

环境友好涂料

配方设计

李桂林 马 静 编著

HUANJING YOUHAO TULIAO
PEIFANG SHEJI



化学工业出版社

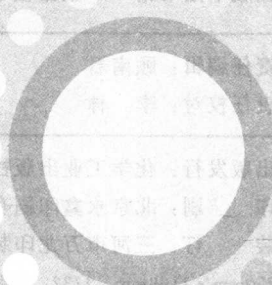
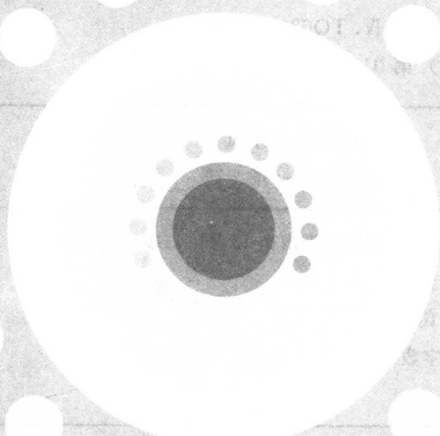
环境友好涂料



配方设计

李桂林 马 静 编著

**HUANJING YOUHAO TULIAO
PEIFANG SHEJI**



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

环境友好涂料配方设计/李桂林, 马静编著. —北京:

化学工业出版社, 2007. 1

ISBN 978-7-5025-9943-0

I. 环… II. ①李…②马… III. 涂料-配方 IV. TQ630. 6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 010650 号

责任编辑: 顾南君

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 李 林

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

850mm×1168mm 1/32 印张 20 $\frac{3}{4}$ 字数 606 千字

2007 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 42.00 元

版权所有 违者必究

前 言

20 世纪 70 年代以来,人类开始用理性的目光审视自身和周围世界,用冷静理智的头脑思考资源、环境和发展等问题,选择了可持续发展道路。人类对生态环境日益重视,各国相继制定了严格的环保法规来限定工业废水、废气和废渣的排放。传统的溶剂型涂料受到来自环保的压力,面临巨大的冲击与挑战,而环境友好涂料正受到社会的青睐,各国都加大投入力度开发应用。由于环境友好涂料的技术渗透性强,推动涂料产品结构更新,为涂料工业发展提供动力。近年来,环境友好涂料获得迅速发展。

在设计环境友好涂料配方时,将诸多影响涂料性能的复杂因素纳入视野,注重发掘并考证涂料配方组成中各基元组分间的内在关联与外界条件的作用。在本书中提出的涂料配方设计基本原则、具体操作方法、编写方式和内容能否助推涂料工业发展,应由读者裁断和实践印证。

确切地说,至今未能窥探到涂料配方设计所蕴含的全部作用和内容,笔者只能在已知涂料知识的范围内略见端倪。对涂料配方设计的认知度是片面而相对的,仍有看不到的盲点和盲区。笔者愿与广大读者一起透悟涂料配方设计涉及的学术和技术问题,探寻涂料中各基元组分间相互依存、互为因果的非线性关系,将诸多要素整合交融,设计出具有特色的环境友好涂料产品。

涂料配方设计的关键是创新。涂料配方设计者要勇于创新、敢于质疑、善于思索。在“争利不争理”的世俗中,坚持自主创新,提倡学术讨论与批评是极其必要的。涂料工业领域应着力解决自主创新能力差、对引进技术产品消化不良及自主知识产权品种少等问题。不断更新理念,发掘新技术。注重基础理论与实践经验是涂料产品创新的基本保障;涂料界的同仁们要不断地开创新思路、激发创造力,构建以涂料企业为主体的环境友好涂料创新体系,增强涂料的开发应用活

力与后劲。

撰写本书时，笔者力求保持一种广博的、不拘形式的及开放的研究方法，勾画出涂料配方设计的思路；按涂料成膜机理分述了环境友好涂料配方示例。这种分类方法展示出涂料配方设计的综合概括性、理论指导性、实践可行性及系统规律性。依据涂料性能可预测的理念，提出按需设计环境友好涂料品种及性能的新途径；逐步确立人与自然的和谐关系，妥善处理涂料产品创新与环境技术创新关系，实现涂料各基元组分绿色化是促进环境友好涂料全面协调可持续发展的必由之路。

