

涂·料·科·学·技·术·基·础·丛·书

涂料界面原理与应用

刘引烽 编著

★ TULIAO KEXUE JISHU JICHU CONGSHU ★

TULIAO JIEMIAN
YUANLI YU YINGYONG



化学工业出版社

涂·料·科·学·技·术·基·础

涂料界面原理与应用

刘引烽 编著

TULIAO KEXUE JISHU JICHU CONGSHU

TULIAO JIEMIAN
YUANLI YU YINGYONG



化学工业出版社

·北京·

本书是《涂料科学技术基础丛书》的分册之一，主要介绍在涂料体系中的界面化学原理与应用。

书中首先介绍了界面的基本概念及其与涂料工业的关系，然后详细介绍了涂料的动力学稳定性和流动性质；涂料电稳定性原理及应用；涂料的表面张力与流平；颜料分散及涂料粘接；表面活性剂；泡沫与乳液等内容。各章相对独立，又彼此呼应，除介绍基本原理外，还选取了一些与涂料涂装有关的典型事例加以分析和说明。为加深读者学习和理解，在每章后附有思考题。

本书适用于从事涂料研发、生产、管理和施工应用的工程技术人员阅读，可供相关专业大专院校师生作为选修教材，也可供高分子专业的科技人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

涂料界面原理与应用/刘引烽编著. —北京：化学工业出版社，2007.7

(涂料科学技术基础丛书)

ISBN 978-7-122-00410-9

I. 涂… II. 刘… III. 涂料-表面化学 IV. TQ630.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 066751 号

责任编辑：顾南君

文字编辑：管景岩

责任校对：周梦华

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 装：北京市彩桥印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张 10 $\frac{1}{4}$ 字数 281 千字

2007 年 7 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：25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《涂料科学技术基础丛书》包括三个分册，分别是《涂料树脂化学》、《涂料树脂物理》和《涂料界面原理与应用》，是专为涂料行业技术开发人员培训进修而编写的教材，也适于高分子专业的科技人员参考。本书是该丛书中的一本，主要介绍在涂料体系中的界面化学原理和应用。

涂料是以有机高分子作为成膜物质的混合体系，可以是溶液，也可以是多分散体系，还可以是混合物粉末。经涂布后，它在物体表面形成一层附着牢固、有一定防护与装饰作用的涂膜。由于存在着多种物系，因此涂料的制造涉及多种物料的分散与融合，其贮存过程则涉及体系的分散稳定性和化学稳定性，在涂布的过程中涉及物料的流动特性、基材的表面特性、涂料与基材间的相互作用关系和界面特性、黏合特性，在电泳涂料中还涉及涂料分散体系的电化学和电动特性等。这些现象和相关的特性均涉及胶体与界面化学的基本原理，因此，胶体与界面化学是涂料制备、贮存和施工的基础理论之一。同时，界面现象也是自然界中普遍存在的现象，因此，胶体与界面化学的原理不仅在涂料行业，在其他生产实际和日常生活中也有极为广泛的应用。

书中首先介绍了界面的基本概念及其与涂料工业的关系，然后详细介绍了涂料的动力学稳定性和流动性质；涂料电稳定性原理及应用（包括电泳涂料和自泳涂料）；涂料的表面张力与流平（包括液体与溶液、高分子树脂的表面特性、液液界面现象、涂膜流平及其缺陷等）；颜料分散及涂料粘接（包括固体表面张力、颜料的表面特性、固体的湿润和分散性、涂料的附着与粘接以及腐蚀与防护等）；表面活性剂（包括表面活性剂的结构与分类、临界胶束浓度 CMC 和 HLB 值，以及表面活性剂的各种应用等）；泡沫与乳液（包括发泡与消泡、乳化与破乳等）。鉴于高分子物理学已有独立的

课程，本教材没有涉及有关大分子溶液理论和应用的有关内容。各章相对独立，又彼此呼应，每章除介绍基本原理外，还选取了一些与涂料涂装有关的典型事例加以分析和说明，以加深对原理的理解，了解其实际应用，引导读者理论联系实际，为生产和科研服务。希望读者通过学习，在各种生产实际过程中，开阔思路，结合高分子化学、高分子物理等有关的原理和方法，综合运用多种知识和手段，分析和解决实际问题。

