

涂料工艺

第七分册

原燃料化学工业部涂料技术训练班 组织编写



石油化学工业出版社

涂 料 工 艺

第 七 分 册

原燃料化学工业部涂料技术训练班 组织编写

石油化学工业出版社

内 容 提 要

涂料工艺全书共十个分册。分别介绍了各类涂料的生产工艺过程、性能、应用、分析测试和生产装备等。可供有关生产、科研单位的工人、干部和技术人员阅读。

本分册主要介绍：水溶性树脂漆及电沉积涂漆和乳胶漆两个部分。分别由甘肃涂料工业研究所张锦林、杨忠愚和上海振华造漆厂陈钟岱执笔编写，最后由张锦林负责整理。

涂 料 工 艺

第七分册

原燃料化学工业部涂料技术训练班 组织编写

*

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $5 \frac{3}{4}$

字数 124 千字 印数 1—14,500

1975年8月第1版 1975年8月第1次印刷

书号 15063·化21 定价 0.47 元

(只限国内发行)

前 言

在毛主席无产阶级革命路线指引下，我国涂料工业战线的广大职工坚决贯彻“鼓足干劲、力争上游、多快好省地建设社会主义”的总路线和“抓革命，促生产，促工作，促战备”的方针，使涂料生产有了较大的发展，产量、品种不断增长，产品质量不断提高，为社会主义革命和社会主义建设作出了贡献。特别是通过无产阶级文化大革命和批林批孔运动，批判了刘少奇、林彪推行的反革命修正主义路线及反动的孔孟之道，广大职工的阶级斗争和路线斗争觉悟大大提高，他们奋发图强，大搞技术革新使涂料工业的面貌焕然一新。

在这样的大好形势下，为了交流生产经验，培养技术力量，原燃料化学工业部于一九七三年举办了涂料技术训练班。现在，为了进一步满足涂料工业广大工人、干部和技术人员学习的需要，特将训练班讲义经过重新修改出版。

在本书的编写修改过程中，编者进行了广泛的调查研究，收集了国内外资料，并注意听取群众的意见，绝大部分初稿都经过审订小组讨论修改过。各有关单位对本书的编写和审订工作给予了大力的帮助，特别是甘肃油漆厂、北京市油漆厂、天津油漆厂、振华造漆厂、上海造漆厂、长征造漆厂、新华树脂厂、沈阳油漆厂、西安油漆厂、广州制漆厂、南京造漆厂、上海染料涂料研究所、甘肃油漆厂涂料工业研究所等单位及有关局、公司自始至终给予极大的支持。在此，一并表示感谢！

本书共十个分册，内容如下：

- 第一分册 绪论，油脂漆，大漆，沥青漆。
- 第二分册 醇酸树脂漆，氨基树脂漆。
- 第三分册 色漆。
- 第四分册 硝基漆，丙烯酸酯漆，乙烯类树脂漆。
- 第五分册 环氧树脂漆，聚氨酯漆，聚酯漆。
- 第六分册 元素有机树脂漆，橡胶漆，杂环树脂漆。
- 第七分册 水溶性树脂漆及电沉积涂漆，乳胶漆。
- 第八分册 防锈漆，防腐漆，船舶漆，绝缘漆。
- 第九分册 涂料的施工应用和性能测试。
- 第十分册 涂料工厂装备和安全。

由于我们水平所限，本书的缺点和错误在所难免，热切期望读者不吝指正，提出改进意见。

原燃料化学工业部涂料技术训练班

目 录

第一部分 水溶性树脂漆及电沉积涂漆

(一) 概述	1
(二) 影响树脂水溶性、稳定性的因素	4
一、树脂分子链上亲水性基团对水溶性的影响	5
二、分子量大小及其分布对水溶性及漆的性能影响	7
三、中和剂的影响	8
四、助溶剂的影响	9
(三) 水溶性漆的成膜固化	10
(四) 水溶性树脂	11
一、水溶性油	11
二、改性水溶性油的制备	13
三、水溶性环氧酯	19
四、水溶性醇酸树脂	28
五、水溶性聚酯树脂	37
六、水溶性丙烯酸酯树脂	41
七、其它水溶性树脂	44
八、水溶性树脂漆用的固化剂	46
九、水溶性漆用颜料	47
(五) 电沉积涂漆机理及特点	52
一、电沉积涂漆过程	53
二、电沉积涂漆和电镀的区别	57
三、电沉积涂漆法的特点	58
(六) 电沉积涂漆用涂料	59
一、泳透力、库仑效率	59
二、电沉积涂漆用涂料	67
(七) 影响电沉积涂漆的因素	70

