



涂料基础

姜英涛 编

化学工业出版社

涂 料 基 础

姜英涛 编

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

涂料基础/姜英涛编. —北京:化学工业出版社,1997.7
ISBN 7-5025-1883-5

I. 涂… II. 姜… III. 涂料-基础理论 IV. TQ630.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 04839 号

涂 料 基 础

姜英涛 编

责任编辑:顾南君

责任校对:蒋 宇

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印制厂印刷

北京市文盛装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 7 $\frac{1}{4}$ 字数 165 千字

1997 年 9 月第 1 版 1997 年 9 月北京第 1 次印刷

印数:1—4000

ISBN 7-5025-1883-5/TQ·977

定价:15.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

前 言

涂料是一种多组分的混合物,它的性质和性能是各组分间相互作用的最终表现。多年来,研究工作者力图理解这些复杂的相互作用,从而推断或估计出某个涂料的最终的性质和性能,以期用理论代替反复的、耗时费力的试验。

涂料技术是多学科的综合。近 20~30 年来,许多从事涂料研究和生产的技术人员借用了相关学科的理论,虽然对各组分相互作用的总体尚未有足够的理解,然而对单项的、局部的已有了一定的理解,并已进入了实际应用阶段。即使是这样,单项的、局部的成果的了解,对工程技术人员在实际工作和研究中还是很有帮助的,意义是相当重大的。根据编者在理解的水平基础上,将这些成果汇集成册,或许对读者有所裨益,这是编写这本书的初衷。由于对这么多学科无法有全面的理解,疏漏与错误在所难免,希望读者批评指正。

本书得居滋善高级工程师的指正和补充,特此致谢。

编 者

1997 年 4 月

内 容 提 要

全书共分六章,作者结合工业实际,详细介绍了涂料的流变性、表面张力、溶剂的性能、颜料与颜料的分散、漆膜的机械性质和涂料的热固化等有关理论知识,有助于从事涂料研究、生产和应用的工程技术人员,通过对涂料各组分之间的复杂的相互作用的理解来推断或估计出某个涂料的最终性质和性能。

本书可供从事涂料研究、生产、管理以及应用的工程技术人员阅读,也可作为大专院校师生教学参考。

目 录

前言

第一章 涂料的流变性	1
一、流变性简述	1
二、流变性与涂料的质量	11
三、涂料的组成与流变性	14
四、流变性的测定	29
五、粘度计	33
六、与流变性有关的漆膜弊病	46
主要参考文献	47
第二章 表面张力	50
一、表面张力简述	50
二、表面张力与涂料的质量	55
三、表面活性剂	57
四、降低涂料表面张力的途径	65
五、湿膜的流平	70
六、表面张力的测定	71
七、表面张力的估算	77
八、由表面张力引起的漆膜弊病	78
主要参考文献	84
第三章 溶剂	86
一、溶剂的溶解能力	86
二、溶剂的挥发特性	109
三、混合溶剂的配方设计	122
四、偶合溶剂	129

五、自由基聚合反应中的溶剂	132
六、一些成膜聚合物常用的溶剂	134
七、因溶剂选用不当而引起的漆膜弊病	135
主要参考文献	136
第四章 颜料与颜料的分散	139
一、颜料在涂料中的作用	139
二、颜料体积浓度	142
三、颜料在研磨中的分散	148
四、颜料分散稳定化机理	152
五、颜料的吸附特性	159
六、颜料分散剂	166
七、研磨料配方的设计	170
八、颜料分散机械	177
九、颜料分散程度的测定	181
主要参考文献	182
第五章 漆膜的机械性质	186
一、粘弹性简述	186
二、漆膜粘弹性的测定	191
三、粘弹性与漆膜结构	197
四、漆膜机械性质测试	206
主要参考文献	209
第六章 涂料的加热固化	211
一、交联固化过程	211
二、烘烤条件的设定	213
三、交联密度及其测试方法	220
四、烘烤窗	222
主要参考文献	225

第一章 涂料的流变性

流变性是涉及液体在承受应力下的不可逆形变,是涂料在生产、贮存和涂装中的重要性质之一,并最终反映到干膜的性质。

一、流变性简述

液体受力产生流动,由于作用力的不同,流动形式也不同。当承受剪切力时,则产生简单剪切(simple shear)(简称剪切)而作单向层流;当承受压力时,则产生纯剪切(pure shear)而作左右向流动,如图 1-1 所示;当承受拉力时,因同时承受剪切和伸长而产生复杂的流动。

