

HD I 三聚体改性水性聚氨酯复合分散体的研究

陈广祥, 李金玲, 叶代勇 (华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

摘要:合成了以己二异氰酸酯 (HD I) 三聚体代替部分甲苯二异氰酸酯 (TD I), 并用环氧树脂 E - 20 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 复合改性的水性聚氨酯 (WPU) 分散体, 应用傅里叶红外光谱 (FT - IR) 和原子力显微镜 (AFM) 分析了产物的结构和表面形貌, 采用示差扫描量热仪 (DSC) 测定了聚合物的玻璃化温度。研究表明, 随着 HD I 三聚体含量的增加, PU 乳液的外观变好, 耐黄变性改善; 而 E - 20 和 MMA 含量的增加使涂膜的机械性能变好, 耐水性增加。当 HD I 三聚体、E - 20 和 MMA 的添加量分别为 10.5%、5%、20% 时, 改性水性聚氨酯 (WPU) 复合分散体的综合性能较好。

关键词:水性聚氨酯; 改性 HD I 三聚体; 环氧树脂; 甲基丙烯酸甲酯

中图分类号: TQ 360.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253 - 4312 (2009) 09 - 0041 - 05

Research on HD I Trimer Modified Hybrid Waterborne Polyurethane Dispersion

Chen Guangxiang, Li Jinling, Ye Daiyong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Waterborne polyurethane (WPU) dispersion was synthesized with both hexamethylene diisocyanate (HD I) trimer and toluene diisocyanate (TD I), which was modified by E - 20 epoxy resin and methyl methacrylate (MMA). The molecular structure of WPU dispersion was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT - IR), and surface morphology of its film was tested by Atomic Force Microscope (AFM). The glass transition temperature (T_g) of polymer was measured by Differential Scanning Calorimetry (DSC). With the increasing of HD I trimer content, the appearance and yellow resistance of PU emulsion were improved. The mechanical properties and water resistance of film improved as increase of the amount of E - 20 and MMA. The comprehensive performance of the modified hydride waterborne polyurethane dispersion was good when the amount of HD I trimer, E - 20 and MMA were 7.5%, 5% and 20% respectively.

Key Words: waterborne polyurethane; HD I trimer modification; epoxy resin; methyl methacrylate

0 引言

水性聚氨酯以水为介质, 其挥发性有机化合物含量低, 且运输安全、施工方便, 已在涂料、粘合剂及皮革涂饰剂等领域得到广泛应用^[1-2]。然而, 单一的水性聚氨酯存在胶膜力学性能不佳、耐水性差等缺点, 必须对其改性^[3-4]。受原料品种和价格的限制, 制备聚氨酯乳液常用的二异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯 (TD I), TD I 为芳香族二异氰酸酯, 由其制得的聚氨酯在受热或光照下容易老化黄变。为克服以上缺点, 本文以己二异氰酸酯 (HD I) 三聚体代替部分 TD I, 同时添加环氧树脂和丙烯酸酯对水性聚氨酯进行复合改性。HD I 三聚体具有三官能度的结构, 且挥发性极低, 毒性较小, 以 HD I 三聚体改性水性聚氨酯, 不仅可以减少对人体和环境的危害, 还可以提高树脂的交联密度, 改善耐黄变性和耐水性等^[5]。目前, HD I

三聚体一般用来作双组分水性聚氨酯的固化剂^[6], 直接应用在单组分水性聚氨酯的改性上国内还没有研究, 国外也只有少数报道^[7]。环氧树脂具有高模量、高强度和耐化学性好等优点, 聚丙烯酸酯 (PA) 具有较好的耐水性、耐候性, 同时利用环氧树脂和聚丙烯酸酯对水性聚氨酯进行复合改性, 能得到性能优良的聚氨酯 - 丙烯酸酯 (PUA) 复合乳液^[8-10]。

1 实验部分

1.1 实验原料

甲苯二异氰酸酯 (TD I): 工业级, 日本三菱化成工业公司; 己二异氰酸酯 (HD I) 三聚体 (Desmodur N3390), 工业级, 拜耳公司; 聚醚二元醇 (N220): 工业级, 南京金钟山化工有限公司; 1, 4 - 丁二醇 (BDO): 工业级, 广州石油化工总厂; 二羟甲基丙