一、电沉积电压	70
二、电沉积时间	71
三、工作漆液不挥发分	72
四、工作漆液的 pH 值	73
五、工作漆液的温度	74
六、漆液电导度及杂质离子	75
七、助溶剂	78
八、颜料	79
九、阳极材质对电沉积涂漆的影响	81
十、阴阳极面积比及间距对电沉积涂漆的影响	82
(八) 电沉积涂漆工艺	83
一、电沉积涂漆的金属表面预处理	84
二、电沉积涂漆	89
三、电沉积涂漆后处理	102
四、电沉积涂漆生产中易产生的问题及解决办法	103
(九) 超滤技术在电沉积涂装中的应用	107
一、超滤过程、原理及隔膜	108
二、超滤装置	110
三、超滤效果	113
(十) 电沉积涂漆的发展	116
一、阴极电沉积涂漆	116
二、脉冲电沉积涂漆	119
三、无槽(喷射)电沉积涂漆	120

第二部分 乳 胶 漆

(一) 概述	122
(二) 醋酸乙烯乳胶漆	124
一、醋酸乙烯单体	124
二、醋酸乙烯的乳化聚合	126

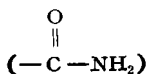
三、聚醋酸乙烯乳液的配方及制备工艺	129
四、醋酸乙烯乳胶漆用颜料和添加剂	139
五、醋酸乙烯乳胶漆的配方和制备	146
(三) 醋酸乙烯共聚乳胶漆	150
一、醋酸乙烯和顺丁烯二酸二丁酯共聚乳胶漆	150
二、其他醋酸乙烯共聚乳液和乳胶漆	154
(四) 丙烯酸酯乳胶漆	158
一、丙烯酸酯单体	158
二、聚丙烯酸酯乳液	159
三、聚丙烯酸酯乳胶漆	162
(五) 有光乳胶漆	164
(六) 丁苯乳胶漆	171
(七) 乳胶漆的发展	173

第一部分 水溶性树脂漆及 电沉积涂漆

(一) 概 述

水溶性树脂漆是在六十年代初期获得了发展，并在工业上得到了广泛应用的新型涂料，它与溶剂型树脂漆不同，是用水作为溶剂。

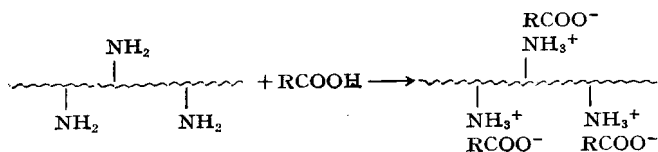
合成树脂之所以能水溶，是由于在聚合物的分子链上含有一定数量的强亲水性基团所造成，例如含有羧基（—COOH）、羟基（—CH）、氨基（—NH₂）、醚基（—O—）、酰胺基



等。但是这些极性基团与水混合时多数只能形成乳浊液，它们的羧酸盐则可部分溶于水中，因而水溶性树脂绝大多数以中和成盐的形式获得水溶性。

水溶性树脂的制备，综合起来有以下几种方法：

1. 带有氨基的聚合物以羧酸中和成盐（如阴极电沉积树脂）



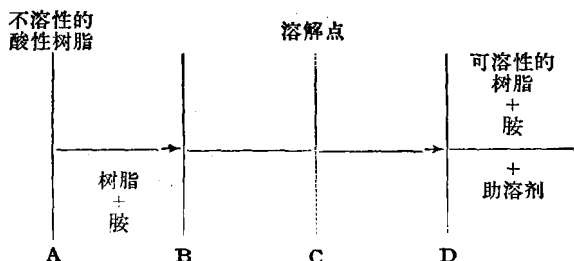


图 1-1 助溶剂作用示意图

- (1) 在A点酸性树脂是不水溶，加入中和剂（胺），使之可部分溶于水（B点）
- (2) 从B点起需要用助溶剂可以使之全部溶解于水（D点）

水溶性漆与溶剂型漆一样，可分为烘干型和常温干型两类，其中有的水溶性漆可以采用电沉积法进行涂装（即电泳涂装）。

水溶性漆，由于以水做溶剂，因而具有下述优点：

- (1) 水来源易得，净化容易；
- (2) 在施工过程中无火灾危险；
- (3) 无苯类等有机溶剂的毒性气体，可节省大量的有机溶剂；
- (4) 工件经除油、除锈、磷化等处理后，可以不待完全干燥即可施工；
- (5) 涂装的工具可用水进行清洗干净；
- (6) 采用电沉积法涂装，使涂装工作自动化，效力高于通常采用的喷、刷、流、浸等施工方法；
- (7) 用电沉积法涂出的漆膜质量好，没有厚边、流挂等弊病，工件的棱角、边缘部位基本上漆厚薄一致，狭缝、焊接部位亦能上漆均匀。

