

刘国杰 编著

# 醇酸树脂涂料

CHUNSUAN SHUZHIZHI TULIAO



化学工业出版社

# 醇酸树脂涂料

CHUNSUAN SHUZHITULIAO

刘国杰 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共十二章，第一～五章是绪论、醇酸树脂涂料、催干剂等制造原理、工艺、发展现状及生产过程污染防治，为使内容完整和从实用考虑，对配方技术和有关计算方法也做了简介。第六～十一章介绍醇酸树脂改性、高固体分和水性醇酸树脂涂料的现状和发展趋势。特将溶胶-凝胶技术改性和超支化醇酸（聚酯）树脂的合成和性能各单列一章，以期引起读者关注。第十二章介绍醇酸（聚酯）树脂涂料涂装及涂装过程污染防治。本书第一个特点是突出醇酸树脂性能改进。能广泛被改性是醇酸树脂的最大特点，也是它最大的优点，是使醇酸树脂处于涂料技术发展前沿，并保持旺盛发展生命力的技术保证。改性包括改变原料路线（改变一元酸、多元醇、多元酸、颜填料等）和改变树脂结构，以及用活性单体和预聚物、液晶、聚苯胺、酮醛树脂等改性，使醇酸树脂品质提升。第二个特点是较系统地介绍以高固体分、水性涂料为代表的环境友好型醇酸（聚酯）树脂涂料的国内外新发展，着重介绍困扰水性醇酸树脂涂膜耐水性差、化学抗性较弱等不足的克服途径。第三个特点是根据醇酸（聚酯）树脂涂料使用有机溶剂量大，强调生产与应用过程中污染的防治，提出安全选用原料的参考意见，及清洁文明生产的建议。

本书可供从事醇酸树脂涂料研究、开发、生产、施工和管理的工程技术人员参考，也可作为高等院校相关专业学生的参考用书。

#### 图书在版编目（CIP）数据

醇酸树脂涂料/刘国杰编著. —北京：化学工业出版社，2015.5  
ISBN 978-7-122-23287-8

I. ①醇… II. ①刘… III. ①醇酸树脂漆  
IV. ①TQ633

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2015）第 047330 号

责任编辑：顾南君  
责任校对：吴静

文字编辑：王琪  
装帧设计：刘丽华

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：北京云浩印刷有限责任公司  
850mm×1168mm 1/32 印张 23 字数 716 千字  
2015 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：88.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

历年来，国内外涂料业界发表的研究醇酸树脂的论文较多。最有名的论文是在醇酸树脂问世的第一个10年前后（1936年）由W. H. Carothers提出醇酸树脂聚合反应中凝胶点的预测理论，并导出醇酸树脂配方设计与计算的著名公式——卡氏公式，奠定了醇酸树脂配方技术的理论基础。但卡氏公式计算的配方与实际有偏差。国外先后有P. J. Flory（1946年）、W. H. Stockmayer（1952年）、R. W. Kilb（1958年）等先后提出醇酸树脂凝胶点预测新的观点和公式，对卡氏公式进行修正，但因推导均较复杂，实用性逊于卡氏公式，工业上未得到普遍采用。1962年出版的T. C. Patton的《Alkyd Resin Technology》（《醇酸树脂工艺学》），主要内容是介绍以卡氏公式为基础的醇酸树脂配方技术和有关计算，是一本醇酸树脂专著。天津油漆厂技术科曾将其译成中文在行业内交流（未正式出版），对国内醇酸树脂配方设计的技术发展有推进作用。20世纪80年代初，吉林大学化学系汤心颐教授用“概率法”简化了Flory的统计力学方法，提出了“醇酸树脂凝胶化的理论”的新观点和配方计算公式，理论计算的配方与醇酸树脂实际生产配方比较吻合，因行业内习惯使用卡氏公式计算配方，汤教授的公式未大范围推广，但用于醇酸树脂新品种研究是有意义的。

