




## 第五章 助剂

 颜料分散剂

Wetting Agent And Dispersants

 流变剂

Rheology Agent

 流平剂

Levelling/Flow Agent

 消泡剂


Defoamer

 光稳定剂

UV Stabilizer And Anti-oxidant

 增塑剂

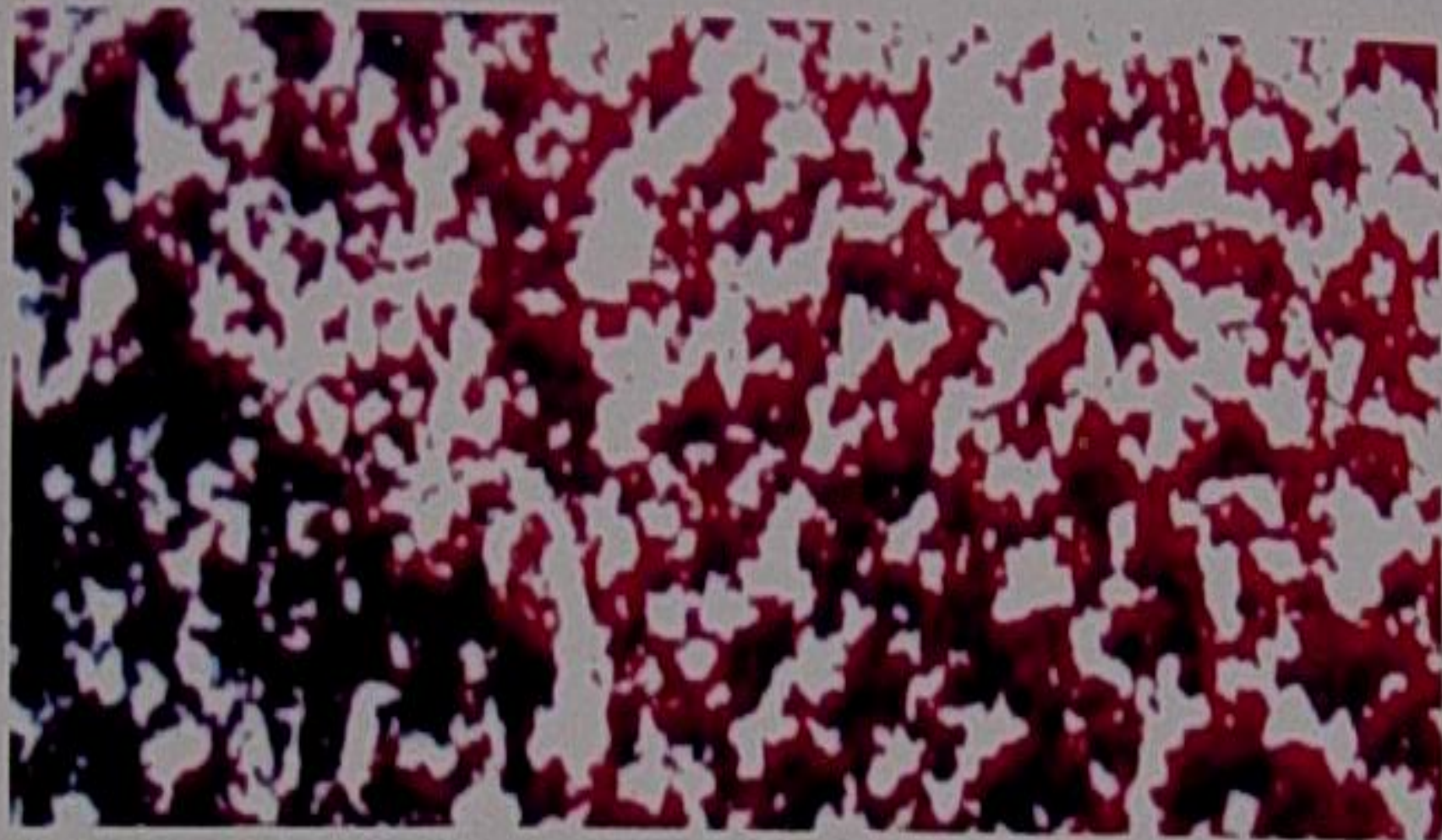
Plasticizers

 催干剂

Driers



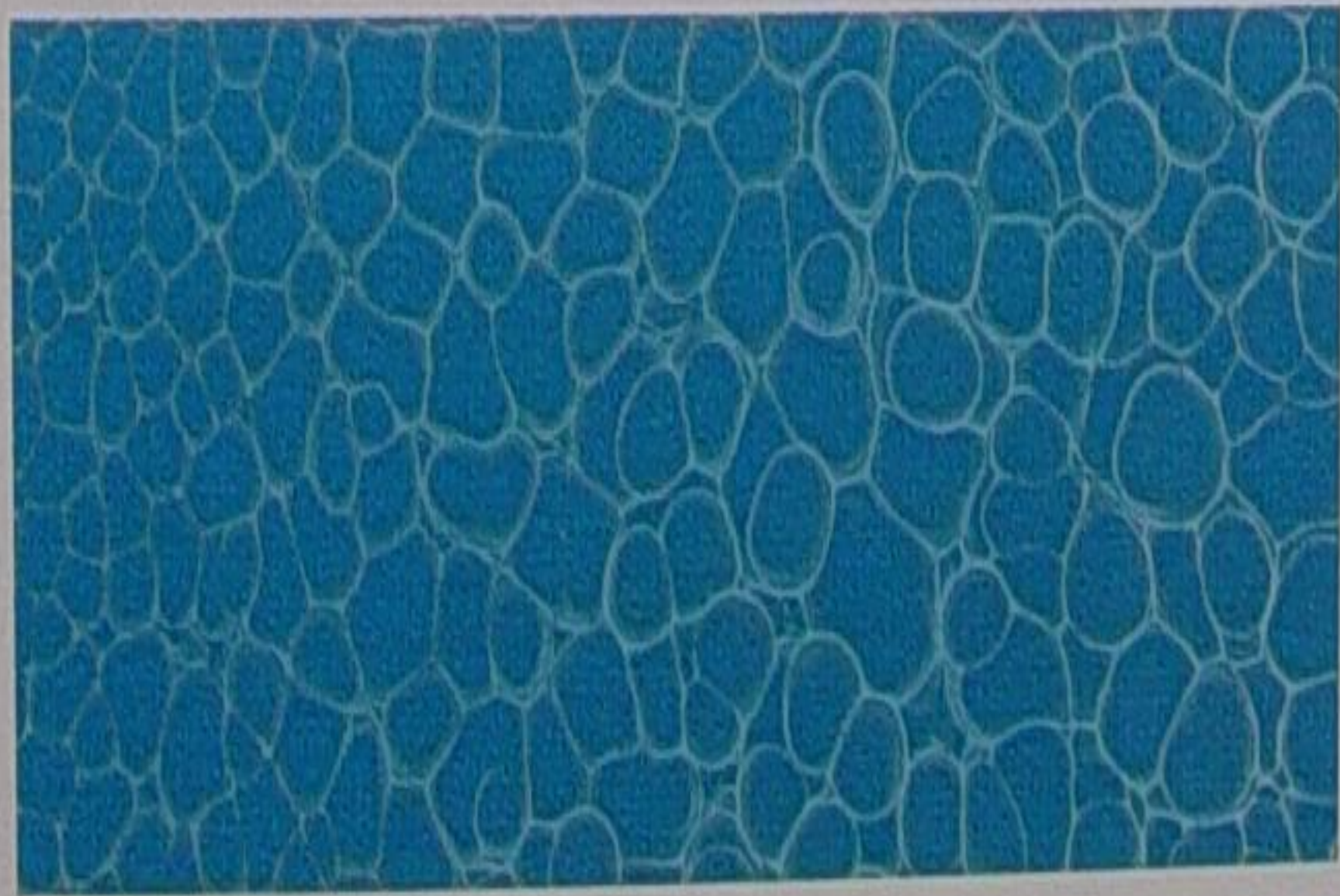
▶ 可能的涂料缺陷



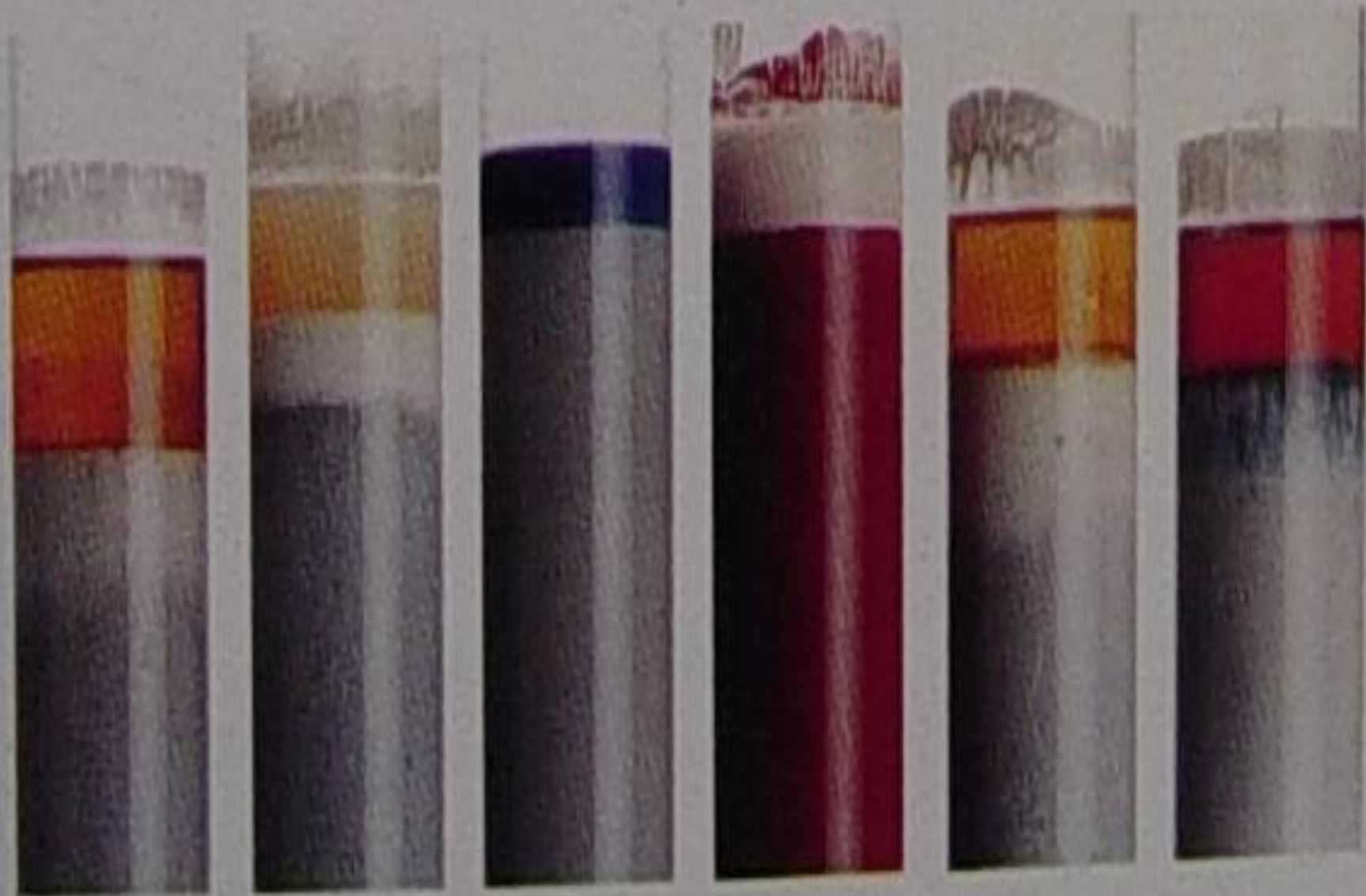
絮凝



浮色 / 发花 (指擦试验)