在 20 多年的涂料培训历程中，学员们对知识的渴望和勤奋刻苦的学习精神让我们深受感动，也让我们深感教材编写工作的责任重大。然而，限于编者的水平，书中疏漏和取材不当之处在所难免，在如何帮助学员们理论联系实际方面还很不够，我们特别希望得到涂料行业专家的不吝赐教和批评指正。

本书在编写过程中参考了国内外很多图书和文献，本书择要列在了书末；在试讲时得到了上海大学化学系刘美娟老师、全国涂料技术培训班学员们（94 届以来每年两期）的大力支持和帮助，他们提出了很多宝贵的意见，并提供了很好的实际素材；在最后的整理过程中，还得到了李煜光、邹婷、毛金浩、王立平等博士生和硕士生的帮助；化学工业出版社责任编辑的不懈努力也促成了本书的付梓，在此向上述作者和同志表示衷心的感谢。

编 者

2007 年 2 月

于上海大学高分子材料系

目 录

第一章 绪论	1
第一节 涂料与界面化学	1
第二节 界面与界面化学	2
第三节 界面的特性	3
第四节 粒子尺寸对性能的影响	5
思考题	9
第二章 涂料的动力学稳定性与应用	10
第一节 涂料与多分散体系	10
一、多分散体系的分类	10
二、多分散体系的制备	13
第二节 动力学稳定性	19
一、布朗运动	19
二、扩散现象	20
三、沉降	23
四、动力学稳定性	27
第三节 多分散体系的流变性质	28
一、黏度	29
二、稀胶体溶液的黏度	38
三、浓分散体系的流变性质	42
四、涂料的流挂现象	49
第四节 分散粒子的尺寸测定	51
一、光散射法	52
二、图像分析技术	57
三、粒子计数法	58
四、动力学方法	59
五、比表面积法	60
六、其他	60
思考题	61

第三章 涂料的电稳定性与应用	63
第一节 多分散体系的电学性质	63
一、胶体带电机理	63
二、双电层模型	65
三、 ζ 电势和动电现象	74
第二节 涂料的电泳和电沉积	81
一、电泳漆的分类	82
二、电泳漆的机理	83
三、影响电泳涂装过程的因素	85
四、电泳漆的主要品种	88
第三节 涂料的稳定性	91
一、聚沉现象	92
二、涂料稳定性	94
第四节 自沉积涂料	100
一、自泳漆原理	100
二、自泳漆的组成	101
三、自泳漆涂装工艺	103
四、自泳漆的优缺点	105
思考题	106
第四章 涂料的表面张力与流平	108
第一节 表面能与表面张力	108
一、液体的表面自由能	108
二、表面张力	110
三、影响表面张力的因素	112
第二节 表面张力的测定	115
一、弯曲表面的附加压力	115
二、弯曲表面的饱和蒸气压	118
三、表面张力的测定	120
第三节 溶液的表面张力	126
一、溶液的表面现象	126
二、Gibbs 吸附公式	128
三、溶液的表面组成	131
第四节 液-液界面	131

一、纯液体间的界面张力	131
二、液体的铺展	134
第五节 液态树脂的界面	137
一、树脂的表面张力	137
二、树脂熔体间的界面	143
三、树脂溶液表面张力	146
四、树脂固溶体	147
第六节 动态界面与涂膜缺陷	149
一、流平	150
二、贝纳德旋涡	152
三、缩孔	154
四、厚边、凹凸表面与露边(角)	157
思考题	159
第五章 颜料分散及涂料粘接	162
第一节 固体的表面及其特点	162
一、固体表面能	162
二、吸附现象	165
三、吸附行为曲线	167
四、吸附等温方程	168
五、固体比面积的测定	173
六、固体在溶液中的吸附	174
第二节 润湿性与分散性	179
一、颜料的表面特性	179
二、液体对固体的接触角	180
三、润湿性	183
四、分散性	189
第三节 毛细现象	193
一、毛细凝结	193
二、毛细黏着	195
三、毛细管流动	199
第四节 粘接	201
一、粘接现象	202
二、粘接的表面化学原理	203
三、粘接力	205

