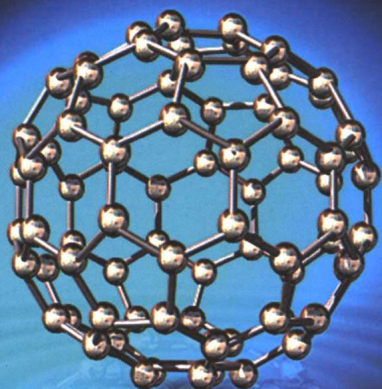




水分散体 涂料

刘国杰 主编



中国轻工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版



水分散体涂料

刘国杰 主编



中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

水分散体涂料/刘国杰主编. —北京: 中国轻工业出版社,
2004. 1

ISBN 7-5019-4101-7

I. 水… II. 刘… III. 水性漆 IV. TQ637

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 082312 号

责任编辑: 李建华

策划编辑: 李建华 责任终审: 滕炎福 封面设计: 刘 鹏

版式设计: 黄 薇 责任校对: 李 靖 责任监印: 吴京一

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市宏达印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月第 1 次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 15.875

字 数: 410 千字

书 号: ISBN 7-5019-4101-7/TQ·275

定 价: 45.00 元

读者服务部电话(咨询): 010—88390691 88390105 传真: 88390106

(邮购): 010—65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010—65128898

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

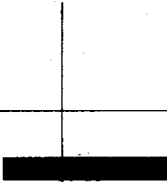
Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部(邮购)联系调换

30578K4X101ZBW

本书参编或编委（以姓氏笔画为序）：

边蕴静	刘国杰	刘娅莉
刘登良	涂伟萍	徐龙贵
夏正斌	童身毅	



前言

众所周知,传统涂料中含大量有机挥发物(Volatile Organic Compounds,简称 VOC),对大气会造成污染。在环保意识日益强化的现代,以水为介质的水性涂料逐步凸显其重要性。国内从20世纪七八十年代以来陆续有“乳胶”、“水性”、“水溶性”的文章与专论发表,但未见“水分散体涂料”的专论出版。

实际上,水乳胶、水溶性和水分散涂料等术语用“水分散体涂料”来概括较为合适,因为一般水溶液也是分子分散的高分散度液体,属于水分散体之列;况且在水性涂料范围中原本就无“水溶性”品种,这将在绪论中阐述。把本书定为《水分散体涂料》不是作者刻意标新立异,而是含有重新解释有关术语之意。

1965年前笔者参加《水性环氧酯底漆电泳涂装过程的物理化学分析研究》的课题工作,这个课题在当时比较先进,列为重点,又是笔者工作后参加的第一个正式研究课题,所以倾注了较大热情。那只是与工艺研究配套的小项目,谈不上有多大成果,但却使笔者对水性涂料发展有了初步认识,引起了对水性涂料的浓厚兴趣。虽然以后一直从事溶剂型涂料工艺的研究与负责科



技管理工作（包括组织水性涂料国家科技攻关项目），但始终坚持学习、收集水性涂料有关资料，注意跟踪国内外水性涂料的发展信息。这是笔者主编本书的认识与感情基础。

水性涂料发展较快，在工业先进国家已平均接近涂料总量的一半，美国已达到60%以上。不仅产量迅速增加，而且高性能、超耐久性的水性涂料品种层出不穷。随着涂料科技的进展，新材料的成功应用，水性涂料理论和实践结合的新概念与新思路是日新月异，加上笔者个人对水性涂料的认识与感情基础，多次产生编写《水分散体涂料》的冲动。2001年在中国轻工业出版社编辑李建华的鼓励下，先在出版社立项，提出报告，感谢朱传荣（时任《中国涂料》主编）、苏慈生（天津理工学院）、洪啸吟（清华大学化学系）三位教授和北方涂料工业研究设计院推荐，2002年6月经国家科学技术学术著作出版基金委员会（以下简称“出版基金委”）专家组评审通过，列为支持出版的新书。这是业内专业书籍出版的第一次，这反映了国家出版基金委和中国轻工业出版社及有关专家对《水分散体涂料》一书的高度重视。由此联合高校、科研单位从事水性涂料研究的教授、专家协同编成此书，虽然时间仓促，又限于水平，肯定不足之处甚多，但编者们的尽心尽力的，希望能受到读者欢迎。