贝纳德涡



沉降



## 第一节 颜料润湿和分散剂

润湿剂和分散剂都是表面活性剂。

**润湿剂**分子量较小，主要降低界面张力，加速树脂溶液对颜料附聚体的润湿；

**分散剂**分子量较大，并且许多是带有活性基团的高分子化合物，它们吸附在颜料表面产生**电荷斥力**和/或**空间位阻**，防止颜料絮凝，增强颜料分散体的稳定。

润湿剂或分散剂往往同时兼有润湿和分散这两种功效，有时比较难区分。

涂料分散体系各组成的性质及相互作用、颜料在漆料中的分布和分散结构，决定了整个分散体系的稳定性。



# ▶ 电荷相斥

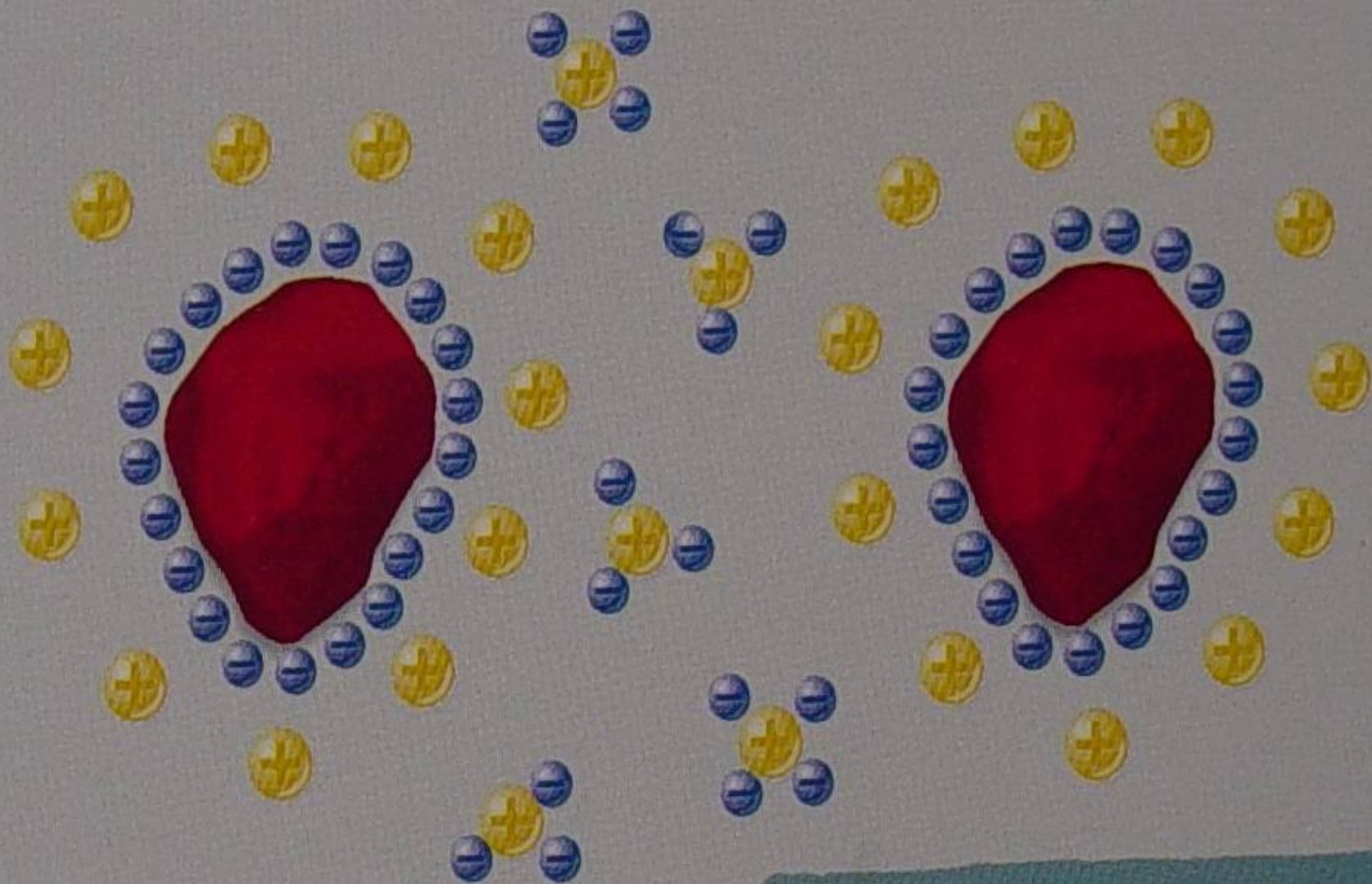


图 5

# ▶ 通过空间位阻作用的颜料稳定

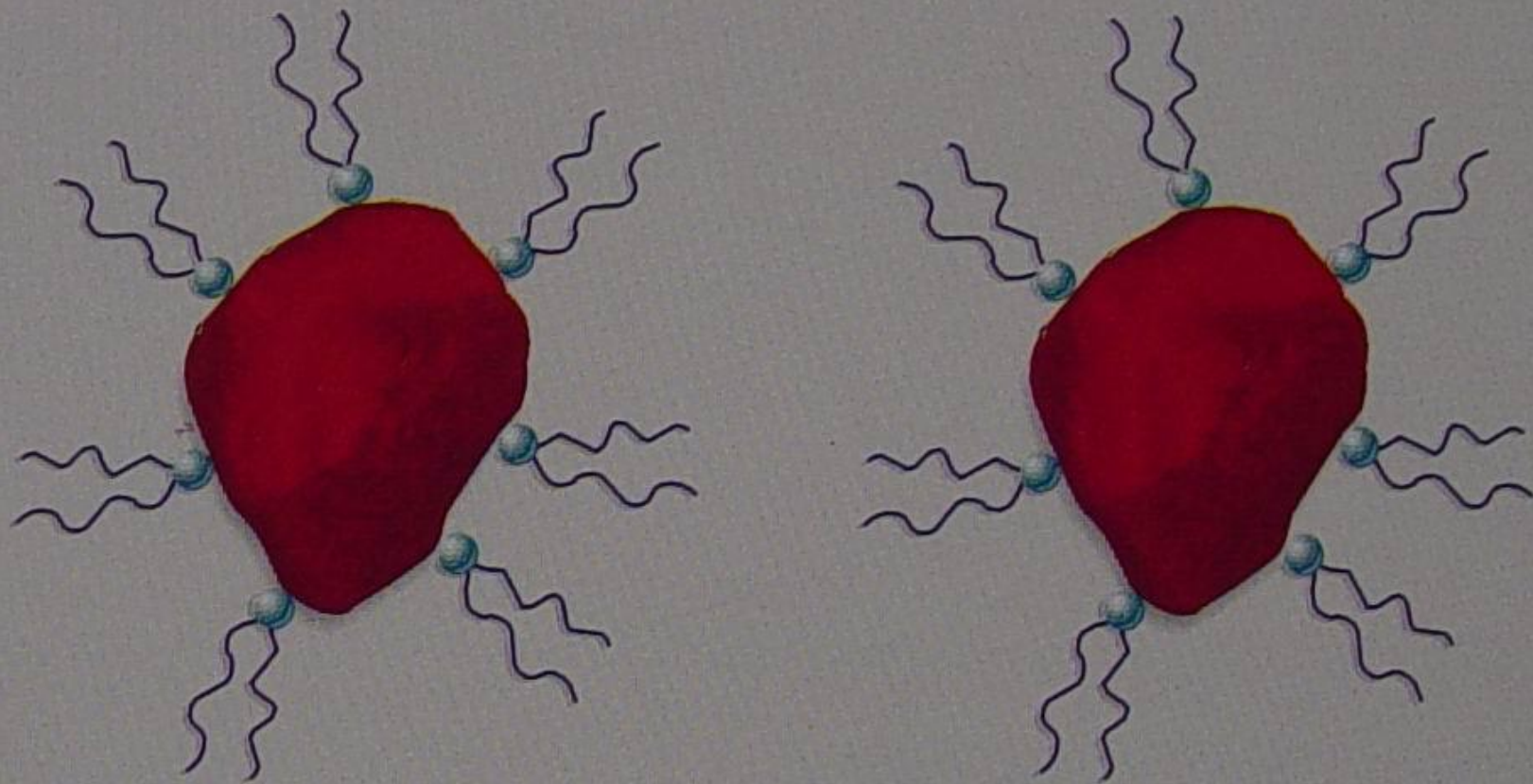


图 7





无机颜料表面带有极性，可看作是亲水性的；

有机颜料表面都是非极性的，属亲油性颜料。

无机颜料和有机颜料分别在水性或油性漆料中构成以下分散体系：

- 1) 亲水性颜料分散在油性漆料中；
- 2) 亲油性颜料分散在油性漆料中；
- 3) 亲水性颜料分散在水性漆料中；
- 4) 亲油性颜料分散在水性漆料中；
- 5) 亲水性颜料和亲油性颜料一起分散在油性漆料中；
- 6) 亲水性颜料和亲油性颜料一起分散在水性漆料中。