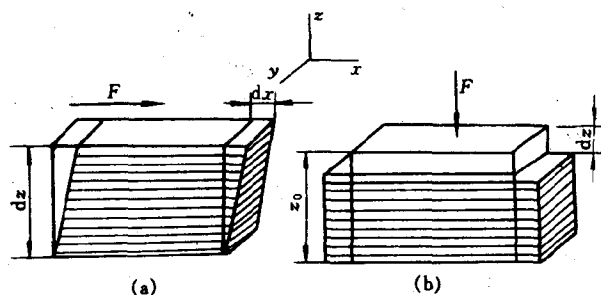


图 1-1 简单剪切和纯剪切模型

(a) 简单剪切; (b) 纯剪切

(一)简单剪切下的流变性

涂料工业中对流变性的研究侧重于简单剪切,当液体受到

简单剪切而作层流,这层流可以看作是流体以平行的薄层在流动如图 1-1(a)所示,层与层之间有速度差。当剪切力 F 作用于面积为 A 的液层上,则所受的剪切应力 τ 为 F/A ;在相距为 dz 的液层间移动的距离差为 dx ,则剪切形变为 dx/dz ,剪切速率 D 为 $(dx/dz)/dt$,剪切应力与剪切速率成正比,即

$$\tau \propto D$$

或

$$\tau = \eta D$$

式中的比例系数 η 即称为粘度,所以粘度可定义为剪切应力与剪切速率之比,即

$$\eta = \tau / D$$

这粘度 η 又称为动力粘度,单位为帕秒($\text{Pa} \cdot \text{s}$)。动力粘度与液体密度 ρ 的比值称为运动粘度 ν ,即

$$\nu = \eta / \rho$$

运动粘度的单位为二次方米每秒(m^2/s)。运动粘度是由自由流出式粘度计测得的粘度,因为液体所受的力与液体的密度有关,所以没有可比性,但对同一或密度相接近的产品也能作对比,因此在生产中应用广泛。

当剪切应力与剪切速率之比恒定时,这种液体称为牛顿液体;不是恒定时,称为非牛顿液体。图 1-2 是各种不同流变性液体在恒温下的流动曲线(剪切应力/剪切速率曲线),从图中可见到:牛顿液体是通过

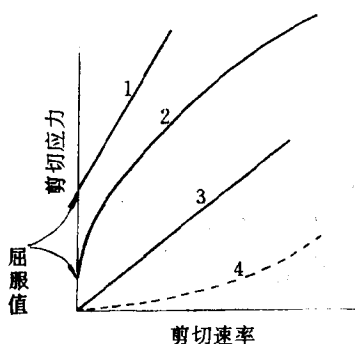


图 1-2 恒温下各种流变性液体的流动曲线

- 1—塑性流体;2—假塑性流体;
3—牛顿流体;4—膨胀流体

原点的一条直线,因斜率即剪切应力与剪切速率之比,即粘度,所以粘度是恒定的,不随剪切速率而变动。塑性液体是交于剪切应力轴上的一条直线,即要超过一定的剪切应力才开始流动,这个剪切应力值称为屈服值。这类液体大都是分散体。分散相之间的相互作用力(如范德华力等)形成了强度不大的刚性结构,当作用力小于这些相互作用力时,只能使之作弹性形变,只有在作用力足以胜过此值时,才开始流动。假塑液体是有屈服值的,弯向剪切速率轴的曲线。它的斜率(粘度)随剪切速率的增加而下降。这类液体大都是含有形状不规则的颗粒或长链聚合物等,在静止时取向不一,因此流动阻力较大。当剪切速率增大时,颗粒的长轴、长链聚合物链就都顺着流动方向取向,可溶胀的胶粒也顺着流向变扁了,如图 1-3 所示意。这样,这些物质可以比较容易地相互滑过,流动阻力或粘度就下降。剪切速率越大,粘度越低,在剪切力移去后,取向又成随机了,可溶胀的胶粒又恢复原状了。膨胀液体是通过原点弯向剪切应力轴的曲线。它的