酸 (DMPA):工业级,瑞典公司;三乙胺 (TEA):上海凌峰化学试剂有限公司;乙二胺 (EDA):天津市博迪化工有限公司;*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP):中国医药集团上海化学试剂公司;丙酮:工业级,广州新建精细化工厂;甲基丙烯酸甲酯 (MMA):工业级,广州超云化学工业有限公司;偶氮二异丁腈 (A BN):广州化学试剂厂;环氧树脂 E-20:工业级,东风化工厂。

1.2 乳液合成步骤

在干燥氮气的保护下,将计量的 N220、TD 和 HD I三聚体加入到带有搅拌器、温度计和回流冷凝管的四口烧瓶中,60~90 °C 下反应 1~3 h,降温到 50~70 °C,加入 BDO 反应 1~3 h,用正丁胺滴定法判断反应终点;达到终点后加入 E-20 和溶有 DMPA 的 NMP 溶液,反应至—NCO 基含量达到理论值,反应过程中视情况添加适量的丙酮控制预聚体的黏度。然后降温到 30~50 °C,加入计量的 MMA,搅拌均匀后在强力分散机的高速搅拌下一次性加入 TEA 的水溶液进行乳化中和,并加入 EDA 扩链,然后在 50~80 °C 下,2~4 h 内均匀滴加 A BN 的丙酮溶液,引发丙烯酸单体进行聚合反应,滴加完后保温 1~2 h,降温到室温出料,减压蒸馏除去丙酮,过滤后得到最终的 PUA 乳液。

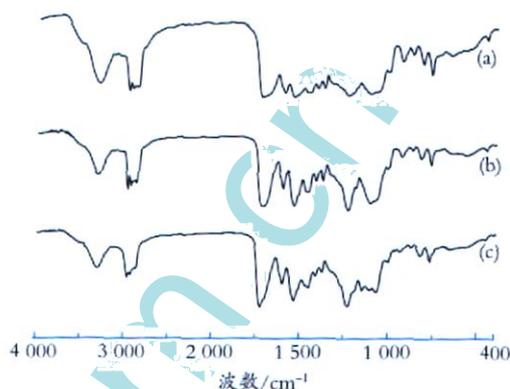
1.3 分析与表征

树脂结构采用红外光谱仪 FT-IR spectrum-2000 (Perkin-Elmer) 分析,测定范围 400~4 000 cm^{-1} ;采用马尔文 ZS Nano S 型纳米粒度分析仪 (英国 Malvern 仪器有限公司) 测试水性聚氨酯分散体平均粒径;采用 DV-2+PRO 数字式黏度计,于 25 °C 下测定黏度;采用 TG16 台式高速离心机,将乳液装满离心管的 2/3 左右,置于离心机中,以 4 000 r/min 的速度运转 10 min,立即观察乳液是否有分层聚沉的情况,测定离心稳定性;采用 DSC204C 示差扫描量热仪,起始温度为 -80 °C,终止温度为 120 °C,升温速率为 10 °C/min,通氮气保护,进行 DSC 分析测试;采用 CSFM-3000 扫描探针显微镜 (本原纳米仪器公司) 进行 AFM 分析测试;称取质量为 m_1 的乳胶膜,浸入去离子水中,24 h 后取出,用滤纸吸干表面水分后称其质量 m_2 ,吸水率 = $[(m_2 - m_1) / m_1] \times 100\%$ 。—NCO 含量的测定按国标 GB/T6743—1986 采用二正丁胺滴定分析法;涂膜拉伸强度按 GB/T528—1992 测定,断裂伸长率按 GB/T2412—1998 测定;摆杆硬度按 GB/T1730—1993 测定。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为水性 PU、E-20 改性的水性 PU 和 E-20 及 MMA 共同改性的水性 PUA 的红外光谱图。



