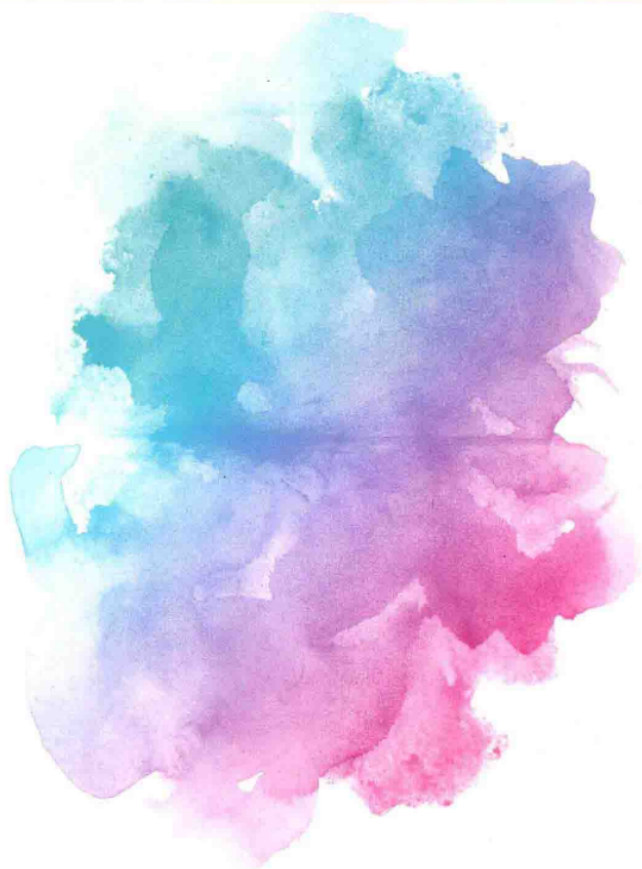


涂料化学及工艺学实验

向德轩 舒友 编



辽宁大学出版社
Liaoning University Press

涂料化学及工艺学实验

向德轩 舒 友 编



辽宁大学出版社
Liaoning University Press

图书在版编目(CIP)数据

涂料化学及工艺学实验/向德轩,舒友编. —沈阳:
辽宁大学出版社, 2018. 10
ISBN 978-7-5610-9339-9

I. ①涂… II. ①向…②舒… III. ①涂料—应用化学—实验②涂料—工艺学—实验 IV. ①TQ630.1-33
②TQ630.6-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 143929 号

涂料化学及工艺学实验

TULIAO HUAXUE JI GONGYIXUE SHIYAN

出版者: 辽宁大学出版社有限责任公司

(地址: 沈阳市皇姑区崇山中路 66 号 邮政编码: 110036)

印刷者: 沈阳海世达印务有限公司

发行者: 辽宁大学出版社有限责任公司

幅面尺寸: 170mm×240mm

印 张: 7.75

字 数: 125 千字

出版时间: 2019 年 4 月第 1 版

印刷时间: 2019 年 4 月第 1 次印刷

责任编辑: 王 健

封面设计: 优盛文化

责任校对: 齐 悦

书 号: ISBN 978-7-5610-9339-9

定 价: 27.00 元

联系电话: 024-86864613

邮购热线: 024-86830665

网 址: <http://press.lnu.edu.cn>

电子邮件: lnupress@vip.163.com

前 言

涂料主要由树脂、溶剂、颜料和助剂四大部分组成，是一种应用十分广泛的精细化学品，涉及日常生活、国民经济及国防建设等多个领域。随着科技的迅速发展及人们对保护环境和节约能源意识的加强，促使涂料正由通用型转变为功能型、绿色型和低碳型。

涂料化学及工艺学实验是涂料化学、涂料配方设计学及涂料工艺学理论知识的深化和补充，是高分子材料及其相关专业的一门重要的实践课程。笔者根据专业教学的改革要求和一般本科院校的实际情况，在多年教学的基础上，结合实践经验，编写了《涂料化学及工艺学实验》一书。

本书共三部分，第一部分为涂料树脂合成，设计了7个具有代表性的树脂合成实验，涉及的反应机理有自由基连锁反应和逐步缩聚反应，涉及的反应方法有熔融缩聚法、溶液缩聚法、乳液聚合和溶液聚合等。第二部分为涂料配方及涂料制备，设计了11个特色实验，以水性涂料等绿色涂料的制备为主，突出了绿色环保理念。第三部分为涂料性能测试，设计了15个重要的涂料性能测试实验，涵盖了涂料的力学性能、耐老化性能等。

