

王民信 王丽君 编著

汽车涂料



Chemical Industry Press

0.6



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

汽车涂料

王民信 王丽君 编著



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

汽车涂料/王民信,王丽君编著. —北京:化学工业出版社, 2005.2

ISBN 7-5025-6610-4

I. 汽… II. ①王…②王… III. 汽车-涂料-生产工艺 IV. TQ630.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 006966 号

汽车涂料

王民信 王丽君 编著

责任编辑:段志兵

文字编辑:鲁景岩

责任校对:边涛

封面设计:于兵

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话 (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 15 字数 365 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6610-4/TQ·2150

定价: 35.00 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

前 言

我国的汽车工业，是伴随着新中国的诞生而发展起来的。解放前我国生产不出汽车，只有极少的汽车修理企业。1956年7月，第一台解放牌卡车在长春汽车制造厂（现中国第一汽车集团公司，简称一汽）下线，标志着我国汽车工业的开始。一汽由前苏联斯大林汽车厂包建，全部采用其技术和管理体制。当时一汽云集了我国一大批优秀技术人才，对前苏联的汽车生产技术进行消化吸收，并逐渐建立了自己的技术体系。当时汽车涂料的生产也同样处于起步阶段，生产一些醇酸底漆、醇酸面漆。

20世纪50年代末期由美国福特公司研究开发的阳极电泳涂料，于1963年正式应用于汽车涂装线，受到世界各国汽车涂装界的重视。我国也于1964年研究开发出第一代阳极电泳涂料，使汽车涂装工艺实现了一次大的飞跃，所以这一阶段被称为阳极电泳阶段。这一阶段，我国的汽车涂料制造业有较大发展，面漆以实色漆为主，品种采用了醇酸氨基、丙烯酸氨基、丙烯酸聚氨酯等新体系。

从20世纪80年代起，国家实行了改革开放的政策，这一时期大量引进发达国家生产技术并消化吸收。90年代初是合资、合作、直接引入大量外资以及先进的技术和管理体系的时期，汽车工业特别是轿车工业有了重大发展。如1988年上海大众引进6万辆轿车车身涂装线上马；广州标志、北京吉普、天津夏利等轿车厂的建立给汽车涂料工业带来了生机和挑战；为了给汽车工业配套，北京红狮涂料公司在国内率先引进阴极电泳涂料的生产技术，为国内汽车制造厂提供产品和服务。随后沈阳引进日本关西，深圳引进美国PPG，襄樊引进了AKZO的阳极电泳技术。

阴极电泳涂料是1976年由美国PPG公司开发的，其特点是：树脂的氨基阳离子可抑制腐蚀，用酸中和，体系偏酸性，对金属的防腐蚀有好处。这一时期面漆的特点是：应用中固体分醇酸氨基涂料、丙烯酸氨基涂料，大客车一般不再用醇酸涂料，开始采用丙烯酸聚氨酯涂料和低温醇酸氨基涂料，部分轿车开始使用中涂层，使面漆的丰满度、光泽、鲜映性等都有所提高。醇酸氨基涂料用醇酸树脂技术开始向短油、脂肪酸及无油方向发展，固体分提高，黏度降低，颜色变浅，工时缩短。丙烯酸氨基涂料的技术也趋于向高固体分、非水分散体系、SCA改性体系发展。其耐候性、保光保色性、几乎无色等特点给予汽车罩光清漆足够的发展前途。

20世纪90年代中期，涂装技术更加现代化，底漆中厚膜阴极电泳，面漆进入闪光漆阶段。1995年以来，汽车工业已逐步进入向轿车生产的转移阶段，大规模地引进技术和合资兴办现代化轿车生产基地，如三大三小（一汽大众、上海大众、广州标致、二汽神龙、天津夏利、奥拓）等轿车厂的上马，使轿车涂装进入现代化、经济规模阶段，涂装技术水平跨入世界先进水平。一汽和上海大众引进15万辆的涂装线，采用高转速杯式自动静电喷涂面漆，机械手自动喷涂底漆。天津夏利也于1996年建成投产15万辆涂装线，使我国汽车涂装的自动化程度、节能和防止环境污染等都有了质的飞跃，进入世界先进行列。典型的涂装工艺：3C3B总膜厚80~100 μm ，2C2B总膜厚65~75 μm ，如南京IVECO、北京吉普采用PPG厚膜阴极电泳25~30 μm +防流挂面漆40~45 μm ，如非水分散体和SCA改性面漆。底漆如

