

964385

# 聚合物 涂层加工

TQ320.67  
99124

[加] J. 怀比奇 著

7

中國石化出版社

TQ320.67  
99124

964385

化学工业出版社

72.3.14  
78.3.14

# 聚合物涂层加工

[加] J. 怀比奇 著

沈淦清 卢福民 李燕立 译

乐嗣传 校

中国石化出版社

(京)新登字048号

### 内 容 提 要

涂层加工技术是一项新兴的、涉及多学科的综合技术，涂层产品广泛应用于许多领域。本书内容包括了涂层加工各方面的知识，涉及涂层用基材、涂层剂及有关助剂、涂层加工技术、涂层用多种设备系统、环境保护及有关理论问题。因此，可供纺织、橡胶、塑料、制革、化工设备、染整设备等各个领域的技术人员、工程师、科研人员及教学工作参考。全文的叙述深度具有不同的层次，可以适应上述各领域中具有不同理论水平的专业人员的多种需要。

## Polymer Modified Textile Materials

[加] Jerzy Wypych 著

JOHN WILEY & Sons

1988年，第一版

### 聚合物涂层加工

[加] J. 怀比奇 著

沈检清 卢福民 李燕立 译

乐嗣传 校

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米32开本11<sup>3</sup>/<sub>8</sub>，印张253千字 印1—6000

1992年9月北京第1版 1992年9月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-210-6/TQ·106 定价: 5.90元

## 译者序

聚合物涂层加工是将聚合物涂施于有纺织物、无纺织物、纸张及其他材料上,以获得具有综合性能的复合材料。它是七十年代以来,各工业先进国家竞相发展的一项新技术,是由纺织工业、有机合成化工工业以及机械工业等联合开发的重大成果之一,属于边缘性、综合性应用技术。其产品涉及纤维、橡胶、塑料、制革、电气及航天等许多领域,因此此项技术的发展在我国受到极大重视。但是人们都注意到,国内尚缺少具有一定理论水平的、内容较完整的涂层加工技术的书籍,为此,译者诚挚地将此书推荐给国内的同行们,期望为发展我国的涂层加工技术及产品尽菲薄之力。

本书内容较全面,涉及原材料、机械设备、涂层技术、产品特性、化工原理及三废处理等,而且具有一定的理论水平,收集的资料也比较新颖。毫无疑问,对涂层加工起步稍晚的我国工业界来说,将具有借鉴与参考的价值。

本书原名为《Polymer Modified Textile Materials》,考虑到我国学术用语习惯,译名定为《聚合物涂层加工》,这一译名也是与原作者的序言所述的本意相一致的。

翻译的具体分工是:沈淦清译第2、5、8、10章,卢福民译第4、6、7章,李燕立译第1、3、9章。全书由乐嗣传同志校对。

鉴于译者水平有限,译文中难免有欠妥之处,恳请各位专家同行不吝指教。

译者 1990年6月

3-A058104

## 作 者 序

本书探讨了有关涂层材料加工的工艺过程。这种材料在现代工业中起着重要的作用。这里，纺织材料的品质将同时取决于纤维成分、织物制造方法以及整理加工中所采用的方法（通常为浸渍法）。积聚于纺织产品表面上的聚合物材料虽然只占总重量的一小部分，但往往决定着此材料的应用性能。

在通常的涂层加工中得到的由织物及聚合物层所组成的复合材料，会显示出多种物理机械特性，故能用于多种目的，即使由性质相似的原始材料所制得的产品，也会如此。这就促使我们考虑加工技术问题，这正是本书的主题所在，而且在现代工业中，它往往决定着工业生产的成败。

加工方法是在研究与开发部门的秘密环境中设计出来的。通常，有关设计的原则很少为人们了解，这就是难于找出此种方法细节的原因。谁欲了解这些，先得获取特许。而另一方面，科学发展的主流却总是试图获得、选取与划分知识，以使我们有更广泛的了解，从而更容易地获得新的发现。

在现代，不幸的事实是只追求最有希望的技术成就，而不顾对问题的全面理解。这一情况从如下两个方面来看是很不妥当的。第一，正如所述，如果对涉及的原理没有深入理解的话，工作起来会更费时更困难。科学的发现要求自由地交换想法与构思。第二，在封闭的环境中，没有适当的基础

