本书简要阐述了涂料树脂物理的基本概念和基本理论，并在各章的叙述中，结合涂料技术介绍了这些概念和理论的实际应用。全书共分八章，分别介绍了涂料合成树脂的各种不同层次的结构；涂料技术中非常重要的溶度参数理论和溶剂挥发理论；聚合物树脂分子量和分子量分布的测定，讨论了分子量及其分布对树脂性质的影响；聚合物树脂的力学状态及其转变，重点阐述了影响树脂玻璃化温度的各种因素，同时对涂料树脂溶液的流变性进行了讨论；聚合物树脂的力学性质，重点讨论了聚合物树脂的高弹性和黏弹性；聚合物树脂的电学性能和光学性能；聚合物树脂的胶黏性；聚合物树脂的降解与老化以及防止的方法。每章还附有思考题。

本书可作为高等学校高分子类专业本科及专科生的选修教材，以及涂料行业培训工程技术人员的教材，也可供从事高分子材料领域特别是涂料树脂方面科研、生产、管理的工程技术人员参考。

图书在版编目（CIP）数据

涂料树脂物理/吴若峰编著. —北京：化学工业出版社，2007.6

（涂料科学技术基础丛书）

ISBN 978-7-122-00292-1

Ⅰ.涂… Ⅱ.吴… Ⅲ.涂料-合成树脂-物理学 Ⅳ.TQ630.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2007）第 057561 号

责任编辑：顾南君 **文字编辑：昝景岩**

责任校对：郑 捷 **装帧设计：张 辉**

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 刷：大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市延风装订厂

850mm×1168mm 1/32 **印张** 7¾ **字数** 208 **千字**

2007 **年** 6 **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：20.00 元

版权所有 违者必究

需要全本请访问 www.ertongbook.com

前　言

《涂料科学技术基础丛书》是一套专为涂料行业科技人员培训进修而编写的教材，同时也适用于有关高分子专业科技人员参考。《涂料科学技术基础丛书》包括三个分册，分别是《涂料树脂化学》、《涂料树脂物理》和《涂料界面原理与应用》。本书是该丛书的第二分册，主要介绍涂料合成树脂的结构、性质以及它们之间的关系。

合成树脂作为涂料的成膜物质，是涂料的主要成分。涂料用合成树脂性能与其化学结构之间有密切联系。探索和掌握它们之间的关系，总结各种影响因素和规律，从而正确选择或合成适当结构的树脂，这就是涂料树脂物理研究的主要内容。

本书简明介绍涂料树脂物理的基本概念和基本理论，并在各章的叙述中，结合涂料技术介绍这些概念和理论的实际应用。全书共分八章，第一章介绍涂料合成树脂的各种不同层次的结构，包括链结构和聚集态结构，讨论了结构上的差异对树脂性能的影响；第二章在介绍聚合物溶液基本理论的基础上，重点介绍涂料技术中极为重要的两个内容——溶度参数理论和溶剂挥发理论及其应用，掌握这两个理论的应用对保证涂料质量有重要的指导意义；第三章介绍聚合物树脂分子量和分子量分布的测定，并详细讨论分子量及其分布对树脂性质的影响；第四章介绍聚合物树脂的力学状态及其转变，重点介绍树脂的重要物性参数——玻璃化温度及其影响因素，同时对涂料树脂溶液的流变性进行讨论；第五章介绍聚合物树脂的力学性质，重点讨论树脂的高弹性和黏弹性；第六章介绍聚合物树脂的电学性能和光学性能；第七章介绍聚合物树脂的胶黏性；最后一章介绍聚合物树脂的降解与老化以及防止的方法。

为便于读者学习领会，在每一章后面附有思考题。

编者所在的上海大学（原上海科技大学）高分子材料系，从20世纪80年代初起，每年举办“全国涂料技术培训班”，至今已有20多年的历史。本书是在编者授课讲义的基础上整理而成的。在编写过程中，参考了许多国内外相关专著和教材，并得到化学工业出版社编辑的关心和支持，在此一并表示衷心感谢。限于编者水平，书中难免有不妥之处，恳请读者批评指正。