编写本书的目的是重点介绍目前国内外发展势头炽烈的氟树脂、硅树脂、聚氨酯、丙烯酸、环氧、醇酸（聚酯）等水分散体涂料品种的发展轮廓、达到的水平、需要改进的方向及趋势。不仅对国内正开始研发的氟硅树脂水分散体涂料重点着墨，而且对在涂料中最新应用的溶胶-凝胶（Sol-Gel）纳米技术的应用也有涉及。另外对水分散体稳定的理论进展和涉及的有关概念、术语的更新也作了认真的阐述。

涂料是应用性很强的学科，讲究实用性是编写本书的要旨。在介绍每一种新技术思路（多数是试验室的试验结果）时，将其



中要点尽量叙述清楚,多数还列举配方、工艺实例以加深理解。配方工艺当然可以作为读者探索试验的重要资料,而每章后列出的参考文献,更有助于读者进一步了解感兴趣的问题。总之是强调介绍新思路、新观念,让读者能受到实在的启发,真正能达到“开此卷有益”的目的。

由于合成树脂相互改性是涂料的重要发展方向,在章节之间的内容分配主要根据相互改性树脂的主从关系确定内容的归属。如有机硅改性丙烯酸乳液,因在乳化聚合过程中有机硅单体易水解自聚,是许多有机硅单体的特性,所以就归在硅树脂水分散体涂料(第七章)中叙述。聚氨酯改性丙烯酸乳液是改进后者的关键性能,放在丙烯酸和乙烯类水分散体(第五章)中介绍。两种以上树脂相互改性,还结合编者长期从事的研究工作与资料积累工作来侧重编写内容。虽然预先商定每个编者写作提纲,但在编写的内容上也有内容重复现象,在最后统稿时作了一定的剪裁与归纳,尽量避免内容重复,即使有个别标题与内容有重复现象,但叙述角度也不尽相同,可助读者对同一问题深入了解。

由于涂料行业仍普遍使用“当量”这一概念,本书中予以保留。

全书共分八章,绪论、第一至四章、第五章的第四节由刘国杰执笔;第五章第一、二、三节由涂伟萍、夏正斌执笔,第五节由边蕴静、刘登良编写;第六章第一、二、三节由童身毅执笔,第四、五、六节由刘娅莉、徐龙贵编写;第七、八章由夏正斌、涂伟萍编写。全书由刘国杰主编。《现代涂料与涂装网》负责人刘启斌工程师协助全书资料整理、编排。在补充收集资料时还得到了北方涂料工业研究设计院水性涂料研究所王国炜高工的支持。

在这里对成书过程中所有支持者表示衷心的感谢!

不当之处,请读者批评指正。

刘国杰

2003年7月2日于北京



目

录

第一章 绪论	刘国杰 (1)
一、定义	(1)
二、意义	(3)
三、发展趋势	(7)
参考文献	(18)
第二章 水分散体涂料的制法及分散体稳定的 物理化学	刘国杰 (20)
第一节 水分散体涂料的制法	(20)
一、水乳液型分散体的制法	(20)
二、水稀释性分散体的制法	(24)
三、水分散体色漆化	(26)
第二节 水分散体的电荷稳定作用	(29)
一、水分散体中粒子之间的吸引力	(29)
二、电荷稳定水分散体	(32)
第三节 水分散体的位阻稳定作用	(38)
一、概述	(38)

二、位阻稳定作用	(39)
三、颜料粒子的吸附	(43)
四、评价	(49)
第四节 分散体色漆的絮凝作用	(50)
一、絮凝速率	(50)
二、产生絮凝的因素	(51)
三、絮凝作用分析评价	(54)
四、depletion 作用机理	(56)
五、小结	(57)
参考文献	(58)
第三章 醇酸树脂水分散体涂料	刘国杰 (60)
第一节 水稀释性醇酸分散体涂料	(61)
一、水稀释性醇酸分散体涂料技术路线	(61)
二、水稀释性醇酸分散体涂料的技术关键问题	(62)
三、水稀释性醇酸涂料实例	(63)
第二节 水乳液型醇酸分散体涂料	(68)
一、水乳液型醇酸分散体涂料	(68)
二、自乳化分散气干性醇酸涂料	(71)
第三节 丙烯酸改性水稀释性醇酸水分散体涂料	(75)
一、利用双键加聚反应改性	(75)
二、利用酯化缩聚反应进行改性	(77)
第四节 醇酸-丙烯酸混杂改性的水分散体涂料	(83)
一、气干性醇酸-丙烯酸混杂改性的水分散体涂料	(83)
二、水乳化醇酸-丙烯酸杂化改性	(98)
第五节 气干性醇酸水分散体涂料的干燥性能	(107)
一、气干性醇酸水分散体涂料固化机理与催干剂体系	(107)
二、水稀释性气干醇酸水分散体涂料的干燥性能	(110)
三、水乳化气干醇酸分散体涂料的干燥性能	(117)
四、小结	(127)