知识，一种新工艺过程的制订只会将此类研究引向经验方式，而不是为了使产品具有所希望的特性去进行合乎逻辑的探索，因此必将有害于将这种研究用于更大的目标。

在现代加工技术是一件复杂的事情，它包括原材料及机械知识、最终产品特性及用途的知识、对有关化学工程设备操作的理解以及有关毒性及废物利用等因素的知识，这就使得整个设计构思复杂化。撰写本书的用意是从化学工程设计观点出发，阐明这些加工过程，即将其置于一般知识的基础之上，而不是置于零散的实验结果的基础之上。如果这个宗旨能成功的话，那么来自于工业界、研究开发界及大学的读者们应会同样受益，这将对作者最高的酬劳，尤其是对于为本书提供资料的人们将是一种嘉奖。

J. 怀比奇

## 绪 论

纺织材料的改性是现代工业中最重要的工艺过程之一。纤维以及它们加工后的成形件用于许多聚合物产品的增强材料，人们称之为复合材料。纤维状材料在复合材料中的作用仅次于树脂基质，且二者同时为复合材料提供所需要的力学性质。这些产品主要用于结构材料。本书主要介绍的是涂层材料而不是复合材料，虽然这两种材料都涉及到纤维和树脂状粘合剂。

生产多种最终产品有如下一些方法：扩展涂层、浸沾涂层、喷洒涂层、浸渍涂层、层压和熔体涂层。各项技术都比较类似。这是因为纺织工业生产的纤维材料，在它们达到最终的使用形式之前，都要用树脂处理，以改变它们的固有性质。与复合材料不同，涂层材料以纤维材料为主，反映在产品性质中，涂层材料能如我们希望的那样保持原来纺织材料的柔软性。

上面讲到的六种工艺技术有其相似之处，即使用树脂后，紧接着要进行热处理。各方法之间有差别。首先是所用树脂材料的形式不同：在扩展和浸沾涂层中使用浆料；在喷洒及浸渍涂层中使用高分子溶液；在层压和熔体涂层中，使用固体物料，如粉末、粒料、箔料。聚合材料的状态也是决定热处理的因素：加热是为了使浆料凝胶化、溶液蒸发、固体物料熔融。但在最终产物中，树脂和纺织材料之间总存在有一明确的界面。这与复合材料的情况不同。在复合材料

中，每一根纤维都被树脂包裹着。而涂层材料中的纤维只有一部分表面与树脂相互作用，即使在浸渍涂层中亦是如此。

由以上简单的对比中，我们既可以看到可能生产产品的多样性，又可以看到在这些生产中必须解决的问题的相同点。因此，在探讨各种工艺之间的共同点上几乎没引起人们的注意，确有些令人费解。再有，即使在流变学、化学工程、以及其他直接有关的学科方面进行了许多研究，但加工方法基本上还是凭经验的。

我们之所以把这些工艺归结在一起讨论，还有另外的原因。第一，最终产品中很多可以用不止一种方法制造。如：防水布可用扩展涂层、熔体涂层和层压法生产。因此，对制造商来说，感兴趣的首先是探讨在什么样的条件下，采用哪一种方法；第二，将设备很容易地从一种工艺转到另一种工艺。为此，人们应该去探索可转换技术的优点，从而使生产具有灵活性。最后，方法及原料的选择也会影响到现代技术的总体构想，即加工过程的毒性、工业废物的生成、排放和利用。所有这些都是工业经济的基本要素。

本专论的构思以上有关现代技术为基础。第一、二章详述了原料基本情况和六种方法所用生产线的要素。原料的讨论包括了它们可加工性的数据，说明了它们应用的局限。在加工生产线的独立装置的讨论中，把能提供现代技术的关键介绍给读者。在讨论这六种方法所用设备时，侧重世界第一流公司所提供的设备结构细节。这一讨论既概括了发展现状，同时也是新发明的指南。

随后是各种涂层技术应用的讨论。这些讨论形成了产品结构构思的基础，并显示了所选用加工方法的可能应用。第三章总结了六种纺织材料加工方法的应用范围，并分析了这些



产品的技术要求，而第四章则确定了产品开发的原则。基于产品开发的考虑，在第五章列出了加工生产线的实例。

在第六~十章集中讨论涂层方法与相关领域的研究之间存在的相同性。第六章讨论涂层过程中的流变学，包括了与以下三个方面相关的大量问题：涂层过程中配方的组分对所用树脂流变性质的作用；涂层过程中的流变行为；受热与冷却时物质的流变性质。这里包括了几个重要问题：聚合物晶粒结构、浓度、溶解性、颗粒间的相互作用、布朗扩散、溶解作用、时间的作用、絮凝作用、熔融状态下聚合物的结晶、熔融状态下高分子链运动的动力学等。采用浸没圆筒涂层、浸沾涂层、粘性液体辊筒涂层的数学模型，通过刮刀涂层机的薄膜厚度-间隙关系、逆辊式涂层等来解释流变行为。把数学模型与一般的涂层系统实验数据进行了比较。我们强调的是实际应用，而不是数学模型的复杂性。