PPG 中厚膜、赫柏兹新一代中厚膜阴极电泳涂料,使得汽车的耐腐蚀性提高到在恶劣环境下保用 10 年,不产生穿孔腐蚀(底漆耐盐雾 1000h 以上或复合涂层腐蚀试验 60 个循环)。面漆如上海 BASF、北京 AKZO 赫柏兹、天津 PPG,沈阳、武汉、重庆、天津四个关西合资厂及上海立邦独资、长春泰欧亚等的中高固体醇酸氨基、聚酯氨基、丙烯酸氨基实色漆,SCA 改性聚酯涂料或丙烯酸闪光漆加罩光清漆体系,是这一阶段发展最快的品种。对面漆的要求也要达到光亮如镜、水平面鲜映性达到 0.9~1.0、色泽鲜艳多样化的高装饰性。而金属闪光涂料和云母珠光涂料由于其闪烁和随角异色效应,涂膜绚丽多彩,成为最有竞争力的品种,目前在世界轿车用涂料中已占到 60%,在我国轿车及小型客车中也已达到 50%。

要得到坚固耐用、外观完美的汽车防护、装饰涂层,就要求汽车涂料的选材、配方的设计、涂料的生产制作工艺、涂料生产的质量控制、汽车制造厂涂装车间的环境条件、涂装工艺设备、工人的技术操作水平等环节密切相联,哪一个环节出现疏漏,都会造成涂装的失败。用户对汽车涂装质量要求的不断提高,越来越需要涂料制造企业的工人、技术人员懂得涂料的涂装工艺,也越来越需要汽车制造厂的涂装工人、技术人员懂得涂料制造原理,以提供更高质量的产品。

本书正是试图抓住这个契合点,利用作者自身从事涂料配方试验设计几十年经验和现场施工服务的体会,结合相关的文献资料,详细介绍了汽车涂料的生产原料、设备、配方和制作方法,汽车涂料的颜色和调色技术,汽车涂料的质量控制,汽车涂料的营销;新车涂装的工艺设备、涂装所需要的环境条件和涂装工艺,涂装出现弊病后的分析处理,汽车涂膜的养护和修补涂装等等,以供涂料生产厂的技术人员、工人,售前、售后服务人员,汽车生产厂涂装车间的工程技术人员、喷涂工艺员、操作人员,广大汽车维修保养人员和驾驶人员学习参考。

编著者
2005.1

目 录

第 1 章 汽车涂料的制作	1
1.1 汽车涂料用树脂	1
1.1.1 醇酸、聚酯树脂	1
1.1.2 氨基树脂	5
1.1.3 丙烯酸树脂	11
1.1.4 环氧树脂	18
1.2 汽车涂料用颜料	24
1.2.1 颜料的性质	24
1.2.2 汽车涂料中几种重要的颜填料	28
1.3 汽车涂料用溶剂	30
1.3.1 溶剂的溶解度参数	31
1.3.2 溶剂的挥发速率	34
1.3.3 溶剂的其他特性参数	36
1.4 汽车涂料用助剂	37
1.4.1 消泡剂	37
1.4.2 润湿剂、分散剂	39
1.4.3 流平剂、防缩孔剂	42
1.4.4 流变剂、防沉剂	44
1.4.5 光稳定剂	47
1.5 涂料配方的设计	48
1.5.1 树脂的选择	48
1.5.2 交联剂或固化剂	49
1.5.3 挥发组分	49
1.5.4 颜料与树脂的比例	49
1.5.5 助剂的选用	50
1.6 汽车涂料配方参考	51
1.6.1 阴极电泳涂料	51
1.6.2 中间层涂料	52
1.6.3 汽车金属闪光底漆	52
1.6.4 汽车罩光清漆	53
1.6.5 汽车实色面漆	54
1.6.6 汽车塑料件用涂料	54
1.7 涂料生产的工艺	55
1.7.1 备料、预分散	55
1.7.2 研磨分散	56

1.7.3 调漆配色	59
1.7.4 过滤包装	61
第2章 汽车涂料的配色	62
2.1 颜色	62
2.2 色度学	64
2.2.1 定义	64
2.2.2 CIE 标准色度系统	64
2.2.3 环境对颜色的影响	67
2.3 汽车涂料的色差控制	67
2.3.1 汽车涂料的颜色测定方法	68
2.3.2 爱色丽测色仪 MA86	69
2.3.3 影响色差的因素	71
2.4 汽车颜色的特点	72
2.4.1 汽车色彩的特点	72
2.4.2 我国汽车色彩的特点	73
2.4.3 汽车颜色的选择	73
2.4.4 汽车色带	74
2.5 汽车涂料的配色	74
2.5.1 配色的定义和方法	74
2.5.2 汽车涂料配色技术的要点	75
2.5.3 汽车用金属闪光底漆的配色	75
2.6 涂料厂对汽车涂料颜色的控制方法和程序	76
2.6.1 技术配色中心负责的配色控制环节	76
2.6.2 每个产品的色差控制步骤	76
2.6.3 建立颜色标准的方法	76
2.6.4 色差仪器定期校准的程序和方法	77
2.6.5 各颜色标准及时更新的方法	77
2.6.6 配方小试的方法和程序	77
2.6.7 车间中试方法和步骤	77
2.6.8 批量生产	77
2.6.9 色差数据统计	77
2.6.10 优化调色方法	77
第3章 汽车涂料产品的检验	79
3.1 涂料产品的质量检测	79
3.1.1 涂料产品的物理形态方面的检验	80
3.1.2 对涂料组成的检测项目	80
3.1.3 对储存性能的检测项目	80
3.1.4 涂料施工性能的检测	81