影响润湿性有以下几个方面：

1)若固体（颜料）表面张力增大（像表面有极性的无机颜料），润湿性增加。

表面非极性的有机颜料，润湿性差，采用润湿剂可增加表面极性和颜料表面张力。

2)漆料溶液的液体表面张力降低，润湿性增加。

除采用低表面张力的涂料溶剂外，润湿剂对降低漆液表面张力效果更明显。

3)降低固-液界面张力，润湿性会增加。

在颜料生产时则采用表面处理的方法来提高其润湿性，润湿剂在颜料表面的吸附也使固-液界面张力显著降低。



#### 4) 高分子吸附层的作用

高分子吸附层是通过空间位阻起稳定化作用，在大多数溶剂性涂料体系中，主要是利用这一点。高分子吸附有以下要点：

①**吸附层越厚越好**。因此高分子比低分子量的表面活性剂更优。

②吸附链段以不溶于分散介质中溶剂为好，形成**稳定吸附层**；未吸附链段与分散介质中溶剂相溶为好，使未吸附链段充分伸展，吸附层较厚。

③高分子的吸附形态以**吸附稳定且吸附层较厚**的为好。

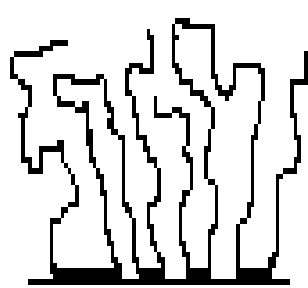
④紧密吸附稳定作用强，疏松吸附会造成交联絮凝。

粒子表面剩余未吸附链段吸附在另一个粒子表面的空余吸附活性点上，使两个粒子连接而交联絮凝。

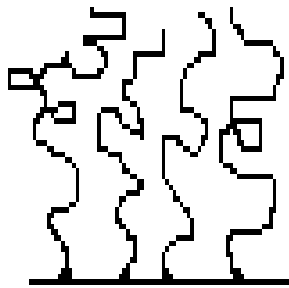
高分子溶液浓度低时，表面吸附覆盖会不完全。



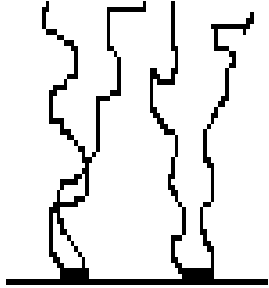
# 高分子的各吸附形态



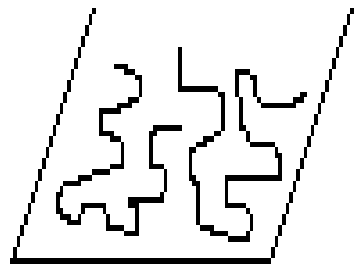
a



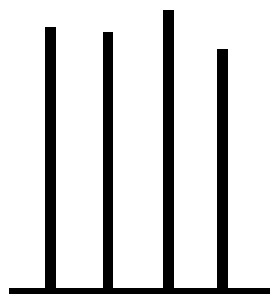
b



c



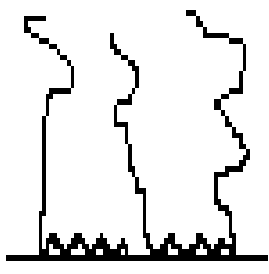
d



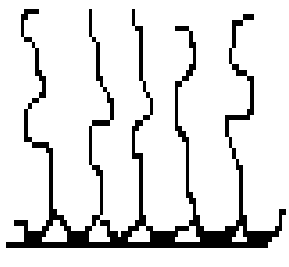
e



f



g



h





★ **接枝共聚物**和**嵌段共聚物**可分子设计成两个溶解性相异链段构成的大分子，在吸附形态方面也有利于对颜料分散粒子的稳定化作用，是理想的分散助剂。

- ◆ **稀溶液**时，高分子量分子被选择吸附，使吸附层厚度急剧增加，且随浓度提高，吸附量增加，表面吸附覆盖率也增加；
- ◆ **高浓度溶液**，选择吸附转向低分子量分子，吸附链与分子链段的比例，从稀溶液的1下降到0.3。
- ◆ **饱和吸附**时，表面覆盖率未必等于1，也许还有50%的表面空余，但吸附面积和吸附层厚度随分子量增加而增加。
- ◆ **溶剂**对高分子的吸附也产生影响，良溶剂使吸附链段与整链的比、和吸附层厚度增加；却使吸附量下降。





### 二、颜料润湿分散剂的分类、品种和特性

●润湿分散剂按化学结构分为阴离子型、阳离子型、两性或电中性、及非离子型的润湿分散剂。

◆根据颜料表面的电荷性质分别选用，对于同类型润湿分散剂，还要考虑该润湿分散剂与介质竞争地对颜料吸附的选择性。

◆在非水介质中，离子型润湿分散剂不产生离解作用，多数无机颜料呈碱性带负电，选择**阴离子型润湿分散剂**。由于涂料树脂都带有羧基，阴离子型润湿分散剂与其混溶性比较好。

◆酸性颜料，像炭黑、氧化铁和有机颜料带正电，选择**阳离子型润湿分散剂**。阳离子型润湿分散剂的吸附作用强，但合成树脂带有的羧基会与阳离子型润湿分散剂起化学作用，使用时应慎重。

◆**非离子型表面活性剂**的吸附作用弱，仅用于降低表面张力和提高润湿性。

◆**电中性润湿分散剂**，正、负离子的有机基团大小接近，整个分子呈电中性却有极性，与涂料树脂混溶良好，使用广泛。





### 溶剂型涂料用润湿分散剂

- 1)天然高分子类：如卵磷脂。易与酸性基料反应，使涂膜性能劣化，甚至降低光泽。
- 2)合成高分子：长链聚酯的酸和多氨基盐，属两性表面活性剂，应用范围广，在颜料表面吸附层厚，提高分散稳定性并能防止浮色发花。
- 3)聚羧酸类：常用作颜料色浆的研磨助剂。对提高混合颜料的分散稳定性，防止单一颜料的过度絮凝均有效。
- 4)特殊乙烯基齐聚物：属高分子表面活性剂。依据分子量和组成不同，可作润湿剂、消泡剂、流平剂和分散稳定剂使用。
- 5)偶联剂：有机硅和钛系偶联剂。通过架桥作用使基料在颜料表面产生牢固的吸附层，赋予润湿、分散、防沉和提高涂膜附着力的作用。
- 6)其它：如松香顺丁烯二酸酐化合物、植物油磷酸酯盐、蓖麻油脂肪酸、磺基琥珀酸衍生物及其它的一些合成表面活性剂。





### 水性涂料用润湿分散剂

#### ◆润湿剂：

**阴离子型：**磺基琥珀酸盐、烷基萘磺酸盐、蓖麻油磺酸盐、十二烷基硫酸盐、十二烷基磺酸钠等；

**阳离子型：**烷基吡啶氯化物；

**非离子型：**烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、炔二醇等。

#### ◆分散剂：

**无机类：**三聚磷酸盐、六偏磷酸钠、偏硅酸钠。

**有机类：**各类表面活性剂；小分子醇胺类AMP：2-氨基-2-甲基丙醇，还具有消泡、缓蚀等多重功能。

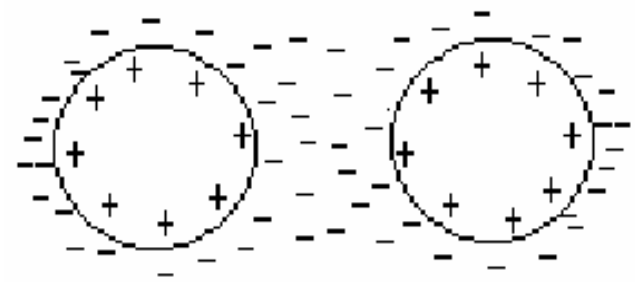
**高分子类：**分散效果好，包括聚羧酸盐、聚(甲基)丙烯酸衍生物、顺丁烯二酸酐共聚物等，对无机颜料有良好的润湿分散效果。萘磺酸盐的缩合物，可用于炭黑的润湿分散。