第六节 醇酸(聚酯)水分散体烘干涂料·····	(128)
一、常用的醇酸(聚酯)水分散体烘干涂料·····	(128)
二、水稀释醇酸-氨基烘干涂料在同步磷化涂装工艺中的 应用·····	(133)
参考文献·····	(144)
第四章 聚氨酯水分散体涂料····· 刘国杰	(148)
第一节 单组分聚氨酯水分散体涂料·····	(150)
一、聚氨酯水分散体制备原理·····	(150)
二、聚氨酯水分散体的制备工艺·····	(152)
三、聚氨酯水分散体涂料制备实例·····	(161)
第二节 单组分聚氨酯水分散体的性能及应用·····	(171)
一、单组分聚氨酯水分散体的性能·····	(171)
二、单组分聚氨酯水分散体的应用·····	(173)
第三节 单组分聚氨酯水分散体的改性·····	(180)
一、单组分体系的改性·····	(180)
二、双组分体系的改性·····	(197)
第四节 双组分聚氨酯水分散体涂料·····	(200)
一、制备原理·····	(200)
二、制备的工艺路线·····	(201)
三、涂料施工、涂膜固化的影响因素·····	(205)
四、用乙烯基封端的大分子单体制含活性氢组分·····	(206)
五、固化催化剂的选择·····	(208)
参考文献·····	(212)
第五章 丙烯酸和乙烯类树脂水分散体涂料 ····· 涂伟萍 夏正斌 边蕴静 刘登良	(217)
第一节 丙烯酸树脂水分散体所用单体及其性能·····	(217)
一、概述·····	(217)
二、丙烯酸树脂水分散体的合成材料及性能·····	(218)
第二节 水稀释性丙烯酸树脂分散体涂料·····	(222)

一、水稀释性丙烯酸树脂分散体的合成	(222)
二、水稀释性丙烯酸树脂的改性	(230)
三、水稀释性丙烯酸树脂水分散体涂料及应用	(232)
第三节 改性丙烯酸树脂的乳液分散体涂料	(235)
一、导论	(235)
二、聚氨酯改性丙烯酸树脂水分散体涂料	(240)
三、环氧改性丙烯酸树脂乳液分散体涂料	(247)
第四节 热固化交联丙烯酸乳液分散体涂料	(249)
一、含酰胺基的丙烯酸乳液分散体的扩散与交联作用	(252)
二、羟基丙烯酸乳液分散体和 HMMM 的交联固化	(256)
三、含碳化二亚胺的丙烯酸乳液分散体和含羧基丙烯酸乳液 分散体的热固化交联	(259)
四、结论	(263)
第五节 乙烯类聚合物水分散体涂料	(264)
一、概述	(264)
二、高氯化聚乙烯水分散体涂料	(265)
三、水性氯磺化聚乙烯涂料	(268)
四、偏氯乙烯共聚物水分散体涂料	(270)
五、乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 水分散体涂料	(273)
参考文献	(274)
第六章 环氧树脂水分散体涂料	
..... 童身毅 刘娅莉 徐龙贵	(278)
第一节 概述	(278)
一、水分散体环氧涂料的现状和发展动向	(278)
二、环氧基团的化学性质	(280)
三、涂料常用环氧树脂	(283)
第二节 水稀释性环氧分散体涂料	(289)
一、环氧酯水分散体涂料	(289)
二、环氧接枝丙烯酸水分散体涂料	(293)



第三节 环氧-胺体系水分散体涂料的进展	(306)
一、环氧-胺体系水分散体涂料的应用与发展	(306)
二、水性环氧-胺体系的固化剂及固化机理	(309)
三、环氧-胺体系水分散体涂料的制备与性能	(312)
第四节 水乳液型环氧树脂分散体制备工艺及 影响因素	(317)
一、外加乳化剂方法	(317)
二、自乳化环氧树脂水分散体	(320)
三、影响乳液分散体稳定性及其他性能的因素	(327)
第五节 环氧乳液分散体涂料的固化剂及固化过程	(331)
一、环氧乳液分散体涂料固化剂	(331)
二、环氧乳液分散体涂料的固化过程	(338)
第六节 水乳化型环氧分散体涂料配方设计、应用与 展望	(339)
一、配方设计原则	(339)
二、施工与应用	(344)
三、对水性环氧涂料的展望	(347)
参考文献	(349)
第七章 含硅树脂水分散体涂料	夏正斌 涂伟萍 (355)
第一节 水性含硅聚合物性能特点	(355)
一、发展概况	(355)
二、含硅聚合物的结构与性能	(358)
第二节 水性含硅聚合物的制备	(364)
一、纯含硅聚合物水分散体	(364)
二、有机硅改性聚合物水分散体	(365)
三、乳液聚合	(367)
四、后乳化法	(377)
五、悬浮聚合	(377)
六、剪切乳化法	(378)



