



涂料涂装技术

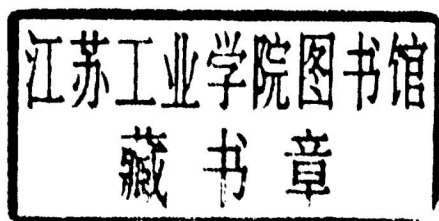
强制性标准认证全书

吉林摄影出版社

涂料涂装技术 强制性标准认证全书

主编 刘振宇

卷 二



吉林摄影出版社

异佛尔酮作为高沸点溶剂也可用于涂装皮革的硝酸纤维素酯乳液中。在用于塑料基材的乙烯基树脂印刷油墨中,异佛尔酮能够降低高固含量溶液的粘度,由于其对聚氯乙烯和其他塑料的溶胀,它也可提高附着力。在植物保护剂的配方中,异佛尔酮作为溶剂,具有高可稀释度,良好的乳化能力以及乳液稳定性。由于它对许多热塑性聚合物都有溶解力,故其在粘合剂中广泛使用,掺和低沸点化合物后特别适宜于粘合聚氯乙烯或聚苯乙烯制品。

八、酯类

酯类溶剂为透明液体,通常具有令人愉快的水果味,中性并且非常稳定,但在强酸、强碱的存在下,加热可被水解。它们的极性比相应的醇低,但对极性物质有非常好的溶解力。随着酯中醇和酸基基团中碳链的增长,其对极性物质的溶解力下降,但对低极性物质的溶解力增强。低级酯为部分水溶性的。醋酸酯是涂料工业中最重要的酯溶剂。甲酸酯因为极易水解而几乎不用。内酯、丁酯和异丁酯也不重要,因为它们具有太浓的水果味。某些乙醇酸酯和乳酸酯,以及二元羧酸的二甲酯混合物也非常重要。

(1) 甲酸异丁酯 微溶于水,溶解脂肪、油、许多聚合物和氯化橡胶,但不溶解醋酸纤维素酯。商业上它作为涂料的混合溶剂中的组分。

(2) 醋酸甲酯 水与部分混溶,易与大多数有机溶剂混溶,对纤维素酯和醚、松香、脲醛、三聚氰胺甲醛、酚醛树脂、聚醋酸乙烯酯、醇酸树脂以及其他树脂有良好的溶解力。但不溶解虫胶、达玛树脂、古巴树脂、或聚氯乙烯。醋酸甲酯单独作为高挥发性溶剂或与醇、其他酯混合可降低涂料的粘度。

(3) 醋酸乙酯 无色中性液体,与水部分相溶,具有令人愉快的水果味,对硝酸纤维素酯、纤维素醚、氯化橡胶、聚醋酸乙烯酯、氯乙烯共聚物、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、脂肪、油、醇酸树脂、聚酯等有良好的溶解力。但是仅在少量乙醇的存在下,才溶解醋酸纤维素酯,不溶解聚氯乙烯。

醋酸乙酯是快干涂料(硝酸纤维素木材漆)中最重要的溶剂之一。它也常用于聚氨酯涂料,能增加非溶剂与稀释剂的可稀释度。

(4) 醋酸丁酯 无色,中性,与水不相溶液体,具有令人愉快的水果味,对硝酸纤维素酯、纤维素醚、氯化橡胶、后氯化聚氯乙烯、氯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、醇酸树脂、脂肪和油等具有良好的溶解力,但不溶解醋酸纤维素酯。

醋酸丁酯是涂料工业中最重要的中等挥发性溶剂。其挥发度高到足以从涂膜中迅速挥发,低到能阻止缩孔、泛白和无序流动的产生。醋酸丁酯的溶解力由于丁酸的加入而得到相当大的提高。在涂料的配方中,醋酸丁酯通常会和芳烃溶剂一起使用。由于醋酸丁酯具有低特性粘度,故它很适合用作高固含量漆的助溶剂。也是聚氨酯涂料中最广泛使用的溶剂。

比起醋酸丁酯来,醋酸异丁酯具有更好的挥发度和更低的闪点,因此用于快干硝酸纤维素清漆的生产。鉴于其低含水量,可用作聚氨酯涂料的溶剂和稀释剂。醋酸异丁酯也用

作低溶剂涂料中除低粘度的助溶剂。

(5) 醋酸(2-乙基己酯) 是一高沸点溶剂,具有良好的溶解性,用于烘烤瓷漆。

(6) 醋酸辛酯 异构体的高沸点混合物,用于烘烤瓷漆。

(7) 醋酸壬酯 异构体的高沸点混合物,用于烘烤瓷漆。

(8) 醋酸己酯 对树脂、聚合物、纤维素衍生物、脂肪和油有良好的溶解力。不溶解醋酸纤维素酯。少量的醋酸己酯可用作涂料中的流平剂。

(9) 醋酸环己酯 微溶于水,但与常用有机溶剂完全混溶。其溶解力可与醋酸戊酯相比。醋酸环己酯可溶解油、脂肪、树脂、蜡、硝酸纤维素酯、三丙酸纤维素酯和醋酸丁基纤维素酯、醇酸树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、氨基树脂、聚氯乙烯、氯乙烯共聚物、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯基醚、环氧树脂和丙烯酸树脂和沥青等。

在金属漆中,醋酸环己酯可以提高润湿和流动性,阻止起泡。

(10) 醋酸苄酯 具有芳香烃味,水不溶性液体,作为高沸点溶剂用于印刷油墨中。

(11) 甲基乙二醇醋酸酯 中性液体,气味轻微,与水和有机溶剂混溶,对许多天然和合成树脂有良好的溶解力。甲基乙二醇醋酸酯赋予涂料良好的流动性和高可稀释度,阻止起泡和泛白。由于其致畸性,在涂料中已被其他溶剂所替代。

