

徐宗器 编 虞兆年 审

涂 料 配 · 方

· 原理和实例 ·

Paint Formulation

Principles and Practice



上海科学技术文献出版社

涂 料 配 方

·原理和实例·

徐宗器 编
虞兆年 审

上海科学技术文献出版社

内 容 提 要

本书是讲述涂料配方基本原理的一本入门书,也是设计实用涂料配方的一本参考指南。全书共七章。第一至第三章叙述涂料配方的基础知识。第四至第七章分别介绍在钢铁、木材、建材和塑料等底材上使用的各种涂料的配方设计,并列出了近70个涂料配方,其中大部分都是可以实际使用的,有相当的参考价值。书末附有图表索引,以方便读者查阅有关配方和其它参考数据。

本书内容深入浅出,通俗易懂,注重实用,可供涂料科研、生产和应用单位的技术人员、工人及涂料技工学校师生阅读参考。

涂 料 配 方

原理和实例

徐宗器 编

虞兆军 审

上海科学技术文献出版社出版发行

上海市武康路2号

新华书店经销 昆山亭林印刷厂印刷

开本 787 × 1092 1/32 印张 6.5 字数 157,000

1988年1月第1版 1988年1月第1次印刷

印数: 1—1,2500

ISBN 7-80513-037-X/T·17

定 价: 1.55元

《科技新书目》150-300

序

涂料是一种用途广泛的化工材料。近年来我国涂料工业发展迅速,产量日增,品种繁多,推陈出新,作出了可喜的贡献。但国内有关涂料的科技书籍出版不多,涂料业广大读者深感参考书籍之不足,尤以专论涂料配方原理之书籍更为贫乏。

上海市涂料研究所徐宗器工程师有鉴于此,乃广集国内外专论涂料配方之书籍及期刊文献,经悉心翻译、消化、整理,结合我国涂料工业近况,并据多年从事涂料科研之经验体会,编写成册。其内容不仅包括涂料配方之基本原理,更充实以许多国内外配方实例,理论结合实际,明白易懂,具有良好的实用参考价值。兹应徐君之邀,将全文作了校审,并谨向我国涂料业广大科技人员读者推荐。本书对初涉涂料业之新秀,可作入门指引,而对已具多年丰富经验之科技人员,也可作他山之石,借以攻玉,供交流、借鉴、启发,虽一得之见,可为四化建设添砖加瓦,聊尽绵力,乃本书之初衷。

本书中所列许多配方,虽大多切实,但因收集范围广泛,国内外海外,原料规格及用途、施工、气候各异,故仅可供试验学习之起点,尚须根据本书介绍的原理,通过实验而作必要之调整,以获满意的结果。

本书中错误不妥之处,敬希广大读者惠赐指正为感。

虞兆年

1986年4月

目 录

第一章 涂料工艺学基础	1
1.1 绪论.....	1
1.2 基料(聚合物树脂).....	2
1.2.1 转化型涂料基料	2
1.2.2 非转化型涂料基料	14
1.2.3 其它基料	18
1.2.4 基料聚合物的比重	19
1.3 颜料	20
1.3.1 颜料的基本性能.....	21
1.3.2 着色颜料.....	22
1.3.3 防锈颜料.....	27
1.4 填料(体质颜料)	31
1.5 溶剂	33
1.5.1 烃类溶剂.....	36
1.5.2 醇类和醚类溶剂.....	37
1.5.3 酯类和酮类溶剂.....	37
1.6 增塑剂	38
1.7 催干剂	40
1.8 防污剂、防腐剂和防霉剂.....	41
1.9 增稠剂、触变剂和防沉淀剂.....	43
1.10 颜料分散剂.....	45
第二章 涂料配方的基本概念.....	47
2.1 绪论	47