七、溶胶-凝胶法	(378)
第三节 水性含硅聚合物的稳定性及性能测试与 表征	(381)
一、稳定性要求及评价方法	(381)
二、影响水性含硅聚合物体系稳定性的因素	(384)
三、水性含硅聚合物的测试及表征	(390)
第四节 水性含硅聚合物涂料	(394)
一、水性含硅聚合物涂料的类型及特点	(394)
二、水性含硅聚合物涂料的配方及生产工艺	(395)
三、水性含硅聚合物涂料的应用	(397)
参考文献	(400)
第八章 含氟树脂水分散体涂料	夏正斌 涂伟萍 (409)
第一节 含氟聚合物的结构与性能	(409)
一、概述	(409)
二、含氟聚合物的结构与性能	(412)
第二节 含氟聚合物的水分散体所用单体与助剂	(416)
一、单体	(416)
二、乳化剂	(421)
三、引发剂及其他助剂	(428)
四、助溶剂、pH 调节剂	(429)
第三节 水性含氟聚合物的制备工艺	(430)
一、乳液聚合	(430)
二、后乳化法	(436)
三、悬浮聚合	(437)
四、剪切乳化法	(439)
第四节 水性含氟树脂涂料的制备	(439)
一、单组分水性含氟聚合物涂料	(439)
二、双组分水性含氟聚合物涂料	(446)
三、水性含氟聚合物涂料的配方设计问题	(448)

第五节 水性含氟树脂涂料及其应用实例·····	(450)
一、塑料基材涂料·····	(450)
二、常温交联的单组分水性氟树脂涂料·····	(453)
三、水性氟树脂皮革涂饰剂·····	(456)
四、丙烯酸改性氟树脂 (AMF) 水分散体涂料·····	(457)
五、水性含氟聚合物涂料应用·····	(459)
第六节 含氟树脂水分散体功能性涂料·····	(463)
一、船舶防污涂料·····	(463)
二、电子与通讯的氟涂料·····	(466)
三、其他功能性氟涂料·····	(467)
第七节 含氟树脂水分散体表征与展望·····	(469)
一、水性含氟聚合物及其涂料的测试及表征·····	(469)
二、发展水性含氟聚合物涂料的机遇和挑战·····	(473)
参考文献·····	(475)
附录·····	(486)

第一章 绪 论

刘国杰

一、定 义

分散体在广义上也叫做悬浮体，工业上有水悬浮体和非水悬浮体，常用在涂料、油墨、染料、颜料、黏结剂、化妆品、去垢剂、陶瓷、药物和农药等品种中。工业悬浮体根据不同的用途而产生具有不同尺寸的粒子，要确定一个确切的悬浮体粒子尺寸的范围是困难的，只有依据体系性质随尺寸变化而改变来随机选择尺寸范围。低限可以通过悬浮体中最小的聚集体粒子来设定，尺寸在 $0.001\text{ (1nm)} \sim 1\mu\text{m (1000nm)}$ 范围的固/液分散体称胶态悬浮体（液），把大部分粒子超过 $1\mu\text{m}$ 的定义为悬浮体（分散体）。粒子尺寸难设置上限，尺寸在 $10\mu\text{m}$ 及以上的体系实际中也可以遇到，如煤炭悬浮体^[1]。

实际上，液态分散体的涵义就包括了胶体溶液、真胶体和（真）溶液。它们都是细小（超细）固体微粒在液体中形成分散体系。不同的是分散的微粒尺寸大小不同。胶体溶液（溶胶）的分散质微粒尺寸为 $0.1 \sim 1.0\mu\text{m}$ ，真胶体（分子胶体）的分散质的微粒尺寸为 $1 \sim 100\text{nm}$ ，相对分子质量为数万至数十万的天然高分子和合成高分子，其单个分子长度为数纳米至数十纳米，在分散体中是分子分散，接近真溶液。因分散粒子直径大，为胶体状态，故称为真胶体或分子胶体。溶液（溶体）是两种或两种以上物质组成的高度分散（分散度达分子大小的数量级）的均匀混合物，分散质在这里称溶质，分散介质称溶剂^[2]。由于分散质的粒径大小相差大（即分散度差别大），分散体制法和稳定方法