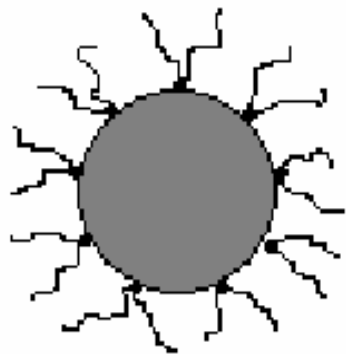


## 2. 润湿分散剂按稳定形态分类

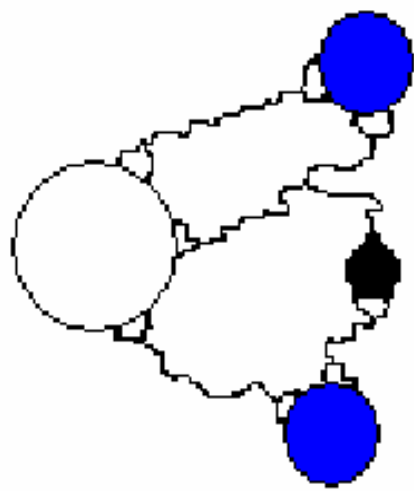
润湿分散剂按分散颜料的稳定形态，又分为解絮凝型和受控絮凝型两种



电荷斥力



空间位阻



(1) 解絮凝型润湿分散剂：色相稳定、着色力高、透明性好或遮盖力强，涂料为牛顿型流动，流动性好及涂膜光泽，这些优点恰能满足面漆的高质量要求，故主要用于面漆。

由于解絮凝颜料的颗粒小，在颜料性能改善的同时，也使其获得更有效的利用，在经济上对昂贵的有机颜料非常重要。



(2) 受控絮凝型润湿分散剂 它具有防颜料沉淀和防浮色发花的能力，其实质是防沉剂。

分散助剂链分子有多个亲颜料基团，吸附于多个颜料颗粒表面，在颗粒之间构成三维网络结构，使涂料有触变流动行为，具有抗流挂性好的特点，但对涂膜光泽有很大影响，主要用于底漆和中间涂料，并提高防护性能。





### 第二节 流变剂

流变性能是涂料生产、贮存、施工和成膜过程都必须考虑的一个重要因素。涂料生产和施工需要低涂料粘度，涂料的流平粘度要求更低，涂料的抗沉降、颜料分散和抗流挂要求高粘度。

为了提高颜料的抗沉降性能和涂料的抗流挂性并赋予涂料良好的施工性和流平性，必须赋予体系触变性能。

触变结构的建立有两种方法：

1) 颜料絮凝法；2) 流变助剂法，在整个涂料体系构成弱交联的三维网络结构，效果更好。流变助剂对高剪切速率下的粘度影响不大，主要对低剪切速率下的粘度产生显著影响。



流变助剂主要品种：

## 1. 有机膨润土

有机膨润土可用于工业涂料、乳胶漆、底漆中，用量0.2%~1.0%。它会降低涂膜光泽，对聚氨酯和环氧-聚酰胺的使用期，附着力亦产生不良影响。

该助剂使用前应先预胶活化。首先用溶剂润湿，然后加醇、微量水等极性溶剂，如95%的甲醇或95%乙醇，使层状结构分离而被活化，或采用碳酸丙烯酯满足无水涂料的要求。

预胶时需借助高速分散机的剪切作用，分散十分钟，并且极性溶剂的用量不宜过多，否则触变作用弱。

## 2. 气相二氧化硅

为平均原始粒径7~40 nm的球形，在表面有硅醇基团，通过氢键作用能形成三维结构。随表面积增大，硅醇基含量增多(一般3~4个硅醇基·nm<sup>-2</sup>)，触变性更高。



### 3. 氢化蓖麻油衍生物

在非极性溶剂中，溶胀的微粒分子在极性基团的氢键作用下，构成触变作用的凝胶体，主要用于厚浆型涂料。

用量为0.5%~1.5%。

使用时，需将氢化蓖麻油与基料和溶剂在剪切作用下加热混合，在脂肪烃溶剂中的最佳分散温度为55~75℃，在芳香烃溶剂中的最佳分散温度为35~55℃，最佳分散时间为15~30分钟。

氢化蓖麻油的熔点是85~87℃，该助剂过分的溶解或从高温冷却时，会析出丧失流变性。

色浆温度高时，可在剪切作用下冷却，并在操作温度下限配漆。





### 4. 聚乙烯蜡

分子量1500~3000乙烯共聚物或氧化聚乙烯，含有较多的极性基团，在非极性溶剂中形成凝胶体。

用量约1%。使用粉末时，按10%加热到90~100℃配成二甲苯溶液，并立即稀释到5%备用；浆状制品需在~45℃混合。

另外亦可用作木器和家具哑光涂料的消光剂、增稠剂；

卷材涂料和罐头涂料的防粘连剂；

地板涂料的耐磨改进剂和抗划痕剂等；

还可用在金属闪光漆的底色漆中防铝粉沉降和改善铝粉在涂膜中平行排布的定向作用；

在美术粉末涂料中用作脱气剂等。





### 5. 其它

酰胺类，像BYK-410，为改性脲的52%溶液，可直接在配漆时加入，用于防沉为0.1%~0.3%；用于抗流挂为0.5%~1.0%。适用于中等极性体系，在很低或很高极性体系中会不相容而析出颗粒。

二甲苯和醋酸丁酯与其相容；丁醇、二丙酮醇、丙二醇醚醋酸酯等的极性太强，相容性差，使用时应调整涂料溶剂极性。

使用该助剂，体系粘度在加入两天后可以确定。对工业涂料、二道底漆、聚氨酯漆、铝粉和珠光漆、富锌涂料和颜料浆的防沉浆，或PVC车底涂料、双组分高固体分涂料、聚氨酯漆、二道底漆及工业涂料的抗流挂效果优良。

