在这一点上,具有触变性的涂料就不同于那种黏度与测定过程中的时间无关的涂料。

在涂料中最简单的流变形式是牛顿流动,牛顿型流体的黏度与它在进行黏度测量、受到搅动或在施工时所受的剪切速率及剪切时间无关,但它的黏度和其他流动类型流体的黏度一样,是与温度有关的。属于牛顿型流体的是一些结构较简单的液体系统如水、溶剂、矿物油和少量低分子量的树脂溶液。

大多数涂料的流变性是属于非牛顿型的,这些非牛顿型的流动中,有膨胀型、塑性型和假塑性型等几种,触变型的流动可认为是与塑性和假塑性型有关的一种流动。

膨胀型流体的表观黏度随着剪切速率的增加而增加,这种流变性质是涂料所不希望的。含固体量很高的涂料体系如填孔剂(腻子)通常是膨胀型的,某些分散型的涂料体系如塑溶胶和有机溶胶也常常是膨胀型的。色漆经较长时间的贮存后会发生颜料沉淀,这些颜料沉淀层在流变性上也是属于膨胀型的。

塑性流体有时称为宾汉流体。在塑性流动中存在某一数值的最小应力,称为屈服应力,塑性流体要发生流动,所施加的应力就必须大于屈服应力值。一旦克服了屈服应力,流体就发生流动,其流动黏度符合牛顿黏度特性。虽然涂料基料的流动特性是属于牛顿型的,但加入颜料后的色漆可能呈塑性流动。

假塑性流动中没有屈服应力值,其剪切应力随剪切速率的变化是非线性的。剪切速率的增加要快于剪切应力的增加。假塑性流动被认为是由于长链分子在受到了剪切应力之后发生了有序排列所致。某些乳胶漆也是假塑性流动。

具有膨胀型、塑性型、假塑性型特性的流体,其黏度均与所受到的剪切作用的时间长短无关。与此相反,具有触变性流变特性的流体其黏度不仅与剪切速率的大小有关,而且与剪切作用的时间长短有关。触变作用是一个可逆过程。这就是说,随着剪切时间的延长,体积的黏度会逐渐降低,而一旦停止剪切作用,体系又会逐渐恢复到剪切前的黏度。涂料中加入触变剂后能使涂料具有触变性。触变性的形成常解释为液体(如涂料)在静置时其中的质点和分子因相互之间形成弱化学键(如氢键)而产生了网状结构,使体系处于一种黏度较大的胶冻状态。当体系受到剪切作用之后,弱化学键断裂,黏度逐渐下降,直至达到一个最低的黏度恒定值。此时,弱化学键的断裂速度和重新形成弱化学键的速度相等,两者达到了平衡。当剪切力除去之后,也就是说,停止了对涂料的搅拌之后或者是在施工(刷、喷、辊涂)到工件上后,黏度就会逐渐恢复到剪切前的大小。恢复的快慢决定

于形成网状结构的弱化学键的强弱及其重新建立的难易。

触变性对涂料是有不少好处的。首先,它可以完全防止颜料的沉淀,因而具有触变性的涂料可减少在使用前为使颜料分布均匀而施加的搅拌;其次由于触变性涂料在低剪切速率下的流动性较小,因而它可以施工成较厚的湿涂膜;此外,有触变性的涂料即使涂在垂直面上也不容易发生流挂和流淌现象。

3. 黏度的控制和测量

将增稠剂加入涂料中以控制涂料的黏度时,常常会或多或少地使涂料具有触变性,但是乳胶漆中常用的纤维素增稠剂则是一个例外,它们只会增加乳胶漆的假塑性而不会使之具有真正的触变性。某些涂料是不希望具有触变性的,例如高光泽的面漆需要有尽可能好的流平性,而具有触变性的涂料的流平性很少有像非触变性涂料的那样好,因此这类涂料基本上都不加触变剂或增稠剂。它们的黏度是通过选择基料和调整涂料配方中总的固体含量来控制的。