陈士杰先生主编的《涂料工艺》（增订本）第一分册，由化学工业出版社在1994年8月出版（即《涂料工艺》第二版），引用了1988年以前的国内外有关文献143篇，对醇酸树脂凝胶化预测和配方计算的各种理论观点及各自特点，结合实际进行了充分叙述，便于读者在对醇酸树脂的研发和生产中选择应用。对当时国内外有关醇酸树脂结构与性能的关系、树脂性能的改进、高固体分和水性化的进展进行了系统总结，特别是总结了他从事醇酸树脂研究开发的实际经验和技術积累，实用性和应用理论结合较好，对国内醇酸树脂技术发展起了重要作用。也是业内有“南虞（兆年）北陈（士杰）”美誉的主要原因。我曾有机会聆听过陈士杰、汤心颐两位老师的授课，受到了直接指导，还进行过深入交流，结合实际工作，感到获益良多，在这里表示衷心感谢！

醇酸树脂自问世以来已有 90 多年历史，一直是涂料行业的“荷重马”，尽管从 20 世纪 50~60 年代以来，其他合成树脂均得到长足发展，但它仍历久不衰，且仍显旺盛发展势头。这是由于醇酸树脂综合性能好，原料来源广泛，以植物油为基础的可再生原料不断增多，工农业的副产物的开拓应用，是发展的重要动力；特别是可以广泛地被改性，性能上推陈出新，并能走在涂料技术和涂料合成树脂品种发展的前列。但长期以来醇酸树脂给人一个错觉，即认为它只是一种量大面广的“大路货”涂料品种，性能上进入不了高档涂料行列。

醇酸树脂分子是以多元醇和多元酸反应生成的酯键为主链，容易被环境腐蚀因子侵蚀而降解，特别是易水解。醇酸磁漆的耐水性标准只有几小时，说明其耐水性较差，故防腐领域一般不推荐使用醇酸涂料，更遑论重防腐涂料领域了。但如果适当改性，情况就会大为改观。如用在 400℃ 以上热处理过的高岭土与普通氧化铁红颜料配合，制成豆油蓖麻油醇酸树脂涂料，其涂膜在 3.5% 的盐水中常温浸泡 28 天 (672h) 后涂膜完好，是原红丹醇酸防锈漆规定耐盐水 96h 的浸泡标准的 7 倍。又如用 1.5% 的聚苯胺/纳米铁氧体复合物改性醇酸树脂，其涂膜在 5% 的盐酸水溶液中进行浸泡 960h 后，涂膜无明显破坏，而未改性的传统醇酸树脂涂膜在 5% 的盐酸水溶液中浸泡 2h 后，涂膜完全溶解，二者差别很大。目前醇酸树脂的一些改性品种已在重防腐领域推广应用。

按 2012 年全国溶剂型醇酸（聚酯）树脂涂料消费量估计，每年使用有机溶剂在 200 万吨以上，是涂料行业排放 VOC（挥发性有机化合物）的大户，要使醇酸（聚酯）树脂可持续发展，开发与推广高固体分、辐射固化、水性、粉末等环境友好型涂料品种是重要方向。国内外陆续开发了系列的活性稀释剂，提高醇酸树脂固体分效果较好，但都有一定局限性，实际商品化的不多。近年来国外推出一种新的气干性醇酸树脂稀释剂——四（2,7-辛二烯基）钛酸酯，在喷涂黏度下固体分可达 70%（质量分数），有些性能还超过传统溶剂型醇酸树脂。不用活性稀释剂，固体分超过 80% 的气干性醇酸树脂在国外已有商品化产品。这是高固体分醇酸树脂中一个新发展趋势。

醇酸树脂水性化工作始于 20 世纪 50 年代，走的是水稀释性的技术途径，但贮存中易产生涂膜“失干”现象，虽有许多改进，仍难达到稳定贮存半年至一年的目标，涂膜的化学抗性也偏低，其原因仍是树脂对水解不稳定。后乳化（外乳化）醇酸树脂乳液贮存稳定性及涂膜性能有所改善，但与同类溶剂型醇酸树脂涂料相比仍有某些差距。采用先进的

