

涂料中的流变学基本原理 增稠剂的类型和选择

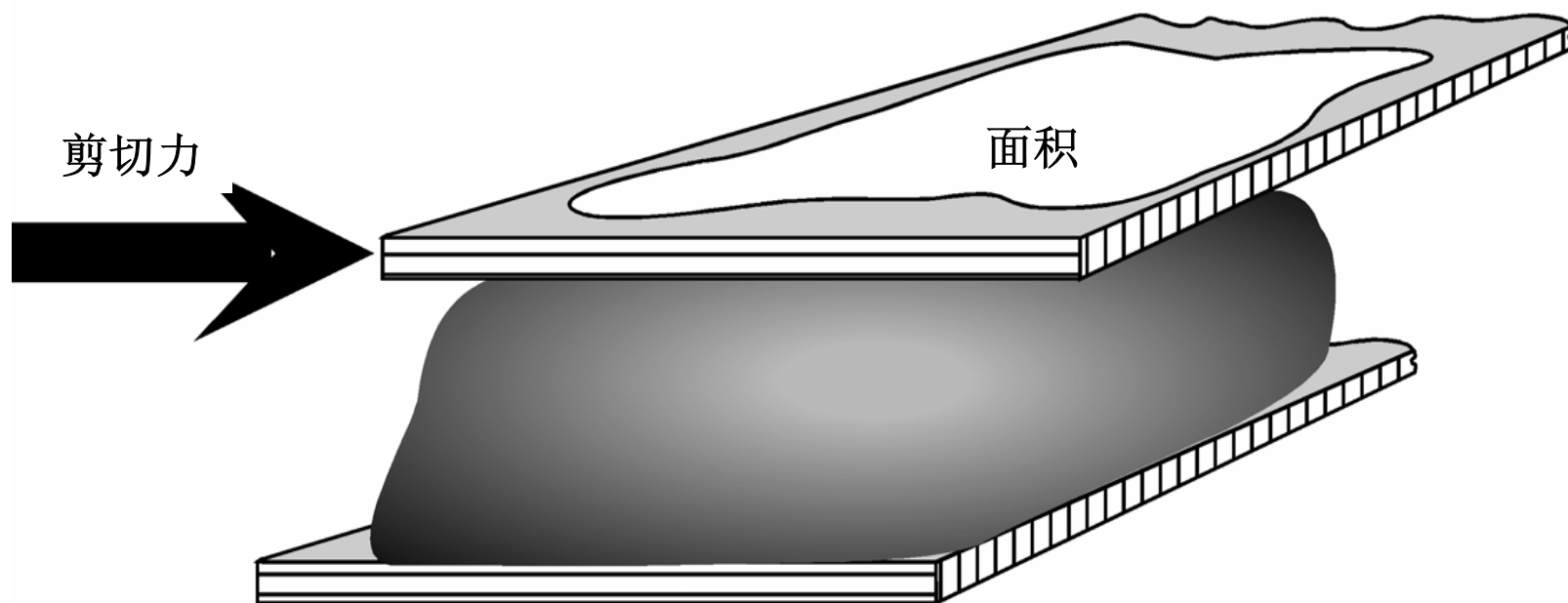
流变学：

描述物体在外力作用下产生流动
和形变规律的学科

基本概念

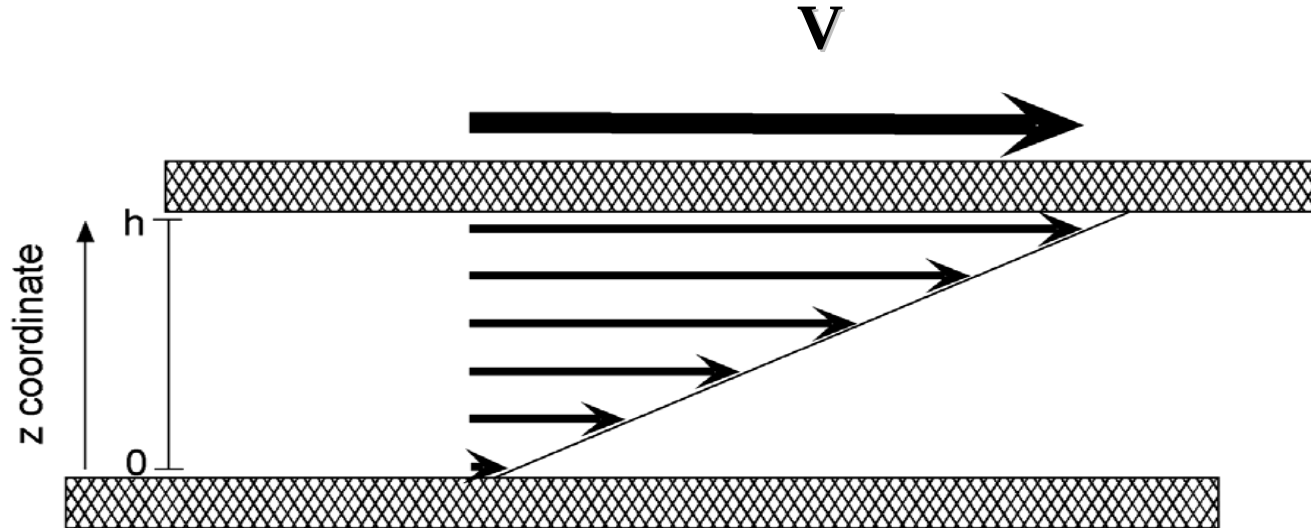
- ❖ 剪切应力：物体单位面积切线方向的力
- ❖ 剪切速率
- ❖ 粘度：流体阻碍流动的程度

剪切应力



$$\text{剪切应力} = \sigma = \frac{F}{A}$$

剪切速率

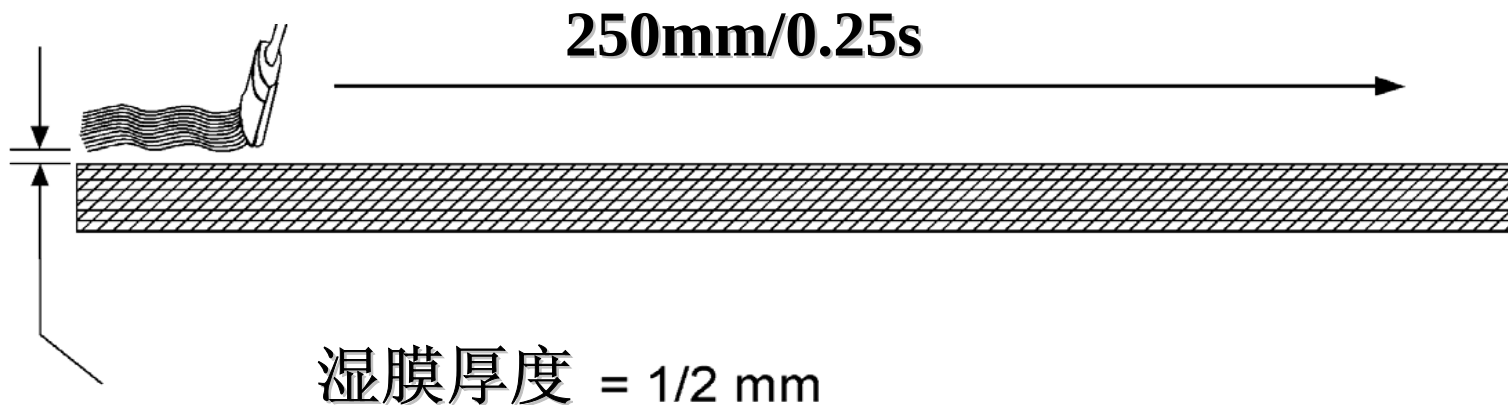


Assuming constant change of velocity:

$$\text{GRADIENT} = \left(\frac{V_{\max} - V_{\min}}{Z_{\max} - Z_{\min}} \right) = \left(\frac{V}{h} \right)$$

$$\text{剪切速率} = \dot{\gamma} = \frac{V}{h}$$

剪切速率



剪切速率

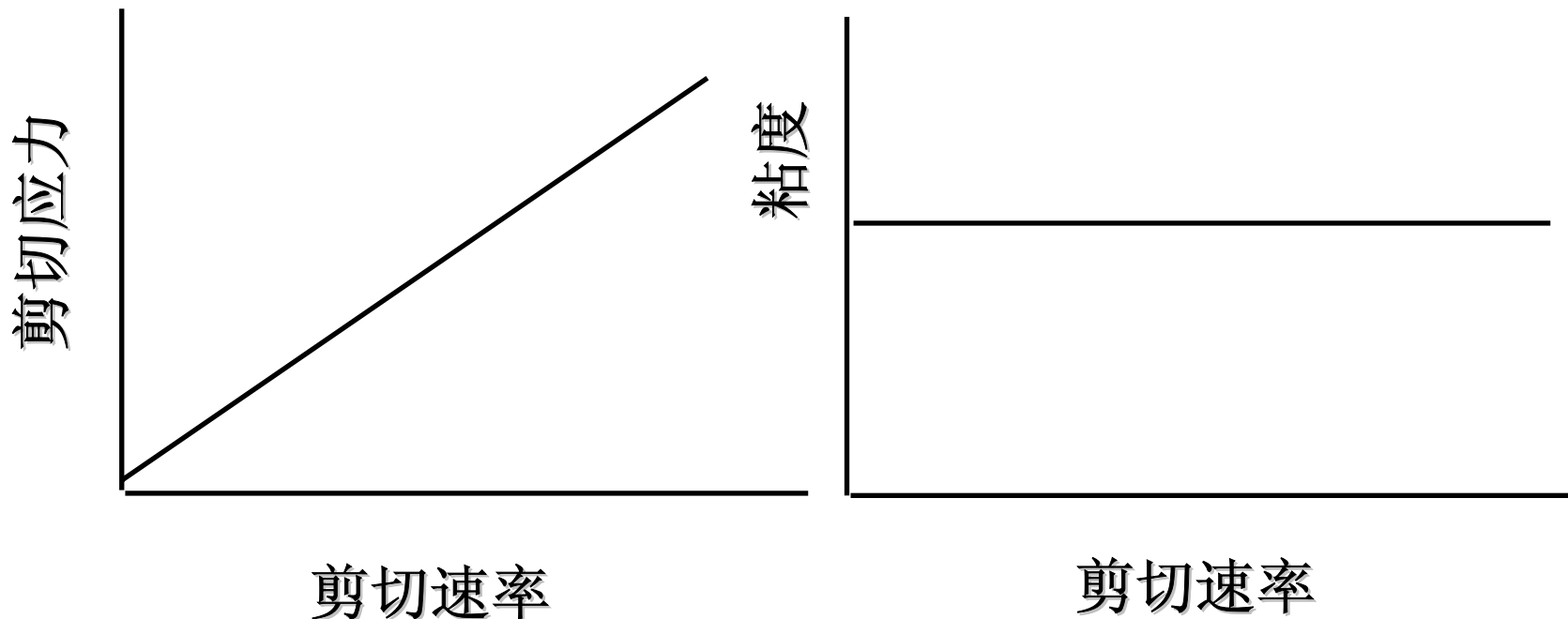
$$\dot{\gamma} = \left(\frac{(250\text{mm}/0.25 \text{ sec})}{0.5 \text{ mm}} \right) = 2,000 \text{ sec}^{-1}$$

粘度

粘度 = 剪切应力/剪切速率

- ❖粘度的SI单位为帕斯卡·秒，
- ❖涂料行业通用单位泊（厘泊）
- ❖**1 Pa.s = 10 Poise = 1000CP**

牛顿流体



牛顿流体

剪切应力和剪切速率的关系为一条直线

在给定温度下粘度与剪切速率无关

包括简单的流体:如水、有机溶剂和矿物油

非牛顿型流体： 液体粘度随着剪切速率的变化而变化

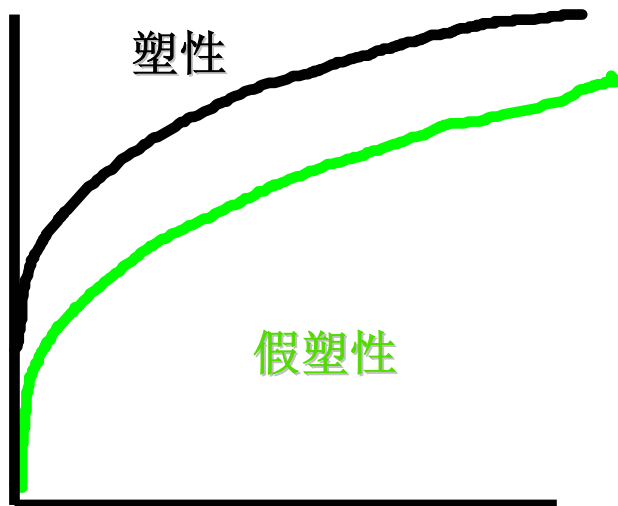
假塑性/塑性：粘度随着剪切速率的增加而降低(剪切变稀)