使溶剂型涂料具有触变性的主要方法是在配方中加入胺改性膨润土和氢化蓖麻油之类的触变剂;在醇酸树脂制造过程中加入适量特殊的聚酰胺树脂,亦能得到触变性的胶冻状醇酸树脂。这种触变性的醇酸树脂也可加入到普通的醇酸树脂中而使后者也具有触变性。其加入量可以为后者的 10% ~ 100%。使用膨润土类型的触变剂时,加入量则要低得多,一般不超过配方总量的 2% ~ 3%。触变剂加入量的多少可调节涂料触变性的强弱。

乳胶漆一般需要比普通溶剂型涂料高得多的黏度,其黏度通常在 $1 \sim 1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,虽然乳胶漆中最常用的纤维素醚类增稠剂不会使体系引入触变性,但它引起体系黏度的增加和假塑性。流变特性也使乳胶漆呈现许多触变性系统所具有的优点。使用纤维素类增塑剂的乳胶漆的流平性不太好,但用离子型增稠剂,如羟甲基纤维素钠时比用非离子型纤维素增稠剂,如乙基羟乙基纤维素时流平性要好一些。

用纤维素类增稠剂时,体系的黏度不仅受增稠剂加入量而且也受增稠剂分子量(反映在它的溶液黏度上)的影响。通常是先将增稠剂以 2% ~ 3% 的含量通过剧烈搅拌分散在水中形成一种胶体,然后在颜料分散阶段将这种胶体按需要量加入到涂料配方中。根据增稠剂分子量的大小,它的加入量有所不同,一般不超过配方总量的 1%。

测量涂料黏度的方法有多种。如果需得到流变性复杂的涂料系统中剪切应力和剪切速率的精确关系,则需要较高级的测量仪器,但是对于在涂料制造和应用过程中用作质量控制的日常黏度测定,最通用的黏度测定计是涂料流出杯(我国国家标准中为涂-1 和涂-4 黏度计)和旋转黏度计。

流出杯是一个底部有一小孔的锥形容器,以注满容器的涂料从小孔中靠重力而全部流出的时间(s)来表示涂料的黏度,流出杯适用于测量黏度较低的涂料。

旋转黏度计适用于测量黏度较高的涂料,其测量结果要比流出杯精确,它的读数常常以适当的黏度单位($\text{Pa} \cdot \text{s}$)来表示。旋转黏度计的基本原理是用浆或其他形态的部件对涂料进行旋转剪切,测量其所产生的剪切应力大小。旋转黏度计中有许多是很高级的,它们可用于流变性能的研究工作,但使用较广泛的是简单的、剪切速率不能连续可调的那一种。

过去在涂料中习惯使用的黏度单位是泊(P),但现在已使用法定标准计量体系,黏度的单位应为帕斯卡秒(Pa·s),两者的换算公式如下:

$$1\text{P} = 0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$$

P 和 Pa·s 都是动力黏度单位,有时我们也可能会遇见到另外一种黏度,叫“运动黏度”。运动黏度是动力黏度除以液体的密度所得到的商。其单位为二次方米每秒(m^2/s),以前的单位是沱(St),两者的换算公式如下:

$$1\text{St} = 10^{-4}\text{m}^2/\text{s}$$

实际上这种黏度单位目前已很少使用。

第二节 JS 复合防水涂料配方设计的机理

一、基本配方及各组分的作用

双组分聚合物水泥防水涂料由液料和粉料(固体)两部分组成。液料部分由高分子乳液、增塑剂、助剂组成。常用的乳液有 VAE 乳液、纯丙乳液、苯丙乳液、丁苯胶乳、氯丁胶乳以及它们的混合物。粉料部分则由水泥、石英粉、粉煤灰、石灰、填料及助剂等构成。JS 防水涂料的基本配方见表 2-3-3。