由于编者水平有限，书中疏漏之处在所难免，真诚欢迎专家学者和广大读者批评指正。

向德轩 舒友

2018年1月

目 录

第一部分 涂料树脂合成

实验一 溶剂型丙烯酸树脂的合成 / 003

实验二 乳液型丙烯酸树脂合成 / 005

实验三 聚酯酸乙烯酯乳胶的合成 / 009

实验四 苯丙乳液的合成 / 013

实验五 脲醛树脂黏合剂的制备 / 017

实验六 酚醛树脂清漆的制备 / 021

实验七 油改性醇酸树脂的制备 / 025

第二部分 涂料配方及涂料制备

实验八 环保内墙仿瓷涂料配方及制备 / 031

实验九 绿色防腐蚀内墙涂料配方及制备 / 033

实验十 环保纳米涂料配方及制备 / 035

实验十一 仿真木纹水性涂料配方及制备 / 037

实验十二 室温固化水性环氧涂料配方及制备 / 039

实验十三 水性仿玉瓷涂料配方及制备 / 041

实验十四 无机陶瓷涂料配方及制备 / 043

实验十五 丙烯酸耐擦洗涂料配方及制备 / 045

实验十六 水性幻彩涂料配方及制备 / 047

实验十七 复合水性聚氨酯防水涂料配方及制备 / 049

实验十八 阻燃涂料配方及制备 / 051

第三部分 涂料性能测试



实验十九 涂料细度测定方法 / 055

实验二十 涂料固体含量测定 / 059

实验二十一 旋转黏度计测定涂料黏度 / 063

实验二十二 流出杯测定涂料黏度 / 067

实验二十三 涂料比重测定实验 / 071

实验二十四 色漆和清漆用漆基酸值的测定法 / 075

实验二十五 漆膜附着力测定 / 079

实验二十六 涂膜冲击强度测定 / 083

实验二十七 涂料遮盖力的测定 / 087

实验二十八 涂膜硬度的测定 / 091

实验二十九 涂膜柔韧性的检测 / 095

实验三十 漆膜光泽度的检测 / 097

实验三十一 涂料表面干燥时间测定 / 101

实验三十二 涂料实际干燥时间测定 / 103

实验三十三 耐盐雾性能测定 / 107

实验三十四 人工加速老化试验 / 111

第一部分 涂料树脂合成



实验一 溶剂型丙烯酸树脂的合成

涂料用丙烯酸酯树脂合成,可采用溶液聚合、乳胶聚合、本体聚合和悬浮聚合及非水分散聚合等方法,其中前两种方法最为常用。

溶剂型丙烯酸酯树脂可分为热塑性和热固性两大类。热塑性丙烯酸酯树脂涂料的成膜主要是通过溶剂的挥发,分子链相互缠绕形成的。因此,漆膜的性能主要取决于单体的选择、分子量大小和分布及共聚物组成的均一性。漆膜的性能,如光泽、硬度、柔韧性、附着力、耐腐蚀性、耐候性和耐磨性等都与上述因素有关。漆用热塑性丙烯酸酯树脂的分子量一般在30000-130000之间,共聚物组成的均一性主要是通过分批逐步增量投入反应速度快的单体来实现的。漆膜的硬度、柔韧性等机械性能又与其玻璃化转变温度(T_g)有直接的关系,共聚物的 T_g 可由Fox公式近似计算。

对于溶剂型清漆的配方设计,溶剂的选择极为重要。良溶剂使体系的黏度降低,固含量增加,树脂及其涂料的成膜性能好;不良溶剂则相反。选择溶剂时主要取决于溶剂的成本及对树脂的溶解能力、挥发速度、可燃性和毒性等。成膜物质可以由一种或多种热塑性丙烯酸酯树脂组成,也可以与其他成膜物质合用来改进性能,混溶性好因常用的有硝酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、乙基纤维素、氯乙烯-醋酸乙烯树脂以及过氧乙烯树脂等,它们在配方中的比例,可根据产品技术要求选择。