(12) 乙基二乙二醇醋酸酯 [2-(2-乙氧基乙氧基)醋酸乙酯] 作为高沸点溶剂用于提高涂料的流动性,防止起泡。用于工业涂料,汽车漆和金属的卷材涂料中。

(13) 丁基二乙二醇醋酸酯 [2-(2-丁氧基乙氧基)醋酸乙酯] 高沸点溶剂,作为增塑剂、流平剂用于烘漆和印刷油墨中。作为成膜助剂用于丙烯酸酯树脂成膜。可降低聚氯乙烯塑性溶胶的粘度。

(14) 乙基-3-乙氧基丙酸酯 高沸点溶剂,比乙基乙二醇醋酸酯毒性小,为其替代品。

(15) 乳酸酯 有提高颜料润湿的可能性,可以降低涂料中的粘度,适合于高固体分体系。乳酸乙酯和乳酸丁酯可有效地增强硝酸纤维酯木材涂料的渗透性。

(16) 羟基醋酸丁酯 与醋酸丁酯的溶解性和挥发行为相当。对脂肪、油、醇酸树脂、硝酸纤维素酯以及许多树脂有良好的溶解力。它对醇和芳香烃有较高的可稀释度。

羟基醋酸丁酯可降低醇酸树脂涂料的粘度,提高气干与烘干漆(尤其是卷材涂料和皮革清漆)的流动性和光泽。也可用于聚醋酸乙烯乳液中,降低成膜温度。

己二酸二甲酯、戊二酸酯和琥珀酸酯 作为高沸点的混合物使用,具有良好的溶解性。用于烘烤瓷漆、卷材涂料以及汽车涂料中。

(17) 碳酸丙烯酯 室温下为液体,高沸点。作为高沸点溶剂和成膜助剂用于涂料中,尤其是聚氟乙烯和聚偏氟乙烯体系。也可用作颜料和染料中的助溶剂。

九、醇醚类

(1) 乙二醇单甲醚 气味轻微,与水及除脂肪烃外的所有有机溶剂混溶,是许多天然和合成树脂的良溶剂。但不溶解脂肪、油(除蓖麻油外)、达玛树脂、橡胶、沥青、脂肪烃树脂、聚苯乙烯、聚氯乙烯以及氯乙烯共聚物等。鉴于其致畸性质,已不再作为溶剂用

于涂料和着色剂工业。

(2) 乙二醇单乙醚 与乙二醇单乙醚相似。

(3) 乙二醇单丙醚和乙二醇单异丙基醚 与乙二醇单乙醚有相当的溶解性和混溶性，但挥发更慢，并且对低极性树脂有较好的溶解力。比乙二醇单乙醚毒性小，故正逐步替代乙二醇单乙醚。

(4) 乙二醇单丁醚 中性无色液体，有轻微的令人愉快的气味，与水在室温下混溶，但在高温下与水有不混溶区，它与有机溶剂混溶，是硝酸纤维素酯、纤维素醚、松香、虫胶、氯化橡胶、聚丙烯酸酯、醇酸树脂、酚醛、脲醛、和三聚氰胺甲醛树脂、油、脂肪等的优良溶剂。乙二醇单丁醚广泛用于溶剂型涂料体系，可提高涂料的流动性和表面质量。鉴于其溶解行为，它正日益用于水稀释型涂料。

(5) 二乙二醇单甲醚 在涂料中作为低挥发溶剂而少量加入，可提高涂料的光泽和流动性。它也作为溶剂用于印刷油墨以及圆珠笔油。

(6) 二乙二醇单乙醚 它用于涂料工业中可以提高涂料的光泽和流动性，增加可稀程度。二乙二醇单乙醚也可用来预溶解醇溶性染料，是许多木材着色剂的组分。也可用于印刷油墨和胶印中的清洗剂，是墨汁和圆珠油的组成成分。二乙二醇单乙醚的苯二甲酸酯是乙烯基树脂的极好增塑剂。

(7) 二乙二醇单丁醚 无色透明中性液体，有令人愉快的缓和气味，与水及包括脂肪烃化合物的有机溶剂混溶。二乙二醇单丁醚对硝酸纤维素酯、纤维素醚、氯化橡胶、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、和其他许多合成和天然树脂、有高溶解力。但不溶解聚苯乙烯、聚氯乙烯、脂肪和大多数油。

二乙二醇单丁醚作为高沸点溶剂用以提高涂料的光泽和流动性，由于其高挥发值，只要添加<5%的量就可显著提高涂料的性质，而不明显地增加烘烤时间。在硝酸纤维素酯和纤维素醚清漆中，甚至添加更少的量就很有效。在乳胶漆和常温固化涂料中，二乙二醇单丁醚可增加涂覆率，增加表面的光泽。由于其对树脂和染料的良好溶解力，它也可与其他低挥发的溶剂配合使用用于涂料和印刷油墨。

(8) 三乙二醇单乙醚 几乎无色、中性、气味温和的液体，低吸水性，溶于水和大多数有机溶剂，但与芳香烃及脂肪烃仅部分相容。三乙二醇单乙醚可溶解硝酸纤维素、虫胶、松香、酮树脂、马来酸树脂、氯化橡胶、醇酸树脂以及许多其他涂料用树脂。但不溶解醋酸纤维素酯、聚氯乙烯、氯乙烯共聚物、脂肪、油和橡胶。

三乙二醇单乙醚的用途与二乙二醇单乙醚相似。它还可以作为不相溶液体的增溶剂，也可用于杀虫剂，手洗洗涤剂的制造。它也用于印刷油墨。木材漆中加入少量三乙二醇单乙醚可以阻止涂刷过程中表面的木材纤维倒立。

(9) 三乙二醇单丁醚 几乎无色、中性、气味轻微的液体，溶于水和大多数有机溶剂，但仅与芳香烃和脂肪烃溶剂部分相容。其溶解性可与二乙二醇单丁醚相比。三乙二醇单丁醚可作为互不相溶液体的增溶剂，用于家用漆的生产，金属清洁剂以及木材防腐。在涂料工业中，它适宜作高沸点溶剂用于烘漆，作为流平剂、木材漆中的助溶剂来阻止木材纤维从表面倒立。

