

高延敏 李为立 王凤平 编著

涂料配方 设计与剖析

TULIAO
PEIFANG
SHEJI YU
POUXI



化学工业出版社

T0630.6

0018

2

高延敏 李为立 王凤平 编著

涂料配方 设计与剖析

TULIAO
PEIFANG
SHEJI YU
POUXI



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

涂料配方设计与剖析/高延敏, 李为立, 王凤平编著.
北京: 化学工业出版社, 2008.5
ISBN 978-7-122-02609-5

I. 涂… II. ①高…②李…③王… III. 涂料-配方
IV. TQ630.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 053235 号

责任编辑: 刘丽宏
责任校对: 周梦华

文字编辑: 向 东
装帧设计: 王晓宇

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 7 $\frac{1}{4}$ 字数 188 千字
2008 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: 20.00 元

版权所有 违者必究



前言

随着涂料的广泛应用, 涂料配方技术在涂料研究和开发过程中越发显得重要, 在配方设计中如何根据涂料的使用功能, 充分吸收前人的研究成果和现有的技术, 设计出满足工业要求的配方, 是涂料技术需要考虑的根本问题。涂料配方设计主要体现在涂料的组成上, 因此了解先进配方的组成对于提高涂料技术水平显然是举足轻重的, 现代分析技术在这方面能起到有益的作用。无疑, 剖析先进的涂料是吸收先进技术的最佳途径, 但剖析涂料并不是一件容易的事情, 不仅需要有关分析方面的知识, 而且需要了解涂料相关的内容。目前有关这方面的书很少, 为此, 我们收集有关国内外的资料并结合自己的工作实践, 编撰了本书。

书中主要介绍了涂料配方构成所需要考虑的各种问题, 重点介绍了有关涂料的配方设计和剖析方法, 同时列举了大量典型的涂料剖析案例。希望通过书中内容的阐释, 引导读者尝试一种新的涂料开发模式。该书可供涂料生产企业的研究人员、技术人员和涂料公司的管理者阅读, 也可供涂料相关专业院校的师生参考。

本书主要由第一作者 2000 年在胜利油田作博士后工作扩充而成, 以后历经近 8 年补充、修订, 以及另外两位作者的努力, 最后编撰成书。本着吸收-消化-创新的理念, 我们对本书基本构架进行构想, 并按照涂料-分离-剖析-案例的内容顺序进行了编排, 希望能够对从事涂料开发的人员有所启迪。

本书的编写得到了各方面的支持, 江苏科技大学王家友教授不仅给予了基金方面的支持, 而且他的鼓励也使我们受益匪浅, 正是在他的一再鼓励和督促下, 我们才有不懈怠、鼓足干

劲的可能。江苏科技大学有关领导的支持也使我们受益良多。还要感谢胜利油田领导和博士后流动站的同志，以及参与相关试验研究的学生们，是他们的支持和有益的建议使书中内容更加丰富。

限于作者的水平，书中不当之处难免，恳请读者批评指正。

编著者



目 录

第 1 章 涂料及其组成	1
1.1 涂料概述	1
1.1.1 涂料定义	2
1.1.2 涂料分类	3
1.1.3 涂料施工工艺	3
1.1.4 涂料功能	6
1.2 涂料的组成	7
1.2.1 成膜物质	8
1.2.2 次要成膜物质	30
1.2.3 辅助成膜物质	64
第 2 章 涂料配方设计	79
2.1 涂料配方的设计	79
2.1.1 配方设计原则	79
2.1.2 配方设计的程序和步骤	81
2.1.3 确定待设计配方的性能	81
2.2 涂层的形成	82
2.3 涂料组成成分设计与选择	83
2.3.1 涂料基料的选择	84
2.3.2 颜料的选择	87
2.4 配方设计中需要思考的问题	95
2.4.1 有机成膜物质的物理性质	96
2.4.2 动态力学性能测试及黏弹性	101
2.4.3 成膜物质与基材的黏结及附着力	107