表 2-3-3 JS 防水涂料基本配方

原材料	用量(质量份)	原材料	用量(质量份)
乳 液	100	pH 调节剂	适量
分散剂	0.1~2	消泡剂	适量
增塑剂	2~10	水 泥	80~100
成膜助剂	2~10	填 料	20~40

我们选择乳液不仅要考虑到乳液本身的性能,还要充分考虑到乳液与固体组分的界面性能、产品的贮存稳定性及施工稳定性。例如丙烯酸酯乳液有塑性体与弹性体之分,二者玻璃化温度悬殊,钙离子稳定性也不尽相同,因此应根据用途来选择不同的乳液。

粉料部分最常选用的是 32.5~42.5 级硅酸盐水泥、白水泥等水泥品种。采用白水泥可制造彩色聚合物水泥,也可掺入的胶凝物质有粉煤灰、石灰等。水泥应经磨细处理,细度越高,其分散及水化作用越剧烈,形成凝聚结构的接触点越多,越有利于产品性能的提高。填料主要是砂子,但因 CaCO_3 和水泥水化产物之间的微界面区结构更加紧密,因此采用方解石粉作填料比用石英砂作填料的强度高,故究竟采用何种填料,可依据用途要求而选择。

双组分聚合物水泥防水涂料的常用助剂主要有分散剂、增塑剂、消泡剂及水泥外加剂。分散剂的加入可使双组分混合时粉料较易分散。水泥的分散度越大,水化反应速度

越快。液料与粉料比例确定后,若水分太少,就不足以在固相表面形成吸附水层,水泥粒子就无法依靠热运动作用下的相互碰撞而凝聚,从而造成和易性差及乳液很快破乳;如采用外加水的方法则会使涂料制品的性能变得很不稳定,故宜在粉料中加入减水剂。

二、配方设计的机理

从 2-3-4 可以看出,JS 复合防水涂料的配方设计机理是基于有机聚合物乳液失水而成为具有黏结性和连续性的弹性膜层,水泥吸收乳液中的水而硬化,从而使柔性的聚合物膜层与水泥硬化体相互贯穿而牢固地黏结成—个坚固而有弹性的防水层。柔性的聚合物填充在水泥硬化体的空隙中,使水泥硬化体更加致密而又富有弹性,涂膜具有较好的延伸率;水泥硬化体又填充在聚合物相中,使聚合物具有更好的户外耐久性和更好的基层适应性。因此聚合物水泥防水涂料是一种高强、坚韧、耐久的弹性涂膜防水层。

三、决定 JS 防水涂料性能的因素

决定 JS 防水涂料性能的因素主要有以下几个方面。

①液料与粉料的配比通常在 2:1 至 1:2 之间。

②粉料中,碳酸钙用较细的目数(如 600 目),并增加乳液用量,做成的膜其断裂伸长率、黏结性、耐水性更好。

③提高粉料的比例,可以提高拉伸强度。若在干粉混合物中提高水泥组分的浓度,则拉伸强度提高,但涂料的柔韧性降低,且涂膜变硬。

从上述 3 点可知,JS 防水涂料通过调节液料和粉料的配比或调节粉料中不同组分的用量,可生产出不同强度和伸长率的产品。根据防水工程应用部位的不同特点和要求来设计防水涂料自身的性能,即可有针对性地满足技术上的要求,同时也可以在一定程度上节约防水工程的造价。

第三节 涂料配方设计的基本原则

一、涂料配方设计的程序

涂料是由主要成膜物质、次要成膜物质、辅助成膜物质组成的,进行涂料的配方设计就是根据涂料的性能要求来选择涂料的各个组分并确定其用量。

涂料的配方设计,虽有一定的理论指导,但主要还是基于实践之上的经验方法,其基本程序需要经过配方设计、配方试验、性能测试检验、调整配方这样一个反复进行直至得到满意的配方为止的过程。涂料配方设计的基本程序见 2-3-3。

