

GONGNENG TULIAO

功能涂料

高南 编著



 中国标准出版社

功能涂料

高南
编著

中国标准出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

功能涂料/高南编著. —北京: 中国标准出版社,
2005

ISBN 7-5066-3715-4

I. 功 … II. 高 … III. 功能材料: 涂料
IV. TQ63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 038664 号

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码: 100045

网址 www.bzcb.com

电话: 68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/32 印张 12.75 字数 340 千字

2005 年 6 月第一版 2005 年 6 月第一次印刷

*

定价 30.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话: (010)68533533

序

涂料在保护和装饰方面的基本功能,曾经在建筑业、工农业和交通运输业中发挥着重要的作用。这是众所周知的。自上一世纪的下半叶起,随着科学技术的进步,涂料应用的范围日益拓宽,用户的要求也越来越高,除了保护和装饰外,期望它增添某种特定的新功能。例如:电器制造业,希望涂料具有绝缘的功能;造船业、航海业和海军舰艇等,要求涂料具有防止海洋生物附生的防污功能;其它如温控、隔热、防火、防延烧、导电、发光等等要求,于是绝缘涂料、船底防污涂料、温控涂料、隔热涂料,就大量涌现出来,并形成了一个新的门类,这就是功能涂料。

既然功能涂料是为了满足某种特殊的技术要求而开发生产的,其功能的针对性无疑是很强的,使用的范围,有很大的局限性,甚至,某一牌号的涂料就只能用于某一牌号的工业产品之上。因此,功能涂料曾被称为“专用涂料”。但有些功能涂料,是在原来的防护或装饰涂料的基础上,调整配方,加入某些功能性物质改制而成,像建筑涂料中防霉杀菌涂料、防火涂料、防水涂料等等,本来是功能涂料,却被当作建筑涂料而划在功能涂料的范围之外,使功能涂料与传统涂料的界线难以明确界定。权威部门对此也没有做出过统一的规定,所以目前对什么是功能涂料,各方面的说法不

尽相同。本书所涉及的电磁性功能、光学功能、热功能、物理与生物功能等功能涂料,是目前比较广泛应用和研究开发的品种,并已为多数专家所认可。

21 世纪将是一个科学技术迅猛发展的时代,我国将重点研究开发生物技术、信息技术、航天技术、新材料技术、新能源技术和海洋技术,追踪世界先进水平,力争突破。这些科学技术的开发和应用,都将对包括涂料在内的新材料,提出许多新的要求。由于涂料比其它材料使用方便,价格低廉,在寻找新材料时,常属首选。这将使功能涂料得到极大的发展机遇。反过来,上述诸多门类的技术进步,又为开发更多的功能涂料提供了技术的和物质的保证。可以预见,功能涂料的发展前途是极其光明的。

论述功能涂料的书籍,过去国内曾出版过几本,距今至少有 10 多年了。为了配合我国科技大发展的进程,推动国内功能涂料的研究开发工作,组织编写一本这方面的新书,以满足当前广大读者的需求是很必要的。上海大学高南教授从事特种涂料的开发研究工作已有较长的时间,掌握了丰富的经验和文献资料,在教学之余,整理编写了《功能涂料》一书,是很难能可贵的。特作短文,向读者推荐。

居滋善

2005 年 1 月

前 言

涂料是保护和装饰物体表面的一种材料。随着社会的发展,涂料科学和技术日新月异,为适应各种高科技和人们生活的需要,发展了具有各种特种性能的功能涂料(又称特种涂料或专用涂料),并以其特有的施工方便、效果明显、成本低廉等技术经济特征而受到人们的关注,发展迅速,已成为当今功能材料的重要组成部分;成为涂料一个新的分支。进入上世纪90年代,国内外功能涂料迅速发展,由国防和工业领域扩展到民用,功能涂料与人们的日常生活已息息相关。例如,广泛用于电视显像管、录音机调谐装置的导电涂料,用于生产音像磁带、磁盘的磁性涂料,用于车辆、建筑结构保证安全的防火涂料以及机械-物理功能涂料(防结露涂料、防冰雪附着涂料、防玻璃飞溅涂料……),生物功能涂料(防霉杀菌涂料、保鲜涂料、养殖涂料……),特种建筑装饰涂料(多彩涂料、绒面涂料、梦幻涂料……)等等都直观地与每个人的生活、工作相联,人们希望了解、掌握这些功能涂料,以便更好地去开发使用它们。基于这个背

