

涂料及检测技术

TULIAO JI JIANCE JISHU

● 陈卫星 侯永刚 石玉 编著

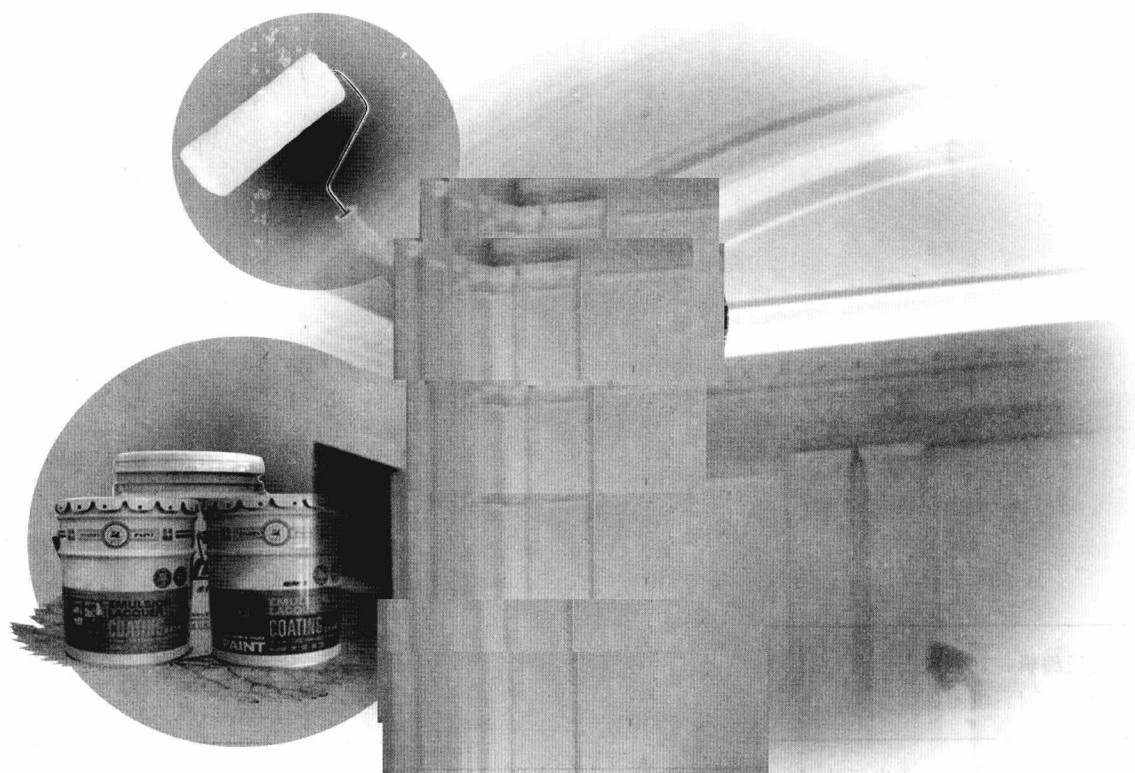


化学工业出版社

涂料及检测技术

TULIAO JI JIANCE JISHU

● 陈卫星 侯永刚 石玉 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

涂料及检测技术/陈卫星, 侯永刚, 石玉编著. —北京:
化学工业出版社, 2011. 1

ISBN 978-7-122-09966-2

I. 涂… II. ①陈…②侯…③石… III. 涂料-基本
知识 IV. TQ63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 228794 号

责任编辑: 刘丽宏

文字编辑: 刘砚哲

责任校对: 洪雅姝

装帧设计: 韩 飞

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: 北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 11¼ 字数 275 千字 2011 年 3 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: 29.00 元

版权所有 违者必究

前言

涂料是以高分子材料为主要成膜物质，同时添加各种无机和有机颜料、填料，在溶剂的配合下所制得，它涉及高分子物理化学、胶体化学、流变学、力学、光学和颜色学等方面的知识。要制得性能优良的涂料，就需要这些学科知识之间的融合，因此，可以说涂料是建立在上述学科基础之上的交叉学科。

对新型功能型涂料的研究与应用是当前世界化学工业发展的重要趋势，特别是化学工业发达国家更是先行一步，在这方面投入了大量人力、物力，并取得了很大进展。我国在这方面虽然起步较晚，但随着化学工业产业结构的调整，加快新型涂料的研究与生产，满足各种高技术产业的需要，已经成为我国化学工业发展的必然趋势。当前，随着对涂料研究的不断深入，其种类日益繁多，所以让读者了解一些新型的涂料就显得尤为迫切。

本书涵盖了涂料制备及检测的基本知识，包括成膜物质、溶剂及溶解、颜填料及分散理论、涂料施工及涂料检测技术等，此外，书中还介绍了当前新型涂料、功能涂料的应用和进展，使读者在了解涂料及检测技术基本知识的基础上，进一步掌握其发展和应用趋势。另外，高分子材料与工程专业先前并没有专门的教材来介绍涂料与检测技术，所能查到的参考资料内容比较陈旧，不能满足当前本专业的教学要求。该书内容基本能够满足高分子相关专业作为教材的需求。

本书由陈卫星、侯永刚、石玉编著，其中第一、三、十章由陈卫星执笔，第四、五、六、七、八、九、十一章由侯永刚执笔，第二章由石玉执笔。

由于编者水平有限，不足之处在所难免，恳请各位专家同行批评指正！

编 者

目 录

第一章 绪 论

第二章 涂料化学

第一节 聚合反应	7
第二节 聚合物改性	22

第三章 涂料用合成树脂

第一节 涂料用树脂的特点	30
第二节 醇酸/聚酯树脂	31
第三节 酚醛树脂和氨基树脂	38
第四节 环氧树脂	45
第五节 聚氨酯树脂	53
第六节 丙烯酸树脂	59

第四章 溶剂和溶解

第一节 溶剂的类型	60
第二节 溶剂的溶解性能	61
第三节 溶剂的挥发	64
第四节 溶剂的其他性质	66
第五节 溶剂的选择方法	66
第六节 一些成膜聚合物常用的溶剂	67

第五章 颜料及其分散

第一节 颜料的特性	69
第二节 颜料的分类	70
第三节 颜料分散理论	74
第四节 非水性体系中颜料的分散	75
第五节 水性体系中颜料的分散	76

第六章 涂料的成膜

第一节 非转化型涂料的物理干燥	78
第二节 转化型涂料的干燥	79

第三节 涂膜干燥的方法	82
第七章 涂料的施工	
第一节 概述	84
第二节 被涂物件的表面处理	85
第三节 涂布方法	88
第四节 施工程序	90
第八章 涂料性能的检测	
第一节 涂料原始状态检测	98
第二节 涂料施工性能检测	102
第三节 漆膜性能检测	105
第九章 新型涂料	
第一节 水性涂料	115
第二节 粉末涂料	128
第三节 辐射固化涂料	134
第十章 特种涂料	
第一节 防火涂料	141
第二节 防污涂料	145
第三节 变色涂料	148
第四节 导电涂料和磁性涂料	151
第五节 航空航天特种涂料	152
第十一章 涂料的制备及其检测实验	
第一节 醇酸树脂的制备	155
第二节 醇酸树脂清漆的制备	156
第三节 聚酯树脂的合成	158
第四节 醋酸乙烯酯的乳液聚合	160
第五节 聚醋酸乙烯乳液涂料的制备	161
第六节 苯丙乳液的合成	162
第七节 涂膜硬度的测定	164
第八节 涂膜附着力的测定	167
第九节 固体含量的测定	169
参考文献	

第一章 绪 论

涂料是保护和装饰物体表面的涂装材料,与塑料、橡胶和纤维等合成高分子材料不同,涂料一般不单独作为工程材料使用,而总是涂覆在某一物件表面起保护、装饰作用或赋予某种特殊功能。被涂覆的物件既可以是金属材料,如钢、铝、铁、铜及其合金等,也可以是非金属材料,如混凝土、砖石、木器、塑料、纸张等。这些被涂的物件既可用于室内,又可用于室外;既可以在通常的环境条件下使用,又可以在恶劣环境条件下使用。特别是钢铁和木材制品,如果没有涂料的保护,长期暴露在空气中,就会受到湿气、水分、酸雾、盐雾、腐蚀性气体、微生物和紫外线等的侵蚀而逐渐被破坏。因此,涂料是一种同国民经济和人们生活密切相关的高分子基复合材料。

尽管高分子科学的发展是涂料科学的最重要的基础,但单是高分子科学并不能使涂料成为一门独立的学科。涂料不仅需要聚合物,还需要各种无机和有机颜料以及各种助剂和溶剂的配合,以取得各种性能。为了制备出稳定、合用的涂料及获得最佳的使用效果,还需要有胶体化学、流变学、光学等方面的知识。因此,涂料科学是建立在高分子科学、有机化学、无机化学、胶体化学、表面化学和表面物理、流变学、力学、光学机械学、生物学、计算机和颜色学等学科基础上的新学科。

1. 涂料的发展历史

涂料的应用开始于史前时代,我国使用生漆和桐油作为涂料至少有 4000 年的历史,秦始皇墓的兵马俑已使用了彩色的涂料,在马王堆出土的汉代文物中更有精美的漆器。埃及也早知道用阿拉伯胶、蛋白等来制备色漆用于装饰。11 世纪欧洲开始用亚麻油制备油基清漆,17 世纪含铅的油漆得到发展,1762 年在波士顿就开始了用石墨制漆,此后工业制漆得到较快的发展。

涂料第一次和科学的结合是 20 世纪杜邦公司开始使用硝基纤维素作为喷漆,它的出现为汽车提供了快干、耐久和光泽好的涂料。30 年代开始有了醇酸树脂。第二次世界大战时,由于大力发展合成乳胶,为乳胶漆的发展开阔了道路。40 年代 Ciba 化学公司等发展了环氧树脂涂料,它的出现使防腐涂料有了突破性的发展。50 年代开始使用聚丙烯酸酯涂料,结合当时出现的静电喷涂技术,使汽车漆的发展又上了一个台阶。60 年代聚氨酯涂料得到了较快的发展,它可以室温固化,而且性能特别优异,尽管价格较贵,但仍受到重视,是最具有前途的现代涂料品种之一。70 年代粉末涂料得到了很大的发展。80 年代杜邦公司发现基团转移聚合方法可以控制聚合物的分子量和分子量分布以及共聚物的组成,成为制备高固体分涂料的理想聚合方法。随着市场需要的增加和技术的不断进步,涂料工业得到了迅速的发展。

2. 涂料的定义

涂料是能涂覆在被涂物件表面并能形成牢固附着的连续薄膜的材料。它既可以是无机的,如釉面地板砖的釉面,炊具表面的镀铬层,一些制件的表面镀铜、镀锌层等;也可以是有机,如手机表面层、汽车涂层、家电涂层等。两者之间有重叠。本书所讨论的主要是有机高分子涂料。

据全球涂料业务上通用的名称,有机涂料分为三大类:建筑涂料、产品涂料和特种涂料。

(1) 建筑涂料 建筑涂料包括用于装饰和保护建筑物外壁和内壁的色漆和清漆,也包括其他家用和售给小企业用于如橱柜和家具的涂料。乳胶漆占建筑涂料的 77%。

(2) 产品涂料 产品涂料也叫工业漆。如在工厂里施工于汽车、家电、电磁线、飞机、家具、金属罐等产品上的涂料。这类市场往往称为 OEM (original equipment manufacture) 市场,即原设备制造用漆市场。

(3) 特种涂料 特种涂料指在工厂外施工的工业涂料和一些其他涂料。它包括 OEM 工厂以外施工的汽车、卡车涂料、船舶涂料以及公路和停车场车道用涂料,也包括钢铁桥梁、储罐、化工厂等的维修漆。

3. 涂料的组成

涂料的组成可分为成膜物质、挥发性组分、颜料和助剂四部分。

(1) 成膜物质 成膜物质又称基料,是形成连续膜附着于底材(被涂表面),将涂料其他物质结合在一起成膜和提供相当结实的外层表面的材料。它既可以是热塑性树脂,也可以是热固性树脂。常用作成膜物质的树脂有醇酸树脂/聚酯树脂、酚醛/氨基树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、乙烯基树脂、纤维素类树脂、天然及合成橡胶等。

(2) 挥发性组分 挥发性组分主要指溶剂,包括有机溶剂和水。这些挥发性组分在涂料施工过程中起重要作用。它们使涂料施工有足够的流动性,在施工时和施工后挥发掉。现在,由于环保要求降低挥发性有机化合物(VOC)的排放,所以涂料研发的主要趋势是减少溶剂使用,以制造更浓缩的涂料(高固体分涂料)和使用水作主要挥发性组分的涂料(水性涂料)。现代大多数涂料,包括水性涂料,都含有挥发性的有机溶剂,而粉末涂料和辐射固化涂料则是例外。

(3) 颜料 颜料为分散在漆料中的不溶的微细固体颗粒,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。虽然大多数涂料含有颜料,但也有一种涂料少含或不含颜料,一般称为清漆,而含有颜料的涂料被称为色漆。

(4) 助剂 助剂在涂料中含量往往很少,主要用来改善涂料某一方面的性能,如消泡剂、分散剂、乳化剂、润湿剂等用来改善涂料在生产过程中的性能;抗沉淀剂、防结皮剂等用来改善涂料的储存稳定性等;流平剂、增稠剂、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;防霉剂、UV 吸收剂、阻燃剂、防静电剂等用来改善涂膜的某些特殊性能。

4. 涂料的作用

归纳起来,涂料具有以下主要作用。

(1) **保护作用** 涂料涂布于物体表面形成漆膜,一方面能保持物体表面的完整,另一方面能使物体与环境隔绝开来,免受各种环境条件,如光、空气、雨水、腐蚀性气体和化学药品等的损害。金属的腐蚀是世界上的最大浪费之一,有机涂料的使用可将这种浪费大大降低。火灾是对人类生命安全最大的威胁,用防火涂料是一种重要的防火措施。涂料还可以保护各种贵重设备在严冬酷暑和各种恶劣环境下的正常使用,可以防止微生物对材料的侵蚀。世界上许多古文物包括古埃及金字塔、我国的敦煌石窟等,由于缺乏涂料的合理保护,受到风雨侵蚀而面临破坏,使用现代涂料是防止它们进一步受损害的最重要的保护措施。

(2) **装饰作用** 最早的油漆主要用于装饰,而现代涂料更是将我们的世界装点得五彩缤纷。涂料使被涂物件表面形成具有不同颜色、光泽和质感的涂膜,起到美化的作用。从日常生活中的家具、自行车、电冰箱等轻工产品,到古色古香的历史名胜建筑和现代化的高楼大厦,无不需涂料来装饰和保护。

(3) **功能作用** 涂料还可赋予物体一些特殊功能。如防污涂料、耐烧蚀涂料、温控涂料、磁性涂料、迷彩涂料、防霉杀菌涂料、导电涂料、绝缘涂料、防水涂料、防雾涂料等。

(4) **标志作用** 如化工厂的各种物料管道、气体储罐等都要刷上规定的色漆以易于识别,从而保证安全;不同颜色、色泽的道路交通标志也可保障交通安全。

5. 涂料的分类

涂料的品种繁多,可以从不同的角度对其进行分类,如根据用途、漆膜外观、功能、溶剂、成膜机理、颜料、施工方法、施工工序等。

(1) **按用途分** 建筑涂料、船舶涂料、电气绝缘涂料、汽车涂料、飞机涂料、罐头涂料、桥梁涂料、家电涂料、木器涂料、塑料涂料、纸张涂料等。

(2) **按漆膜外观分** 大红漆、有光漆、无光漆、半光漆、皱纹漆、锤纹漆等。

(3) **按功能分** 装饰涂料、防腐涂料、导电涂料、防锈涂料、耐高温涂料、示温涂料、隔热涂料等。

(4) **按溶剂分** 有溶剂涂料和无溶剂涂料。前者又可分为水性涂料和溶剂型涂料,溶剂含量低的又称高固体分涂料。无溶剂涂料包括粉末涂料、光敏涂料以及干性油等。

(5) **按成膜机理分** 可分为两类,一类是转换型或反应型涂料,另一类是非转换型或挥发型涂料。前者在成膜过程中伴有化学反应,一般均形成网状交联结构,因此,成膜物相当于热固性聚合物。转换型涂料又分为两类,一类是气干型的,在常温下可交联固化,如醇酸树脂涂料;另一类是烘烤型的,需在高温下完成反应,如氨基漆等。非转换型涂料的成膜仅仅是靠溶剂挥发,成膜过程中聚合物未发生任何化学反应,成膜物是热塑性聚合物,如硝基漆、氯化橡胶漆等。

(6) **按颜料分** 无颜料的清漆和加颜料的色漆。

(7) **按施工方法分** 刷涂涂料、喷涂涂料、辊涂涂料、浸涂涂料、电泳涂料等。

(8) **按施工工序分** 可分为面漆(包括罩光漆)和底漆两大类。底漆又分为封闭底漆、腻子或填充剂、头道漆、二道漆等,其作用如下。

① **封闭底漆**。是一层薄涂层,用于防止涂层与底材间物质的渗透,一些多孔材质很容易吸收涂料中的液体漆料,导致涂料的颜料体积浓度升高,封闭底漆的作用就是封闭底材的小孔。

② **腻子或填充剂**。是一种高颜料含量的涂覆物质,用于填平和嵌补被涂物表面的凹孔

及较深的不平处，以便使物体在涂下一道漆时有一个平整的表面。

③ 头道底漆。指直接涂在底材（或经过嵌填的平面）的涂料，它可以增加面漆对底材的黏附力，提供适当的弹性。

④ 二道底漆（中间涂层）。二道底漆的颜料组分含量很高，容易用砂纸打磨，可增加涂膜厚度，为施工提供光滑平整的表面。

6. 我国涂料的命名

涂料的命名按 GB/T 2705—2003《涂料产品分类和命名》规定如下。

（1）命名原则 涂料全名一般是由颜色或颜料名称加上成膜物质名称，再加上基本名称（特性或专业用途）而组成。对于不含颜料的清漆，其全名一般是由成膜物质名称加上基本名称而组成。

（2）颜色名称通常由红、黄、蓝、绿、紫、棕、灰等颜色，有时再加上深、中、浅（淡）等词构成。若颜料对漆膜性能起显著作用，则可用颜料的名称代替颜色的名称，例如铁红、锌黄、红丹等。

（3）成膜物质名称可做适当简化，例如聚氨基甲酸酯简化成聚氨酯；环氧树脂简化成环氧；硝酸纤维素（酯）简化为硝基等。漆基中含有多种成膜物质时，选取起主要作用的一种成膜物质命名。必要时也可选取两或三种成膜物质命名，主要成膜物质名称在前，次要成膜物质名称在后，例如红环氧硝基磁漆；成膜物名称可参考表 1.1。

表 1.1 成膜物名称

主要成膜物类型		主要产品类型
油脂漆类	天然植物油、动物油(脂)、合成油等	清油、厚漆、调合漆、防锈漆、其他油脂漆
天然树脂 ^① 漆类	松香、虫胶、乳酪素、动物胶及其衍生物等	清漆、调合漆、磁漆、底漆、绝缘漆、生漆、其他天然树脂漆
酚醛树脂漆类	酚醛树脂、改性酚醛树脂等	清漆、调合漆、磁漆、底漆、绝缘漆、船舶漆、防锈漆、耐热漆、黑板漆、防腐漆、其他酚醛树脂漆
沥青漆类	天然沥青、(煤)焦油沥青、石油沥青等	清漆、磁漆、底漆、绝缘漆、防污漆、船舶漆、耐酸漆、防腐漆、锅炉漆、其他沥青漆
醇酸树脂漆类	甘油醇酸树脂、季戊四醇醇酸树脂、其他醇类的醇酸树脂、改性醇酸树脂等	清漆、调合漆、磁漆、底漆、绝缘漆、船舶漆、防锈漆、汽车漆、木器漆、其他醇酸树脂漆
氨基树脂漆类	三聚氰胺甲醛树脂、脲(甲)醛树脂及其改性树脂等	清漆、磁漆、绝缘漆、美术漆、闪光漆、汽车漆、其他氨基树脂漆
硝基漆类	硝基纤维素(酯)等	清漆、磁漆、铅笔漆、木器漆、汽车修补漆、其他硝基漆类
过氯乙烯树脂漆类	过氯乙烯树脂等	清漆、磁漆、机床漆、防腐漆、可剥漆、胶液、其他过氯乙烯树脂漆
烯类树脂漆类	聚二乙烯乙炔树脂、聚多烯树脂、氯乙烯醋酸乙烯共聚物、聚乙烯醇缩醛树脂、聚苯乙烯树脂、含氟树脂、氯化聚丙烯树脂、石油树脂等	聚乙烯醇缩醛树脂漆、氯化聚烯烃树脂漆、其他烯类树脂漆
丙烯酸酯类树脂漆类	热塑性丙烯酸酯类树脂、热固性丙烯酸酯类树脂等	清漆、透明漆、磁漆、汽车漆、工程机械漆、摩托车漆、家电漆、塑料漆、标志漆、电泳漆、乳胶漆、木器漆、汽车修补漆、粉末涂料、船舶漆、绝缘漆、其他丙烯酸酯类树脂漆
聚酯树脂漆类	饱和聚酯树脂、不饱和聚酯树脂等	粉末涂料、卷材涂料、木器漆、防锈漆、绝缘漆、其他聚酯树脂漆

续表

主要成膜物类型	主要产品类型
环氧树脂漆类	环氧树脂、环氧酯、改性环氧树脂等 底漆、电泳漆、光固化漆、船舶漆、绝缘漆、划线漆、罐头漆、粉末涂料、其他环氧树脂漆
聚氨酯树脂漆类	聚氨(基甲酸)酯树脂等 清漆、磁漆、木器漆、汽车漆、防腐漆、飞机蒙皮漆、车皮漆、船舶漆、绝缘漆、其他聚氨酯树脂漆
元素有机漆类	有机硅、氟碳树脂等 耐热漆、绝缘漆、电阻漆、防腐漆、其他元素有机漆
橡胶漆类	氯化橡胶、环化橡胶、氯丁橡胶、绿化氯丁橡胶、丁苯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶等 清漆、磁漆、底漆、船舶漆、防腐漆、防火漆、划线漆、可剥漆、其他橡胶漆
其他成膜物类涂料	无机高分子材料、聚酰亚胺树脂、二甲苯树脂等以上未包括的主要成膜材料

① 包括直接来自天然资源的物质及其经过加工处理后的物质。

注：主要成膜物类型中树脂类型包括水性、溶剂型、无溶剂型、固体粉末等。

(4) 基本名称表示涂料的基本品种、特性和专业用途，例如清漆、磁漆、底漆、锤纹漆、罐头漆、甲板漆、汽车修补漆等，涂料基本名称可参考表 1.2。

表 1.2 涂料基本名称

基本名称	基本名称	基本名称
清油	车间(预涂)底漆	硅钢片漆
清漆	耐酸漆、耐碱漆	电容器漆
厚漆	防腐漆	电阻漆、电位器漆
调合漆	防锈漆	半导体漆
磁漆	耐油漆	电缆漆
粉末涂料	耐水漆	可剥漆
底漆	防火涂料	卷材涂料
腻子	防霉(藻)涂料	光固化涂料
大漆	耐热(高温)涂料	保温隔热涂料
电泳漆	示温涂料	机床漆
乳胶漆	涂布漆	工程机械用漆
水溶(性)漆	桥梁漆、输电塔漆及其他(大型露天)钢结构漆	农机用漆
透明漆	航空、航天用漆	发电、输配电设备用漆
斑纹起、裂纹漆、桔纹漆	铅笔漆	内墙涂料
锤纹漆	罐头漆	外墙涂料
皱纹漆	木器漆	防水涂料
金属漆、闪光漆	家用电器涂料	地板漆、地坪漆
防污漆	自行车涂料	锅炉漆
水线漆	玩具涂料	烟囱漆
甲板漆、甲板防滑漆	塑料涂料	黑板漆
船壳漆	(浸渍)绝缘漆	标志漆、路标漆、马路划线器
船底防锈漆	(覆盖)绝缘漆	汽车底漆、汽车中涂漆、汽车面漆、汽车罩光漆
饮水舱漆	抗弧(磁)漆、互感器漆	汽车修补漆
油舱漆	(黏合)绝缘漆	集装箱涂料
压载舱漆	漆包线漆	铁路车辆涂料
化学品舱漆		胶液
		其他未列出的基本名称

(5) 在成膜物质名称和基本名称之间,必要时可插入适当词语来表明专业用途和特性等,例如白硝基球台磁漆、绿硝基外用磁漆、红过氯乙烯静电磁漆等。

(6) 需烘烤干燥的漆,名称中(成膜物质名称和基本名称之间)应有“烘干”字样,例如银灰氨基烘干磁漆、铁红环氧聚酯酚醛烘干绝缘漆。如名称中无“烘干”词,则表明该漆是自然干燥,或自然干燥、烘烤干燥均可。

(7) 凡双(多)组分的涂料,在名称后应增加“(双组分)”或“(三组分)”等字样,例如聚氨酯木器漆(双组分)。

7. 我国涂料工业的现状

按年涂料产量排序,1997 美国第一,为 517 万吨;日本第二,为 208.2 万吨;德国第三,为 198.7 万吨;我国第四,为 165.8 万吨。2004 年我国涂料总产量接近 300 万吨,上升为世界第二,其中民用涂料突破 260 万吨。2003~2008 年,我国涂料总产量一直居世界第二,仅次于美国。2009 年,中国涂料产业总产量首次突破 700 万吨大关,超过美国。据专家预测,2020 年我国仅民用涂料将超过 600 万吨。这个数字是很令人激动的。但这一数字并不意味着我国已成为涂料强国,我们只能算是涂料大国。我国涂料市场的发展空间也十分巨大,近年来受奥运工程、上海世博会、西部大开发、广州亚运会、中部六省崛起、东北老工业基地振兴的带动,我国涂料的消费市场保持快速增长的趋势,其发展空间起码能持续 20 年,因为单是农村的城镇化改造,就会给涂料生产销售企业带来长期的发展。另外,我们必须清醒地看到,与国际上许多同行相比,我国涂料企业产品的科技含量还有相当的距离。这直接导致了产品附加值的低下。按涂料平均每吨售价来看,世界第二大涂料公司 PPG 公司的产品为 7610 美元,日本企业为 3000 多美元,而我国却低于 1250 美元。加之原材料成本、运输成本和能源成本的持续上涨与国家宏观调控相伴随,使得我国涂料行业那本已低薄的利润再次受到挤压,单纯做大产量可能还不如人家提高某一产品科技含量所获得的收益多。所以,我国现在面临的迫切问题就是如何提高产品质量而不仅仅是产量。

8. 涂料的发展趋势

环境压力正在改造全球涂料工业。国际环境保护法颁布后,发达国家先后提出了发展涂料工业的三大前提和四大原则,即无公害(无污染)、省资源、省能源和经济、效率、生态、能源。一大批环境保护条例对 VOC (volatile organic compounds,挥发性有机化合物)的排放量和使用有害溶剂等都作了适当规定,整个发达国家的涂料工业已经进行了调整。归根结底,全球市场正朝着更适应环境的技术尤其是水性漆、高固体、辐射固化和粉末涂料方向发展。另外,由于工业联合,目前世界涂料工业公司数量正在进一步减少。

第二章 涂料化学

第一节 聚合反应

聚合物通常是由简单的有机化合物（单体）通过聚合反应形成的。聚合反应一般可分为两大类：一类是逐步聚合反应，又称缩聚反应；另一类是加聚反应或链式聚合反应。缩聚聚合物是通过分子间官能团的逐步缩合反应生成的，聚合物主链中具有官能团，如酯基、酰胺基等。加聚反应一般通过活性中心进行链式反应完成，聚合物分子主链中一般没有官能团，加聚聚合物一般比缩聚物的分子量高。

1. 缩聚反应

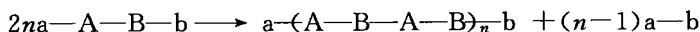
缩聚反应是由具有两个或两个以上反应性官能团的低分子化合物（即单体）相互作用生成大分子的过程。单体仅有两个反应性官能团时得到线性高分子化合物，而含有两个以上反应性官能团时得到的是非线性的或网状的聚合物。缩聚反应是一个逐步增长的过程，一般是先生成二聚体，然后由二聚体生成四聚体，或由二聚体和单体生成三聚体，再进一步生成五聚体、六聚体、七聚体和八聚体，并依次不断地生成更高聚合度的聚合体。因此聚合物的平均链长或平均聚合度和反应程度有密切关系。当两种反应性官能团为等当量时，平均聚合度 $\bar{X}_n$ 和反应程度 P 分别用以下两式表示：

$$\bar{X}_n = \frac{\text{系统中总的单体单位数}}{\text{系统中总的分子数}} = \frac{N_0}{N} \quad (2-1)$$

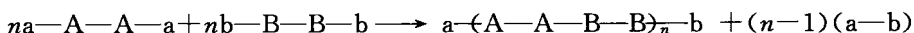
$$P = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f_0} = \frac{\text{反应后消失的反应性官能团数}}{\text{反应前总的反应性官能团数}} \quad (2-2)$$

式中， N_0 和 N 分别为反应前后的单体分子数； f_0 为单体的平均官能度数。所谓官能度数，即一个单体分子能同时和几个分子发生反应的数目，通常也称为活泼官能团的数目，必须注意式中所指的平均聚合度指的是单体的单位数，并不是重复单元数。缩聚反应进行后，单体很快消失。

(1) 线性缩聚 单体仅有两个官能团时，大分子只能向两个方向增长，得到的聚合物必然是线性分子，一般有两种类型单体，一种单体是同时具有两种可相互反应的基团，如氨基酸、羟基酸等，它们的聚合反应可用以下通式表示：



另一种是两种不同的单体，通过它们所带的反应性基团进行反应，例如二元酸和二元醇或二元酸和二元胺的反应等，表示如下：



线性聚合物只有在分子量较高时才有较好的物理性质，例如平均聚合度 $\bar{X}_n$ 在 50 以上。要达

到平均聚合度为 50, 反应进程需在 98% 左右。为了达到高的分子量, 必须注意以下几点。

① 严格控制两种不同单体的配比为 1:1。单体的配比对分子量的影响非常大, 其关系可用下式表示:

$$\bar{X}_n = \frac{r_0 + 1}{r_0 + 1 - 2r_0 P_A} \quad (2-3)$$

式中, r_0 为含官能团 A 和 B 的两种单体的摩尔比 N_a/N_b ($N_a \leq N_b$); P_A 指单体 A 的反应程度。当 $P_A = 1$ 时,

$$\bar{X}_n = \frac{1 + r_0}{1 - r_0} \quad (2-4)$$

如果两种单体配比为 1:1, 即 $r_0 = 1$ 时,

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1 - P_A} \quad (2-5)$$

为了控制聚合度的大小, 可以改变 r_0 的数值。从以上式子也可以看出, 当 $r_0 = 1$ 时, $\bar{X}_n$ 可为无穷大, 但实际上由于反应程度很高时, 体系黏度会非常高, 不可能达到理想程度。另外, 单体的升华、蒸发等都经常使预定的配比被改变。

② 避免副反应发生和防止杂质干扰。一般在缩聚反应进行的同时常伴有各种副反应, 例如, 在用二元酸和二元醇制备聚酯的过程中, 便常有环化、脱羧、氧化等反应发生, 这些反应的发生不仅改变了原定的单体配比, 而且同时生成了不能再生长的分子量较低的物质。单体中存在的杂质或反应中引入的杂质同样可改变配比, 有些杂质为单官能团的化合物, 如一元酸或一元醇的存在, 可使链增长的反应终止。

③ 大部分缩聚反应是平衡反应, 正反应和负反应速度相等时, 分子量不再上升, 要是反应继续进行, 使分子量增大, 需要排除缩聚反应中生成的低分子化合物。

(2) 体形缩聚 当单体中含有两个以上官能团如三官能团时, 大分子便可向三个方向生长, 得到的是网状的或体型的聚合物。这种类型的聚合物不能溶解和熔融, 难以使用。在涂料中经常采用的方法是在二官能团单体中加入一些多官能团的单体, 如二元醇中混入一些三元醇, 这样生成的聚合物中可以含有反应性官能团的侧链, 这些活性侧链如果进一步反应就可将线性的聚合物连接在一起形成高分子量的聚合物或网状聚合物。因此, 当单体中含有多官能团单体时, 我们只需要制备低分子量的聚合物, 称为低聚物或齐聚物, 待使用时再使它们进一步反应成具有优良性质的高分子量或交联的网状聚合物。