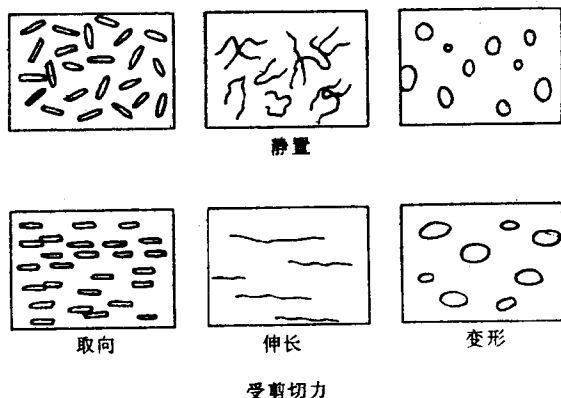


图 1-3 分散物在静置和流动中的形态

斜率(粘度)随剪切速率增加而增加,这现象常出现于高含量的微细固体颗粒分散体中,如涂料生产中的研磨料,在静置后,颗粒堆砌紧密;受剪切力而作层流时,上一层要从相邻的下一层上移过去,这必然有颗粒上提或楔入,迫使整体转为较原来的堆砌不紧密些,也就是使整体的体积增大(膨胀),如图 1-4 所示意的。在低剪切速率下,颗粒间尚有液体来润滑相互移动着的表面;在高剪切速率下,体积膨胀更甚,液体落入空隙而未能都有液体来润滑颗粒,从而使相互移动的阻力增大,即剪切应力增大,从而形成了膨胀型的流变性。

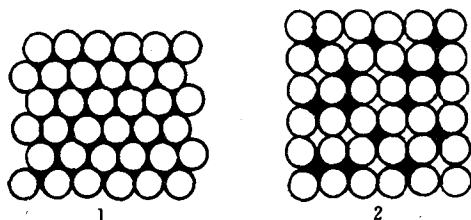


图 1-4 膨胀液体形成示意

1—静置; 2—流动

1. 触变液体 在某些假塑液体中,不但有不规则形状的颗粒、长链的聚合物和溶胀的胶粒,而且还有这些颗粒与聚合物间的相互作用,聚合物之间的相互作用,以及各组分间的相互作用。这些相互作用可以是氢键的、极性间的,所构成的网状结构(简称结构)结合较弱,可以在剪切下被破坏,因而粘度也随之而下降了。剪切停止,这结构又逐渐恢复。这种剪切后变稀,静置后返稠的现象称为触变性。具有触变性的液体称为触变液体。图 1-5 是触变液体的简单描绘。在图 1-5(a)的流动曲线中,剪切速率上升曲线与下降曲线不重合,因为结构恢复需要时间,所以表

现为滞后现象。这两曲线间所包围的面积可用来衡量触变程度，衡量破坏结构所需的能量，在图 1-5(b)的粘度曲线(粘度/剪切速率曲线)中，更直观地表示了粘度恢复的滞后。在图 1-5(c)的粘度/时间曲线中可看到，当施加一个恒值的剪切速率，粘度是随时间的持续而下降。这就是说，结构的破坏是逐渐的，需要一定时间的，当剪切停止后，粘度的恢复也是逐渐的，需要一定时间的，有的较快，有的较慢。完全的恢复有以分计的，有以小时计的，甚至有以日计的。

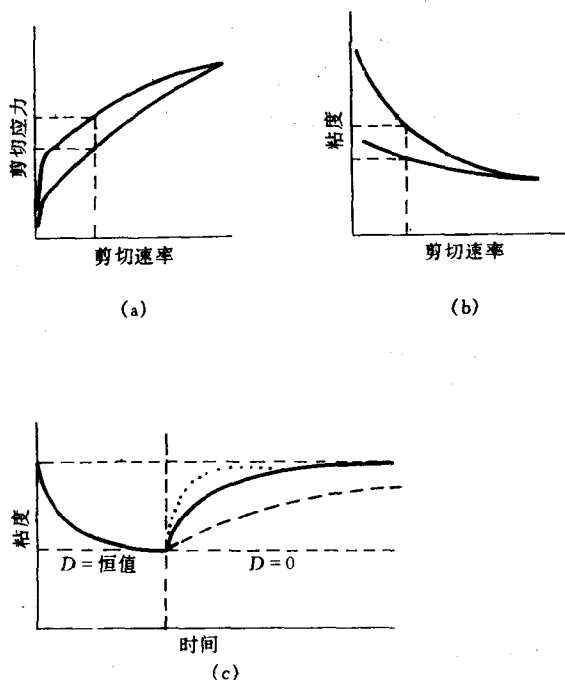


图 1-5 触变液体的描绘

(a)流动曲线；(b)粘度曲线；(c)粘度/时间曲线

在剪切中,结构破坏的程度不但与剪切持续的时间有关,而且还与剪切速率的大小,即与施加的能量有关,剪切速率越大,达到的破坏程度越大,要完全破坏须达到一定的剪切速率。从图 1-6 中可见到,当以剪切速率 a 施加于触变液体,粘度随时间的持续而逐渐下降,最后趋向定值,如继之以更高的剪切速率 b 施加,粘度随时间的持续而逐渐下降,最后又趋向一个新的定值。这说明,在一定的剪切速率和持续的时间下,结构的破坏只能达到一定的程度。因此触变液体的流变性与它所经历的剪切历程和剪切后经历的时间是密切相关的。所以触变液体的流变性测定中必须十分注意它的剪切历史。在某一剪切速率下测得的粘度是远远不足以说清其流变性的全貌,故这个粘度被称为“表观粘度”,它是流动或粘度曲线中的一点而已。所以在表达触变液体的粘度时必须说明在多大的剪切速率下,不然完全没有意义了。