(10) 1-甲氧基-2-丙醇 商品中含有少量 2-甲氧基-1-丙醇。无色中性液体,有些令人愉快的微气味,可与水和有机溶剂以任意比混溶。其性质大致上与乙二醇单乙醚相当。它具有略高的挥发度,可作为涂料和印刷油墨中的溶剂组分,提高一些颜料和着色剂的润湿性。对硝酸纤维素酯、纤维素醚、氯化橡胶、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、酮醛树脂、虫胶、松香、酚醛、三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂、醇酸树脂、聚丙烯酸酯、蓖麻油、亚麻仁油以及一些氯乙烯共聚物等有良好的溶解力。但不溶解橡胶、沥青、醋酸纤维素酯、聚苯乙烯、聚乙烯醇和聚氯乙烯。由于有令人愉快的温和气味,因此非常适合用于涂覆木材、纸张和金属的硝酸纤维素酯漆中。作为一种挥发溶剂,它可提高涂料的渗透性、流动性和涂膜的光泽,阻止泛白、鱼眼的生成和起泡。添加 1-甲氧基-2-丙醇不会延长涂料体系的干燥时间,可增加廉价的非溶剂的可稀释度,降低和稳定涂料的粘度,提高涂料的涂布性能。由于它对干燥涂层仅能溶胀,故适宜用于面漆。也可作为溶剂用于提高印刷油墨的光泽和流动。由于其对染料良好的溶解性质和润湿颜料的能力,可以加深油墨的色彩。

(11) 乙氧基丙醇 物理性质与乙二醇单乙醚非常相似,是乙二醇单乙醚的低毒性替代品。

(12) 异丙氧基丙醇 是 1-异丙氧基-2-丙醇和 2-异丙氧基-1-丙醇的混合物。有相对高的沸点,可与水和有机溶剂混溶。它的溶解性质、挥发性质和用途与乙二醇单丁醚相似。是一有效的增溶剂,可作为高固含量和水性涂料的助溶剂。

(13) 异丁氧基丙醇 常以 1-异丁氧基-2-丙醇和 2-异丁氧基-1-丙醇的混合物形式出现。气味轻微,有较高的沸点,可与水及有机溶剂混溶。其溶解性、挥发性以及用途与乙二醇单丁醚相近。为高效增溶剂,可用作高固分和水性涂料的助溶剂。丙二醇叔丁基醚与异丁氧基丙醇相似。

(14) 甲基二丙二醇 为高沸点溶剂,透明,与水以任意比混溶,仅有轻微的特殊气味。易溶解硝酸纤维素酯、纤维素酯和醚以及其他许多天然和合成树脂。由于其低挥发速率,在涂料中添加少量就可以控制涂料的流动性、挥发速度和用非溶剂的可稀释度。它可提高硝酸纤维素酯清漆、氯化橡胶涂料、醇酸树脂涂料的涂布性能。也适宜作分散体系的成膜助剂、水性涂料的助溶剂和清洗剂中的增溶剂以及墨水、印刷油墨、油膏的溶剂。

(15) 甲氧基丁醇(3-甲氧基-1-丁醇) 气味温和液体,与水和有机溶剂混溶,对硝酸纤维素酯、纤维素酯、聚乙烯醇缩丁醛、酚醛、脲醛、三聚氰胺甲醛树脂、醇酸、马来酸树脂、增塑剂、脂肪和干性油有良好的溶解能力。但不溶解矿物油、蜡、橡胶、氯化橡胶、醋酸纤维素酯、聚异丁烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、氯乙烯共聚物等。它可像丁醇一样作为低挥发溶剂使用。

十、其他溶剂

(1) 1,1-二甲氧基乙烷 中性液体,与水和有机溶剂混溶。它能溶解硝酸纤维素、纤维素醚、一些氯乙烯共聚物、合成和天然树脂。但不溶解聚氯乙烯、聚苯乙烯、氯化橡胶和醋酸纤维素酯。可用于涂料、粘合剂以及鞋头硬化剂的生产。

(2) *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 与水 and 除脂肪烃外的所有有机溶剂混溶。是纤维素酯和醚、聚氯乙烯、氯乙烯共聚物、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯腈、聚苯乙烯、氯化橡胶、聚丙烯酸酯和酚醛树脂等的良好的高沸点溶剂。但不溶解聚乙烯、聚丙烯、脲醛树脂、橡胶和聚酰胺。常作为溶剂用于印刷油墨、聚丙烯腈纺织溶液和乙炔的合成中。

(3) *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMA) 与水 and 有机溶剂混溶, 对许多树脂和聚合物有非常好的溶解力。用于丙烯酸纤维、薄膜、板材和涂料的生产, 并且作为有机合成中的反应介质和中间体。

(4) 二甲亚砜 (DMSO) 为无色透明液体, 与水 and 除脂肪烃以外的有机溶剂混溶。是纤维素酯和醚、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、氯乙烯共聚物、聚丙烯腈、氯化橡胶和许多树脂的良好高沸点溶剂。也可用于聚丙烯腈纺丝溶液和脱漆剂, 用作分散液的成膜助剂以及提取剂和有机合成中的反应介质。

(5) 1-硝基丙烷 无色、非吸水性液体, 气味温和。能溶解硝酸纤维素、纤维素醚、醇酸树脂、氯化橡胶、聚醋酸乙烯酯、氯乙烯共聚物等。但不溶解聚氯乙烯、松香、聚丙烯腈、蜡、橡胶和虫胶。作为共溶剂用于涂料中用来提高颜料的润湿、流动性和静电工艺, 可减少涂料的干燥时间。

(6) *N*-甲基吡咯烷酮 相当温和, 氨味, 能与水和大多数有机溶剂混溶。对纤维素醚、丁二烯-丙烯腈共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、蜡、聚丙烯酸酯、氯乙烯共聚物和环氧树脂有良好的溶解力。用于脱漆剂以及脱漆涂料可以降低涂料的粘度, 提高涂料体系的润湿力。

(7) 1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮 无色、高沸点、高极性惰性溶剂。低毒, 具有良好的化学和热稳定性。与水 and 大多数有机溶剂混溶。是指甲油、圆珠笔油和涂料中的组分。

