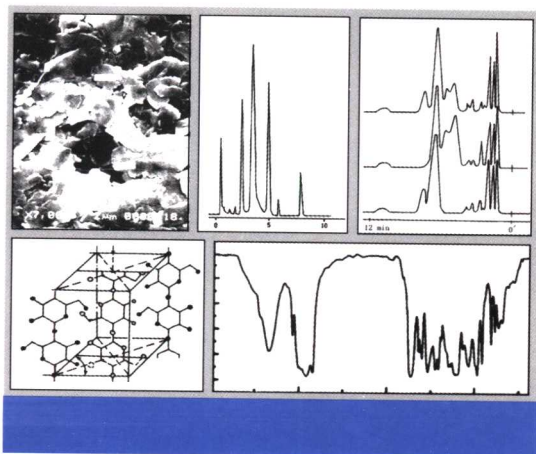


童国忠 编著

现代涂料 仪器分析



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

现代涂料仪器分析

童国忠 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

现代涂料仪器分析/童国忠编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 2
ISBN 7-5025-8232-0

I. 现… II. 童… III. 涂料-仪器分析 IV. TQ630.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 007658 号

现代涂料仪器分析

童国忠 编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 向东

责任校对: 凌亚男

封面设计: 张辉

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11 字数 292 千字

2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8232-0

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

本书是国内第一部涂料现代仪器分析的专著，内容涉及现代分析仪器与涂料分析技术。本书以尽可能简明的文字对各种仪器的基本原理加以阐明，并比较详细地说明各种仪器在涂料分析中的具体应用，内有许多分析实例、分析操作的相关方法和一些读谱方法。

涂料的研究和生产早已走出经验型的手工时代，步入了严格的科学研究领域。在生产过程的质量监控和新产品开发中，各种大型精密仪器起到了不可取代的作用。

20 世纪 90 年代后期，我国高等院校和科研院所建立了许多各种学科的国家实验室，配备了大量先进的大型分析仪器。从 2003 年以来发表在涂料专业期刊上的研究论文来看，大量使用了现代化的大型分析仪器对研究的课题进行跟踪分析，对新合成的材料进行表征，使研究水平有了质的提升。

在大中型涂料企业中，大型精密仪器已成功地应用于原材料检验、生产过程质量跟踪、涂料产品质量检测；在涂料新产品开发中更是起到了重要的作用。

笔者从 20 世纪 70 年代开始从事涂料的仪器分析工作，80 年代任上海市涂料研究所仪器分析室主任，后任副所长。期间，对涂料样品的仪器分析工作进行了 20 年的开拓研究，发表了涂料分析论文 40 多篇。1999 年出任大宝化工制品公司分析技术顾问，在涂料生产的第一线上开展涂料的仪器分析工作，又积累近 20 篇工作报告和论文。近年来，进行了涂料开发中心建设的仪器调研工作，考察了日本、中国香港地区某些国际大公司开发中心和技术监控部门的分析仪器，走访了北京、南京、广州等地一些国家级测试中心的仪器配置，收集了近三年来在上海和广州举行的国际分析仪器展览和国际涂料展览上参展商的产品样本和技术资料，调研了国内十多家著名的仪器商，收集了《涂料工业》、《上海涂料》、《现代涂料与涂装》

等专业涂料杂志上有关仪器分析的文献，针对一些仪器在涂料中的应用做了一些新的实验，终于动笔写成这本《现代涂料仪器分析》。

由于应用于涂料的大型精密仪器品种很多，每种仪器又是一个分支学科，许多从事涂料的工程技术人员难以了解众多仪器的原理和应用范围，在涂料的质量监控和研究工作中用对、用好这些仪器存在不少困难，而本书的内容将给读者带来方便。