第七章是以上讨论的继续，重点放在典型涂层产品中树脂状粘合剂在纺织材料上的分布。

第八章立足于近年来化学工程方面的一些成就。这些成就主要是在各种几何形状中，对从空气、器壁和滚筒向固体或液体进行热量传递的理解。这里也用数学模型进行解释，而实验结果与相应的假设也有关联。这些数据也与热处理时分子的运动和扩散有关。这一现象用照片说明。这些照片表明在动态碰撞之后（例如在喷洒中）以及溶剂蒸发时，在平面上物料分布的各个阶段。此章解释了热处理条件与树脂分布的关系。

第九章及第十章包括两个问题。有时被认为是额外的问题——工艺过程的毒性和废物的形成及利用——实际上它们是技术过程的重要制约条件。

本专论不仅试图在解释那些精细的、困难的、需要秘诀和技巧的工艺过程时，把几个学科的经验结合起来；而且，希望把工艺当成源于普通原理的工程过程来描述。在认真研究之后，这些普通原理的结果是可以预测的。

# 目 录

绪论 .....	I
<b>第一章 涂层原料</b> .....	1
1.1 溶液 .....	2
1.2 乳液分散体系 .....	25
1.3 增塑溶胶 .....	30
1.4 其他涂层材料 .....	44
1.5 纺织材料 .....	51
1.6 转移纸 .....	58
1.7 聚合物性质总结 .....	60
参考文献 .....	62
<b>第二章 机械与设备</b> .....	64
2.1 混合设备 .....	64
2.2 涂层机 .....	71
2.3 纤网传送装置 .....	79
2.4 加热设备 .....	83
2.5 辅助设备 .....	92
2.6 表面整理设备 .....	98
2.7 其他涂层加工设备 .....	102
2.8 工艺控制与调节 .....	110
2.9 空气净化与溶剂回收系统 .....	111
参考文献 .....	113
<b>第三章 涂层方法的应用范围</b> .....	115

参考文献 .....	128
<b>第四章 产品开发</b> .....	130
4.1 抗张强度和伸长率 .....	130
4.2 撕裂强度 .....	135
4.3 界面的粘合力 .....	139
4.4 连接的性质及形成 .....	149
4.5 与其他材料的相容性 .....	153
4.6 尺寸稳定性 .....	153
4.7 重量 .....	155
4.8 耐磨性 .....	157
4.9 弹性 .....	160
4.10 燃烧行为 .....	164
4.11 温度的影响 .....	166
4.12 涂层材料的热性能 .....	171
4.13 涂层材料的光学性能 .....	175
4.14 老化性能 .....	176
4.15 化学试剂的影响 .....	176
4.16 清洁处理 .....	179
4.17 水及水蒸气的渗透性 .....	181
4.18 透气性 .....	182
参考文献 .....	184
<b>第五章 工业生产线</b> .....	185
参考文献 .....	200
<b>第六章 涂层加工的流变学</b> .....	201
6.1 与组成有关的涂层流变学性质 .....	201
6.2 各种涂层体系的流变学 .....	212
6.3 缺陷形成的流变学 .....	218

6.4	固化的流变学变化	223
6.5	熔结法	228
6.6	纺织材料中的结构变化	232
6.7	形变、疲劳和断裂	233
	参考文献	237
<b>第七章</b>	<b>涂层材料的结构</b>	<b>239</b>
7.1	物体间的相互作用	239
7.2	聚合物共混体中的相互作用	240
7.3	界面处的链段	242
7.4	分子的扩散和粘合	244
7.5	表面粗糙度和粘合	246
7.6	中间相的机械力	247
7.7	纺织材料中树脂的分布	249
	参考文献	263
<b>第八章</b>	<b>涂层加工中的传热与传质</b>	<b>264</b>
8.1	聚合物材料内的扩散	264
8.2	总体结构的变化	268
8.3	界面移动现象	269
8.4	微小液滴内的蒸发对流	270
8.5	传热与传质对材料分布的依赖性	276
8.6	液体与固体的导热性	277
8.7	聚合物材料的熔融	280
8.8	对流及辐射传热	284
8.9	传质与传热的自由体积模型	286
8.10	物质的几何形状与传热	290
8.11	典型加热方法的比较	293
	参考文献	294

<b>第九章 加工中的毒性</b> .....	296
9.1 涂层过程中材料的毒性 .....	296
9.2 生产涂层材料时安全规则的作用 .....	308
9.3 涂层材料燃烧产生的毒气 .....	309
9.4 水污染 .....	314
参考文献 .....	317
<b>第十章 工业废物</b> .....	319
10.1 材料回收的总体考虑与理由 .....	319
10.2 初级回收 .....	326
10.3 混合塑料废物的回收 .....	327
10.4 废物的热裂解与气化 .....	339
10.5 三级回收的其他方法 .....	344
参考文献 .....	347