(a)—WPU; (b)—E-20 改性的 WPU; (c)—E-20 和 MMA 改性的 WPU

图 1 水性聚氨酯分散体的红外光谱图

Fig 1 FT-IR spectrum of aqueous polyurethane emulsion

从图 1 可知 (a) 曲线为水性 PU 谱图,图中 2 280~2 270 cm^{-1} 处的—NCO 峰消失,而 3 310 cm^{-1} 处和 1 728 cm^{-1} 处有很强的—NH 和 C=O 吸收峰,这说明在预聚过程中—NCO 与—OH 反应生成了大量的氨基键,1 229 cm^{-1} 处为氨基基团中的伸缩振动峰,这也说明氨基键的存在。(b) 曲线为 E-20 改性的水性 PU 谱图,与 (a) 曲线相比,在 1 300 cm^{-1} 处有环氧树脂季碳原子的特征峰,910 cm^{-1} 处环氧基的特征峰消失,在 3 500 cm^{-1} 处的羟基特征峰消失。红外光谱分析表明环氧树脂的羟基和环氧基全部参与反应生成了环氧改性的阴离子水性聚氨酯结构。(c) 曲线为 E-20 及 MMA 共同改性的水性 PUA 谱图,与 (a)、(b) 曲线相比,在 1 150 cm^{-1} 处多了一个较强的吸收峰,该峰是甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的 C—O 基团伸缩振动特征峰^[11],由此可以说明,该乳液是 PUA 的复合乳液。

2.2 HD I三聚体添加量的影响

在不添加环氧树脂和丙烯酸酯改性的情况下,保持—NCO 总量和 N220、DMPA、BDO 等含量不变,只改变 HD I三聚体与 TD 的物质的量的比,研究 HD I三聚体添加量对水性聚氨酯性能的影响,见表 1 和表 2。

表 1 HD I三聚体含量对 WPU 乳液性能的影响

Table 1 Effect of HD I trimer content on performance of WPU emulsion

n (tri-HD I)	n (TD I)	分散体外观	离心稳定性	粒径 /nm	黏度 / (mPa·s)	固含量 /%	凝胶率 /%	耐黄变性 (60 d)
0		乳白,半透	无沉淀	66	13.4	30.4	0.06	变黄
4.5		乳白,半透	无沉淀	77.8	15.3	30.1	0.18	微黄
7.5		白色,清透	无沉淀	57.7	23.8	29.6	0.34	微黄
10.5		白色,清透	无沉淀	62.4	16.6	28.9	0.56	没变化
15.0		白色,清透	少量沉淀	64.8	16.0	28.5	1.75	没变化

表 2 HD 三聚体含量对 WPU 涂膜性能的影响

Table 2 Effect of HD I trimer content on performance of WPU film

$n(\text{tri-HD I})$ $n(\text{TD I})$	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	硬度	吸水率 /%
0	2.74	682.5	0.47	37.8
4.5	2.18	625.8	0.41	45.3
7.5	1.87	585.0	0.38	48.9
10.5	2.52	536.7	0.44	36.2
15.0	2.98	440.0	0.51	25.7

从表 1 可以看出,随着 HD 三聚体含量的增加,合成的水性聚氨酯分散体外观由半透明变成透明,外观变好,黏度先增加后降低,离心稳定性下降,但耐黄变性变好。当 $n(\text{tri-HD I})/n(\text{TD I})$ 超过 10.5 时,乳液放置 60 天未见变黄。这是因为 HD 三聚体不含苯环结构,不存在受光照易老化发黄的问题,因此 HD 三聚体的加入能够增加乳液的耐黄性。此外,HD 三聚体具有三官能度的结构,随着其含量的增加,体系的平均官能度增大,分子间的缠绕结构增加,流动体积增加,故黏度增大;随着三聚体含量的进一步增加,乳液中大分子间作用力增大,呈紧密线团状,流动单元体积反而减小,运动阻力