如何制备含有三个官能团以上单体的缩聚物是一个重要的问题, 因为这种缩聚反应如果控制不当, 进行到一定程度时, 反应系统的黏度会突然增加, 并形成弹性凝胶, 这种现象称为凝胶化。出现凝胶时的反应程度 (p_c) 称为凝胶点。涂料中所用的醇酸树脂、聚酯和聚氨酯的制备中都涉及三官能团的单体, 因此控制凝胶点, 防止出现凝胶具有特别重要的意义。

关于凝胶点的预测已有很多方法, 但卡洛泽尔法更为简便。我们将式 (2-2) 改写为下式:

$$p = \frac{2}{f} - \frac{2}{N_0 f} \quad (2-6)$$

将式 (2-1) 代入式 (2-6) 使得:

$$p = \frac{2}{f} - \frac{2}{\bar{X}_n f} \quad (2-7)$$

当聚合物的平均聚合度无限大时, 便出现凝胶, 此时式(2-7) 中的第二项成为零, 于是 p 值即为凝胶点

$$p_c = \frac{2}{f} \quad (2-8)$$

必须注意, f 在这里是有效的平均官能度数, 如某种官能团过量, 其过量部分应被当作惰性基团。所以对于仅含两种单体 A 和 B 的体系, 当 B 过量时, f 可以表示为

$$f = \frac{2N_A f_A}{N_A + N_B} \quad (2-9)$$

式中, f_A 为单体 A 的官能度数。例如, 两种单体均为三官能度且官能团等量时,

$$p_c = \frac{2}{3} = 0.666$$

即反应进行到 66.6% 即凝胶化了。再以二元酸和甘油反应为例, 当羟基数和羧基数相等时, 即 3mol 二元酸和 2mol 甘油反应, 其平均官能度数为:

$$f = \frac{2 \times 3 + 3 \times 2}{2 + 3} = 2.4$$

于是

$$p_c = \frac{2}{2.4} = 0.833$$

表示反应程度为 83.3% 便会凝胶化。为了使反应不致凝胶化, 非常明显, 必须使 $f < 2$ 。为了使 $f < 2$, 可以使三元醇过量, 亦即使部分羟基不参与反应, 使平均官能度下降, 例如, 当甘油过量 50% 和 80% 时, 其平均官能度数根据式(2-9) 可为

$$f = \frac{2(3 \times 2)}{3 + 2 \times (1 + 0.5)} = \frac{12}{3 + 3} = 2.0$$

$$f = \frac{2(3 \times 2)}{3 + 2 \times 1(1 + 0.8)} = \frac{12}{3 + 3.6} = 1.82$$

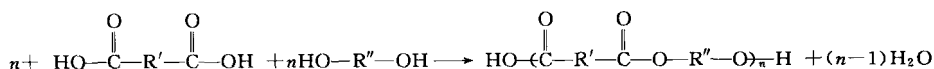
它们相应的凝胶点分别为 100% 和 110%, 后者表示不可能发生凝胶化。为了降低平均官能度数, 也可以在体系中加入单官能度的化合物。

当然通过计算来预测凝胶点只可能是一个参考数, 实际情况更为复杂, 需要通过实验验证。

必须注意, 当平均官能度高于 2 时, 凝胶的出现将是突发的, 其原因可由下面的例子说明: 若 $f=3$, 根据式(2-7) 计算, $\bar{X}_n=100$, $p=0.66$, 而 $\bar{X}_n \rightarrow \infty$ 时, $p_c=0.666$, 由此可知, 反应程度只需少许增加 (由 0.66 增至 0.666) 便可凝胶。

(3) 几种缩聚反应 许多有机反应可以扩展成为缩聚反应, 但使用于涂料中的缩聚反应为数并不多, 举例如下。

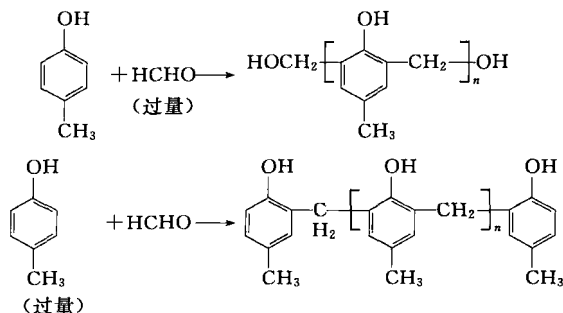
① 聚酯。二元酸和二元醇通过酯化反应生成聚酯和水, 是一个非常重要的聚合反应。



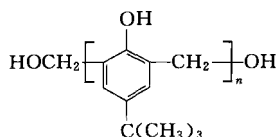
其中聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 分别是合成纤维和工程塑料中的重要工业聚合物, 它们一般不用于涂料, 因为它们分子量高并有结晶倾向, 难以溶解, 但它们的废料 (如涤纶的废料) 经过降解改性后可以成为涂料中的成膜物。涂料中使用的聚酯和上述聚酯不同, 分子内含有反应性官能团, 可以进一步反应。醇酸树脂也是一种