纳米技术、超支化技术和新合成技术，不仅改变醇酸树脂水性化的不足，性能上还可达到或超过同类溶剂型醇酸树脂涂料水平。

编写《醇酸树脂涂料》的设想延续了20多年。2008年就撰写了编写提纲，但因工作关系，延迟至今才交稿。

本书共十二章，第一～五章是绪论、醇酸树脂涂料、催干剂等制造原理、工艺、发展现状及生产过程污染防治，为使内容完整和从实用考虑，对配方技术和有关计算方法也做了简介。第六～十一章介绍醇酸树脂改性、高固体分和水性醇酸树脂涂料的现状和发展趋势。特将溶胶-凝胶技术改性和超支化醇酸（聚酯）树脂的合成和性能各单列一章，以期引起读者关注。第十二章介绍醇酸（聚酯）树脂涂料涂装及涂装过程污染防治。本书第一个特点是突出醇酸树脂性能改进。能广泛被改性是醇酸树脂的最大特点，也是它最大的优点，是使醇酸树脂处于涂料技术发展前沿，并保持旺盛发展生命力的技术保证。改性包括改变原料路线（改变一元酸、多元醇、多元酸、颜填料等）和改变树脂结构，以及用活性单体和预聚物、液晶、聚苯胺、酮醛树脂等改性，使醇酸树脂品质提升。第二个特点是较系统地介绍以高固体分、水性涂料为代表的环境友好型醇酸（聚酯）树脂涂料的国内外新发展，着重介绍因扰水性醇酸树脂涂膜耐水性差、化学抗性较弱等不足的克服途径。第三个特点是根据醇酸（聚酯）树脂涂料使用有机溶剂量大，强调生产与应用过程中污染的防治，提出安全选用原料的参考意见，及清洁文明生产的建议。

在本书编写过程中，刘启斌协助查找资料、绘制全书图表，刘梅玲、樊森、刘俊华也协助查找了一些资料，在此一并表示感谢！

本书既是醇酸树脂涂料的专著，也可以说是其发展的阶段性小结，可能有“挂一漏十”的风险，书中欠妥之处也在所难免，敬请专家和读者批评指正。

编著者

2014年8月20日于北京

# 目录

## 第一章 绪论

第一节 醇酸树脂发展史 .....	1
一、醇酸树脂定义 .....	1
二、醇酸树脂发展史 .....	1
第二节 醇酸树脂在涂料工业中的地位 .....	4
第三节 醇酸树脂的分类 .....	6
一、按成膜机理分类 .....	6
二、按树脂分散介质不同分类 .....	6
三、按是否用其他化合物改性分类 .....	6
四、其他类型醇酸树脂 .....	7

## 第二章 来源广泛的醇酸树脂原料

第一节 植物油（脂肪酸）与一元有机酸、多元醇和多元酸 .....	8
一、植物油（脂肪酸）与一元有机酸 .....	8
二、多元醇 .....	19
三、多元酸 .....	20
第二节 醇酸树脂所用溶剂和助剂 .....	21
一、醇酸树脂用的溶剂 .....	21
二、醇酸树脂对溶剂的选择 .....	35
三、醇酸树脂用的助剂 .....	46

## 第三章 醇酸树脂制造

第一节 与醇酸树脂制造有关的化学反应 .....	49
一、醇解反应 .....	49
二、加成反应 .....	50
三、酸解反应 .....	52
四、醚化反应 .....	52
五、酯化反应 .....	52

六、酯交换反应 .....	53
第二节 醇酸树脂配方设计 .....	54
一、缩聚反应过程 .....	54
二、缩聚反应程度与醇酸树脂凝胶点预测 .....	56
三、醇酸树脂的配方计算 .....	62
第三节 醇酸树脂制造 .....	71
一、醇酸树脂制造方法 .....	72
二、醇酸树脂生产设备与操作要点 .....	80
三、醇酸树脂制造举例 .....	93
第四节 无油醇酸(饱和聚酯)树脂制造 .....	99
一、概述 .....	99
二、羟基型饱和聚酯树脂 .....	101
三、羧基型饱和聚酯树脂 .....	116

## 第四章 气干性醇酸树脂涂料制造、性能、应用和污染防治

第一节 醇酸树脂涂料的原料选择 .....	118
一、成膜物——醇酸树脂 .....	118
二、颜料与填料 .....	119
三、醇酸树脂涂料用助剂和溶剂 .....	138
第二节 醇酸树脂涂料制造 .....	140
一、醇酸树脂清漆 .....	140
二、醇酸树脂色漆 .....	143
第三节 气干性醇酸树脂涂料成膜性能及应用 .....	160
一、自动氧化的成膜机理 .....	160
二、影响醇酸树脂涂料干率和性能的因素 .....	166
三、气干性醇酸树脂涂料的应用 .....	174
第四节 醇酸(聚酯)树脂涂料生产过程中污染的防控 .....	174
一、涂料制造业总体排污简况 .....	174
二、醇酸(聚酯)树脂涂料生产过程排污情况 .....	177