热塑性丙烯酸酯清漆表现了丙烯酸酯树脂的特点,具有较好的色泽,耐大气、保光、保色等性能,在金属、建筑、塑料、电子和木材等的保护和装饰上起着越来越重要的作用。

一、实验目的

1. 学习溶液聚合工艺。
2. 掌握丙烯酸树脂的溶液聚合方法。

二、实验药品及仪器

药品：甲基丙烯酸甲酯（MMA，C.P.）、甲基丙烯酸（MAA，C.P.）、丙烯酸丁酯（BA，C.P.）、苯乙烯（St，C.P.）、过氧化二苯甲酰（BPO，C.P.）、二甲苯（XYL，C.P.）。

仪器：电动搅拌机、电动热套、四口烧瓶（250mL），球形冷凝管、温度计。

三、实验内容及步骤

1. 在装有搅拌器、温度计、冷凝管、恒压滴液漏斗的 500 mL 四口烧瓶中，加入溶剂二甲苯 70 g，搅拌升温。

2. 当温度升至 100℃ ~ 110℃ 时，缓慢滴加溶有引发剂 BPO 0.4g（精确称取）的混合单体（MMA 38 g，St 13 g，BA 27 g，MAA 2 g），滴加时间约需 1.5 h。滴加过程中，由于反应放热，温度允许稍有升高，但注意控制滴加速度，勿使温度升得过快。

3. 滴加完毕后，温度一般在 110℃ ~ 120℃ 之间。在此温度内保温 1 h，然后加入溶解有 BPO 0.05 g 的二甲苯 10 g，继续保温 30 min 后。边搅拌边冷却，温度降至 40℃ 后出料。

4. 采用实验二中所述的“培养皿法”测量合成树脂的固含量，采用实验四所述方法测定合成树脂的黏度。

注意事项：① 单体的滴加速度应加以控制，不宜太快，否则易喷料；② 控制反应温度，使反应平稳进行，否则会影响漆膜性能；③ 为提高转化率，可适当保温一段时间。

思考题

1. 涂料用丙烯酸酯树脂的合成有哪些？各有什么特点？
2. 影响聚丙烯酸酯树脂溶液黏度的因素有哪些？

参考文献

- [1] 梁晖，卢江. 高分子化学实验 [M]. 北京：化学工业出版社，2014.
- [2] 刘国杰. 涂料树脂合成工艺 [M]. 北京：化学工业出版社，2012.
- [3] 杨红，高静. 涂料树脂合成及应用 [M]. 北京：化学工业出版社，2010.

实验二 乳液型丙烯酸树脂合成

在乳液聚合过程中，其稳定性会发生变化。乳化剂的种类、用量与用法、pH 值、引发剂的类型、搅拌形状与搅拌速度、加料方式、聚合工艺等都会影响到聚合物乳液的稳定性。

乳化剂是决定乳液聚合体系稳定性的关键因素之一。乳化剂虽不直接参与反应，但其种类及用量将直接影响到引发速率、链增长速率以及聚合物的分子量和分子量分布。此外，乳化剂的类型、用量和加入方式对乳胶粒的粒径和粒径分布、乳液粒度也有着决定性的影响。如果选用的乳化剂不适合乳液聚合体系，那不论怎样改变乳化剂的浓度和调节聚合工艺参数，乳液聚合都不能平稳进行或是所得到的乳液产品缺乏实用价值。离子型乳化剂的特点是乳化效率高、可有效地降低表面张力、胶束和乳胶粒子尺寸小、机械稳定性好，但其离子特性对电解质比较敏感；非离子型乳化剂对电解质有较好的稳定性，但机械稳定性不好，对搅拌速度比较敏感。离子型乳化剂主要靠静电斥力使乳液稳定，而非离子型乳化剂主要靠水化。两种乳化剂复合使用时，两类乳化剂分子交替吸附在乳胶粒子表面上，使乳胶粒间有很大的静电斥力，又在乳胶粒表面形成很厚的水化层，使聚合物乳液稳定性大大提高。目前，乳液聚合体系多采用阴离子型与非离子型复配乳化体系，所得乳液有粒子尺寸小、低泡和稳定性好的特点。

引发剂对整个聚合过程起着重要的作用，不同的引发剂制得的聚合物具有不同的分子结构及性能。乳液聚合引发剂分为两类：受热分解产生自由基的引发剂（如过硫酸铵 APS、过硫酸钾 KPS、过硫酸钠 NPS、过氧化氢等无机过氧化物）；有机过氧化物和还原剂组合可构成的引发剂。丙烯酸酯类共聚物乳液聚合体系中的引发剂多为水性的过硫酸盐，常用的有 APS、KPS 及 NPS 等。引发剂量应为单体总量的 0.2% ~ 0.8%，当引发剂用量为 0.2% ~ 0.4% 时，制备的丙烯酸酯类共聚物乳液呈蓝相，乳液粒子的粒度小，并且稳定性好。