3.1.5 涂膜性能的检测	81
3.2 汽车涂料的检验要点	82
3.2.1 汽车涂料液体状态下的检验	83
3.2.2 汽车涂料涂膜性能的检验	84
3.2.3 汽车涂料施工性能的检验	85
3.3 汽车涂料常使用的技术标准	86
第4章 汽车新车的涂装	87
4.1 前处理	87
4.1.1 脱脂	87
4.1.2 表调	89
4.1.3 磷化	89
4.1.4 钝化	90
4.1.5 前处理的设备	90
4.2 底层电泳涂装	91
4.2.1 电泳涂装的机理	91
4.2.2 电泳涂装的特点	93
4.2.3 电泳涂装的设备	94
4.2.4 电泳涂装的运行	102
4.3 涂料的固化干燥设备	105
4.3.1 汽车涂料固化对设备的要求	105
4.3.2 烘干室的分类	105
4.4 中涂、面漆喷涂	108
4.4.1 工件的除尘净化	108
4.4.2 空气喷涂	108
4.4.3 静电喷涂	117
4.4.4 供漆装置	127
4.4.5 供气装置	134
4.4.6 自动涂装系统	135
4.4.7 自动换色系统	141
4.4.8 喷雾形状和喷涂量的控制	144
4.4.9 喷漆室	146
4.5 汽车涂装的质量控制	155
4.5.1 脱脂效果的检查	156
4.5.2 磷化膜质量评定	156
4.5.3 底漆的质量控制	157
4.5.4 中间涂层的质量控制	158
4.5.5 面涂层的质量控制	158

第5章 汽车涂料常见弊病及其防治	160
5.1 湿漆及涂料储运过程中产生的弊病及其防治	160
5.2 汽车涂装过程中产生的弊病及其防治	164
5.2.1 涂膜缺陷的分析处理技术	164
5.2.2 前处理和电泳过程中产生的缺陷及其防治	164
5.2.3 喷涂施工过程中涂膜的缺陷及其防治	166
5.3 汽车涂装后出现的弊病和防治补救措施	184
第6章 汽车涂料的储运与营销	186
6.1 汽车涂料的验收、储存、运输	186
6.1.1 汽车涂料的验收	186
6.1.2 储存运输中的注意事项	186
6.1.3 储存保管中的注意事项	187
6.2 汽车涂料的营销	188
6.2.1 汽车涂料的售前服务	188
6.2.2 汽车涂料的售后服务	189
6.2.3 从交易营销到关系营销	189
6.2.4 汽车涂料的系统供货	190
第7章 汽车涂层的养护与修补	191
7.1 新车开蜡	191
7.1.1 几种常见的保护性封蜡	191
7.1.2 开蜡	191
7.2 打蜡上光	193
7.2.1 上光蜡的选择	193
7.2.2 上光打蜡的步骤	194
7.3 车身的冲洗	194
7.3.1 个人家庭洗车	195
7.3.2 洗车厂洗车	196
7.3.3 电脑洗车店	196
7.4 行驶与驻停时涂层的防护	197
7.5 涂膜轻微划痕的应急处理	197
7.6 汽车涂层的修补	198
7.6.1 汽车修补涂料的种类	198
7.6.2 汽车涂层修补所需要的设备	203
7.6.3 汽车修补涂料面漆颜色的调配	206
7.6.4 修补涂装的操作	207
7.6.5 修补涂装过程中容易产生的问题	212
7.6.6 未来的汽车修补涂料	215

第 8 章 汽车涂料及涂装技术的新发展	217
8.1 汽车涂料技术的新发展	217
8.1.1 水性汽车涂料新技术	217
8.1.2 汽车用粉末涂料的新技术	219
8.1.3 汽车阴极电泳涂料发展的趋势	219
8.1.4 新型交联体系的汽车修补涂料	219
8.1.5 新的珠光颜料	220
8.2 汽车涂装技术的新发展	220
8.2.1 全旋反向浸渍输送系统——Ro Dip	220
8.2.2 三喷一烘 (3C1B) 汽车涂装工艺	221
8.2.3 无中涂汽车涂料体系	222
8.2.4 新型的高效传送自动涂装系统	223
8.2.5 汽车涂装新型供货方式——系统供货	224
参考文献	225

第1章

汽车涂料的制作

1.1 汽车涂料用树脂

汽车涂料用树脂经历过一系列的演变过程。最早应用的是植物油等天然树脂，之后使用干燥迅速、硬度高的硝酸纤维素树脂，为改善涂膜的光泽和丰满度，在硝酸纤维素的基础上拼入了醇酸树脂。随着人工合成树脂技术的发展，又使用了烘烤交联型醇酸树脂和氨基树脂、热塑性丙烯酸树脂和热固性丙烯酸树脂、环氧树脂等。下面简单地介绍几种目前汽车涂料中常用的树脂。

1.1.1 醇酸、聚酯树脂

醇酸树脂是由多元醇、多元酸和一元酸（脂肪酸）酯化而成的树脂。而由多元醇和多元酸酯化，不用脂肪酸改性的树脂称为聚酯树脂，也叫无油醇酸树脂。醇酸树脂和聚酯树脂在汽车涂料中都大量应用着。

1.1.1.1 醇酸树脂所用的原料

(1) 多元醇

醇的通式为 $C_nH_{2n+1}OH$ ，或写为 ROH ，系由饱和烃类分子上的氢原子为羟基（ $-OH$ ）取代而构成。如乙醇由乙烷（ C_2H_6 ）衍变而成，丁醇（ C_4H_9OH ）则由丁烷（ C_4H_{10} ）衍变而来。

由于羟基取代烃类分子上氢原子的位置不同，可以生成三类不同的醇。

- ① 伯醇：连接羟基的碳原子上有两个氢原子；
- ② 仲醇：连接羟基的碳原子上有一个氢原子；
- ③ 叔醇：连接羟基的碳原子上没有氢原子。

三种醇的化学反应活性不同，在与有机酸酯化时，伯醇反应最易、最快，仲醇较伯醇稍难、稍慢，而叔醇则反应极微，而且易于在酸存在下脱水醚化。

多元醇烷烃分子上有一个以上的碳原子上的氢原子被羟基所取代，这种多羟基化合物称为多元醇，几个羟基称为“几元醇”。常用来制造醇酸树脂的多元醇见表1-1。

甘油是目前生产醇酸树脂最多的多元醇。它存两个伯醇基、一个仲醇基。工业产品规格要求纯度不低于95%，无色透明，无臭。季戊四醇也是较常用的一个多元醇。它有四个伯醇基，所以较甘油容易反应。工业生产的季戊四醇常含有不同数量的聚合季戊四醇（以二季戊四醇为主），因而影响其熔点（熔点降低），也影响其化合当量值，使用时须根据分析结果折合使用。

表 1-1 与醇酸树脂制造有关的多元醇

名 称	当量值	状态	熔点/℃	沸点/℃	相对密度	名 称	当量值	状态	熔点/℃	沸点/℃	相对密度
乙二醇	31.0	液		198	1.12	三羟甲基丙烷	44.7	固	57~59	295	1.14
新戊二醇	52.1	固	125	204	1.06	三羟甲基丙烷 ^①	45.3	固			
甘油	30.7	液	18	290	1.26	季戊四醇	34.0	固	262		1.38
甘油(99%)	31.0	液				季戊四醇 ^①	35.5	固			
甘油(95%)	32.3	液									

① 一般工业产品。

(2) 有机酸与多元酸

含有羧基的有机化合物称为有机酸。这是个活性基团，能离解成离子。在一个分子上含有一个以上的羧基称为多元酸。与醇酸树脂制造有关的有机酸见表 1-2。

表 1-2 与醇酸树脂制造有关的有机酸

名 称	当量值	状 态	熔点/℃	沸点/℃	相对密度
松香(酸值 165)	340	固	65		1.07
苯甲酸	122.1	固	122	249	1.27
对叔丁基苯甲酸	173.1	固	165		1.15
椰子油酸	205	液			0.83
豆油酸	280	液			0.90
亚麻油酸	278	液			0.90
蓖麻油酸 ^①	297	液			0.94
脱水蓖麻油酸	280	液			0.90
松浆油酸(酸值 195)	288	液			0.90
松浆油酸(酸值 192)	292	液			0.90
己二酸	73.1	固	152		1.37
苯二甲酸酐	74.1	固	131	284	1.52
间苯二甲酸	83.1	固	354		1.54
顺丁烯二酸酐	49.0	固	55	200	1.47
苯偏三甲酸酐	64.0	固	165		1.55

① 一般工业产品。

苯二甲酸酐是目前制造醇酸树脂最主要的多元酸，价格低廉，来源广泛，因而醇酸树脂得以大量生产。

(3) 油类

醇酸树脂是由多元醇、多元酸、脂肪酸三者共同酯化而成，也可以采用酯交换的办法直接使用油（甘油三脂肪酸酯）。制造醇酸树脂常用的油见表 1-3。

表 1-3 制造醇酸树脂常用的油

名 称	当量值	状 态	碘价(韦氏)	相对密度
椰子油	218	固	7.5~16.5	0.92
蓖麻油	310	液	80.0~90.0	0.96
棉子油	289	液	99.0~113.0	0.92
豆油	293	液	130~140	0.92
脱水蓖麻油	293	液	125~140	0.94
亚麻油	293	液	170~190	0.93
桐油	293	液	160~165	0.94