2.4.4 涂料的流变性能	121
第3章 涂料剖解与分离技术	124
3.1 涂料剖析方法简介	124
3.2 涂料剖析体系的分类	125
3.3 涂料剖解及其分离	126
3.3.1 涂料剖解准备步骤	126
3.3.2 涂料分离	128
第4章 涂料分析技术	141
4.1 高分子及助剂分析仪器	141
4.1.1 核磁共振	141
4.1.2 红外光谱	147
4.1.3 质谱	153
4.1.4 联机分析	156
4.2 颜料和填料仪器分析	160
4.2.1 X射线荧光光谱法	160
4.2.2 扫描电镜	162
4.2.3 电子探针法	166
4.2.4 X射线物相分析	168
4.2.5 热分析	171
第5章 涂料综合分析 with 剖析案例	174
5.1 涂料综合分析	174
5.1.1 有机溶剂涂料剖析体系	175
5.1.2 粉末涂料剖析体系	179
5.1.3 水性涂料剖析体系	180
5.2 涂料剖析实例	181
5.2.1 涂料剖析程序	181

5.2.2	环氧树脂防腐涂料剖析	181
5.2.3	有机硅涂料的剖析	203
5.2.4	手机涂料的成分解析	207
5.2.5	PVDF 氟碳涂料的红外谱图解析及其组分分析	214
参考文献		222

第 1 章

涂料及其组成

1.1 涂料概述

涂料开发研究有两个方面的工作，一方面是从涂料的结构、原理出发，研制出新的涂料；另一方面是从先进配方中获得信息，在此基础上开发研究，此种方式就是涂料剖析，它是企业快速提升技术水平的重要途径。涂料剖析是一项复杂的工作，进行剖析时需要有两个方面背景知识：一是有关涂料知识，二是有关剖析知识。进行涂料的剖析时，首先需要了解有关涂料背景知识，包括涂料的用途、涂料的类型等。这些可以有助于提高涂料的分离和剖析工作准确性，减小工作量，增加分析的可靠性，因此剖析涂料需要从认识涂料开始。

涂料是将聚合物、颜料、溶剂、助剂的混合物，涂覆在固体底材上，经固化后形成涂层。干燥后的涂层具有装饰、保护作用或具有某种特殊功能。涂料的研究内容主要包括：配方设计、生产工艺、施工工艺三个方面。其中，涂料的生产和施工又包含多道工艺。涂料生产包括：半成品生产和混合物配制生产。所谓半成品是指涂料所使用树脂、颜料、助剂的生产；混合物配制生产具有来料加工的性质，就是将各种材料经过分散、研磨、调漆过程制成所需要的涂料。涂料的终极产品是生产出具有某种功能的，以聚合物和固体填料为主的混合物。从涂料的性能要求上看，影响涂层性质最大的成分是树脂和固体添加物，其中树脂是成膜物质的主体，它的性质是由树脂的分子结构决定，而填料可以赋予涂层所需要的特种功能。因此，为设计满足某种环境使用的涂料，需要从分子设计的

角度取舍树脂和助剂，需要从涂层要求、功能来筛选固体填料。此外，为提高和改进涂层的性能，还需要选择和使用一些涂料助剂。从分子设计的角度看，成膜树脂的分子结构决定了涂层物理性质（附着力、耐温性、干燥速度、柔韧性、硬度等），因此在配方的设计过程中，可以依据涂层要求的性质设计、选取树脂。依据需要形成的网状结构，选取助剂（例如成膜助剂、流平剂等）来满足涂层的使用要求。这样就可以缩小筛选范围，减少工作量。在配方设计中应贯彻：性质-结构-分子设计三位一体的思想。此外，还要考虑涂层配套体系的设计。例如，涂层是由几层组成，每层起到的作用是什么。一般来说：底漆所起的作用主要是防腐蚀并提高涂层附着力；中间漆主要为过渡层，所起的作用是增加面漆和中间漆的附着力，还包括改善涂层的平整性；面漆作用是装饰性，当然，涂料的中间漆也可以赋予涂层配套体系的某种功能。例如：可以将汽车中间漆设计成具有抗冲击功能，以防止石子对汽车漆的冲击，显然，在设计涂料时，不仅要考虑每道涂料的功能，也要考虑涂料配套体系的功能。另外在面漆设计时，要考虑耐候性的问题。在设计多道涂层时，所使用每道涂料的树脂，可以使用相同的树脂，也可以使用不同的树脂，所选择的依据主要是根据涂料使用环境的要求。

