

TUZHUANG GONGYIXUE

高等学校“十三五”规划教材

涂装工艺学

冯立明 管 勇 主编
张殿平 主审



化学工业出版社

《涂装工艺学》主要介绍了溶剂型有机高聚物涂料、水性涂料、粉末涂料、达克罗涂料的性能、涂装工艺、主要设备及相关原理；涂装前处理与涂层固化工艺；涂装车间“三废”及处理的基本知识，为使学生形成产品涂装的完整概念，还结合生产实际介绍了汽车、家用电器涂装的典型工艺。

《涂装工艺学》可作为高等学校材料科学与工程、车辆工程、应用化学、化学工程与工艺等专业本、专科学生的教材，也可以作为科研院所、企业工程技术人员、管理人员、技术工人等的参考书。

“十三五”规划教材

涂装工艺学

图书在版编目 (CIP) 数据

涂装工艺学/冯立明, 管勇主编. —北京: 化学工业出版社, 2017.9

高等学校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-30217-5

I. ①涂… II. ①冯… ②管… III. ①涂漆-高等学校-教材
IV. ①TQ639

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 165648 号

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 吴 静

装帧设计: 关 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: 高教社 (天津) 印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 507 千字 2017 年 9 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: 45.00 元

版权所有 违者必究

前言

随着我国汽车、农用车、工程机械等的快速发展，对涂装技术人才，包括新技术新材料研发、涂装工艺管理、涂装设计、现场施工人员等的需求大大增加，对从业人员的职业素养、管理水平、操作技能等提出了更高的要求。为适应社会需要，国内许多高校增设了与涂装相关的专业或在原专业中增设了涂装课程。为此，我们编写了《涂装工艺学》教材，以满足国内涂装领域专业人才培养的需求。

本书主要介绍了溶剂型有机高聚物涂料、水性涂料、粉末涂料、达克罗涂料的性能、涂装工艺、主要设备及相关原理；涂装前处理与涂层固化工艺；涂装车间“三废”及处理的基本知识。为使学生形成产品涂装的完整概念，还结合生产实际介绍了汽车、家用电器涂装的典型工艺。

本书可作为高等学校材料科学与工程、车辆工程、应用化学、化学工程与工艺等专业本、专科学生教材，也可以作为科研院所、企业工程技术人员、管理人员、技术工人等的参考书。

本书共分九章。第1章由冯立明编写，第2章由管勇、魏雪编写，第3章由冯立明、管勇编写，第4章由周师岳编写，第5章由冯立明、吴罚昌编写，第6章由李战胜编写，第7章由孙华编写，第8章由魏雪、牟青春、吉学刚编写；第9章由冯立明编写。本书由山东建筑大学冯立明和中国科学院金属研究所管勇主编，由冯立明统稿，中国重汽集团张殿平高工担任主审。

本书编写过程中，国内同仁提供了一些宝贵的技术资料，同时，参阅了国内外同行的相关文献资料，在此一并感谢。

由于编者水平所限，书中不足之处在所难免，敬请读者批评指正，以待提高。

冯立明

2017年4月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 涂料与涂装	1
1.2 涂料的组成	4
1.2.1 主要成膜物	4
1.2.2 油料	6
1.2.3 次要成膜物——颜料	8
1.2.4 辅助成膜物	10
1.2.5 挥发分	10
1.3 涂料的分类及其命名	11
1.4 涂料与涂装的作用	13
1.5 涂料与涂装工业的现状与发展方向	13
思考题	16
第 2 章 涂装前处理	17
2.1 脱脂	18
2.1.1 有机溶剂脱脂	18
2.1.2 碱液加表面活性剂脱脂	19
2.1.3 超声波清洗	24
2.1.4 超临界 CO ₂ 清洗	25
2.2 除锈	25
2.2.1 抛(喷)丸(砂)处理	25
2.2.2 化学除锈	27
2.3 涂装前磷化处理	30
2.3.1 概述	30
2.3.2 磷化膜的形成机理	31
2.3.3 磷化液的组成及作用	34
2.3.4 磷化渣去除方法与设备	37
2.3.5 影响磷化处理质量的因素	40
2.3.6 综合前处理	45

2.4	硅烷转化膜处理	46
2.5	钛钝化处理	47
2.6	非铁材料的涂装前处理	48
2.6.1	铝及其合金的转化膜处理	48
2.6.2	锌及其合金的转化膜处理	49
2.6.3	镁及其合金的转化膜处理	49
2.6.4	塑料表面处理	50
2.7	前处理设备	51
2.7.1	浸渍式涂装前处理设备	51
2.7.2	喷淋式涂装前处理设备	52
	思考题	55

第3章 溶剂型涂料及其涂装 57

3.1	常用溶剂型涂料简介	57
3.1.1	酚醛树脂涂料	57
3.1.2	沥青树脂涂料	57
3.1.3	醇酸树脂涂料	58
3.1.4	氨基树脂涂料	59
3.1.5	环氧树脂涂料	60
3.1.6	丙烯酸树脂涂料	63
3.1.7	聚氨酯树脂涂料	64
3.1.8	元素有机涂料	66
3.1.9	过氯乙烯涂料	70
3.1.10	功能涂料	70
3.1.11	节能减排型有机溶剂涂料	72
3.2	涂料的选用与配套	75
3.2.1	涂料的选择	75
3.2.2	涂层的配套性	78
3.3	溶剂型涂料的涂装工艺	79
3.3.1	浸涂	79
3.3.2	高压空气喷涂	81
3.3.3	高压无气喷涂	86
3.3.4	静电涂装	91
3.3.5	机器人涂装	98
3.4	溶剂型涂料与涂装的管理	99
3.5	溶剂型涂料涂装室	103
3.5.1	涂装室的结构形式	104
3.5.2	干式涂装室	104
3.5.3	湿式涂装室	106
	思考题	112