本书的特点是包含了许多应用实例。对使用最广泛的气相色谱和红外光谱着重作了介绍，并附上了许多行之有效的分析方法，因此有相当数量的实用技术内容。

本书中的仪器原理部分主要取材于仪器商的仪器样本、仪器操作说明书以及仪器专业书籍和手册，书中有引用出处。

本书中的应用实例，主要是笔者多年来经手的分析实例，以及我的学生和同行的分析经验，也有一部分是引用文献资料和国家技术标准中的要点，对引用者，书中列明出处，以便读者查阅原文。

参加本书文献资料收集工作和实验工作的有：上海市涂料研究所张卫群高级工程师，东莞大宝化工制品公司技术部陈奇毅、彭红萍、熊国刚、丁彤平、巫怡颖、李灿、何国彬等高中级工程技术人员。

上海市涂料研究所柏晓逸工程师参加第九章的编写和审校工作。

第十五章中涂料样品的分析工作，得到了上海市材料研究所唐振新高级工程师、德国耐驰仪器公司上海实验室的支持，在此一并致谢。

这本书花费了笔者两年多的时间，但愿本书能对各位同行有所裨益，则感欣慰。



2005 年 10 月

目 录

第一章 绪论	1
一、涂料发展和仪器分析	1
二、仪器分析人员的知识架构	3
三、涂料的仪器分析	4
第二章 气相色谱	9
第一节 气相色谱流程和色谱图	10
第二节 气相色谱操作条件	12
第三节 色谱定性方法	16
第四节 色谱定量方法	21
第五节 固定液	25
第六节 填充柱和热导池检测器	29
第七节 毛细管柱和氢火焰检测器	34
第八节 溶剂分析	36
一、PEG 20M 色谱柱	36
二、有机皂土色谱柱	39
三、涂料样品中三苯分析	40
四、涂料溶剂分析实例	41
五、顶空分析	46
第九节 游离单体分析	48
一、填充色谱柱分析游离 TDI	48
二、填充色谱柱分析游离 HDI	53
三、毛细管色谱柱分析游离异氰酸酯单体	54
四、游离丙烯酸单体分析法	55
五、游离甲醛分析法	59

第十节 醇酸树脂中植物油分析	60
第十一节 水含量分析	66
一、多孔高分子小球	66
二、微量水的分析	67
三、外标定量方法	69
四、常量水的分析	70
参考文献	71
 第三章 色谱质谱联用技术	 74
第一节 质谱基本知识	74
第二节 质谱图和谱图检索	77
第三节 质谱仪配件和应用	85
参考文献	87
 第四章 裂解色谱	 88
第一节 高分子裂解机理	89
第二节 裂解技术和装置	93
第三节 填充柱裂解色谱	97
第四节 高分辨裂解色谱质谱	102
第五节 裂解色谱定量分析	107
第六节 闪蒸分析	108
参考文献	110
 第五章 凝胶色谱	 112
第一节 高聚物的分子量及其分布	113
第二节 凝胶色谱仪器	114
第三节 凝胶色谱柱和工作曲线	115
第四节 树脂分子量的测定	120
参考文献	126

第六章 高压液相色谱	127
第一节 反相色谱原理	127
第二节 涂料中的应用	129
参考文献	132
第七章 红外光谱	134
第一节 傅里叶变换红外光谱仪	135
第二节 红外光谱的振动吸收	137
第三节 官能团的红外吸收带	139
第四节 涂料树脂的红外光谱图	144
第五节 无机颜料的红外光谱图	156
第六节 涂料样品的定性分析	158
第七节 反应和老化机理研究	169
第八节 合成新树脂的红外表征	175
第九节 涂料样品的定量分析	178
第十节 红外光谱仪配件及仪器进展	182
第十一节 激光拉曼光谱	186
参考文献	188
第八章 紫外可见光谱	190
第一节 紫外可见光谱原理	190
第二节 涂料中应用	193
参考文献	198
第九章 原子吸收光谱	200
第一节 原子吸收光谱基本原理	201
第二节 重金属的测定	204
参考文献	207