膨胀性： 粘度随着剪切速率的增加而降低（剪切变稠）

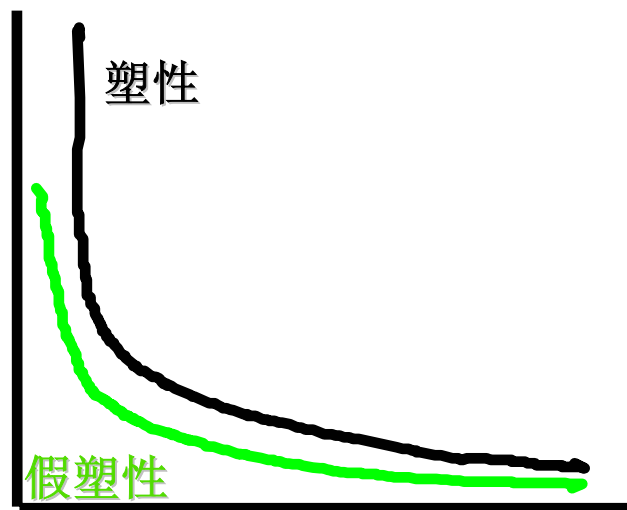
触变性： 剪切变稀，且粘度取决于剪切时间

震凝性： 剪切变稠，且粘度取决于剪切时间

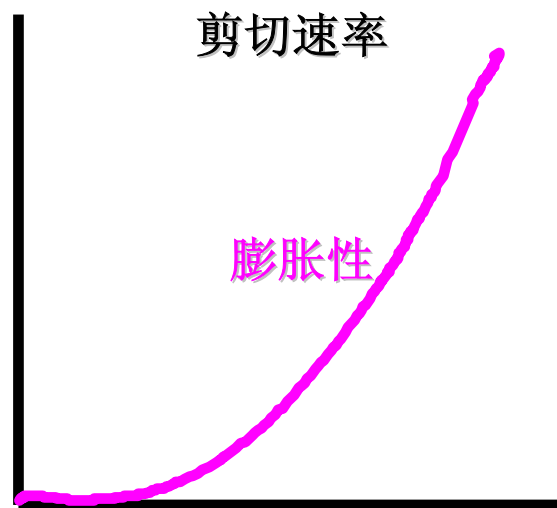
剪切应力



粘度

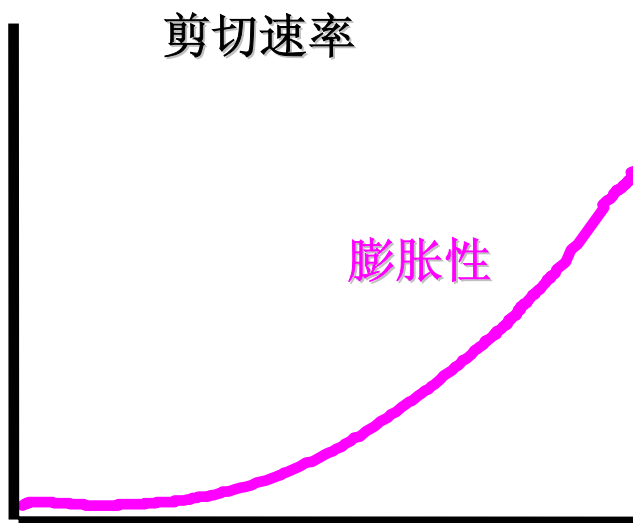


剪切应力



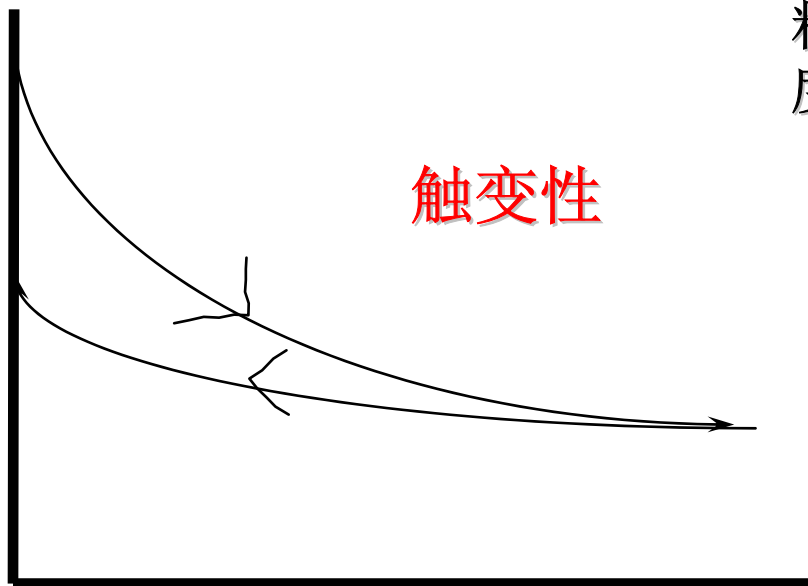
剪切速率

粘度



剪切速率

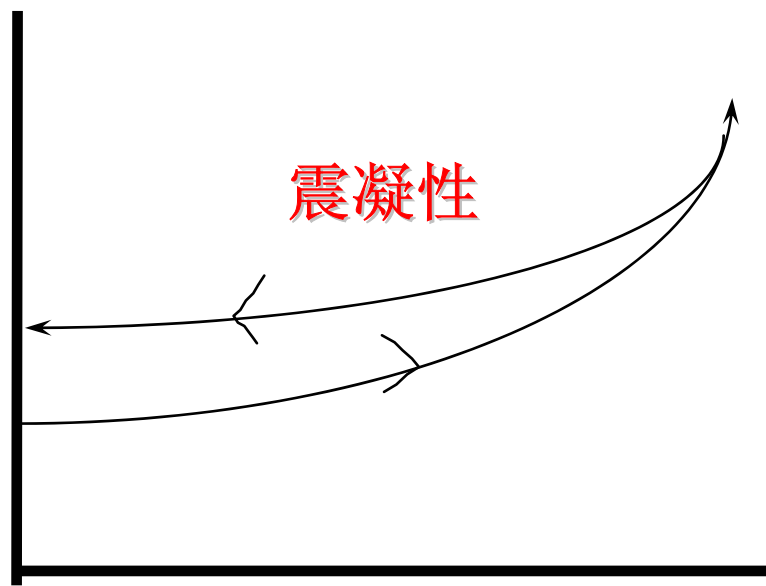
粘度



触变性

剪切速率/时间

粘度



震凝性

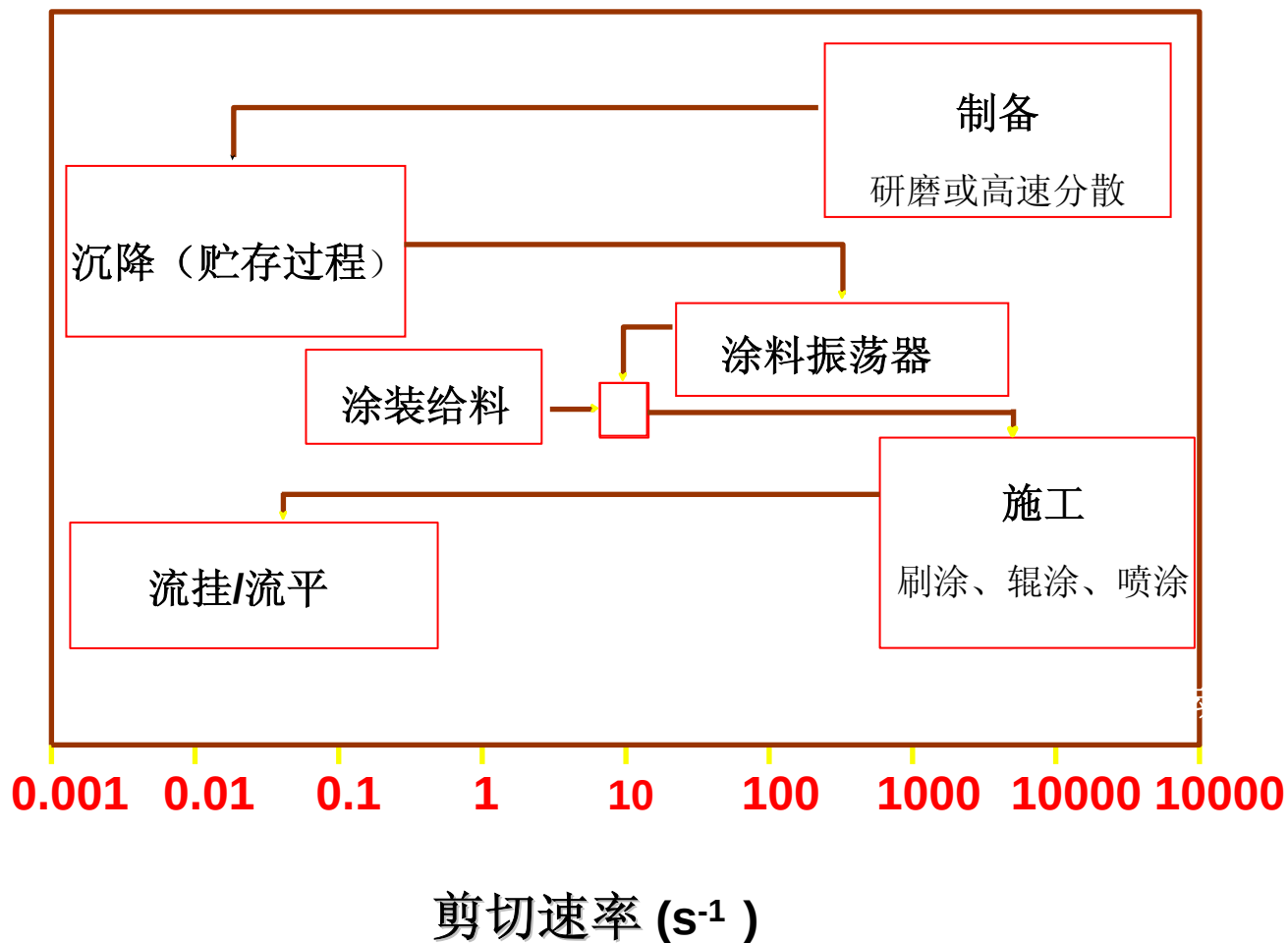
剪切速率/时间

各类非牛顿型流动特点

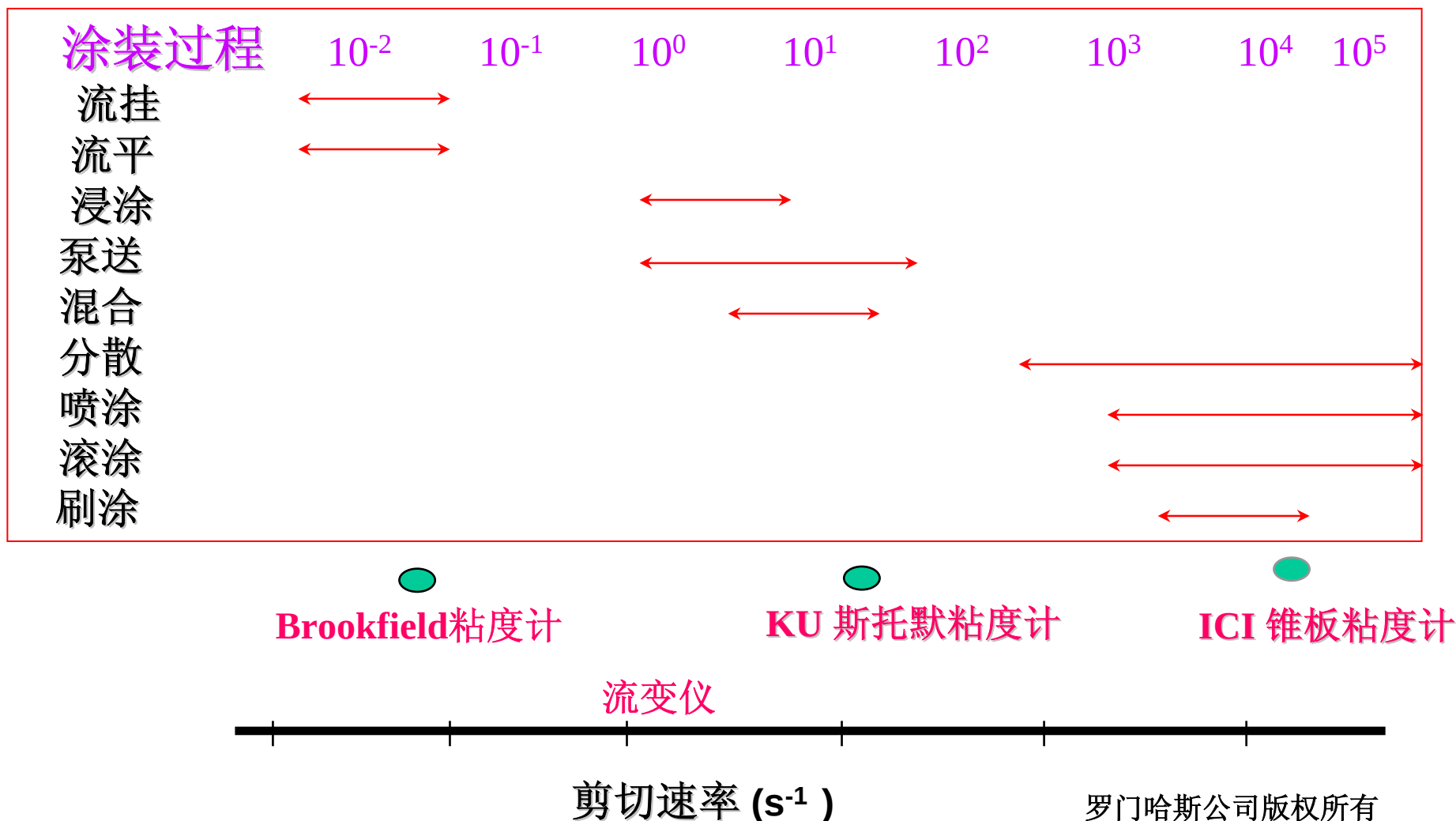
剪切条件	粘度变化	
	下降	上升
剪切速率上升	假塑性 (剪切变稀)	膨胀型 (剪切变稠)
剪切时间增加 (剪切速率恒定)	触变性	震凝性