第4章 粉末涂料及其涂装

113

4.1 概述	113
4.1.1 粉末涂料涂装发展史	113
4.1.2 粉末涂装工艺的分类	114
4.1.3 粉末涂料涂装的特点	115
4.2 粉末涂料	118
4.2.1 热固性粉末涂料	118
4.2.2 热塑性粉末涂料	129
4.3 粉末涂料涂装工艺	132
4.3.1 流化床涂装	132
4.3.2 熔射法涂装	137
4.3.3 静电粉末涂装	139
4.3.4 其他涂装	149
4.4 粉末涂料涂装管理	158
思考题	160

第5章 水性涂料及其涂装

161

5.1 乳胶涂料	161
5.1.1 建筑乳胶涂料	162
5.1.2 工业用乳胶涂料	162
5.2 电泳涂料及其涂装	163
5.3 电泳涂料	165
5.3.1 电泳涂料及涂装的发展	165
5.3.2 电泳涂料的分类	167
5.3.3 电泳涂料的组成	169
5.3.4 电泳涂料	171
5.4 电泳涂装的基本原理	174
5.5 电泳底漆涂装工艺条件及其控制	177
5.6 阴极装饰性电泳涂装工艺	185
5.7 电泳涂装的后处理	187
5.8 电泳涂装设备	189
5.8.1 电泳槽及辅助设备	190
5.8.2 电泳涂装超滤系统	192
5.8.3 循环搅拌过滤装置	194
5.8.4 循环热交换过滤(控温装置)	196
5.8.5 电极装置与阳极系统	197
5.8.6 电泳涂装所用纯水状况、用量与水质标准	199
5.9 电泳涂装常见故障与处理	200
思考题	202

第 6 章 达克罗涂料及涂装工艺 204

6.1 达克罗(锌铝涂覆)技术简介	204
6.1.1 国内外达克罗涂料的发展	204
6.1.2 达克罗涂料优缺点	206
6.1.3 达克罗(锌铝涂覆)涂料的涂层结构和防腐机理	207
6.1.4 我国达克罗涂料及涂装工艺的研究现状与存在问题	208
6.1.5 纳米微粒增强达克罗涂层技术	209
6.2 达克罗涂料组成	210
6.3 达克罗涂覆技术与设备	211
6.3.1 达克罗涂覆前处理	212
6.3.2 达克罗涂料的涂覆	214
6.3.3 涂装	214
6.3.4 离心	215
6.3.5 烧结固化	215
6.3.6 达克罗涂料的检验	216
6.3.7 涂层性能测试	217
思考题	221

第 7 章 涂层固化 223

7.1 涂层固化的机理	223
7.1.1 非转化型涂料	223
7.1.2 转化型涂料	225
7.2 涂层的固化方法	226
7.3 固化设备分类及选用的基本原则	228
7.3.1 固化设备的分类	228
7.3.2 固化设备选用的基本原则	229
7.4 热风循环固化设备	230
7.4.1 热风循环固化设备的类型	230
7.4.2 热风循环固化设备设计的一般原则	231
7.4.3 热风循环固化设备的主要结构	231
7.5 辐射固化设备	242
7.5.1 辐射固化分类	243
7.5.2 影响辐射烘干的因素	246
7.5.3 远红外线辐射固化设备的主要结构	247
7.5.4 通风系统	250
7.5.5 温度控制系统	250
思考题	251

第 8 章 典型涂装工艺 252

8.1 制订涂装工艺的基本原则	252
-----------------	-----

8.2 汽车车身涂装工艺	253
8.2.1 中高级轿车车身典型涂装工艺	254
8.2.2 卡车车身的涂装工艺	265
8.2.3 面包车和小公共汽车车身涂装工艺	269
8.2.4 客车、旅游车车身的典型涂装工艺	271
8.3 汽车零部件及总成的涂装工艺	279
8.3.1 货厢涂装	279
8.3.2 车架涂装	281
8.3.3 其他汽车底盘零部件及总成的涂装工艺	283
8.4 家用电器的典型涂装工艺	285
思考题	286

第9章 涂装“三废”处理 287

9.1 涂装车间的主要污染源	287
9.2 涂装废水处理	289
9.2.1 涂装前处理废水处理	289
9.2.2 电泳废水处理	293
9.2.3 涂装室废水的处理	295
9.3 涂装废气处理	295
9.3.1 涂装废气的排放控制	296
9.3.2 直接燃烧法	297
9.3.3 催化燃烧法 (CIU)	299
9.3.4 活性炭吸附法	301
9.3.5 吸附浓缩-催化燃烧技术	305
9.3.6 吸收法	306
9.4 废渣	306
思考题	308