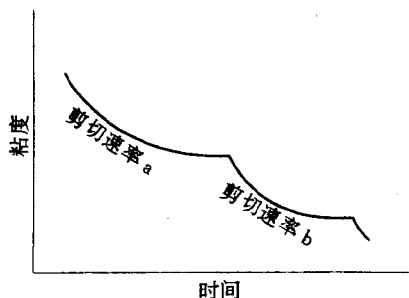


图 1-6 粘度/剪切速率/时间关系

为了避免剪切历史对触变液体流变性测定的影响,常采取在测定前,先在高剪切速率下经历一定时间,这剪切速率和经历时间也必须予以规定,不然对重现性可能有影响。

2. 悬浮体 悬浮体的粘度随悬浮物在体系中的体积分数的增大而提高,这是由于在较高的体积分数下,悬浮物间的相互撞击增加了摩擦力,也就是增加了流动的阻力,从而提高了粘度。在较低的体积分数中,即使相互撞击可略而不计,但液层必须移过悬浮物,这干扰了层流,多耗了能量,也即提高了粘度。

悬浮体的粘度可用爱因斯坦式来计算。在这式中,假设悬浮物为坚硬的球体,大于悬浮体的介质而小于测定仪器,并且球和介质之间无滑动,在这样低的浓度下,使在球周围引起的湍流不影响到处于其四周的球,则悬浮体的粘度(η)可写成:

$$\eta = \eta_c (1 + 2.5\phi)$$

式中 η_c ——连续相的粘度;

ϕ ——悬浮物的体积分散。

爱因斯坦式是悬浮体流变性的基础,但只能用于较稀的悬浮体,而涂料中的悬浮物体积分数较高,因此有许多改进式,如 Mooney 式:

$$\ln \eta = \ln \eta_c - \frac{K_E V_i}{1 - \frac{V_i}{\phi}}$$

式中 η_c ——连续相的粘度;

K_E ——颗粒的形状常数;

V_i ——分散相的体积分数;

ϕ ——堆砌系数。

从式中可见,当 $V_i = \phi$ 时,则分散体的粘度就接近无限大。 K_E 对球状颗粒是 2.5,对均一粒径的球状颗粒 $\phi = 0.637$,即以最紧密的立方或六面体堆砌时颗粒所占的体积分数。对非均一的球状颗粒,小的可嵌入大的间隙中,所以 ϕ 值就比 0.637 大了,所以多分散度越大, ϕ 值就越大。图 1-7 是均一粒径球状颗粒分散体

的粘度与分散相体积分数的关系。

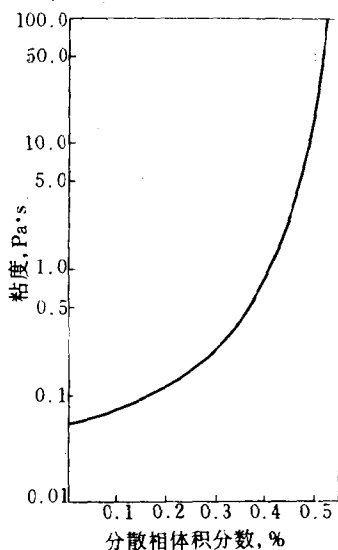


图 1-7 分散体粘度与分散相体积分数的关系

Mooney 式也只适用于坚硬的悬浮颗粒。那些非坚硬的颗粒在承受剪切时要变形。变形后 K_E 值就变小了, 则分散体的粘度就下降了。这就是前所述及的触变液体构成的原因之一。乳液中的乳胶颗粒, 各种水分散体中的颗粒都是可变形的, 即使颜料在涂料中的分散颗粒因有较厚的吸附层, 也成为可变形的, 只是变形的程度有差异而已。当变形的程度到达某一点时, 就有明显的触变性出现。那些轻微交联的微胶可以在溶剂中溶胀而可