四、胶黏剂与胶接工艺	208
第五节 腐蚀与防腐	209
一、电化学腐蚀及其影响因素	209
二、涂层的防腐蚀机理	213
三、防腐涂料组成	216
四、常用防腐涂料	221
思考题	225
第六章 表面活性剂	228
第一节 表面活性剂的结构与分类	229
一、表面活性剂的结构	229
二、表面活性剂的分类	230
第二节 CMC 值和 HLB 值	237
一、胶束理论和 CMC 值	237
二、胶束形态	238
三、影响 CMC 值的因素	240
四、HLB 值	244
五、HLB 值的应用	248
第三节 乳化与润湿作用	250
一、增溶作用	250
二、乳化作用	254
三、润湿作用	256
四、分散作用	260
第四节 去污、抗静电与流变作用	267
一、去污作用	267
二、抗静电作用	272
三、流变作用	277
第五节 力学、光学与其他作用	284
一、调节力学性能作用	284
二、调节光泽作用	288
三、其他作用	291
思考题	292
第七章 泡沫与乳状液	294
第一节 泡沫	294

一、泡沫及其应用	295
二、消泡及其应用	301
第二节 乳状液	304
一、乳状液及其应用	304
二、破乳与乳胶漆成膜	319
思考题	328
参考文献	329

第一章 绪 论

第一节 涂料与界面化学

涂料是一个非常复杂的多分散体系，它一般由以下四种组分构成：一种是成膜物质，又称基料，它既可以是无机的，如电镀铜、电镀铬、搪瓷、釉等，也可以是有机的，如大多数有机高分子材料。其中，有机高分子涂料是涂料的主要品种：一种是挥发分，主要是溶剂，包括有机溶剂和水，使基料溶解或分散成为黏稠的液体，以便于涂料的施工；一种是颜料，它是不溶于漆料的微细固体粉末，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；一种是助剂，它的用量虽然很少，但有着非常重要的作用，主要用来改善涂料的某些性能，如润湿剂、分散剂、乳化剂、消泡剂等可以改善涂料生产过程中的性能，防沉剂、触变剂、增稠剂、防结皮剂等用来改善涂料的贮存稳定性等，流平剂、触变剂、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、杀菌剂、UV吸收剂、阻燃剂、抗静电剂等用来改善涂膜使用过程中的某些特殊性能等。

对于溶剂型涂料而言，涂料中的溶剂对漆料起稀释作用，相当于分散介质，而其他的组分则构成分散相。在以往很多涂料品种中，溶剂通常能够溶解成膜物质，因而在体系中存在着成膜物的溶液。而成膜物又往往由多种高分子化合物组成，而且每一种高分子化合物，其分子量大小、端基种类、支化形式、键接结构等也各不相同，因此，这种溶液本身就具有多分散的性质；颜料在溶剂中溶解度极小，通常呈悬浮状态，其粒径范围可以覆盖从纳米数量级一直到微米数量级，因而颜料在溶剂中所形成的则是一种多分散性胶

体和粗分散系相混合而成的复杂体系。对于水分散性涂料，其构成也大体相仿，只是高分子成膜物质不一定在水中溶解，不溶于水的高分子化合物通过乳化而形成乳状分散体系；无溶剂体系如粉末涂料等，虽然没有液体作为分散介质，但颜料在高分基料中所形成的，则是一种以固体为分散介质的多分散的复杂体系。因此，对于涂料这样一种复杂的多分散性体系而言，在制造、贮存、运输及施工应用等过程中都会出现很多界面现象，涉及多方面的界面问题，需要利用界面化学的理论去分析问题、设计配方和改善工艺，去解决一些实际问题。如果没有界面化学的理论来指导，要在涂料工业上有所进步、有所提高是很困难的。