碘价反映了油的不饱和程度。不饱和程度越高，越易氧化，干燥速度越快；树脂的颜色

则与此相反, 不饱和程度越低, 颜色越浅。胡麻油醇酸树脂制涂料有变黄的趋势。大豆油(向日葵油)醇酸树脂制涂料具有优良的弹性, 不易泛黄, 色浅, 多做白色及浅色涂料用, 脱水蓖麻油改性醇酸树脂制备的涂膜耐水性、耐候性都较好, 颜色也浅, 特别是烘烤和曝晒不变色, 常与氨基树脂拼用制作汽车面漆。

1.1.1.2 醇酸树脂制造过程中重要的化学反应

(1) 酯化反应

酯化反应中, 醇中羟基的氢原子与酸中羧基的氢氧基团缩合, 生成水与酯, 通常是由醇与酸在一起混合加热而发生的。少量无机酸和加热可加速其反应。这个反应是可逆的, 即酯也可以水解生成醇与酸。当正反应与逆反应的速度相同时, 反应达到“平衡”。因为正逆两个反应速度相同, 则单位时间内生成的酯与同时水解掉的酯数量相同。虽然两个反应都在不停止地进行, 但整个反应系统各成分的量不再变化。要想打破平衡使酯化趋于完全, 就应设法将酯化时生成的水引出, 使反应向所需的方向移动, 这在制造醇酸树脂时是非常重要的。

(2) 醇解反应

在羟基超量的条件下, 油类(甘油三脂肪酸酯)与醇共热, 将产生羟基的重新分配的现象称为醇解。油(甘油三脂肪酸酯)也可用多元醇(如甘油)醇解。随甘油用量不同、反应条件不同, 羧基重新分配而生成产物为未反应的油、未反应的甘油、甘油一酸酯、甘油二酸酯等4种物质的混合物, 但其数量比例不同。

除此两个最重要的化学反应之外, 在生产过程中, 还有可能发生酯与酯的交换反应、两个羟基之间发生醚化反应、酸解反应等, 这些反应对最终产品的构成和分子量分布都有一定的影响。

1.1.1.3 醇酸树脂的油度和油

油度是醇酸树脂的一个重要指标。它表示醇酸树脂中油的含量。

$$\text{油度} = \frac{\text{油的质量}}{\text{树脂质量}} \times 100\% = \frac{\text{油的质量}}{\text{原料质量} - \text{生成水质量}} \times 100\%$$

按油度不同, 可分为长油度(大于60%)、中油度(45%~60%)和短油度(小于45%)醇酸树脂。油度的定义是针对传统的油改性醇酸树脂而言, 有其局限性。对不同植物油来讲, 其分子量(当量)不一样, 以同样质量分数来表示油的含量, 树脂结构中脂肪酸当量数就有差别, 造成油度相同而结构各异的情况。随着改性醇酸树脂的发展, 侧链用不同的一元酸如松香酸、苯甲酸改性, 其反应特性和脂肪酸相同, 这类酸有环状结构, 刚性大, 用量增加, 硬度与脆性同时增加, 这与油度增加、柔韧性好的趋势是相反的。油度概念对这类一元酸改性醇酸树脂不适合, 而无油醇酸树脂不用油, 油度这个概念更失去了意义。

各种醇酸树脂是用不同的油、不同的多元醇并按不同的油度生产的。汽车涂料用的氨基醇酸烘漆大多选用油度在40%左右, 比常温干燥涂料要短些。生产短油度的醇酸树脂要比中、长油度的醇酸树脂难度大一些, 树脂黏度上升很快, 容易胶化, 通常需要较多的过量多元醇才能制成较好的树脂。在常温干燥涂料中醇酸树脂的过量多元醇多了, 留下较多的羟基, 对涂膜的抗水性有影响。而在氨基醇酸烘漆中, 由于树脂的烘干主要是醇酸树脂中的羟

基和氨基树脂中的羟甲基反应，所以要求醇酸树脂中要有一定数量的羟基，以利于交联反应的进行。但要注意羟基过多，未反应的羟基留在涂膜里，对涂膜的抗水性也带来不利。短油度的醇酸树脂涂料涂膜硬度比较高，对涂膜有利，同时氨基树脂用量较小就能达到一定的硬度，亦可降低成本。而油度短的醇酸树脂如用较多的氨基树脂，能降低烘漆的烘烤温度或缩短烘烤时间，涂膜同样可以达到一定的硬度和其他性能。这就能用来生产所谓低温快干的氨基醇酸烘漆，其油度可缩短至 28% 左右。