变小,因此黏度又呈下降趋势^[12]。

从表 2 可知,随着 HD 三聚体含量的增加,水性聚氨酯涂膜的吸水率先升高后降低,而拉伸强度和硬度先降低后升高,断裂伸长率下降。这是因为 HD 三聚体含量的增加虽然可以使树脂的交联度增加,但在 $-\text{NCO}$ 总量不变的情况下,TD I 含量会减少,使树脂的刚性苯环结构减少。在 HD 三聚体添加量较少的情况下,体系的交联结构较少,对涂膜性能的影响不明显,涂膜的硬度和拉伸强度主要因体系中刚性苯环结构减少而下降,吸水率则增加;当 HD 三聚体含量进一步增加时,树脂的交联度较大,涂膜性能主要受到体系中交联结构增加的影响,因此硬度和拉伸强度增加,吸水率降低。此外,由于 HD 三聚体的相对分子质量大于 TD I 的相对分子质量,在 $-\text{NCO}$ 总量不变的情况下,HD 三聚体含量的增加使树脂的总质量增加,软段的含量相对降低,因此涂膜的断裂伸长率降低。综合来看,适宜的 HD 三聚体添加量为 10.5% 左右。

2.3 环氧树脂添加量的影响

固定 $n(\text{HD 三聚体})/n(\text{TD I})$ 为 10.5,采用环氧树脂 E-20 改性水性聚氨酯,研究环氧树脂的添加量对水性树脂和涂膜性能的影响,结果列于表 3。

表 3 环氧树脂含量对水性聚氨酯性能的影响

Table 3 Effect of E-20 content on properties of WPU

$w(\text{E-20})$ / %	分散体外观	离心稳定性	粒径 / mm	黏度 / (mPa·s)	固含量 / %	凝胶率 / %	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	摆杆硬度	吸水率 /%
0	透明	无变化	62.4	16.6	28.9	0.56	2.52	536.7	0.44	36.2
3	浅蓝,半透明	无变化	68.7	17.8	29.7	0.64	2.93	483.8	0.51	25.1
5	浅蓝,半透明	无变化	74.1	20.2	30.5	0.75	3.51	444.2	0.57	19.2
7	乳白,半透明	极少沉淀	95.6	24.1	30.2	1.02	3.95	396.7	0.62	14.7
9	乳白,不透明	少量沉淀	115	27.5	29.6	1.81	4.26	334.2	0.67	10.1

从表 3 可以看出,随着环氧树脂添加量的增加,聚氨酯分散体的外观变差,离心稳定性下降,但胶膜的吸水率降低,耐水性提高,拉伸强度增加,机械性能增强。这是因为,一方面环氧树脂中羟基的官能度大于 2,反应能够形成一定的三维网状结构,使树脂的交联密度增加,从而能够提高胶膜的拉伸强度和降低吸水率^[13];另一方面,随着环氧树脂含量的增加,水性聚氨酯树脂中刚性苯环结构增多,硬段含量增大,提高了水性聚氨酯硬段的玻璃化温度,同样可以达到改善胶膜机械强度和耐水

性的目的。但是环氧树脂含量过大,树脂的交联密度较大,降低了聚氨酯树脂的亲水性,使水性聚氨酯乳液的外观变差,贮存稳定性下降。适宜的环氧树脂添加量为 5% 左右。

2.4 MMA 添加量的影响

固定 $n(\text{HD 三聚体})/n(\text{TD I})$ 为 10.5, $m(\text{E-20})/m(\text{PU})$ 为 5 的情况下,研究 MMA 的添加量对水性 PUA 性能的影响,结果见表 4。

表 4 MMA 含量对 PUA 性能的影响

Table 4 Effect of MMA content on properties of PUA

$w(\text{MMA})$ / %	分散体外观	离心稳定性	粒径 / mm	黏度 / (mPa·s)	固含量 / %	凝胶率 / %	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	摆杆硬度	吸水率 /%
0	浅蓝,半透明	无变化	74.1	20.2	30.5	0.75	3.51	444.2	0.57	19.2
10	乳白,半透明	无变化	98	18.5	30.8	0.94	4.10	416.7	0.60	16.3
20	乳白,半透明	无变化	118	16.3	30.4	1.13	4.60	382.4	0.64	13.1
30	乳白,不透明	极少沉淀	144	14.7	29.6	1.54	4.96	350.9	0.69	9.4
40	乳白,不透明	少量沉淀	176	12.6	28.9	2.06	5.28	332.5	0.72	7.6