第二节 界面与界面化学

物质的聚集可形成气、液、固物相，气、液、固三相的纵横交错构成了复杂的界面形态。所谓“界面”，就是两相间的接触面。

对于物质的三种状态，一般存在以下几种界面，即气-液界面、气-固界面、液-液界面、液-固界面和固-固界面。例如，液态涂料涂装时的溶剂挥发、洗衣时的泡沫、云雾等均是气-液问题；涂层表面的稳定性、铝材表面的氧化、航天器穿越大气层时表面的耐热特性以及各种气固反应、烟尘、升华等则涉及气-固界面性质；乳胶漆、乳液聚合、水面上覆盖鲸蜡醇单分子膜以防止水分的快速蒸发、高分子熔体混炼、牛奶、奶油等属于液-液界面问题；颜料粒子在涂料体系中的分散、液态涂料在固体基材表面的涂装、液体对高分子材料的增塑、粘接和润滑等，则要研究液-固界面问题；而涂层与基体材料间的相互作用、高分子与填料间所形成的高级结构、高分子合金中不同高分子间的堆砌以及摩擦与焊接等则与固-固界面有关。习惯上，我们把气-液界面称为液体的表面，把气-固界面称为固体的表面。界面的存在至少要有一个相是液体或固体，两相都是气体时一般是不存在界面的，这是因为所有的气体都能以分子形式相互混合。只有在某种气体形成气浪时，如爆炸产生的冲击波，才会在气体间产生界面，一般情况下是不存在气-气界面的。多组分的溶液也是这

样, 由于体系中各组分间均达到分子程度的分散, 是一种非常均匀的稳定的混合形式, 因而在溶液体系中没有界面。

我们平常总会说到“表面”这个词, 如“物体的表面”、“表面涂装”、“表面上看来”等, 这里的表面既有具体的实物, 又有抽象的概念, 但都反映的是外在的部分。就物理化学原理而言, 所谓的表面应该是物体外在的那个与大气相接触的面。而当一个物体与其他物相(如液相的水或固相的高分子等)相接触时, 物体外在的那个面就成了“界面”。所以表面只不过是两相中有一相为气相时的界面, 是界面的一种特殊形式罢了。在我们的日常工作和生活中, 经常遇到表面问题和界面问题, 如涂装、黏结、润湿、润滑、洗涤, 水的表面挥发, 水乳交融的界面稳定性, 荷叶上滚动的水珠、空中飘舞的肥皂泡, 曙光、晚霞、蓝天、碧海等, 都与界面特性有关。

界面化学就是以多相物系为对象, 研究发生在界面上的各种物理化学过程。分散度越大, 体系所具有的界面面积就越大, 其界面特性也就越明显。作为一门科学, 界面化学是 20 世纪初才形成和发展起来的。现在, 它已发展成为一门涉及物理、化学、生物、医药等多学科的边缘科学。其理论与实践被广泛地应用于工业、农业、生物医药、海洋、气象、水利及环境科学等多种领域。在涂料行业, 界面化学也已深入到研究、开发、生产工艺、涂装过程及使用保养的各个环节, 对涂料质量的提高有着关键的指导意义。随着研究的深入, 界面化学原理也会随涂料工业的发展而丰富, 并且将更好地为涂料行业的发展服务。

第三节 界面的特性

界面并不像我们在纸上所画的那样是一个二维平面, 它实际上有一个厚度, 是两相间的过渡区, 这个区域的厚度约为几十埃($\text{\AA}$, $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$)或十个分子左右。例如, 如图 1-1 所示, 把金属 A 和金属 B 叠合在一起, 过一段时间后, 把它们分开, 就可以在金属 A 的表面检测到 B 的成分, 而在金属 B 的表面又会测出有 A 的成分。在不同的相接触时, 这个过渡区的形式和厚度也有所