氨基树脂较醇酸树脂有许多优点，涂膜颜色浅，不易泛黄，耐光性及耐水性好，所以在有些场合氨基树脂用量要大一些，特别是汽车用的罩光清漆。在这种情况下实际上除了醇酸树脂和氨基树脂交联成膜外，还将醇酸树脂作为涂膜的增韧剂，这就要求醇酸树脂有相当好的增韧作用，这样就能使醇酸树脂的用量较少，也能使清漆的涂膜保持较好的性能，同时又有足够的柔韧性。在这种情况下就和一般的氨基醇酸烘漆不同，不一定用短油度的醇酸树脂，而要选择油度稍长的醇酸树脂，这时油度可达 50% 左右。

醇酸树脂是脂肪酸改性的多元酸和多元醇的聚酯，多元酸一般是苯二甲酸酐。在氨基醇酸烘漆中醇酸树脂所用多元醇使用甘油较普遍，因为季戊四醇醇酸制造短油度树脂较困难。此外，季戊四醇醇酸树脂配制氨基烘漆时涂膜易变黄，经不起烘烤，涂膜也较易变脆，所以季戊四醇制造的醇酸树脂在氨基醇酸烘漆中较少使用。除甘油外，三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷在烘漆用的醇酸树脂中使用发展很快。三羟甲基丙烷的结构和甘油不同，它含有 3 个伯羟基，因而制得的涂膜性能比甘油醇酸要好得多，从涂膜硬度、耐水性、耐气候性等方面都比甘油制得的有较大提高。所以特别在户外用的要求较高的场合，以及要求低温快干的场合，经常采用三羟甲基丙烷代替甘油来生产醇酸树脂。

而脂肪酸则因所用油的种类不同，涂膜的性能也就各异。在氨基醇酸烘漆中使用的主要是半干性油和不干性油。而亚麻油等干性油则很少使用，因为它在烘干时很容易泛黄，涂料的耐热性很差，也比较脆。半干性油中最常用的是豆油，豆油的泛黄性、耐热性和柔韧性比亚麻油等干性油好得多，制得氨基醇酸烘漆的附着力也较好。但豆油还是有泛黄现象，应该说在彩色涂料中较好，但是在白涂料及浅色涂料中还是不理想的。在豆油醇酸中一般用 40% 左右的油度，醇酸氨基比一般控制在 $(4 \sim 5) : 1$ 之间，这是一种较普遍使用的氨基醇酸烘漆，成本、质量都属中等。

不干性油（如蓖麻油、椰子油）的醇酸树脂配成氨基烘漆，耐热性和泛黄性均较豆油好得多。不干性油特别是蓖麻油醇酸树脂对涂膜有很好的增韧作用，因此氨基树脂的用量可以比豆油等半干性油多，醇酸氨基比一般可以达到 $(1.5 \sim 2.5) : 1$ 。椰子油醇酸树脂做成氨基醇酸树脂烘漆最大的缺点是涂膜的附着力、耐冲击强度等力学性能较差。因此虽然泛黄性能很好，但实际使用中具体问题较多。蓖麻油醇酸树脂配制氨基烘漆涂膜附着力很好，其他性能也较好。但是不干性油醇酸树脂所制的氨基醇酸烘漆的涂膜外观、丰满度以及施工性能总是比豆油醇酸树脂的要差，在施工中容易产生针孔、麻点、橘皮等表面缺陷，因此常用蓖麻油脱水或部分脱水来改进。但这样做泛黄性就不脱水的要差了，使涂膜的性能介于蓖麻油和豆油两者之间。当然其他的油脂也能使用，性能符合上述的规律。比如还可以用核桃油、花生油等做醇酸树脂。

如果用十一烯酸代替植物油中的脂肪酸制成醇酸树脂，可以制得白度及抗泛黄性能非常好的氨基醇酸烘漆，而涂膜的附着力、耐水性、耐光性也很好，是一个很好的品种。但十一烯酸要用蓖麻油酸裂解来制取，来源还要看蓖麻油的情况来决定。石蜡经过氧化可生成多种

脂肪酸，其中中碳（ $C_{10} \sim C_{20}$ ）部分与低碳（ $C_5 \sim C_9$ ）部分可以调配起来代替脂肪酸制造醇酸树脂，用于氨基醇酸烘漆。这些合成脂肪酸是一元酸，不含不饱和键，因此制漆烘烤不易变色，涂膜不泛黄，耐老化性较好。