编　者

2007年2月

于上海大学高分子材料系

目　　录

第一章　涂料合成树脂的结构 …… 1
第一节　树脂中各种不同层次的结构 …… 2
一、高分子的一次结构 …… 3
二、高分子的二次结构 …… 3
三、高分子的三次结构 …… 3
第二节　树脂高分子的一次结构 …… 5
一、化学组成 …… 5
二、构造 …… 6
三、构型 …… 7
四、分子构筑 …… 9
第三节　树脂高分子的二次结构 …… 10
一、构象和链的柔顺性 …… 10
二、高斯链的统计构象 …… 16
第四节　聚合物树脂的凝聚态结构 …… 20
一、聚合物树脂的非晶态 …… 21
二、聚合物树脂的晶态 …… 22
三、聚合物树脂的取向态 …… 25
四、聚合物树脂的共混态 …… 28
五、聚合物树脂的液晶态 …… 31
思考题 …… 36

第二章　聚合物树脂的溶液理论和应用 …… 38
第一节　聚合物树脂溶液的特点和溶解过程 …… 39
一、聚合物树脂溶液的特点 …… 39
二、聚合物树脂的溶解过程 …… 39
三、聚合物树脂溶解过程的热力学解释 …… 41
第二节　溶剂的选择 …… 42

一、极性相近原则 …… 42
二、溶度参数相近原则 …… 43
三、聚合物溶度参数的测定和计算 …… 44
四、混合溶剂溶度参数的计算 …… 46
五、Hansen 的三维溶度参数分析 …… 47
六、溶度参数的实际应用 …… 51
第三节　聚合物溶液理论 …… 51
一、理想溶液的定义 …… 52
二、溶剂和溶质的混合熵 …… 53
三、聚合物溶液的混合熵 …… 56
四、聚合物溶液的混合热 …… 58
五、聚合物溶液的混合自由能 …… 59
六、聚合物溶液的化学势 …… 59
第四节　聚合物的浓溶液和增塑 …… 61
一、聚合物的增塑 …… 61
二、增塑机理 …… 61
三、增塑剂的选择原则 …… 62
第五节　聚合物树脂溶液的黏度 …… 62
一、黏度的定义 …… 62
二、聚合物稀溶液黏度与浓度的关系 …… 64
三、聚合物浓溶液黏度与浓度的关系 …… 64
第六节　树脂涂层中溶剂的挥发 …… 65
一、纯溶剂的相对挥发速率 …… 65
二、混合溶剂相对挥发速率的计算 …… 66
三、混合溶剂挥发平衡的计算和判断 …… 69
四、溶剂保留时间、溶剂残留量和膜厚的关系 …… 70
思考题 …… 71

第三章　聚合物树脂的分子量和分子量分布 …… 73
第一节　聚合物树脂分子量的统计意义 …… 73
第二节　聚合物树脂分子量的测定 …… 74
一、端基分析法 …… 75
需要全本请访问 www.ertongbook.com

二、气相渗透法（VPO 法） …… 75
三、膜渗透法（MO 法） …… 77
四、光散射法 …… 79
五、黏度法 …… 84
第三节　聚合物树脂分子量分布的测定 …… 88
一、凝胶渗透色谱基本原理 …… 89
二、仪器装置和实验方法 …… 89
三、GPC 校准曲线 …… 91
第四节　分子量及其分布对聚合物树脂性能的影响 …… 96
一、分子量与聚合物树脂性能间的关系 …… 96
二、分子量分布对聚合物树脂性能的影响 …… 104
思考题 …… 106

第四章　聚合物树脂的力学状态及其转变 …… 108
第一节　聚合物树脂的力学状态 …… 108
一、聚合物分子运动的特点 …… 108
二、聚合物的力学状态和热转变 …… 110
第二节　聚合物树脂的转变 …… 116
一、非晶态聚合物的转变 …… 116
二、结晶聚合物的转变 …… 122
第三节　聚合物树脂的黏性流动 …… 136
一、液体的基本流变性质 …… 137
二、聚合物的黏性流动 …… 140
三、涂料的流变性 …… 144
思考题 …… 153