从表 4 可知,随着 MMA 含量的增大,PUA 复合乳液的粒

径增大,黏度下降,外观和稳定性变差;而涂膜的拉伸强度和

硬度增加,断裂伸长率和吸水率则降低。这是因为 MMA 含量增大时,包裹于每个 PU 胶粒中的 MMA 增多,胶粒中的疏水链段比例增大,使得胶粒在水的包围中,被挤压导致胶粒间发生融合,形成了新的大胶粒,使胶粒粒径增大,故外观变差;同时由于胶粒粒径增大,其表面离子基团的分布密度减小,双电层作用减弱,乳液的电位减小,离子间的排斥力减小,故贮存稳定性下降。另外乳胶粒径增大时,其胶粒表面积减少,被吸附的水合层含量减少,相应于减少了分散相的体积,按照 Moony 的理论^[14],分散相的体积越小,乳液的黏度也越小。

由于 MMA 为硬单体,与 PU 硬段的极性相似且易形成氢键,具有较好的相容性,所以随着 MMA 含量增大,相当于提高了 PUA 硬段比例,使硬段所形成的微区具有高强度、高硬度及不易被溶剂破坏的特点。故涂膜的拉伸强度和硬度增大。随着 MMA 含量的增大,相应降低了 PU 分子结构中软段的比例,而软段非晶区提供柔软弹性,故断裂拉伸率减小。此外,聚氨酯水分散体胶膜因为分子链具有较好的亲水性,很快被水渗入、溶胀,表现为吸水率较大,而丙烯酸酯改性后的胶膜,疏水的丙烯酸酯阻碍了水分子的渗入。丙烯酸酯的含量越高,在每个胶粒中,疏水的链段的比例越高,水分子的渗入程度越低,从而吸水率降低。适宜的 MMA 添加量为 20% 左右。

2.5 玻璃化温度测试

图 2 和图 3 分别为 PU 和 PUA [$m(\text{MMA})/m(\text{PU}) = 20$] 的 DSC 曲线。

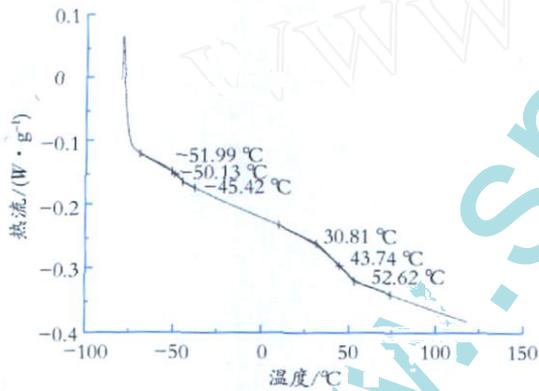


图 2 PU 的 DSC 曲线
Fig 2 DSC curve of WPU

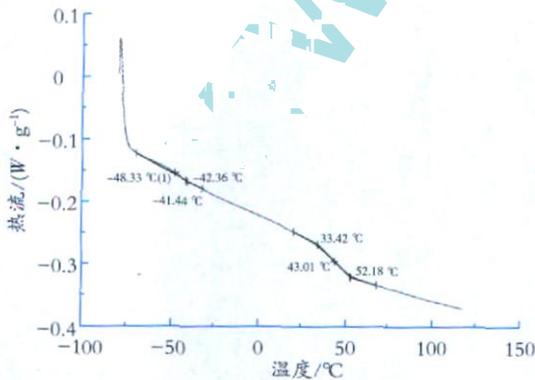


图 3 PUA 的 DSC 曲线
Fig 3 DSC curve of WPUA

从图 2、图 3 中可以看出,PU 和 PUA 都存在 2 个玻璃化温度,较低的为软段的玻璃化温度 (T_{g1}),较高为硬段的玻璃化温度 (T_{g2}),这说明该聚合物为由软、硬段构成的二相体系,并且硬段与软段存在明显的微相分离状态,造成这种微相分离状态的原因,除了软、硬段各自的极性差异外,还由于离子基团的静电作用提高了硬段微区的凝聚力,硬段中氢键的存在也推动了微相分离,使硬段具有较高的玻璃化温度。图 3 与图 2 相比,聚合物 T_{g1} 由 -50.13 升高到 -42.36 , T_{g2} 由 43.74 降低到 43.01 , T_{g2} 与 T_{g1} 的差值减小,这说明 MMA 与 PU 有一定的相容性^[14]。

