

◎ 武利民 编著

涂料

技术基础

化学工业出版社



涂料技术基础

武利民 编著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

涂料技术基础/武利民编著. —北京: 化学工业出版社, 1999. 10
ISBN 7-5025-2600-5

I. 涂… II. 武… III. 涂料-基本知识 IV. TQ63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 34053 号

涂料技术基础

武利民 编

责任编辑: 路金辉

责任校对: 凌亚男

封面设计: 田彦文

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区 编 100029)

新华书店总发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 359 千字

1999 年 10 月第 1 版 1999 年 10 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-2600-5/TQ · 1156

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

中国研制和使用油漆，渊源流长，历史悠久。桐油和生漆是我国的特产，油漆术语的起源与此不无关系。本世纪 40 年代以来，国际上高分子工业和科学开始迅速发展，油漆的主要原料也逐步改用合成树脂，天然干性油已降为作改性油漆用的辅助地位。生漆漆膜的综合性能虽然非常优异，但由于资源问题，在油漆行业中所占的比重已经微乎其微了。

塑料、合成橡胶、合成纤维合称三大合成材料，加上涂料和胶粘剂，就成为五大合成材料。油漆改用合成树脂作基本原料以后，采用“涂料”术语，似更贴切。但仍可将油漆和涂料作为同义词，虽然后者涵义更广泛。有时采用“漆”字，如“漆膜”，更显得简练。

油漆是我国的传统行业，工艺性强，多少还带有技艺的成分。国内大小油漆厂不下三四百家。改革开放 20 年来，伴随着国民经济的快速发展和人民生活水平的不断提高，涂料工业得到了相应的发展，配方不断更新，制备工艺不断改进，新产品不断涌现。但我国涂料在产量、质量或品种上，与国外相比，尚有较大的差距。主要表现在：（1）品种单一，不得不一品多用，未能根据用途要求，开发出专用系列产品；（2）低档产品多，重复建设多，未见有高档产品；（3）建筑涂料已开始受到重视，但汽车、飞机、金属罐头用高档涂料仍依赖进口。造成这一局面决非单一原因。

目前，涂料已渗透到科学技术各个领域和日常生活各个角落，涂料本身的科技含量也越来越高，更需要基础理论来指导，更需要高层次人才去参与。高分子科学是开发涂料产品的基础，如能将化学工程和单元操作渗透到涂料行业，则更能增加效益。

作者根据国内涂料行业的发展现状和趋势，结合在国外工作的了解，以及国内同行的建议，撰写了本书。从基础理论的阐述来剖析涂

料领域中的重要问题，是本书的一大特点，例如缩聚机理/动力学及反应程度、分子量、凝胶点问题，溶解理论与溶解度参数，颜料分散理论，涂料成膜理论，涂料力学和粘弹性理论，涂料的流变行为，乳液聚合和成核机理，UV 固化原理等。如果作者没有深厚的高分子科学基础，是难以较少的笔墨写得如此深透的。涂料的结构/性能关系与涂料应用的紧密结合，是本书的另一特点。如果作者没有实践的众多积累，也是无法写得如此妥帖的。本书的出版对涂料界将是一大贡献。

通稿审读之余，乐作此序。

潘祖仁

1999 年 6 月于浙江大学

前 言

自从合成树脂逐步取代天然油脂成为主要成膜物质以来,现代涂料已不是旧时意义上的油漆,而是一门涉及化学(高分子化学、高分子物理、有机化学、无机化学和分析化学),物理(光学、流变学、界面学、颜料学),工艺学和计算机等多学科高度综合的科学。现代涂料已不再仅仅限于物件的装饰,提供美观,而是大量地应用于材料的保护,延长材料的寿命,节约资源,甚至赋予材料某种特种功能,如用于隐形轰炸机的隐形涂料,用于各种军事设施和仪器上的伪装涂料,用于航天航空器的温控涂料、防辐射涂料等,是一类名副其实的高科技材料。尤其是进入 90 年代以来,随着人们生活品质的不断改善和环境保护、节约能源意识的不断提高,各国竞相开展水性涂料、粉末涂料、高固含量涂料和辐射固化涂料等环保节约型涂料。以美国为例,除了不少大学教授长期从事有关涂料的课题研究,开设涂料课程教学外,1990 年,美国科学基金会还选择了 3 所大学成立了美国国家涂料研究中心,专门从事高性能涂料和“节约”型涂料的研究,培养涂料研究高级专门人才。国内长期以来对涂料的研究开发主要停留在工艺性层面,没有从基础理论、基本知识的角度来更深入探讨涂料的内部规律,有关涂料方面的书籍也大多集中在工艺方面。为此作者根据国内涂料行业的发展现状和趋势,结合在美国国家涂料研究中心的工作,从基础理论的角度撰写了本书。全书共分十章,主要涉及 3 个方面:

1. 基础理论和基本知识,含第二章至第六章。从成膜物质、溶剂、颜料 3 种涂料主要成分入手,讨论涂料制备的基础理论,成膜理论和主要性能评价。

2. “节约”型涂料的制备原理,含第七章至第九章。侧重于反映当今发展趋势的水性涂料、辐射固化涂料和粉末涂料。

3. 涂料主要用途,含第九章部分章节和第十章。重点讨论在建筑

和汽车行业中的应用,对于在家电、容器、家具、塑料、船舶、飞机、纸张等行业中的应用,则简述所用涂料的主要特点,并给出一些最新配方实例,与以上各章的基础相呼应。

在此,要特别感谢我的恩师潘祖仁教授,从他身上体现出的老一辈科学家的严谨治学的态度和对科学事业的献身精神使我受益终身。感谢他对我撰写本书的鼓励,更感谢他对书稿的审阅、修改和定稿。

在撰写本书的过程中,国内涂料界老前辈居滋善先生提出了不少宝贵建议,复旦大学材料系同事和国内同行均给了不少关心、鼓励和帮助,张竹青小姐在文稿的计算机输入和编排方面付出了大量精力,在此一并深表谢意。

由于国内外有关涂料方面的理论研究还不成熟,加上作者水平有限,书中错误在所难免,敬请批评指正。

武利民

1999年1月于复旦大学

内 容 提 要

本书系统地介绍了涂料制备的基本理论和基本知识,从成膜物质、溶剂、颜料 3 种涂料主要成分入手,讨论涂料用树脂的制备原理,溶解理论和溶解参数,颜料分散理论,涂料成膜理论,涂料力学和粘弹性理论,涂料的流变行为,乳液聚合和成核理论,UV 固化原理以及几种主要“节约型”涂料的制备原理。考虑到涂料本身是一门应用性很强的学科,本书在讨论涂料基本理论的同时,结合最新配方实例,对涂料的一些主要应用领域也作了相应的介绍。

本书可供从事涂料与高分子教学、科研、生产及应用的大专院校的师生和技术人员参考。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 涂料的定义和组成	1
第二节 涂料的作用和分类	2
第三节 涂料的发展趋势	3
参考文献	5
第二章 合成树脂及其在涂料中的应用	6
第一节 醇酸/聚酯树脂	6
一、合成原理	6
二、合成醇酸树脂中的几个重要计算公式	11
三、原材料的选择	20
四、醇酸树脂的制备	24
五、用作涂料的醇酸树脂的改性	29
六、端羟基聚酯树脂	36
七、醇酸树脂在涂料中的应用	41
第二节 酚醛树脂和氨基树脂	43
一、酚醛树脂	43
二、氨基树脂	48
三、氨基树脂在涂料中的应用	55
第三节 环氧树脂	58
一、环氧树脂中的几个重要质量指标	60
二、环氧树脂的制备	61
三、环氧树脂的结构与性能	63
四、环氧树脂的固化化学	67
五、环氧酯树脂涂料	78
六、环氧树脂在涂料中的应用	80
七、环氧树脂涂料的化学改性	82
第四节 聚氨酯树脂	87

一、异氰酸酯的化学反应	88
二、原料	96
三、聚氨酯的结构与性能	106
四、聚氨酯涂料的分类及其应用	107
第五节 丙烯酸树脂	120
一、丙烯酸树脂的合成	121
二、丙烯酸树脂结构与性能的关系	125
三、非水分散型丙烯酸树脂和高固含量热固型丙烯酸树脂	131
四、丙烯酸树脂在涂料中的应用	136
五、丙烯酸树脂的改性	138
第六节 其他作涂料用树脂	138
一、有机硅树脂	138
二、氟化橡胶	142
三、烃类树脂	145
四、氟类聚合物	145
五、乙烯类树脂	146
第七节 常用涂料的性能比较	149
参考文献	152
第三章 溶剂和溶解理论	157
第一节 溶剂的类型	157
第二节 溶解理论	158
一、聚合物溶液的相行为和溶解参数	158
二、溶解参数的计算	160
三、三维溶解参数	165
第三节 溶剂的挥发	168
一、单一溶剂的挥发	168
二、混合溶剂的挥发	169
三、涂膜溶剂的挥发	169
四、高固含量涂料中溶剂的挥发	170
五、水性涂料中溶剂的挥发	170
第四节 溶剂的其他性质	171
第五节 溶剂的选择方法	173
参考文献	176