1.1.1.4 醇酸树脂的制造工艺

醇酸树脂的制造是以多元醇与多元酸、脂肪酸进行酯化为主要反应，由于使用原料不同，可分为脂肪酸法和醇解法，在工艺上又分为溶剂法与熔融法两种。

(1) 脂肪酸法

这个方法能够应用于醇酸树脂的制造，是因为脂肪酸、多元醇（甘油）、多元酸（苯二甲酸酐）在一起酯化时能够互相融合形成均相系统。这个方法也有不同的方式。

① 常规法。将全部反应物加入反应釜内混合，在不断搅拌下升温，在规定温度（ $200 \sim 250^\circ\text{C}$ ）保持酯化。中间不断地测定酸值与黏度。达到要求时停止加热，将树脂溶化成溶液。

② 高聚物法。采用先加一部分脂肪酸（ $40\% \sim 90\%$ ）与多元醇、多元酸进行酯化，先形成链状高聚物，然后再补加余下的脂肪酸，将酯化反应完全。此法称为“高聚物法”，形成的树脂分子较大，改进了物理性能，较脂肪酸一次加入法所制树脂，涂膜干燥快，挠折性、附着力、耐碱性都有所提高。

(2) 醇解法

脂肪酸法必须使用脂肪酸，而脂肪酸由油加工制得，增加了生产工序，提高了成本。将油（蓖麻油除外）、甘油、苯二甲酸酐直接混合在一起，加热酯化，不能成为均匀相，总是分为两层，上层是油，下层是甘油与苯二甲酸酐形成的聚酯，反应到一定程度即行胶化，而上层依然是油，所以必须采用有效的步骤，以改变这种状态。将油先与甘油进行醇解，生成甘油的不完全脂肪酸酯，再与苯二甲酸酐酯化，这样在酯化时就能形成均相系统，可以制成醇酸树脂，此法称作醇解法。

醇解是制造醇酸树脂过程中的一个极端重要的步骤。它是影响醇酸树脂的分子量分布与结构的关键。醇解作用的目的是使油（甘油三酸酯）与甘油在 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 及催化剂存在下，发生脂肪酸的羟基重新分配作用，制成甘油的不完全脂肪酸酯，特别重要的是甘油一酸酯。

醇解完毕就可以进行酯化，这一步骤与脂肪酸法相同。醇解完毕稍稍降温（ $180 \sim 200^\circ\text{C}$ ），即可加入苯二甲酸酐，再升温到 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ （视配方情况而定）进行酯化。可以采用熔融法，也可采用溶剂法。酯化过程中定期取样，测定酸值与黏度。在酯化过程中要控制好反应条件，以免涨锅与质量不良。黏度与酸值达到规定要求时，停止反应。将树脂溶解成溶液。

目前使用较多的是溶剂法生产醇酸树脂，它利用有机溶剂作为共沸液体，帮助酯化脱水，加速酯化反应（图 1-1）。优点是：酯化温度低、反应时间短、得率较高、制得的树脂颜色较浅，并且设备容易清洗。