一般来说,我们可先根据涂料的使角要求,即涂料在工作环境下应具备的性能指标来

选定主要成膜物质(基料)和次要成膜物质(颜填料),再根据施工要求和选定的基料来确定溶剂,在此基础上再来考虑涂料的添加剂或其他助剂等,形成一个初步配方,在此基础上,再采用一定的数理统计方法(如优选法、正交设计法等),使在较少的试验次数内,获得较为理想的配方。

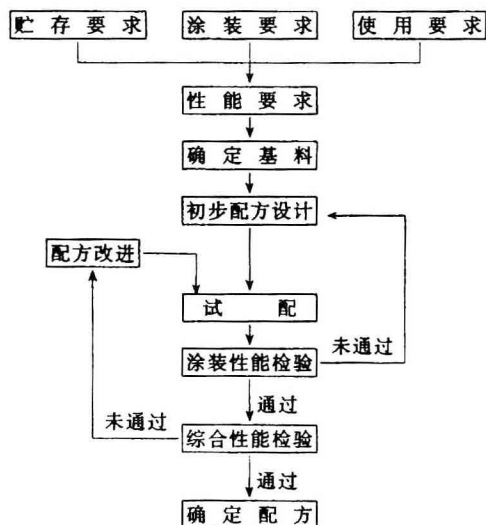


图 2-3-3 配方设计的基本程序

涂料中各组分的绝对数量和它们的相对比例对涂料的各项性能要求都有很大的影响,在整个涂料配方系统中,只要一个组分选择不当,涂料的性能就会变差。为了充分求得涂料的最佳配方,在选定了合适的涂料组分之后,还必须掌握决定涂料特性的一些十分重要的因素,如颜料的体积浓度,溶剂的组成对涂料性能的影响等。

二、涂料配方设计的颜料体积浓度

在涂料配方组成中,选择基料与颜料之间的比例关系非常重要。颜料体积浓度是涂料配方设计的基本原则。

(一) 颜料基料比(颜基比)

颜基比是涂料配方系统中颜料(着色颜料和体质颜料)的质量百分比的总和与基料的固体(非挥发分)质量百分比之比。采用颜基比,在进行初步配方设计时是比较方便的,且比用颜料体积浓度数学计算较简单。

在许多实例中,可以用颜基比来进行涂料类型的划分,而且还可以用其来预计涂料的大致性能。这在已知涂料的各种基本组分的质量配比,如颜料的总含量,基料的固体分和溶剂含量,而不知道涂料的性能的情况下特别有用。从一些涂料的配方例子中可以看到:不同用途的涂料颜基比是不一样的,例如面漆的颜基比是 $(0.25 \sim 0.9):1$;底漆的颜基比为 $(2.0 \sim 4.0):1.0$;外用乳胶建筑涂料为 $(2.0 \sim 4.0):1.0$;内用乳胶建筑涂料为 $(4.0 \sim 7.0):1.0$ 。但许多专用涂料则不容易用颜基比来分类。

耐久性要求高的户外用涂料一般不宜采用颜基比较高的配方,4:1 一般被认为是外用涂料可采用的最高颜基比,不管使用什么颜料和基料,外用涂料的配方一般都符合这一原则。这是由于基料太少了不能在大量颜料质点周围形成一个连续相,因而不可能获得良好的户外耐久性之缘故。

(二) 颜料体积浓度(P.V.C.)

涂料中使用的各种颜料、填料和基料树脂的密度是各不相同的,彼此间差距很大,因此在设计涂料配方时,常常不用它们的质量百分比而用它们的体积百分比来考虑问题。采用颜料体积浓度(P.V.C.)的概念来进行涂料配方设计是涂料配方设计的基本原则,它对各种试验数据进行解释是比较科学的,对组成不同的涂料的性能,其试验结果也可得出比较精确的评价。

颜料体积浓度,就是涂料中颜料和填料的体积与配方中所有非挥发分(包括基料树脂、颜料和填料等)的总体积之比,它可以用下列公式来表达:

$$P.V.C.(\%) = \frac{\text{颜料和填料的体积}}{\text{颜料和填料的体积} + \text{固体基料的体积}} \times 100\%$$

式中,固体基料指不挥发基料。

在实际应用中,人们发现某些颜料在涂料配方中的加量有一定的 P.V.C. 范围。

(三) 临界颜料体积浓度(C.P.V.C.)