1.1.1 涂料定义

涂料是一种呈流动状态或液化的固体粉末状态或厚浆状态的，能均匀涂覆并且能牢固附着在被涂物体表面，对涂覆物体起装饰作用、保护作用或其他特殊作用，或兼有几种作用的成膜物质。

对通用的涂料来说，剖析工作主要包括树脂、溶剂和助剂等方面的剖析。而对具有特殊作用的涂料来说，其特殊的作用一般是由填料赋予的，因此对具有特定功能的涂料的剖析，需要格外注意填料的剖析。

1.1.2 涂料分类

涂料有许多的分类方法。根据剖析的需要,可以根据涂料的化学组成加以分类,具体如图 1-1 所示。

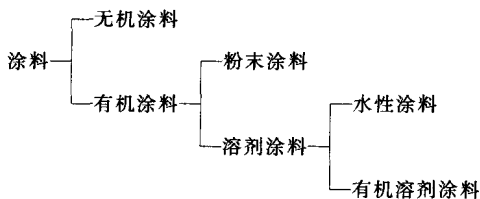


图 1-1 涂料分类

从成膜物质来看,涂料可分为有机涂料和无机涂料。目前应用最广、最多的是有机涂料,对于有机涂料,从是否含有溶剂的角度来看分为粉末涂料和溶剂涂料。

(1) 粉末涂料 粉末涂料是含有 100% 固体组分,以粉末形态进行涂装的涂料。它与一般溶剂和水性涂料不同,不是用溶剂或水作为分散介质,而是借助于空气作为分散介质。粉末涂料包括环氧粉末涂料、丙烯酸树脂粉末涂料、聚酯树脂粉末涂料等。

(2) 溶剂类涂料(水溶型涂料和有机溶剂涂料) 以水或有机溶剂作为分散剂通过挥发或化学聚合基底形成涂膜。

由于涂料的种类不同,因此所制订的涂料的剖析方案也不同。

1.1.3 涂料施工工艺

成膜工艺是涂料的施工应用,它包括对底材的前处理和将涂料涂覆在底材上两个过程。涂料施工工艺是将液体涂料混合物涂布在底材上,然后成膜得到所需要性质的涂层。根据应用领域的不同,形成最终的涂层必须具有不同的性能,而且所需要的各种性能必须有很好的配合,如光学性能、颜色、力学性能、耐候性能、防腐性能、耐磨性能等以及其他特殊的功能等。还可以设计不同的施工工

艺,使涂层之间相互配合产生各种立体或艺术花纹。如仿石、仿木,就是利用不同施工工艺,在不同层产生立体感,配合颜色变化,最后罩上清漆就可以达到所需要产生的效果。在设计涂层的艺术效果时,不仅可以考虑从配方着手,还可以从工艺上考虑,在设计涂料的艺术效果的时候,借鉴其他的工艺手段,例如,结合印刷技术,丝网印刷、凸版印刷技术在涂层表面印制成所需要的图案和效果。成膜后的干膜也可以剖析,主要分析获得的信息是树脂和填料、颜料。

从相结构看,高分子有机涂层包括三个宏观的相态:空气(环境)-涂层-底材,以及两个模糊的不清晰的界面:环境/涂层、涂层/底材。从相的角度考虑,涂层的性能与相结构有关。如涂膜的附着力与涂层/底材界面有关,涂膜的光泽与空气(环境)/涂层有关。控制涂层的分子结构和涂层的相结构就可以控制涂层的性能。绝大多数的有机涂层都是微观/多相结构和宏观/多相结构(多道涂层),满足涂料的使用性能控制涂层结构是重要的。可以用多相的观点设计出不同的多相结构,这种思想源于不相容机械共混的高聚物的改性处理涂料、橡胶等复合材料,Funke将上述思想移植到涂料领域提出,使涂料中不相容的高聚物的机械共混物自动分层,以提高涂料的性能。不相容的聚合物成膜后,可以形成三种结构。