由于有这许多性能、优点和经济效果，因而水溶性漆是有发展前途的品种之一，发展速度较快，应用范围愈来愈广。目前大多数汽车工业都已采用电沉积法以水溶性漆来涂装底漆，在轻工产品（如自行车、仪表、钟表、小五金等）方面也得到广泛应用。

但是，应该指出，水溶性漆也还存在许多问题：

（1）以水做溶剂，由于蒸发潜热高，须增加漆膜的烘干和常温干的时间；同时，对水敏感的材料如木材、纸张、工业制品，水溶性漆的应用受到限制。

（2）为了保证水溶性漆的水溶性、稳定性，占大多数的羧酸型水溶性树脂，常被中和到微碱性（pH为7.5~8.5），在这种情况下，容易造成高聚物分子中的酯键降解，使漆和漆膜的性能容易变坏。

（3）使用有机胺作中和剂，对人体有一定的毒性，排出的废水会造成水源污染。

（4）水溶性漆由于存在有大量的亲水性基团和较低的分子量，与同类型的溶剂漆比较耐腐蚀性能较差。

（5）采用电沉积涂漆时，漆液对底材表面处理要求高，对由不同材质构成的组合件，因电沉积对底材的选择性不同，而造成漆膜不均匀。

因此，对水溶性漆的使用和发展，应该有一个全面、正确的评价。

（二）影响树脂水溶性、稳定性的因素

在前面已经谈到过，水溶性树脂能在水中溶解，主要原因是在分子链上带有亲水性基团。但是，树脂的结构，引进的基团，分子量，分子量分布以及使用的助溶剂，中和剂都

能对它的水溶性、稳定性等带来影响，下面分别加以说明。

一、树脂分子链上亲水性基团对水溶性的影响

1. 醚基的影响

以直链型的聚酯树脂为例，使酯化程度基本相同，其水溶性情况如表1—1所示。

表 1—1 各种聚酯在稀氨水中的溶解性

聚 酯 品 种	酸 值	在稀氨水中的溶解性
己二酸/乙二醇	62	不溶
己二酸/一缩乙二醇	63	溶
己二酸/聚乙二醇 (M=400)	64	溶
琥珀酸/乙二醇	62	不溶
琥珀酸/聚乙二醇	61	溶

表中的结果说明，醚基的引入促使树脂的水溶性有显著的改善。

在带支链的聚酯树脂中，情况也相同。以下列配方的聚酯为例（以甘油作为醇的主要成分）：

配比

苯二甲酸酐	4.5 (克分子比)
己二酸	1.0
甘油	3.66
乙二醇	1.5

将其中的二元醇用一缩，二缩乙二醇取代，可获得如表1—2所示的溶解情况。

具有同样羟基数的二缩乙二醇，相当于引入3%重量分

表 1—2 带支链聚酯树脂在氨水中的溶解性

二 元 醇	酸 值	酯化度, %	在氨水中的溶解性
1,2-丙二醇	58	87	不溶
一缩乙二醇	56	81	溶(微浑)
二缩乙二醇	46	81	溶

的醚基, 所以尽管反应进行到较低酸值, 仍能获得较好的溶解性。

2. 高官能度醇类的影响

以季戊四醇和二聚季戊四醇作为高官能度醇为例, 用它适当地取代上例聚酯树脂中的多元醇组分, 制得的聚酯树脂的水溶性情况如表1—3所示。

表 1—3 高官能度醇类聚酯在氨水中的溶解性

多 元 醇	克分子比*	酸值	酯化度 %	在氨水中的 溶解性
甘油/1,2-丙二醇	3.66/1.5	38	87	不溶
季戊四醇/1,2-丙二醇	1.4 /4.2	51	88	溶
二聚季戊四醇/1,2-丙二醇	0.46/5.62	51	83	溶

* 为得到同样有效官能度的多元醇而计算出的克分子比。

从表1—3可以看到, 使用高官能度的多元醇, 可以使树脂的水溶性得到改善。使用二聚季戊四醇时, 除了高官能度醇这一个因素之外, 还因其含有醚基(引入量按重量计约为0.5%), 所以对水溶性的改善产生更有利的影响。