2.2 颜料载填量	48
2.2.1 前言.....	48
2.2.2 颜料基料比.....	48
2.2.3 颜料体积浓度(P.V.C.).....	49
2.3 溶剂	54
2.3.1 前言.....	54
2.3.2 蒸发速度.....	56
2.3.3 溶解能力.....	58
2.3.4 闪点.....	59
2.4 粘度	59
2.4.1 前言.....	59
2.4.2 粘度与施工特性和贮藏稳定性.....	59
2.4.3 触变性.....	60
2.4.4 粘度的控制.....	63
2.4.5 粘度的测量.....	64
2.5 配方的方法	67
2.6 颜料分散	68
2.6.1 前言.....	68
2.6.2 颜料分散机理.....	68
2.6.3 表面活性剂和颜料分散性.....	69
2.6.4 色漆制造.....	70
2.6.5 颜料分散程度的评价.....	74
2.7 配色技术	74
2.7.1 前言.....	74
2.7.2 配色.....	74
2.7.3 主色和着色力.....	75
2.7.4 耐光牢度.....	76
2.7.5 稳定性	76

第三章 涂料配方中的数学计算.....78

3.1 涂料配方中的计量单位	78
3.2 密度	79
3.2.1 混合密度	80
3.2.2 从聚合物溶液的密度计算聚合物固体的密度.....	80
3.3 催干剂的加入量	81
3.4 体积固体含量	82
3.5 涂料的涂布面积和涂膜厚度的计算	84
3.6 涂料需要量	85
3.7 颜料基料比的计算	86
3.8 颜料体积浓度	86
3.8.1 颜料比重的测定	87
3.8.2 吸油量和临界颜料体积浓度 (C.P.V.C.)	88

第四章 钢铁和铝锌制品用涂料的配方.....89

4.1 绪言	89
4.2 钢铁制品用涂料的分类	90
4.2.1 根据施工场所来分类.....	90
4.2.2 根据使用条件来分类.....	91
4.2.3 涂料的防锈蚀作用.....	92
4.3 工业涂料	93
4.3.1 温和条件下使用的工业涂料.....	93
4.3.2 中等条件下使用的工业涂料.....	97
4.3.3 严酷条件下使用的工业涂料	104
4.4 现场施工的涂料.....	110
4.4.1 温和条件下使用的现场施工涂料	110
4.4.2 中等条件下使用的现场施工涂料	118
4.4.3 严酷条件下使用的现场施工涂料	120
4.5 铝、锌底材上用的涂料	130

4.5.1 概述	130
4.5.2 铝材用涂料	132
4.5.3 锌表面上用的涂料	132
第五章 木材表面用涂料的配方	135
5.1 绪论	135
5.2 木材用涂料概述	137
5.3 建筑用木材涂料	138
5.3.1 建筑用木材涂料的要求和类型	138
5.3.2 乳胶底漆	139
5.3.3 乳胶型木材面漆	139
5.4 木器涂料	143
5.4.1 前言	143
5.4.2 填孔剂和封闭底漆	143
5.4.3 罩光清漆的要求和种类	146
5.4.4 硝酸纤维素和丙烯酸酯木器清漆	148
5.4.5 酸固化氨基醇酸木器涂料	150
5.4.6 不饱和聚酯和光固化木器清漆	150
5.4.7 聚氨酯木器清漆	154
第六章 建筑涂料的配方	156
6.1 绪论	156
6.2 外墙涂料	156
6.2.1 外墙涂料的性能要求和品种	156
6.2.2 适用于刚施工的潮湿外墙的涂料	158
6.2.3 适用于施工后未干透外墙的涂料	159
6.2.4 适用于干燥新墙面的外墙涂料	165
6.2.5 旧墙面用的外墙涂料	172
6.3 内墙涂料	175
6.3.1 概述	175

6.3.2 乳胶类内墙涂料	176
6.3.3 聚乙烯醇类内墙涂料	180
6.3.4 平光和蛋壳光醇酸内墙涂料	182
第七章 塑料用涂料的配方	183
7.1 绪论	183
7.2 塑料涂装的特点	184
7.3 适用于塑料表面的涂料品种	186
7.3.1 聚氯乙烯塑料用涂	187
7.3.2 不饱和聚酯玻璃纤维增强塑料用涂料	188
7.3.3 ABS 塑料用涂料	189
7.3.4 HIPS 塑料用涂料	190
附录一、重要图表索引	194
附录二、主要参考书目	197
后记	199