第五章　聚合物树脂的力学性质 …… 155
第一节　玻璃态和结晶态聚合物树脂的力学性质 …… 156
一、描述力学行为的基本物理量 …… 156
二、聚合物的应力应变特性 …… 157
第二节　聚合物树脂的高弹性 …… 166
一、聚合物的高弹性 …… 166

二、橡胶的弹性理论 …… 167
三、高弹性与分子链结构的关系 …… 175
第三节 聚合物树脂的黏弹性 …… 176
一、聚合物的黏弹性行为 …… 177
二、时温等效原理 …… 187
三、Boltzmann 叠加原理 …… 188
四、黏弹性的研究方法和应用 …… 189
第四节 多相聚合物树脂的力学性质 …… 190
一、高分子混合体系的模拟混合状态 …… 190
二、高柳素夫模型 …… 190
思考题 …… 193

第六章 聚合物树脂的电学性能和光学性能 …… 195
第一节 聚合物树脂的电学性能 …… 195
一、聚合物的介电性能 …… 195
二、影响聚合物介电性的因素 …… 201
三、聚合物的导电性 …… 204
四、聚合物的介电击穿 …… 206
五、聚合物的静电现象 …… 208
第二节 聚合物树脂的光学性能 …… 211
一、光的吸收和材料的透明性 …… 211
二、光的折射和非线性光学性质 …… 212
三、光的反射 …… 214
思考题 …… 215

第七章 聚合物树脂的胶黏性 …… 217
第一节 黏合理论 …… 217
一、吸附理论 …… 217
二、扩散理论 …… 219
第二节 影响黏合强度的因素 …… 220
一、分子量的影响 …… 220
二、分子结构的影响 …… 221

三、分子极性的影响 …… 222
四、内应力的影响 …… 222
五、黏合表面粗糙度的影响 …… 223
六、黏合表面的处理 …… 223
七、水的影响 …… 223
八、温度和压力的影响 …… 224
九、胶黏剂层厚度的影响 …… 224
思考题 …… 224

第八章　聚合物树脂的降解与老化 …… 225
第一节　聚合物树脂的降解 …… 225
一、聚合物的热降解 …… 225
二、聚合物的氧化降解 …… 226
三、聚合物的机械降解 …… 228
四、聚合物的化学降解 …… 229
第二节　聚合物树脂的老化 …… 229
一、老化的特征 …… 230
二、引起老化的因素及其防止 …… 230
思考题 …… 233

参考文献 …… 234

第一章　涂料合成树脂的结构

合成树脂是高分子化合物或聚合物的通俗叫法。合成树脂具有许多优良的性能，如高强度、耐腐蚀、电绝缘性、透光性和易加工性等，广泛用于工业、农业、国防和民用等领域。合成树脂作为涂料的成膜物质，是涂料的主要成分。本书将重点讨论涂料用合成树脂的结构与性能。

合成树脂按合成机理分为加聚型和缩聚型两大类，但近 20 年来涂料用合成树脂，由于要求性能多样，往往同时采用两类反应合成一种树脂。例如苯乙烯改性醇酸树脂，或丙烯酸改性醇酸树脂，就是先通过乙烯单体与不饱和脂肪酸的加聚反应，再通过醇与酸之间的缩聚反应而制得的。即使加聚型或缩聚型涂料树脂也向多元化发展，比其他聚合物材料（塑料、橡胶、纤维）复杂得多。

涂料用合成树脂除要求有好的溶解性、混溶性、对颜料的润湿性外，还要求附着力好、耐光、耐热、抗水、抗酸碱等。根据具体使用场合和条件，对某些方面的性质要求可能更高，如用于户外装饰的涂料要求耐候性好，耐水、耐光、耐温度变化，特别在湿热地带使用时，还有防霉的要求。已经总结出合成树脂性能与其化学结构关系的一些重要规律，如带有苯环的树脂不耐光照，由甲苯二异氰酸酯所制成的聚氨酯和双酚 A 型酚醛树脂户外使用容易泛黄，双酚 A 环氧树脂漆容易粉化，而含脂环、脂肪碳链的树脂则耐光照，由己二异氰酸酯所制得的聚氨酯就不存在泛黄问题；又如苯环结构抗辐射性好，因此在制备防辐射涂料时多半在树脂结构中引入苯环；含氯量高的树脂对光、热都不稳定，容易脱 HCl，这是一个自由基连锁反应，如果不加稳定剂把 HCl 吸收，它会继续促进分解，使主链形成一系列共轭双键，导致漆膜泛黄、发脆或发黏；涂

料的耐水性与树脂亲水基团（如羟基、羧基、酯基等）的数量、树脂分子量和交联度等有关，树脂含活性基团越少、分子量越高、交联度越大，耐水性越好。如“涤纶”分子量很高，它能耐碱性洗衣粉的作用；固化后的醇酸树脂形成了交联网络，耐水性比未固化的醇酸树脂提高很多，耐污染性、防霉性、耐酸碱性也提高。涂料的附着力与树脂所含极性基团种类有关，并和数量成正比，环氧树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚醋酸乙烯对物面附着力高，都是极好的粘接剂，这是由于它们的结构中含有环氧基醚键、羟基、乙酰基、缩醛基等极性基团。另外，为提高漆膜耐热性，可在树脂主链中引入无机元素等。总之，涂料用合成树脂性能与其化学结构有密切联系，探索和掌握它们之间的关系，总结各种影响因素和规律，从而正确选择或合成适当结构的树脂，这就是树脂物理学要研究的重要问题。

树脂物理学是研究聚合物结构与性能之间关系的科学，其内容分为两大部分，一是结构，二是性能。聚合物是由若干最基本的结构单元以共价键连接而成的，对聚合物进行研究，就要认识聚合物从最基本的微观结构单元到宏观聚合物的各个层次的结构。

为了和大多数文献和著作统一，并且方便叙述，我们约定，在本书中当述及高分子化学和物理的基础理论时，一般采用“高分子”或者“聚合物”这样的称谓，不全采用“树脂”这一通俗叫法。

第一节　树脂中各种不同层次的结构

聚合物树脂有哪些不同层次的结构呢？

聚合物树脂的结构，概括起来可以分为高分子的链结构与聚集态结构两种。不同的观察视角所研究的层次结构是不同的。针对聚合物中的个体进行研究，是研究高分子的链结构。对链结构，还有一个是近程观察还是远程观察的问题，因此又分为一次结构（近程结构）和二次结构（远程结构）。而从整体上观察高分子链集合之间的几何排列，是研究高分子的聚集态结构，它包括三次或更高次的结构。

一、高分子的一次结构

高分子的一次结构是指单个大分子内与结构单元有关的结构，包括结构单元的化学组成、构造、构型和分子构筑等。

由于一次结构的研究仅限于一个高分子内结构单元之间的关系，所以也称为近程结构。一次结构是高分子最基础的结构，是反映高分子特性最主要的层次，直接影响树脂的某些性能，如密度、熔点、黏度、溶解性、黏附性等。例如聚苯乙烯是脆性硬塑料，易溶于芳烃中；聚丁二烯是弹性体，易溶于芳烃和环烷烃中；尼龙66是强度很高的纤维材料，只能溶于某些强极性溶剂中；聚四氟乙烯密度很大，表面能很高，摩擦系数很小，等等。这些性能的差异主要是由一次结构的不同造成的。

二、高分子的二次结构

高分子的二次结构涉及单个高分子的构象（即空间形态）和尺寸（即分子量），关于高分子的尺寸，将在后面有关章节详细阐述，在本章主要介绍高分子的构象。

随着外界条件的不同（如溶剂改变、温度变化和受力变化等），线型大分子可以呈现各种形态，或成卷曲的无规线团，或成有规则的折叠链，或成螺旋状链，如图1-1所示，这就是高分子的不同构象。

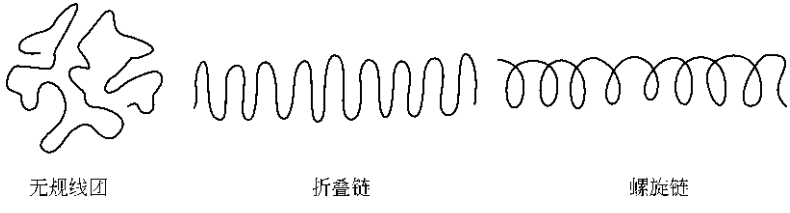


图1-1　高分子的二次结构

三、高分子的三次结构

在单个高分子二次结构的基础上，许多高分子聚集起来形成了三次结构。图1-2代表了几种可能的三次结构形态。高分子的聚集

需要全本请访问 www.ertongbook.com

态结构体现的是材料整体的内部结构，包括非晶态结构、晶态结构、取向态结构、液晶态结构以及更高一级的共混态结构等。聚集态结构是物质从微观向宏观过渡的状态，对聚合物的性能起很重要的作用。聚合物即使链结构相同，也会因为加工温度和工艺条件的不同而使聚集态结构有相当大的差别，从而导致产品性能大不相同。我们研究三次结构，就是要弄清其结构特征、形成原因和材料性能三者之间的关系，以便控制加工条件，得到预定结构和性能的材料。

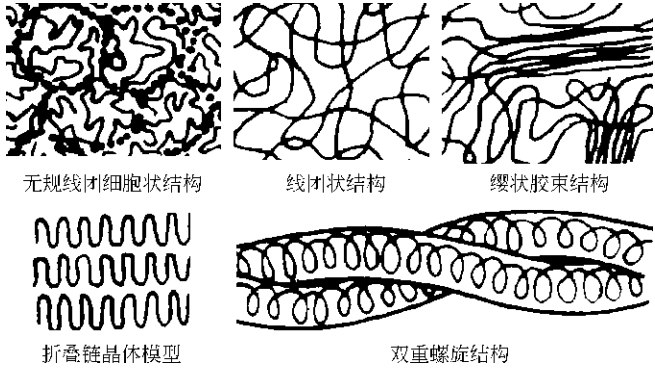


图 1-2　高分子的三次结构

高分子各种层次的结构见表 1-1。

表 1-1　高分子各种层次的结构

链结构	一次结构 （近程结构）	组成 composition 构造 constitution 分子构筑 architecture 构型 configuration	所含化学元素 键接结构和共聚序列结构 线形、支化、星形、交联等 立体异构、几何异构
	二次结构 （远程结构）	构象 conformation 尺寸（分子量）	微构象、宏构象
聚集态结构 （三次结构）		晶态结构 非晶态结构 取向态结构 液晶态结构 共混态结构	

第二节　树脂高分子的一次结构

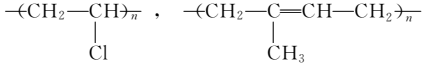
树脂高分子的一次结构（近程结构）是指单个高分子内与结构单元有关的结构，包括结构单元的化学组成、构造、构型和分子构筑等。

一、化学组成

从现有的聚合物来看，根据所含化学元素组成（composition）的不同，可分为这样几类：碳链聚合物、杂链聚合物、元素聚合物和无机聚合物等。

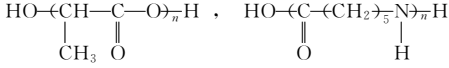
1. 碳链聚合物

分子链是由相同的碳原子以共价键相连接，大多由加聚反应生成。常见的有烯类、双烯类聚合物，如聚氯乙烯和聚异戊二烯：



2. 杂链聚合物

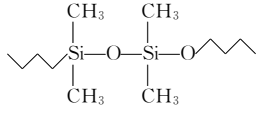
主链上除了碳原子以外，还有其他原子，如氧、硫、氮等，即主链是由两种或两种以上原子构成的，故称为杂链高分子，如聚乳酸和聚己内酰胺：



它们主要由缩聚和开环聚合生成，其耐热性和强度均较好，可用作工程塑料，但较易水解。

3. 元素聚合物

主链不含碳，而含有硅、硼、磷、钛等元素的聚合物称为元素聚合物，其中一大类为元素有机聚合物，其主链由上述元素和氧组成，侧基是有机取代基，如聚二甲基硅氧烷：

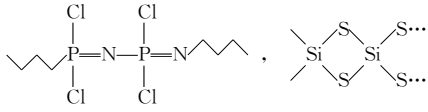


这类高分子兼有无机材料的热稳定性和有机高分子材料的黏弹性，

但强度较低。

4. 无机聚合物

主链不含碳，也不含有机取代基，纯由其他元素组成，称为无机高分子，如聚二氯氮化磷和聚二硫化硅：



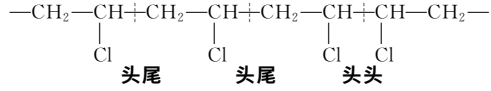
这类高分子耐热性虽好，但强度较低。

二、构造

分子的构造（constitution），是指分子中的原子和键的序列而不考虑其空间排列，分为结构单元的键接结构和共聚链的序列结构两种。

1. 键接结构

高分子内结构单元间的连接可能有多种键接方式，从而形成不同的键接结构，可直接影响材料的性能。在聚氯乙烯中，氯乙烯单元在链上的键接方式，其中头-尾键接是主要的，但还存在少量的头-头键接或尾-尾键接：



自由基或离子聚合的产物大多是头-尾键接。但聚氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醋酸乙烯酯也可能出现头-头和尾-尾键接的结构。如聚醋酸乙烯酯在 30℃聚合时，只有 0.5％的头-头键接结构，但在 70℃聚合时，头-头键接结构可达到 1.6％。

2. 共聚物的序列结构

从一种单体经聚合得到的聚合物称为均聚物（homopolymer），由两种或两种以上单体合成的聚合物称为共聚物（copolymer），并可细分为二元共聚物（bipolymer）、三元共聚物（terpolymer）和四元共聚物（quaterpolymer）等。

不同单体在共聚物分子中的排列可以不同，据此可分为 4 种

类型：

（1）无规共聚物（random copolymer）　不同单体在分子链中是无规则随机排列的。

（2）交替共聚物（alternating copolymer）　单体 A 和单体 B 在共聚物中交替分布，它是无规共聚物中的一种特例。

（3）嵌段共聚物（block copolymer）　单体 A 的长序列和单体 B 的长序列交替出现，一般有二嵌段、三嵌段等。

（4）接枝共聚物（graft copolymer）　在一种单体形成的主链上接枝另一种单体形成的侧链，称为接枝共聚物。

三、构型

构型（configuration）是分子中由化学键所固定的原子或原子团在空间上的几何排列，这种排列是稳定的，要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。分子链构型不同的异构体，可分为立体异构和几何异构两种。

1. 立体异构

立体异构也称为旋光异构。饱和烃类化合物分子中的碳原子，其四个共价键形成一个锥形四面体结构，当碳原子上取代基不同时，这个碳原子就称为不对称碳原子，或手性碳原子，记为 * C。有不对称碳原子的化合物，可以存在互为镜像的旋光性不同的两种对映体，也称为旋光异构体，见图 1-3。

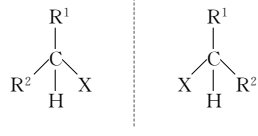


图 1-3　分子的对映体

在高分子链上，考察其旋光异构体的分类是根据相对构型来确认的。如单取代乙烯类高分子，由于链节两端不相同，在一个结构单元中有一个不对称碳原子，就有两种旋光异构单元存在，它们在高分子链中有 3 种排列方式。

