

涂料行业职业技能鉴定培训教材

涂料合成树脂工

刘登良 主编



CHEMICAL INDUSTRY PRESS



化学工业出版社

涂料行业职业技能鉴定培训教材

涂料合成树脂工

刘登良 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材以技能培训为基础,着重介绍涂料用树脂的合成工艺,设备的基础知识和基本原理,合成单元操作的基本技能,合成树脂产品性能、产品标准及控制指标;同时强调防火、防爆和防毒等安全及职业健康常识,以及必要的防范措施;也加强相关法律法规知识、质量管理体系和环境管理体系的相关基础知识和管理制度要求。

本书是一本通用性教材,涵盖初级工、中级工、高级工和技师的培训内容。在实践过程中,培训教师可根据培训鉴定大纲的要求,分级别选择适当内容完成教学。

图书在版编目(CIP)数据

涂料合成树脂工/刘登良主编.

北京:化学工业出版社,2006.9

涂料行业职业技能鉴定培训教材

ISBN 978-7-5025-9280-6

I. 涂… II. 刘… III. 涂料-合成树脂-

职业技能鉴定-教材 IV. TQ630.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第119178号

涂料行业职业技能鉴定培训教材

涂料合成树脂工

刘登良 主编

责任编辑:顾南君

文字编辑:管景岩

封面设计:潘峰

责任校对:边涛

出版发行:化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

经 销:新华书店北京发行所

印 刷:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市前程装订厂

850mm×1168mm 1/32 10 $\frac{1}{4}$ 印张 261千字

2007年1月第1版 2007年1月北京第1次印刷

购书咨询:010-64982530;010-64918013 购书传真:010-64982630

网 址:<http://www.cip.com.cn>

ISBN 978-7-5025-9280-6

定 价:25.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

《涂料行业职业技能鉴定培训教材》编写说明

在经济全球化和市场国际化的大趋势下，中国作为“世界制造基地”的地位日益突出。因此，提高行业的国际竞争力是我们面临的紧迫而重要的任务。竞争力的核心是人的素质，即人才的竞争。为配合国家劳动和社会保障部 2005 年颁布推行的涂料行业职业技能标准——制漆配色调制工、涂料合成树脂工职业标准，以及分析工、涂装工两个行业职业技能标准的实施，同时为涂料行业职业技能鉴定站的建立和运行打好基础，中国涂料工业协会委托中国涂料工业协会专家委员会组织行业内专家和骨干企业编写了这一套统编教材。

本套教材共 7 个分册：《建筑涂料与涂装工》、《地坪涂料与涂装工》、《防腐蚀涂料与涂装工》、《涂料合成树脂工》、《制漆配色调制工》、《涂料分析检验工》、《木器涂料与涂装工》。其内容依据职业技能鉴定标准的基本要求，涵盖所有四个级别工种的培训范围，着重于基本知识和基本技能的培训，理论联系实际。具体培训时根据不同级别的要求和相应的教学大纲选择适当的内容。

中国涂料工业协会专家委员会指定专家参加编写并主审各个教材。《涂料分析检验工》由海军装备技术研究所及海军装备部领导负责编写，刘登良教授主审。《制漆配色调制工》由清华大学深圳分院沈浩博士组织中华制漆（深圳）有限公司等企业编写。《涂料合成树脂工》由中国涂料工业协会专家委员会刘登良高级工程师、上海涂料公司喻剑峰总工程师、山东乐化集团田玉廉总工程师、江苏三木集团王季昌高级工程师、江苏日出集团程伊前高级工程师、上海华生化工有限公司王建中总工程师等编写。《建筑涂料与涂装工》委托石玉梅教授组织广东华润有限涂料公司和富思特制漆（北京）有限公司进行编写。《防腐蚀涂料与涂装工》由中远佐敦船舶涂料有