(8) 六甲基磷酸三胺 碱性、高极性、非可燃溶剂, 有非常好的溶解能力。其溶解性可与 DMSO 和 DMA 相比。也可作为抗冻剂和抗静电剂。

第三节 涂料中溶剂的选择

一、涂料中混合溶剂的组成

涂料中混合溶剂的组成是由其施工工艺条件所控制的, 如涂料的干燥温度和干燥时间等。一般在室温下物理干燥的涂料其混合溶剂的组成为 45% 低沸点溶剂、45% 中等沸点的溶剂和 10% 的高沸点溶剂。

配方中真溶剂与惰性溶剂的比例要合适, 这样才能得到透明无光雾的涂膜。低沸点的溶剂加速干燥, 而中等沸点和高沸点的溶剂保证涂膜的成膜无缺陷。烘干漆、烘烤磁漆, 和卷材涂料的施工温度相对较高, 故其溶剂组成中高沸点溶剂含量相应也要高, 仅含少量的易挥发溶剂, 因为易挥发溶剂会使涂料在烘烤过程中“沸腾”。

在漆料中, 溶剂的性质也依赖于树脂的类型。为了获得快干、低溶剂残留的涂膜, 混

合溶剂的溶解度参数及其氢键参数必须位于树脂溶解度范围的边界部分。另一方面，混合溶剂的这些参数又必须与树脂的参数相近，以保证涂料获得满意的流动性。要找到这么一个切合实际的平衡点是很困难的，需要做大量的实验。根据溶解度参数理论，选择的混合溶剂中，非溶剂比真溶剂更易挥发，则对加速干燥是很有利的。真溶剂在涂膜中较后挥发，可增加涂料的流动性。也就是说，随溶剂的挥发，混合溶剂的溶解度参数应从树脂溶解度的边界区域迁移向中心区。不过，应该注意，在溶剂的挥发过程中，固体浓度的不断增加，涂料温度的增加或降低都会改变树脂的溶解区域。

二、涂料粘度的调节

涂料的粘度依赖于：①树脂的性质；②溶剂的组成；③树脂的浓度；④颜料浓度；⑤温度。

在同系物溶剂中，涂料的粘度通常随溶剂分子量的升高而升高。由于溶剂分子量的升高降低了溶剂的溶剂化能力，所以说涂料粘度与溶剂化能力有关似乎很合理。但对不是同系物的一系列的溶剂比较表明，溶剂粘度与溶剂化能力无关。树脂溶液的粘度是由多种树脂-溶剂之间的相互作用力所决定的，也受溶剂本身的粘度、树脂分子的非卷曲程度、树脂的分子量、溶剂与树脂分子间的氢键、溶剂分子之间的氢键等的影响。也就是说，涂料的粘度并不是当混合溶剂的参数值落在树脂溶解区域的中心时才为最低，因为树脂分子在其溶解度区域中心为高度伸展的（体积为最大）。溶剂的溶解度参数如果正好位于该区域中心，则配制的涂料粘度特别高。为了获得低粘度的涂料，可使用溶剂的添加剂，调整溶剂的溶解度参数值，使其位于树脂的溶解度区域边界。但如果超出边界的话，溶液会变得浑浊，粘度也会突然上升。

含有醇类溶剂的涂料或含羟基树脂的粘度可以通过加少量非溶剂而降低（200 # 溶剂油）。在这个稀释过程中，氢键明显遭到破坏。

涂料在垂直面上的流挂现象可以通过使用能形成氢键的溶剂，以及使涂料具有触变性而加以解决。

根据 Arrhenius 方程：

$$1/\eta = Ae^{-E/RT}$$

涂料的粘度随温度的升高而降低，其中 A ， E 为材料常数。

在不同的应用条件下，涂料需有不同的粘度。低粘度的涂料适于喷涂和浸涂，高粘度的涂料适于浇涂、辊涂、热喷涂。正确选择溶剂可以优化涂料的性质。

三、高固体分涂料中溶剂的选择

在高固体分涂料中，使用少量的助溶剂可以降低涂料粘度，减少放气，改善流动性。醋酸乙酯以及丁醇是用于降低粘度的 2 种主要溶剂。乙二醇醚和醋酸乙二醇醚酯的混合溶剂也可改善流动性和降低放气。

用于高固体分涂料的溶剂选择不能依据溶解度参数理论，因为高固体分树脂具有较低的平均分子量，除了不溶于 200 # 溶剂油外，溶于所有的溶剂。所以在溶解度参数-氢键

参数图上没有办法确定树脂的溶解度区域边界，也就没有足够的精确度来估计溶剂对树脂溶解度相互作用的影响。

通常，溶剂本身的低粘度可大大降低高固体分涂料的粘度。必须使用有高溶剂化能力的高沸点溶剂来获得良好的流动性。另外，由于低表面张力的涂料喷涂时容易断裂和雾化，所以应尽可能选择低表面张力的溶剂来得到低表面张力的高固体分涂料，以使涂料获得满意的喷涂效果。

四、水性涂料中溶剂的选择

在乳胶漆中，溶剂的作用主要是帮助分散的树脂粒子在水蒸发掉后聚集成膜。过去经常使用乙二醇醚或乙二醇醚酯，现在广泛使用 Texanol（一种 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇单异丁酸酯）溶剂，因为它是丙烯酸类和乙烯基树脂非常有效的成膜助剂，且不溶于水。Texanol 使用量通常大约为固体树脂的 10%。200 # 溶剂油经常用作苯丙涂料的成膜助剂。

除了成膜助剂外，也使用二元醇，像乙二醇或丙二醇来控制湿边时间和流动性。在水性有光乳胶漆中，建议颜料应该在二元醇溶剂中而不是在水中分散，这样有助于把絮凝降低到最小程度，最大程度地提高光泽。二元醇的使用量一般占涂料总量的 2% ~ 5%。

