

涂·料·科·学·技·术·基

涂料树脂化学

贺 英 颜世锋 尹静波 高 南 编著

TULIAO KEXUE JISHU JICHU CONGSHU

TULIAO
SHUZH I HUAXUE



化学工业出版社

·北京·

《涂料树脂化学》以高分子化学原理为基本内容,结合涂料树脂合成与成膜机理穿插进行阐述。与一般的高分子化学教材和传统的涂料书籍不同,本书不只是单纯的聚合反应理论的介绍,也不是按树脂品种进行分类介绍,而是以树脂合成理论的基本原理为主线,在阐述聚合反应理论和聚合反应方法的同时,结合涂料工业的实际,举例说明相关涂料树脂品种的制备、性能及应用原理;在涂料树脂的改性方面,则在相应的章节中穿插加以介绍共聚改性手段和高分子改性方法;同时密切关注涂料科学的发展方向,介绍涂料树脂新品种的特性和发展,对绿色涂料,包括水性涂料、辐射固化涂料、无溶剂涂料等均给予适当的篇幅,从而使聚合反应理论、高分子反应原理与涂料工业的实际密切结合,有助于加深读者的理解,帮助读者理论联系实际,为生产和科研服务。

本书既可用作涂料行业工程技术人员培训进修用教材,又可供相关专业大学院校师生作为选修教材。

图书在版编目(CIP)数据

涂料树脂化学/贺英等编著. —北京:
化学工业出版社, 2007. 7
(涂料科学技术基础丛书)
ISBN 978-7-122-00729-2

I. 涂… II. ①贺… III. 合成树脂漆
IV. TQ633

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 096686 号

责任编辑: 顾南君
责任校对: 李林

文字编辑: 林丹
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13 字数355千字
2007年8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》包括三个方面，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，也适合于高分子专业科技人员参考。本书是该丛书中的一本，主要以高分子化学原理为中心，系统地介绍涂料树脂合成与成膜机理、涂料的制备与应用的原理。

《涂料树脂化学》一书在编写中参考了国内外近期的文献及资料，将高分子化学理论与涂料理论有机地结合起来，引入了高分子化学新成就如：基团转移聚合、梯度聚合、高分子合金等原理和方法，并结合涂料应用生产实际进行详尽阐述。全书采用高分子化学理论与通用涂料树脂化学穿插叙述方式，说明涂料树脂合成原理、结构与性能的关系等。涂料技术日新月异，用途越来越广泛，编者认为结晶型聚合物将会较广泛地应用于涂料制备，故将其列入第四章“配位聚合与涂料”；将无溶剂、高固体分、辐射固化、水性、粉末等新型涂料渗透在第五章“低聚物合成与涂料绿色化”中叙述，例如：将无溶剂、高固体分、辐射固化涂料原理结合具体涂料树脂和低聚物合成阐述，将水性涂料结合聚氨酯树脂和高分子反应阐述。

涂料属精细高分子化工，作为一类独立的工业产品，所用合成树脂的合成原理、结构与性能，除具有高分子材料共同的规律外，还由于涂料本身的特殊性而有其专门性，本书旨在以高分子化学原理阐明这一领域树脂合成、成膜机理、结构与性能的关系等，使这一领域的学生和工程技术人员更容易理解和掌握。

上海大学（原上海科技大学）从1983年起受（原）化学工业部炼化司涂染处委托，举办“全国涂料技术培训班”和“全国涂料

技术进修班”，已有 20 多年历史，现已成为中国涂料行业技术的培训基地。

本书是由涂料专家高南教授在长期教授全国涂料技术培训班的基础上，数易讲稿而亲自承接的编撰任务。但在编撰的过程中，由于身体原因，她仅承担了前两章的工作。没有能向全国涂料工作者展示高教授授课的全部心血和编撰风貌，我们感到非常遗憾。编著者们按照高教授拟定的编撰大纲，在高教授的热情指教和帮助下，为完成其心愿而力尽所能。

全书共分六章，第一章、第二章由高南编写，第三章、第五章由贺英编写，第四章由颜世锋编写，第六章由尹静波编写。胡和丰、张宪康和朱惟德等教授参与了本书的审校，并提出了很多宝贵意见，在此谨向他们致以衷心感谢。