许多涂膜性能如拉伸强度,耐磨性,尤其是那些与涂膜的多孔性有关的性能如渗透性,耐腐蚀性会随着涂料的 P.V.C. 的变化而逐渐发生变化。当我们采用相同的原料、相同的涂料制造技术,以不同的 P.V.C. 配制出几种涂料,并对其进行一些物理性能测试,然后将这些性能和 P.V.C. 值绘制成曲线。如图 2-3-4。

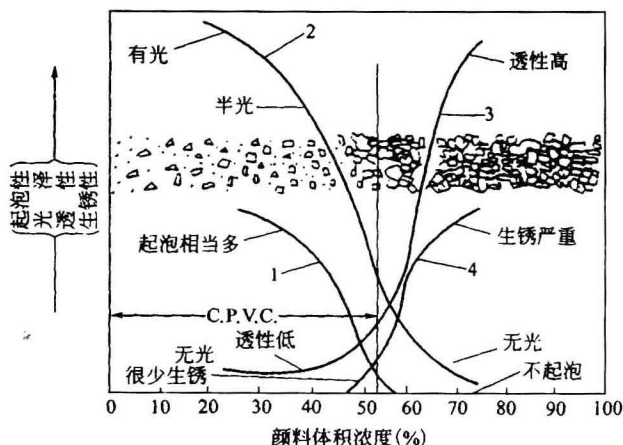


图 2-3-4 颜料体积浓度和涂膜性能的关系

1—起锈性;2—光泽;3—透性(透水);4—生锈性

由图可见,当性能随着 P.V.C. 变化到超过某一特定数值时,这些性能会发生突变,这一特定的 P.V.C. 值称之为临界颜料体积浓度(C.P.V.C.)。

C.P.V.C. 值是色漆配方中的一个重要参数。在达到临界颜料体积浓度(C.P.V.C.)时,涂膜中恰好有足够的基料润湿质点,即在涂膜里,基料物质恰恰填满颜料颗粒间的空隙而无多余量;当配方中的 P.V.C. 值低于 C.P.V.C. 值时,基料的数量除了润湿颜料之外,还可以使颜料质点牢固地分散在基料中间,使涂膜的光泽度高,难以生锈,透水透气性低,有气泡产生;当配方中的 P.V.C. 值高于 C.P.V.C. 值时,则基料的数量不足以润湿所有颜料质点,因而颜料质点在涂膜中是疏松状存在,其相应的性能可以变为与前者(P.V.C. 值小于 C.P.V.C. 值)完全相反的结果。由此可见,性能要求较高的或在户外使用的涂料配方,应选取其 P.V.C. 值小于 C.P.V.C. 值的为宜,即其颜料体积浓度不应当超过临界颜料体积浓度,否则许多涂膜性能将会变差。与此相反,若涂料性能要求不太高(一般为内用涂料),则可采用 P.V.C. 值大于 C.P.V.C. 值的配方,以增加填料来降低成本。

一个涂料配方系统的 C.P.V.C. 的数值是由配方所采用的颜料、填料和基料的性能所决定的。基料润湿颜料的能力以及颜料被基料所润湿的难易程度都是影响 C.P.V.C. 值大小的重要因素,其次是颜料的颗粒大小和形状及其在涂料中的分布情况等对 C.P.V.C. 值大小均有影响。从许多涂料系统的实际 C.P.V.C. 值中可以知道,它们大致在 50% ~ 60% 之间。

当配方 P.V.C. 数值较高时,应该知道配方的 P.V.C. 值与 C.P.V.C. 值的差距有多大,因为如果配方中两者数值很接近,在造漆过程中,配料或其他工序的少量物料偏差,就有可能使配方的 P.V.C. 超过 C.P.V.C. 值。