第一章 涂料工艺学基础

1.1 绪 论

涂料是涂覆在各种物体上,能对被涂物起到保护作用、装饰作用或其它作用,或者是几种作用兼而有之的一种成膜物质。从化学组成上来看,涂料可分为无机涂料和有机涂料两大类。但从涂料工业的实际情况来看,不论在产品品种、产量和应用面上都以有机涂料占绝对优势。因此,在本书中我们也以叙述有机涂料的配方为主。

涂料的配方主要是由涂料的使用条件所决定的。也就是说,我们要根据涂料应用在什么底材上,在什么环境条件下使用来确定涂料中各种组分的原料和相互之间的比例。因此,适于在金属、木材、建筑材料(如水泥)等各种不同材料上使用的涂料系统多数都采用不同的配方,它们的配方彼此间可能有很大的差异。而对主要用来起保护作用的涂料和主要起装饰作用的涂料,我们应当采用不同的配方方法。关于涂料配方的一些主要因素,我们将在以后几章中进行讨论。

涂料主要由基料(又称成膜聚合物或树脂)、颜料、溶剂和各种添加剂所组成。涂料添加剂又称涂料助剂,它们在涂料中的加入量一般很少,但对涂料的性能却有很大的作用。涂料助剂有增稠剂、催干剂、防结皮剂、表面活性剂、防霉剂等等。

由于本书的重点是讨论涂料的配方,即涂料组分之间的相互关系,而有关涂料组分如基料(树脂)、颜料和溶剂的物理和化

学已有许多专著详细论述,因此,在本章中我们仅对涂料配方中常用的一些较重要原料的性能和作用略加介绍,以利于读者对涂料配方的基本原理的理解。

1.2 基料(聚合物树脂)

涂料基料就是涂料的成膜物质,它是涂料配方中最重要的一个组分。没有它,涂料就不可能形成一层连续的涂膜。可用作涂料基料的物质主要是各种各样的聚合物(树脂),但某些在涂料成膜过程中能通过化学反应转化成聚合物的低分子量化合物,如不饱和聚酯涂料中的活性单体苯乙烯及无溶剂环氧涂料中的活性稀释剂等,我们也应当把它们看成是基料组分。基料不仅是涂料的必不可少的基本组分,而且基料的化学性质还决定了涂料的主要性能和应用方式,因此我们可以说基料(树脂)是整个涂料配方的基础。

涂料基料(树脂)按它们的成膜机理来分,可分成转化型和非转化型两大类。转化型涂料的基料在成膜之前处于未聚合或部分聚合的状态,而当它们被施工在底材上之后,通过化学反应(聚合反应)而形成固态的涂膜。非转化型涂料的基料是分子量较高的聚合物,它们可以溶解在溶剂中或分散在分散介质中而构成涂料。当涂料施工后,溶剂或分散介质挥发,留下的基料就在底材上形成一层连续均匀的涂膜,因而非转化型涂料也称为挥发型涂料。

下面我们将要简要介绍的转化型涂料基料有油脂、油基树脂、醇酸树脂、氨基树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚氨基甲酸酯树脂和有机硅树脂;非转化型基料有纤维素衍生物、氯化橡胶、热塑性丙烯酸酯树脂和乙烯类树脂等。

1.2.1 转化型涂料基料

1. 2 .