限公司王健博士和中远关西涂料化工有限公司刘会成高级工程师负责组织编写。《地坪涂料与涂装工》由广州秀珀化工有限公司周子鹤博士和深圳市景江化工有限公司刘汉杰高级工程师负责组织编写，由刘登良主审。《木器涂料与涂装工》由广东华润涂料有限公司的技术总监叶汉慈组织编写。

这次编写教材任务重，时间短，经验不足，因此在内容的把握上，以及与标准的符合性存在不足，也在所难免。万事开头难，希望在培训和职业技能鉴定过程中，大家多提宝贵意见，以期在再版中得以完善。

在教材编写过程中得到国家劳动和社会保障部，中国石油和化学工业协会职业技能培训指导中心、中国涂料工业协会有关领导的大力支持和指导，同时得到化学工业出版社和参与编写的各公司领导的大力支持，在此一并表示衷心的感谢！

中国涂料工业协会专家委员会

2005.8

前 言

涂料合成树脂工技能鉴定培训教材是配合国家职业技能培训和资格认定的要求,在中国涂料工业协会专家委员会的指导下,由江苏三木集团、江苏日出集团、上海华生化工有限公司、山东乐化集团等国内主要树脂生产厂根据多年的实践,并参考国内外市场主要树脂产品品种及标准汇编的第一本涂料行业树脂合成的统编教材。其中第一、二章由中国涂料工业协会专家委员会刘登良编写;第三章由山东乐化集团田玉廉总工程师编写;第四章由江苏三木集团王季昌高级工程师、王建德高级工程师编写;第五章由江苏日出集团肖雪平高级工程师编写,程伊前高级工程师校对;第六章由上海华生化工有限公司王建中总工程师编写;第七章由江苏三木集团黄金城高级工程师编写。全书由刘登良主编并主审全稿。

本书是一本通用性教材,涵盖初级工、中级工、高级工和技师的培训内容。在实践过程中,培训教师可根据培训鉴定大纲的要求,分级别选择适当内容完成教学。涂料用树脂在我国的发展很快,品种多样化和专业化程度日益提高,生产工艺更加清洁和环保,本教材今后也将会不断加以修订和完善。

本教材以技能培训为基础,着重介绍涂料用树脂的合成工艺,设备的基础知识和基本原理,合成单元操作的基本技能,合成树脂产品性能、产品标准及控制指标。同时强调防火、防爆和防毒等安全及职业健康常识,以及必要的防范措施。作为涂料行业技术工人的培训教材,也加强相关法律法规知识、质量管理体系和环境管理体系的相关基础知识和管理制度要求。

编者

2006年11月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 涂料树脂成膜物的基础知识	5
第一节 涂料树脂成膜物的功能、结构和性能	5
一、涂料树脂成膜物的主要功能	5
二、涂料树脂成膜物的基本形态及性能参数	6
第二节 树脂成膜物的合成工艺基础	9
一、聚合物的定义和基本特性	9
二、涂料树脂成膜物的合成方法	13
第三节 合成树脂工艺和产品质量控制	22
一、原材料的检验和质量控制	23
二、生产过程控制	23
三、产品的质量控制在	24
第三章 醇酸、聚酯树脂合成工艺	25
第一节 化学反应原理	25
一、酯化反应	25
二、醇解反应	26
三、酸解反应	27
四、酯交换反应	27
五、醚化反应	27
六、不饱和脂肪酸的加成反应	28
七、不饱和脂肪酸与其他化学物质的加成反应	29
八、缩聚反应	29
第二节 聚合物结构、分子量和分子量分布、官能度和树脂 性能的关系	30
一、聚合物结构与分子量和分子量分布	30
二、醇酸树脂官能度与聚合度及配方计算	31

三、体型缩聚、凝胶化与 Carothers 方程	34
第三节 醇酸树脂主要物化性能指标及控制要点	37
一、醇酸树脂的物化指标	37
二、醇解法生产醇酸树脂的控制要点	38
三、脂肪酸法生产醇酸树脂的控制要点	41
第四节 醇酸树脂合成工艺流程设计	42
一、醇酸树脂合成工艺的准备工作和一般要求	42
二、醇解法生产醇酸树脂工艺流程设计	42
三、脂肪酸法生产醇酸树脂工艺流程设计	45
四、兑稀过滤工序	46
第五节 树脂合成主要设备和设备流程	47
一、设备的结构和功能	47
二、设备流程图	52
三、控制仪表设计——自动化、半自动化控制	53
第六节 主要原材料及规格	55
一、油脂	56
二、脂肪酸	61
三、有机酸	61
四、多元醇	62
五、溶剂	63
六、醇酸树脂用的助剂	68
第七节 树脂合成工艺过程及其控制点	69
一、长、中、短油度醇酸树脂	69
二、饱和聚酯树脂	72
三、不饱和聚酯树脂	74
第八节 工艺过程中易出现的问题及解决办法	75
一、醇解过程中易出现的异常现象及解决办法	75
二、酯化过程中易出现的问题及解决办法	76
第九节 安全、职业健康和环境管理	77
一、醇酸树脂的生产厂区现场安全管理	77
二、职业健康	79
三、职业中毒的预防	79

思考题	80
第四章 溶液聚合和丙烯酸树脂合成工艺	82
第一节 化学反应原理	82
第二节 聚合物结构、分子量分布、官能度与树脂性能的关系	84
第三节 树脂的主要物化性能指标及控制要点	86
第四节 树脂合成工艺流程设计	88
第五节 树脂合成主要设备和设备流程设计	90
一、设备的结构和功能及设备流程图	90
二、控制仪表设计——自动化、半自动化控制	91
第六节 主要原材料的规格	94
一、常用单体的规格	94
二、常用引发剂的规格	95
三、常用溶剂的规格	95
第七节 树脂合成过程及其控制点	96
一、丙烯酸树脂配方的设计	96
二、热塑性丙烯酸树脂	99
三、热固性丙烯酸树脂	106
四、与聚氨酯配套的羟基丙烯酸树脂	107
五、与氨基树脂配套的羟基丙烯酸树脂	111
六、其他功能性丙烯酸树脂	116
第八节 聚合工艺过程中发生的异常现象原因及其处理方法	119
第九节 安全、职业健康和环境管理	120
一、安全生产	120
二、安全生产的方针	122
三、丙烯酸树脂的安全生产	123
思考题	124
参考文献	125
第五章 乳液聚合合成丙烯酸共聚乳液的工艺	126
第一节 乳液聚合化学反应原理	126
一、乳液聚合概述	126
二、乳液聚合体系的基本组成	128
三、乳液聚合的成核及反应机理	138

第二节 聚合物乳液及乳液聚合物性能的关系	145
一、聚合物乳液的稳定性	145
二、聚合物乳液的流变性与高固含量乳液	146
三、聚合物玻璃化转变温度	148
四、分子量与分子量分布	149
五、残余单体含量	150
六、聚合物的结构形态	150
第三节 乳液的主要物化性能指标	151
第四节 乳液聚合生产工艺	154
一、间歇乳液聚合	154
二、半连续乳液聚合	157
三、连续乳液聚合	158
四、预乳化工艺	160
五、种子乳液聚合	161
第五节 乳液合成主要设备和设备流程设计	162
一、设备的结构与功能、设备流程图	162
二、控制仪表设计——全自动化、半自动化控制	165
第六节 主要原材料及规格	166
第七节 丙烯酸共聚乳液合成工艺过程	168
一、常规纯丙、苯丙乳液合成工艺	168
二、梯度乳液聚合-核壳结构乳液合成工艺	171
三、弹性乳液制备工艺	172
第八节 工艺过程中发生的凝胶现象原因及处置方法	172
一、凝胶现象	173
二、凝胶现象的原因	173
三、处置方法	174
第九节 安全、职业健康和环境管理	175
一、安全	175
二、职业健康	176
三、环境管理	176
思考题	176

参考文献	177
第六章 多异氰酸酯预聚物——聚氨酯固化剂合成工艺	178
第一节 常用原料	178
一、甲苯二异氰酸酯 (TDI)	178
二、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)	179
三、三羟甲基丙烷 (TMP)	180
第二节 化学反应原理	181
第三节 苯二异氰酸酯的反应活性	184
第四节 聚氨酯固化剂配方计算	186
第五节 聚氨酯固化剂稀释溶剂的选择	186
第六节 聚氨酯固化剂的制取	188
第七节 游离 TDI 的分离	189
一、游离 TDI 的来源	189
二、降低游离 TDI 的方法	190
思考题	197
第七章 环氧树脂及其固化剂	198
第一节 环氧树脂反应原理	198
一、BPA 型环氧树脂化学反应原理	198
二、酚醛环氧树脂 (EPN) 反应原理	202
三、其他特种环氧树脂	203
第二节 环氧树脂的结构与树脂性能的关系	205
一、分子结构与物化性能的关系	205
二、分子量和分子量分布与物化性能的关系	205
三、端基对固化性能的影响	207
第三节 环氧树脂的主要物化性能指标及控制要点	207
一、常用标准缩写	207
二、典型的双酚 A 型环氧树脂质量指标	207
三、环氧树脂质量分析	214
四、环氧树脂的杂质分析	229
第四节 树脂合成工艺流程	235
一、液体树脂装置流程设计	235

二、固体树脂装置流程设计	235
第五节 环氧树脂主要设备和仪表自动控制系统	240
一、环氧树脂生产装置主要设备	240
二、仪表和自动控制系统	241
第六节 主要原材料的质量指标	243
第七节 环氧树脂合成工艺过程及控制要点	244
一、E51、E44 合成工艺过程及控制要点	244
二、E20、E12 直接法合成工艺及控制要点	248
三、E20、E12 及高分子量树脂合成工艺过程及控制要点	250
第八节 工艺过程中容易出现的异常现象、事故及处理方法	252
一、液体树脂生产中的异常情况及其处理方法	252
二、中、高分子量树脂生产中的异常情况及其处理方法	263
第九节 安全、职业健康和环境管理	265
一、安全注意事项与劳动保护措施	266
二、环境管理措施	267
第十节 环氧树脂固化剂及其辅助材料	268
一、环氧固化剂的分类	268
二、胺类固化剂	268
三、酸酐类固化剂	276
四、聚合物类固化剂	278
五、潜伏性固化剂	283
六、咪唑类固化剂	284
七、叔胺类固化剂	284
八、固化反应促进剂	289
九、有机多胺的改性	290
十、低分子聚酰胺合成工艺	295
十一、酚醛改性胺固化剂的合成工艺	298
十二、固化剂的毒性与安全防范措施	299
思考题	303
参考文献	305

第一章 绪 论

涂料是由成膜物树脂、颜填料、助剂和分散介质（溶剂、水或空气）组成的均一分散体系，它们经适当地涂装施工后形成固态连续的涂层。其中成膜物树脂起着关键和基础的作用。顾名思义，树脂本身或树脂将固体颜料黏合在一起固化后形成连续致密的固体薄膜或涂层，称之为成膜物，也叫做基料。

自古以来人们就从大自然中获取成膜物制造涂料。例如，动物血，骨胶，天然植物树脂——虫胶、松香以及具有三千多年历史的中国大漆等，矿物质——石灰、沥青等，还有简单加工的糯米糊等。近代化学工业，尤其是高分子化学和合成工艺学的飞速发展，为涂料成膜物树脂掀开新的一页。19世纪末至20世纪前半期，醇酸树脂替代植物油，并达到全盛时期。近半个多世纪以来，环氧、氯化橡胶、丙烯酸、聚氨酯、有机硅、聚酯、氨基、纤维素及硝基、石油树脂、酮醛树脂等各类合成树脂以及各种各样的改性树脂不断涌现。它们具备可满足各种需求的性能和法律法规要求，逐步取代天然树脂和醇酸树脂的市场份额，成为现代涂料行业发展的主要推动力之一。