参考文献 309

1.1 涂料与涂装

涂料 (coating) 是以高分子材料为主体, 以颜料等为辅助, 以有机溶剂、水或空气为分散介质的多种物质的混合物。高分子材料是形成涂膜、决定涂膜性能的主要物质, 对涂料的性能起决定作用, 称为主要成膜物。如果高分子材料为有机物, 则该涂料称为有机涂料, 若高分子材料为无机物, 则称为无机涂料。颜料等辅助材料自身没有形成完整涂膜的能力, 但能赋予涂层某些特殊的物理、化学或机械性能, 称为次要成膜物。为保证涂料的流动性, 便于涂料施工、形成均匀的涂膜, 必须选用适宜的分散介质。完全以有机溶剂为分散介质的涂料称为溶剂型涂料; 完全或主要以水为分散介质的涂料称为水性涂料; 不含溶剂, 即以空气为分散介质的涂料称为粉末涂料。涂料中所含的可挥发性有机化合物的值称为 VOC (volatile organic compound) 值, 该值越高, 涂料施工过程中, 有机化合物挥发量越大, 资源浪费越多, 环境污染越严重, 因此, VOC 值是衡量涂料环境友好与否的重要指标。

涂装是将涂料均匀施工到基体表面, 形成连续、均匀、致密涂膜的操作, 一般包括前处理、涂着、固化成膜等主要工序。前处理主要包括去除工件表面的油污、锈蚀, 形成稳定的转化膜等内容, 使涂膜能够与基体结合牢固, 并提高膜层的耐蚀性和装饰性。涂着是借助于一定的技术和设备, 将涂料均匀地涂布于基体表面。此时的涂膜并没有机械强度和需要的物理、化学性能, 只有经过一定的物理、化学过程固化后, 才能获得我们所需要的、性能各异的涂层。

涂装是各个环节密切联系、有机串联的整体, 涂膜的质量取决于涂装材料 (主要是涂料)、涂装技术与设备和涂装管理, 三者相互联系、相互影响, 通常称为涂装的三要素。

涂料自身的性能以及与其他涂料的配套性是获得优质涂层的基础。选用涂料时, 要从涂料的作业性能、涂膜性能要求、经济效益、环境友好性等方面综合考虑, 切忌单从涂料价格考虑, 忽视涂膜性能。

涂装技术与设备是保证涂层质量的关键。人们评定涂料的优劣, 主要是指涂膜性能的优劣, 而涂膜性能的优劣不仅取决于涂料本身的质量, 更大程度上取决于形成涂膜的工艺过程

及条件。劣质的涂料自然得不到优质的涂膜，但优质的涂料如果施工和配套不当，也同样得不到优质的涂层。例如，良好的前处理能增强涂膜的附着力和防腐性能，延长涂层使用寿命。反之，则会引起涂层早期脱落、起泡和膜下锈蚀；涂装技术与设备导致涂层不均匀，将影响涂膜的光泽度、丰满度及色泽；烘干设备和烘干规范选择不当，则会造成涂膜固化不均、固化不充分或过烘烤，从而不能发挥涂料的性能。

涂装管理是涂层质量的保证，是确保涂装工艺实施、涂装设备正常发挥作用的必要条件。尤其在采用机械化、自动化程度高，先进技术较多的现代工业涂装中，严格、科学的管理显得更加重要。企业管理水平的高低，已成为企业的象征；成为企业产品质量的代名词；成为企业效益好坏的标志。涂装车间的管理制度主要包括涂装工艺的实施与监督制度、涂装设备的保养与维修制度、车间劳动组织分工、车间人员培训制度、车间环境管理规范、车间安全管理制度、奖惩制度等质量保证体系。涂装现场的整齐、清洁是达到优质涂装的必要条件。大部分涂装车间，如现代化的汽车涂装车间、农用车涂装车间，都采用多品种大量混流的生产方式，现场管理质量关系到涂装质量、成本、安全等方面。

目前，涂装车间通常按精益生产方式及“5S”、“6S”现场管理的方法来组织生产和加强现场管理。精益生产方式是介于单件生产和大批量生产两者之间的生产方式，它是在“多品种小批量”这种市场制约中诞生出来的，被证明是当今汽车生产的最卓越的生产方式。它的核心内容是生产组织中的准时化、自动化以及与之响应的一个流水生产形式，力求零库存、多功能、少人化，把权利和责任同时落实到基层的现场体制。追求不断降低生产成本，提高产品质量，以“零缺陷”作为质量目标，达到更高的经济效益，从而也具有更强的竞争力。

“6S”是在“整理（SEIRI）”、“整顿（SEITON）”、“清扫（SEISO）”、“清洁（SEIKETSU）”、“素养（SHITSUKE）”这“5S”的基础上增加了“安全（SECURITY）”而形成的现场管理内容，起源于日本企业，因每项内容的日文罗马标注发音的英文单词都以“S”开头，所以简称6S现场管理。它是对现场的各种状态往复不断地、持续地、螺旋式上升地进行整理—整顿—清扫，保持现场的整洁、无尘，并培养员工的自觉性与责任感，保证车间的安全生产。它们的简要内容如下：

整理：把工作现场中要与不要的物件分开，去掉不必要的东西。目的是腾出空间，空间活用，防止误用，塑造清爽的工作场所。

整顿：对工作现场留下来的物件定位摆放整齐，并加以标识。目的是使工作场所一目了然，消除寻找物品的时间，提供整整齐齐的工作环境，消除过多的积压物品。

清扫：像人要天天洗脸一样，将工作场所内看得见与看不见的地方清扫干净，保持工作场所干净、整齐。目的是稳定产品品质，减少工业伤害。

清洁：将整理、整顿、清扫进行到底，并且形成制度化，保持现场整洁、美观、无尘埃。目的是创造明朗现场，维持上面3S成果。

素养：通过全员、全方位的现场管理，提高全员职工的自觉性和责任感，培养职工当家作主的思想。目的是培养具有良好习惯、遵守规则的员工，营造团队精神。

安全：重视员工的安全教育，每时每刻都有安全第一的观念，防患于未然。目的是建立起安全生产的环境，所有的工作应建立在安全的前提下。

通过开展“5S”或“6S”现场管理活动，使工作环境变得整洁、舒适，使生产井然有序，设备故障得到有效预防和控制，产品质量得到保证；同时还能使人际关系变得融洽和睦，生产者心情舒畅、精力充沛，使现场管理的五大任务（完成生产任务、提高质量、降低