第十章 X 射线荧光光谱	208
第一节 X 射线荧光光谱仪	208
第二节 X 射线分析显微镜	210
第三节 手提式 X 射线分析仪	213
参考文献	213
第十一章 X 射线衍射光谱	215
第一节 X 射线衍射分析原理	215
第二节 X 射线衍射涂料分析实例	219
参考文献	223
第十二章 数码摄像光学显微镜	224
第一节 数码显微镜仪器组成	224
第二节 数码显微镜测试应用	226
第三节 激光数码显微镜	234
参考文献	235
第十三章 电子显微镜	236
第一节 电子显微镜成像原理	238
第二节 波谱元素分析	239
第三节 能谱元素分析	240
第四节 乳液和聚合物微粒形态分析	242
第五节 颜填料形态和元素分析	244
第六节 涂料漆膜形态分析	251
第七节 透射电子显微镜	254
参考文献	256
第十四章 原子力显微镜	258
第一节 原子力显微镜原理	258

第二节 在涂料中的应用·····	259
参考文献·····	263
第十五章 热分析仪 ·····	264
第一节 热重分析·····	265
第二节 差热分析·····	272
第三节 差示扫描量热分析·····	274
第四节 热机械分析·····	279
参考文献·····	282
第十六章 其他精密测试仪器 ·····	283
第一节 核磁共振谱·····	283
一、氢核磁共振波谱·····	283
二、 ^{13}C 核磁共振波谱 ·····	287
三、涂料中的应用·····	288
第二节 发射光谱·····	291
一、原子发射光谱·····	291
二、电感耦合高频等离子发射光谱 (ICP) ·····	292
第三节 离子色谱·····	295
第四节 蒸气压渗透法测分子量·····	296
第五节 激光粒度仪·····	298
一、激光粒度仪原理·····	298
二、在涂料中的应用·····	300
第六节 卡尔·费休法测量水分·····	302
一、反应原理·····	303
二、库仑法卡氏水分测定仪·····	304
三、容量法卡氏水分测定仪·····	305
第七节 高速离心机·····	306
第八节 柱色谱和薄层色谱·····	310
一、柱色谱分离·····	310

二、薄层色谱分离	311
参考文献	314
第十七章 仪器分析综合应用	316
第一节 单项分析测试	316
第二节 开发研究中的综合性分析	318
第三节 未知样品的综合性剖析	321
参考文献	329
附录	331
1 国内外商品毛细管柱比照表	331
2 聚合物红外光谱吸收峰强度系统鉴别法	332

第一章 绪 论

一、涂料发展和仪器分析

中国涂料具有悠久的历史，在浙江余姚市河姆渡遗址距今6000~6500年的第三文化层中就发现了漆碗；长沙马王堆出土的西汉漆器具有很高的工艺水平。早期的涂料成膜物质主要是天然的大漆和桐油。

近百年来现代科学技术的发展，使涂料生产和使用从早期的工艺水平提升到多学科综合发展的高水准上了。当今合成树脂在涂料成膜物质中的比例越来越高，合成树脂的品种也越来越多，特别是近几十年来丙烯酸树脂、聚氨酯树脂的发展非常迅速，树脂的品种和牌号每隔几年都有不少的变化。颜料方面出现了各种性能优良的品种，以钛白粉颜料为例，出现了适合油性、水性等不同涂料品种使用的不同档次的产品，近年来又出现了导电钛白粉等新品种。各种新颖美术颜料也日新月异。填料也有发展，就连最普通的碳酸钙，也出现了表面处理型的品种。石油化工的发展为涂料提供了各种新颖溶剂，如醇醚溶剂、重芳烃溶剂。各种改善涂料性能的助剂更是如雨后春笋，品种日新月异。涂料已经成为一门专业性强而涉及面广的精细化工产业。