限于作者知识有限，加之涂料领域发展很快，许多新知识和新成果论述得可能不十分全面，书中疏漏之处在所难免，敬请读者不吝指正。

编 者

2007 年 4 月

于上海大学高分子材料系

目 录

第一章 绪论	1
第一节 高分子化学与涂料工业	1
第二节 高分子与高分子化合物	2
一、高分子化合物与高分子材料的关系	3
二、高分子与高分子化合物的特点	3
三、高分子化合物基本性质	9
四、高分子链的形态——高分子主链的柔顺性	11
五、非晶态高分子化合物的物理状态	15
六、高分子化合物的分类与命名	25
第三节 涂料树脂的特点与发展	27
一、涂料树脂的特点	27
二、涂料树脂的发展	30
参考文献	32
思考题	32
第二章 逐步聚合反应（缩聚反应）与缩聚型涂料树脂	37
第一节 逐步聚合反应（缩聚反应）基本原理	37
一、缩聚反应概述	37
二、线型缩聚反应	44
三、体型缩聚反应	56
四、缩聚型涂料树脂合成方法	64
第二节 缩聚反应基本原理应用于涂料树脂合成	67
一、聚酯树脂与高固体分涂料	67
二、醇酸树脂	76
三、酚醛树脂	90
四、氨基树脂	102
五、环氧树脂与粉末涂料	112

六、聚氨酯树脂与水性涂料	129
七、酰胺聚合物与防水、防锈涂料	156
八、有机硅聚合物	159
参考文献	173
思考题	175
第三章 自由基连锁聚合（自由基加聚反应）与聚烯烃涂	
料树脂	179
第一节 自由基加聚反应基本原理	179
一、特征与分类	180
二、加聚反应历程	181
三、聚合反应速率	192
四、平均聚合度	201
五、影响自由基聚合反应的因素	208
第二节 自由基共聚反应	213
一、研究共聚反应的意义及其与涂料树脂的关系	213
二、自由基二元共聚反应	215
三、自由基多元共聚反应及其他共聚反应	227
第三节 高分子合金与涂料	239
一、高分子合金	239
二、互穿高分子网络合成及其在涂料中的应用	247
三、复合型涂料实例	255
第四节 聚烯烃型涂料树脂的聚合方法	263
一、溶液聚合	263
二、悬浮聚合	265
三、乳液聚合	273
第五节 聚烯烃型涂料树脂化学	280
一、丙烯酸树脂	280
二、氯醋树脂	287
三、有机氟树脂	290
四、涂料用合成橡胶	300
参考文献	306
思考题	307

第四章 离子型聚合与配位聚合	308
第一节 配位聚合概述	308
一、配位聚合特点	309
二、Ziegler-Natta 催化体系	309
第二节 离子聚合概述	311
一、阴离子聚合	313
二、阳离子聚合	316
第三节 离子聚合在涂料中的应用：光敏涂料	320
参考文献	322
思考题	322
第五章 低聚物合成与涂料绿色化	323
第一节 低聚物合成与涂料	323
一、概述	323
二、低聚物的主要合成方法	326
三、低聚物应用实例——无溶剂涂料基料	327
四、低聚物应用实例——高固体分涂料	329
五、低聚物应用实例——辐射固化涂料	333
第二节 阴离子聚合	345
一、概述	346
二、低聚物阴离子聚合	347
第三节 基团转移聚合	351
一、基团转移聚合的组分	352
二、基团转移聚合物的合成	356
三、基团转移聚合的应用	357
第四节 其他聚合方法	359
一、缩聚反应与涂料	359
二、“活性”可控自由基聚合	362
三、开环聚合	369
参考文献	387
思考题	388
第六章 高分子化学反应与合成树脂改性	389

一、高分子上侧基反应特性及影响因素	389
二、等聚合度化学反应与涂料树脂合成	392
三、交联反应与涂料成膜	396
四、聚合物降解反应与涂料户外耐久性	399
参考文献	403
思考题	403

第一章 绪 论

第一节 高分子化学与涂料工业

高分子材料主要有塑料、橡胶、纤维、涂料和黏合剂等，这些材料有天然的，也有合成的；有无机的，也有有机的。高分子化学主要研究合成的有机高分子材料的合成原理、方法、结构和性能。

早期的涂料以天然的植物油和漆树液为原料，所以称油漆。随着最近 50 年来高分子化学的发展，对高分子化合物的合成、性能和结构有了较系统深入的研究，合成树脂品种日渐增多和成熟，产量不断扩大，合成树脂逐渐成为油漆生产的主要原料。引用合成树脂改变了油漆工业依赖天然原料时代的面貌，原料来源丰富，产品性能提高，可适应各种特种用途的需要。