（1）**全同立构**　即在高分子链上，每一个不对称碳原子都具有相同的构型，如把高分子链拉成平面锯齿形，则取代基 R 排布于主链平面的同侧［图 1-4(a)］。

（2）**间同立构**　即在高分子链上，由两种旋光异构单元交替出现的构型，取代基 R 交替排布在主链平面的两侧［图 1-4(b)］。

（3）**无规立构**　即在高分子链上，每一个不对称碳原子的构型（即两种旋光异构单元）完全无规则地排列，取代基 R 无规则地排布在主链平面的两侧［图 1-4(c)］。

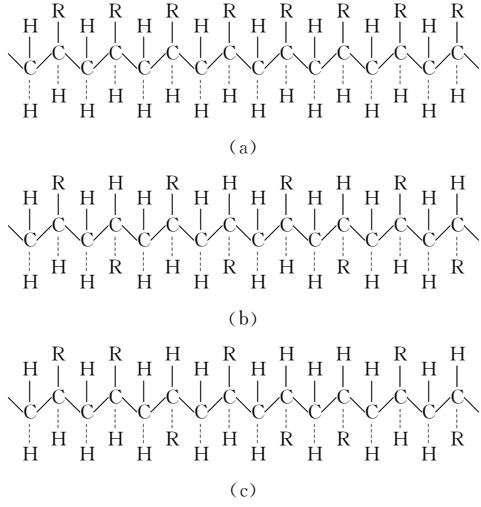


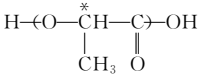
图 1-4　单取代聚烯烃的三种立体构型示意图

（a）全同立构；（b）间同立构；（c）无规立构

以聚丙烯为例，如将碳链拉直成锯齿形，排在同一平面上，甲基 R 可能全部处于该平面的同侧，形成全同立构；甲基 R 也可能规则相间分布在该平面的两侧，形成间同立构，这两种都是立体规整结构，对聚合物性能有显著改善，是通过定向聚合制得的。如甲基 R 毫无规则地分布在该平面的两侧，则形成无规立构。全同立构和间同立构的聚丙烯熔点分别为 180℃和 134℃，强度较高，可以纺丝，称为“丙纶”，用途很广，而无规聚丙烯却是一种橡胶状

的强度很差的弹性体，没有商业价值。但要指出，大多数无规立构聚合物也有其用武之地，如无规立构聚苯乙烯因为不能结晶，透明性特别好，着色性和加工性能优良，合成工艺简单，得到大规模发展，是塑料三大品种之一。

对于小分子物质，不同的构型常有不同的旋光性。大多数高分子在主链上虽然含有许多不对称碳原子，但由于内消旋作用，并不真正具有旋光性。只有如聚 L-乳酸那样的聚合物，连接手性 C 原子的四个原子或基团各不相同，才真正具有旋光性。



聚 L-乳酸

2. 几何异构

几何异构又叫顺反异构。当主链上存在双键时，由于双键中 π 键的存在，形成双键的碳原子上的取代基不能绕双键旋转。当组成双键的两个碳原子同时被两个不同的原子或基团取代时，由于基团在双键两侧排列方式不同而有顺式构型和反式构型之分，这称为几何异构体。以图 1-5 所示的聚 1,4-丁二烯为例，双键上基团在双键一侧的为顺式，在双键两侧的为反式。

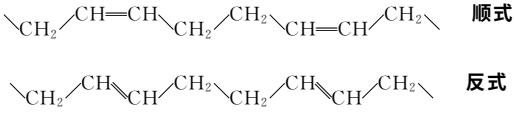


图 1-5　顺式聚 1,4-丁二烯和反式聚 1,4-丁二烯

两者结构不同，性质相差极大。前者链间距离大，是一种弹性很好的橡胶，后者则因结构规整，易结晶，弹性差，使用价值小。

四、分子构筑

所谓分子构筑（architecture）是指高分子的各种样式。高分子最一般的样式是线形的，此外还有梳形支化、星形支化、树枝状和交联网络等。图 1-6 列出了几种主要的高分子构筑。

需要全本请访问 www.ertongbook.com