## 第一章 涂 层 原 料

广义上理解的涂层，正如本书试图讲明的，可以采用许多品种的树脂。在大多数情况下，涂层应该是永久性的，因此希望树脂在水中不溶，但也不是所有情况都如此。例如在上浆过程中常用水溶性聚合物。在大多数涂层方法中，聚合物应该是粘度能变化的液体，但在热辊涂层中，聚合物也可以受热而“液化”。由以上两个例子我们可以看到，可能应用的聚合材料几乎是没有限制的。再有，有一些聚合物较另一些更为常用。比如，目前在涂层中最广泛使用的聚合物是聚氯乙烯（PVC）和聚氨酯（PU）。

从使用材料的多样性很容易看到，在一章的篇幅中详述它们的清晰特点，包括原料的所有性质是不可能的。为此，本章把研究只限制在可能的品种上，以及某些具体材料的一些局限性上。由于经济或商业的原因，我们将详细讨论最常用的材料而不是不常用的材料。

加工时聚合物的形式决定了许多其他因素，比如毒性、所用设备类型等。由于这个原因，用于涂层的聚合物的制备方法已被认定为分类的一种手段。因为这样分类更便于对用同样方法加工的聚合物进行比较。但这样的选择使我们的讨论复杂了。例如，聚氨酯作为聚合物必须在溶液、乳液和粒料几个总标题下讨论。另一方面，事实上溶液状态下加工的两组分体系和颗粒形态下加工的热塑性聚合物都叫聚氨酯，这样既不利于对加工方法的理解，又不利于对最终产品的理解。

## 1.1 溶 液

以溶液状态加工聚合物也许是工业中使用的最古老的方法。有人认为此法源于古代,但天然橡胶溶液在工业上应用约有200年了<sup>[1]</sup>。第一个人造热塑性树脂,硝酸纤维素,是以溶液的状态加工的。这样,以溶液方式加工聚合物的一个优点就是,这一方法已得到了很好的研究<sup>[2]</sup>,且能提供丰富的原料。表1.1比较了一些常用溶剂的蒸发热和比热容。溶液

表 1.1 一些常用溶剂的蒸发热和比热容

	蒸发热, J/g	比热容, J/g
水	2257	4.19
二甲基甲酰胺	1038	2.09
异丙醇	687	2.37
甲乙酮	444	2.30
甲 苯	364	1.84

与乳液相比,一个重要的优点在于液体蒸发所需的能量。固体成分的含量与蒸发该物质所需能量之间的关系较复杂,如图1.1所示。图1.1表明,尽管水蒸发热很高,含60%固体的橡胶乳液在蒸发其液相载体时所需能量比含30%聚合物的溶液少。有时在涂层时溶液里的聚合物有另外的优点,比如它能更好地渗透进纤维材料。这点在某些应用中十分重要,因为这种特点使它更容易粘附。

溶剂体系的缺点和局限性很多<sup>[4]</sup>: 空气污染、投资成本高(防爆厂房结构、除烟、废水处理)、安全问题及操作成本高(溶剂的费用)。



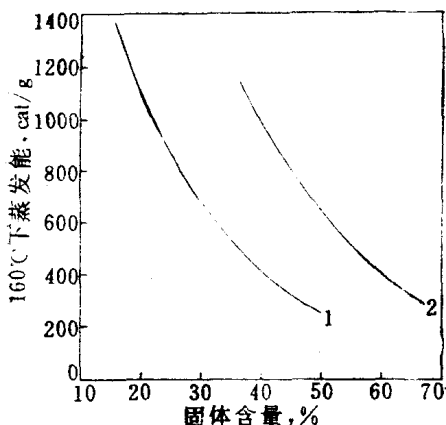


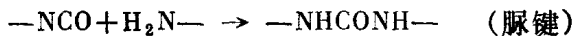
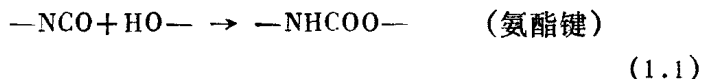
图 1.1 蒸发涂层载体的能量

1—二甲基甲酰胺:甲苯=60:40溶液; 2—天然橡胶  
(1cal=4.18J)

### 1.1.1 树脂

#### 1.1.1.1 聚氨酯

聚氨酯 (PU) 的合成, 原则上可用以下两个反应表示:



这些反应取决于异氰酸酯与羟基或氨基基团的比例。当异氰酸酯过量时, 有支化结构生成:

