

82.241
521

涂料结构学

黄子勋 编 著

北京航空航天大学出版社

(京)新登字 166 号

内 容 简 介

本书系统的阐述了涂料的构成和应用方面的理论基础及工艺原理。全书共分七章,分别叙述了涂料类别、成膜原理、涂料用树脂、颜料、溶液和助剂、涂料配方和配制以及工艺和性能检测等。着重在系统介绍涂料构成的基础知识。

本书适用于表面保护及装饰专业的学生作教材,也可供从事有关专业的工程技术人员、科研人员阅读参考。

涂 料 结 构 学

TULIAO JIEGOUXUE

黄子勋 编 著

责任编辑 郭维烈

北京航空航天大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经销

朝阳科普印刷厂印装

*

787×1092 1/16 印张:11.25 字数:288 千字

1992 年 4 月第一版 1992 年 4 月第一次印刷 印数:2500 册

ISBN 7-81012-295-9/TB·044 定价:7.00 元

前 言

涂料的生产和应用近年来发展很快。作为一种工程材料,它的应用联系到各行各业和日常生活。但是,涂料也是一种专门的化工材料,要想真正了解它,还需要系统的知识。因此,当前很迫切要求编写一本尽可能简明扼要,又能使读者迅速掌握并系统了解日常遇到的和经常使用的涂料材料基础知识方面的书籍,以便既能作为系统教材,又能广泛用作有关人员参考。

本书可以说是在这方面的一种尝试。编写中参考了有关的国内外书籍和文献,取材以系统简扼为主,限于教学学时和全书的篇幅,不打算全面的介绍涂料构成的理论和具体的产品及工艺,因为这将使篇幅大量增加,使许多读者望而却步。因此,在书中仅选择最常遇到的而在原理上又迥然不同的类型进行讨论,希望读者在学习和掌握了这些基础概念后即可举一反三,触类旁通。在学习上能有一个良好的开端。

既然是一种尝试,虽然已在北京航空航天大学经过了两届的教学实践,但编著者学识有限,错误在所难免,敬希读者指正,并特先在此予致谢意。

黄子勋

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 涂料的类别	(2)
第二章 成膜原理	(5)
2.1 概述	(5)
2.2 涂料的组成	(6)
2.3 成膜原理	(8)
2.4 交联固化.....	(22)
第三章 涂料用树脂	(25)
3.1 概述.....	(25)
3.2 官能团与官能度.....	(31)
3.3 漆用树脂的聚合.....	(37)
3.4 漆用树脂的类型.....	(44)
第四章 颜料	(79)
4.1 概述.....	(79)
4.2 颜色.....	(79)
4.3 配色.....	(81)
4.4 颜料.....	(84)
4.5 填料	(102)
第五章 溶剂和助剂	(104)
5.1 概述	(104)
5.2 溶剂	(105)
5.3 助剂	(116)
5.4 增塑剂	(120)
第六章 涂料配制	(123)
6.1 概述	(123)
6.2 成膜物质的选择	(124)
6.3 成膜物质的合成	(128)

6.4	颜料的分散	(140)
6.5	涂料配方示例	(145)
第七章	性能检测	(166)
7.1	概述	(166)
7.2	理化性能测试	(166)
7.3	施工特性测定	(168)
7.4	漆膜质量鉴定	(168)
7.5	漆膜的使用性能和寿命	(170)

第一章 绪 论

1.1 概 述

涂料是涂覆在材料和制品表面,用以装饰和保护基体的材料。

随着生产技术水平的提高和使用要求的多样化,涂料也逐步发展成为具有多种功能的材料。除了传统的装饰和保护能力之外,新型的涂料还能根据不同用途制备成具有许多特殊功能的涂覆材料。这些涂覆材料,除了能装饰、保护被涂覆的基体之外,还能具有不同的力学、热学、声学、光学、电学、磁学以及生物学等方面的特性。这些具备特种功能的涂覆材料,业已发展成为涂料应用的广阔的新领域。

目前,已经能够利用涂料达到许多特殊目的。例如:耐热、隔热、吸热、热控、防火、示温、绝缘、导电、阻尼、减振、减摩、吸音、吸波、隐身、伪装、防污、防核辐射、红外发射、光谱的选择吸收。

中国是涂料的祖国。我国是世界上首先发明和最早使用涂料的国家,并且在很长的历史时期中,我国在油漆涂料的生产技术和广泛应用方面一直处于世界领先的地位。由我们祖先留下的文物古迹、洞穴古墓、宫殿庙宇、佛像雕塑、壁画涂饰、生活器皿、手工艺品等各个方面,都可以充分看到祖国劳动人民对于油漆涂料的生产技术和创造应用已经具有很高的水平,并且已经熟练地掌握了高超而精湛的技艺。这些杰出的成就,反映了古代的东方文明也为世界的文明作出了重大的贡献。

我国古代最早使用的漆料是天然产品,即大漆。大漆也称天然漆、国漆、土漆,分为生熟两种,直接由漆树上割下的漆称为生漆,经过加工精制后称为熟漆。大漆是我国著名特产,由多年生落叶乔木属漆树科的漆树在夏至后至霜降间从韧皮层内割流出来的乳白粘稠液体净化而成。生漆目前仍然主要产自我国,我国不但产量大,而且质量优异,所以国际上称之为“中国漆”。

史书记载,我国使用和加工漆料已有数千年历史。如《禹贡》中将漆与丝并称,《书经》、《韩非子》、《周礼》等都已有关于髹漆的记述,可见早在殷商时期、尧、舜、禹都已广泛用漆来涂饰加工食器,祭器,用于书写竹简。周朝时曾为此设“漆园吏”,足见漆的使用已十分普及。

桐油也是我国的特产,由桐树的果实压榨而得。在油类中干燥最快,形成的漆膜坚硬、抗水耐碱、致密耐候、性能优良。国外多年来移植仿制桐油的企图一直得不到完满的结果。在我国,桐油的利用和生漆一样,也有数千年的悠久历史,通过桐油和对矿物颜料的加工利用,生产出各种美观耐用的彩漆。长沙马王堆等西汉古墓出土文物中的棺槨和几百件漆器,都已有红、黑、褐、金黄等色的彩绘和纹饰,河北蒿城县台西出土的商代遗址中的薄板胎漆器,漆色乌黑光亮,色彩绚丽鲜明,朱地花纹精巧,还镶嵌有各种形状的嫩绿松石。古代丝绸之路上的敦煌壁画,以及许多彩画雕梁,都说明了几千年来我国在晒漆、兑色、髹漆、镶嵌、彩画、以及漆器制造上的高度水平。直到目前,我国的生漆、桐油及漆器、镶嵌、雕漆器具等和我国的丝绸一样都是闻名世界的精美产品。

正是由于中国对于油漆、油料、颜料等自古以来的伟大贡献,国外一直把桐油称为“中国树油”(China wood oil),许多颜料如锌白称为“中国白”(Chinese white),酸性水溶青称为“中国蓝”(Chinese blue)等等,足见我国在这些方面所作出的贡献已是举世公认的。

1.2 涂料的类别

生漆和桐油是我国的特产,也是最早作为涂料和制造涂饰材料的主要原料。在天然漆和桐油的基础上,发展出来许许多多用各种植物油料和天然树脂熬炼而成的涂料,在分子合成工业尚未发达起来之前,这些涂料就是主要的油漆材料。正因为涂料脱胎于油料,所以习惯上把涂料称作“油漆”。近几十年来,随着石油化工和有机合成工业的迅猛发展,为涂料工业提供了丰富的原料来源。生产涂料已不受天然原料的限制,而且许多新型的高性能涂料已不再使用天然的植物油脂,目前植物油脂和天然原料所生产的涂料已逐步降至整个涂料工业产量的百分之几。因此,涂料已逐渐脱离了原先和油料不可分的联系,用涂料这个名称来泛指一切涂覆型的材料,就更为确切。

由于生产和使用历史的悠久和多样性,涂料的花样品种也特别繁杂,分类叫法也多而乱。根据目前涂料工业的生产情况,比较科学的分类方法是按其中主要成膜物质内所包含的树脂来进行分类和命名。我国目前通用的是这种分类命名方法。按照这样的分类,涂料分为以下大类:

1. 油脂漆类;
2. 天然树脂漆类;
3. 酚醛树脂漆类;
4. 沥青漆类;
5. 醇酸树脂漆类;
6. 氨基树脂漆类;
7. 硝基漆类;
8. 纤维素漆类;
9. 过氯乙烯漆类;
10. 乙烯树脂漆类;
11. 丙烯酸树脂漆类;
12. 聚酯树脂漆类;
13. 环氧树脂漆类;
14. 聚氨基甲酸酯漆类;
15. 元素有机聚合物漆类;
16. 橡胶漆类;
17. 其它漆类;
18. 辅助材料;其中包括:
 - a. 稀释剂;
 - b. 防潮剂;
 - c. 催干剂;
 - d. 脱漆剂;

e. 固化剂等。

目前国内已将按标准生产的系列涂料规定了不同的产品编号,作为涂料名称的一部分,并制订了相应的产品标准。

然而,由于长期以来油漆被工业生产和人民生活所广泛使用,通俗的叫法常常代替了标准的学名。在国家制订标准以前,各生产厂也对自己的产品随意定名,而涂料产品有上千种以上,名称和叫法就极其混乱。作为一种习惯叫法,有以下一些常用命名方法。

从涂料工业的发展历史可以看到:天然漆即大漆是比较独特的品种,但为了改善其性能及消除毒性等,先后有各种精制、改性、改良方法,因此也就有了各种不同的名称。

油料是油漆的基础,从桐油开始,最早是直接用精油、熟油,以后加颜料成糊状,就叫厚漆。厚漆有时涂刷不便,加清油两相结合调制而成的较稀产品最初称为调合漆。这是一种按油料而来的习惯称呼方法。

随着生产的发展,出现了各种性能良好又适于造漆的合成树脂,也找到了一些可用的天然树脂。将这些树脂加入漆中,如不加颜料和填料,漆液便保持清沏透明,这种透明漆叫作清漆,习惯上也叫它透明漆或“腊克”漆。清漆加入颜料就有了颜色和遮盖能力,称为色漆。色漆如漆膜平而光亮,看起来如搪瓷表面,习惯就称之为磁漆。这是一种按漆料外观分类的通俗命名方法。

按照涂料所用的组成材料和外观形态,也形成了对涂料的通俗分类。例如:涂料的溶剂主要为有机溶剂,但近年来出现了许多以水为溶剂的漆,称为水溶性漆,或称水基漆。也有用乳化高分子材料使之成漆的便称为水乳性漆,或水乳胶漆。这些用水稀释的涂料统称水性涂料。

根据涂料中所用的主要成膜材料和成膜方式,可以将漆料分为挥发型和固化型。硝基纤维漆、过氯乙烯漆等都是通过溶剂挥发后残留成膜材料成膜的,便称为挥发型漆。通过成膜物质固化而成膜的漆,例如环氧树脂漆,便称为固化型漆。

从使用的场合也将涂料进行分类。在室内或户内使用,不经常受风、霜、雨、露侵袭的涂料,以装饰为主的,习惯上称为内用漆。在户外使用,须经受日光、气候考验,要求耐候性好的漆,则称之为外用漆。

涂膜干燥后的外观,往往也附在涂料的分类上。如根据漆膜表面光泽度的大小,可把涂料分为无光、半光或称为平光、有光等不同类别。因为涂料有光泽的较多,所以往往不指明的便属于有光泽的品种。

不同的使用施工方法,也常用来对涂料作习惯称呼。例如用喷枪喷的叫做喷漆,其中无色透明的便叫清喷漆或叫透明喷漆。在常温下涂刷或喷涂后可以在自然条件下自行干燥的便称为自干漆,于是干的快的便被叫做快干漆。如果是加温烘烤才能成膜的,就叫烘漆或烤漆。用电泳方法成膜和施工的就称作电泳漆等等。

根据涂料施工时应用的次序或层次,常把漆料分为底漆、腻子、面漆、罩光漆;又进而分为头道底漆,二道底漆等。按施工时漆的特殊功能,又有洗涤底漆,磷化漆等等的不同称呼。

按照生产涂料所用的材料:成膜物质或所加的颜料,也是很常用的一种分类或称呼方法。这种方法比较和标准名称或学名一致。例如:用醇酸树脂的称醇酸漆,用硝基或氨基树脂的称为硝基漆和氨基漆或更细一些称为硝基纤维漆或氨基烘漆,用环氧树脂的称为环氧漆或环氧树脂漆,而经过酯化的环氧树脂配成的漆则称为环氧酯漆等等。至于底漆,更常用所加的主要防锈颜料来称呼,例如:红丹底漆、铁红底漆、锌黄底漆、锌铬黄底漆等等,而磷化底漆则因为它还有磷化处理的功能,把涂漆与表面准备相结合。

至于以漆料的用途或涂刷的对象来命名,则更是群众习惯和易于接受的叫法,这些叫法虽不科学,但因习惯和方便易懂,一目了然,所以长期以来普遍为群众所接受。例如:外墙涂料、内墙涂料、地板漆、烟囱漆、锅炉漆、窗纱漆、黑板漆、铅笔漆、机床漆、罐头漆、渔网漆、船底漆、绝缘漆、防锈漆、耐热漆、反光漆、镀层保护漆等等。这种名称并无一定之规,也不按科学规律,只是希望用户一看就明白,便于销售推广和选用而已。但是这样一来,同样的内墙涂料或地板漆,就可能有很多种,外行的人就很容易混淆,造成错误的选择。由于这种叫法方便,所以仍然是流传最广的叫法。

从表面状态或外表看来对漆料作出称呼,往往也是美术型漆料最常用的叫法。这类叫法不仅用于产品涂用的美术漆,例如:闪光漆、裂纹漆、绞纹漆、锤纹漆等等;而且也用于漆料类的产品,如油墨、油画颜料等。

第二章 成膜原理

2.1 概述

在户外裸露的表面日常总会受到风霜雪露和日晒雨淋,即使是在室内使用的制品,也会遭到大气潮气锈蚀、有害气体和液体的侵蚀,以及手摸后手汗的腐蚀等等。使用涂料覆盖来加以保护,实际上是施工最简单、成本比较低廉,而且是十分有效的办法。

表面受到的损害是多方面的,除了铁器和金属材料易于生锈之外,木器也会干燥皱缩、开裂、虫蛀和腐烂,水泥、建筑材料、大理石和汉白玉等会风化,连路面也会龟裂和粉粹。此外,物品表面在日常的使用过程中还会受到各种击、擦伤和磨损,甚至手摸也会使物品表面变化、降质。因此,为了防止或减少这类损害,涂上油漆也不失为一种方便有效的方法。

除了防锈和表面保护外,涂料一个很方便的用途就是装饰表面。要想改变一下表面的外观,使之美观悦目,或者按照需要给表面涂上各种不同的颜色,甚至加上设计^①的不同色彩和花纹,以及对各种不同物品、设备、管道、道路和建筑施涂各种识别标志,采用涂料可以说是最方便也便宜的方法。

此外,一些表面粗糙的制件或建筑、墙壁等,还可以用涂料涂抹的方法来填平缺陷和粗糙不平,这样比采用各种不同的表面加工方法都^②更为方便易行。

因此,从广义上说,各种表面处理和防护装饰的涂层和方法,都没有使用涂料那样方便,而且适应性强。因为简单的涂覆涂料的工艺,不管物体的体积大小、形状结构、存在地点和表面状态如何千差万别,都不会受到时间、地点、条件的限制,而且只需要极为简单的工具—刷子便可完成。所以,涂料是比电镀、喷涂、衬覆、包金甚至贴墙纸、镶外皮等各种表面包覆保护方法都更为方便、使用更广的方法。

随着近年来高分子材料和涂料工业生产技术的提高,涂料的使用功能更是日新月异。具备各种不同功能的功能材料—习惯称之为特种涂料,发展极为迅速。

所谓的特种涂料,实际上是一种功能性的涂覆材料,是功能材料和复合材料两种概念的结合。表里的结构和组成不一,乃是生态环境中客观存在的物质世界的一个基本特点。这样的不同材料和不同结构的相互结合,实际上是一种最为合理、极为经济而且效能优异的结构方法。涂料的最大优点是便于施工,并且很薄的一层便可以获得表面所需的功能,因此这种产生功能性表面的方便有效的方法便具有极为广阔的发展前景。

例如:没有烧蚀型涂料便不会有成功的航天飞行,没有可靠的防污涂料便无法建造金属船舶,没有外壳涂料就很难生产可靠的飞机,没有绝缘涂料就不会有漆包线和优良电机以至无法电气化,没有导电涂料就无法构成许多特殊的高技术电子产品,没有外表的油漆实际上连实用的汽车、火车、起重机都无法顺利的生产出来。至于美观的涂漆对商品销售价值的重要性则更是不言而喻的了。

我们从一些典型的统计数字中,可以约^③略^④看出涂料应用的重要性和涂料生产在国民经济中所占的重要地位。例如,单就防止腐蚀这一目的而言,在涂料和涂装上投入费用就已是惊

人的。在工业发达国家的日本,根据日本腐蚀和防锈学会和日本防锈技术协会在 1977 年发表的联合调查报告,在日本,因腐蚀造成的直接经济损失达每年 5 兆五千亿日元,其中间接的损失(包括设备关停所造成的停工损失、工艺过程遭到破坏而造成的废品损失、事故所造成的设备人身等有关方面的损失以及产品泄漏所造成的公害等等)还未包括在内。所谓的腐蚀造成的直接损失仅仅包括材料的损耗、更换的零件和维修费用、防腐措施的费用等直接的费用。

为了挽回或避免腐蚀所造成的损失,从经济上也要投入巨大的资金。从上述日本两学会的联合调查数字引向其各种腐蚀防护措施所消耗费用的调查。日本在 1977 年实际在各种防腐蚀措施上所消耗的费用在总的防蚀费用中所占的比例列如表 2.1。由表可见用涂料进行表面涂装在腐蚀防护措施中所占的重要地位,以及实际消耗的巨额费用。

单就腐蚀防护这一目的消耗于涂料涂装的实际费用就如此巨大,那么,从生产到日常生活,从建筑到日用品上无处不见的油漆,每年消耗于装饰、美化、保护等其它目的所作的表面涂装费用之大,也就可想而知了。

表 2.1 日本在 1977 年实际消耗的防蚀措施费用
以及其中各种不同防蚀方法所占的比例

	所采用的防 蚀措施项目	防蚀措施费用 (单位:亿日元)	在总的防蚀措 施费用中所 占比例(%)
1	表面涂装	15954.8	62.55
2	金属表面处理	6476.2	25.39
3	耐蚀材料	2388.2	9.36
4	防锈油	156.5	0.61
5	缓蚀剂	161.0	0.63
6	电化学保护	157.5	0.62
7	防蚀研究	215.1	0.84
	总计	25509.3	100%

2.2 涂料的组成

涂料这一名词实际上泛指各种各样的油漆材料,包括:清漆、色漆、磁漆、底漆、腻子等等。这些材料尽管名称、品种、用途各不相同,但它们的基本组分和配制的原料却大体相同。

涂料的主要组成大致可以分为以下三个部分:

1. 成膜物质

成膜物质就是涂覆后固结成膜的主要物质,常称为基料。成膜物质并能将颜料粘连一起而粘附在基体材料表面上。成膜物质一般是树脂或高分子聚合物,以前的油漆天然物质占很大部分,目前已主要为合成树脂所代替。

单纯用成膜物质而不加颜料所配成的漆称为清漆,也称透明漆。涂覆在表面上也能起保护作用,并且能透出基体表面的原有状态,这样做有时是必要的。例如电镀层的附加保护,透明而看不大见的清漆膜不但保护了表面不被擦伤,而且增强了防锈作用同时也增强表面的装饰和光泽。与此同时,镀层本身的丰采,包括光亮特性和各种彩色、仿金银色等表面都可长期受到保

护。既

即使是油漆涂层本身,表面加罩透明的清漆以增加光泽,也是常规的做法,这种清漆称为罩光漆。从涂料生产技术和施工方面来说,用罩光漆来加强表面的美观和光泽,比直接生产和施用特别光泽的面漆要来得方便和实际可行。

2. 颜料

清漆加入各种颜料,包括着色颜料和体质颜料或填料之后便成为色漆或磁漆,通常习惯所称的油漆更多的是指这类油漆。

颜料实际上兼有装饰和保护的双重作用。对于功能性油漆,即所有特种涂料,要添加功能性的粉料。这些粉料在涂料结构上形同颜料,但其作用主要是提供涂层以必要的功能。例如磁性涂料要加入磁性物质,以便形成的涂膜具有磁性,可供电脑中信息贮存之用。防射线涂料须加入吸收各种所需吸收射线的物质,例如吸收核辐射、X射线、太阳光、红外线、雷达波、声波等等。防污涂料须加入生物活性的物质,以渗出的毒性毒死附着生物的物质等等。视需要而定。

单纯把涂料中的颜料往表面上涂敷,当然也能有某些装饰作用和保护作用。但如没有成膜物质,颜料缺乏固着和依托,就很容易擦去。例如:用石灰水刷墙,干了之后表面残留有转化成碳酸钙(俗称老粉)的原来溶解在水内或混悬于石灰浆中的氢氧化钙的白色粉末。这些粉末依附在墙壁表面,可赋与墙壁表面以粉白的装饰。但是,如果不往这样的石灰水里加入能增加粘着的材料,即帮助成膜的物质,那么粉成的墙壁就很容易掉下或擦下白粉。这是许多人生活经验中都体会到了的。

成膜物质和颜料的结合这样一个形成涂料组成和构成涂膜的基本原则,不仅适用于构成油漆,实际上也适用于构成其它类似的材料,例如混凝土。

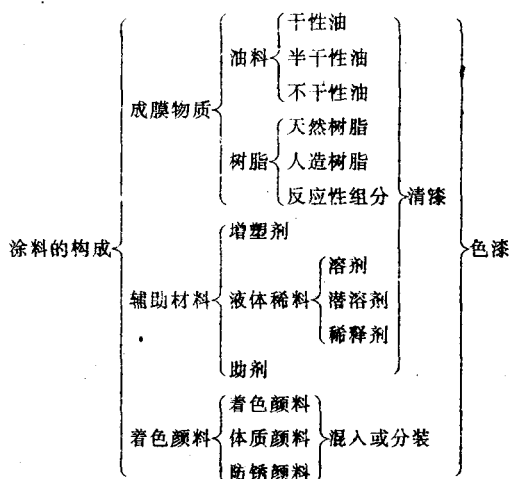
3. 液体物质

这里实际上包括各种溶剂和稀释剂,也就是提供分散用的分散介质。涂料是一种流体材料,不是流体便无法方便施工和涂布。

此外,流动性良好的涂料应能顺利地渗透到表面上细微的粗糙不平 and 缝隙中去。这样不仅可以增强涂层的粘附力,而且也利于填平表面上的各种粗糙不平和缺陷。减少表面的机械加工和抛光,常是降低生产成本的一种有效方法。

液体物质使涂料成为一种流体,成膜物质和所加的液体常通称为颜料的展色剂或习称漆料。除了以上组成之外,还加入一些助剂来改善涂料的性能,涂料的主要组成结构示于表 2.2 中。

表 2.2 涂料的主要组成



2.3 成膜原理

人们在长期的实践中认识了许多高分子聚合物,包括天然的高分子和合成的高分子化合物,这些物质涂覆在物体表面上后可以形成一层干燥的膜层。最早使用的成膜物质就是天然漆料和干性植物油如桐油。有些材料可以在溶解于溶剂后涂敷或调成浆状涂敷。这样的膜层既能起保护作用,又有装饰作用。

但是,要作为一种能使用的涂料,最基本的一点要求是涂料本身在贮存过程中必须能长时间保持稳定。也就是说涂料内的组分彼此间不能在贮存中发生反应,或者在与外界环境的短暂接触中发生反应。

涂料一旦施工涂在被涂物面上后,必须能够在实用的时间内固化成膜,因为涂膜也就是我们所需的施工目的。涂膜的形成可以通过自然干燥,或者通过烘烤、辐射等外界条件来加以促进。某些涂料只需待溶剂挥发便能干燥而另一些则须加以促进,这就说明涂料的干燥并非靠涂料内溶剂的挥发,而是有一定的干燥机理。

涂料涂覆后的干燥过程可分为物理机理和化学机理两类,而化学反应机理又可分为直接与空气反应交联和涂料各组分之间发生化学反应的交联固化两类:

1. 物理机理

只依靠涂料内液体组分(溶剂或分散相)的直接蒸发而剩下干硬涂膜的干燥过程称为干燥的物理机理。

很显然,在通过这种机理干燥的涂料中,成膜物质本身须能达到固态或半固态,也就是说其中所加的聚合物在配成涂料时已经有足够大的分子量,因而失去溶剂之后本身就相当硬而不粘手了。因为在物理干燥过程中,成膜物质不再继续发生反应。

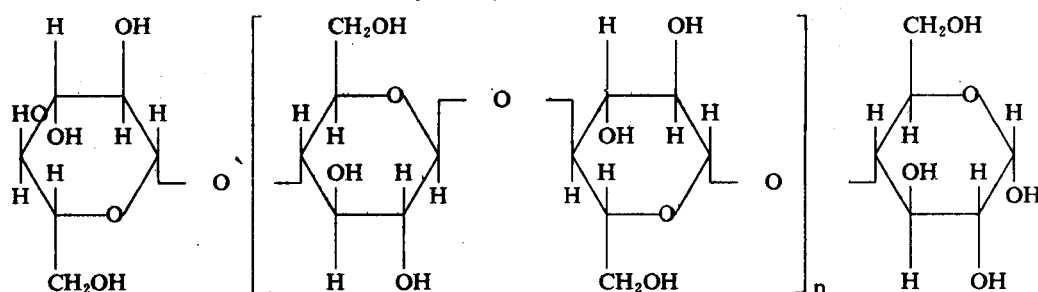
当前,挥发型漆可以分为两种类型:溶剂型漆和乳化型漆:

a. 溶剂型漆 这种挥发性漆是由固态的线型聚合物溶解于有机溶剂中的溶液并添加一些辅助材料而配成的。这种漆只要溶剂一干就固化成膜,不再需要反应,所以也叫做挥发干燥型漆。

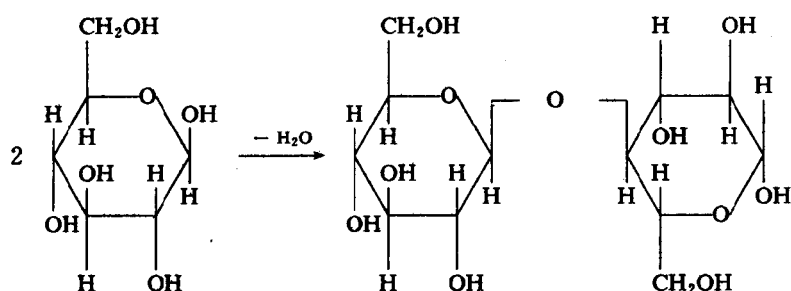
最典型也最常见的溶剂型漆是硝基漆,很多情况下习惯就叫它快干漆,因为挥发固化很

快。

硝基漆是以固态的纤维素聚合物构成成膜物质的，棉花、树木是主要的纤维素来源。其结构为六元环大分子



其中方括号内的重复单元纤维二糖是由 2 个葡萄糖分子失去一个水构成



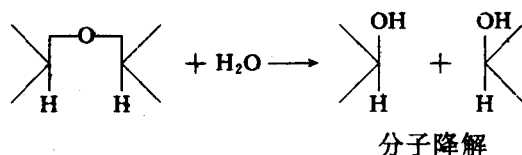
葡萄糖

纤维二糖

这种通式为 $C_n(H_2O)_n$ ，的碳水化合物结构中有大量的羟基 OH 和醚键—O—，并通过分子链两侧的氢键使分子结构规整而牢固，具有某种程度的结晶结构。结构中的“n”数较大，因而分子量达 $3 \sim 5 \cdot 10^5$ 。

葡萄糖环上羟基可以被有机或无机酸酯化，或用醇进行醚化，这样就转化为可溶于有机溶剂的大分子纤维素聚合物。常见的纤维素成膜物质有：

(1) 硝酸纤维素(NIC) 硝酸酯化后的纤维素形成硝酸酯基($C-O \cdot NO_2$)，一般情况每个葡萄糖单元中平均含有 1.8~2.4 个硝酸酯基，其含氮量控制在 10.5~12.3%。用作成膜物质的硝酸纤维素要用稀酸热压裂解，使分子量降为 $5 \cdot 10^4 \sim 3 \cdot 10^5$ ，以免分子量太高。其溶解性能则与含氮量有关，并且不同来源和不同厂家的材料有所不同；分子量也影响溶解后的粘度。



不同含氮量和不同来源的硝酸纤维素所具有的溶解特性和形成的溶液粘度可以表 2.3 为例

- (2) 醋酸纤维素 羟基被醋酸酯化;
- (3) 醋丁纤维素 羟基被醋酸、丁酸酯化;
- (4) 乙基纤维素 羟基被乙醇醚化。

表 2.3 涂料用硝酸纤维素溶解能力与其含氮量间的关系

硝酸纤维素中的含氮量(%)	能溶解该种硝酸纤维素的适用溶剂种类	在 100 毫升 95% 含水丙酮中溶解的硝酸纤维素(克)	左列溶液在 20℃ 下的粘度(泊)
11.8~12.2	酯类、酮类和醚醇类	(1) 40 (2) 40 (3) 20	8~13 30~50 25~45
11.2~11.8	由乙醇、酯类或甲苯组成的混合物		
10.5~11.2	乙醇	40	8~13

这些纤维素产物溶于相应溶剂后,调成适宜粘度涂在产品表面上,挥发后即成漆膜。

b. 乳胶型漆 乳胶型漆也属于挥发型的漆,但其结构和组成与溶剂型漆不同。乳胶漆由两部分组成:分散相(分散的质点)和连续相(分散介质)。

乳胶漆中的树脂是以乳液的形式分散在分散相内,因此,乳液的粘度比连续相本身的粘度大不了多少。它的粘度不受分散相聚合物分子量大小的影响,并且只有在高浓度的情况下才受分散相聚合物的浓度的影响,因此,乳胶漆的成膜物质所占的比例,原则上可以比挥发型漆高得多,挥发型漆的成膜物质如果能乳化的话,原则上也是可以制成固体分高得多的乳胶漆的。

乳液的粘度之所以与被分散聚合物的分子量无关,主要因为当一种聚合物完全在一种液体中乳化而没有任何被溶解的部分,那么就不会发生聚合物分子链间的缠结和缔联。这样一来,在低浓度时,乳液的粘度就是连续相液体的粘度。随着固体分的增加,由于聚合物质点之间的碰撞以及质点间的微弱吸引力的影响,乳液的粘度稍有增加,但增加很缓慢。只有当质点浓度很高以致质点很难运动时,乳液的粘度才会很快增加。~~溶剂~~

乳胶漆挥发成膜的过程和挥发型溶剂漆不同。~~挥发型~~溶剂漆溶剂挥发后聚合物分子逐渐紧靠而紧密连接,最后分子紧密堆积而形成连续均匀的薄膜。但乳液涂到表面上后,连续相逐渐挥发,分散的聚合物液滴或质点逐渐紧密堆积直到相互接触,此时形成的是不连续的膜,在质点之间的空隙中还含有一些液体。

要使这种不很连续的膜变成均匀连续的,就必须使质点中的聚合物分子能够自由运动,或者要使聚合物的玻璃化温度降到室温以下,否则便须加热烘烤,才能使质点之间互相合并一体,而使质点间的界面消失。

玻璃化温度太低的聚合物成膜之后必然会相当软,除非在聚合物质点中含有一种稍后再

蒸发的溶剂,或者能够氧化干硬。因此,乳胶漆的成膜就有三种机理;

- (1)烘干型
- (2)低玻璃化温度或慢挥发型
- (3)交联固化型

其中(1)(2)两种类型是物理干燥型,而第(3)种类型除了物理型干燥之外,实际上还混合着化学干燥机理。

2. 化学机理

使成膜物质在结构上形成交联,可以提高漆膜的性能,但已经交联的高分子聚合物不能溶于溶剂,因而也不能用以配漆。

为了能使涂膜中的结构交联,只能将未交联的线型的聚合物,或者轻度支链化的聚合物溶于溶剂中配成涂料,然后在涂覆成膜后令之交联。另一种方法是用简单的低分子化合物配成涂料,待涂成漆膜后再令其发生交联反应,使之交联。

这样,不同的过程使机理也可分两类:(1)漆膜的直接氧化,即涂料在空气中的氧化交联或与水蒸气反应。(2)涂料组分之间发生化学反应的交联固化。本节中先讨论前者。

在空气中的氧气能与干性的植物油,如桐油、梓油等或其它不饱和的有机化合物反应而产生游离基并引起聚合。空气中的水分能与异氰酸酯发生缩聚反应。在这两种情况下,环境中的空气都用来作反应组分。

对于这类油漆,只希望在涂成漆膜后才与空气接触反应,而不希望在贮存过程中与空气接触。否则,漆料就会结皮,甚至整个漆料交联并溶胀而“胶冻”报废。

涂料施工成膜后,随着溶剂的蒸发,交联反应也开始进行,交联完成之后,涂膜就不再能溶于原来的溶剂,甚至有些漆膜在任何溶剂中都不溶。

交联反应是使分子增大,直至整个涂膜交联成了一个特大的分子。通常涂料中的成膜物质采用低分子量(1000~5000)的聚合物,或分子量较大的简单分子,以便提高固体分。分子大涂膜就干的快,空气须透到整个涂膜中才能充分固化,而固化后在整个使用期中,涂膜与空气反应还会慢慢进行。总的说来,在室温下这种交联过程是比较慢的。

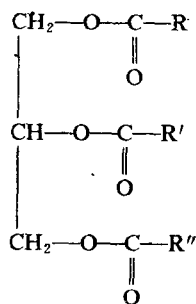
将一种反应性组分排除在涂料主包装之外(双组分、分装),可以在施工时或施工后使各组分接触、反应而交联,这样在固化速度、配方和贮存方面都可以有较大的自由度,但施工时比较麻烦。

通过化学反应和空气中的氧氧化聚合的油漆实际上是历史最悠久的漆类,老一代的油漆工业几乎全部用于性油作为成膜物质,目前已大多为合成树脂所替代。

可用的干性油、半干性油是很多的。如桐油、亚麻仁油、梓油、线麻油、苏子油、豆油、脱水蓖麻油等。利用干性油或半干性油改性的合成树脂,其成膜原理也和干性油成膜相似,取其空干或自干性质,都属于氧化成膜的范围之内。

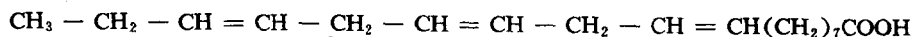
一般的植物油都是由不同的脂肪酸组成的三甘油酯,脂肪酸可以用 $R-COOH$ 为代表,常见的是 18 碳酸。

植物油的通式



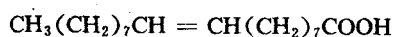
其中 R、R'、R'' 分别代表不同的脂肪酸，如：

亚麻酸：



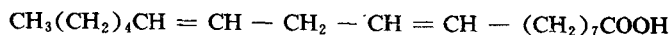
十八碳三烯 - [9,12,15] 酸，来源于亚麻油子

油酸：



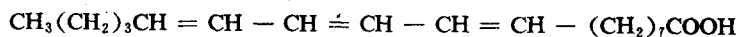
十八碳烯 - [9] 酸，来源于一般植物油

亚油酸：



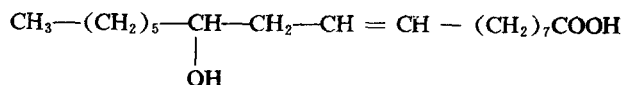
十八碳烯 - [9,12] 酸，来源于一般植物油

桐油酸：



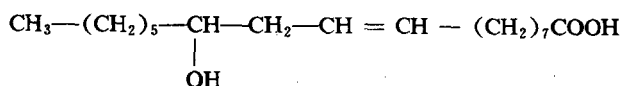
十八碳烯 - [9,11,13] 酸，来源于桐油

蓖麻油酸：

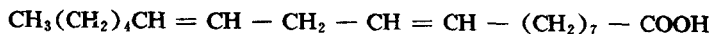


12-羟基十八碳烯 - [9] - 酸，来源于蓖麻油。

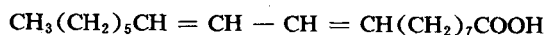
蓖麻油经脱水后可变成干性油，形成两种结构：共轭双键结构和孤立双键结构。



↓ 脱水



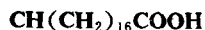
孤立双键结构



共轭双键结构

从以上几种典型的脂肪酸结构可以注意到：此处全列的是十八碳的脂肪酸，但其双键含量不同，双键所处的位置也不同。

十八碳的饱和酸即硬脂酸，在动植物油中均很多，其结构



并无双键，不能氧化干燥成膜。亚麻酸或桐油酸等不饱和酸就易干燥；而蓖麻油酸只有一个双