笔者诚心尽力、一丝不苟地撰写本书，定稿时仍有遗憾不足，敬请读者对书中欠妥之处不吝指教。愿以此书作抛砖引玉，期盼着有更好的精品著作充实和丰富环境友好涂料配方设计内容。

本书的出版得到王坚和过敏兰等涂料专家的支持帮助，在此深致谢忱。

李桂林 马 静

2007 年 1 月于江苏常州

目 录

第一章 涂料基元组分性能与应用	1
第一节 非水性成膜物品种与用途	1
一、非水性基料性能与用途	1
二、交联（固化）剂性能与应用	12
三、活性稀释剂品种	14
第二节 水性成膜物示例与用途	26
一、水性醇酸（聚酯）树脂	27
二、电泳涂料用水性树脂	30
三、水稀释性丙烯酸树脂	36
四、水分散型基料	37
第三节 颜料品种与应用	50
一、着色颜料品种与应用	52
二、金属氧化物混相颜料性能	68
三、效应颜料品种及特性	71
四、防锈颜料功效	78
五、体质颜料作用	84
第四节 助剂特性与功效	90
一、助剂的作用与分类	90
二、助剂品种及应用特性	91
第五节 溶剂性能及作用	129
一、溶剂的基本性能	129
二、溶剂对降低黏度的作用	140
三、环境友好溶剂	142
第二章 成膜物固化反应	146
第一节 自动氧化聚合反应	148
一、氧化聚合反应机理	148
二、催干剂的作用	151
三、自动氧化聚合反应机理的进展	153

第二节 自由基引发聚合反应与辐射固化反应	154
一、自由基引发聚合反应	154
二、辐射固化反应	157
第三节 催化聚合反应	166
一、亲核试剂催化聚合反应	166
二、亲电试剂催化聚合反应	170
三、配位催化聚合反应	174
第四节 加成固化反应	177
一、异氰酸酯加成固化反应	178
二、环氧树脂加成固化反应	190
第五节 缩聚固化反应	210
一、缩聚固化反应机理	210
二、酯化缩聚固化反应	223
三、醚化缩聚固化反应	225
第六节 水性成膜物固化反应	230
一、转化型水性成膜物固化反应	230
二、非转化型水性成膜物成膜方式	235
第三章 环境友好涂料配方技术基础	237
第一节 开发环境友好涂料战略对策	237
一、涂料工业发展趋势及目标	237
二、开发环境友好涂料战略措施	238
第二节 环境友好涂料配方设计要点	242
一、涂料配方设计基本要求	243
二、开发环境友好涂料原则与方法	248
三、环境友好涂料组成简析	253
第三节 开发环境友好涂料应用技术	271
一、成膜物结构更新技术	271
二、协同增效技术	280
三、复配改性技术	288
四、助剂匹配技术	307
五、纳米复合技术	315
六、涂装技术	332
第四节 涂料性能预测	341
一、涂料基元组分结构与性能	341

二、涂膜交联密度	348
三、渗透指数与渗透量	361
四、有机聚合物结构常数与线性烧蚀速率	368
五、羟基聚酯树脂结构与黏度	371
第四章 环境友好涂料配方示例	375
第一节 连锁聚合成膜涂料	376
一、成膜物特点与配方设计原则	376
二、自动氧化聚合成膜涂料示例	377
三、自由基引发聚合成膜涂料示例	383
四、UV 固化涂料	395
第二节 催化聚合成膜涂料	433
一、催化聚合成膜涂料配方设计原则	433
二、催化聚合成膜涂料示例	435
三、自催化聚合成膜涂料示例	441
四、加成-催化聚合成膜涂料示例	449
第三节 加成固化成膜涂料	453
一、涂料固化体系	453
二、异氰酸酯作固化剂的涂料	456
三、羧基聚酯/环氧粉末涂料	467
四、水性环氧涂料	471
第四节 缩聚固化成膜涂料	496
一、缩聚固化体系与涂料配方设计原则	496
二、醚化缩聚成膜涂料	499
三、酯化缩聚成膜涂料示例	514
四、水性缩聚成膜涂料示例	516
第五节 聚合物粒子凝聚成膜涂料	522
一、成膜要素与涂料配方设计原则	522
二、聚合物粒子凝聚成膜涂料组成	525
三、聚合物粒子凝聚成膜涂料示例	550
第五章 环境友好涂料品种开发应用	562
第一节 粉末涂料开发应用	562
一、粉末涂料新品种开发	563
二、粉末涂料新工艺及新技术	569
第二节 高固体分涂料发展趋势	574

一、高固体分涂料开发应用现状	574
二、高固体分涂料发展趋势	588
第三节 辐射固化涂料发展前景	592
一、辐射固化涂料开发应用现状	592
二、辐射固化涂料发展前景	596
第四节 水性涂料发展前景	606
一、水性涂料发展现状	606
二、水性涂料发展方向	624
三、生态与健康型功能涂料开发应用	627
第五节 环境友好纳米复合涂料	631
一、水性纳米复合涂料	631
二、无（少）溶剂型纳米复合涂料	635
三、功能性纳米复合涂料	643
四、环境友好纳米复合涂料研发构想	646
参考文献	651

第一章 涂料基元组分 性能与应用

涂料配方设计时，将成膜物、颜料、助剂和溶剂等原料统称为涂料基元组分，本章重点介绍涂料基元组分性能及其在涂料中的功效与应用等相关内容。

第一节 非水性成膜物品种与用途

一、非水性基料性能与用途

涂料用基料（或称漆基）系指合成（或天然）树脂及聚合物，它是黏结颜填料并形成涂膜的主导材料，是涂料的主要成膜物。用于涂料中的基料按其成膜机理可分为非转化型和转化型两类树脂。

1. 非转化型树脂

非转化型树脂及聚合物包括硝酸纤维素、醋丁纤维素、过氯乙烯树脂、氯醋共聚树脂、聚乙烯醇缩丁醛、高氯化聚乙烯、氯化橡胶、热塑性丙烯酸树脂、热塑性氟树脂、聚乙烯和聚丙烯等。由非转化型树脂为基料制造的非转化型涂料通称热塑性涂料。热塑性涂料体系在成膜过程中，基料不发生化学反应，如含溶剂的热塑性涂料只要溶剂挥发后即能形成与基料相同化学结构的涂膜，故也称为挥发性涂料。部分非转化型树脂的性能与用途列于表 1-1。

表 1-1 部分非转化型树脂性能与用途

树脂名称	性 能	用 途
过氯乙烯树脂	耐化学腐蚀、耐候、阻燃、防潮、防盐雾、防霉、耐寒、电绝缘；不耐热、附着力差	制造化学防腐漆、外用漆和防火漆等。用于电机设备、车辆、医疗器械、管道和建筑机械等领域

续表

树脂名称	性 能	用 途
硝酸纤维素	涂膜快干,平整、光亮、坚韧,可用蜡抛光,与多种合成树脂并用,改进它的涂膜丰满度、耐候性和附着力等不足	制造木器漆、饰品漆、皮革光亮漆、油墨、底漆、腻子等。用于木材、纸张、汽车修补等
醋酸丁酸纤维素	优良的抗老化性、耐热性、防潮性、化学稳定性,对金属、塑料、木材和纸张等的附着性较好,与其他树脂有好的混溶性。可作涂料助剂,改进流动性,改善耐久性,提升附着力,增加柔韧性等	与热塑性丙烯酸树脂复配制造轻金属罩光清漆、木器漆、塑料漆和汽车修补漆等
高氯化聚乙烯树脂(HCPE)	有良好的溶解性和流动性;耐候、耐臭氧、耐油和耐化学药品;与颜填料有良好的相容性,与醇酸树脂和热塑性丙烯酸树脂有良好的混拼性;涂料施工方便、干燥快,涂膜层间结合好,防霉、阻燃、耐酸碱、防腐蚀等	制造重防腐涂料、船舶涂料、集装箱涂料、防火涂料、路面标志涂料、油罐外防腐涂料,用于防腐蚀领域
氯化橡胶	是天然橡胶改性物,有较好的耐水性,耐酸、碱、盐介质渗透性,良好的耐候、防霉、阻燃性,防水和氧气渗透能力强。涂料干燥快,不受气温限制,易厚涂、施工方便。涂膜有优良的耐久性、防蚀性,耐多种腐蚀介质,阻燃,绝缘性好	可作为钢结构用涂料、外墙用涂料、特种涂料。广泛用于造船、建筑、化工、防腐、道路、防火和防污等领域
热塑性丙烯酸树脂	有优良的耐候性、保光性、保色性,良好的耐化学药品性、耐水性、耐酸碱碱性、抗洗涤剂 and 抛光性等,但涂料固体分偏低,对温度敏感性强,涂膜内溶剂释放性较差,不易与合成树脂并用,需要采取改进措施	制造汽车面漆及修补漆、铝材用涂料、航空涂料、塑料用涂料、建筑物及钢结构物涂料、金属管道外防护涂料等
聚乙烯树脂	有优良的耐水、耐酸碱、耐化学药品性;良好的耐热和电绝缘性;优异的耐冲击性、耐低温性和柔韧性	制造粉末涂料,用于仪器仪表、自行车网篮、电缆、贮槽防腐衬里等;制造石油输送管道外壁防腐、塑胶层等
聚氯乙烯树脂	优良的耐候性,耐蚀性和耐醇类、汽油、芳烃类等化学介质。涂膜具有可挠性、电绝缘性等优异特性	制造粉末涂料等产品,用于高速公路护栏、路灯支架、汽车零部件、电器产品、玩具和体育用品等领域