水性涂料含有大约 2% ~ 15% 的助溶剂，具体的量由树脂所决定。这些助溶剂与水混溶或在树脂存在下，可以任意比与水混溶。最重要的助溶剂有：

(1) 乙二醇醚类 包括异丙基乙二醇、丙基乙二醇、丁基乙二醇、异丁基乙二醇、丁基二乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-异丙氧基-2-丙醇、1-丙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇。

(2) 醇类 包括乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇。

丁醇本身并不能与水以任意比混溶，但在树脂存在下，它可与水以任意比混合。在水性涂料中，丁醇是比乙二醇醚更有效的溶剂，但其缺点是有刺激性气味。在水性涂料中的助溶剂会促进树脂与水的溶解，降低在水稀释过程中出现的最大粘度，改善涂料的流动性，有助于无缺陷涂膜表面的生成。

助溶剂和成膜助剂也用作乳胶漆的流动助剂，丙二醇不仅作为溶剂使用，它的吸湿性可以保证涂膜中有足够高的水含量，以利于在表面形成光滑涂膜。

五、气干型涂料中溶剂的选择

通常，长油度醇酸漆溶解在脂肪烃，如 200 # 溶剂油中，外加 1% ~ 2% 的双戊烯以防结皮。室内墙面漆，如蛋壳醇酸有光漆，使用低气味的脂肪烃溶剂，外加极少量的芳烃溶剂。用作金属的装饰底漆——短油度醇酸漆，常使用高芳烃含量的溶剂来提高溶解度和快干性。某些快干的醇酸漆可以全部用芳烃溶剂如二甲苯来稀释。

六、交联和烘烤漆中溶剂的选择

最佳共混溶剂的选择，主要受树脂体系、施工方法和固化条件的影响。可供选择替换

的溶剂数目种类非常之多，故不可能给出任何普适建议。清漆体系所使用的溶剂必须对树脂有足够的溶剂化能力，并且在溶剂快速蒸出阶段，仍能溶解树脂。对于一个体系使用什么样的溶剂，必须从树脂和溶剂供应商处获得指导。在用多异氰酸酯交联的体系中，非常重要的一点就是不能使用含羟基或混有水的溶剂，因为它们会与 NCO 基反应。

七、厚膜涂料和多涂漆溶剂的选择

采用无气喷涂施工的耐腐蚀涂料体系，常以乙烯基树脂如氯乙烯共聚物作为基料。这种涂料为了获得较高的涂层厚度，通常需多道施工，每涂的干燥时间较短。故要求涂料的溶剂必须能迅速从涂料中挥发，涂料体系要保证快干，流动性好。这些性质只有通过精确协调溶剂各个组分而获得。在多涂漆中，选择面漆的溶剂必须注意底漆绝不能被向内迁移的溶剂溶胀，发生咬底。一般可选用中等强度的真溶剂（如醇和乙二醇醚）、稀释剂和非溶剂。

八、发白、光泽、流动性与溶剂的选择

当溶剂从涂料中挥发的时候，涂料的表层温度会下降。在较高的湿度下，当涂料的表面温度低于露点时，水会冷凝，在涂膜表面形成白雾，即泛白。如果涂料的溶剂中有吸水性溶剂如乙醇或乙醇醚存在，则水会被吸收，并在涂料中均匀分布，随着溶剂中其他组分的挥发而挥发，泛白不太会出现。如果涂料含有能与水形成共沸的溶剂如芳香族烃或丁醇，则泛白现象可完全消除。

涂料干燥后的涂膜应该光滑、平整，而不应有涂料粒子在表面的集结。在涂膜形成过程中，如果真溶剂是最后挥发掉的，则涂料的光泽可以得到提高。乙二醇醚，由于特别有利于涂料的流动，故对光泽的提高很有益处。不好的涂料流动性会导致许多涂膜缺陷，像桔皮、蜂窝状孔洞和鱼眼。这些缺陷要归因于物理因素——即溶剂挥发过程中涂料表面张力的变化和涂膜中涡流生成的协同作用。溶剂的快速挥发引起涂膜表面张力增加幅度远大于涂膜内部。使用慢速挥发、对树脂溶解能力强的溶剂可以阻止涂膜中涡流的产生。添加能降低表面张力的组分，如润湿剂或硅油，也有良好的效果。

九、机械性能、残留溶剂与溶剂的选择

由于以下一些原因，溶剂极大地影响着涂料的机械性能。

- ①溶剂通过对树脂分子的有序排列或阻止其有序化而影响涂膜的分子结构；
- ②溶剂在某种程度上会影响多组分漆的反应，起内增塑效应；
- ③残留溶剂在涂膜中起外增塑效应。

例如，乙二醇醚对聚酯树脂与三聚氰胺甲醛树脂固化体系有增塑作用，一些三聚氰胺树脂的官能团明显地被乙二醇醚所封闭。通过气相色谱和放射指示剂研究已经证实在共聚物涂料中，溶剂对涂膜发生增塑效应。干燥、固化了的涂膜对溶剂吸收程度各不一样。二氯甲烷几乎可以溶胀所有的涂膜，有很好的除去涂料的作用。芳香族烃类溶剂对于用三聚氰胺树脂固化的聚酯烘烤磁漆的溶胀作用依赖于聚酯树脂的单体组成和烘烤后的交联度。

第四节 脱漆剂中溶剂的选择

用于脱漆剂的溶剂应该能够溶解或相当大程度上溶胀物理干燥的涂料,如氯乙烯共聚物、硝基纤维素、聚丙烯酸酯和化学交联的涂料,如油基涂料、干性醇酸树脂、聚酯/三聚氰胺树脂、环氧和聚氨酯涂料。二氯甲烷和低沸点的酮及酯的混合溶剂特别适合作脱漆剂。少量高沸点的低挥发度溶剂如四氢化萘、溶剂石脑油、苄醇等,加到上述混合溶剂中可以延长挥发,增加溶剂化能力。现代脱漆剂一般不含有氯化烃类溶剂,一般均用高沸点溶剂,如 DMA、DMSO、碳酸丙烯酯以及 *N*-甲基吡咯烷酮,结合醇类以及芳族溶剂,或者与亲水性的碱性或酸性体系相结合配制而成。

第五节 印刷油墨中溶剂的选择

印刷油墨中的溶剂必须容易溶解树脂,但对印刷辊轴无影响。含酸或硫的溶剂不能用于铜制辊轴。脂肪烃和芳香烃溶剂会进攻橡胶,故不适宜用于胶印油墨。醇、乙二醇醚或乙二醇醚酯是最适合作照相凹版油墨以及橡皮凸版油墨。

溶剂的挥发度必须与应用工艺、干燥工艺和印刷过程中的干燥时间相匹配,在胶印油墨,凸版油墨和活板印刷上难得用到溶剂,而快速蒸发的溶剂主要用于照相凹版油墨和橡皮凸版油墨。

第六节 化学反应中溶剂的选择

用于化学反应中的溶剂,严格的说,不属于本书的范围,但为方便计,这里仅给出一些很适合用于某些化学反应过程的溶剂,供参考。

- (1) 氢化反应溶剂 醇,冰醋酸,烃,二氧杂环乙烷;
- (2) 氧化反应溶剂 冰醋酸,吡啶,硝基苯;
- (3) 卤化反应溶剂 四氯化碳,四氯乙烷,二氯苯,三氯苯,硝基苯,冰醋酸;
- (4) 酯化反应溶剂 苯,甲苯,二甲苯,二丁基醚;
- (5) 硝化反应溶剂 冰醋酸,二氯苯,硝基苯;
- (6) 重氮化反应溶剂 乙醇,冰醋酸,苯,二甲基甲酰胺;
- (7) 重氮化合物的偶合反应溶剂 甲醇,乙醇,冰醋酸,吡啶;
- (8) 格氏反应溶剂 二乙基醚;
- (9) 费卡(Friedel-Crafts)反应溶剂 硝基苯,苯,二硫化碳,四氯化碳,四氯乙烷,1,2-二氯乙烷;
- (10) 脱氢反应溶剂 苯、甲苯、二甲苯;
- (11) 磺化反应溶剂 硝基苯、二氧杂环己烷;
- (12) 脱氢卤化反应溶剂 喹啉;

(13) 脱碳反应溶剂 喹啉；

(14) 乙烯酮缩合反应溶剂 二乙基醚，丙酮，苯，二甲苯。

第四章 颜填料及其他助剂的选择

颜料在涂料中可以显现颜色,赋予涂膜以遮盖力。它可改善涂料的流变性、耐候性、耐磨性、透气性、附着力、光泽、耐化学性等。在涂料配方设计中,助剂的用量虽然很少,但可以改善涂料的某些性能,如流平性、流动性、防沉降性、防流挂性等,也是涂料配方设计中不可缺少的组分。本章将就涂料配方设计中的主要颜填料和一些主要助剂的选用原则及其主要应用范围进行讨论。

第一节 颜料体积浓度和临界体积浓度理论

一、颜料体积浓度和临界颜料体积浓度

1. 颜料体积浓度 (PVC)

在涂料配方设计中,最重要的因素之一就是选择基料与颜料之间的比例关系,因为涂料是用厚薄来表示,即用与体积相关的量来反映涂料的性质。在涂膜中,成膜物质与颜料之间的固-固相分散体系是以体积形式分布的,成膜物质(基料)填满颜料颗粒之间的空隙后多余的基料体积占多少,是判断涂膜性能的重要依据。一般,将颜料在干涂膜中所占的体积浓度称为“颜料体积浓度”,用PVC来表示:

$$PVC(\%) = \frac{\text{颜料的体积}}{\text{漆膜的总体积}} = \frac{\text{颜料的体积}}{\text{颜料的体积} + \text{固体基料体积}} = \frac{V_p}{V_p + V_b}$$

式中 V_p ——颜料的体积;

V_b ——基料的体积。

2. 临界颜料体积浓度

在涂料配方中,PVC值可以由100%(完全是颜料)变化到0%(完全是基料),从只有颜料粉料存在的极端状态到只有基料存在的另一个极端状态的过程中,存在一个初期阶段。在该阶段中,基料逐步取代堆积状的颜料层空隙间的空气,该阶段是一个包括颜料、基料和空气的体系。最后,残留的痕量空气也被取代,堆积状颜料层的空隙刚好完全被基料充满。这个临界点就称作临界颜料体积浓度(CPVC)。过了临界点,若再进一步添加基料,则进入第二阶段,颜料粒子开始彼此分离开(它们最初的堆积状态或接触状态被破坏了),继续添加基料,两个粒子之间的距离变得越来越远,最后,基本上仅有基料存在。

PVC值也可以由0%(完全是基料)变化到100%(完全是颜料),即把无限量的颜料添加到有限量的基料中,在这个过程中也存在一个临界点,此临界点的PVC也是CPVC。

颜料体积浓度的主要特征是:在低于CPVC时,颜料粒子很少接触,而高于CPVC时,基料被空气所取代。在这惟一的颜料体积浓度两侧,涂料性质出现惊人的变化。

通过在 CPVC 涂料性质产生突变的特点，可以测定 CPVC 值。相反地，若已知 CPVC 值，也可预测在 CPVC 时的性能，和小于或超过 CPVC 时的突变，图 3-4-1 表明涂漠的 15 种主要性质在 CPVC 点的变化特性。这些定性或定量的图，充分说明在 CPVC 值过渡阶段，涂膜性能上会有显著变化，特别是有些物理性能如渗透性能和光学性质，在 CPVC 点出现的突变，可供参考。

二、CPVC 的实验测定法

1. CPVC 瓶的方法测定 CPVC

CPVC 的概念是 Asbeck 和 Van loo 在 1949 年提出来的，他们认为在临界颜料体积浓度时，颜料粒子的最大紧密堆积与体系的分散程度相当。在此情况下，可以通过滤掉过量的基料，测定残留滤饼体积来测定涂料的 CPVC。为了这个目的，他们使用改进的 Gooch 30mL 玻璃砂芯漏斗在实验室测定 CPVC，并称之为“Asbeck - SW CPVC 瓶”