在涂料配方中,若 P.V.C. 值接近于它的 C.P.V.C. 值时,配方中少量物料的偏差会使涂膜性能引起很大的变化,这样会产生难以区分的情况:即是颜料本身的性能不能满足要求,还是所选取物料间的比例不当所至。

从以上分析可知,我们在涂料配方中必须知道该配方系统的 C.P.V.C. 值,这样可较精确地选取满足要求的涂料配方。实际上可以测试一种涂料配方系统在不同 P.V.C. 值时的某种涂膜性质,就可以得到这种涂料的 C.P.V.C. 数值。这种经验测定法是经常采用的。对于乳胶漆配方系统,可以测定涂膜的耐擦洗性、耐沾污性和涂膜拉伸强度来判定其 C.P.V.C. 值;对溶剂型涂料配方系统,则可以测定涂膜的水蒸气渗透来判定其 C.P.V.C. 值。

C.P.V.C. 值可以测试,也可以计算,公式如下:

$$\text{C.P.V.C. 值}(\%) = \frac{\frac{100}{P_p} \times 100}{\frac{100}{P_p} + \frac{OA}{PB}} = \frac{100PB}{PB + 0.01 \times OA \times P_p}$$

式中 PB——成膜物质的密度,可从文献中查出;

P_p ——颜料的密度,可从文献中查出;

OA——颜料的吸油量,即每 100g 颜料所需亚麻仁油的克数。

三、溶剂对涂料组分的影响

涂料组分中的溶剂既能溶解基料树脂,又能控制涂料黏度,使挥发性液体符合贮藏和施工要求,为了方便涂料的制造,降低涂料成本,改善性能,满足有关环境保护、毒性及防火等法规,必须合理地选择溶剂和混合溶剂。

(一)溶解能力

选择溶剂或混合溶剂的一个原则,是应按溶剂或混合溶剂和树脂的溶解度参数 δ 来判断它们之间的溶解能力,从而配制出满意的涂料。

在配制混合溶剂中,除了加入能溶解基料聚合物的溶剂(真溶剂)之外,还要加入一些只能部分溶解或不能单独溶解基料聚合物的溶剂(稀释剂)。在选择真溶剂和稀释剂的配比时,涂料应不发生混匀不良及产生沉淀分层等现象,避免湿涂膜在干燥过程中,由于稀释剂比例增大使涂膜性能变差。因此,对用混合溶剂溶解的涂料,其蒸发速度应当很好地选择平衡,配方时避免将真溶剂和稀释剂系统的组成比例配制在沉淀点附近。

(二)蒸发速度

涂料中溶剂的蒸发速度对涂膜(特别是对非转化型涂膜)的干燥时间、流平、成膜过程和成膜的性能有很大的影响,蒸发速度太慢,干燥时间会太长,蒸发速度太快,就会使涂料膜流平性变差。“溶剂发白”就是由于涂料配方中溶剂的蒸发速度太快而造成的涂膜弊病。另一种弊病是喷漆的“干喷”,如果涂料从喷枪中喷出以后,某种溶剂组分在到达被涂物件之前,就已经在雾化气流中蒸发殆尽,这样它就不能在被涂物件上帮助涂膜均匀和流平,得到的涂膜就会成粒状似的高低不平,这种干喷现象虽然常常由于施工者的喷涂技术不良所造成,但正确调整涂料的溶剂组成使之有适宜的蒸发速度,则能减少这种弊病的产生。

四、黏度

涂料配方中各种组分的相互作用决定了涂料的黏度,但是其中溶剂组分的组成和含量以及增稠剂或触变剂是否存在,对涂料的黏度起主要作用。涂料的施工性能、涂膜的流平性及涂料的贮藏稳定性与涂料的黏度大小都有很大的关系。因此,涂料的黏度必须很好地控制。