续表

树脂名称	性 能	用 途
石油树脂	是一种混合共聚烃类树脂,可制成脆性固体和黏稠液体;与许多树脂混溶性好,有良好的抗水性、耐酸碱性;涂膜附着力和机械强度较差	通常不单独用于制造涂料,可与其他树脂并用提高涂膜的抗水性和耐酸碱性
热塑性氟树脂	是氟烃或氟烃与其他烃的共聚产物。如四氟乙烯与六氟丙烯的共聚体(FEP)有优良的机械强度、化学稳定性、电绝缘性、润滑性、耐磨性、抗沾污性、耐老化性、不燃性等;聚氟乙烯长期使用温度为 $-100\sim 150^{\circ}\text{C}$,不受油脂、有机溶剂、酸、碱、盐雾的侵蚀,有优异的耐候性、耐曝晒性、电绝缘性、耐磨性、抗气体渗透性和“三防性”;聚偏氟乙烯(PVDF)具有优异的户外耐久性、耐酸雨、耐大气污染、耐腐蚀、抗沾污、耐霉菌等特性	制造抗渗透性和电绝缘性涂料、超耐候性涂料、化工防腐涂料、输油管道涂料、建筑涂料等高性能品种。广泛用于海底电缆防护,抗盐雾的电气仪表零件涂装,食品包装容器、铝(钢)材等涂装,建筑外墙、幕墙、屋顶等部位涂装,超耐候性等苛刻环境的涂装保护等新领域

2. 转化型树脂

转化型树脂及聚合物包括油溶性酚醛树脂、醇酸树脂、溶剂型环氧酯树脂、饱和聚酯树脂、热固性丙烯酸树脂、环氧树脂、呋喃树脂、有机硅树脂和热固性氟树脂等。由转化型树脂为基料制造的转化型涂料通称热固性涂料。热固性涂料体系在成膜过程中,基料中可反应官能团发生交联固化反应,形成交联固化涂膜。主要转化型树脂的可反应官能团、特性与用途列于表 1-2。

表 1-2 主要转化型树脂的可反应官能团、特性与用途

树脂名称	可反应官能团	特 性	用 途
油溶性酚醛树脂	羟甲基($-\text{CH}_2\text{OH}$)、丁氧基($-\text{OC}_4\text{H}_9$)、酚羟基等	酚醛树脂的羟甲基可进行自缩聚反应或与氨基树脂、含羟基树脂进行共缩聚反应;丁氧基可与环氧树脂的仲羟基共缩聚反应,酚羟基可与环氧基起自催化聚合反应等。酚醛树脂涂膜坚硬光亮,有优异的耐水性、耐酸碱性和耐化学药品性等	制造耐化学药品腐蚀和抗海水浸蚀等涂料,丁醇醚化酚醛树脂可用于制造电绝缘涂料、食品罐头涂料、石油钻杆涂料、耐烧蚀隔热涂料等品种