1.1.2 氨基树脂

涂料用氨基树脂就是指一种含有氨基官能团的物料与醛类（主要是甲醛）反应，再以醇类改性，制得的能溶于有机溶剂的树脂。例如：三聚氰胺甲醛树脂、尿素甲醛树脂、羟基三

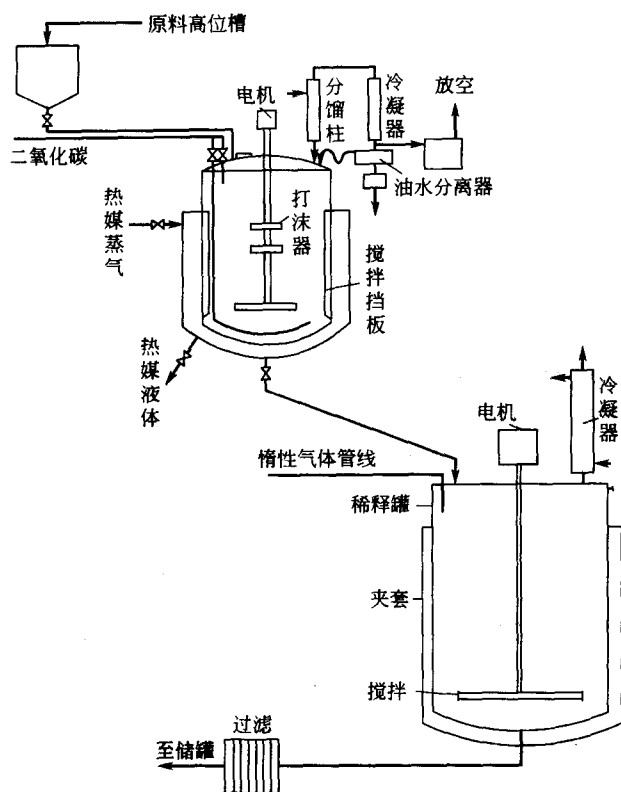


图 1-1 溶剂法醇酸树脂生产工艺

聚氰胺甲醛树脂等。

涂料用的氨基树脂可分为以下几类。

(1) 三聚氰胺甲醛树脂

① 丁醇改性三聚氰胺甲醛树脂；

a. 低醚化度三聚氰胺甲醛树脂；

b. 高醚化度三聚氰胺甲醛树脂。

② 异丁醇改性三聚氰胺甲醛树脂。

③ 六甲氧甲基三聚氰胺。

(2) 脲醛树脂

(3) 烷基三聚氰胺甲醛树脂

① 苯基三聚氰胺甲醛树脂。

② *N*-苯基三聚氰胺甲醛树脂。

③ *N*-丁基三聚氰胺甲醛树脂。

(4) 共聚树脂

① 三聚氰胺脲素甲醛共聚树脂。

② 三聚氰胺苯基三聚氰胺甲醛共聚树脂。

氨基树脂在涂料中广泛用于醇酸（聚酯）树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂等的交联剂，配制成氨基醇酸涂料（一般称氨基涂料）、氨基丙烯酸涂料（一般称热固性丙烯酸涂料）等。氨基树脂作交联剂的涂料是重要的工业涂装涂料，涂膜光亮平整、硬度高，

具有较高的装饰性和保护性，并且耐化学药品性、耐水性方面都很突出，用于汽车生产厂的涂装。

氨基树脂应用发明于 20 世纪 20 年代，制作合成脲醛缩聚物，用作胶黏剂、清漆或浸渍清漆。随后开发了脲醛树脂，40 年代开始大量生产三聚氰胺树脂，最初主要是使用正丁醇醚化，随后采用异丁醇醚化。甲醇醚化的六甲氧甲基三聚氰胺（HMMM）首先在 1941 年被介绍，但直到 20 年后才在工业中应用。我国是 50 年代才开始生产使用氨基树脂的。

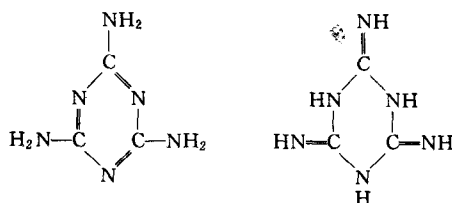
1.1.2.1 丁醇改性三聚氰胺甲醛树脂

涂料用三聚氰胺树脂是三聚氰胺和甲醛的缩合产物，在丁醇介质中醚化及缩聚反应而成，溶解在过量丁醇之中。

三聚氰胺树脂是一种多官能度的聚合物，在加热烘烤情况下，本身可以进一步缩聚反应而交联固化成膜，也可以和其他含有羟基等活性基团的树脂交联成膜。单纯由三聚氰胺树脂所生成的涂膜过分坚硬而发脆、附着力差，所以一般不单独使用，而是和醇酸树脂配合，制成氨基醇酸烘漆，以提高醇酸树脂的硬度、光泽、干性、耐酸碱性、抗水性等。与不干性醇酸树脂相配合，可制得硬度、光泽、保色性极好的高级白色或浅色烘漆。

(1) 生产三聚氰胺树脂的主要原料

① 三聚氰胺。三聚氰胺别名蜜胺，是一个含氮元素的杂环化合物，具有 6 个活性氢原子，具有两种同分异构体。在水中的溶解度是 100℃ 时 5g/100mL，20℃ 时 0.3g/100mL，微溶于醇，不溶于醚，是一个弱碱性物质，在 25℃ 时它的离解常数 $K=1.1 \times 10^{-9}$ 。



三聚氰胺的同分异构体

② 甲醛。甲醛液又名福尔马林，是含一个碳原子的醛类。在室温时，是具有特殊臭味的气体，能溶于水中，一般工业品是含甲醛 37% 左右的甲醛水溶液。在低温时能自聚呈微浑。

③ 丁醇。含有 4 个碳原子的醇，由于 4 个碳原子的排列方式不同，有 4 种异构体，即正丁醇、仲丁醇、叔丁醇和异丁醇，在工业上使用最多的是正丁醇（简称丁醇）和异丁醇。

(2) 三聚氰胺树脂合成反应机理

① 三聚氰胺和甲醛的缩合反应。三聚氰胺具有 6 个活性氢原子，可以在酸或碱的催化下和 1~6 分子甲醛反应，生成相应的羟甲基三聚氰胺。1mol 三聚氰胺和 3mol 甲醛反应，生成三羟甲基三聚氰胺，反应进行得迅速而容易，反应过程中放热，是不可逆反应。超过三羟甲基就必须在过量甲醛的情况下形成，反应是可逆的，反应过程较生成三羟甲基缓慢，反应过程中吸热。因为是可逆反应，参加反应甲醛和未参加反应甲醛之间有一个动态平衡，所以生成的羟基数取决于三聚氰胺和甲醛的摩尔比。甲醛过量越多，反应产物含羟基数也越多。涂料用三聚氰胺树脂一般每个链节含羟基数 4~5。