涂料与流变学的关系

涂料和流变学的关系



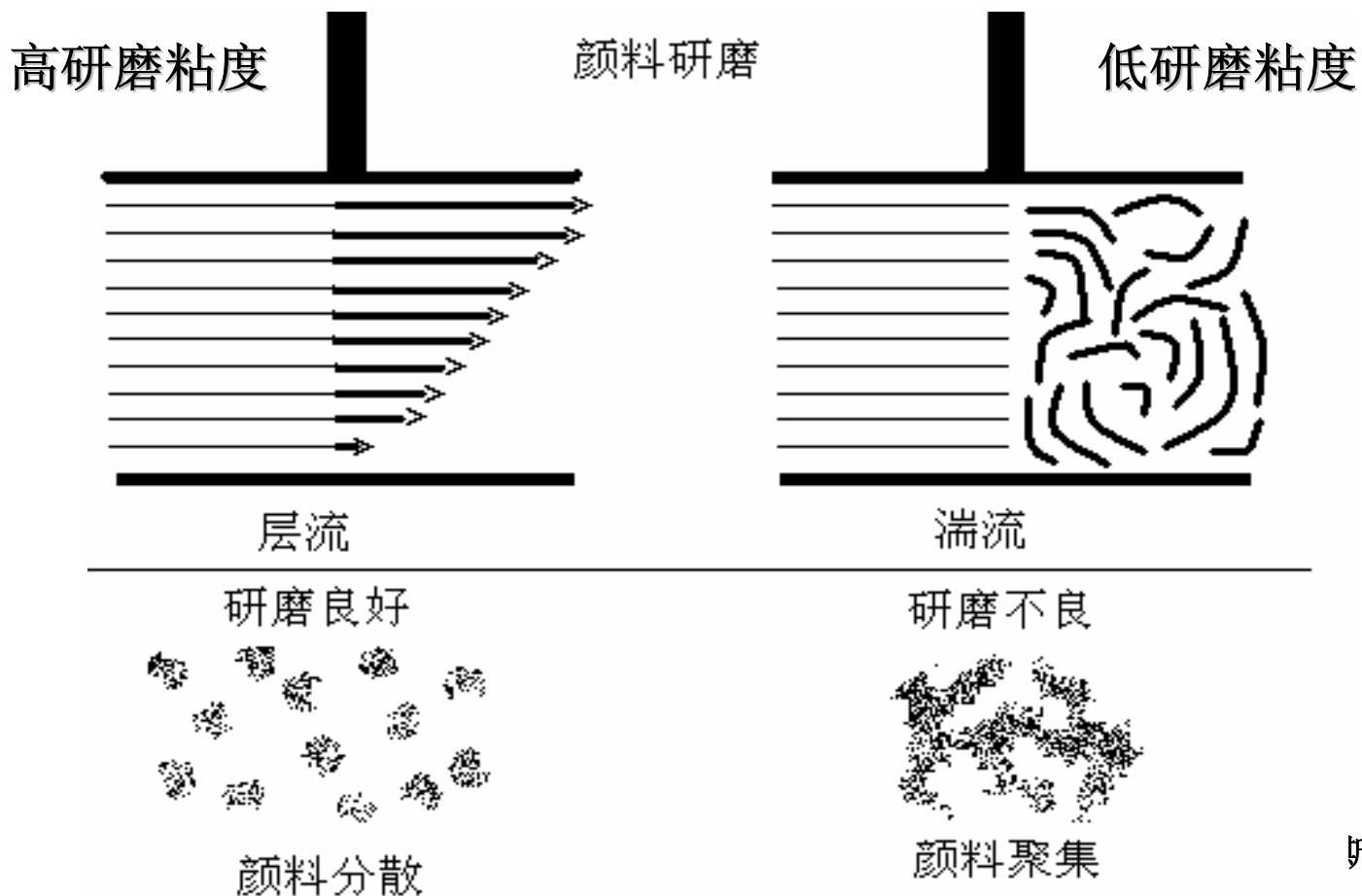
涂料和流变学的关系



涂料和流变学的关系

涂料制备：分散

漆膜的光学性能（遮盖、光泽）主要取决于颜填料分散的质量



涂料和流变学的关系

涂料贮存：沉降

- ❖ 沉降就是颜料、填料和其他固体物质在重力作用下一直下沉到容器的底部
- ❖ 颜料沉降是一个低剪切速率的现象：所涉及的剪切速率小于 10^{-2} s^{-1} ，所以涂料在这种剪切速率下的粘度对防止颜料的沉淀至关重要

克服沉降的常用方法

- ❖ 平衡颜料/填料的粒径分布（采用小粒径填料代替部分粒径较大的填料）
- ❖ 尽量降低溶剂和表面活性剂的用量，它们会降低低剪切速率下的粘度
- ❖ 通过选择增稠剂调高低剪切下的粘度（如将**RM-2020NPR** 替换为**RM-2020NPR/RM-8W** 混合物）
- ❖ 加入少量（**0.5-2 g/L**）**HEC**来增加低剪切粘度。但会影响流动和流平性以及抗飞溅性能

涂料和流变学的关系

涂料施工：蘸漆

蘸漆是在中等剪切速率($10-100\text{sec}^{-1}$)条件下的操作

- ❖ 涂料非常粘稠并且在罐内静置时就结构化，通常的一个感觉就是这种涂料很难涂装
- ❖ 涂料在罐中非常稀会导致涂料在涂刷转移过程滴落、施工时在垂直表面严重的流挂以及辊涂操作时飞溅

控制涂料在这个剪切速率范围的粘度会影响这些中等剪切下的性能（罐内外观、蘸刷、搅拌）。

涂料和流变学的关系

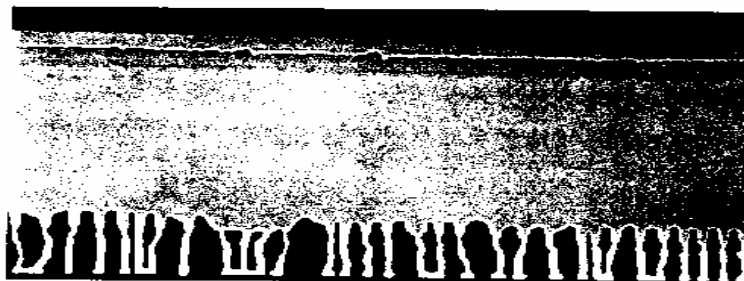
涂料施工：漆膜丰满度

- ❖ 刷涂、辊涂和喷涂操作取决于高剪切速率（ $>10^3\text{sec}^{-1}$ ）下的粘度
- ❖ 高剪切速率下的粘度越高，施工过程中涂料分布所受到的阻力越大，因而一次施工能获得较厚的漆膜。反之，高剪切速率下粘度低意味着涂料分布时受到的阻力较低，涂料容易铺展在基材表面相应漆膜较薄，导致遮盖力降低

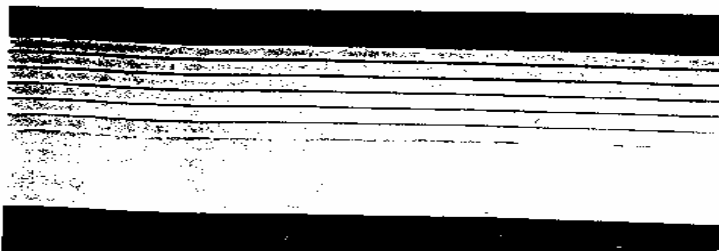
涂料和流变学的关系

涂料施工：流平流挂

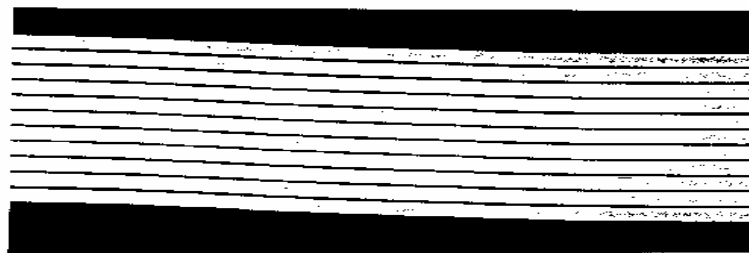
涂料 A



涂料 B



涂料C



涂料和流变学的关系

涂料施工：流平流挂

影响流平流挂影响因素

- ❖ 漆膜厚度
- ❖ 干燥速度
- ❖ 粘度（低剪切条件下）

最大的流平性和最小的流挂的目标相互矛盾

低剪切速率下的粘度降低有助于流平性，但同时增加了流挂
而增加漆膜厚度会加速流平，同时也增加了流挂

涂料和流变学的关系

涂料生产、储存和涂装操作中所需最佳流动特性

	粘度	剪切速率 s^{-1}
漆膜丰满度	高	高
沉降	高	很低<0.001
分散	高	$5 \times 10^5 - 10^{12}$
涂刷性	低	>20000
流平性	很低	低0.01-0.1
抗流挂性	高	低0.001-0.1

增稠剂的类型和选择

1. 增稠剂的分类
2. 常见增稠剂的分子结构
3. 增稠剂的增稠机理
4. 增稠剂的增稠效果
5. 增稠效率影响因素
6. 增稠剂选择

1. 增稠剂分类

增稠剂/流变助剂

非缔合型

纤维素 醚类

- **HEC**
- Natrosol 250
HBR

碱溶性 丙烯酸乳液

- ASE
- ASE-60

缔合型

疏水改性 碱溶性丙烯酸乳液

- **HASE**
- TT-935

非离子型 聚氨酯

- **HEUR**
- RM-2020NPR

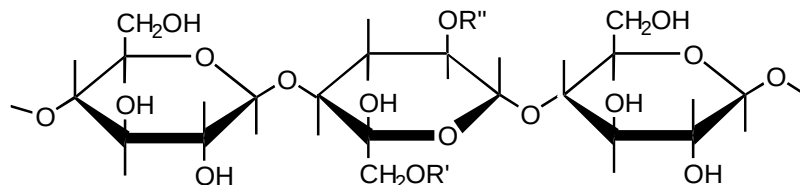
疏水改性 纤维素醚类

- HMHEC
- Natrosol Plus 330

2. 增稠剂的分子结构

增稠剂的分子结构

纤维素醚类增稠剂



❖ 分子量: 10万 – 100万

❖ (环状分子)刚性

纤维素衍生物, 通过取代到纤维素主链上的烷基不同得到不同产品

其中R和R'' 是:

a) CH_3

b) CH_2COONa

c) CH_2CH_3

d) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

e) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

f) $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

生产

羧甲基纤维素钠 (SCMC) (b)

羧甲基2-羧乙基纤维素钠 (b+d)

羟乙基纤维素(HEC) (d) **Natrosol 250 HBR**

甲基纤维素 (MC) - (a)

2-羟丙基甲基纤维素(HPMC) (a+f)

2-羟乙基甲基纤维素(HEMC) (a+d)

2-羟丁基甲基纤维素(a+e)

2-羟乙基乙基纤维素(HEMC) (c+d)

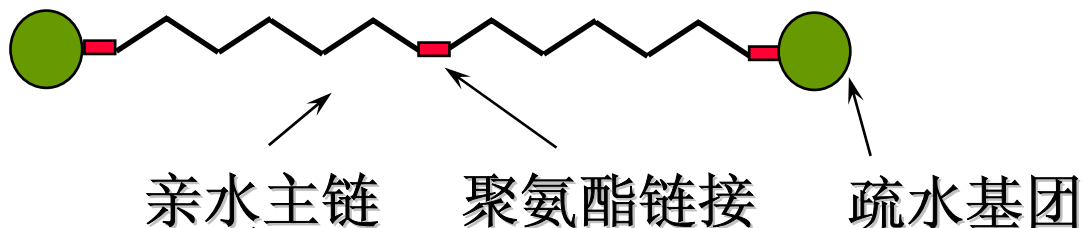
2-羟丙基纤维素(HPC) (f)