有较大幅度的变形, 故可用来作为导入触变性的手段。

分散颗粒间的相互作用也会影响分散体的粘度, 如絮凝的颗粒, 它包裹了连续相, 相对来说就是提高了 V_i , 所以粘度提高了。在剪切下, 絮凝解开, 即 V_i 减小, 所以粘度下降了。浓的悬浮液偏离线性后就成为假塑液体和触变液体。这可以用幂定律来描述:

$$D = K\tau^n \quad \text{或} \quad \lg D = \lg K + n \lg \tau$$

式中 K 是稠度指数; n 是流动指数, 是衡量偏离牛顿液体的程度, 数值越大, 则偏离程度越大。当 $n=1$ 时, 这体系是牛顿液体, $K=\eta$; 当 $n>1$ 时, 这体系是假塑液体; 当 $n<1$ 时, 这体系是膨

胀液体。

涂料中的固体悬浮物(颜填料)非但物理地干扰了粘度,还会由于组分与颜填料的相互作用而干扰了粘度。因而可利用测定这相互作用随时间而变化的情况来预测贮存稳定性。即将实际测得的粘度与爱因斯坦式计算粘度之比值,对时间作图来推测之。

(二)纯剪切下的流变性

图 1-1(b)是液体受上方压力而在纯剪切下流动的模式。液体受力向 Z 方向流动,从 X 方向流出。这种流动一般受制于水平的两个方向中的一个。图 1-1(b)中是 Y 向受限,所以其剪切增量为 dz/z_0 ,则剪切速率为 $(dz/z_0)dt$ 。

对纯剪切下的流变性研究较少。在涂料中,在辊涂情况下,涂料是作纯剪切流动;在三辊机的研磨中,研磨料是作简单剪切和纯剪切的流动。

(三)拉伸下的流变性

剪切粘度是衡量体系对剪切的阻力,拉伸粘度是衡量体系对拉伸的阻力。当对聚合物溶液施加拉伸,聚合物分子有被“拉直”和“排列成序”的趋向。在剪切下,聚合物在流动时是在“打滚”或“翻动”,而不会“拉直”或“拉开”,如图 1-8(a)所示意的。在拉伸下,聚合物是被“拉直”或“成行”,如图 1-8(b)所示。

聚合物分子在溶液中的伸长程度是它与液体间的“摩擦”有关,并且只有在拉伸形变速率超过临界值时才有伸长的可能。此时,聚合物“圈”开始“拉开”,液体也随之而渗入,“摩擦”也随之而增加,分子也随之而伸长,直至为随之而增加的回弹力所平衡。这时就达到了施加拉伸应力下的最大伸长了。

图 1-9 是某一涂料的剪切和拉伸粘度曲线,从图中可见两种粘度远不相同。

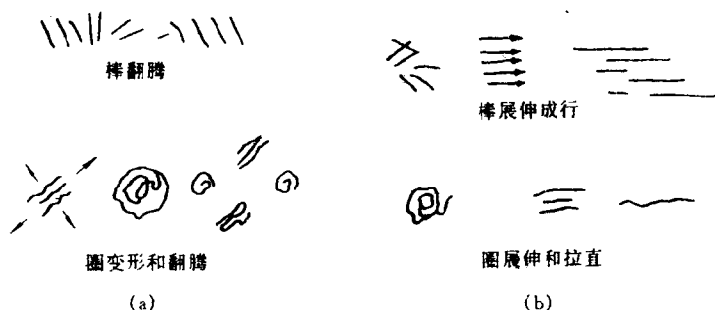


图 1-8 剪切和拉伸下的聚合物分子
(a)简单剪切; (b)拉伸

在一般情况下,剪切或拉伸速率增大,则剪切或拉伸粘度都是下降的。但在某些情况下,剪切粘度下降而拉伸粘度却上升,例如聚丙烯酰胺溶液。

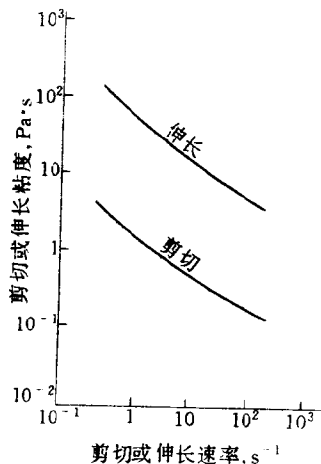


图 1-9 剪切和拉伸粘度曲线

拉伸粘度对涂料施工质量关系很大,如喷涂中的涂料雾化程度与拉伸粘度有关,当涂料喷出了喷嘴,或甩出静电旋杯(盘)时承受的是拉伸应力,拉伸粘度小的,被拉长、撕裂而雾化良好。拉伸粘度大的,拉伸少,撕裂少而雾化不良,或甚至未撕裂而呈现“拉丝”现象。在高速辊

涂中,涂料在辊和底材之间受到的也是拉伸应力,如拉伸粘度过