要获得一种结构均匀、转化率高的共聚物,还必须考虑共聚单体的竞聚率(r_1 和 r_2)。因为丙烯酸酯单体在聚合时,往往会同时表现出自聚和共聚的倾向。乳液聚合时由于单体极性的差异,在水中溶解度不同,竞聚率与溶剂型有所差异,采用“饥饿”滴加法,可减少均聚物的产生,使共聚物的结构更趋于一致。一般而言,共聚反应进行的难易取决于自由基和单体的活性、空间位阻以及单体极性的大小等,如自由基有共轭现象发生或空间位阻大时,稳定性强,共聚活性低,有供电子基团的烯类单体更易于与有吸电子基团的烯类单体反应。

一、实验目的

1. 学习乳液聚合工艺。
2. 掌握乳液型丙烯酸树脂的聚合方法。

二、实验药品及仪器

试剂:苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、过硫酸铵(APS)、碳酸氢钠、十二烷基硫酸钠(K12)、OP-10、氨水、去离子水。

仪器:电子天平、水浴锅、搅拌器、250 mL 三口烧瓶、回流冷凝管、恒压滴液漏斗、50 mL 烧杯、称量纸、滴管(5支)、广泛pH试纸、25 mL 量筒。

三、实验内容及步骤

1. 在250 mL 烧杯中,加入计量好的碳酸氢钠(0.3 g)、十二烷基硫酸钠(2.0 g)和OP-10(1.0 g),然后加入去离子水(55 g),用玻棒搅拌溶解。然后倒入四口烧瓶,开启电动搅拌,水浴加热至 $80^{\circ}\text{C} \sim 82^{\circ}\text{C}$ 。

2. 取0.2 g的过硫酸铵,加入10 g的去离子水,用玻棒搅拌溶解,然后加入到四口烧瓶中,温度下降到 75°C 左右,待重新升温到 $80^{\circ}\text{C} \sim 82^{\circ}\text{C}$,开始滴加种子单体。

3. 将单体(MMA 38 g, St 30 g, BA 30 g, HEMA 2 g, MAA 2 g)首先在一个250 mL的烧杯中混合,然后用滴管取出混合单体10 g,用恒压漏斗10 min时滴加到四口烧瓶中去。滴加到5 min左右的时候,体系就会出

现蓝光,表明乳液聚合反应开始启动。滴加完毕后,保温 20 min。

注意:滴加过程,保证四口烧瓶内的温度在 $78^{\circ}\text{C} \sim 82^{\circ}\text{C}$ 。

4. 剩余的 90 g 单体和引发剂水溶液(0.3 g 过硫酸铵加入 30 g 去离子溶解)在两个恒压漏斗同时滴加,在 2 h 内滴加完毕。要求在滴加过程中尽量保证滴速均匀,同时聚合过程保持反应温度在 $78^{\circ}\text{C} \sim 82^{\circ}\text{C}$ 。

5. 单体和引发剂溶液滴加完毕后继续搅拌,保温 $78^{\circ}\text{C} \sim 82^{\circ}\text{C}$ 反应 0.5 h,然后升温到 85°C 再保温反应 0.5 h。

6. 反应完成后,冷却至 40°C 以下,将生成的乳液经纱布过滤倒出,并用氨水调节乳液的 pH 值至 7.0 ~ 8.0,用塑料瓶保存。

7. 测量乳胶的固含量和黏度。

思考题

1. 乳液聚合中所用单体苯乙烯或 MMA、丙烯酸丁酯、丙烯酸各自的作用是什么?若不用它们时是否有其他单体可替代?用什么单体来替代?

2. 为什么大部分的单体和过硫酸铵用逐步滴加的方式加入?

3. 过硫酸铵在反应中起什么作用?其用量过多或过少对反应有何影响?

参考文献

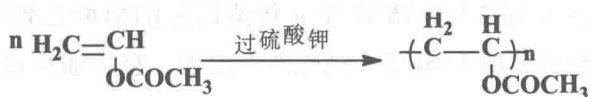
- [1] 梁晖,卢江.高分子化学实验[M].北京:化学工业出版社,2014.
- [2] 刘国杰.涂料树脂合成工艺[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [3] 杨红,高静.涂料树脂合成及应用[M].北京:化学工业出版社,2010.