现代涂料成膜物种类繁多，分类方法尚未统一。我国以前对涂料的分类是以十八大类成膜物为基础的，大体上可分为有机树脂成膜物——合成树脂和天然树脂，无机成膜物——高模数硅酸盐、磷酸盐等，以及有机/无机杂化改性成膜物——工程硅氧烷类等三大类；按分散体系可分为固体、液体、水溶性、水乳液、有机分散液、粉末树脂等；按特种功能和固化方式又分为热塑性、热固性、光固化、后固化、不饱和树脂等。

目前涂料用树脂成膜物包括植物油脂、天然树脂、沥青、酚醛

树脂、纤维素酯、醇酸树脂、氨基树脂、聚酯树脂、环氧树脂、异氰酸树脂（聚氨酯固化剂）、丙烯酸树脂、乙烯基树脂及氯化聚烯烃树脂、石油树脂、酮醛树脂、呋喃树脂、有机硅树脂、氟树脂及粉末涂料专用树脂等近 20 大类。随着涂料原材料专业化生产趋势增强，涂料行业中涂料企业自己生产树脂日益减少。有的树脂集中在行业外的树脂行业生产，高性能的氨基树脂等集中在跨国化工公司生产供应，而有的品种如沥青、呋喃等应用越来越少。

本教材主要为合成树脂工的职业技能培训所准备，所包括的内容为最基本、应用面最广、用量最大的涂料用合成树脂。由于篇幅所限，不可能涉及更多的内容。但是，每种树脂合成的化学原理，树脂结构和性能特征与合成工艺的关系，工艺流程及控制点，原材料、设备要求和控制，安全、职业健康及生产环境管理的基础知识和基本技能是合成树脂工必须掌握的内容。本教材的内容涵盖合成树脂工四个级别——初级工、中级工、高级工和技师培训，具体实施过程中，培训教师对每个级别工种依据教学大纲的要求选择相应的内容讲述。

涂料成膜物树脂在本教材中涉及的主要是高分子聚合物，它们的使用性能和施工性能取决于它们的化学结构和成膜方式。其化学结构、官能性、分子量大小和分布、官能团在分子链上的分布决定其机械强度，溶解性，对不同介质的耐性，对气候和盐雾等环境因素的耐久性、耐热性、耐光性等基本性能。同时乳液中粒子大小和分布、乳胶粒子的形态等物理特征也直接影响其成膜性能和涂层性能。而所有一切性能都取决于合成工艺及其精细的控制。

这部分内容对操作工而言可能较深，但技师和高级技工应该有所了解，这样有助于他们掌握工艺过程控制原理。

每一类合成树脂均可通过工艺控制生产出性能不同的系列化产品，即不同牌号的产品。例如，热塑性丙烯酸树脂，改变共聚单体类型和品种、合成工艺条件（温度、时间、加料顺序）、引发剂等可制造出数十种软化点、物理力学性能乃至耐受性不同的产品。至于带有可参与反应成膜官能团的热固性树脂产品，性能变化的跨度

就更大了。

合成树脂产品的性能测试主要包括两个方面的内容。首先是树脂的结构和性能表征。可以采用红外光谱、紫外光谱、质谱、核磁共振光谱等仪器分析方法确定其化学结构和组成，采用凝胶色谱测定其分子量大小和分布，采用粒度分布仪和原子力显微镜、电子显微镜表征乳液粒子的形态学等。这是树脂研发阶段必须解决的问题。同时对热固性树脂官能团的含量和官能度的测定也十分重要。对于合成树脂生产控制和最终产品的检验来说，一些宏观控制指标的检测更为快捷和方便。但是，这些控制指标建立在上述结构表征的基础上。当然不同的树脂具有不同的性能要求和指标，其中主要包括外观（颜色、透明度）、溶液的固含量、黏度、软化点或熔点、溶解性和容忍度、官能团含量（酸值、羟值、碘值、环氧值、NCO%）等。它们现在都有标准的测定方法。