① 树脂为连续相;

② 一种树脂为分散相镶嵌在连续相中,另一种树脂为连续相形成互穿网络结构;

③ 涂料形成上下两层结构,成为自分层涂料。自分层涂料不分底漆和面漆,将多种不相容的混合物容于一体,自动分层,提高了施工效率,是涂料一个重要发展方向。

为改善涂层性能,不仅可以考虑加入功能填料,也可以借鉴高分子共混原理,使用两种或两种以上的树脂共混以使得涂层达到设计需要性能。所使用的树脂可以是不同分子量的同系物,也可以是不同类型的树脂,选择依据是树脂的相容性以及需要改善的目的,

为了提高涂料的耐温性、耐候性可以采用共混冷拼的方式在主要成膜物质中引进具有相应功能的树脂，如在环氧树脂中引入有机硅提高树脂的耐温性能。同时，改善涂料的性质也包括改善涂料与基材表面的黏结性质，例如在设计塑料涂料时，可以根据共混的基本原理在一种树脂为主要成膜物质的同时，引进另外一种物质改善涂料与基材的黏结力。

在涂料的多相结构中，各种物质其性能变化是不成比例的。当涂料的组成发生变化时，其性能的变化与组成改变不成比例。有可能在某些多相体系，其总组成虽然相同，但各成分在不同的相分布不同，因此结构不同、性能各异。均相体系中多分子结构主要受分子间作用力的影响，而多相结构一般是在各种较弱的力作用下形成的，这些力包括静电引力、表面张力等。因此在这些较弱的作用力下形成的多相结构受各种因素的影响，如浓度梯度、表面张力、重力等。许多涂料的助剂都可能控制多相结构（分散，乳化，防沉）或界面结构（表面流动添加剂、润湿，防缩孔）。而添加剂的效果是它们在多相结构中作用的结果。因此在考虑配方设计时，必须要从三个层面进行考虑：

- ① 涂层分子结构和所需要的功能（决定了选择什么样的树脂和填料）；
- ② 涂层的相结构（决定了选择什么样助剂）；
- ③ 配方（决定选取什么成分）。

在涂料所要求的性能中，涂料对底材的附着力是涂料的一个重要指标，涂料与底材的附着力性质主要是分子间作用力，这种作用力只有在小于10nm的范围才有效，因此，底材的界面清洁程度对涂料的影响是很大的。改善涂料附着力的方法包括以下几种。

(1) 对基材进行表面处理，如对金属底材的打磨，去污，对涂料底材的化学浸蚀，特别是对表面张力比较小的涂料，如氟涂料、聚乙烯涂料，都要采用相应的处理手段，通过改变涂料表面的状态，提高涂层对底材的作用，从而达到提高表面张力的作用。通过

打磨使表面粗糙的方法一般可以提高涂层与表面的结合力,但是对于不能润湿的表面经过打磨后反而降低了涂层与底材的结合力,例如,表面张力较小的氟涂料等。

(2) 通过在涂料中加入填料 降低涂料干燥过程中收缩而引起的内应力。

(3) 改善涂料的润湿性能 使涂料分子和被涂物分子在很近的距离内,通过在涂料中加入润湿剂改善或减小涂料的表面张力,以取代底材上的空气和吸附在底材上的其他物质。

(4) 在涂料中加入偶联剂 在涂料中,偶联剂在改变树脂和填料的相容性方面和提高涂层与基材附着力方面可起重要的作用。

在涂料的装饰性方面主要是考虑涂料表面性质,影响涂料表面装饰性的除了成膜树脂以外,依次颜料、溶剂、助剂,尤其是助剂对涂料的表面性质的影响更大,如流平剂、润滑剂、抗流挂剂以及其他的表面活性剂;当加入的表面活性剂引起表面张力改变时也会影响涂料的装饰效果,如光泽、涂膜弊病。