其它流变剂像磺酸钙盐凝胶、低分子量聚酯、阳离子齐聚物等，主要用于高固体分涂料，解决高温流挂的问题。





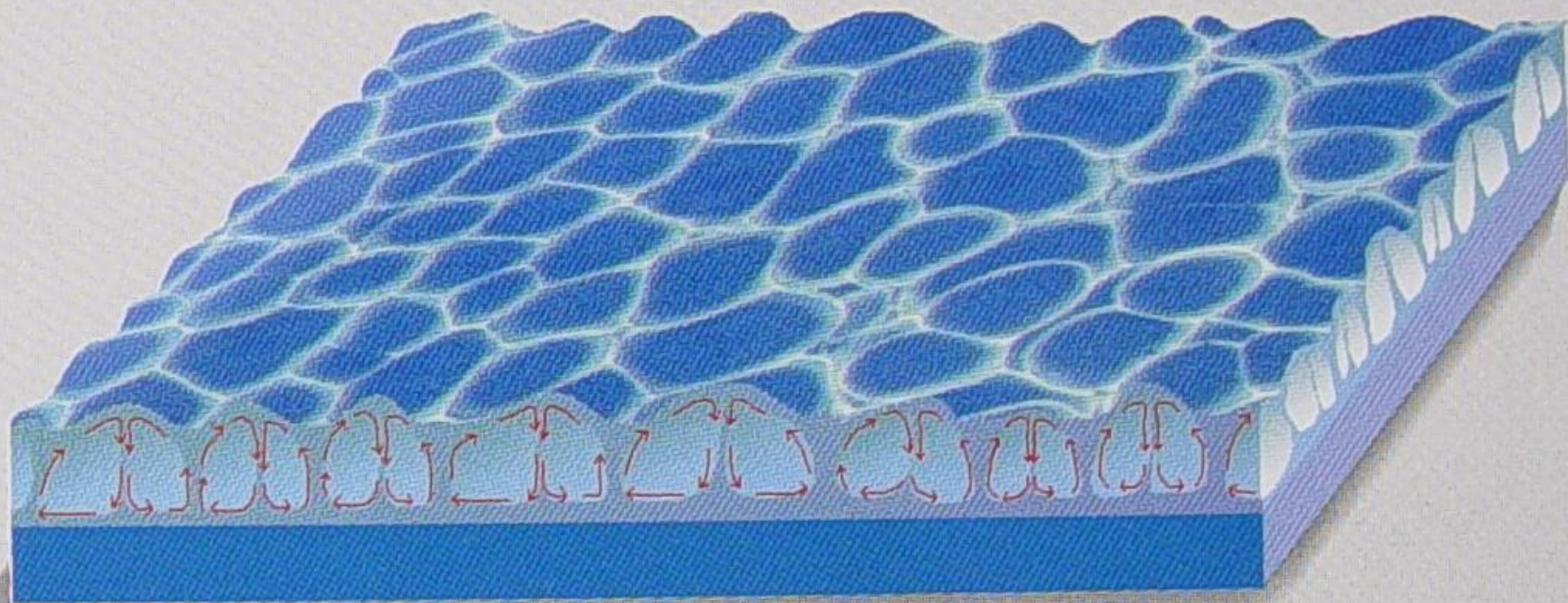
### 第三节 流平剂

获得一个光滑、平整的表面，是涂料装饰性的最基本要求，但在涂膜表面常常会出现缩孔、气孔和针孔、橘纹、刷痕等与界面张力相关的表面缺陷，特别在聚氨酯漆、环氧树脂漆、粉末涂料、乳胶漆中，尤为明显，必须添加流平剂来防止缩孔和改善流平性，提高装饰性。

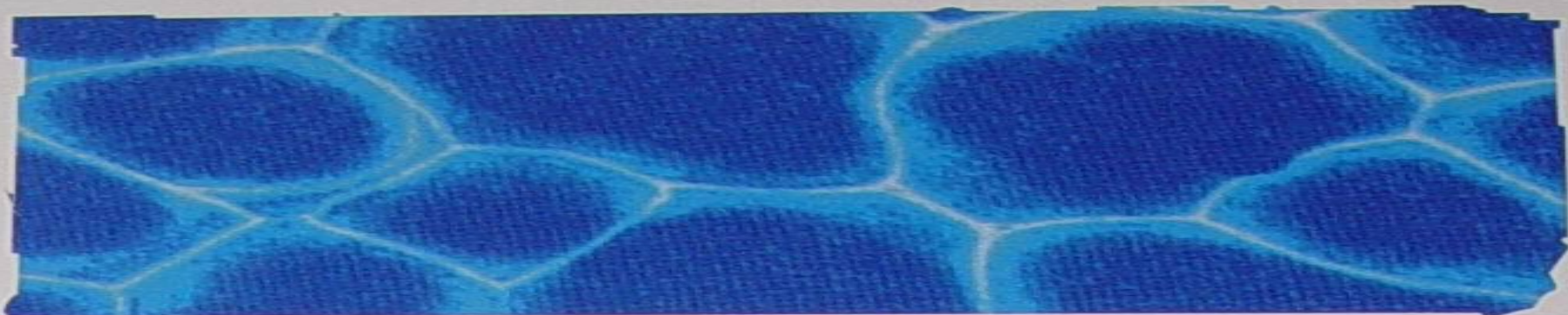




# ▶ 涂料流动模型



# 浮色和发花效果



贝纳德窝



丝状条纹



指擦试验



### 流平剂种类与应用

#### 1. 溶剂类

都是高沸点良溶剂，如高沸点的酯、酮、芳烃及其混合物，用于溶剂性涂料中，延长涂膜的开放时间，对调整流动控制有效，提高涂料的流平性或防止因树脂溶解性变差产生的缩孔现象。另外它对颜料亦有良好的润湿作用，对热塑性快干涂料的防发白也有效。

#### 2. 醋丁纤维素

用作流平剂选用高丁酰基含量醋丁纤维素。它溶于多种溶剂，与多种合成树脂有限混溶，丁酰基含量35%的CDS 35-1可作为聚氨酯漆流平剂；丁酰基含量55%的CDS 55-1可作为环氧粉末涂料的良好流平剂。作用机理是由于溶剂挥发时，低分子量的醋丁纤维素于基料渗出润湿底材表面，降低了界面张力；或于表面形成单分子层。用量占涂料的2%以上。





### 3. 聚丙烯酸酯类

采用分子量分布窄的较低分子量丙烯酸酯共聚物(6000~20000),与合成树脂有限相容性,粘度在 $4\sim 12\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,表面张力 $25\times 10^{-5}\sim 26\times 10^{-5}\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ 为宜,用量1%左右。由于相容性受限制,过量使涂膜雾浊,且不会进一步降低涂料表面张力,所以用量应准确,多用于粉末涂料。