现代涂料的发展表现在两个方面：一是涂料的应用涉及各行各业，从国防到民用都离不开涂料。二是涂料本身涉及多学科。成膜物质，涉及天然植物油脂、石油化工合成树脂；溶剂，涉及石油化工产物和煤化学产物；颜料，涉及天然矿物的再加工和人工合成产品；添加剂，涉及有机化学和高分子化学方面的产品。以上这些产品在技术上又相互渗透。这就形成了涂料特有的复杂性，因此作为优秀的涂料研究部门和生产企业在技术上必定是多学科的。

当前环保对涂料的发展提出了更高的要求，水性涂料、高固体分涂料、粉末涂料应运而生；科学和技术的发展，促使各种功能性涂料、长效涂料层出不穷。在这些涂料的开发过程中，以及在剖析这些涂料时，几乎可用上的大型仪器都用上了。气相色谱仪、红外光谱仪、色谱质谱联用仪、裂解色谱仪、凝胶色谱仪、电子显微镜、热分析仪、X射线衍射光谱仪、X射线荧光光谱仪等大型仪器和分析技术，发挥了重要的作用。

对于众多的大型精密仪器，有什么用？怎样用？怎样解读这些大型仪器的谱图？这些都是技术性很强的工作。在日常研究中，常会出现送样者不太熟悉仪器基本性能而延误研究工作的事。就是从事仪器分析的专业技术人员，也会对某种仪器熟悉程度不一而使分析工作的深度受到限制，加上仪器本身的不断发展，需要从事仪器分析工作的技术人员对技术的掌握不断提升。

本书可供涂料研究人员了解大型分析仪器在涂料中应用的有关基础知识；可供涂料仪器管理人员了解仪器的基本用途；可供涂料仪器分析人员较为全面了解用于涂料分析的仪器知识。当然对于从事某项仪器分析的专业人员，本书的内容是不够的，如从事涂料气相色谱分析的技术人员必须阅读大量的气相色谱专业书籍，工作中还要熟练地查阅气相色谱的专门工具手册，这些不是本书的范围。

本书将对那些已在涂料分析中得到实际应用的大型精密仪器加以表述，而对仪器本身的专业知识，只做简要的说明，使读者用较少的阅读时间就能对仪器的工作原理有一个简明的概念，如果要对仪器做深入的了解，可以查阅仪器结构和性能方面的专业书籍。

本书的重点是“这些仪器在涂料中能做些什么分析”，并以具体的分析实例加以说明，以求读者对各种不同仪器在涂料分析中的不同用途有个基本概念，这就是本书献给读者的主要内容。但并不是说看了这本书就能动手操作仪器了，如要动手操作仪器，还必须经过专门的操作培训才行。

涂料仪器分析人员要认真阅读所操作仪器的硬件说明书和软件

说明书，这些说明书和软（光）盘都应有备份在管理部门存档。如果不阅读仪器说明书就上手操作，就有可能造成仪器的损伤。例如气相色谱仪，开热导池电源而未通载气，半个小时就能使仪器损坏。

二、仪器分析人员的知识架构

从事涂料大型仪器分析的技术人员，要有多方面的基础知识，这些学科知识是“有机化学”、“高分子化学和物理”。这几门课如果没有学过，一定要补上，可以找大学里的教科书认真地读一下。还有两门专业知识是“仪器分析”和“涂料工艺学”。

涂料仪器分析人员的专业是仪器分析，大学里学的仪器分析知识是远远不够的，在阅读多本专业书籍后，还要经常了解仪器商在仪器性能方面的改进情况，通常3~5年之内仪器会有一些比较重大的进展。仪器的改进使分析功能得到拓展。这方面的信息可以通过参观仪器展览会和参加仪器商的新产品推广会获得，还要参加全国性的专业学术交流会议，了解同行们在分析方法上的进展。中国的仪器分析每两年左右有一次全国性的学术交流活动，如全国的色谱学术交流会议、全国的质谱学术交流会议、全国的热分析学术交流会等，参加这些学术活动可以了解到同行们的工作进展和仪器发展的动向。