1.1.4 涂料功能

涂料涂覆在被涂物质的表面,而赋予物件表面的一些作用。具体可以概括为以下几个方面。

(1) 保护作用 物件总是暴露在各种使用环境中,如大气、水、化学介质等。受到光、水、氧气、酸、碱、盐溶液和有机溶剂的侵蚀,造成金属腐蚀、木材腐朽、水泥风化等破坏现象,在物体表面涂上涂层,形成保护膜,可以使物体减轻和延缓腐蚀破坏,延长材料的使用寿命。

(2) 装饰作用 在被涂物体上,涂上涂料,形成具有不同颜色、不同光泽和不同质感的涂膜,可以得到绚丽多彩的外观,起到美化环境、美化生活的作用。其装饰作用主要是通过配方中的各种颜料和美术助剂以及通过特殊的涂装技术实现的。

(3) 标识作用 在不同的物体上涂上色泽不同的涂料,或用涂

料划出不同的标志可起到明显的标识作用。交通标志涂料和马路划线涂料可用于道路上的各种交通标志；化工厂中输送不同物料的管线及不同用途的设备、容器等，用不同颜色的涂料进行涂饰后，可使人醒目地区别它们的作用。

(4) 特殊功能作用 特殊作用包括特殊装饰作用和特殊功能。特殊装饰作用包括特殊花纹、立体感、特殊的光泽。涂料除了保护和装饰作用以外，还可以经过适当的配方设计，获得特殊物理和化学功能的涂膜。如导电、绝缘、防腐、隔热，防污、反光、隐身（物理）和防腐（化学）等。

1.2 涂料的组成

树脂具有的显著特征是具有成膜、黏合、成纤特性，涂料是利用树脂的成膜和黏合的特点，将具有一定功能的填料和颜料黏结起来，在基材上成膜。但是不是所有的树脂都适合做成膜物质，还需要考虑的是黏度大小引起的可施工性能，因此对涂料的了解就是要认识可作为成膜的物质树脂开始的。实际上，涂料是一种复杂的混合物，它是由多种不同物质经过混合、溶解、分散、研磨等生产工艺而组成。按其各组分的性能和作用可概括为：主要成膜物质（树脂和油脂）、次要成膜物质（体质颜料、功能颜料、颜料）、辅助成膜物质（溶剂和助剂）。具体如表 1-1 所示。

表 1-1 涂料的组成物

成膜物质	天然油脂	干性油：桐油、亚麻仁油、苏子油、脱水蓖麻油 半干性油：豆油、葵花油、玉米油、棉子油 不干性油：蓖麻油、椰子油、花生油
	天然树脂	虫胶、松香、沥青、天然漆
	人造树脂	硝基纤维、乙基纤维、氯化橡胶、石灰松香、甘油松香
	合成树脂	酚醛、无油醇酸、氨基乙酯、丙烯酸酯、聚乙烯、环氧、聚氨酯、过氧乙烯、聚氨酯等
	无机高分子	硅酸盐、磷酸盐、胶体二氧化硅、胶体氢氧化铝、硅酸烷酯