图 1-1 金属间接触时的相互扩散

不同。在极大多数情况下，可以把界面视为一个二维的平面而忽视它的厚度，但是，这并不意味着可以忽略第三维界面过渡层对性能的影响。

物质表面层的分子与内部分子相比，其周围环境不同，内部分子所受的四周邻近相同分子的作用力是对称的，各个方向的力彼此抵消，但是表面层分子一方面受到本相内分子的作用，另一方面又受到性质不同的另一相中物质分子的作用，因此，界面层与内部不同，从而具有特殊的性质。我们很难用肉眼看出表面在化学组成或结构方面有什么特殊性，但如果利用电子显微镜来观察，就可以看出其特殊的形貌；利用光电子能谱就可以分析出其表面与本体相的组成与结构上的差别。当然，我们借助很多实际性能上的一些现象，也能体会到表面或者界面性质的特殊性。例如，铝是一种很活泼的金属，很容易与大气中的氧气发生氧化反应而被腐蚀，但在生产和生活实际中，我们仍在使用铝制品，如铝制容器、铝型材等，并未觉得它不稳定。这是因为在铝制品的表面，也即与大气相接触的那个界面上已发生了化学变化，表面层的铝已经变成了氧化铝，其性质十分稳定，而它所形成的这个致密层可以阻止内层铝的进一步氧化，对铝制品反而起了很好的保护作用。铁制品就没有这么幸运，铁与大气中的氧气和水汽发生反应生成的铁锈是一种疏松的结构，它无法抵抗氧气和水汽的进一步侵蚀，因此，生锈后的铁制品还会进一步锈蚀下去。只有利用涂料等防腐措施，才能在一定程度上防止铁制品的锈蚀。

对于单组分体系，界面层所表现的特性主要取决于同一物质在不同相中的密度差；而对于多组分体系，这种特性主要来自于界面层和任一相间组成及结构上的差异。这种密度差或者结构与组成上的差异使界面的性质发生重要变化，如产生应力集中或应力分散，导致界面附近的传质过程等。通过对界面的热力学和动力学的研

究,可以深入了解其能量状态以及界面过程的本质,进而找出普遍规律,而这些规律又可以反过来应用于实践,从而改善材料的性能,扩大材料的应用范围,并可为开发新材料提供新的方法和途径。这也正是界面化学的任务。

第四节 粒子尺寸对性能的影响

就单个物体而言,物体尺寸越大,其表面积越大。但对于体系中某一物质的整体来说,就不同了。物质的总表面积与它的分散状态直接有关,物质被分割得越细,即其分散程度越大,它所具有的总的表面积就越大。例如,边长为 0.01m 的正方体,其表面积是 $6 \times 10^{-4}\text{m}^2$;如果把它分割成边长为 $1.0 \times 10^{-8}\text{m}$ 的小正方体,则其总表面积可达 600m^2 ,相当于一个篮球场那么大,是原来的 100 万倍。

粒子的分散程度通常用比表面积 σ 来表示,其定义为:

$$\sigma_v = \frac{A}{V} \quad \text{或} \quad \sigma_w = \frac{A}{W} \quad (1-1)$$

式中, A 代表体积为 V 、质量为 W 的物质所具有的表面积; σ_v 和 σ_w 分别是体积比表面积和质量比表面积,就是单位体积或单位质量的物质所具有的表面积。比表面积的数值随着分散粒子的变小而迅速增加,因而, σ 又称为分散度。分散粒子尺寸越小,分散度越大。从表 1-1 中的数据可以看出,当体系分散程度增加时,固体粒子的表面积也随之增加。因此,对于高度分散的体系来说,其表面积是相当大的。

表 1-1 1cm^3 立方体分割前后总表面积与比表面积对比

边长/m	立方体数	总表面积/ m^2	比表面积 ^① / m^{-1}
1×10^{-2}	1	6×10^{-4}	6×10^2
1×10^{-4}	1×10^6	6×10^{-2}	6×10^4
1×10^{-6}	1×10^{12}	6×10^0	6×10^6
1×10^{-8}	1×10^{18}	6×10^2	6×10^8

① 体积比表面积。

质量比表面积 σ_w 可以通过物质的密度 ρ 和粒径 d 求得:

$$\sigma_w = \frac{6}{\rho d} \quad (1-2)$$

如酞菁蓝颜料密度为 1.5g/cm^3 , 粒径为 $0.08\mu\text{m}$ 时, 其比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。一般无机颜料的密度为 $1.8\sim 8.8\text{g/cm}^3$, 有机颜料的密度为 $1.0\sim 2.0\text{g/cm}^3$, 炭黑为 1.8g/cm^3 。根据各种颜料的粒径不同, 无机颜料粒子的比表面积为 $5.0\sim 50\text{m}^2/\text{g}$, 有机颜料大约是 $10\sim 100\text{m}^2/\text{g}$, 炭黑则是 $20\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 。