3. 高官能度酸的影响

以失水偏苯三甲酸和均苯四甲酸酐, 作为高官能度酸为

例，将它分别与己二酸一起使用，对每种酸的用量进行相应的调整，使之与上例聚酯树脂保持有相同的总官能度，它对最终生成物的水溶性影响如表1—4所示。

表 1—4 高官能度酸类聚酯在氨水中的溶解性

多 元 酸	克分子 比	酸 值	酯 化 度 %	在氨水中的 溶解性
苯二甲酸酐/己二酸	4.5:1	58	87	不溶
失水偏苯三酸/己二酸*	3:1	50	89	溶
均苯四甲酸酐/己二酸*	0.345:1	27	94	溶

* 在这些聚酯树脂里，多元醇中只使用丙二醇。从表1—4中可见，使用高官能度的酸，即使在很高的酯化程度下，也能溶于氨水中。

二、分子量大小及其分布对水溶性及漆的性能影响

合成树脂的分子量大小对其水溶性的影响较大。以同类型的树脂来比较，分子量小的，水溶性较好，但漆膜的防腐蚀性能差；分子量较大的树脂，漆膜有较好的防腐蚀性，但水溶性较差。因此，在保证树脂能水溶的前提下，尽可能使树脂的分子量大一些，以制得性能较好的漆膜。

合成树脂的分子量分布越窄，水溶性越差，但漆膜的性能好。尤其对于电沉积法施工的涂料来说，分子量分布越小越好，因为不同大小的分子在电场的作用下，表现出不同的电沉积效果。分子量分布大时，因为分子间的互溶效应常有水溶性的改善，但往往不容易得到有良好性能的涂膜和稳定性。

三、中和剂的影响

中和剂的品种不同，能明显地影响到树脂的水溶性、漆的贮存稳定性、粘度、固化速度及漆膜的泛黄性。因此，适当地选择中和剂也是十分重要的。树脂的品种不同，所用的中和剂也应不同，常温干的水溶性漆需选用低沸点的中和剂，浅色漆则选用变色性小的中和剂（例如氨、三乙胺、氢氧化钾等，参见表1—5）。通常所用的中和剂要求：是可挥发性的（但采用电沉积涂装的漆可例外），价钱比较便宜，气味

表 1—5 常用的中和剂

名 称	分 子 式	沸点, °C
氨	NH_3	—
二乙胺	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	55
三乙胺	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	89.5
一乙醇胺	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	170.4
二乙醇胺	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	269
三乙醇胺	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	335.4
吗 啉	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \qquad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	128.2
α -二羟甲基乙胺	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	151(10mmHg柱)
二异丙醇胺	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{NH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	249
三羟甲基甲胺	$(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$	219(10mmHg柱)
氢氧化钾	KOH	—
氢氧化钠	NaOH	—
氢氧化锂	LiOH	—

较小，对树脂的稳定性好，综合这几个因素来加以选择。从树脂的水溶性来比较，氨水、氢氧化钾、氢氧化钠等中和剂的助溶效果不如乙醇胺好。从漆的稳定性来考虑，一般选用叔胺比较好，它不会使聚酯产生胺解反应。缺点是胺的用量比伯胺、仲胺高，变色性大。

中和剂的用量，通常按树脂的羧基有 90~100% 被中和为准，但是在实际使用中，胺的用量是稍微过量的，树脂的水溶液一般达到 pH 值为 7.5~8.5，以保持它的水溶稳定性。中和剂的用量过多时，会加剧树脂的降解作用，对漆液保持稳定性不利，尤其是采用电沉积涂装的树脂更应严格控制 pH 值的范围。

四、助溶剂的影响

助溶剂（也称为共溶剂）的作用是增加树脂在水中的溶解度，同时用以调节树脂溶液的粘度，提高漆液的稳定性，改善漆膜的流平性和外观。以同一个树脂来比较，助溶剂不同，助溶的效果也不同。在水溶性的醇类中，碳链长的醇比碳链短的醇助溶效果好，含醚基的醇比不含醚基的醇好。因此，丁醇比乙醇好，丁基溶纤剂比丁醇更好。

水溶性漆的粘度在加水稀释过程中出现粘度的最高点称之为稀释峰（参看图1—3水溶性 E-20 环氧酯的稀释曲线）。在一般的溶剂性漆里很少遇到，而水溶性漆则是普遍存在的。有人解释这种现象，是由于水溶解于树脂和树脂溶于水造成的。稀释峰的出现，对于调节施工粘度很不利，峰的斜率较大，不易掌握加水量。为了降低峰的高度和斜率，选择助溶剂品种或者采用两种助溶剂品种和增大助溶剂量是比较有效的措施。但是对于采用电沉积涂装的水溶性漆来说，可以