CPVC 瓶的盖子中心有一小孔，孔上插着一小段玻璃管。将亚麻仁油涂在瓶的底部，可以防止水的渗漏，然后擦掉多余的亚麻仁油，用移液管移取定量的水装满瓶，以此测出瓶的体积。然后将瓶连接到一个吸收烧瓶上，用溶剂将砂芯漏斗清洗干净。

因为大多数涂料的粘度较大，很难过滤，实验中常将试验涂料用等体积的合适溶剂稀释，用注射器吸取 10mL 稀释后的涂料样品加入瓶中，然后通过吸收瓶接收从瓶中滤出的样品液体部分，换掉瓶的盖子，用移液管重新移取定量的水装满瓶，用移液管 2 次移取水的体积差即为滤饼的体积，则 CPVC 可由下式计算：

$$CPVC = \frac{\text{样品中颜料的体积}}{\text{样品中滤饼的体积}}$$

在有些涂料配方中，树脂基料的聚合度较高，相对不易过滤，对此类涂料，建议使用相同的溶剂反复洗涤并将洗涤后的颜料离心分离，尽可能除去基料。

用 CPVC 瓶方法测定 CPVC，CPVC 值的大小受涂料体系所用树脂基料种类、颜料研磨细度的影响。用这种方法测出的 CPVC 值与用吸油值法测出的 CPVC 值有一定差别。因此，Asbeck 和 Van loo 提出，将 CPVC 瓶中的滤饼压紧，使滤饼体积变得更小，并认为这样可以接近最大紧密堆积状态，以此得到“最终颜料体积浓度 (UPVC)”通过这种方法测得的 CPVC 与用吸油值方法计算出的 CPVC 值差别极小。由此可以认为，絮凝作用是导致两种方法测定结果差别的原因。同时，通过稀释剂的“基料替换”，过滤除去过量基料可以降低涂料的絮凝作用。

使用类似 CPVC 瓶的设备，可以简化试验过程，不需要做一系列试验，即可达到配方的最佳组合。而在涂料配方系列试验中，若所有涂料配方都是通过颜料和体质颜料联合着色（通常，颜料和体质颜料之比的变化会改变它们在最大紧密堆积时的体积），都可用 CPVC 瓶方法进行验证。在理论上，所有配方系列的计算结果都可以得到相同的 CPVC 值。

正如 Asbeck 和 Van loo 提到的，在溶剂型涂料中，假定颜料是在紧密堆积状态，用

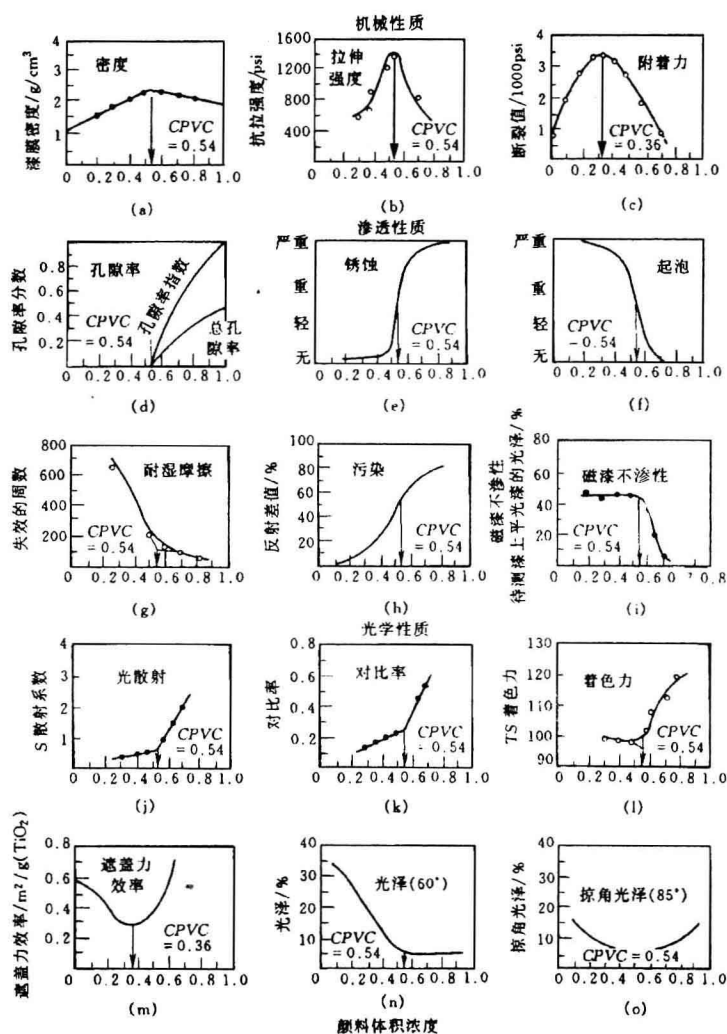


图 3-4-1 在临界颜料体积浓度时涂膜的 15 种主要性质的突变情况

$$P_{si} = 6.89 \text{ kpa}$$

CPVC 瓶（在理想条件下）方法可找出涂料配方的最低 PVC，但用这种方法只能为涂料配方设计提供一些信息，而不能知道它所提供的最低 PVC 是大于还是小于 CPVC；换句话说，CPVC 代表的是颜料特性，而不是涂料特性。

一些研究者曾报道，由于测定 CPVC 的方法的不同，即使相同的颜料分散在不同基料中，或在相同基料中，颜料的分散程度不同，测出的 CPVC 值也不相同。

近年来，由于环境保护的要求，水性涂料如乳胶漆的应用越来越多，由于乳液基料的微粒属性，在 CPVC 瓶方法中，用过滤的手段不能分离过量乳液基料，这样测出的 CPVC 值与实际 CPVC 值相差较远。因此，人们越来越少地采用 CPVC 瓶方法测定 CPVC。