涂料方面的分析论文很多不是发表在分析专业的杂志上，而是发表在涂料专业的期刊上或涂料专业的学术交流会上，所以从事涂料仪器分析的技术人员除了关心仪器分析的学术期刊外，更要关心涂料专业的杂志。

从事涂料仪器分析的技术人员必须对涂料工艺有最基本的了解，否则是做不好涂料分析的。化学工业出版社出版的《涂料工艺》，可以作为涂料仪器分析人员手边的日常翻阅材料。其他出版社也出版了一些很好的涂料专业书，都可以参考。但也应指出，作为书籍难以包含最新的技术成果，如用于聚氨酯溶剂的脱水剂、耐高温的新型颜料、有机硅或氟改性的外墙涂料等，在书中讲得不多

甚至未曾涉及。因此不断阅读新出版的涂料书籍和杂志，参观全国性、世界性的涂料展览会，从中了解到涂料的最新发展动态也是很重要的，否则在剖析新产品的工作中，有可能得不到合适的结果。

了解涂料的最新发展永远是涂料分析人员的功课。如近年来纳米技术已经应用到涂料中，产生了一些以前难以达到的卫生性能，对应于纳米材料本身，以及涂料的新性能会相应出现一些新的分析方法，这就要不断学习。

笔者从几十年分析工作中得出的结论是“知道它的存在而从分析数据中判断出它的存在是水平，不知道它的存在而能从分析数据异常中推断它的存在才是天才”。居里夫人从数据异常中发现了一系列原先不知道的放射性元素，是天才；如果我们因为不能及时了解涂料发展的最新动态，而对分析数据难以做出合理的分析，就不舒服了。

三、涂料的仪器分析

大型仪器大致可分为色谱仪、光谱仪、质谱仪、热分析仪等几类。

其中光谱仪的光谱区和对应的光谱分析法，列于表 1-1 [参考化学工业出版社《分析化学手册（3）光谱分析》，表 1-2 同]。

表 1-1 光谱区对应的分析方法

光 谱 区	波 长 范 围	量子化跃迁形式	光谱分析法
γ 射线	0.0005~0.14nm	原子核	γ 射线光谱、穆斯鲍尔光谱
X 射线	0.01~10nm	内层电子跃迁	X 射线衍射光谱、X 射线荧光光谱、 X 射线电子能谱、X 射线吸收光谱
真空紫外线	10~200nm	价电子	远紫外吸收光谱
紫外可见光	200~780nm	价电子	紫外可见光谱、发射和荧光光谱
红外线	780~3×10 ⁵ nm	分子振动和转动	红外吸收光谱、拉曼散射光谱
微波	3×10 ⁵ ~10 ⁹ nm	分子转动	微波吸收
电子自旋共振	3cm	磁场中电子自旋	电子自旋共振波谱
无线电波	0.6~10m	磁场中核的自旋	核磁共振波谱

光谱分析的测量检出限和主要用途见表 1-2。

表 1-2 光谱分析的检出限和主要用途

方 法	常规检出限		相对标准	主 要 用 途
	g	$\mu\text{g/g}$	偏差/%	
原子发射光谱		$10^{-4} \sim 10^2$	1~20	多元素同时分析
原子吸收光谱	非火焰 $10^{-15} \sim 10^{-9}$	火焰 $10^{-3} \sim 10^1$	0.5~10	微量单元素分析
原子荧光光谱	$10^{-15} \sim 10^{-9}$	$10^{-3} \sim 10^1$	0.5~10	微量单元素分析
紫外可见吸收光谱		$10^{-3} \sim 10^2$	1~10	有机物定性定量
分子荧光光谱		$10^{-3} \sim 10^4$	1~50	有机物定性定量
红外光谱		$10^3 \sim 10^6$	5~20	结构分析及定量
拉曼光谱		$10^3 \sim 10^6$	5~20	结构分析及定量
核磁共振波谱		$10^1 \sim 10^5$	1~10	结构分析
顺磁共振波谱	$10^{-9} \sim 10^{-6}$		半定量	结构分析
X 射线荧光法		$10^{-1} \sim 10^2$	0.1~10	常量多元素同时分析
俄歇电子能谱		$10^3 \sim 10^5$	5~20	表面及薄层分析
穆斯堡尔光谱		$10^1 \sim 10^3$	半定量	结构分析
中子活化法		$10^{-3} \sim 10^{-1}$	2~10	微量分析
电射探针		$10^2 \sim 10^4$	10~50	微区分析
电子探针		$10^2 \sim 10^3$	5	微区分析
离子探针		$10^{-1} \sim 10^0$	半定量	微区分析