一、油脂和油基树脂

在涂料配方中,油脂的使用已有很长久的历史。在本世纪中期之前,用油脂制成的涂料使用得极其广泛,这也就是过去我们把涂料称为油漆的原因。但是随着性能较好的合成树脂的出现,油脂在涂料中的使用量越来越少。用油脂熬炼成的聚合油在国外除了有时还少量用作钢铁或木材表面使用的底漆的基料外,已很少使用。我国由于涂料工业的发展水平与国外先进国家相比还有相当距离,用油脂制成的涂料产量仍占有相当的比重。油脂在国外除了少量用于制备油基树脂漆之外,主要用于制造油改性的醇酸树脂。而油改性醇酸树脂在当代涂料工业中是使用得最广泛的一种合成树脂。

油脂主要是指植物油(某些动物油如鱼油等也可制造涂料)。植物油根据它们在常温下能否与空气反应干燥成膜的能力可分为干性油、半干性油和不干性油三种。桐油、亚麻仁油和梓油是三种典型的干性油,它们的干燥性能都较好。豆油、葵花油和棉籽油是半干性油,它们也能干燥,但干燥速度较慢。蓖麻油、椰子油和橄榄油是不干性油,它们在空气中不能自行干燥。某些不干性油经过化学处理后也可以变成干性油。如蓖麻油在酸性催化剂存在下加热到 270°C 左右能使它的分子脱去一分子水而变成脱水蓖麻油,脱水蓖麻油是一种干性较好的干性油。

油脂的干燥过程是一个复杂的氧化反应过程,它的机理主要是干性油结构中脂肪酸链上的双键受空气中氧的作用,发生的游离基聚合作用。由于反应中有氧的参与,所以常称为氧化聚合反应或自动氧化反应。虽然干性油的氧化成膜能自动进行,但它们的反应速度还是比较慢的,人们通常用加入催干剂(如环烷酸钴或环烷酸铅)的办法使干燥速度加快。

天然的植物油脂中常含有各种杂质。如亚麻仁油是从亚麻

的种籽中提取出来的。粗亚麻仁油通常是浑浊不清的，因为它里面含有各种杂质，如游离脂肪酸、蜡质以及亚麻籽的机械杂质等。这些杂质的存在会大大影响油脂制漆的质量。因此必须用一定的方法将它们除去，即对粗油进行精制。习惯上我们将油脂的精制过程称为漂油。漂油的方法中有碱漂、酸漂和用白土进行脱色(土漂)几种。我们可以根据油类在涂料中的不同用途而采用不同的精制方法。如油脂用来制备油基清漆及醇酸树脂时，希望油脂有较低的酸价，我们就可采用碱漂法；如油脂用于制备某些油性色漆时，则可采用酸漂法，因酸漂法得到的油脂酸价较高，对颜料的分散有利；如希望涂膜的颜色较浅，我们就将经过碱漂(或未漂)后的油脂再经过土漂，将其中的有色杂质除去。

在漂油中，碱漂是最常用的方法。碱漂时，一般采用氢氧化钠来中和油脂中的游离脂肪酸。氢氧化钠的加入量根据油脂的酸价高低而计算。酸价是涂料工业中常用的表征涂料产品或各种涂料原料中所含酸性的度量。其数值为中和1克样品所消耗的氢氧化钾的毫克数。氢氧化钠的加入使油脂中的游离酸变成了钠皂，在吸附了其它杂质之后，钠皂能发生沉淀而可用沉淀法或离心法除去。然后再用水洗去残留的碱性物质，就得到了精制的油脂。

精制干性油如精制亚麻仁油的粘度通常较低，经过加热熬炼后，油脂脂肪链中的双键发生了热聚合，因而分子量变大，它的粘度大大增加而成粘稠状，称为聚合油或厚油。熬炼的温度一般为270~300℃，熬炼时间的长短根据所要求的粘度而控制。聚合油涂膜的柔韧性、耐久性和流平性比熬炼前的精制干性油所形成的涂膜要好得多，但干燥时间稍有增加。