2. 密度法测定 CPVC

在涂料配方中,利用干涂膜的密度(ρ)可以测定 CPVC 值。从图 3-4-1 (a) 可以看出,当颜料体积浓度从全基料组成($PVC = 0$)变至临界颜料体积浓度($PVC = CPVC$)时,涂膜密度上升,当 PVC 超过 CPVC,直到 PVC 达到全颜料组成($PVC = 100\%$)时,涂膜密度下降。因此,通过测定在 CPVC 点密度的突变点即可测出 CPVC 值。

测定在 CPVC 点密度突变点的一个方法是:作两条直线分别代表高于和低于 CPVC 区域的涂膜密度的倒数,然后对涂膜中颜料质量分数作图。

若下标 p、b、f 分别代表颜料、基料和涂膜,对一个单位质量的涂膜, W 代表颜料质量分数, $(1 - W)$ 代表基料质量分数。当 $PVC < CPVC$ 状态,由于不存在空隙,涂膜密度可由式 (1-1) 算出。

$$\rho_f = \frac{1}{W/\rho_p + (1 - W)/\rho_b} \quad (1-1)$$

则涂膜密度倒数

$$\frac{1}{\rho_f} = \frac{1}{\rho_b} - W\left(\frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_p}\right) \quad (1-2)$$

当 $PVC > CPVC$ 状态,由于存在空隙,涂膜密度由式 (1-3) 求得。

$$\rho_f = \frac{1}{W/(\rho_p \cdot CPVC)} \quad (1-3)$$

则涂膜密度倒数

$$\frac{1}{\rho_f} = \frac{W}{\rho_p \cdot CPVC} \quad (1-4)$$

$$\rho_b = 1.04/\text{cm}^3, \rho_f = 1.33\text{g}/\text{cm}^3, \rho_p = 3.57\text{g}/\text{cm}^3$$

将式 (1-2) (1-4) 中 $\frac{1}{\rho_f}$ 对 W 作图,如图 3-4-2 所示,可得两条相交的直线。从交点 S 读出 W 及 ρ_f 的值,即可计算出 CPVC:

$$CPVC = \frac{W/\rho_f}{\rho_b} \quad (1-5)$$

或

$$CPVC = \frac{W/\rho_p}{W/\rho_p + (1 - W)/\rho_b} \quad (1-6)$$

在图 3-4-2 中,可以计算溶剂型涂料的 CPVC 值,由式

(1-5),

$$CPVC = \frac{2.00 \times 0.665}{3.57} = 0.37 (37\%)$$

由式 (6),

$$CPVC = \frac{0.665/3.57}{(0.665/3.57) + 0.335/1.04} = 0.37 (37\%)$$

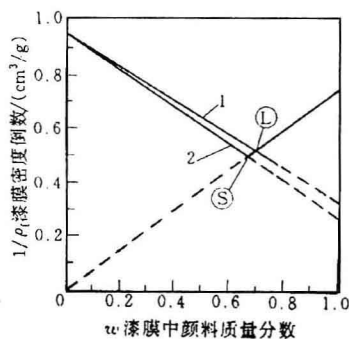


图 3-4-2 用绘制涂膜密度数据的方法测定临界颜料体积浓度

1—乳胶系统; 2—溶剂体系

根据有关文献报道,对于溶剂型涂料配方体系,用其他测定方法测出 CPVC 值与密度法测得的 CPVC 值接近。而对于乳胶漆配方体系则得不到的满意的结果,因为与溶剂型涂料配方推导出的 CPVC 值相对应的乳胶漆配方 CPVC 值并不是完整的固体。由于乳胶漆中的球形乳胶粒子并不能完全润湿颜料粒子,也不能充分地变形渗入到颜料粒子的空隙中,因此在溶剂性涂料配方推导出的 CPVC 到达之前,乳胶漆中有空洞(小空隙)形成,导致密度下降,使测出的 CPVC 并非真实的 CPVC 值。从图 3-4-2 可以看出,随着颜料质量分数 W 的增大,乳胶漆的直线与溶剂型涂料的直线逐渐分开,从乳胶漆的两条直线交点 L 测出的 CPVC 值与乳胶漆的真实 CPVC 值之间有一定差别,乳胶漆的实际 CPVC 值比测出的 CPVC 值低一些。

3. 吸油值测定 CPVC 的方法

颜料在涂料中的含量对涂料性质有极大影响,而颜料吸油值大小则是代表颜料润湿特性的一种量度。颜料的吸油值指的是定量的干颜料粘结成糊所吸收的亚麻仁油的质量,可由下列方法测定:在 100g 颜料中,将亚麻仁油一滴滴加入,并随时用刮刀混合,初加油时,颜料仍保持松散状态,但最后可使全部颜料粘结在一起成球,若继续再加油,体系即变稀,颜料刚粘结成糊而无多余亚麻仁油时,所需亚麻仁油的量即为颜料的吸油值(OA)。

$$OA = \frac{\text{亚麻仁油量}}{100 \text{ 克颜料}} \quad (1-7)$$

吸油值大小与颜料的 CPVC 具有内在的联系,吸油值实际就是在 CPVC 时的吸油值,它们可通过下式换算:

$$CPVC = \frac{1}{1 + \frac{OA \cdot \rho}{93.5}} \quad (1-8)$$

式中 ρ —颜料的密度;

OA—颜料的吸油值;

93.5—亚麻仁油的密度。

图 3-4-3 为从颜料密度和吸油值测定 CPVC 的计算图表,如在涂料配方中,选用针状氧化锌($\rho=5.6\text{g/mL}$)作为颜料,试验测得氧化锌的吸油值为 19,则从图 3-4-3 或从式(1-8)可计算出涂料的 CPVC。

$$CPVC = \frac{1}{1 + (19 \times 5.6) \times 93.5} = 0.47(47\%)$$

通过测定各种颜料的吸油值,均可换算为相应涂料的 CPVC 值,若使用混合颜料,则需要计算含混合颜料的涂料 CPVC 值。

$$CPVC = \frac{1}{1 + \sum \frac{OA_i \cdot \rho_i \cdot X_i}{93.5}}$$