### 4. 有机硅树脂类

有机硅树脂类助剂能有效地降低表面张力和改善润湿性能,属表面流动控制助剂,并具有多功能性,除了防缩孔和流平剂外,还有消泡剂和抗浮色发花剂。

(1) 聚二甲基硅氧烷:低粘度硅油,主要用于溶剂性涂料中。

(2) 改性有机硅助剂 改性有机硅助剂有较好的混溶性,分别采用芳基烷基、聚酯和聚醚改性。





# 第四节 消泡剂

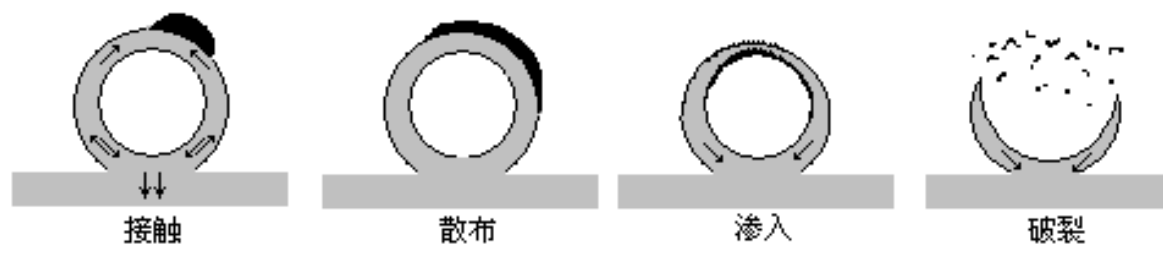
## 一、消泡原理

**泡沫**是在外力的作用下，不溶性气体进入液体，形成被液体所隔离的非均相体系。

泡沫的消除要经过三个过程：气泡的再分布、气泡膜的**减薄**及**膜的破裂**。

**排液**是在重力和曲面压力的作用下进行，曲面压力使泡膜中液体由低表面张力处向高表面张力处流动。

### 消泡剂的作用机理





消泡剂：应该与体系不相容、对气泡膜的渗透系数（E）和散布系数（S）为大的正值

$$E = \gamma_F + \gamma_{DF} - \gamma_D > 0$$

$$S = \gamma_F - \gamma_{DF} - \gamma_D > 0$$

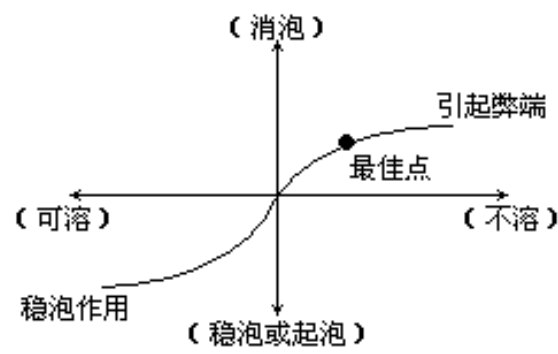
式中  $\gamma_F$ ——泡沫介质的表面张力；

$\gamma_D$ ——消泡剂的表面张力；

$\gamma_{DF}$ ——泡沫介质与消泡剂间的表面张力。

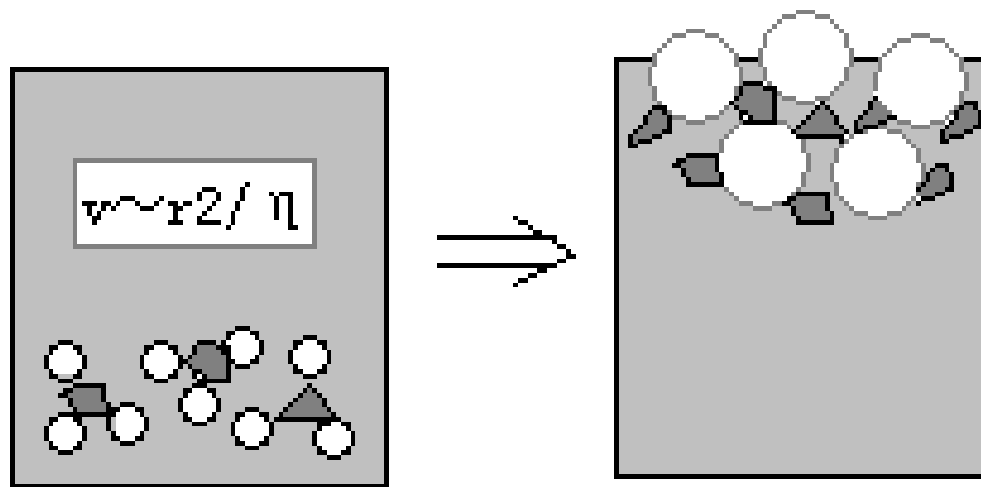
消泡剂与体系不相容时，泡沫介质与消泡剂间的表面张力 $\gamma_{DF}$ 也小，就有大的散布系数；若与体系相容，则起稳泡和起泡作用。由于消泡剂与涂料的不相容性特性，消泡剂使用过量，涂膜会产生缩孔。

## 消泡剂与体系相容性对泡沫的影响关系





气泡在涂料中的上升速度，与**气泡半径平方成正比**，与**涂料粘度成反比**。当涂料粘度小时，气泡易上升到涂膜表面，可用消泡剂消除。在涂料粘度大时，小气泡易滞留在湿涂膜内部，应采用专用的**脱泡剂**，使小气泡破裂转变成大气泡，并加速移向涂膜表面而破裂。





### 二、消泡剂分类

1. 有机硅类消泡剂---有机硅类消泡剂在溶剂性涂料中，主要用于**面漆**。
2. 聚合物类消泡剂---聚合物类消泡剂主要用于溶剂性**底漆和中涂**，不影响重涂性。
3. 有机硅与聚合物混合型消泡剂---混合型消泡剂特别适合于环氧树脂防护涂料及工业漆等**高粘度体系**，有显著的脱泡和消泡作用。
4. **乳胶漆专用**---消泡剂的主要成分脂肪烃、高级脂肪醇、高级脂肪酸酯、或与聚醚、或与二氧化硅和少量有机硅的混合物。

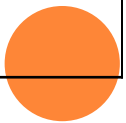
### 各类物质的消泡效果及相关参数







物质名称	E, 渗透系数 /10 <sup>-5</sup> N·cm <sup>-1</sup>	S, 散布系数 /10 <sup>-5</sup> N·cm <sup>-1</sup>	适宜浓度 /%	防止起泡率 /%
二甲基硅油	15.6	6.0	0.5	100
甲基异丁基 甲醇	10.6	5.8	6.0	90
乙二醇壬醚	8.7	3.1	4.0	82
磷酸三丁酯	7.4	0.6	4.0	51
十四醇	7.7	2.7	0.4	44
庚醇-3	8.9	4.3	1.0	6.9
正辛醇	53.8	36.8	/	/
正辛烷	101.8	0.2	/	/
正十六烷	94.9	-9.3	/	/



## 第五节 光稳定剂

极大多数有机材料的耐候性差，特别是材料分子中含有不饱和基、羰基、醚基和叔碳基时，光敏感作用更强，提高材料的光稳定性就尤为重要。

**光老化**的重要因素是**光引发**。大分子吸收紫外线形成高能量的激发态分子，再分裂成自由基，自由基与氧结合形成过氧基，过氧基夺氢形成氢过氧化物和新自由基，氢过氧化物裂解使大分子链断裂而降解。

在**光氧降解**过程中，**单线态氧**形成可直接从分子夺氢形成自由基，促使光氧化连锁反应发生。

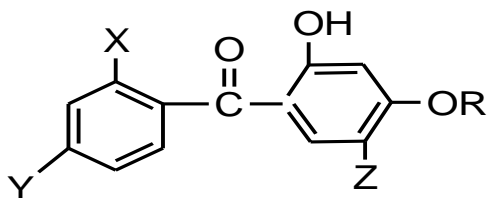
**光稳定剂**和**抗氧剂**---吸收紫外光的能量；猝灭单线态氧及分解氢过氧化物为非活性分子



## 1. 紫外线吸收剂

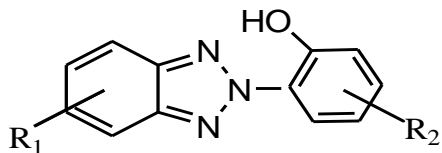
典型的紫外线吸收剂是能形成**分子内氢键环**的化合物，强烈而选择性地吸收紫外线，吸收的高能量将氢键破坏，转化为热能释放，分子内氢键环能周而复始地形成和开环。

(1) 二苯甲酮衍生物 其主体结构为邻羟基二苯甲酮。



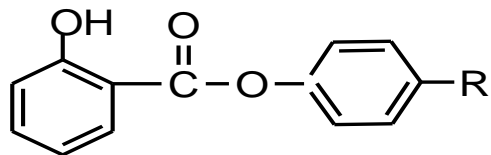
R: C<sub>2~12</sub>  
 X: H, OH  
 Y: H, OH, OCH<sub>3</sub>  
 Z: H, SO<sub>3</sub>H, CO<sub>2</sub>H

(2) 邻羟基苯基苯并三唑衍生物



R<sub>1</sub>: H, Cl  
 R<sub>2</sub>: H, CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