续表

树脂名称	可反应官能团	特 性	用 途
气干型醇酸树脂	碳-碳双键、少量羟基(—OH)等	有均衡的光泽、柔韧性、硬度、耐油性、附着力、耐候性和抗水性等	制成涂料可用于汽车、玩具、机械部件、建筑和一般防护等领域
烘干型醇酸树脂	羟基(—OH)、羧基(—COOH)	中、短油度醇酸树脂与交联剂经烘烤交联固化成涂膜,有良好的保光、保色、耐酸碱、耐油、光泽和硬度等特性	用氨基树脂作交联剂制造单包装氨基-醇酸涂料;用异氰酸酯低聚物作固化剂制造双包装聚氨酯-醇酸涂料
溶剂型环氧酯树脂	碳-碳双键、羟基(—OH)	分为气干型和烘干型两种。与其他树脂混溶性好,对颜填料适应性强。涂膜对金属底材有良好的附着力、耐冲击性和耐蚀性;涂料贮存稳定性好,施工方便,需进一步改进其耐酸类介质性能	制造各种金属底漆,电绝缘涂料,化工设备防腐涂料,汽车、拖拉机及其他设备打底防护等领域
饱和聚酯树脂	羟基(—OH)、羧基(—COOH)	饱和聚酯树脂的耐候、不泛黄、耐溶剂、耐热等性能很好,涂膜有光泽,耐过烘烤,柔韧性、机械性和耐蚀性等良好。涂料有良好的施工性和配套适应性	制造氨基聚酯涂料、食品罐头涂料、粉末涂料、耐油涂料、地板涂料和防腐涂料等产品
热固性丙烯酸树脂	羟基(—OH)、羧基(—COOH)	热固性丙烯酸树脂有优良的耐久、耐候和耐热性,有较好的耐酸碱盐、耐油脂、耐洗涤剂 etc 化学药品性;与其他树脂并用性好。含羟基和羧基丙烯酸树脂可与氨基树脂交联固化,含羟基丙烯酸树脂可与异氰酸酯化合物加成固化	制造丙烯酸-聚氨酯涂料、丙烯酸-氨基涂料、丙烯酸弹性涂料、丙烯酸粉末涂料等。广泛用于轿车、轻工、家电、塑料制品、木制品和造纸等领域
环氧树脂	环氧基 $\left(\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right)_n$ 羟基(—OH)	环氧树脂包括双酚 A 型环氧树脂、多酚型环氧树脂、脂族环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、杂环型环氧树脂、柔韧性环氧树脂等类型,还有有机硅、有机钛、尼龙和氟化等改性环氧树脂。涂膜有优异的粘接性、耐化学药品性、防介质渗透性、耐蚀性、防水性、电绝缘性和抗烧蚀性等优点。元素改性的环氧树脂可提升耐热性、耐候性和柔韧性等应用性能。与多种树脂复配改性后,提升环氧树脂体系产品质量	制造防腐蚀涂料、舰船涂料、电绝缘涂料、食品罐头内壁涂料、粉末涂料、石油钻杆内防护涂料和输油管道防腐涂料等。广泛用于钢材、饮水系统、电机设备、油轮、船壳、浸渍电机、电子元器件、饮料瓶内壁防护、地下贮罐防腐、防渗漏、阻燃防火、耐核辐射、家用电器、电机工业、石油化工和汽车零部件等领域