第四章 颜料及其分散理论	178
第一节 无机颜料	178
一、影响颜料性能的几个主要因素	179
二、几种常用无机颜料	181
第二节 有机颜料	189
一、有机颜料的性能	190
二、有机颜料的品种	191
第三节 颜料分散理论	196
一、范德华力	197
二、静电斥力	197
三、空间位阻力	198
第四节 非水性体系中颜料的分散	200
一、分散剂的选择	200
二、颜料的选择	204
三、溶剂的选择	204
四、分散剂用量优化	205
第五节 水性体系中颜料的分散	205
一、分散剂的选择	206
二、颜料的选择	211
三、共溶剂的选用	211
第六节 配色技术	211
一、颜色的基本知识	211
二、色漆的配制	212
参考文献	213
第五章 涂料的成膜理论	215
第一节 溶剂性涂料的物理干燥	216
第二节 乳胶漆的物理干燥	217
第三节 氧化干燥	219
第四节 化学干燥	221
参考文献	225
第六章 涂料的性能评价	226
第一节 涂料的基本力学性能	226
一、拉伸行为	226

二、力学松弛现象	228
三、影响涂料性能的因素	233
第二节 涂料的重要力学性能	238
一、耐磨性	238
二、硬度和耐刮伤性测定	239
三、耐冲击性	244
四、弯曲试验	244
第三节 涂料的粘结性能	245
一、影响涂料粘结性能的因素	246
二、粘结性能评价	248
三、涂料与基材之间的粘结	249
第四节 涂料的户外耐久性	251
一、光氧化降解	252
二、水解性	257
三、户外耐久性试验	258
四、涂料的其他降解方式	260
第五节 涂料的流变性	262
一、粘度的定义	262
二、影响涂料粘度的因素	262
三、粘度测定方法	263
四、流变性对涂料性能的影响	264
参考文献	266
第七章 粉末涂料	268
第一节 粉末涂料的制备和生产	269
一、原材料的预混合	269
二、挤出机中的熔融混合	270
三、细粉碎	271
四、粉末的收集	272
五、过筛	272
第二节 热塑性粉末涂料	272
一、聚乙烯基类粉末涂料	273
二、聚烯烃粉末涂料	274
三、尼龙粉末涂料	275

四、聚酯粉末涂料	276
五、主要热塑性粉末涂料性能比较	277
第三节 热固性粉末涂料	278
一、环氧树脂粉末涂料	278
二、热固性聚酯粉末涂料	280
三、丙烯酸粉末涂料	283
四、主要热固性粉末涂料性能比较	284
第四节 影响粉末涂料性能的因素	284
一、树脂的分子量	285
二、涂料组成的官能度	286
三、玻璃化温度	286
四、粘度	289
五、树脂/交联剂比例	291
六、催化剂用量	292
七、颜料体积浓度和颜料分散	292
八、粉末涂料的粒径	293
九、烘干温度/粘度关系	294
十、粉末涂料中常见的问题及其解决办法	294
第五节 新近进展和发展趋势	296
参考文献	297
第八章 辐射固化涂料	299
第一节 UV 固化原理	300
第二节 光敏剂	302
第三节 光引发剂	303
一、均裂碎片型光引发剂	303
二、氢转移型光引发剂	306
三、配位体交换型光引发剂	309
四、阳离子光引发剂	310
第四节 低聚物和单体	311
一、不饱和聚酯	312
二、丙烯酸类低聚物	312
三、环氧树脂	315
四、非丙烯酸体系	317

五、其他低聚物	318
六、颜料的影响	318
七、单体	319
第五节 UV 仪器	319
第六节 UV 固化体系的表征和应用	321
一、UV 固化体系的表征	321
二、UV 固化的应用	321
第七节 电子束固化	322
参考文献	322
第九章 水性涂料	324
第一节 水稀释型树脂及其涂料	325
一、水稀释型树脂合成原理	325
二、水稀释型树脂的形态和流变性	326
三、常用水稀释型树脂的制备及其在涂料中的应用	329
第二节 水分散体系	347
一、乳液聚合理论	347
二、乳液聚合的主要组分	351
三、涂料用聚合物乳液的合成	357
四、乳液聚合过程中常见的问题及其解决办法	359
第三节 乳胶漆	363
一、乳胶漆的制备	363
二、乳胶涂料中的几种主要助剂	365
三、乳胶漆的应用	376
四、乳胶漆生产过程中常见的问题及其解决方法	386
参考文献	390
第十章 涂料的其他主要用途	391
第一节 汽车涂料	391
一、预处理	391
二、底漆	392
三、中涂漆	395
四、面漆	396
五、修补漆	403
六、发展方向	405