(3) 芳香酯类化合物 如水杨酸苯酯，在光照下发生分子内重排，形成邻羟基二苯甲酮结构。

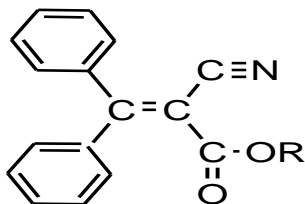


R: H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>





## (4) 取代丙烯酸酯



R: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

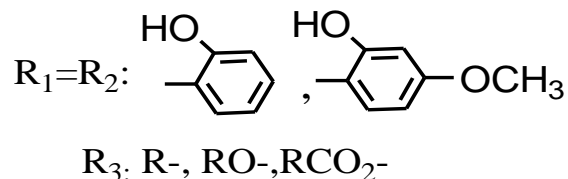
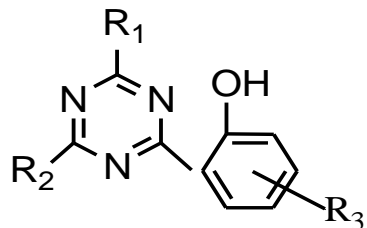
该类稳定剂的光固化涂料配方如下：

异佛尔酮二异氰酸酯的聚氨酯丙烯酸酯树脂	68%
N-乙烯基吡咯烷酮	16%
1, 4-丁二醇二丙烯酸酯	12%
2-氰基-3, 3-二苯基丙烯酸乙酯	3%
2, 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮（光引发剂）	2%
有机硅流平剂	适量

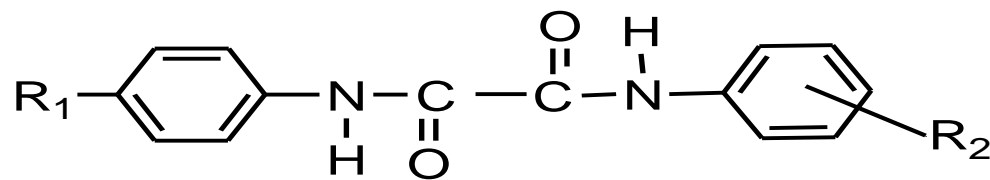
固化后涂膜：耐候性、不黄变、抗划耐磨、耐溶剂及抗沾污。



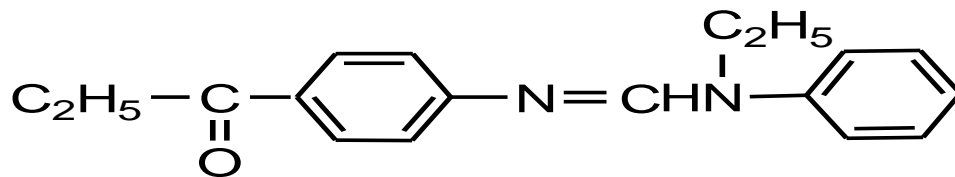
(5) 羟基苯基均三嗪



(6) 草酰苯胺类



(7) 甲脒类





2. 猝灭剂---主要是有机镍化合物，与紫外线吸收剂配合使用

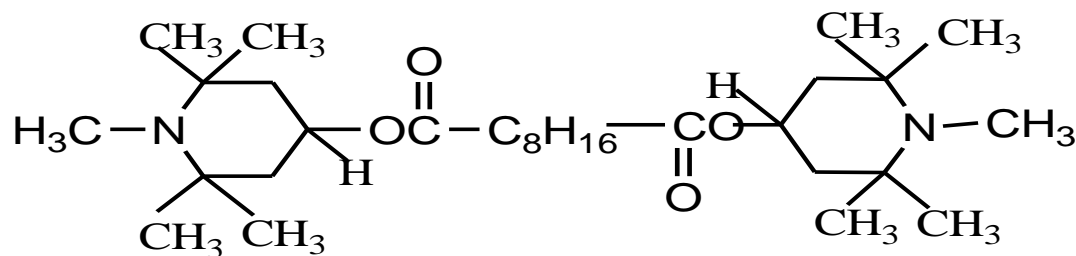
如2, 2'-硫代双(4-辛基苯酚)正丁胺镍

二丁基二硫代氨基甲酸镍

烷基化苯酚磷酸酯镍复合物。

3. 自由基捕获剂---为受阻胺光稳定剂

Tinuvin 292结构:



4. 氢过氧化物分解剂---为辅助抗氧剂，如亚磷酸酯和硫代二丙烯酸酯类化合物。





选用光稳定剂要考虑以下几个方面：

- (1) 用量少，效率高；价廉无毒。
- (2) 吸收紫外线的波长范围宽，但不吸收可见光，以免着色。
- (3) 自身有良好的光稳定性、热氧稳定性和化学稳定性及低挥发性。  
例如大多数耐候性要求高的涂料，都要经过 $140^{\circ}\text{C}$ 的烘烤，光稳定剂不得有挥发和分解。对于聚氨酯漆要考虑异氰酸酯基团与稳定剂中羟基的反应性。
- (4) 与涂料树脂和溶剂有良好的相容性。





## 第六节 增塑剂

增塑剂---用于增加脆性涂膜柔韧性的有机添加剂。

### 1. 氯化石蜡

主要用于氯化橡胶和乙烯基漆中，对涂膜的耐化学性无不利影响。最大用量可达50%。

### 2. 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)

这是一种应用广泛的增塑剂，与许多树脂相容，中等抗泛黄性，但有一定的挥发性，都用于硝基漆(20%~50%)和聚醋酸乙烯乳胶漆(10%~20%)中。

### 3. 邻苯二甲酸二辛酯(DOP)

耐光、耐热性优于DBP，挥发性低，都用于硝基漆，聚氯乙烯有机溶胶和塑溶胶涂料中。







## 第七节 催干剂

**催干剂**-----指能提高氧化交联型涂膜固化速度的物质，俗称**干料**。

### 1. 钴、铅催干剂

**钴干料**是**表干催干剂**，若单独使用，易造成涂膜表面很快结膜封闭，使内层长期不干，造成涂膜起皱。

**铅干料**是促进氧穿透涂膜的干料，称**内催干剂**，它与钴干料配合，可使表面与内部的干燥速度均衡，防止涂膜起皱。

### 2. 助催干剂

锌盐为钴干料的助催干剂，延长涂膜的开放时间，使底层涂膜能彻底干透，兼有对颜料的润湿分散作用，用量为纯树脂的0.03%~0.2%的锌金属。



### 3. 锰盐催干剂

锰盐也是表面催干剂，但作用较弱，可用于调整干燥速度的均匀性，用量为纯树脂的0.005%~0.08%的锰金属。

### 4. 锆催干剂

---锆盐是配位聚合型催干剂，具有表面和底催干的多功能性，在气干型涂料和烘干型涂料使用，能提高涂膜的整体性能，如光泽和硬度等。

由于锆盐自身的底催干性，可以代替铅盐，与钴盐和钙盐配合一起使用，干燥性提高，涂膜白度与保色性好，涂膜硬度和柔韧性好，并消除炭黑和铁红等颜料对传统干料的吸附失干现象。锆盐的用量为纯树脂的0.03%~0.2%。

### 5. 铈盐及复合稀土催干剂

---具有配位聚合和氧化聚合的作用，以聚合催干为主，兼有氧化催干的活性，促进涂膜的实干，使涂膜有良好硬度、耐水性和耐候性，用以代替铅干料。

铈盐用量为纯树脂的0.05~0.1%，并与0.01~0.02%钴配合。

复合稀土催干剂优于传统催干剂，用量仅为传统催干剂的一半，可降低涂料成本及生产无铅涂料。



# 下一章 主要内容

 颜料加入量

 涂料流变学

 配色