续表

树脂名称	可反应官能团	特 性	用 途
呋喃树脂	羟甲基($-\text{CH}_2\text{OH}$)、活性氢(在呋喃环上)、醛基($-\text{CHO}$)等	由糠醇或糠醛为主原料制造的分子内含呋喃环的树脂。主要品种有糠醛、糠醇、糠酮、糠脲、糠酮环氧和糠醛苯酚等合成树脂。能与多数增塑剂、合成树脂混溶。耐水性、耐热性、耐化学药品性、电绝缘性等优异,但存在脆性大及附着力差不足之处	制造绝缘涂料、防腐涂料、耐酸胶泥、防水及耐水涂料。用于化工设备防腐(在 $120\sim 130^\circ\text{C}$ 下使用)、贮罐衬里防腐;由糠醇改性脲醛树脂制得的清漆用于浸渍纸张和石棉等作层压制品,在常温下交联固化
有机硅树脂	硅羟基 $\left(\begin{array}{c} \\ -\text{Si}-\text{OH} \\ \end{array} \right)_n$ 烷基 基($-\text{OR}$, R 为 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{C}_2\text{H}_5$)	有机硅树脂分子中同时存在 $\text{Si}-\text{O}$ 键和 $\text{Si}-\text{C}$ 键。具有无机物的耐热性、难燃性和坚硬性,有机物的可溶性、热塑性和绝缘性等特性。甲基含量高的有机硅树脂固化速度快,涂膜柔韧性、耐电弧性、耐水性、保光性、耐 UV 性、耐热冲击性和耐化学药品性等均好;苯基含量高的有机硅树脂与其他合成树脂相容性好、热塑性大、坚韧性好、热稳定性优,有优良的抗氧化性、贮存稳定性和耐溶剂性。有机硅树脂的突出特点是耐温性和耐候性,可作为非成碳材料的黏合剂	有机硅耐热涂料广泛用于钢铁烟囱、高温管道、高温炉、高温设备、军工设施等;有机硅绝缘涂料满足电气工业的高温、高绝缘特殊要求,具有耐潮、耐酸碱、耐辐射、耐臭氧、耐电晕、耐燃和无毒等特性;有机硅耐候涂料在户外长期曝晒,无失光、无粉化变色;另外,有机硅防粘涂料、防水涂料、耐磨增硬涂料、塑料保护涂料、有机硅改性涂料等也取得应用效果
热固性氟树脂	羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)、羰基 $\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array} \right)_n$	氟烯烃与乙烯基醚或乙烯基酯共聚树脂(FEVE)提供了含氟树脂在有机溶剂中的溶解性。FEVE 可与封闭异氰酸酯或 HMMM 制成单包装涂料($180^\circ\text{C}/20\text{min}$ 固化);也可与 HDI 缩二脲或三聚体制成双包装涂料。含氟树脂形成的涂膜有超常的耐候性,突出的耐腐蚀性,优异的耐化学药品性,良好的抗沾污性、耐冲洗性及涂料施工性等。制造 FEVE 时,可与氟烯烃共聚的单体有环己基乙烯基醚、羟丁基乙烯基醚、含羧基烯烃、烷基乙烯基醚或乙烯基酯等	制造航空航天飞行器用涂料、钢结构防腐涂料、高耐候性装饰涂料、建筑外墙及屋顶涂料、耐酸碱等化学介质涂料、抗沾污涂料、文物保护涂料、舰船涂料、特种专用涂料,军事设施涂料

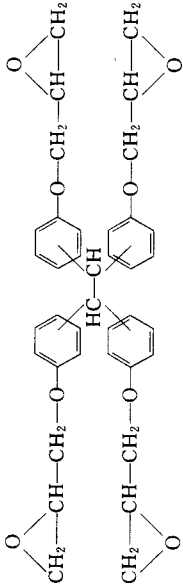
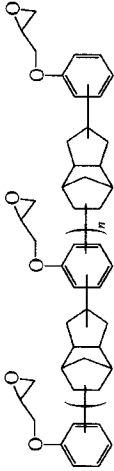
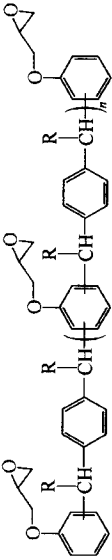
表 1-3 多官能度环氧树脂化学结构及物理性能 (日本产)

名 称	化 学 结 构	树脂的物性		牌 号
		WPE /(g/eq)	熔点 /°C	
双 酚 A 酚 醛 型		201	65	Japan Epoxy EI57H70, DIC M865
羟基苯 甲醛-苯酚 缩聚物型		176	60	Japan Epoxy EI032H60, 日 本化药 EPPN501H

续表

名称	化学结构	树脂的物性		牌 号
		WPE /(g/eq)	熔点 /°C	
烷基取代三羟基苯基甲烷三官能型	$R^1 = t\text{-C}_4\text{H}_7$ $R^2 = \text{CH}_3$	220	80	住友化学 ESX-220
三官能型		219	61	三井石化 VG3101

续表

名称	化学结构	树脂的物性		牌 号
		WPE /(g/eq)	熔点 /°C	
四官能 型四羟基 苯基乙烷		196	92	Japan Epoxy E1031S
双环戊 二烯苯酚型		257	63	DIC EXA7200
芳烷基型		295	62	DIC EXA4580