现在，涂料工业与高分子化学关系越来越密切，需要了解各种树脂合成方法与原理、性能与结构。塑料、橡胶等使用合成树脂先于涂料，涂料用树脂与它们有何差异，如何引用，在合成中应注意什么问题等，就需要运用高分子化学原理来指导。如各类高分子材料要求树脂的分子量就不一样，一般为橡胶 > 塑料 > 纤维 > 涂料。如何控制分子量？涂料配方如何设计等也需借助于高分子化学的知识。

20 世纪 60 年代及 70 年代初涂料工业使用合成树脂，多用以配制常规溶剂型涂料，用合成树脂代替部分植物油。1973 年发生了石油冲击，1977 年美国环保局为保护环境提出了合理有效可控工艺原则，世界涂料发展方向、产品结构发生了根本变化，提出了经济、效率、环保、节能（即所谓“四 E”原则）的发展方向，要

求大力开拓省资源、省能源、无污染涂料，相继出现了水性涂料、高固体分涂料（含固量 60%~100%）、粉末涂料、无溶剂涂料等品种，因而合成树脂的要求也就大大超出了原来溶剂型的范围，使用高分子化学的合成原理、方法也就更多了。如原来要求聚合物在油性溶剂（如二甲苯、汽油、酯等）中要有很好的溶解性，因此尼龙 66、聚乙烯等都不能作为涂料原料，粉末涂料不需要溶解，这些树脂现亦可应用并性能很好。高分子化学中共混聚合物目前已应用于涂料，出现了所谓复合涂料，应用两种或两种以上不相容的基料，通过不同工艺配合成多相基料，这种复合基料既保持原始树脂的某些特点，还可通过改变组成等，赋予涂料某些预定的新性能，并可一次涂装而得多层涂膜。总之，新起的聚合物合金和聚合物复合材料工艺和理论也已转入涂料新品种的开发。水性涂料则要应用高分子的化学反应，将油性树脂转变为水溶性及水分散树脂，利用高分子化学中的乳液聚合原理和方法制备乳胶漆。无溶剂、高固体分、光敏涂料的发展则要运用高分子化学中新发展的活性低聚物（遥爪聚合物）。

第二节 高分子与高分子化合物

高分子化学是化学中新近发展出来的一个分支，从确认高分子的存在到今天还只有几十年的历史，但这并不是说过去没有高分子，或没有研究、生产和使用高分子，而是人们不认识它，正像在原子、分子学说提出以前，人们不认识原子、分子的存在一样。单就合成的高分子而言，在一百多年以前有机化学发展初期，就制出了许多高分子物质；至于天然高分子物质如淀粉、纤维素、蛋白质、天然树脂等，早就是人类不可缺少的生活物质。

那么，究竟什么是高分子？作为一般化学研究对象的分子，它们的分子量都比较低，例如水（ H_2O ）的分子量是 18，乙烯（ $CH_2=CH_2$ ）的分子量是 28，较大的分子如油脂的分子量也不过近千，而在高分子领域，分子量至少是几千（实际是预聚物），一

般是几万到十几万、几十万，大的有几百万甚至几千万。同样，从分子体积的大小来说，高分子要比小分子大得多，因此，高分子也叫大分子。但是，从绝对意义来说，高分子还是小的，肉眼看不出，普通显微镜也看不出。

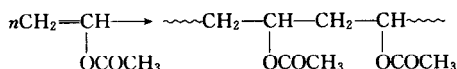
一、高分子化合物与高分子材料的关系

高分子材料（塑料、橡胶、纤维、涂料、黏合剂）由高分子化合物通过加入不同添加剂，经一定工艺加工而成，而高分子化合物则仅是单个高分子的集合体（树脂）。

二、高分子与高分子化合物的特点

1. 单个高分子

(1) 高分子的分子量大、结构简单 高分子一般都是以共价键结合成的巨分子，分子链的结构大多具有一定规律性，由重复结构组成。如聚醋酸乙烯酯就是由多个醋酸乙烯酯连接成的长链分子



式中“ \cdots ”符号代表高分子延伸的主链。用来合成高分子的原料如醋酸乙烯酯称为单体。

由此看来研究高分子（大分子）只要认识最小的重复单位（基本重复单位），就可以概括长链的其余部分。高分子的基本重复单位称重复单元，亦称链节，许多高分子尤其是合成高分子，都由许多重复单元（或链节）重复连接而成，因此高分子又常称聚合物或高聚物。大多数高分子可表示为