增稠剂的分子结构

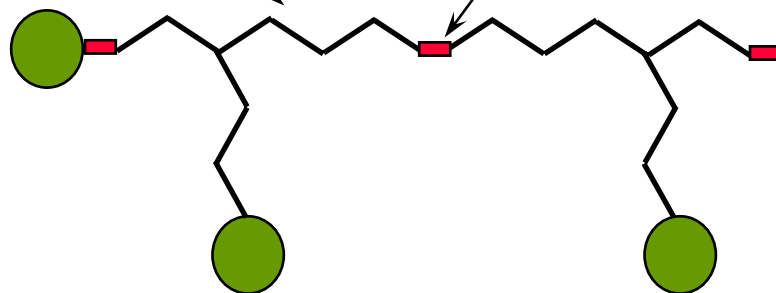
非离子型聚氨酯增稠剂 (HEUR)

(Hydrophobically modified Ethylene oxide URethane)

线型类



支链类



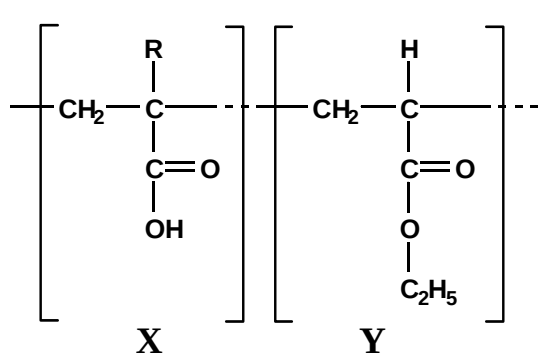
❖ 分子量: 5万 – 10万

❖ (分子)柔性

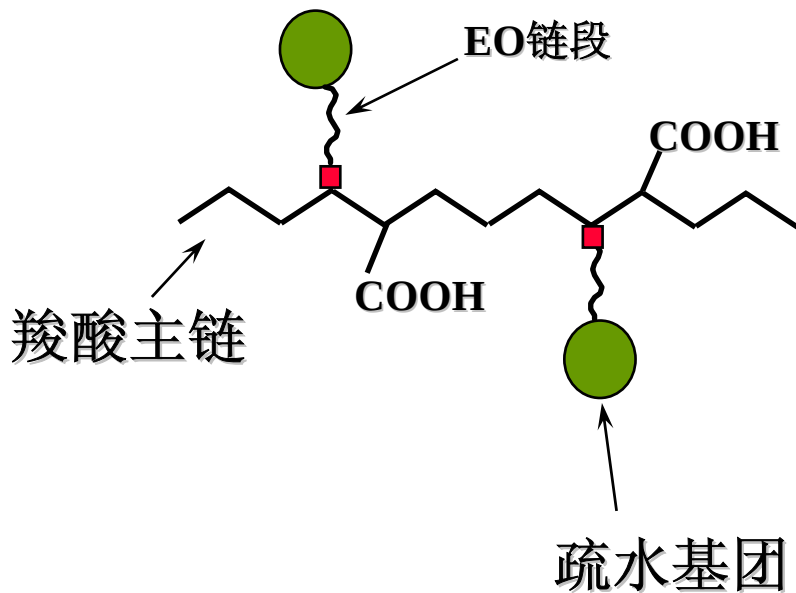
增稠剂的分子结构

疏水改性碱溶性乳液 (HASE)

(Hydrophobically modified Alkali Soluble Emulsion)



(R = CH₃ or H)

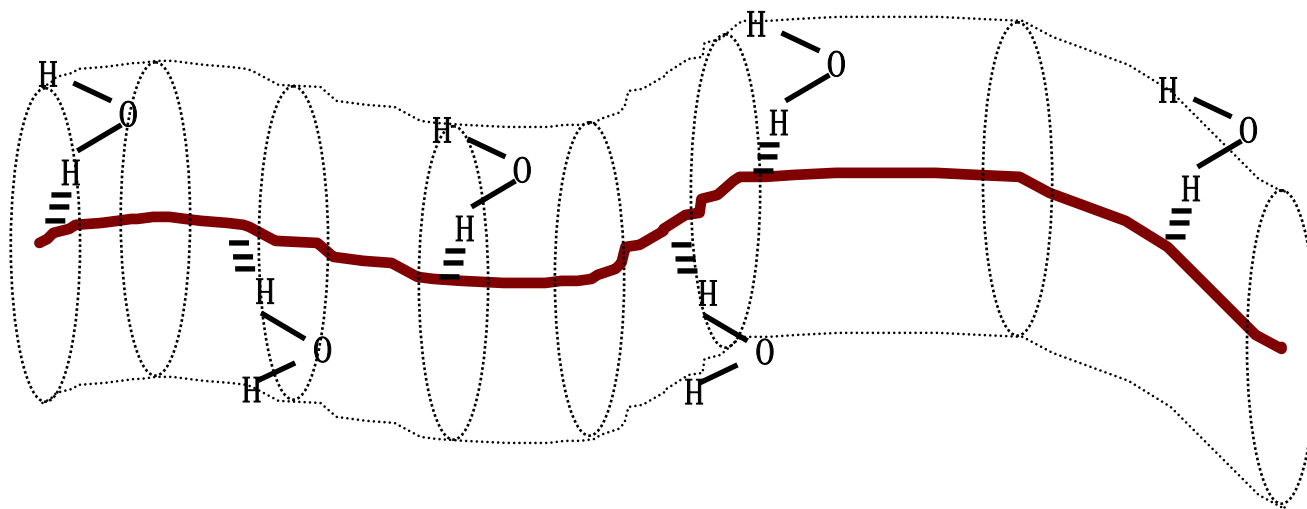


❖ 分子量: 几万 - 几十万

❖ (分子)刚性相对较弱

3.增稠剂的增稠机理

羟乙基纤维素**HEC**增稠机理



- ◇ 增稠水相 (氢键)
- ◇ 粘度取决于分子量和极性基团的水合能力



增稠剂机理

聚氨酯缔合型**HEUR**增稠剂增稠机理 (如:RM-2020NPR)

非离子表面活性剂

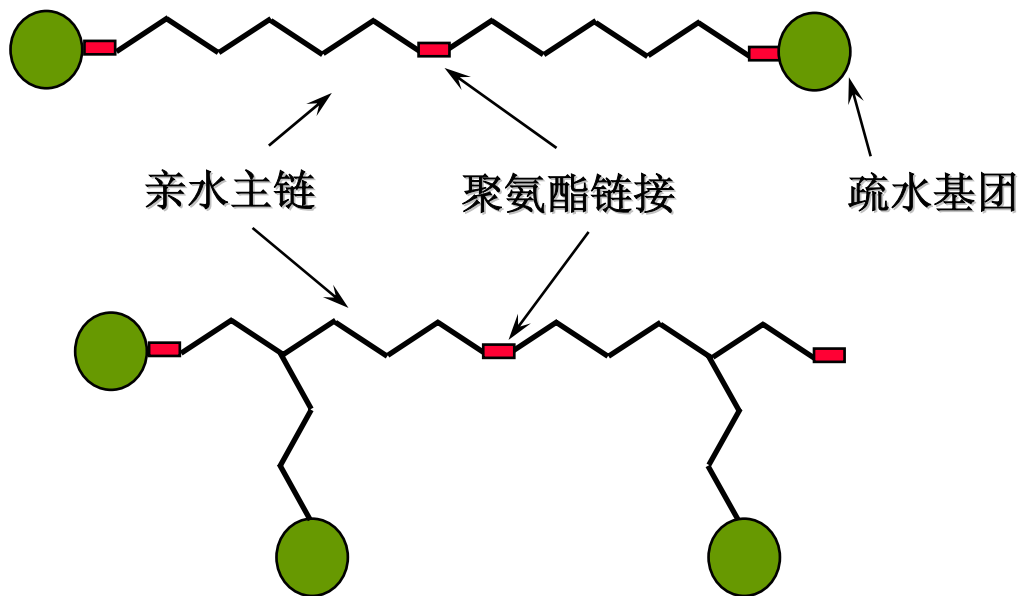
疏水基团  亲水端 

(分子量: 几百 - 几千)

聚氨酯
增稠剂

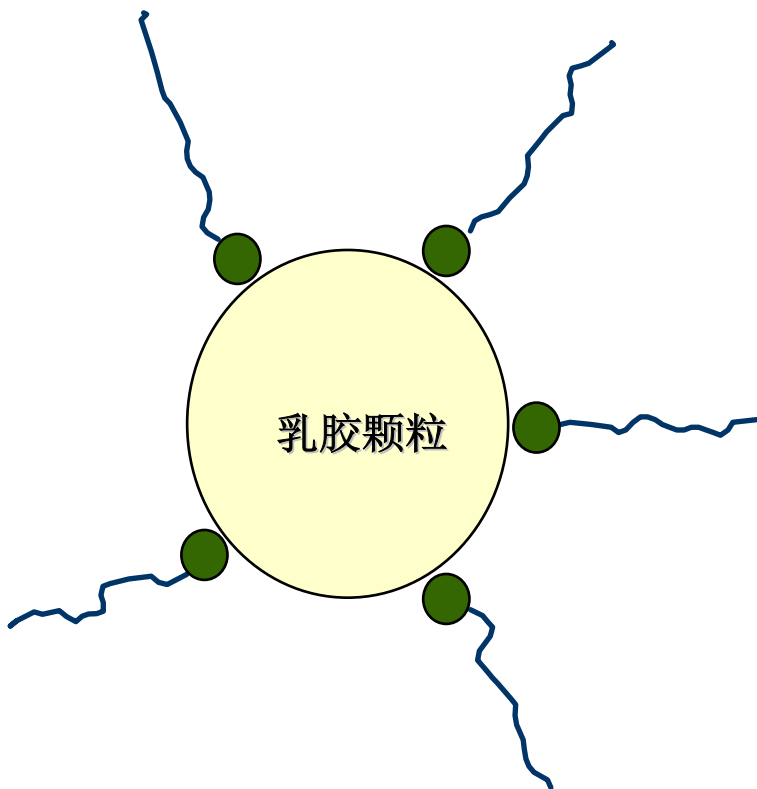
线型类

支链类



(分子量: 5万 - 10万)

表面活性剂与乳液的缔合

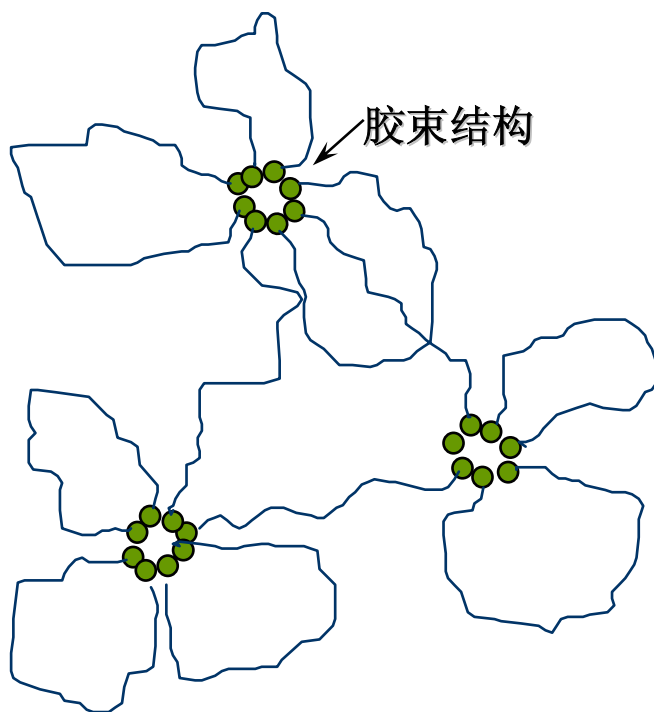


表面活性剂在乳胶颗粒表面的吸附

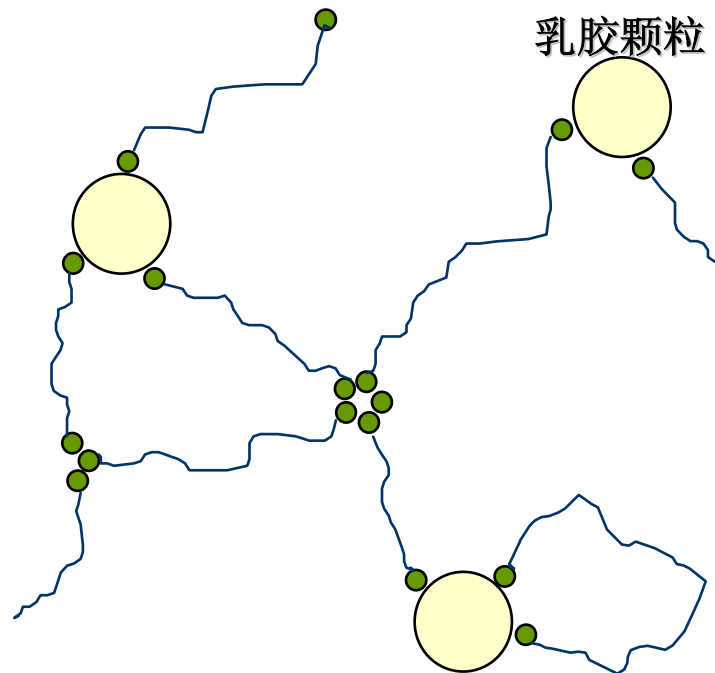


增稠剂机理

聚氨酯缔合型**HEUR**增稠剂增稠机理



水相中结构

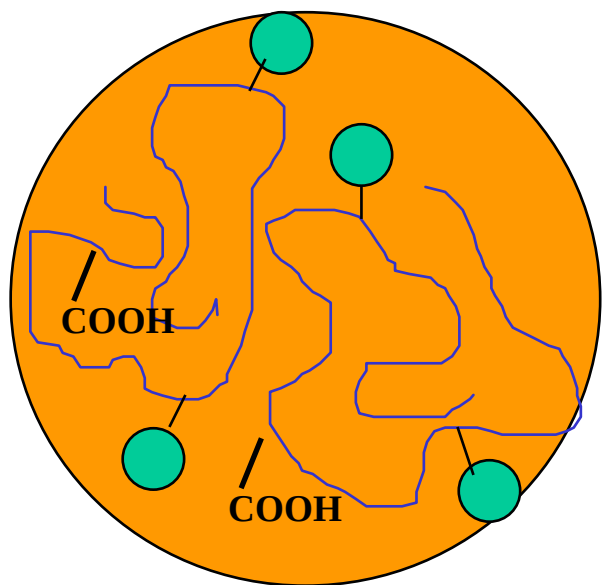


与乳胶颗粒作用

增稠乳液相

增稠剂机理

HASE类缔合型增稠剂增稠机理 (如:TT-935, DR系列)