干性油经加热并加入催干剂，可制清油之外，还可用于制

油基树脂漆。油基树脂漆的基料由油和树脂所组成。使用的油类主要是干性油,如亚麻仁油、桐油、梓油或脱水蓖麻油。所用的树脂由于软化点通常较高,常温下大多是固体,因而常称为硬树脂。可用的硬树脂有天然树脂和合成树脂两类。天然树脂中过去有琥珀树脂,贝壳松脂等,现在已很少使用。现在常用的是经过一定化学合成的天然树脂或纯的合成树脂,如松香酯胶(甘油松香),氧茛-茛(古马隆)树脂、松香改性酚醛树脂和纯酚醛树脂。油基树脂漆的制备方法根据所用的树脂和油的种类的不同而有所不同。典型的方法是将油和树脂一起加热,或先将油加热到一定的温度后将树脂慢慢地加入,然后继续加热到树脂与油成均相,待漆料达到一定粘度后,迅速降温并用适当的溶剂,如200号溶剂汽油稀释。在油基树脂漆中较重要的是由酚醛类树脂与桐油或亚麻仁油所组成的品种。

油基树脂漆中也应加催干剂,但它们的干燥速度往往比清油快得多,其硬度、光泽和流平性也很好。油基树脂漆的性能不仅决定于组分中油类和树脂的品种,并且决定于油类和树脂的重量比。这个重量比常称为油度(见表1.1),短油度的和含松香类树脂的油基树脂漆的耐久性较差。

表 1.1 油基树脂漆

油 度	油:树脂 (重量比)	特 性	用 途
短 油 度	~0.5~1.5:1.0	干燥快, 涂膜 硬而脆	作腻子 and 内 用清漆
中 油 度	1.5~3.0:1.0	干燥稍慢, 涂 膜硬度略低	色漆和清漆
长 油 度	3.0~5.0:1.0	干燥慢, 涂膜 柔软, 耐久	外用色漆和 清漆

二、醇酸树脂

醇酸树脂是涂料工业中使用得最广泛的一种基料。和油基树脂不同，醇酸树脂是一种合成的聚酯树脂。它们是由多元醇（如甘油）和多元酸或酐（如邻苯二甲酸酐）以及植物油或植物油脂脂肪酸互相反应而合成的。

醇酸树脂的制造主要有两种方法。第一种是醇解法，在醇解法中先将精制植物油与多元醇发生醇解反应生成植物油脂脂肪酸的单甘油酯，然后再加多元酸反应，制得油改性醇酸树脂。第二种是脂肪酸法。在这个方法中，不直接用植物油作为反应原料，而是用植物油脂脂肪酸作为原料，与多元醇和多元酸一起在 240°C 左右反应，直至酯化接近完全。植物油脂脂肪酸可将油脂皂化后制得。除了用植物油脂脂肪酸制备油改性醇酸树脂之外，在这个方法中我们还可以用其它一元羧酸，如合成脂肪酸和苯甲酸等制备各种改性的醇酸树脂。用脂肪酸法制备的醇酸树脂一般比用醇解法制备的色泽较浅，因为脂肪酸的纯度较油脂为高。

用上述两种方法制备的油改性醇酸树脂可根据所用的油脂（或其脂肪酸）的品种以及数量（称为油度）来分类（见表2）。在醇酸树脂中，油度的计算与上述在油基树脂漆中的方法有所不同。在这里油度是指树脂中油脂的重量百分数（用脂肪酸法生产时，应将脂肪酸与一部分多元醇-甘油折算成油脂分子来计算）。短油度和中油度醇酸树脂常常用不干性油和半干性油来改性，而长油度醇酸则使用干性油和半干性油（或它们的脂肪酸）来改性。在醇酸树脂中通常使用的干性油是亚麻仁油、梓油和脱水蓖麻油，半干性油常用豆油和松浆油（造纸工业中用亚硫酸盐法制木浆时所得的一种副产品），不干性油则常用蓖麻油和椰子油。