其中 X、Y 为头尾端基，其结构与链节不一样（为未反应的官能团或引发剂片段），对整个分子而言，所占比重很小，对聚合物性能影响通常甚微，常略去不写，简单表示为：



式中 n 为重复单元重复次数。若高分子由一种单体组成，如聚醋酸乙烯酯表示为 $-(\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}})_n-$ ，分子中 $-(\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}})_n-$ 是该高分子

们是配制无溶剂涂料、高固体分涂料、辐射聚合涂料的基料，为转化型涂料基料的中间体。高分子化学中习惯将体型聚合物的低聚合度中间体称预聚物而不称低聚物或遥爪聚合物，例如碱性催化的线型酚醛、脲醛、醇酸预聚物（可反应官能团呈无规分布）及环氧预聚物，不饱和聚酯预聚物（具有已知的可反应官能团基）。所以遥爪聚合物及预聚物实质都是带有可反应官能团的低聚物，很难决然区分。

(2) 各种形状的高分子链 高分子中重复单元连接方式不一样，形成线型、支链型和体型三类分子链。

① 线型 即许多重复单元连成一个线状长链分子。高分子链有多长？一个中等长度的高分子，比如一个聚异丁烯橡胶分子，直径约为 0.5nm，平均长度约为 25000nm，其长度为直径 5 万倍，相当于一根直径为 1cm，长度为 50m 左右长绳，这样的长链分子不可能是僵硬的棒状，而是蜷曲的，呈现各种形状的无规线团，如图 1-1 所示（分子链上的黑点表示链节）。

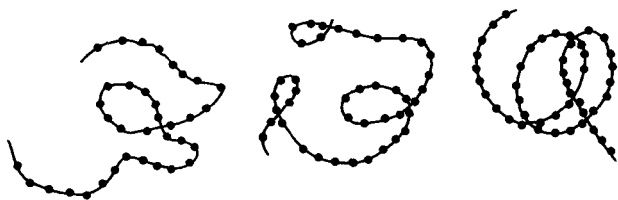


图 1-1 线型分子

② 支链型 在主链两边有相当数量的侧链，其形状如图 1-2 所示。

近年来为获得特种性能树脂如耐热树脂，合成出一系列新的支

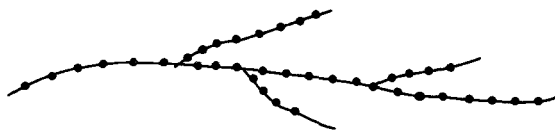


图 1-2 支链型分子

链型聚合物，如星形、梳形、梯形聚合物（图 1-3）。

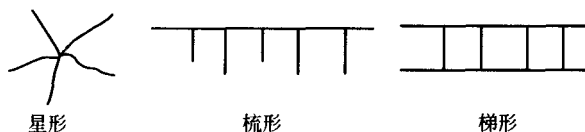


图 1-3 星形、梳形、梯形分子

③ 体型 体型的大分子链与链间有许多交联链，为网状结构（图 1-4）。因为碳原子的原子价键方向是正四面体分布，所以形成的网状结构是三度空间的（体型结构）。

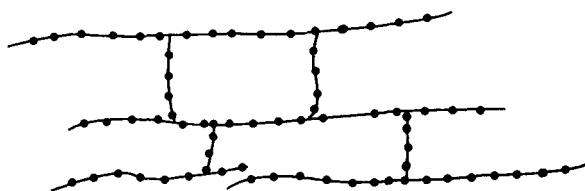


图 1-4 体型分子

聚合物的几何形状和它的物性有密切关系。例如，线型和支链型聚合物，由于分子形状不同，影响分子间排列和相互作用，所以即使两者具有相同的化学组成和分子量，但物性也各有不同。支链型聚合物因分子间排列较松，分子间作用力较弱，它的溶解度较线型聚合物大，而密度、熔点和机械强度则较小。通常，线型和支链型聚合物可以溶解和熔融，称热塑性树脂，所谓非转化型涂料（挥发型涂料）就是由这种树脂作基料，如过氯乙烯树脂、热塑性丙烯酸树脂等；体型聚合物则既不能溶解，也不能熔融，称热固性树脂，所谓转化型涂料（热固性涂料）就是由这种树脂的预聚体制配的，成膜时再转为网状结构大分子，如醇酸树脂、酚醛树脂、氨基树脂等，占涂料品种的大多数。