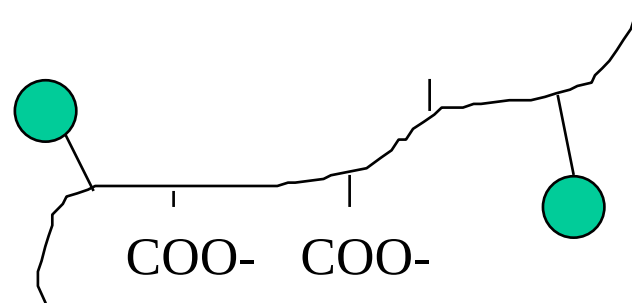


pH ~ 3-4 乳液形态供货

碱性环境



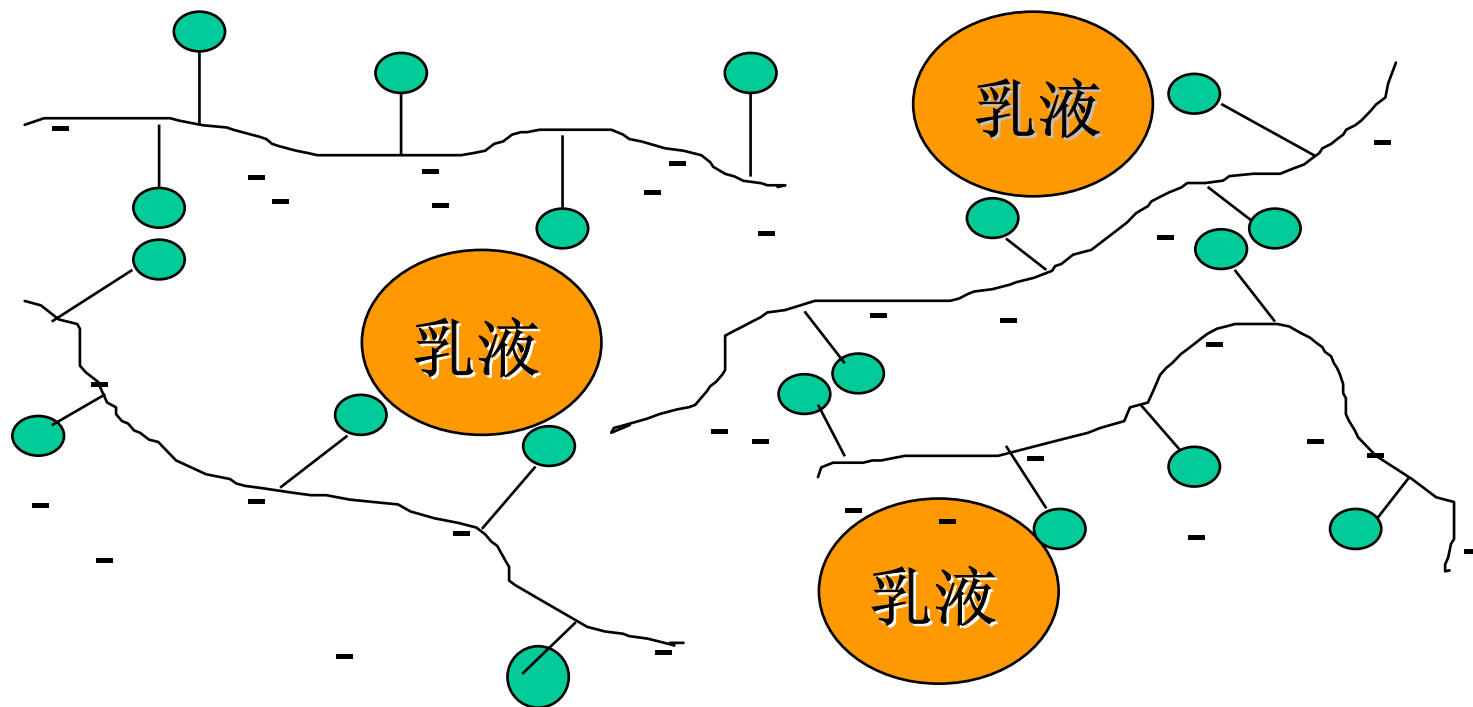
粘度上升, 体系增稠



pH ~ 7-10

增稠剂机理

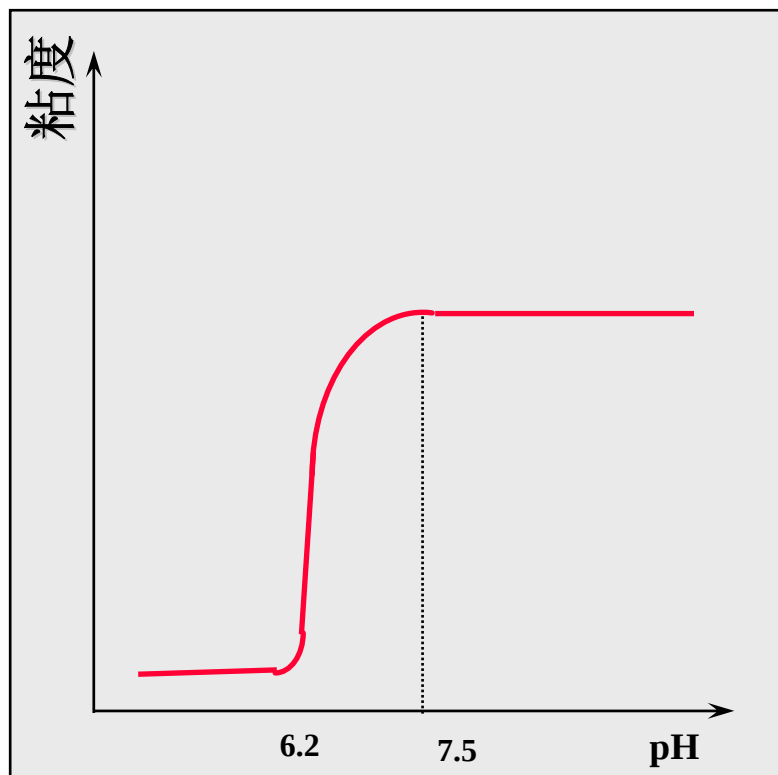
HASE类缔合型增稠剂增稠机理 (如:TT-935, DR系列)



增稠水相及乳液相

HASE类缔合型增稠剂

(如:TT-935, DR系列)