续表

次要成膜物质	着色颜料		无机类:钛白粉、氧化锌、炭黑、铅铬黄等;有机类:酞菁类、偶氮类等
	体质颜料		碳酸钙、硫酸钡、白炭黑、高岭土、硅灰石、云母粉、石膏粉、滑石粉等
	功能颜料		防锈颜料、消光粉、防污剂、磁粉、导电颜料、玻璃微珠、润滑剂、防滑剂、耐磨粉、吸波颜料等
辅助成膜物质	溶剂	不同沸点	高沸点:150~200℃;中沸点:100~150℃;低沸点:<100℃
		挥发速度	快速、中速、慢速、特慢速[相对乙酸乙酯(100)或相对乙醚(1)]
		化学组成	有机类:脂肪烃、芳香烃、卤代烃、醇、酯、醚、酮;无机类:水
	助剂	在生产中发生作用	乳化剂、分散剂、润湿剂、消泡剂、引发剂、偶联剂
		在储存中发生作用	防沉淀剂、防结皮剂、流变剂、杀菌防腐剂
		在施工中发生作用	催干剂、流平剂、防缩孔剂、防流挂剂、成膜助剂、增稠剂、流变剂、润湿剂
		对成膜性能发生作用	增稠剂、消光剂、增光剂、阻燃剂、防霉剂、增滑剂、防滑剂、耐磨剂、光稳定剂、导电剂、抗静电剂、防污剂

1.2.1 成膜物质

1.2.1.1 有机高分子成膜物质

涂料的主要成膜物质是一些涂于物体表面能干结成膜的材料,此类物质有天然的(如动物油、植物油),也有人工合成的(酚醛、环氧树脂等)。成膜物质也叫基料或黏结剂,树脂可以单独成膜,也可以黏结颜料等其他成分成膜。它能将涂料中的其他组分黏结成整体,当涂料干燥硬化后,能附着于被涂基层表面形成均一的、连续而坚韧的保护膜。它是决定涂膜性质的主要因素,因此在考虑膜的力学性能和耐温性能时候,要考虑树脂本身的物理性质。

成膜物质的作用主要可以概括为两个方面:

- ① 包容涂层中的各种材料,并将各种材料黏着在基体上;
- ② 作为涂层的基体,承担涂层的主要的力学性能。

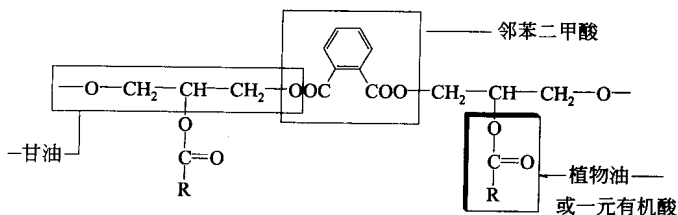
涂料的主要成膜物质按其机理可以分为：转化型和非转化型两大类。转化型又称交联型，在其成膜之前处于聚合或部分聚合状态，涂装后，通过化学反应（聚合反应）而形成固态膜。转化型涂料基料有：油脂、油基树脂、氨基树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯和有机硅树脂。非转化型涂料的基料为分子量较高的聚合物，它溶解在溶剂或分散介质中形成涂料，施工后，溶剂或分散介质挥发形成均一涂膜。因而又称为挥发涂料。非转化型涂料有纤维素衍生物、氯化橡胶、热塑性丙烯酸树脂和乙烯类树脂等。

主要成膜物质是涂料的基础，是涂料不可少的基本成分，其性质对涂膜的性质，如硬度、耐磨性、耐冲击性、耐候性、耐水性、耐热性以及涂料的状态，涂料的干燥硬化方法（如常温干燥成膜、固化成膜等）均起到决定性的作用。成膜物质都是高分子化合物，在剖析时需要经过分离才能进行分析。

目前应用于涂料的主要人工合成的成膜树脂有以下几大类。

(1) 醇酸树脂和聚酯树脂

① 醇酸树脂。醇酸树脂是由多元醇、多元酸、植物油或不饱和和一元脂肪酸制得的，其单元的分子结构为



多元醇主要包括二元醇和三元醇，主链分子中的酸为二元酸，它与二元醇或多元醇通过缩聚反应，形成聚酯。可以根据需要，调节主链分子中二元醇和甘油的比例。如果在反应中，加入一元有机酸或植物油，就可以在分子的侧链中连接长链一元不饱和有机酸或者油类物质，其不饱和官能团可以在催化剂作用下聚合形成涂膜。在聚酯中引入脂肪酸，既能封闭部分官能团，又能调节分子量的大小和交联密度，还可以打乱重复单元规则排列，降低分子间吸引力，