2. 高分子化合物

高分子化合物是巨分子的集合体，由于分子量大，分子间作用力大，机械强度高，可作材料使用。

高分子与低分子物质的区别是其分子量大，高分子化合物中每一个分子含有数千至数十万个原子，分子间的次价力包括范德华力（静电偶极力、诱导力及色散力）和氢键，其数值可超过组成高分子的共价键能，这就使高分子间能紧密堆砌在一起，具有物理机械强度，可作材料使用。一般高分子均具有碳碳链，每摩尔 C—C 共价键的离解能约为 334.9kJ (80kcal)，两个不同分子的—CH₂—基团间的分子作用力每摩尔仅 2.1kJ。因此低分子化合物在外力作用下，分子间相互移动比分子本身裂解要容易得多，宏观表现无机械强度；而高分子物则不同，如聚乙烯，它的分子间作用力等于 2.1kJ 乘以分子链中—CH₂—基团数目，当其总和大于 334.9kJ 时，在外力作用过程中，断裂就可在 C—C 共价键上发生，分子间并未滑动，宏观体现出具有机械强度。由此可知，分子间作用力对高分子材料的机械强度起重要作用。高分子链间次价力的大小对高分子化合物的性能有很大影响，不仅影响材料的机械强度，还影响其熔点、溶解性、硬度、弹性、化学反应性等。如聚氨酯（高分子主链含有—NHCOO—基团）机械强度、耐磨性、耐化学品性优良，尼龙 66（分子主链含有—NHCO—基团）可制成高强度、高耐磨性、高弹性的材料，主要由于它们分子间能形成氢键，每摩尔氢键力可达 20.9~41.9kJ (5~10kcal)。

3. 高分子化合物具有多分散性

纯低分子化合物具有固定沸点或熔点，有完全一样的分子量和分子组成及结构，如水 (H₂O)、乙醇 (CH₃CH₂OH)、乙醚 (C₂H₅OC₂H₅)。而一个纯的高分子化合物，一般分子的组成相同，但分子量并不一样，这个特性称为高分子的多分散性，也就是说高分子化合物是不同大小分子的混合物，具有分子量分布。由于这个特性，必须从统计的角度来研究高分子化合物，以统计平均值来衡量聚合物的大小。由于统计的方法不一样，因而就有不同的分子量。

假设一个聚合物的试样总质量为 W ，其中 i 聚体 ($i=1\sim\infty$) 分子量为 M_i ，分子数为 N_i ，质量为 W_i ，则

$$i \text{ 聚体质量 } W_i = N_i M_i$$

$$\text{试样总分子数 } N = \sum_i N_i = \sum_i \frac{W_i}{M_i}$$

$$\text{试样总质量 } W = \sum_i W_i = \sum_i N_i M_i$$

从分子数角度统计平均（即由数量分布函数统计平均）得数均分子量 \bar{M}_n ，从重量分布函数统计平均得重均分子量 \bar{M}_w ，二者表示式为：

$$\text{数均分子量 } \bar{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \cdots + N_i M_i}{N_1 + N_2 + N_3 + \cdots + N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1-2)$$

$$\text{重均分子量 } \bar{M}_w = \frac{W_1 M_1 + W_2 M_2 + \cdots + W_i M_i}{W_1 + W_2 + \cdots + W_i} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (1-3)$$

\bar{M}_n 与 \bar{M}_w 是涂料中最常用分子量数值，同一样品，数均、重均分子量数值不一样， \bar{M}_w 大于 \bar{M}_n ，因为低分子量分子和高分子量分子对按数量平均的数均分子量的作用是等同的，而重均分子量按重量平均则主要由高分子量分子起作用，低分子量分子的作用被忽略了，所以 \bar{M}_w 总是大于 \bar{M}_n 。举一简单例子，设某聚合物样品由分子量 10^4 的分子 10 个，分子量 10^5 的分子 5 个组成，其

$$\bar{M}_n = \frac{10 \times 10^4 + 5 \times 10^5}{5 + 10} = 4 \times 10^4$$

$$\bar{M}_w = \frac{10(10^4)^2 + 5(10^5)^2}{10 \times 10^4 + 5 \times 10^5} = 10^5$$

此时 $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 2.5$ 。当分子量完全均一时， $\bar{M}_n = \bar{M}_w$ ，此时 $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1$ 。

\bar{M}_w 与 \bar{M}_n 比值（称分散度）大小显示了分子量分布的大略情况，比值越大分布越宽。分子量与分子量分布对高分子化合物性能有影响，也就直接影响涂料配方设计和涂料性能。

\bar{M}_w 与体系的黏度有关。高分子溶液的黏度与高分子的分子量，特别是重均分子量 \bar{M}_w 有关，分子量越高，黏度越大，强度越