实验三 聚醋酸乙烯酯乳胶漆的合成

乳胶漆是一种用途广泛的新型涂料，具有价格低廉、使用简便、耐水性好、绿色环保、安全无毒等优点。其中，内墙涂料以价廉物美的醋酸乙烯酯共聚类乳胶漆应用最多。与其他乳胶漆品种相比，丙烯酸酯共聚类乳胶漆有较好的耐候性、耐水性、抗磨损性和保色性，应用面也较广。近年来也开始在金属物表面防腐上得到应用。

树脂以微细粒子团（粒径 $0.1 \sim 2.0\mu\text{m}$ ）的形式分散在水中形成的乳液称为乳胶漆。乳胶可分为分散乳胶和聚合乳胶两种。在乳化剂存在下，靠机械的强力搅拌使树脂分散在水中而制成的乳液称为分散乳胶；由乙烯基类单体按乳液聚合工艺制得的乳胶称为聚合乳胶。用于制取水性涂料的聚合乳胶主要有聚醋酸乙烯乳胶、聚丙烯酸酯乳胶、丁苯乳胶以及醋酸乙烯与其他单体共聚的乳胶。

醋酸乙烯酯的乳液聚合是以聚乙烯醇和 OP-10 为乳化剂，过硫酸钾为引发剂，进行自由基聚合，经过链的引发、增长、终止等基元反应生成聚醋酸乙烯酯乳胶粒，最终得到乳白色的乳液。主要聚合反应式如下：



乳液聚合是借助搅拌，利用乳化剂使单体在水中分散成乳液的聚合反应。乳化剂可用阴离子型或非离子型表面活性剂，如十二烷基硫酸钠、烷基苯磺酸钠、乳化剂 OP-10、聚乙烯醇等。聚乙烯醇是醋酸乙烯酯聚合常用的乳化剂，起着增稠和稳定胶体的作用。

乳液聚合所用的引发剂是水溶性的，如过硫酸盐。当溶液的 pH 值太低时，过硫酸盐引发的聚合速度太慢。因此，乳液聚合要控制好 pH 值，使反应平稳，同时达到稳定乳胶液分散状态的目的。

一、实验目的

1. 了解乳胶漆的性能及应用。
2. 掌握乳液聚合的基本操作，制备聚醋酸乙烯酯乳胶。

二、实验药品及仪器

药品：醋酸乙烯酯、OP-10、过硫酸钾、聚乙烯醇、碳酸钠、去离子水。

仪器：恒温水浴锅、烘箱、黏度计、温度计、烧杯、量筒、表面皿。

三、实验内容及步骤

1. 安装好反应设备，配制 5% 的过硫酸钾溶液（如溶解过慢可以加热）。
2. 量取 88 mL 1.13% 的 OP-10 乳化剂溶液加入 250 mL 四口瓶中。四口瓶上带机械搅拌器、回流冷凝管、温度计和恒压漏斗加料器。
3. 在搅拌下慢慢加入平均聚合度在 1 700 左右、醇解度约为 88% 的聚乙烯醇 6.0 g。加热混合物，升温至 85℃，至聚乙烯醇完全溶解为止（溶解时间约 1 h）。
4. 停止加热，降温至 65℃左右，重新开始加热，并一次性加入 10 g 新蒸馏过的醋酸乙烯酯单体，4 mL 5% 的过硫酸钾溶液。控制反应温度在 70℃ ~ 75℃，维持反应温度至回流结束。
5. 用恒压漏斗在 2 h 内滴加 70 g 新蒸馏过的醋酸乙烯酯单体，每加 10 g 醋酸乙烯酯后补加 1 mL 5% 过硫酸钾溶液。整个加料过程中控制反应温度在 70℃以上（油浴温度为 70℃ ~ 85℃），并不停搅拌，反应后期加快搅拌速度。单体滴加完毕后，一次性补加 2 mL 5% 的过硫酸钾溶液，然后慢慢升温到 90℃，直到无单体回流为止。
6. 将反应体系从油浴中取出，冷却。待温度下降至 50℃时，加入 5 ~ 10 mL 5% 碳酸钠溶液，调节 pH 为 6 ~ 7。
7. 采用实验二中所述的“表面皿法”测量乳胶的固含量，采用实验三所述方法测定乳胶黏度。