(一)黏度与施工特性和贮藏稳定性

在进行涂料配方设计时,涂料的黏度主要是根据对其的贮藏稳定性和施工特性的要求而控制的。例如大量应用的工业涂料的黏度一般较大,以利于运输和贮藏,到了施工时才用稀释溶剂将其调节到合适的施工黏度,这些涂料常常是喷涂施工的。如果以它们的施工黏度来贮藏,往往由于黏度太小而发生较严重的颜料沉底现象,由于颜料出现沉底,

不仅要费时费力将沉淀搅起而且还会使涂料的颜色不均匀。但也有许多涂料买来时黏度已调节好,可直接使用,这种涂料大多是现场施工用的以及供民用零售的产品,这些买来就可使用的涂料常常采用刷涂、辊涂或无空气喷涂施工。这些施工方法不需要很低的施工黏度,因此较易获得良好的储藏稳定性。

由此可见,涂料产品的黏度既要适应将采用的施工方法,又要保证贮藏稳定。许多常用的涂料产品的黏度大致在 $0.4 \sim 0.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 范围,这种黏度已允许涂料不必再加溶剂稀释而可直接进行刷涂、辊涂、无空气喷涂或热喷涂施工。但是要进行常规的喷涂施工时,则还需要加入适当的溶剂将涂料稀释到约 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 左右,特别是那些工业用涂料,在喷涂施工时均需要进一步进行稀释。

(二)触变性

有不少涂料具有触变性,因为触变性在实用上是有某些好处的,触变性的涂料在静置时具有胶体结构,选用不同的触变剂能获得不同的胶体强度。涂料的触变性可以认为是与时间有关的黏度特性。在这一点上,具有触变性的涂料就不同于那种黏度与测定过程中的时间无关的涂料系统。

在涂料中最简单的流动特性是牛顿型流动,牛顿型流体的黏度与它在进行黏度测量、受到搅动或在施工时所受的剪切速率及剪切时间无关,但它的黏度和其他流动类型流体的黏度一样,是与温度有关的。属于牛顿型流体的是一些结构较简单的液体系统如水、溶剂、矿物油和少量低分子量的树脂溶液。

大多数涂料的流变性是属于非牛顿型的,这些非牛顿型的流动中,有膨胀型、塑性型和假塑性型等几种,触变型的流动可认为是与塑性和假塑性型有关的一种流动。

膨胀型流体的表观黏度随着剪切速率的增加而增加,这种流变性质是涂料所不希望的。含固体量很高的涂料体系如填孔剂(腻子)通常是膨胀型的,某些分散型的涂料体系如塑溶胶和有机溶胶也常常是膨胀型的。色漆经较长时间的贮存后会发生颜料沉淀,这些颜料沉淀层在流变性上也是属于膨胀型的。

塑性流体有时称为宾汉流体。在塑性流动中存在某一数值的最小应力,称为屈服应力,塑性流体要发生流动,所施加的应力就必须大于屈服应力值。一旦克服了屈服应力,流体就发生流动,其流动黏度符合牛顿黏度特性。虽然涂料基料的流动特性是属于牛顿型的,但加入颜料后的色漆可能呈塑性流动。

假塑性流动中没有屈服应力值,其剪切应力随剪切速率的变化是非线性的,剪切速率的增加要快于剪切应力的增加。假塑性流动被认为是由于长链分子在受到了剪切应力之后发生了有序排列之故。某些乳胶涂料也是假塑性流动。

具有膨胀型、塑性型、假塑性型特性的流体,其黏度均与所受到的剪切作用的时间长短无关。与此相反,具有触变性流变特性的流体其黏度不仅与剪切速率的大小有关,而且与剪切作用的时间长短有关。触变作用是一个可逆过程。这就是说,随着剪切时间的延长,体系的黏度会逐渐降低,而一旦停止剪切作用,体系又会逐渐恢复到剪切前的黏度。涂料中加入触变剂后能使涂料具有触变性。触变性的形成常解释为,液体(如涂料)在静置时其中的质点和分子因相互之间形成弱化学键(如氢键)而产生了网状结构,使体系处