景,本书作者选择了与民用工业相关的功能涂料,并将它们归为五大类:电磁性功能涂料、光学功能涂料、热功能涂料、物理及生物功能涂料、功能性建筑涂料及特种建筑装饰涂料,介绍了40种使用频率较高的功能涂料的基本原理、设计原则、发展途径、配方及实用范例,并附有图表和参考文献。本书力图反映最新的成果和发展趋势,原理和实用兼顾,以供研究、制造和应用功能涂料的科技人员参考。

全书由姜英涛先生审校。

功能涂料原理及应用涉及面广,我国这方面的工作正进入发展时期。限于水平,书中尚存的缺点、谬误之处,敬请读者不吝指正。

本书编写过程中得到居滋善先生的帮助和鼓励,并为本书作序,谨致衷心感谢。

编 者

2005年1月于上海

目 录

第一篇 电磁性功能涂料

第一章 绝缘涂料	1
第一节 绝缘涂料原理	2
第二节 应用与实例	14
第二章 导电涂料	43
第一节 导电涂料原理	43
第二节 应用与实例	55
第三章 磁性涂料	60
第一节 磁性涂料配制原理	60
第二节 应用与实例	66

第二篇 光学功能涂料

第一章 发光涂料	76
第一节 荧光、蓄光(磷光)涂料	77
第二节 自发光涂料	92
第二章 路标涂料	95
第一节 路标涂料的性能要求与配制原理	95

第二节	路标涂料的发展趋势与实例·····	102
第三章	太阳能选择吸收涂料·····	106
第一节	太阳能选择吸收涂料原理·····	107
第二节	应用与实例·····	113
第四章	红外辐射涂料·····	116
第一节	概述·····	116
第二节	红外辐射涂料配制原理·····	119
第三节	红外辐射涂料的配制与施工·····	128
第四节	应用实例·····	129

第三篇 热功能涂料

第一章	耐热涂料·····	137
第一节	耐热涂料配制原理·····	137
第二节	应用与实例·····	146
第二章	隔热涂料·····	152
第一节	隔热涂料配制原理·····	152
第二节	应用与实例·····	154
第三章	防火涂料·····	158
第一节	防火涂料原理·····	158
第二节	防火涂料的配制·····	170
第三节	防火涂料的评价·····	178
第四节	应用与实例·····	181
第四章	示温涂料(热致变色涂料)·····	193
第一节	热致变色涂料原理·····	193

第二节	应用与实例·····	203
-----	------------	-----

第四篇 物理及生物功能涂料

第一章	阻尼涂料·····	218
-----	-----------	-----

第一节	阻尼涂料分类与配制原理·····	219
-----	------------------	-----

第二节	应用与实例·····	227
-----	------------	-----

第二章	其它物理功能涂料·····	229
-----	---------------	-----

第一节	防结露涂料·····	229
-----	------------	-----

第二节	防粘涂料·····	239
-----	-----------	-----

第三节	润滑涂料与耐磨涂料·····	251
-----	----------------	-----

第四节	防冰雪涂料·····	264
-----	------------	-----

第五节	可剥离涂料·····	265
-----	------------	-----

第六节	防玻璃破碎涂料·····	269
-----	--------------	-----

第三章	生物功能涂料·····	273
-----	-------------	-----

第一节	防霉杀菌涂料·····	273
-----	-------------	-----

第二节	杀虫涂料·····	281
-----	-----------	-----

第三节	除臭涂料·····	285
-----	-----------	-----

第四节	保鲜涂料·····	290
-----	-----------	-----

第五节	养殖涂料·····	290
-----	-----------	-----

第五篇 功能性建筑涂料及特种建筑装饰涂料

第一章 功能性建筑涂料	307
第一节 防水涂料	307
第二节 防污损涂料	347
第二章 特种建筑装饰涂料	349
第一节 多彩涂料	351
第二节 幻彩涂料	367
第三节 绒面涂料	377
第四节 仿石涂料和仿瓷涂料	382

第一篇

电磁性功能涂料

电功能涂料,根据涂膜的电性能分为绝缘涂料(体积电阻率 $\rho > 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$)和导电涂料($\rho < 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)两大类。导电涂料按用途又分为抗静电涂料、发热涂料、电磁屏蔽涂料、电导涂料。

磁功能涂料主要为磁性涂料,用于制备磁带、磁卡、磁盘,记录信息。

第一章 绝缘涂料

绝缘涂料是功能涂料中出现较早,应用面较广的一类,是绝缘材料的一个重要分支。绝缘涂料按用途和施工方式分为浸渍漆和涂覆漆两类,按 IEC 85—1984 耐热等级分为以下九个等级:

耐热等级 ^①	最高工作温度,℃
Y	90
A	105
E	120
B	130
F	155
H	180

① 1954 年 IEC 将绝缘材料(含涂料)分为 Y, A, E, B, F, H, C, 七个等级, C 级最高工作温度 $> 180^\circ\text{C}$ 。

200	200
220	220
250	250

耐热等级标志着绝缘涂料的最高工作温度,IEC 规定绝缘涂料的涂膜在这个温度下,工作 20 000h 后涂膜的各项性能(如力学性能及介电性能等)仍能维持原始性能 50% 以上者。

为适应电气设备向容量大、电压高、体积小、重量轻等方向发展,绝缘涂料必须向高耐热(F 级以上)等级发展,除耐热性外,有的还要求同时具有其它特殊性能如阻燃性、良好的热态高频电绝缘性、装饰性等。同时,绝缘涂料正由溶剂型向无溶剂型、粉末型、水分散型或水溶型发展。

第一节 绝缘涂料原理

绝缘涂料一般为清漆,组成简单,含主要成膜物(聚合物)、溶剂、稀释剂,一般不需其它助剂或颜、填料(色漆及具附加性能者除外),成膜物的组成、结构、分子量以及纯度决定涂膜的性能(介电性、耐热性等)。因此绝缘涂料原理主要是讨论成膜物(聚合物)结构与其介电性能的关系。

一、聚合物的介电性能^[1~4]

物质按其(体积)电导率或(体积)电阻率的大小分为导体、半导体与绝缘体,绝缘体又称电介质,为介电性高者。物质(例如聚合物)的电导率或电阻率为什么各不相同呢?其实质原因何在?这正是本节讨论的核心,也是选择绝缘涂料成膜物的依据。

(一) 能带理论

聚合物在外电场作用下对电能贮存和损耗的性质,称为聚合物的介电性。通常用介电系数和介电损耗来表示。所有材料的介电性能都是由它们的分子结构所决定。根据量子理论,固体中电子在周期性变化的外场中的运动可用某种周期性波函数来描写,而相应于这种波函数的 Schrodinger 方程只有在一定能量范围才有实数解,

这个能量范围称为能带，而没有实数解的能量范围称为禁带。按能带理论，导体、半导体、绝缘体(或电介质)的能带可以示意如图 1-1。图中表明，材料的电学性质在很大程度上由价电子能带(价带)、导带和禁带宽度所决定。

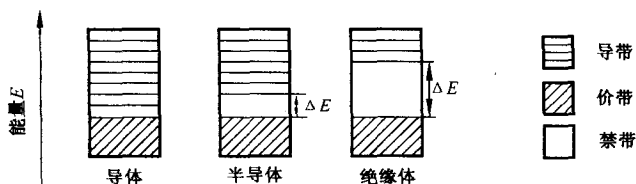


图 1-1 导体、半导体和绝缘体的能带示意图

对于导体，没有禁带，价带与导带连接成一条能带，无能量差，因此，电子可以在价带、导带中“漂移”，在电场作用下就形成电流；对于半导体和绝缘体，则价电子基本处于较低的能带(价带)上，导带和价带不是连续的，它们之间隔着禁带，价电子不能“漂移”至导带，只有当价电子由价带跃迁到导带中的空能级时，价电子才有可能“漂移”。价带与导带之间的能量差 ΔE ，称为禁带宽度。禁带宽度较窄的材料是半导体；禁带宽度较宽的材料是绝缘体。因此，从能带理论出发，半导体与绝缘体之间并没有本质上的区别。

当材料中有离子等杂质存在时，形成杂质能级。若杂质能级处于禁带中(见图 1-2)，则杂质给予导带电子或从价带获得电子所需能量小于从价带到导带的能量，则 $\Delta E_{\text{杂}} < \Delta E$ ，相当于减少了禁阻能量。因此，杂质的存在将使材料电阻率减小，绝缘性降低。

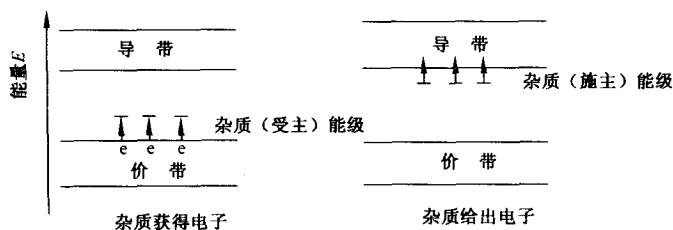


图 1-2 杂质的影响

(二) 分子极化理论

由分子极化理论讨论聚合物的介电性能(或导电性能)比能带理论更形象化。

1. 聚合物分子的极性与极化

分子是由原子通过化学键相互结合而构成。就化学键而言,离子键是由电子的转移而形成,显然是强极性的,而共价键不含电子转移,是由原子共用一对电子而形成,所以共价键是弱极性或非极性的(由电子云分布情况决定)。聚合物分子是由共价键构成,因此为非强极性物质。

分子极性的强弱或组成分子的化学键极性的强弱,常用偶极矩 μ 来表示,偶极矩是两个电荷中心间的距离 l 和电荷 q 的乘积:

$$\mu = ql \quad (1-1)$$

$$q^+ \xrightarrow{l} q^-$$

偶极矩是一个矢量,它的方向规定从正到负,偶极矩的单位称为德拜(delye unit),用 D 表示,在国际单位制中 $1D = 3.33 \times 10^{-30} C \cdot m$ 。偶极矩的大小表示了分子的极性,偶极矩为零的分子是非极性分子,偶极矩大于零的分子为极性分子。如果分子是多原子组成的,分子中每一个化学键有一偶极矩,称为键矩,分子的偶极矩是分子中各键矩的矢量和。表 1-1 为一些共价键的键矩。

表 1-1 共价键的键矩

共价键	键 矩	共价键	键 矩
C—H	0.2	C—F	1.83
C—N	0.4	C—C	0
C—O	0.9	C=C	0
C=O	2.5	C=N	0.9
C—Cl	2.05	C≡N	3.5

聚乙烯 $-(CH_2-CH_2)_n$ 分子中 C—H 键矩很小,仅为 $0.2D$,又

因分子是对称的,键的矢量之和,相互抵消,分子为非极性的。聚丙烯

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{烯 } \left(\text{CH}_2 - \text{CH} \right)_n \end{array}$$
 分子中 C—CH₃ 键的偶极矩与 C—H 键几乎相等,而且方向相反,所以聚丙烯分子也是非极性的。聚四氟乙烯 $\left(\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right)_n$ 分子中虽然 C—F 键的偶极矩较大(1.83D),但偶极矩的矢量之和相互抵消,分子还是非极性的。聚氯乙烯 $\left(\text{CH}_2 - \text{CHCl} \right)_n$ 分子中因 C—Cl 键的键矩为 2.05D,键矩的矢量之和不能相互抵消,所以分子是极性的。聚三氟氯乙烯 $\left(\text{CF}_2 - \text{CFCl} \right)_n$ 分子中 C—Cl 键的键矩为 2.05D, C—F 键的键矩为 1.83D,所以也是极性的。极性较强的有聚酰胺、酚醛树脂、环氧树脂、聚酯、聚酰亚胺、聚苯并咪唑等。

了解分子的极性后,就可以进一步来讨论聚合物的极化现象。

在外电场作用下,电介质分子中电荷分布发生的变化称为极化,包括电子极化、原子极化、取向极化等。正是这些极化决定了聚合物的介电行为。

电子极化是外电场作用下分子中每个原子的价电子云相对原子核的位移,原子极化则是电场作用下原子核之间的相对位移。这两种极化的结果使分子的电荷分布变形,因此统称为变形极化或诱导极化,由此产生的偶极矩称为诱导偶极矩 μ_1 。它的大小与电场强度 E 成正比,即

$$\mu_1 = \alpha_d E \quad (1-2)$$

$$\alpha_d = \alpha_1 + \alpha_2 \quad (1-3)$$

式中 α_d 称为变形极化率。 α_1 和 α_2 分别为电子极化率和原子极化率。 α_1 和 α_2 不随温度而变化,仅取决于分子中电子云的分布情况。

一般说来,外加电场强度比之作用于电子的原子内电场要小得多,因此电子极化率很小,而原子极化率更小。另外,由于电子运动的速度很大,所以电子极化所需的时间极短,约 $10^{-15} \sim 10^{-13}$ s,原子极化时间稍长,约 10^{-13} s 以上。

取向极化发生在具有永久偶极矩的极性分子中,在无外电场时,

由于分子的热运动,偶极矩的指向是比较混乱的,所以总的平均偶极矩较小,甚至为零。当有外电场时,极性分子除了诱导极化外,还会发生转动而沿电场方向排列(见图 1-3),即发生取向极化。取向极化产生的偶极矩的大小取决于偶极子的取向程度。分子的永久偶极矩和电场强度愈大,偶极子的取向度愈大;相反,温度愈高,取向度愈小。研究表明,取向偶极矩 μ_2 与绝对温度成反比,与极性分子的永久偶极矩 μ_0 的平方成正比,与外电场 E 成正比,即

$$\mu_2 = \frac{\mu_0^2}{3KT} \cdot E = \alpha_0 E \quad (1-4)$$

$$\alpha_0 = \frac{\mu_0^2}{3KT} \quad (1-5)$$

式中, K 为波尔兹曼常数, α_0 称为取向极化率。

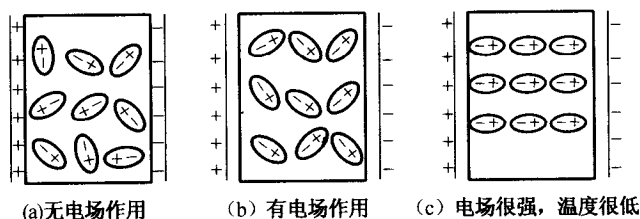


图 1-3 极性分子的取向极化

当极性分子在电场中转动时,需要克服分子间的作用力,故完成这种极化所需的时间比诱导极化长。对小分子,约需 10^{-9} s 以上,取决于分子间作用力的大小。对聚合物,其取向极化可以是不同运动单元的取向,包括小的侧基到整链。因此,聚合物完成取向极化所需的时间及温度范围很宽。同时极性大分子(除聚乙烯等少数聚合物为非极性分子,大多数聚合物分子均呈极性)在交变电场作用下的极化难易程度,尚与其偶极矩在主链内还是在侧链上有关。例如,聚氧化乙烯 $-(CH_2-O)_n-$, 其偶极矩在主链内,它们的取向极化只能在聚合物的玻璃化温度以上才能进行;又如,聚乙烯基醚 $-(CH_2-CHOR)_n-$ 的偶极矩在侧基内,不论通过主链的链段运动还