## 第五章 催干剂在醇酸树脂涂料中的作用、制造及进展

第一节 醇酸树脂涂料对催干剂的选用 .....	184
一、催干剂在醇酸树脂涂料中的作用 .....	184
二、醇酸树脂涂料对催干剂的选用 .....	184
第二节 催干剂制造 .....	192



一、普通催干剂制造工艺 .....	192
二、铅催干剂替代品——稀土催干剂生产工艺 .....	196
第三节 钴催干剂的替代 .....	203
一、钴催干剂替代的必要性 .....	203
二、用锰复合物替代钴催干剂 .....	204
三、钴催干剂新替代品的探索研究 .....	216

## 第六章 不干性醇酸（聚酯）树脂涂料制造、性能和应用

第一节 不干性醇酸树脂在硝基等非转化型涂料中的性能与应用 .....	225
一、不干性醇酸树脂-乙烯类树脂涂料成膜性能与应用 .....	225
二、醇酸树脂-硝基涂料制造与应用 .....	227
第二节 羟基醇酸（聚酯）树脂-聚氨酯涂料成膜、制造和应用 .....	239
一、涂膜固化反应机理 .....	240
二、醇酸（聚酯）树脂-聚氨酯涂料配方设计与产品性能 .....	244
三、醇酸（聚酯）树脂-聚氨酯涂料的应用 .....	245
第三节 羟基型氨基醇酸（聚酯）树脂涂料制造和应用 .....	249
一、氨基醇酸（聚酯）树脂固化反应机理 .....	249
二、影响氨基醇酸（聚酯）树脂交联反应的因素 .....	253
三、氨基醇酸（聚酯）树脂涂料制造工艺 .....	256
四、氨基醇酸（聚酯）树脂涂料的应用 .....	261
第四节 羧基型聚酯（无油醇酸）树脂粉末涂料制造和应用 .....	267
一、粉末涂料制造工艺 .....	267
二、聚酯树脂粉末涂料固化成膜原理与性能 .....	274
三、影响聚酯/环氧、纯聚酯粉末涂料成膜性能的因素 .....	277
四、聚酯树脂粉末涂料的应用 .....	282
第五节 聚酯树脂多元醇含义和新应用 .....	283
一、聚酯树脂多元醇 .....	283
二、多元醇结构对聚酯多元醇-聚氨酯涂料性能的影响 .....	284
三、以可再生原料为基础的高官能度聚酯多元醇-氨基树脂涂料 .....	288
第六节 高耐久性聚酯粉末涂料的研制 .....	298
一、氟化聚酯树脂的合成及对聚酯粉末涂料性能的改进 .....	298
二、通过美国佛罗里达曝晒试验评价聚酯粉末涂料高耐久性 .....	306

## 第七章 用普通物化方法改性醇酸树脂涂料

第一节 改进醇酸（聚酯）树脂涂料性能的途径及原料来源 .....	313
----------------------------------	-----

一、改进醇酸（聚酯）树脂涂料性能的途径 .....	313
二、开拓原料来源和改进醇酸树脂涂料性能 .....	315
第二节 聚苯胺、酮醛树脂共混改性醇酸（聚酯）树脂涂料 .....	330
一、聚苯胺改性醇酸树脂涂料 .....	330
二、酮醛树脂改性醇酸树脂涂料 .....	338
第三节 乙烯类化合物改性醇酸（聚酯）树脂涂料 .....	340
一、苯乙烯改性醇酸树脂涂料 .....	340
二、丙烯酸（酯）改性醇酸树脂涂料 .....	347
第四节 有机硅改性醇酸（聚酯）树脂涂料 .....	356
一、按醚化或醚交换反应的接枝改性 .....	357
二、有机硅改性醇酸树脂涂料新途径——按脱氢偶联反应的接枝共聚改性 .....	365
三、有机硅改性聚酯树脂 .....	368
第五节 异氰酸酯、环氧树脂、酮醛树脂改性醇酸（聚酯）树脂涂料 .....	370
一、异氰酸酯改性醇酸树脂涂料 .....	370
二、环氧树脂对聚酯树脂涂料的改性 .....	372
三、酮醛树脂改性醇酸树脂涂料 .....	374
第六节 屏蔽型颜填料改进醇酸树脂涂料的防腐性能 .....	376
一、云母氧化铁颜料改进醇酸树脂涂料的耐候性 .....	376
二、片状高岭土制备高防腐性能的醇酸树脂涂料 .....	378