第二节 家电漆	407
第三节 容器涂料	407
一、内壁涂料	408
二、外壁涂料	409
第四节 卷材涂料	409
第五节 飞机用涂料	410
第六节 木器家具用涂料	411
第七节 塑料用涂料	413
一、模塑涂装法	414
二、模后涂装法	414
三、塑料常用涂料	415
第八节 船舶涂料	417
第八节 纸张涂料	418
参考文献	419

第一章 绪 论

与塑料、橡胶和纤维等合成高分子材料不同，涂料一般不单独作为工程材料使用，而总是涂覆在某一物件表面起保护、装饰作用或赋予某种特殊功能。被涂覆的物件既可以是金属材料，如钢、铝、铁、铜及其合金等，也可以是非金属材料，如混凝土、砖石、木器、塑料、纸张等，通称为基材或底材——即基材性质不同。这些被涂的物件既可用于室内，又可用于室外；既可以在通常的环境条件下使用，又可以在恶劣环境条件下使用（如高温、低温、高湿度、盐雾、紫外光等）——即使用环境不同。这样，就造成了涂料研究、开发的复杂性和挑战性，涉及的学科很多，包括无机化学、有机化学、高分子科学、流变学、物理学、机械学、生物学、界面科学和计算机等。

第一节 涂料的定义和组成

1. 涂料的定义^[1-1,1.2]

一般而言，涂料就是能涂覆在被涂物件表面并能形成牢固附着的连续薄膜的材料。它既可以是无机的，如搪瓷釉、电镀铜、电镀镍、电镀锌等。也可以是有机的，如大多数有机高分子材料。其中有机高分子涂料构成了涂料的主要品种，故除特别说明外，本书所讨论的均是有机高分子涂料。

涂料与漆，英文分别为 coatings 和 paints，二者差别不大，可相互使用，前者似乎含有更多科学的成分，在现代科技和工业领域的意义更广些。但实际过程中，许多称谓都有其习惯性，如乳胶漆、底漆、面漆等，本书在写作过程中也将遵循这些习惯名称。

2. 涂料的组成

涂料的组成可分为成膜物质、挥发分、颜料、助剂 4 部分。

成膜物质又称基料，是使涂料牢固附着于被涂物面上形成连续薄

1107963

膜的主要物质,是构成涂料的基础,决定着涂料的基本性质。它既可以是热塑性树脂,也可以是热固性树脂。常用作成膜物质的树脂有醇酸/聚酯树脂、酚醛/氨基树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯、乙烯基树脂、纤维素类树脂、天然及合成橡胶类。由于不同的树脂有不同的化学结构,其化学物理性质和机械性能各异,有的耐候性好,有的耐溶剂性好或机械性能好,因此其应用范围也不同。

挥发分主要指溶剂,包括有机溶剂和水。主要作用是使基料溶解或分散成为粘稠的液体,以便涂料的施工。在涂料的施工过程中和施工完毕后,这些有机溶剂和水挥发,使基料干燥成膜。溶剂的选用除考虑其对基料的相溶性或分散性外,还需要注意其挥发性、毒性、闪点及价格等。一个涂料品种既可以使用单一溶剂,又可以使用混合溶剂。常将基料和挥发分的混合物称为漆料。

颜料为分散在漆料中的不溶的微细固体颗粒,分为着色颜料和体质颜料。主要用于着色、提供保护、装饰以及降低成本等。

助剂用量很少,主要用来改善涂料某一方面的性能,如消泡剂、分散剂、乳化剂、润湿剂等用来改善涂料生产过程中的性能;防沉剂、防结皮剂等用来改善涂料的贮存稳定性等;流平剂、增稠剂、防流挂剂、成膜助剂、固化剂、催干剂等用来改善涂料的施工性和成膜性等;防霉剂、UV 吸收剂、阻燃剂、防静电剂等用来改善涂膜的某些特殊性能。

第二节 涂料的作用和分类

1. 涂料的作用^[1,3]

涂料总是涂覆在被涂物件表面,通过形成涂膜而起作用。对被涂物件而言,涂料的作用可概括为以下几个方面:

(1) 保护作用 物件暴露在大气中,总是受到光、水分、氧气及空气中的其他气体(如二氧化碳、一氧化氮、硫化氢等)以及酸、碱、盐水溶液和有机溶剂等的侵蚀,造成金属腐蚀、木材腐朽、水泥风化等破坏现象,在物件表面涂上涂料,形成一层保护膜,可使物件免受侵蚀,使材料的寿命得以延长。一般工业用涂料均要求具有保护作用。

(2) 装饰作用 在被涂物件表面涂上涂料,形成具有不同颜色、