聚酯，只是它使用了脂肪酸和甘油作为单体，情况较为复杂。

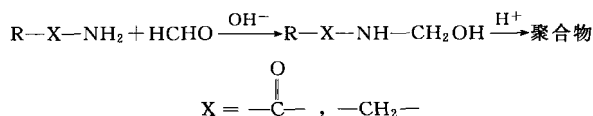
② 酚醛树脂。酚醛树脂是最早用于涂料的合成树脂，它主要用于油基树脂漆中，但也可与环氧树脂并用，制备抗化学性能优良的涂料。酚醛树脂是由酚和甲醛缩合而成，随着反应条件，如配比、催化剂及酚的种类的不同，其产品性能有很大的不同。一般塑料工业上使用的酚醛树脂主要有两种，一种是热固性树脂，又称立索尔（resol）；另一种是热塑性树脂，又称诺伏拉克（nvovalac），前者一般是带有较多羟甲基的分子量较低的缩合物，后者是线性的没有羟甲基的聚合物，其合成反应表示如下：



立索尔加热可进一步交联固化，而诺伏拉克只有加入固化剂（如六亚甲基四胺等）才能加热固化。上述两种类型的树脂只能溶于醇，在涂料中应用价值不大。涂料中应用的酚醛树脂是油溶性的，其方法是将上述的树脂改性，如将立索尔型的树脂和松香反应得到松香改性的酚醛树脂；另一重要的途径是用烷基取代苯酚，例如，用对叔丁基苯酚，此时无论用酸还是碱为催化剂，都得到油溶性的酚醛树脂，油溶性的立索尔结构表示如下：

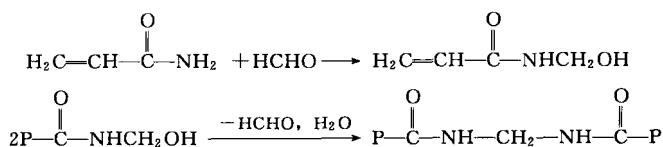


③ 氨基树脂。甲醛和胺或酰胺可形成各种含羟甲基的产物，它们进一步反应可得到聚合物，其反应表示如下：



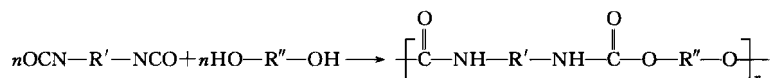
当脲和甲醛反应时，便得到脲醛树脂。脲醛树脂广泛用于黏合剂，在涂料中用途有限。三聚氰胺和甲醛反应得到三聚氰胺甲醛树脂，是涂料中非常重要的一类氨基树脂，它可和含羟基的聚合物反应形成交联的结构。

丙烯酸胺和甲醛的反应产物羟甲基丙烯酸胺是一类重要的反应性单体，它常作为共聚单体使用。含有它的共聚物在酸性催化剂存在下，它们自身或和其他羟基均可发生缩合反应，使聚合物交联，其反应表示如下：



④ 环氧树脂。环氧树脂广泛用于黏合剂和涂料中，它可由环氧氯丙烷与双酚 A 制备。

⑤ 前面几种缩聚反应在生成聚合物时都伴有小分子生成, 但异氰酸酯和多元醇缩合成聚氨基甲酸酯(聚氨酯)时并无小分子生成, 反应用下式表示:

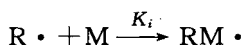
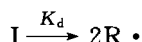


这是一类非常重要的缩聚物, 在工业上(包括黏合剂和涂料)有着广泛的应用。

2. 游离基聚合反应

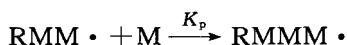
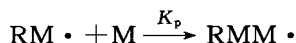
(1) 游离基聚合反应的历程和反应速度 游离基聚合主要包括四种反应: 引发、链增长、链终止和链转移。

① 引发。主要包括两个步骤: 引发剂(I)分解生成初级自由基 $\text{R}\cdot$ 和初级自由基与单体反应生成单体自由基。



这里 M 代表单体。一般 K_d 在 $10^{-4}\sim 10^{-6}\text{L/mol}\cdot\text{s}$, 是比较慢的一步。

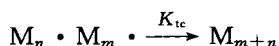
② 链增长。生成的单体自由基和单体连续加成:



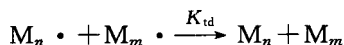
K_p 是链增长速度常数。对于大部分单体 K_p 在 $10^2\sim 10^4$, 比一般所见的反应都快。

③ 链终止。两个生长链 $\text{M}_n\cdot$ 和 $\text{M}_m\cdot$ 之间发生反应, 使链增长终止。有两种反应方式:

a. 双基结合

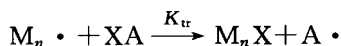


b. 歧化



链终止速度常数比链增长速度常数大几个数量级, 但因体系中自由基浓度很低, 所以链增长反应可顺利进行。

④ 链转移。因为自由基反应活性很大, 不仅可和单体反应, 也可能和体系中其他物质如溶剂、已生成的聚合物等反应。链转移的结果是生成一个稳定的大分子和一个新自由基:



XA 可以是溶剂、引发剂、聚合物等。

实际的聚合过程比较复杂, 转化率对聚合速度有很大影响, 一般有四个阶段。

a. 诱导期。当聚合体系中含有阻聚剂及其他杂质时, 生成的自由基首先被消耗掉。

b. 等速阶段。转化率在 $10\%\sim 20\%$ 以下, 此时黏度较低, 体系中自由基数目大致不变, 处于所谓稳态阶段。

c. 加速阶段。此时反应体系黏度加大, 单体可自由扩散到长链自由基处进行链增长, 但链自由基不易自由扩散而使链终止难以发生, 因此聚合速度上升, 平均聚合度增大, 发生所谓自动加速效应, 此时反应放热严重, 很易引起爆聚, 需要特别注意。

d. 减速阶段。此时黏度更大, 扩散困难, 单体浓度也下降, 聚合速度减慢。