## 第八章 用溶胶-凝胶法复合改性醇酸（聚酯）树脂涂料

第一节 溶胶-凝胶法制备纳米结构的有机/无机杂化涂料的进展 .....	383
一、溶胶-凝胶技术研究进展 .....	383
二、溶胶-凝胶技术是制备有机/无机杂化复合涂料的重要技术 .....	392
第二节 溶胶-凝胶法制备油脂、醇酸/无机杂化纳米复合涂料 .....	397
一、溶胶-凝胶技术制备有机/无机杂化复合涂料技术在醇酸树脂涂料中 的应用 .....	397
二、溶胶-凝胶法制备油脂、醇酸/无机杂化纳米涂料的基本原理 .....	399
三、油脂、醇酸/无机杂化纳米涂料的涂膜性能 .....	416
四、以植物油为基础的有机/无机杂化纳米涂料紫外线固化的可能性 .....	426
第三节 溶胶-凝胶法制备有机/无机杂化纳米复合卷材涂料 .....	435
一、导论 .....	435
二、TEOS/聚酯杂化卷材涂料 .....	435
三、新硅氧烷前驱体的溶胶-凝胶法杂化纳米涂料 .....	439

## 第九章 高固体分醇酸（聚酯）树脂涂料

第一节 醇酸（聚酯）树脂涂料减少 VOC 排放势在必行 .....	441
一、VOC 对环境的危害 .....	441
二、涂料涂装行业 VOC 排放对环境的影响 .....	446
三、醇酸（聚酯）树脂涂料要应对 VOC 限值 .....	448
第二节 改变树脂分子结构提高醇酸树脂固体分 .....	449
一、增加醇酸树脂油度以提高其固体分 .....	449
二、利用液晶基元改性醇酸树脂以提高其固体分 .....	451
三、超长油度“无溶剂”醇酸树脂 .....	455
第三节 加活性稀释剂提高醇酸树脂固体分 .....	457
一、用作醇酸树脂涂料活性稀释剂的要求 .....	457
二、用于气干性醇酸树脂涂料的活性稀释剂品种 .....	457
三、有机铝在高固体分醇酸树脂涂料中的应用 .....	476
第四节 高固体分聚酯树脂涂料 .....	481
一、提高饱和聚酯树脂涂料固体分 .....	481
二、不饱和聚酯树脂涂料 .....	488
第五节 高固体分醇酸（聚酯）树脂涂料涂膜可能产生的缺陷及防治 .....	492
一、高固体分醇酸（聚酯）树脂涂料施工中产生的流挂问题 .....	492
二、高固体分醇酸（聚酯）树脂涂料流挂的控制 .....	495
三、高固体分涂料涂膜可能产生的其他缺陷 .....	503

## 第十章 水性醇酸（聚酯）树脂涂料

第一节 水性醇酸（聚酯）树脂涂料发展概况 .....	505
一、发展水性醇酸（聚酯）树脂涂料意义 .....	505
二、水性醇酸（聚酯）树脂品种分类 .....	505
三、水性醇酸（聚酯）树脂涂料发展概况 .....	507
四、水性醇酸（聚酯）树脂配方设计问题 .....	508
五、水性醇酸（聚酯）树脂涂料发展中问题及解决途径 .....	508
第二节 水稀释性醇酸（聚酯）树脂涂料 .....	509
一、水稀释性醇酸树脂涂料技术路线与关键问题 .....	509
二、气干性水稀释性醇酸树脂涂料 .....	512
三、烘干型水稀释性醇酸（聚酯）树脂涂料 .....	526
第三节 水乳液型醇酸树脂分散体涂料 .....	531
一、水乳液型醇酸树脂分散体涂料 .....	531
二、引入亲水基团的醇酸树脂自分散乳液涂料 .....	533