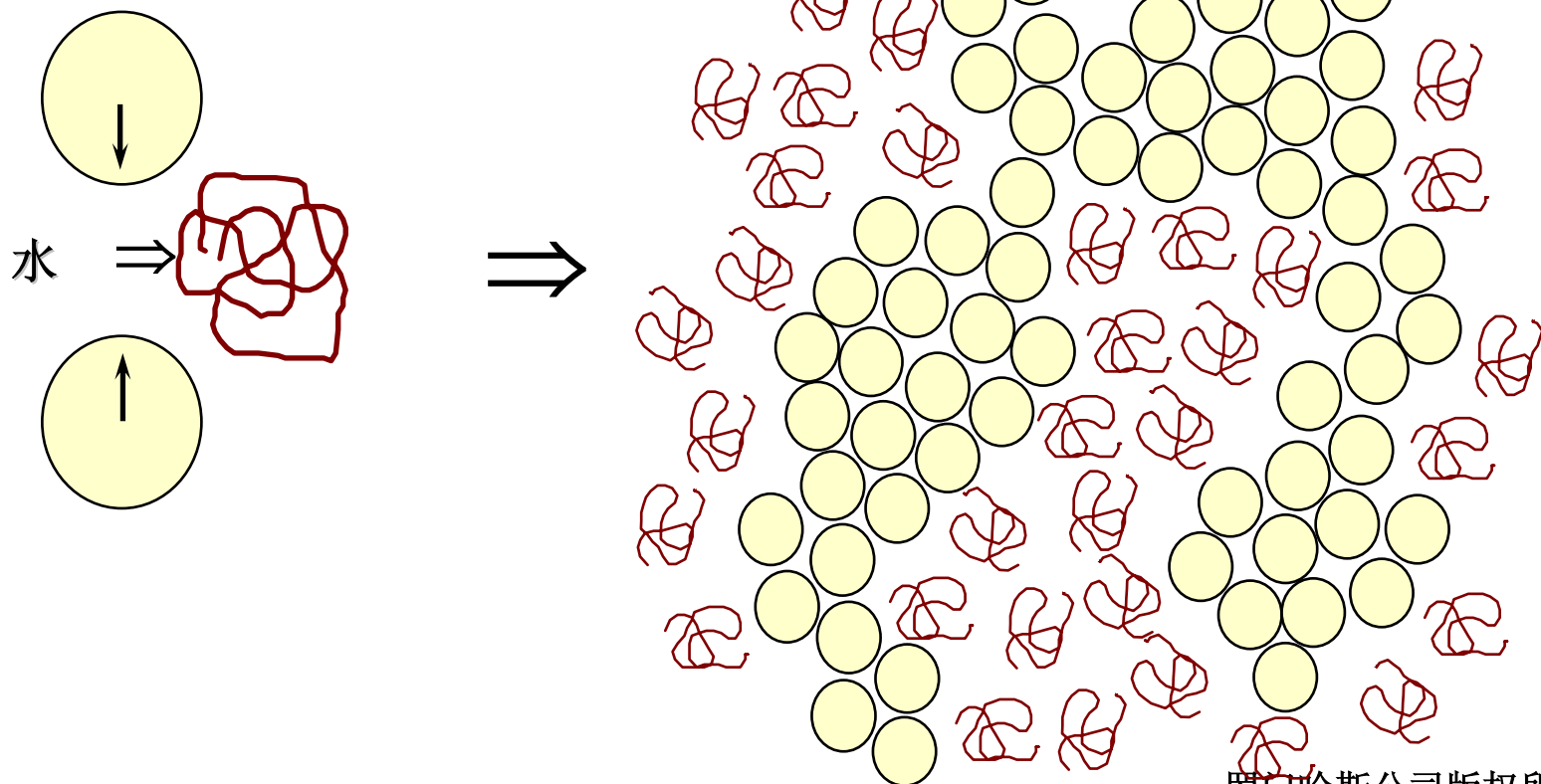


4. 增稠剂的增稠效果

增稠效果

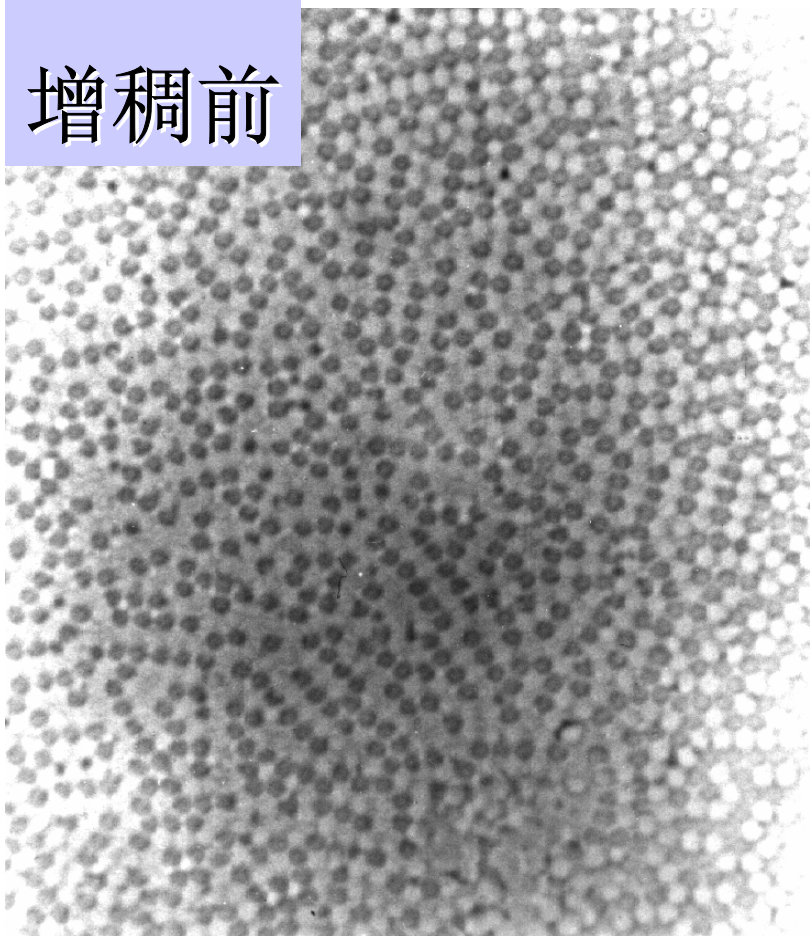
纤维素醚类增稠剂的增稠效果

导致体积限制絮凝

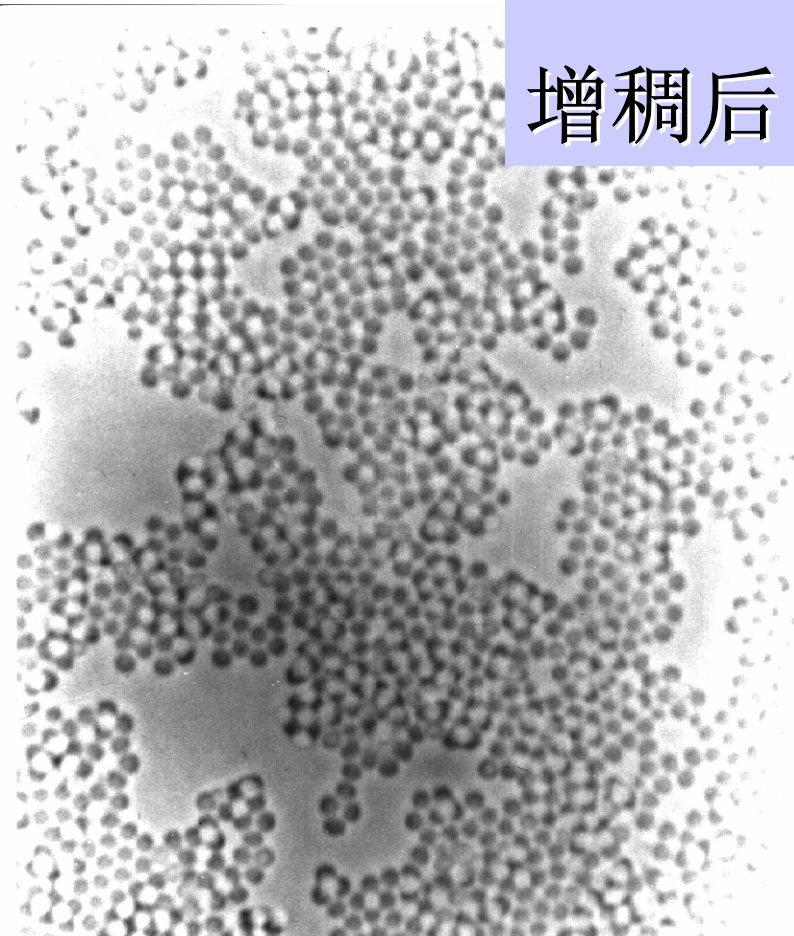


纤维素醚类增稠剂的增稠效果

增稠前



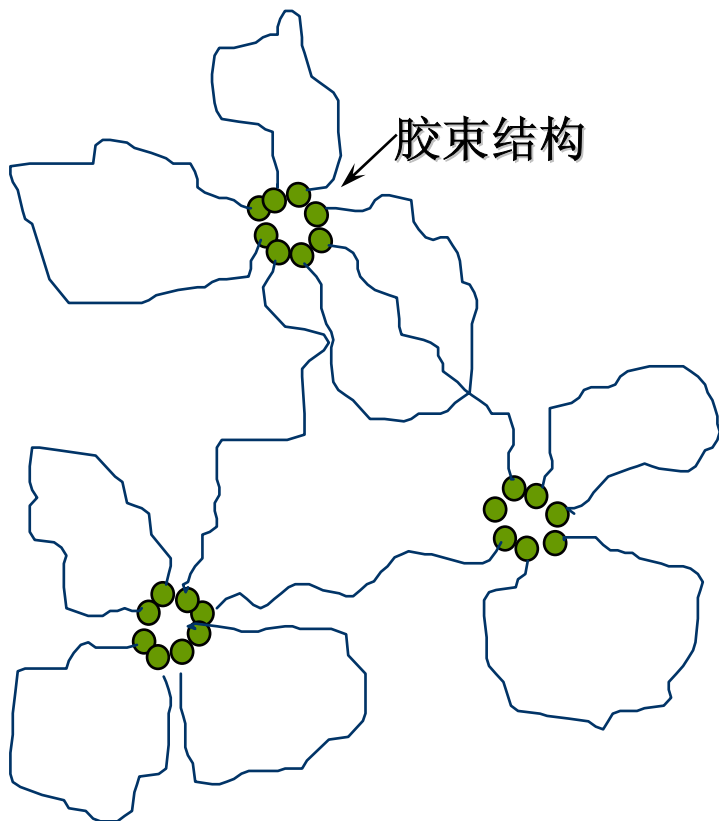
增稠后



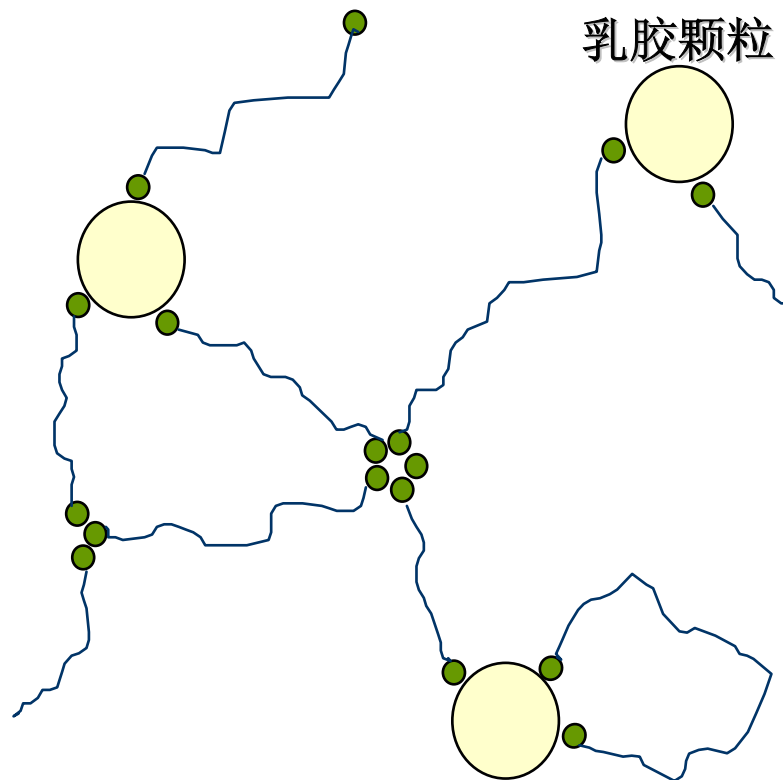
乳液增稠前后的电子显微照片

增稠效果

缔合型增稠剂增稠效果



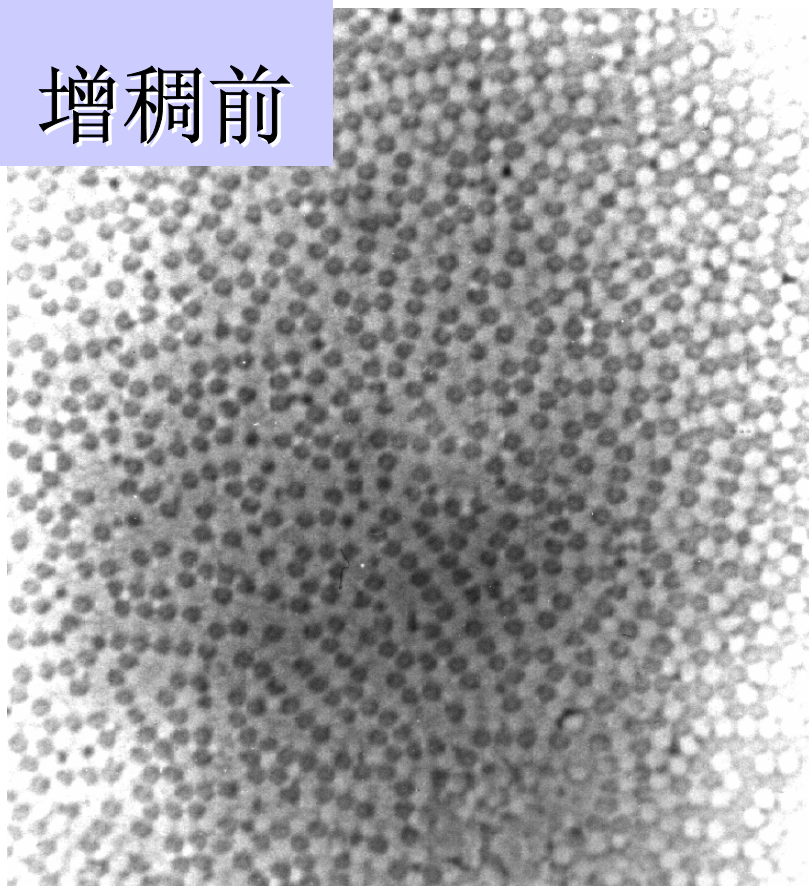
水相中结构



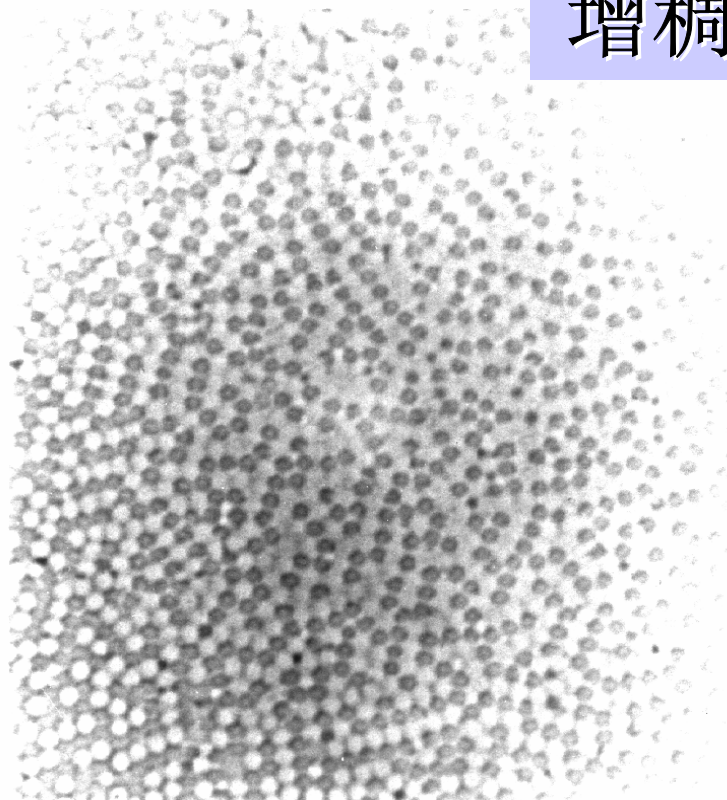
与乳胶颗粒作用

缔合型增稠剂的增稠效果

增稠前



增稠后



乳液增稠前后的电子显微照片



增稠效果

纤维素醚类增稠剂

优势

配方相对简单

粘度稳定性好,对 pH 及配方其它组份敏感性小

局限性

易受微生物侵蚀

施工时抗飞溅性差

漆膜丰满度低, 流平差

光泽展现差

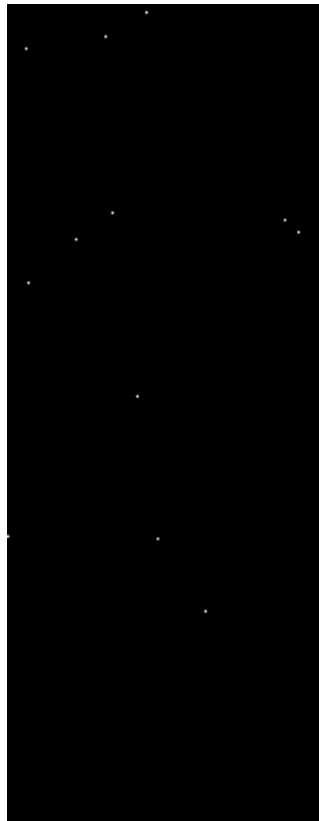
生产操作不便(干粉、水溶液、溶液浆)