2.6 PU 和 PUA 膜的表面形貌

采用原子力显微镜 (AFM) 分析方法可得到样品表面形态的三维形貌图像,从而能准确、具体地观察到树脂涂膜的表面形貌。图 4 为 WPU 涂膜表面的 AFM 三维形貌图,图中疏水区为凹陷部分,而亲水区为突出部^[15]。从图 4 中可以看出,单纯的 PU 涂膜表面不平整,起伏较大,存在明显的凹陷疏水区和突出的亲水区;而图 5 为 WPUA 涂膜表面的 AFM 三维形貌图,其表面较为平整,不存在突出的亲水区。这表明,加入 MMA 后,聚合物的耐水性得到提高。

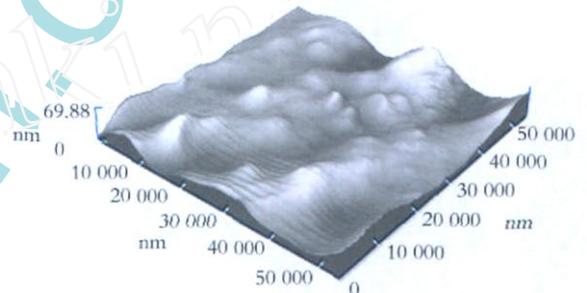


图 4 WPU 的 AFM 三维形貌图
Fig 4 Three - dimensional AFM image of WPU

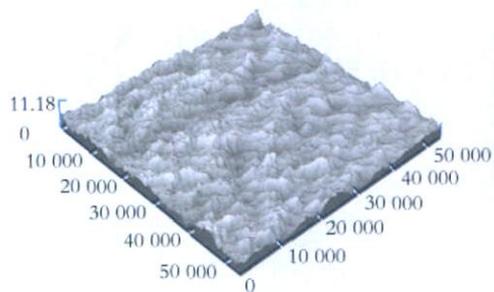


图 5 WPUA 的 AFM 三维形貌图
Fig 15 Three - dimensional AFM image of WPUA

3 结语

用 HD 三聚体、E - 20 和 MMA 复合改性水性聚氨酯,研究了 HD 三聚体用量、E - 20 含量和 MMA 含量对水性聚氨酯分散体性能的影响。结果表明 HD 三聚体的加入能够改善 PU 乳液的耐黄变性能和耐水性,E - 20 和 MMA 的加入能够提高涂膜的机械性能和耐水性,当 $n(\text{HD 三聚体})/n(\text{TDI})$ 为 10.5, E - 20 的含量为 5%, MMA 的含量为 20% 时,所得的水