不同的颜料粒子, 其形状差异很大, 有球形、椭球形、片状、针状及各种不规则形状等, 这种形状的复杂性给预测诸如粒子的堆积方式等带来了很大的困难。为了描述非球形颜料粒子的尺寸, 可采用“球度值”来表征其形状偏离球形的程度。球度值 S 定义为和非球形粒子体积相等的球体表面积 V_s 与非球形粒子表面积 V_r 之比:

$$S = \frac{V_s}{V_r} \quad (1-3)$$

高度分散的体系具有一系列物理化学特性。例如, 物质都会受到地球引力的作用, 在分散介质中会很快下沉。粒子越小, 其运动能力越强, 则抵抗地球引力的能力越强, 越不容易下沉, 这就是灰尘容易被大风扬起的原因; 再如, 固体表面会产生吸附现象, 随着粒子分散程度的增加, 表面积增大, 吸附现象会更加明显, 这就是比表面积很大的活性炭 (达 $1000\text{m}^2/\text{g}$) 可用作脱色剂、吸附剂或催化剂载体的原因; 晶体的溶解度、液体的饱和蒸气压也会随分散度的增加而增大, 体系也就变得越来越不稳定等。我们经常使用一些细粒的药物 ($<5\mu\text{m}$) 来扩大吸收面以增加疗效, 利用小液滴蒸发速度快来设计出各种喷雾干燥工艺, 利用小晶粒中的电子隧道效应制备各种纳米电子材料等, 就是这个道理。但是, 高度分散的体系有时也会给我们造成很大的危害, 如烟尘分散在大气中形成气溶胶会污染环境; 在粉尘飞扬的车间, 有可能会因一点点火花而引起火灾或爆炸等。

在涂料分散体系中, 颜料是非常重要的组分之一。其粒子的大

小、形状及表面特性等均影响颜料在涂料体系中的分散特性，并最终影响涂膜的性能。研究表明，对于给定的颜料与介质体系，光散射强度与粒径间的关系为先增加后降低；不同折射率的颜料，对给定的光波，都存在着临界粒度范围，在此范围内理论光散射最强。而颜料的遮盖力、着色力、亮度等都与颜料粒径有关，如图 1-2、图 1-3 所示。遮盖力是颜料对光线产生散射和吸收的结果，以散射为主，白色颜料尤其如此。颜料的遮盖力与颜料粒子尺寸的关系随颜料折射率不同而不同，高折射率颜料与颜料粒子尺寸的关系比较大，低折射率颜料随颜料尺寸的变化比较小，但都存在着最佳粒径范围。对大多数颜料而言，最有效的粒子尺寸为可见光波长的一半。着色力是某一颜料与另一种颜料混合后形成颜料强弱的能力，而相对着色力则随粒度的减小而增加。

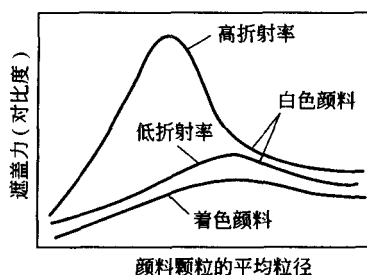


图 1-2 颜料的一次粒径和遮盖力的关系示意图

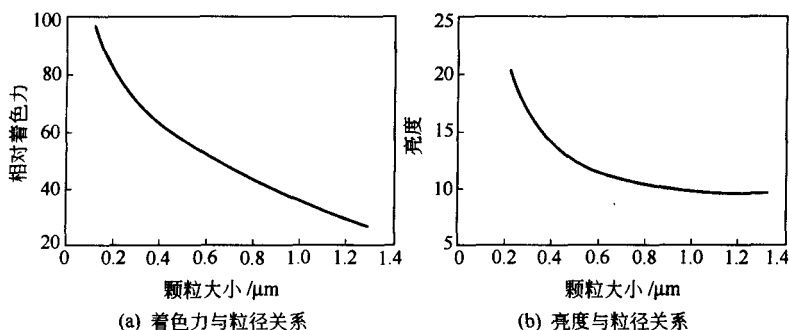


图 1-3 钼铬红的着色力和亮度与粒径的关系