增稠效果

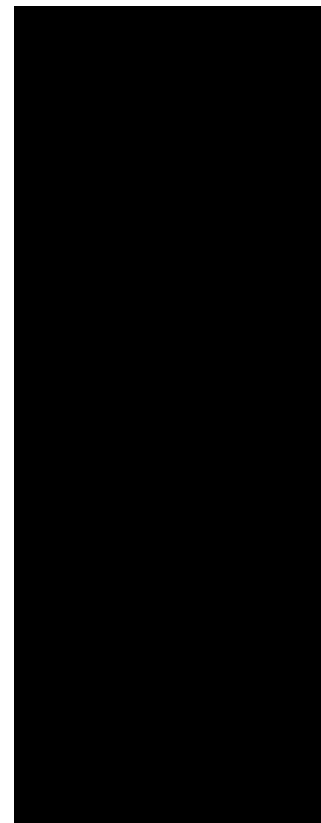
滚涂飞溅示意图



纤维素增稠剂



ACRY SOL TT-935



ACRY SOL RM-2020 NPR



增稠效果

聚氨酯类缔合型**HEUR**增稠剂 (如:RM-2020NPR, RM-8W)

优势

- ❖ 生物稳定性好-抗生物降解
- ❖ 优异的抗飞溅性
- ❖ 类似醇酸漆的流动效果
- ❖ 较好的耐水性及涂膜耐久性
- ❖ 涂膜丰满度高，涂膜均匀，可获得高光



增稠效果

聚氨酯类缔合型**HEUR**增稠剂

局限性

- ❖ 增稠效率受乳液、PVC、体积固含量等多种因素影响
- ❖ 对表面活性剂/醇类溶剂/分散剂等敏感-着色时粘度降低明显



增稠效果

HASE类缩合型增稠剂 (如:TT-935, DR 系列)

优势

- ❖ 生物稳定性好-抗生物降解
- ❖ 优良的抗飞溅性
- ❖ 与纤维素醚类增稠剂及ASE比较，漆膜丰满度和流平性改善
- ❖ 液体形式供货，生产操作简单
- ❖ 低成本

增稠效果

HASE类缩合型增稠剂

局限性

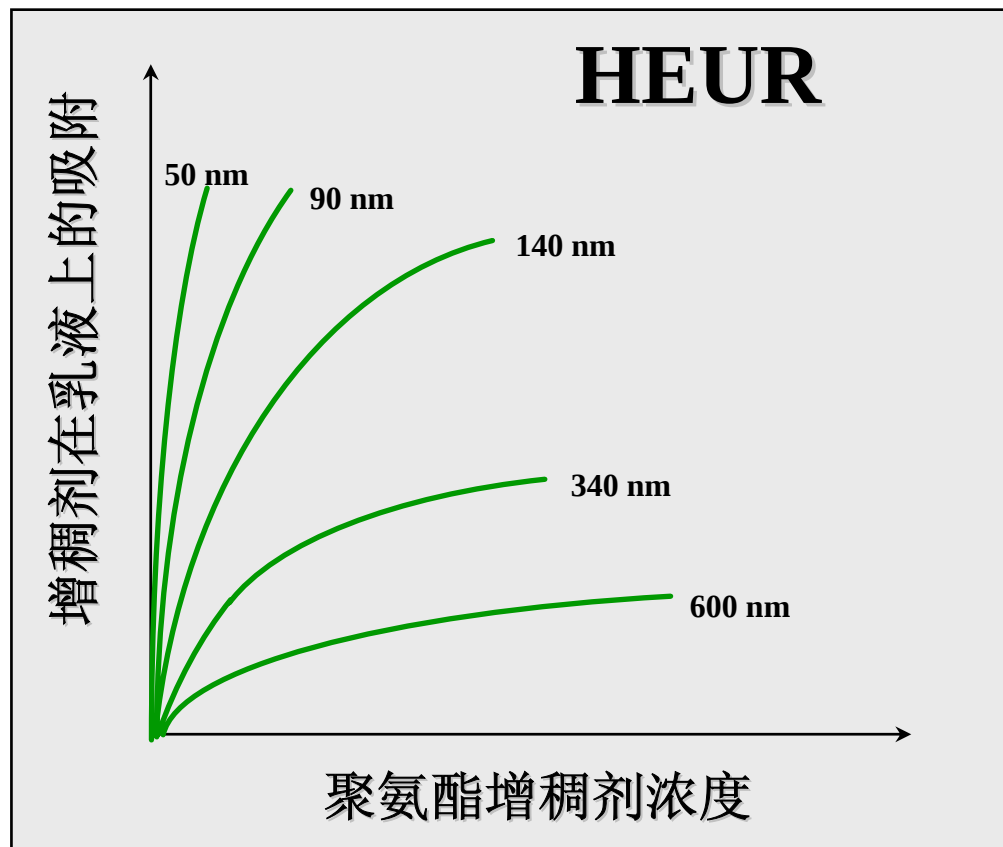
- ❖ 使用时需调节pH
- ❖ 耐水/耐碱性相对较差
- ❖ 与分散剂配合使用不当时可能造成颜料絮凝或光泽下降
- ❖ 增稠效率受乳液、PVC、体积固含量等多种因素的影响
- ❖ 对表面活性剂/醇类溶剂/分散剂等较敏感

5.影响缔合型增稠剂增稠效率的因素

- ❖ 乳液粒径大小
- ❖ 乳液的种类
- ❖ 与表面活性剂的相互作用
- ❖ 与有机溶剂的相互作用
- ❖ 颜料体积浓度(PVC)的影响
- ❖ 体积固体含量(VS)的影响