产品成本、实现安全生产、建立良好的劳动纪律)都得到实现。

经验告诉我们,要开展“5S”或“6S”的现场管理活动并使之有成效,必须做到全员参加、全方位开展,有专业人员组织、指导,领导亲自抓,且必须常抓不懈、持之以恒。

涂装环境对涂膜的形成影响极大,已成为影响涂装质量的重要因素。涂装环境包括涂装车间照明度、温度、湿度、尘埃、防火措施等。满足下列条件可认为是优质工业涂装的良好环境:明亮且亮度均匀,气温在 $15\sim 30^{\circ}\text{C}$ 范围内,空气的相对湿度为 $50\%\sim 70\%$ 范围内,空气清洁无尘,换气适当且有防火措施。

现代化涂装车间在工艺设计时不仅按温度分区布置,更主要的是按所需的清洁度等级分区布置,并要求清洁区维持微正压,以防止外界含尘空气进入。另外,工作人员带入也是尘埃的重要来源,所以在涂装工作人员进入工作区前,先进行风浴,清洗身上的灰尘,而且不允许穿戴易脱落纤维的服装,尤其在静电涂装区,更应注意。

国外某汽车厂对轿车车身涂装车间各区提出如表 1-1 所示的尘粒(粒径小于 $3\mu\text{m}$)含量的基准。

表 1-1 轿车车身涂装车间各区的尘粒含量的基准^①

级别	名称	区域范围	尘粒含量限度/(万个/ m^3)	正压状况
1	超高洁净区	喷漆室内	158.6	++++
2	高洁净区	喷漆室外围 调漆间	352.5	+++ (+) ^②
3	洁净区	中涂、面漆前的准备区	881	++
4	一般洁净区	烘干室、前处理区等	2819.6	+
5	其他区	仓库、空调排风设备间	4229.4	0

① 气温最高不超过 35°C ,生产时的最低温度不低于 15°C ,停产时的最低温度 12°C ;②调漆间的微正压为+。

为保持喷漆室内的风速和微正压,均设置独立的供排风系统。为排除有害气体的积聚,创造一个安全、卫生的工作环境,涂装车间内也必须进行适当的通风,补给新鲜空气。在一般涂装车间,适宜的通风换气量为室内总容积的 $4\sim 6$ 次/h,调漆间为 $10\sim 20$ 次/h。另外也可按有机溶剂的毒性换算求得。另外,车间内供排风应平衡,并保证某些工作区为微正压,即供风量大于排风量,但所供风应除尘、调温、控湿。

涂装操作人员的素质是涂装质量的重要保证,现代管理必须树立以人为本的管理理念。

人员素质包括人员的天资、职业道德、技术能力和身体素质等。首先应加强思想意识管理。高层管理人员必须牢固树立人的价值永远高于物的价值的观念,珍惜生命,保护人的身体安全;职工必须明确共同价值永远高于个人价值,社会价值永远高于企业价值的道德理念,为社会负责,为企业负责。其次,加强涂装操作人员技术技能培训。对上岗人员岗前的涂装操作技能、涂装质量、涂装工艺纪律、安全防范等知识进行系统培训并进行考核;对在岗人员,定期进行岗位技能培训,介绍新工艺、新技术,并对生产中经常出现的问题进行总结分析,以指导下一步生产。尤其是涂装车间前处理、电泳、喷涂、检查等重要岗位上涂装操作人员必须定期考核,对考核不合格的人员必须及时调换,对成绩突出的予以适当奖励,形成勇于进取的良好企业氛围。

工艺纪律管理是指定期或不定期对工艺文件、涂装工艺执行情况、涂装设备状况和涂装质量进行抽查。对于工艺文件,一般由工艺部门组织,由专业厂(涂装车间)工艺人员、质量检查人员和生产管理人员参加,检查涂装工艺文件是否齐全,编写质量、更动情况及审

批程序是否合法。对每个工位现场对照检查,涂装工艺执行情况采用工艺参数合格率来表示。在检查中对发现的问题和返修率高的工序进行技术分析,制订出改进措施,限期解决。如果是操作者的主观原因造成的质量问题,则将检查的结果作为惩罚的依据。

涂装设备的状况用技术状态、清洁度和完好率来表示。涂装设备应整洁、完好、运行正常,技术状态良好,不允许带病运转。

涂装质量除在现场用目测或携带仪器进行检查并做好返修外,还应取样送到实验室或有相关检测机构按涂层标准进行全面性能检测。

涂料等原材料、涂装技术与设备和涂装管理三要素是相辅相成的,忽视哪一方面,都不能获得优质涂层。涂料等化工原料生产技术人员、涂装技术及管理人员、涂装作业人员对这三要素,虽各有侧重,但都应该互相有所了解。涂料配方设计人员也要学习和研究涂料施工知识,针对被涂物的使用环境和涂装工艺条件,设计出作业配套性好、价廉物美的专用涂料,更好地为工业生产服务。涂装技术人员不仅要熟知涂装工艺、有关基础理论、涂装设备的工作原理与结构,也要熟悉和研究各种涂料的性能、规格型号、施工要求、价格和国内外应用实例。只有这样,涂装工艺人员才能设计出先进的、经济效果好的涂装工艺。涂装管理和作业人员要了解所用涂料的性能、涂装工艺及涂装设备等方面的知识,以提高技术水平、提高执行工艺的责任性和自觉性。如果一个操作工人只知其然而不知其所以然,盲目操作,就极易产生安全或质量事故,造成资源、能源的浪费。

1.2 涂料的组成

涂料由主要成膜物、次要成膜物、辅助成膜物和分散介质组成,前三者构成了涂膜,它们在涂料中的质量分数称为固体分含量。分散介质对主要成膜物起溶解、分散等作用,并能调节涂料的施工性能和储存稳定性,对大部分涂料来说,固化过程中完全挥发,因此又称为挥发分。

1.2.1 主要成膜物

主要成膜物是指高分子树脂材料,对涂料的性能起决定性作用。按照树脂的来源可分为天然树脂、人造树脂和合成树脂。天然树脂是指自然界中天然形成或动植物分泌物所得的无定形有机物质,如松香、大漆、琥珀、虫胶、天然沥青等。人造树脂是天然树脂经过人工改造后形成的树脂,如硝化纤维素等。合成树脂是小分子单体经过聚合而成的高分子化合物,目前不同结构的合成树脂是涂料高聚物的主体。

(1) 涂料高聚物的分类与命名

按涂料高聚物主链组成可分为碳链聚合物、杂链聚合物和元素有机化合物。碳链聚合物是主链完全由碳原子连接而成的一类高聚物,如PVC、PP、PTFE等,见图1-1。该类聚合物命名只需在单体前面加一个“聚”就可以,PVC——聚氯乙烯,PP——聚丙烯,PTFE——聚四氟乙烯,PMMA——聚甲基丙烯酸甲酯等。

杂链聚合物主链中除了碳原子外,还有氧、氮等其他原子,该类化合物以聚合物的结构特征结合单体名称命名,如己二酸与己二胺合成高聚物称为聚己二酰己二胺,乙二醇与对苯二甲酸形成聚对苯二甲酸乙二醇酯,或在单体名称后面(或简单的自单体名称中取1~2字简称)加树脂、橡胶或共聚物,如醇酸树脂(图1-2)、环氧树脂等。

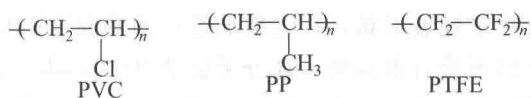


图 1-1 碳链化合物结构示意图

元素有机化合物则是主链中由碳原子以外的其他原子连接而成的一类化合物，如主链以硅原子为主连接而成的高聚物称为有机硅化合物（如图 1-3）。

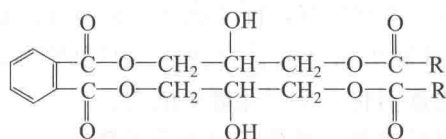


图 1-2 醇酸树脂结构示意图

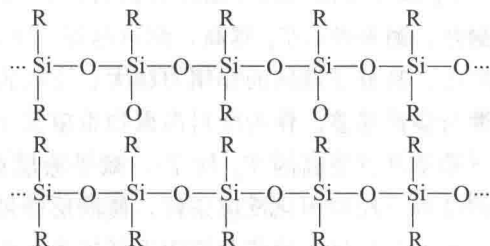


图 1-3 有机硅高分子结构示意图

涂料高聚物按性质可分为热塑性树脂和热固性树脂，前者分子链结构为线型或带支链的线型，没有可进一步交联聚合的官能团，受热后可软化、熔融和流动，降温后可恢复原来的性状，选择适宜的溶剂可以溶解或溶胀，聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等烯类高聚物是典型的热塑性树脂。热固性树脂为三维立体结构的高分子聚合物，或在分子链中含有多个活性官能团，在一定条件下可交联为三维立体结构的不溶、不熔的高分子聚合物，如热固性酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂等。

高聚物的制备反应有加成聚合反应（简称为加聚反应）和缩合聚合反应（简称为缩聚反应）。加聚反应是由一种或多种单体相互加成或由环状化合物开环相互结合成聚合物的反应，其特点是生成聚合物的结构与单体相同，一般为线型热塑性高分子，如 PVC、PP 等。缩聚反应是由一种或几种单体相互缩合生成的聚合物，同时生成小分子物质，如 H_2O 、 HCl 、小分子醇等。其特点是聚合物结构与单体完全不同，可得到链型热塑性高分子，也可得到体型热固性高分子。对涂料来说，加聚反应和缩聚反应既是涂料高聚物合成制备的反应，也是涂层固化成膜的两类主要反应。

依据高分子固体化合物的形态又可分为晶体和非晶体（又称为无定形固体），前者的分子是按一定方向有规律排列，而后者的排列没有规则，同一高分子化合物可以兼具晶型和非晶型两种结构。高分子化合物的这些结构特征，直接影响着涂料的性能和用途。熟悉高聚物结构与性能的关系，可以帮助我们本质上认识涂料的性能，从而准确地选择和使用涂料。

(2) 涂料高聚物结构与性能的关系

高聚物的性能主要指力学性能、物理性能和化学性能。高聚物的性能与其平均聚合度、结晶度及结构有关。一定范围内，聚合度越大、结晶度越大、支链越多、分子间力越大、强度越高，物理与化学性能更加突出。

高聚物的力学性能主要包括弹性、塑性、韧性、硬度、强度、附着力等。弹性是指材料受力后发生形变，在力撤除后恢复原来状态的能力。塑性是指在外力作用下，材料能稳定地发生永久变形而不破坏其完整性的能力，塑性是衡量高分子材料再加工成型的能力。弹性与

塑性取决于高分子链的结构和分子间力大小。当温度较低时,分子的热运动和链节的自由旋转性都很小,高分子化合物呈现玻璃状,称为玻璃态;随着温度提高,高分子链上的链节可以自由旋转,但整个分子链不能自由运动,高分子链节自由运动,使分子链有强烈卷曲倾向的性能称为高分子链的柔顺性,此时在外力作用下可产生较大的可逆性形变,外力去除后又恢复原状,这种状态称为高弹态;当温度继续升高,高分子链得到的能量足以使整个分子链可以自由移动,成为自由流动的黏液,称为黏流态或塑性能。其中由玻璃态向高弹态转变的温度叫玻璃化温度,用 T_g 表示;由高弹态向黏流态转变的温度称为黏流化温度,用 T_f 表示。 T_g 高于室温的高聚物称为塑料; T_g 低于室温, T_f 较高的为橡胶; T_g 与 T_f 显示材料的耐热、耐寒性, T_g 越高,耐热越好,常温下弹性越低。 T_g 与 T_f 的高低由高分子链的结构决定。高分子链间的作用力越大、交联密度越高、支链越多,链节和分子间运动越困难,弹性与塑性越差。作为涂料高聚物希望其 T_g 低一些,流动性好,便于施工,但对于涂层来说,希望具有更高的 T_g 与 T_f ,赋予涂层更高的硬度和力学性能。这就需要控制涂料高聚物的结构、控制固化反应条件,使涂层经过进一步交联固化后实现性能的改变。

强度是材料在静载荷作用下抵抗永久变形或断裂的能力。高分子链的分子量越大、聚合度越高、支链越多、分子间力越强,则强度越大、硬度越高、脆性相对增大。韧性是材料在发生形变破裂前所能吸收的能量与体积的比值。韧性越好,抗冲击、形变能力越强,发生脆性断裂的可能性越小。附着力是指高分子涂膜对底材黏合的牢固程度。一般情况下,极性高的高分子材料在极性基体如钢铁、木材、玻璃等的结合力越强,因为极性高分子材料与极性基体分子间具有更大的作用力,有的还可以形成化学键,相反,极性小的高分子材料在强极性基体上的结合力较弱。

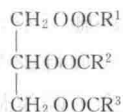
高聚物的物理性能主要指电绝缘性能、光泽度、丰满度等。电绝缘性能与高聚物的结构、分子量密切相关,链节结构对称,且无极性基团的高聚物,如 PE、PTFE 等可做高频绝缘材料;无极性基团,但链节结构不对称的高聚物,可做中频绝缘材料,如聚苯乙烯等;链节结构不对称,且有极性基团的高聚物,做中低频绝缘材料。光泽度是高分子涂膜反射光线的能力,丰满度是涂层给人的肉质感,这两方面是装饰性涂层的重要性能。一般来说,高分子聚合物聚合度越高,光泽度、丰满度越高。

高分子材料活性基团一般较少,且分子链相互缠绕,使分子链上的基团反应活性更低,化学稳定性较好,耐酸、碱、盐和有机溶剂的性能较强,如果不是在苛刻的条件下,高分子化合物的老化是一个缓慢过程,也正是这种性质,才能对基体起到长效保护作用。但高分子化合物所含官能团不同,特别是含有一些活性较高的官能团时,对其化学性能影响较大。高分子化合物结构中含酰胺基、酯键等基团时,高聚物易水解断链,耐水、酸、碱性能不高,不适合用在与酸碱直接接触的恶劣环境中;含双键、醛基等基团的高聚物易氧化、变色,不适合用于高档装饰性涂层;醚键易受紫外线侵蚀,主链结构中以醚键连接而成的高聚物长期在户外使用,在紫外线照射下容易断链、粉化,耐候性差;含 Cl、F 等基团的高聚物具有不延燃性,可以作为防火涂层。

1.2.2 油料

目前油料已很少作为主要成膜物单独使用,但作为原材料用于制备或改性树脂,其结构直接影响涂料的性能和应用。

涂料用油料主要是不同种类脂肪酸的甘油酯,可用下列通式表示:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 主要是油酸、亚油酸、亚麻油酸、桐油酸、蓖麻油酸等不饱和脂肪酸链，其结构决定了油类的性质。

油酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 9-十八碳烯酸

亚油酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 9,12-十八碳二烯酸

亚麻油酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 9,12,15-十八碳三烯酸

桐油酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 9,11,13-十八碳三烯酸

蓖麻油酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 12-羟基-9-十八碳烯酸

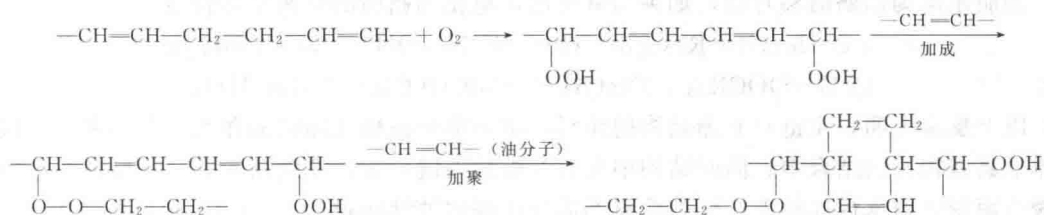
概括起来不饱和脂肪酸具有几个共性，即都为十八碳酸，从第九个碳开始有双键，桐油酸有共轭三键，亚油酸、亚麻油酸有非共轭双键。

这种结构决定了油料的主要反应有两个，一是酯结构上的反应；二是不饱和脂肪酸链上的反应。

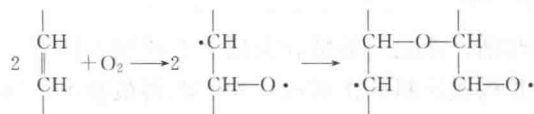
不饱和脂肪酸的化学反应主要是双键的反应。

不饱和脂肪酸链上的双键被空气中的氧气氧化使链增长，进而由小分子变为高分子薄膜，称为氧化聚合反应，这也是涂层氧化聚合固化成膜的另一重要反应，主要遵循三种机理。

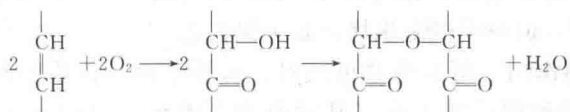
第一种氧化聚合反应为生成过氧化氢、双键移位并加成聚合：



第二种情况为直接氧化聚合：



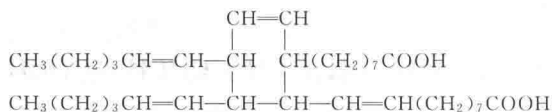
第三种情况是生成羟基再脱水聚合：



不管哪一种方式，通过不饱和脂肪酸与空气中氧气的反应，都能使小分子油料聚合为高分子而固化成膜，所以上述反应又称为成膜反应。该反应机理为游离基反应，反应速率较慢，但随双键数目增多，反应速率加快，共轭双键反应活性高于非共轭双键。为此，以油料为主或其他以不饱和双键氧化聚合机理固化成膜的涂料可在室温下固化成膜，也可加热固化成膜，但干燥性能较差，涂层干燥速度慢，干透时间长；由于受双键数量的限制，氧化聚合

的程度较低，因而涂膜硬度低，光泽度差；施工中，一次涂装不宜过厚，最好采用薄层多层涂装，以缩短涂膜干透时间；涂料中双键的数目越多，固化速度越快，干性越好，但双键数目越多，反应后残留的双键也越多，涂层将不断缓慢氧化，使涂层颜色逐渐变深，该现象称为“泛黄”。严格地讲，结构中存在双键的涂料都有不同程度的“泛黄”性。该性质可推广到其他以双键氧化聚合机理固化成膜的各种涂料。

不饱和脂肪酸通过共轭双键与另一分子的双键发生 1,4 加成作用而发生聚合反应，成为二聚体，如桐油酸：



油料通过该反应产生聚合作用，使甘油三酸酯成为多聚体，提高油料在室温下的干燥能力。

不饱和脂肪酸双键与 I_2 加成，用于测定碘值 [100g 油吸收 I_2 的质量 (g)]。显然碘值越高，不饱和度越高。当碘值大于 140 时，在空气中干燥较快，干膜坚硬且不宜被溶剂溶解，但“泛黄”严重，该类油称为干性油，常用的有桐油、亚麻油、梓油等；当碘值在 100~140 时，在空气中干燥速度远低于干性油，但“泛黄”性差，适合做白色或浅色漆。常用的有豆油、棉子油等；碘值小于 100 的油料不能自行干燥，不“泛黄”，但不能单独制漆，主要用于制合成树脂及作增塑剂。

不饱和脂肪酸双键与酸酐加成可在油链上引入 $-\text{COOH}$ ，提高分子极性进而提高其水溶性，中和后生成羧酸盐，这是电泳涂料与水性涂料制备的重要反应。

酯结构上的反应是指酯键发生水解、皂化、醇解、酯交换等反应。在酸、碱等催化作用下，油脂水解为脂肪酸和甘油，如果与碱作用，皂化为脂肪酸金属皂与甘油。



以上反应说明，主链具有酯结构的涂料，由于多个强极性酯键的存在，在钢铁等强极性基体上具有很好的结合力；同时结构中又有非极性碳链，所以涂膜韧性好，耐候性好；但其耐酸、耐碱、耐水性能较差，该类涂料不适宜作高耐蚀性涂料。

1.2.3 次要成膜物——颜料

颜料是一种不溶于水 and 油，能均匀分散在介质中并能赋予涂膜某种颜色或某些特性的固体粉末，在涂料组成中，是构成涂料的次要成膜物。颜料最基本的作用是赋予涂层某种色彩或起防锈作用，还可以赋予涂层特殊的光、电、磁、热等特殊功能，形成功能涂料。

按颜料组成可分为无机颜料和有机颜料，无机颜料耐热性好，但色泽暗淡；有机颜料一般色泽艳丽，着色力强，但只耐低温烘烤，且无黑白色。

按颜料在涂料中的作用，可分为着色颜料、防锈颜料、体质颜料和功能性颜料。着色颜料主要起着色和遮盖作用，赋予涂层某种色彩，着色颜料的种类很多。防锈颜料广泛用于底漆中，主要提高涂料的防锈能力。按其防锈机理可分为物理防锈颜料、化学防锈颜料和电化学防锈颜料。物理防锈颜料又称惰性颜料，主要利用一些惰性物质的遮盖作用防止水分和空气进入而起防锈作用，常用的有玻璃鳞片粉、云母、不锈钢粉、铁红等；化学防锈颜料是利用颜料在基体表面生成钝化膜或提供碱性介质等起防锈作用，用量最多的是锌铬黄，其用量占防锈颜料的 40% 左右；电化学防锈颜料是利用金属颜料的阳极

保护作用使基体得以保护，常用的有锌粉、银粉（铝粉）等。体质颜料又称填充颜料，多为白色天然矿物质，将其加入涂料中可降低成本，增强体质，减少光泽，改善施工性，增加底漆的粗糙度，控制涂料黏度，改进颜料悬浮性。常用的有滑石粉、轻质碳酸钙、重质碳酸钙、重晶石、石棉粉等。随着科技发展，颜料也向着功能化、纳米化发展，一些具有特殊光学作用、生物活性作用、电磁屏蔽性能的颜料不断涌现，使涂层在具有传统的保护、装饰作用的前提下，呈现出一些特殊的功能作用。可以说，功能涂料的特殊功能绝大部分是由颜料赋予的，如纳米氧化钛颜料具有光催化活性，使得涂层具有防污自净作用；磁性氧化铁红赋予涂层特殊的电磁屏蔽和微波吸收功能；金属粉颜料可以制得导电、防静电等涂料等。特别值得重视的是银粉（铝粉）颜料，其片状结构、较小的密度、金属光泽和相对较负的电位，决定了它在涂层中的特殊作用。在溶剂挥发过程中，片状银粉向涂层表面漂浮，在表面搭接形成致密的保护层，对紫外线形成强有力的反射作用，对外界腐蚀介质具有阻挡作用，对基体起到电化学保护作用，因此银粉涂料形成的涂层具有很好的抗紫外线老化性能、耐盐雾腐蚀性能，目前在汽车面漆等涂层中广泛应用，可显著提高涂层的耐候性、保光、保色性。

像锌铬黄、铅黄等含铅、含铬的颜料，由于其钝化作用和提供的碱性介质，具有很好的防锈效果，但铅、铬等重金属严重污染环境，因此推广使用不含铅、铬的防锈颜料是实现涂料、涂装领域清洁生产的重要内容。硅酸锌、磷酸锌等颜料通过在基体表面形成磷化膜、硅酸盐薄膜等作用，表现出突出的防锈作用，是替代含铅、铬等重污染防锈颜料的重要品种。

颜料的物理、化学性能取决于其结构、粒度等因素。同一颜料，结构不同，性能差异很大，如金红石型钛白粉的耐候性、抗粉化性能远优于锐钛型结构。作用不同的颜料，考察指标不同，通常考察的指标包括遮盖力、着色力、粉化性、漂浮性、耐热性、耐化学性等。

遮盖力是指遮盖单位面积黑白格板所需要的颜料或色漆的质量，以 g/m^2 表示，显然，用量越小，颜料的遮盖力越强。颜料的折射率越大，遮盖力越强；颜料吸收光线能力越强，遮盖力愈强；晶形颜料的遮盖力强于无定形结构的遮盖力；颜料分散度愈大，遮盖力愈强，但当颜料粒径为光波长一半时，遮盖力不再随分散度增加而增大。着色力又称着色强度，是某一颜料与基准颜料混合后形成颜色强弱的能力，通常是以白色颜料为基准去衡量各种彩色或黑色颜料对白色颜料的着色能力。颜料对光的吸收能力越强，其着色力越高；颜料的粒径适当减小，着色力增强，但粒径过小，着色力减小。颜料的粉化是指颜料从涂膜中脱落形成粉末层，可以被水冲掉或擦掉的现象。颜料产生粉化的原因取决于颜料对光的敏感性、涂膜自身对光的敏感性以及树脂对颜料颗粒的润湿性。颜料的漂浮性是指涂层在固化成膜过程中，颜料向涂层表面移动，导致涂层表面颜料分高于涂层底部的现象。从颜料本身来看，颜料的质量密度越小，漂浮越严重；颜料颗粒越小，漂浮越严重；各种颜料的润湿性差别越大，漂浮越严重。另外，颜料的漂浮性还与涂料的黏度、溶剂的挥发速度等有关。黏度大的涂料，颜料运动阻力大，漂浮性差；低沸点的溶剂，由于挥发速度过快，导致颜料易于漂浮。漂浮过程中，如果涂料中各种颜料均匀漂浮，涂层表面颜色均匀，称为泛浮，此时不影响涂层的外观；如果涂料中各种颜料的漂浮速度不一致，可能导致涂层颜色不均匀，称为花浮。颜料漂浮可能影响涂层装饰性，需要尽力克服，有时也可以充分利用颜料的漂浮性，如片状银粉颜料，通过漂浮，可使涂层表面银粉量增加，片状银粉在涂层表面搭接，形成均匀致密的金属反射层，提高涂层的耐候性。颜料的耐热性是指在加热时颜料保持原来色泽的能力，一般情况下，无机颜料的耐热性高于有机颜料。选择颜料时还必须考虑到颜料的化学稳定性，如锌白颜料与酸性树脂混合时可能导致涂料增稠等。