差别也很大，但在分散意义上没有本质的差别。分散介质是水称为水分散体，由其他分散介质（有机溶剂等）分散的称非水分散体。

水性（Water-born）涂料发展到 20 世纪 70 年代，人们把它分为水溶性、水乳化和水分散三类。曾用成膜物的粒子尺寸范围界定：粒子尺寸在 $0.001\mu\text{m}$ （1nm）以下者是水溶性涂料；粒子尺寸在 $0.1\mu\text{m}$ 以上者称为水乳胶涂料；粒子尺寸介于二者之间（1~100nm）的称为水分散涂料，也简称为水分散体和微乳胶^[3]，相当于分子胶体（真胶体）的定义。

水性涂料的这种分类和界定方法，无疑是参照了溶胶、溶液和分子胶体的经典定义及界定方法，水性涂料的这种分类方法在国内外已沿用 20 多年了。随着胶体和界面的基础化学发展，乳液分散技术的进步，按分散质（相）粒子尺寸大小来界定水性涂料的类属遇到了许多新的问题。如普通乳胶树脂粒子尺寸大且不均匀，为热力学不稳定体系，其体系稳定性随时间推延而劣化，涂膜中孔隙率高，涂膜致密性差，光泽低，难以适应工业涂装要求。为克服这些不足，途径之一就是用微乳液聚合技术制备乳液——称为微乳液，这是热力学的稳定体系，它的稳定性不随时间变化。分散质（相）粒子尺寸在 10~100nm，涂膜致密性、光泽可望提高^[4,5]。按其粒子尺寸就难以确定它的类属。有关纳米粒子（尺寸在 1~100nm）科技的产生与发展，被科技人员广泛用于改性水分散树脂，以提高性能，促进了乳液分散体的分散质粒子尺寸往上限（100nm）以下扩展，传统的水乳胶树脂和水分散树脂由粒子尺寸大小界定的分界线将更为模糊。国外在 20 世纪 80 年代初逐渐对水分散体和乳胶涂料不再明确区分，在许多文献中将二者混用^[6]，不少文献资料用水分散体术语来概括二者。20 世纪 90 年代，国内有的学者把水性高分子分为水溶性高分子和水分散性高分子^[7]，即把水乳胶树脂和水分散树脂归并在水分散体树脂。

水性涂料有一大类是含离子化基团（羧基、氨基等）的树脂，用中和剂（胺、羧酸等）中和使其盐基化，溶于有机溶剂中，然后用机械方法分散于水中，这是水稀释性分散体，不是水溶性树脂^[8]。国内有关文献迄今仍把这类水稀释性分散体称为“水溶性树脂”，显然这不符合实际。

由此对水分散体涂料可以概括为：凡用水作分散介质的主要组成制得的分散体称为水分散体（water dispersion），包括水乳液型（aqueous emulsion）分散体和水稀释性（water reducible）分散体。水和混溶的助溶剂与某些助剂形成均相，称为连续相或分散介质，分散质或分散相包括分散的树脂或齐聚物、与水不混溶的助剂等。不以分散相的粒子尺寸大小来界定和分类，因水乳液型和水稀释性二者中有些品种的粒子尺寸是相近的，难以清晰区分。也不用制造工艺或树脂结构性能来界定，因为二者有的品种的工艺和树脂结构也是互相渗透、互相结合。比如单组分水性聚氨酯制备工艺文献称为自乳化分散工艺，但有类似于含羧基水稀释性水分散体的中和工序。有的水分散树脂既有由中和形成的盐基，又有能自动分散的亲水结构。这样的例子很多，实难界定。

以水分散体树脂为主要成膜物质制成的涂料（清漆、色漆等）称为水分散体涂料（water dispersible coatings），也可笼统称为水性涂料（waterborn coatings）或水基涂料（waterbased coatings）。在本书按水乳液型分散体和水稀释性分散体分别进行论述，只是将共性较多的品种归类叙述，目的是使条理稍清楚一些。

二、意 义

（一）环境友好型涂料是重要发展方向

自1927年醇酸树脂问世后，涂料配方师开始按化学计量的原则设计树脂配方，为涂料制造业摆脱手工作坊束缚，向现代化