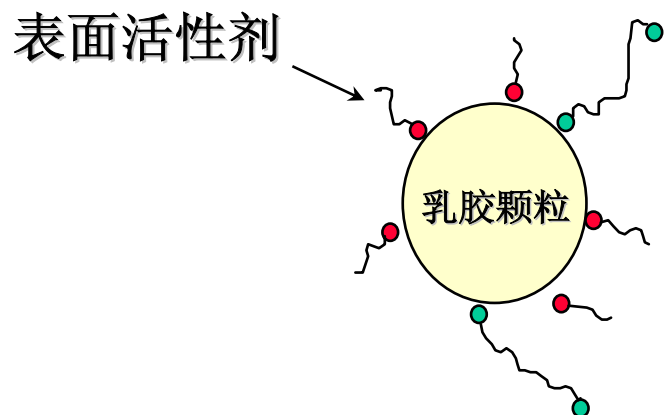
增稠效率影响因素

乳液粒径大小影响

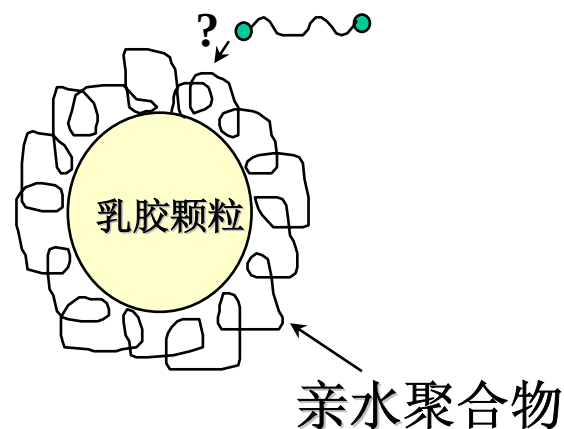


增稠效率影响因素

乳液种类影响 - 亲水性/稳定形式



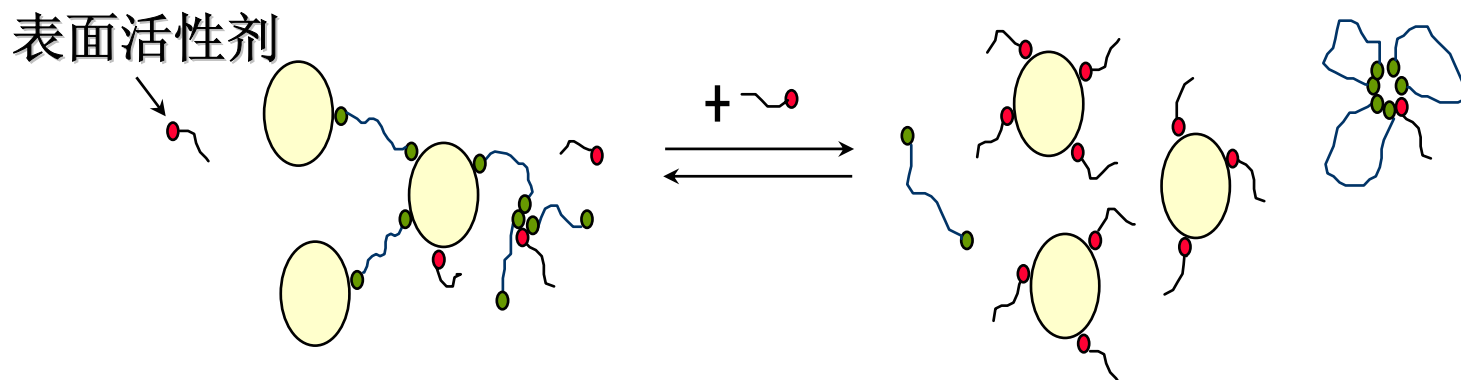
表面活性剂稳定



胶体稳定

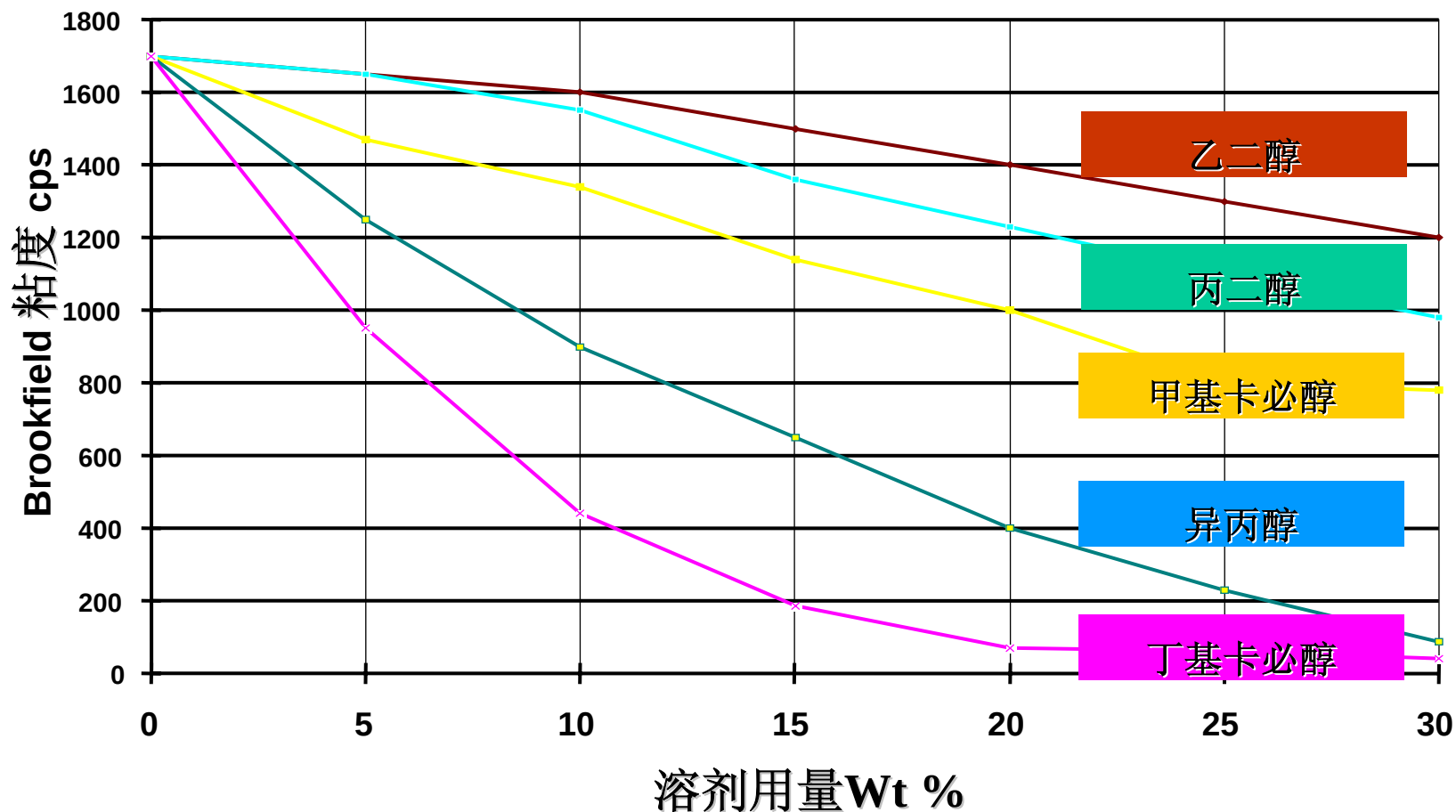
增稠效率影响因素

与表面活性剂的相互作用



增稠效率影响因素

与有机溶剂(水溶性)相互作用



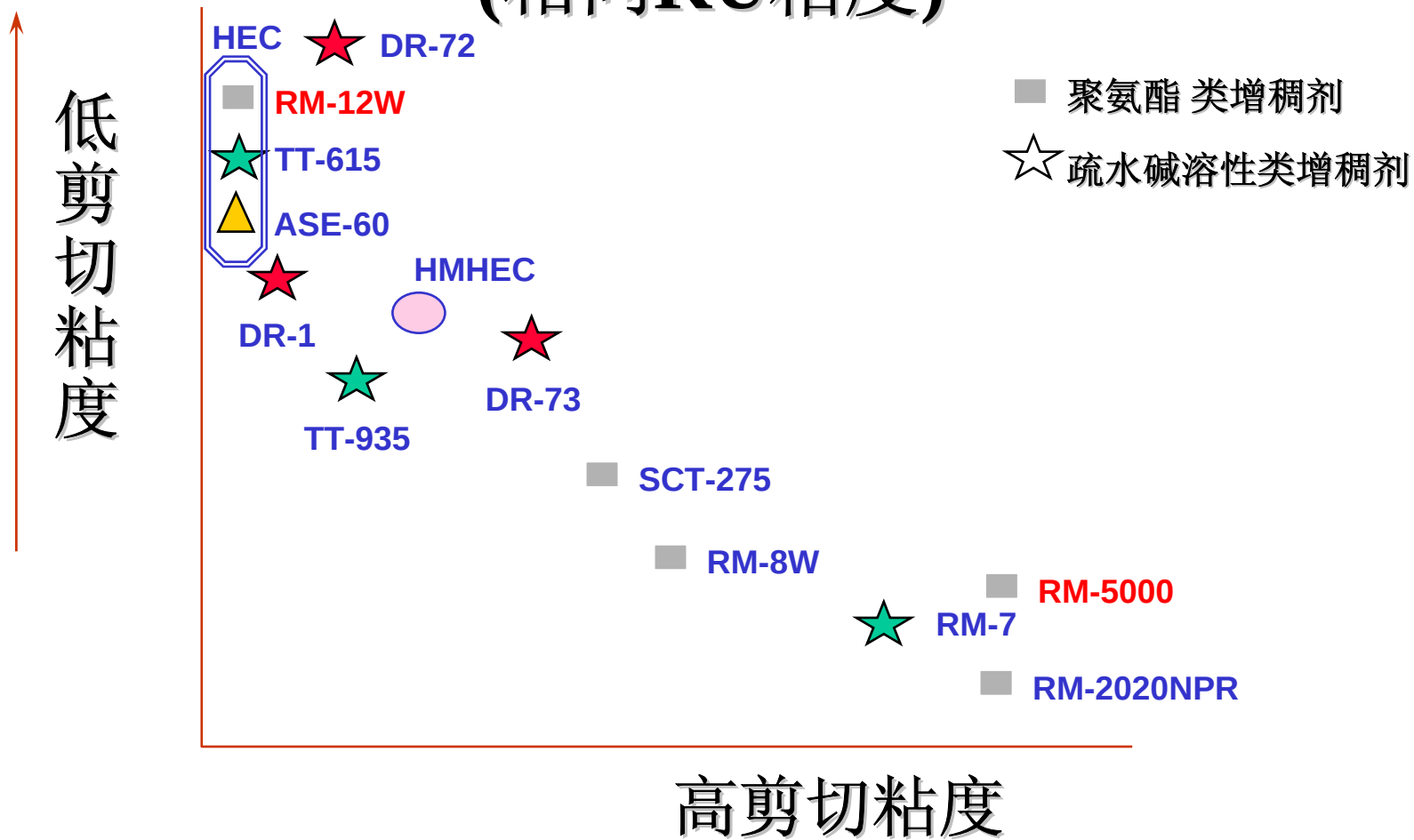
6. 增稠剂选择指南

不同增稠剂性能比较

性质	纤维素	HASE TT-935, DR	HEUR RM-2020NPR
抗飞溅性	差	很好	优
流平性	差	尚好-优	优
漆膜丰满度	低	尚好-优	优
高光泽潜力	低	尚好-优	优
粘度稳定性	不敏感	中度-敏感	敏感
pH敏感性	不敏感	中度敏感	不敏感
耐擦洗性	-	取决于配方	优于纤维素增稠剂
耐碱性	很好	不好-好	优于纤维素增稠剂
抗腐蚀性	低	低	很好
电解质敏感性	不敏感	中度-敏感	不敏感
生物稳定性	差	优	优

增稠剂选择指南

增稠剂流变性能比较 (相同KU粘度)

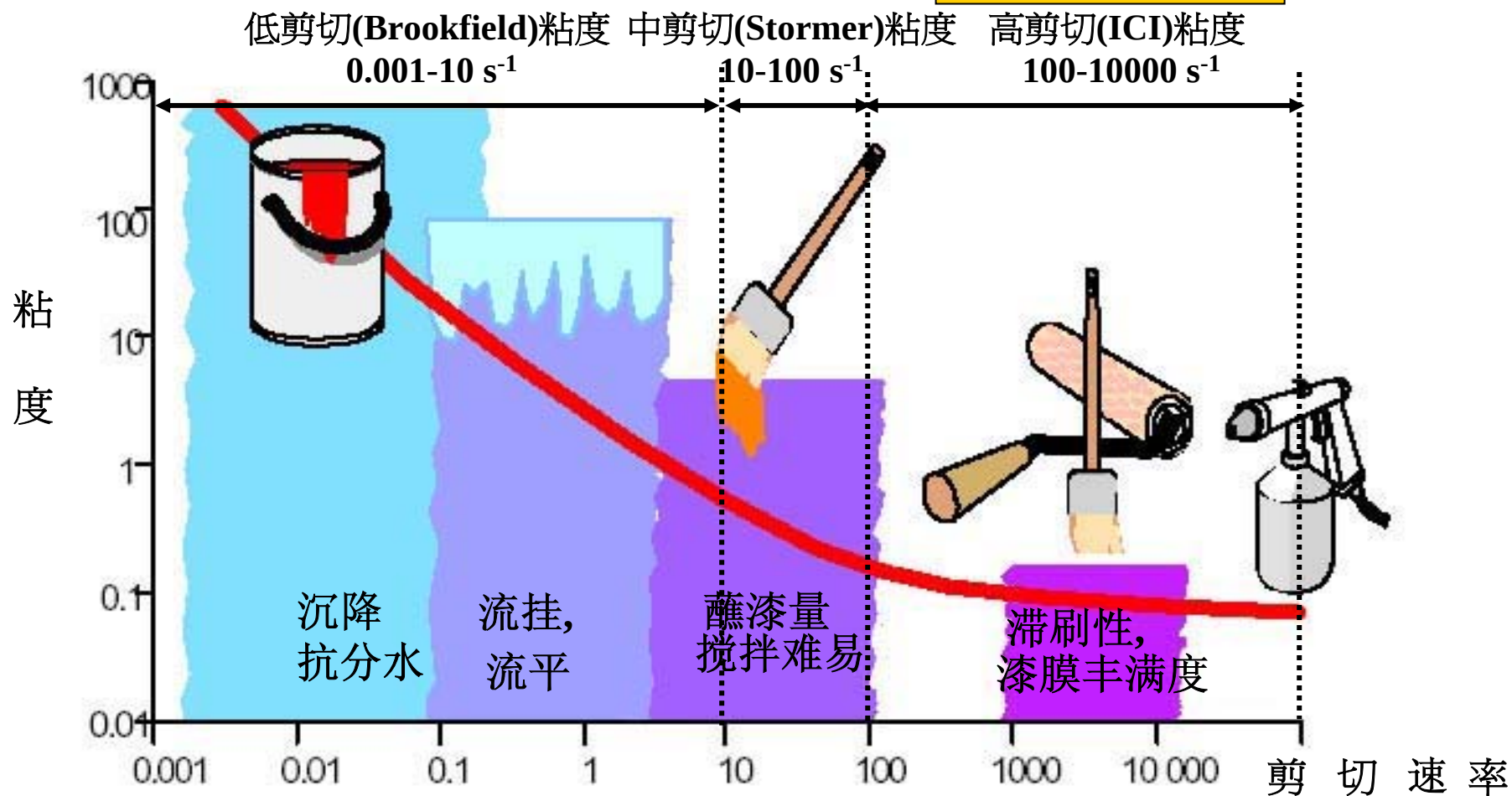


增稠剂选择指南

低剪切粘度增稠剂
RM-12W, TT-615,
DR-72, ASE-60

中剪切粘度增稠剂
RM-8W, SCT-275,
DR-1, TT-935

高剪切粘度增稠剂
RM-5000,
RM-2020 NPR
DR-73



增稠剂选择指南

ACRYSOL 碱溶性增稠剂

	Acrysol ASE-60
外观	乳白色液体
固含量 %	28
化学类型	阴离子
pH 值	2.1 - 4.0
比重 25 ° C	1.06
流变特性 @ 低剪粘度	很高低剪粘度
粘度 25 ° C cps (转子/转速)	4 (1/12)

Acrysol TT-935	Acrysol TT-615
乳白色液体	乳白色液体
30	30
阴离子	阴离子
2.1 - 3.5	2.5 - 3.5
1.05	1.06
高低剪粘度	很高低剪粘度
30 (1/60)	20 (1/60)

提示:

Acrysol ASE-60

价格最低。适用于浮雕拉毛漆和密封材料。

Acrysol TT-935

KU/ICI 粘度平衡. 最通用推荐用于内墙平光, 蛋壳光和缎光涂料

Acrysol TT-615

有效建立 KU粘度,需调节pH值,与TT-935相比更趋假塑性, 拉毛

增稠剂选择指南

ACRYSOL DR增稠剂

	Acrysol DR-1	Acrysol DR-72	Acrysol DR-73
外观	乳白色液体	乳白色液体	乳白色液体
固含量 %	30	30	30
化学类型	阴离子	阴离子	阴离子
pH 值	4.0 – 5.0	4.0 – 5.0	4.0 – 5.0
比重 25 ° C	1.06	1.06	1.06
流变特性 @ 低剪粘度	高低剪粘度	很高低剪粘度	高低剪粘度
粘度 25 ° C cps (转子/转速) (1/12)	30	30	30

提示:

Acrysol DR-1

有效建立 中剪切粘度,替代中分子量纤维素增稠剂

Acrysol DR-73

建立较高的高剪切(ICI)粘度,替代低分子量纤维素增稠剂

Acrysol DR-72

类似于 HEC建立低剪切粘度和抗流挂、抗沉降性能替代高分子量纤维素增稠剂

色漆:建议DR-72 / DR-73匹配使用

增稠剂选择指南

ACRYSOL HEUR 增稠剂（不含溶剂）

	Acrysol RM-8W	Acrysol RM-12W
外观	混浊粘稠液体	混浊粘稠液体
固含量 %	17.5	19
溶剂	水	水
化学类型	非离子	非离子
比重, 25 ° C	1.04	1.04
流变特性 @ 低剪粘度	中等粘度	很高粘度
粘度 25 ° C cps (转子/转速)	3000 (4/6)	<4000 (4/6)

提示:

Acrysol RM-8W

高效KU增稠，提供尤其适合粒径小，高光的乳液。适用于低PVC内外墙丝光至高光，低VOC配方。

Acrysol RM-12W

尤其适合喷涂和厚涂，并保持良好的流动性。高效的假塑性，抗分水。

上述产品可用于内外墙涂料获得很好的流动性

RM-8W, RM-12W建议与RM-2020NPR, RM-5000配合使用

增稠剂选择指南

ACRYSOL HEUR 增稠剂（不含溶剂）

	Acrysol RM-5000	Acrysol RM-2020NPR
外观	乳白色液体	混浊粘稠液体
固含量 %	18.5	20
溶剂	水	水
化学类型	非离子	非离子
比重, 25 ° C	1.045	1.04
特性 @ 低剪粘度	低粘度	低粘度
粘度 25 ° C cps	2000-4000	3000 (4/6)

提示:

Acrysol RM-5000

HEUR系列中对ICI最有效的增稠剂。特别适用于低味低VOC要求的配方使用，能单独或配合使用于平光至高光配方以提供良好的流动特性

Acrysol RM-2020NPR

高效ICI增稠，漆膜丰满，并提供优异的流动和流平性能。适用于内外墙平光至高光配方。

增稠剂选择指南

ACRYSOL HEUR 增稠剂(含溶剂)

	Acrysol SCT-275
外观	混浊粘稠液体
固含量 %	17.5
溶剂	DGBE / 水 20/80
化学类型	非离子
比重, 25 ° C	1.04
流变特性 @ 低剪粘度	中等到高粘度
粘度 25 ° C cps (转子/转速)	2500 (4/6)

提示:

Acrysol SCT-275

高效增稠，可作为单独增稠剂使用。适用于低体积固含量的内外墙平光至高光配方。性价比优。