表 1-1、表 1-2 中的数据仅供参考，因为随着仪器和分析方法的发展，检出限会改善，分析误差会下降。表中的这些仪器，有的仅仅用于原子核领域的分析，有的仪器在涂料中应用的也不多，如核磁共振在医药上很重要，在涂料中不常用，又如液相色谱在医药上和染料分析中常用，在涂料中不常用。现将在涂料中应用程度较高的仪器说明于下。

用于成分分析的仪器：气相色谱仪、裂解色谱仪、红外光谱仪、气相色谱质谱联用仪等；

用于材料热性能分析的仪器：各种热分析仪；

用于表面形态观察的：光学显微镜、扫描电子显微镜；

用于颜料分析的：X 射线衍射光谱、X 射线荧光光谱、等离子发射光谱、原子吸收光谱仪等。

了解这些仪器的基本性能和在涂料中的主要用途，必将给您的涂料开发工作、涂料改性工作，以及解决涂料生产和使用中发生的一些技术问题带来明显的益处。

这些仪器在涂料分析中最基本的用途简述于下。

(1) 气相色谱仪 (GC) 气相色谱仪是最先用于涂料分析的大型精密仪器之一。GC 能将沸点在 300°C 以下的化合物有效地加以分离并进行定量分析, 因此是涂料溶剂分析最好的方法。气相色谱也用于涂料和树脂中残留单体和溶剂的分析, 如游离 TDI 的分析。

将裂解器安装在气相色谱仪上, 就能做树脂样品的裂解气相色谱 (PGC) 分析, 不同的树脂有不同的裂解色谱图, 这是对红外光谱法分析树脂的重要拓展。对于丙烯酸树脂的分析更是见长, 准确度要高于红外光谱。

涂料混合溶剂的分析, 主要用气相色谱法。如果用气相色谱质谱法, 可以说所有的商品性“香蕉水”、“天拿水”的组成都很难有什么秘密可言。

(2) 色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 色谱以分离和定量见长, 定性方面欠缺, 而质谱 (MS) 与此相反, 两者结合, 组成气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS), 能对被气相色谱分离的组分一一进行定性, 使分析水平获得质的提升, 现在质谱仪已成为气相色谱重要的检测器。如再加上裂解器组成裂解色谱-质谱联用仪 (PGC-MS), 就能对树脂的裂解产物进行定性, 这对研究树脂的结构有重要的价值, 如醇酸树脂中多元醇的分析, 红外光谱是困难的, 而甲基化裂解色谱质谱分析却能提供重要的分析数据。

(3) 红外光谱仪 (IR) 红外光谱仪是树脂定性分析、添加剂定性分析的重要仪器, 也可以用于一些颜料的定性。红外光谱是光谱技术在涂料中应用最多的一种方法。红外光谱也用于涂料固化机理、老化机理的研究。

红外显微镜的光束可小到 $10\mu\text{m}$, 因而可以对涂膜进行微区分析。

(4) 凝胶色谱仪 (GPC) 随着涂料生产规模的日益扩大, 涂料的树脂生产有从涂料工业中分出去的趋势。树脂的分子量是涂料用原料的一个重要技术指标, 测定树脂分子量的最好方法是用凝胶色谱, 能给出树脂的重均分子量、数均分子量、分布宽度等数据。