干性油和半干性油改性的醇酸树脂能以自动氧化反应机理

表 1.2 油改性醇酸树脂

醇酸树脂分类	油度(%)	特 点	用 途
短油度醇酸树脂	20~45	1. 干燥时主要不是按氧化聚合型机理 2. 用芳烃类溶剂 3. 涂膜硬度高, 柔软性较差	作烘漆的一个组分
中油度醇酸树脂	45~60	1. 气干(氧化聚合型干燥)或烘干 2. 用芳烃和脂肪烃混合溶剂溶解 3. 涂膜柔软性较好	1. 同上作烘漆的组分 2. 户外使用 3. 快速气干涂料
长油度醇酸树脂	60~80	1. 氧化聚合型空气干燥 2. 溶于脂肪烃溶剂中 3. 涂膜柔软性更好	外用气干涂料的基料

而在空气中干燥, 但不干性油醇酸树脂尤其是短油度的不干性油醇酸树脂必须与氨基树脂并用后才能烘烤成膜。不干性油醇酸树脂也可用作某些基料树脂如硝酸纤维素的增塑剂。

上面已经讲到醇酸树脂是由多元醇、多元酸及植物油脂肪酸互相反应(酯化反应)而合成的, 醇酸树脂实际上是聚酯树脂的一种, 酯键是它的特性基团。由于酯键在酸或碱的作用下会断裂, 因此醇酸树脂不宜在酸性或碱性环境中使用。但醇酸树脂涂膜的耐久性较好, 又能在各种较差的条件下方便地施工, 所以醇酸树脂的通用性很大, 在各种工业中都能广泛地应用, 可作为机械、建筑、桥梁、船舶和家具涂料等的基料。

醇酸树脂的组分中除了多元醇、多元酸和油脂(或其脂肪酸)之外, 还可加入其它组分来进行改性, 如上面提到过的用苯甲酸来取代部分油脂脂肪酸就是一例。另外的例子有利用干性油脂脂肪酸链中的不饱和键与乙烯类或丙烯酸酯类单体进行共聚合来改性, 如苯乙烯改性醇酸树脂和丙烯酸酯改性醇酸树脂。

前者的抗水性、抗化学药品性和电绝缘性能得到了提高，主要用作快干漆及各种防锈底漆的基料。后者的耐候性和保光保色性优良，可用作户外结构的面漆。两者的干燥速度都比单纯的油改性醇酸涂料快得多。除了共加聚的方法外，还可以利用共缩聚的方法来改性醇酸树脂。这方面的例子有有机硅改性醇酸树脂和二异氰酸酯改性醇酸树脂。前者有较好的保光性和耐候性，后者有较好的抗化学药品性、耐油性、耐磨性及较高的硬度。除了油改性醇酸树脂之外，我们也可以完全不用植物油来制备醇酸树脂。这两条途径，一条是用合成脂肪酸来代替植物油脂肪酸，因为合成脂肪酸从化学结构上可看作是不干性油脂脂肪酸；另一条途径是利用某些二元醇如新戊二醇或一元醇如三羟甲基丙烷二烯丙基醚作为醇酸树脂的组分来调整其性能，从而完全不用脂肪酸，这类树脂称为无油醇酸树脂。无油醇酸树脂具有较高的硬度、耐久性、保光保色性和耐候性。合成脂肪酸改性醇酸树脂和新戊二醇无油醇酸树脂只能与氨基树脂併用作工业烘漆如汽车面漆等使用。烯丙基醚无油醇酸树脂由于三羟甲基丙烷二烯丙基醚具有和干性植物油类似的自动氧化能力，因而可作为自干漆如船壳漆等使用。

三、氨基树脂

胺类化合物或酰胺类化合物与醛能发生缩聚反应而生成氨基树脂。在氨基树脂中最主要的品种有脲甲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂。脲甲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂在涂料常用的溶剂中都不溶解。如果用丁醇和氨基树脂反应生成丁醇醚化氨基树脂后，它们在涂料溶剂中就能溶解了。在氨基树脂中加入少量强酸或将氨基树脂在 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 进行烘烤，能形成干固的涂膜，但涂膜往往很脆，因此氨基树脂通常要用醇酸树脂来对其进行增塑。