性聚氨酯复合分散体综合性能最好。

参考文献

- [1] 瞿金清, 陈焕钦. 环氧改性水性聚氨酯涂料的合成与性能研究 [J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(5): 570 - 574.
- [2] 任伟, 徐海涛, 杨勇. 水性聚氨酯的制备和应用发展 [J]. 聚氨酯工业, 2005, 20(3): 28 - 32.
- [3] 于良民, 王秀娟. 水性聚氨酯的改性及水性聚氨酯涂料 [J]. 热固性树脂, 2007, 2(4): 44 - 46.
- [4] 瞿金清, 陈焕钦. 水性聚氨酯涂料研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 43 - 46.
- [5] SHNDOM. Properties of HDI trimer for coating systems [J]. Polym Mater Sci Eng, 1983, 49: 169 - 173.
- [6] 夏卫华, 哈成勇. 异氰酸酯固化剂的研究进展 [J]. 材料保护, 2001, 34(9): 27 - 29.
- [7] BYOUNG UK AHN, SU KYOUNG LEEA, SANG KUK LEEB, et al UV curable polyurethane dispersions from polyisocyanate and organosilane [J]. Progress in Organic Coatings, 2008(4): 258 - 264.
- [8] NOBLE K L. Waterborne polyurethane [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32(3): 131 - 136.
- [9] LEE J S, SHM J H. Modification of aqueous polyurethanes by forming latex interpenetrating polymer networks with polystyrene [J]. Colloid Polymer Science, 2001, 279(3): 959 - 965.
- [10] 刘春华, 方治齐. 环氧树脂改性水性聚氨酯 - 丙烯酸酯的初步研究 [J]. 聚氨酯工业, 2000, 15(3): 21 - 23.
- [11] 黄洪, 傅和青, 邓艳文, 等. 环氧树脂与丙烯酸酯复合改性水性聚氨酯的合成研 [J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(4): 583 - 587.
- [12] 卢秀萍, 王文杰. 交联水性聚氨酯的制备及性能研究 [J]. 聚氨酯工业, 2006, 21(4): 18 - 21.
- [13] 姜守霞, 孙威, 周照毅. 环氧改性水性聚氨酯涂料的合成研究 [J]. 应用化工, 2003, 32(5): 17 - 21.
- [14] 瞿金清, 李佩妍, 陈焕钦. 甲基丙烯酸甲酯与水性聚氨酯的共聚反应 [J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2004, 32(8): 54 - 58.
- [15] SAUER B B, MCLEAN R S, THOMAS R R. Tapping mode AFM studies of nano - phase on fluorine - containing polyester coatings and octadecyl trichlorosilane monolayers [J]. Langmuir, 1998, 14: 3045.

收稿日期 2009 - 05 - 27 (修改稿)

涂料史话之十

秋实果满园

始于 20 世纪 50 年代末的《涂料工业》杂志, 经 3 年困难时期的考验, 历 10 年文革浩劫的磨炼, 欣逢 30 年改革开放春风甘霖滋润, 辛勤 50 年耕耘汗水秋实硕果满园。作为中国涂料界最具权威性、导向性、实用性和珍藏性兼具的《涂料工业》期刊, 半个世纪以来, 与广大读者 (涂料科技工作者、涂料生产工作者、各级管理工作者) 技术相连, 足迹相印, 始终与时代同呼吸, 共命运。一代又一代《涂料工业》编辑工作者矢志不渝, 拼搏接力, 在广大读者、作者和领导者的厚爱下, 终于在具有 5 000 多年油漆 (涂料) 使用历史的九州大地上, 绽开了涂料科技期刊奇葩——《涂料工业》, 成就了《涂料工业》成为可贵的三核心期刊, 即中文核心期刊、中国科技核心期刊、RCCSE 中国核心学术期刊。原全国人大副委员长顾秀莲部长在《涂料工业》迎接创刊 50 周年之际, 拨冗挥毫, 赠送了“集涂料精英智慧, 创涂料工业精品”的墨宝, 勉励《涂料工业》继续努力, 争创第一流的精品期刊。创刊 50 周年, 是《涂料工业》新的起点。刊物将坚持正确的办刊方针, 倡导百家争鸣, 弘扬学术民主精神, 宣传人与自然和谐理念, 昭示涂料精华, 使《涂料工业》成为中外涂料技术交流的平台, 联系涂料同仁情感的纽带, 培植涂料新锐的园地。永葆中华涂料媒体第一家的青春活力。

先驱播良种, 禾苗植陇原, 绿叶迎春天, 壮根扎江南, 开放培沃土, 迈进新纪元, 展览放异彩, 会议谱新篇, 信息增魅力, 秋实果满园。为纪念创刊 50 周年, 涂料史话连载告一段落, 热忱欢迎读者多提宝贵意见。在此, 特别向曾亲自参与《涂料工业》编辑的先辈和战友表示诚挚感谢。

曹惠民 曹啓斌 周本勋 路毓俊 张文富 孟庆 陈山南 徐铭文 谢道力
龙治扬 魏洪义 于会亭 方铭琰 谢凯成 陈湘南 邓海球 顾素静 穆颖



前排左起: 傅雪雁 杜安梅 陈红 杨静
后排左起: 鄂忠敏 竺玉书 严杰 胡靖玮
现任编辑部同仁