三、水乳化气干性醇酸树脂分散体涂料的干性 .....	540
第四节 醇酸-丙烯酸树脂常规法改性的水分散体涂料 .....	548
一、气干性醇酸-丙烯酸树脂共混改性水分散体涂料 .....	548
二、水稀释性丙烯酸改性醇酸树脂水分散体涂料 .....	560
第五节 醇酸-丙烯酸杂化复合改性水分散体涂料 .....	566
一、杂化是水性醇酸树脂性能改进的一种重要途径 .....	566
二、醇酸-丙烯酸常规乳液杂化改性 .....	567
三、醇酸-丙烯酸细乳液聚合杂化改性 .....	577
四、聚氨酯改性水性醇酸树脂 .....	581
五、小结 .....	587
第六节 气干性水性醇酸树脂分散体涂料新改性实例 .....	588
一、纳米 $\text{CaCO}_3$ -P (MMA-BA) 原位聚合的复合物改性气干性醇酸树脂水分散体涂料 .....	588
二、纳米级气干性醇酸树脂水分散体涂料的合成与性能 .....	597

## 第十一章 超支化聚酯（醇酸）树脂涂料

第一节 超支化聚酯发展简况 .....	606
一、超支化聚合物 .....	606
二、脂肪族超支化聚酯 .....	610
第二节 用超支化聚酯提高醇酸树脂涂料的固体分和性能 .....	611
一、用超支化聚酯提高气干性醇酸树脂固体分 .....	611
二、用醇解法制备超支化醇酸树脂 .....	619
三、氟化改性超支化醇酸树脂合成与表征 .....	624
第三节 UV 固化的超支化聚酯树脂涂料 .....	633
一、UV 固化聚酯树脂涂料 .....	633
二、UV 固化超支化聚酯树脂涂料 .....	634
第四节 丙烯酸酯-顺酐共聚物改性超支化气干性水性醇酸树脂涂料 .....	642
一、超支化醇酸树脂合成与表征 .....	642
二、丙烯酸酯-顺酐共聚物改性超支化气干性水性醇酸树脂涂料 .....	648

## 第十二章 醇酸（聚酯）树脂涂料涂装及涂装过程污染防治

第一节 醇酸（聚酯）树脂涂料涂装施工简述 .....	656
一、正确涂装工艺的重要性 .....	656
二、涂装前的表面处理 .....	656
第二节 钢铁涂装前的表面处理 .....	662

一、钢铁涂装前表面处理传统工艺 .....	663
二、钢铁涂装前表面处理工艺进展 .....	663
三、原位磷化和醇酸（聚酯）涂料涂装一步处理工艺 .....	667
第三节 有色金属涂装前的表面处理 .....	690
一、铝及铝合金传统的表面预处理工艺 .....	691
二、飞机铝合金蒙皮涂装预处理的无机/有机杂化复合涂层技术开发 .....	694
三、去铬钝化的纳米材料改性聚酯型粉末涂料在铝合金型材上涂装 .....	701
第四节 醇酸（聚酯）树脂涂料涂装及过程中污染的防控 .....	711
一、醇酸（聚酯）树脂涂料涂装 .....	711
二、醇酸（聚酯）树脂涂料涂装过程中污染的产生与防治 .....	718

## 参考文献

# 第一章

## 绪 论

醇酸树脂是涂料用的骨干树脂，也是量大面广、基础性的涂料专用树脂。2005 年国家曾有统计，醇酸树脂涂料占全国涂料总量 382.6 万吨的 30% 以上，约 115 万吨，使用醇酸树脂 80 多万吨，加上其他涂料如聚氨酯、硝基、粉末等涂料中所用的醇酸（聚酯）树脂，总量应在 110 万吨左右。2006~2012 年，全国涂料年产量已增至 1270 多万吨，是 2005 年涂料年产量的 3.31 倍。醇酸树脂综合性能好，性价比有优势，且原料来源广泛，其中不少是可再生的资源，是鼓励发展的涂料树脂。特别是能被广泛改性而发展众多新品种，使醇酸树脂提档升级，赋予它较强的发展生命力。据此推测，醇酸树脂产量增速与全国涂料总产量增速相比不会落后多少。2012 年全国醇酸（聚酯）树脂产量在 350 万吨左右，仍能显示它的骨干树脂地位。

### 第一节 醇酸树脂发展史

#### 一、醇酸树脂定义

醇酸树脂是由多元醇、多元酸和一元酸（植物油）缩聚成的一种线型树脂，这是一种通用的定义。从分子结构分析，醇酸树脂可认为是以多元醇与多元酸反应生成的酯键为主链，以一元酸为侧链的线型树脂。后面还将谈到另一个定义：一元酸（植物油）改性的聚酯树脂。

#### 二、醇酸树脂发展史

##### 1. 国外醇酸树脂发展简史

涂料工业是在手工作坊生产模式上发展起来的，在初期阶段，在

敞口的铁锅里，加入植物油（桐油、亚麻油等干性油），明火加热，人工用铁棒或木棒搅拌（后改为机械搅拌），用“看丝”方法操控（取熬炼的热油滴于玻璃板上，用手指沾蘸拉丝，用丝的长短、软硬来判断热炼的终点）。此后，原料增加了松香酯、松香改性酚醛树脂、天然沥青，但在较长时间里，仍是明火、敞锅热炼工艺，“看丝”控制终点。凭经验确定配方与生产操作规程，难以摆脱手工作坊式、间歇式生产模式，更谈不上自动化、规模化生产。随着社会生产发展和人民生活水平提高，以天然树脂和植物油为基础的油基涂料性能不能满足要求，促使人们研究与开发涂料新品种。在20世纪初，农副产品的丰富和煤化工的初步发展，为涂料合成树脂发展提供了前提。

多元醇和多元酸发生缩合反应生成树脂早已为人所知。据记载，1847年，Berzelius最早用酒石酸（2,3-二羟基丁二酸）与甘油缩合制成树脂，即最早的聚酯树脂。1901年，Watson Smith首次用邻苯二甲酸酐与甘油缩合制成硬脆的透明聚合物，但不具实用价值。此后，美国通用电气公司对这种树脂进行了深入研究，发现用一元酸部分取代邻苯二甲酸酐，则所得的缩合产品的柔韧性和溶解性得到改善。1927年，该公司的Kienle研制出不饱和脂肪酸的邻苯二甲酸甘油酯，这标志着醇酸树脂正式产生。由此可见，醇酸树脂的另一个定义是一元酸改性的聚酯树脂。

醇酸树脂的问世，是按等效化学基团反应原理，按凝胶点理论，科学设计树脂配方；用化学分析法准确测定树脂黏度、酸值控制反应终点。醇酸树脂涂料的综合性能好，优于以往实际生产的所有涂料品种。它的出现是涂料生产迈向现代化大生产模式的里程碑。在20世纪50~60年代，醇酸树脂曾占国外涂料市场的90%以上的份额。即使在其他合成树脂高度发展的现在，醇酸树脂在全球仍占工业涂料树脂的40%以上。

## 2. 国内醇酸树脂发展历程

### (1) 从无到有

新中国成立后的三年经济恢复时期（1950~1952年），天津、上海、沈阳、大连等相继开始试制醇酸树脂。在第一个五年计划时期（1953~1957年），醇酸树脂的发展得到了前苏联的援助，对中国提供了甘油型的中油度醇酸树脂和季戊四醇型的长油度醇酸树脂的配方（当时按俄语译音为“格里夫他”和“般他夫他”）。天津永明油漆厂

(现天津灯塔涂料公司的前身)等厂家通过消化吸收,在1957年前后试制成功醇酸树脂,最早是用熔融法生产。

## (2) 工艺和设备改进

1964年前后,国内醇酸树脂正式改为溶剂法生产工艺,减少熔融法生产工艺中邻苯二甲酸酐的损失,提高树脂质量和工艺稳定性,这是醇酸树脂生产工艺的重大技术进步。为稳定与提高溶剂法生产醇酸树脂质量,1965年原化工部在天津油漆厂组织了醇酸树脂工艺改进的会战,由原化工部天津化工研究院醇酸树脂科研组和天津油漆厂的有关科技人员组成技术会战组,掌握了醇解终点控制、树脂透明度、涂膜光泽、干率、硬度等的影响因素,成果逐步在全国推广,对醇酸树脂质量提高起了指导作用。