改革开放 20 多年来，我国的涂料成膜物树脂行业在涂料行业快速发展的拉动下，通过自主开发和引进、消化、吸收，以及跨国公司的进入，促使合成树脂行业的工艺水平、品种系列、产品质量、规模 and 市场份额都有很大提高。随着涂料行业向专业化和集团化方向发展，对涂料成膜物树脂品种、质量提出更加多样性、个性化及高性能的要求。因此，对树脂合成工艺及操作工的素质要求更高。面对急剧增长的市场需求，大多数树脂厂着重于规模和外延的扩张，操作工人的职业技能培训和资格认定远远滞后于行业的发展。尽管不同地区、部门、企业都做过职业培训，但其标准化和系统化不够。

树脂合成工的基础知识和基本技能要求在国家职业资格认定标准中有明确的规定。本教材将这些要求加以细化和系统化，对基本知识、基本原理和基本技能加以详细的阐述，其中最重要的包括以下几个方面：

- 无机化学、有机化学和高分子化学的基础知识以及合成树脂的基本物理化学性能；
- 树脂合成工艺学，包括工艺流程、工艺参数的确定和控制，

原材料标准和控制，中间产品的控制等；

- 树脂合成工序的设备流程、设备原理以及相关的电工、机械基础知识；

- 树脂合成设计中的有毒有害原材料和产品，有机溶剂的着火爆炸危险，与之相关的生产安全和职业健康法规、管理制度；

- 明确各个岗位在 ISO 9001 质量管理体系和 ISO 14001 环境管理体系中的职责。

在企业管理中操作工必须遵守《生产操作规程》、《安全生产规程》、《原材料和成品检验规程》、企业的《质量手册》和《程序文件》等管理文件的要求，而基础知识和基本技能是确保这些文件正确执行的基础。

第二章 涂料树脂成膜物的基础知识

第一节 涂料树脂成膜物的功能、结构和性能

一、涂料树脂成膜物的主要功能

树脂成膜物最基本的功能在于成膜后（物理干燥或化学交联）与其他成分紧密结合形成连续均一的涂层，以满足用户对涂层保护、装饰和功能等多方面的需求。对于清漆形成的透明涂层而言，涂层的所有性能都取决于合成树脂，而色漆及功能性涂料还与颜料和添加剂有关。但是，树脂成膜物与各种添加剂的相互作用及匹配性是形成均一涂层的基础。而且颜料体积浓度 PVC 或颜料/基料比 P/B 是配方设计中应考虑的重要参数。

合成树脂成膜物本质上都是高分子聚合物。其中所谓的热塑性树脂，指分子量[●]几千至几十万的均聚物或共聚物，它们在成膜过程中结构不发生变化，只是物理形态从溶液中的超分子分散状态转变成固体涂膜。因此其分子量大小、在溶剂中的溶解性、玻璃化温度 T_g 对成膜性能至关重要。而热固性树脂通常为带有可交联官能团的低聚物树脂，其分子量几千至几万，在成膜过程中与交联剂或固化剂反应，或吸收大气中水、二氧化碳、氧气，或在紫外线和电子束及高温等外加能源作用下交联反应，形成三维本体聚合物涂层。与热塑性树脂成膜物相比，热固性成膜物形成的涂膜具有更高的物理力学性能、耐溶剂性以及耐热性等。而且结构设计和配方调整的空间更加灵活、多变。同时，由于分子量较低，很容易制备高固体分、无溶剂及光固化等环境友好型的

● 本书所讲的分子量都是指相对分子质量。