醇酸树脂合成工艺一般在 $200^{\circ}\text{C}$ 以上的高温下进行,在发展初期,生产多采用直接火加热,污染大,传热不均匀;以后逐步改为通过电加热反应釜夹套中导热油实行间接加热反应物,优于直接火加热。1969年,原化工部在兰州建成西北油漆厂,设计并制造电感加热生产醇酸树脂的 $4.5\text{m}^3$ 反应釜,实行管道化、机械化、半自动化生产工艺,并试用成功。提高了生产安全性和质量稳定性。成为当时国内比较先进的加热方式和较大容量的反应釜。

## (3) 引进设备和工艺技术

在改革开放的第三年——1980年,北京油漆厂(现红狮漆业公司的前身)从日本涂料公司引进一套醇酸树脂生产设备,包括一个 $12\text{m}^3$ 的反应釜(以往国内最大反应釜在 $5\text{m}^3$ 以下),以及配套的稀释釜、一套自动化程度较高的热媒炉加热系统、过滤装置,一次生产醇酸树脂12t,年产能4500t,可制醇酸树脂涂料20000t,为稳定醇酸树脂质量起了较好作用。接着,沈阳、杭州、大连、重庆、郑州等的油漆厂,先后从国外引进类似的醇酸树脂生产装置,有的反应釜达到 $15\text{m}^3$ 和 $20\text{m}^3$ ,生产效率大为增加,自动化程度提高,大大推进了国内醇酸树脂的发展。

## (4) 醇酸树脂品种发展

醇酸树脂所用的原料包括多元醇、多元酸、植物油(一元酸),得到较大发展,促进了醇酸树脂品种的发展,不同的植物油脂、不同油度的醇酸树脂得到最大范围推广。从20世纪80年代开始,逐步采用专业生产的混合植物油脂脂肪酸为原料,采用脂肪酸法生产,缩短了



反应时间,使树脂分子量分布均匀和窄化,提高了产品质量。用混合脂肪酸为原料的醇酸树脂占比逐步增加到80%左右。植物油脂肪酸的原料来自生产油脂的下脚料和不适合食用的棉籽油,减少食用油的用量,扩大了原料来源。

醇酸树脂与许多化工单体和树脂复合改性,发展了质量更高的新产品,进一步扩大了醇酸树脂的应用范围;低污染化醇酸树脂也得到了发展。提高了醇酸树脂竞争发展的生命力。

## 第二节 醇酸树脂在涂料工业中的地位

### 1. 综合性能好,品种系列化,配套性强

醇酸树脂能配制清漆、腻子、底漆、各种色漆(面漆)和专用漆,自成体系,配套性强,涂膜的物理机械性能、化学抗性、耐候性属于中高档,易施工,主要品种的涂膜能常温气干,价格适中,在国民经济各领域应用广泛,量大面广。前已叙述,2012年全国醇酸(聚酯)树脂产量在350万吨左右,是业内第一骨干树脂。

### 2. 能广泛被改性,可发展性能各异、用途众多的新品种

醇酸树脂分子具有极性主链和非极性侧链的特点,可用许多极性不同的树脂物理共混改性。醇酸树脂分子中具有酯基、羟基、羧基和不饱和双键,能与各种功能性单体及树脂反应而被多方面改性,开发出种类繁多、各具特色的品种。同时也能改善众多树脂的一些性能,这些特点决定了醇酸树脂品种发展的广阔空间和进一步发展的生命力。

### 3. 最可持续发展的涂料树脂

在节能、环保法规日益严格的形势下,醇酸树脂低污染化是其发展方向,醇酸树脂也是具有易低污染化优势的涂料树脂,如高固体分醇酸涂料、辐射固化醇酸(聚酯,即无油醇酸树脂)涂料、粉末涂料、水性醇酸树脂涂料,都有较快发展。醇酸树脂使用的主要原料植物油是可再生的资源,加上转基因技术在植物油中应用成功,能为醇酸树脂提供更多的植物油脂;可再生原料来源不断扩大范围,除植物油外,包括松香、天然沥青、棉纤维、蔗糖等,是应大力提倡发展的涂料树脂。上述因素说明,醇酸树脂是最可持续发展的涂料树脂。