

涂料工艺

第二分册

原燃料化学工业部涂料技术训练班组织编写

化学工业出版社

82.24
469
2-2

涂 料 工 艺

第 二 分 册

原燃料化学工业部涂料技术训练班组织编写

82.24/4

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

“涂料工艺”是在原燃料化学工业部涂料技术训练班讲义基础上改写的。全书共九个分册。分别介绍了各类涂料的生产机理、工艺过程、性能应用、分析测试和生产装备等。

供有关生产、科研单位的工人、干部和技术人员阅读。

本分册内容包括：醇酸树脂漆和氨基树脂漆两个部分。分别由天津油漆厂陈士杰、新华树脂厂许家华和上海振华造漆厂王乐年编写。最后由陈士杰整理。

涂 料 工 艺

第 二 分 册

原燃料化学工业部涂料技术训练班组织编写

化学工业出版社出版发行

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

化学工业出版社印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $7^{3/4}$ 字数175千字

1981年7月新1版 1989年6月北京第3次印刷

印 数 52,541—58,660

ISBN 7-5025-0580-6/TQ·339

定 价2.50元

（根据原石油化学工业出版社纸型重印）

2:2

前 言

为交流生产经验，培养技术力量，原燃料化学工业部曾于一九七三年举办了涂料技术训练班。根据涂料工业广大职工学习的需要，化学工业出版社邀请训练班教师陈士杰、孙缀等对训练班所用教材进行了审订工作，并组织编者对原稿重新整理后正式出版。

在本书的编写、审订过程中，编者除了参阅许多资料外，还注意了调查研究，从实际生产需要出发选取材料。故本书对生产实践有指导作用，适于从事涂料生产的技术人员和工人阅读，也可供涂料应用部门的人员参阅。

有关单位对本书的编写和审订工作给予了大力的帮助，特别是甘肃油漆厂、北京市油漆厂、天津油漆厂、上海造漆厂、振华造漆厂、开林造漆厂、新华树脂厂、沈阳油漆厂、西安油漆厂、广州制漆厂、南京造漆厂、原上海染料涂料研究所、化学工业部涂料工业研究所等单位及有关局、公司自始至终给予极大的支持。在此，一并表示感谢！

《涂料工艺》全书共九个分册，内容如下：

第一分册 绪论，油基树脂漆，大漆，沥青漆。

第二分册 醇酸树脂漆，氨基树脂漆。

第三分册 色漆。

第四分册 纤维素漆，丙烯酸酯漆，乙烯类树脂漆。

第五分册 环氧树脂漆，聚氨酯漆，聚酯漆。

第六分册 元素有机树脂漆，橡胶漆，杂环树脂漆。

第七分册 水溶性树脂漆及电沉积涂漆，乳胶漆。

第八分册 防锈漆，防腐蚀漆，船舶漆，绝缘漆。

第九分册 涂料的施工应用和性能测试。

由于我们的水平有限，本书的缺点和错误在所难免，热切期望读者不吝指正，提出修改意见。

原燃料化学工业部涂料技术训练班

40975

目 录

第一部分 醇酸树脂漆

(一) 醇酸树脂所用的原料	2
一、多元醇	2
二、有机酸与多元酸	4
三、油类	5
(二) 与醇酸树脂制造有关的一些化学反应	5
一、酯化反应	5
二、醇解反应	6
三、酸解反应	7
四、酯与酯的交换反应	7
五、醚化反应	7
六、不饱和脂肪酸的加成反应	8
七、顺丁烯二酸酐与不饱和脂肪酸的加成反应	8
(三) 聚酯树脂	10
一、一元醇与一元酸的酯化 (官能度为1:1的反应)	10
二、二元醇与一元酸的酯化 (官能度为2:1的反应)	10
三、二元醇与二元酸的酯化 (官能度为2:2的反应)	11
四、酸与醇其官能度为2:3的酯化	11
五、酸与醇其官能度为2:4的酯化	12
(四) 醇酸树脂	14
一、醇酸树脂的分类	15
1. 干性油醇酸树脂	15
2. 不干性油醇酸树脂	15
3. 醇酸树脂的油度	15
二、醇酸树脂配方的计算	17

1. 典型树脂成分的分析	17
2. 官能度与聚合度	19
3. 醇酸树脂常数的使用	24
4. 醇酸树脂配方的计算	26
三、醇酸树脂的制造	31
1. 脂肪酸法	31
(1) 常规法	31
(2) 高聚物法	31
2. 醇解法	33
(1) 醇解作用在油相内进行	33
(2) 醇解的催化剂	36
(3) 影响醇解的外界因素	39
(4) 醇解终点的测定	42
(5) 用季戊四醇进行醇解的问题	44
(6) 酯化	50
3. 熔融法	50
(1) 搅拌	50
(2) 惰性气体	50
(3) 反应温度	51
(4) 反应损失	51
(5) 熔融法的生产工艺	51
(6) 熔融法生产工艺举例	53
4. 溶剂法	56
(1) 溶剂法的设备与工艺	56
(2) 溶剂法生产工艺举例	60
5. 质量控制	66
(1) 酸值	66
(2) 粘度	66
(3) 酸值-粘度关系	67

(4) 固化时间试验	67
(5) 颜色	67
(6) 醇酸树脂的规格	67
(7) 化学分析	68
四、醇酸树脂的性质	68
1. 干性油醇酸树脂	68
(1) 油的种类的影响	68
(2) 脂肪酸含量(油度)的影响	70
(3) 醇酸树脂的干燥性能	73
(4) 结构对漆膜性能的影响	75
(5) 醇酸树脂分子的结构与分子量的分布	81
(6) 制造方法对醇酸树脂性能的影响	84
(7) 醇酸树脂与氨基树脂的缩合作用	86
2. 不干性油醇酸树脂	87
3. 一些代表性的醇酸树脂	87
五、醇酸树脂的用途	90
1. 干性油醇酸树脂	90
(1) 短油度醇酸树脂	90
(2) 中油度醇酸树脂	91
(3) 长油度醇酸树脂	91
(4) 极长油度醇酸树脂	92
2. 不干性油醇酸树脂	92
(1) 关于硝酸纤维素漆	92
(2) 关于氨基醇酸树脂漆	93
3. 醇酸树脂清漆与色漆	93
(1) 醇酸树脂清漆	93
(2) 醇酸树脂色漆	95
4. 醇酸树脂漆质量检验	101
六、其他原料的使用与改性醇酸树脂	102

1. 多元醇的改变	102
(1) 三羟甲基丙烷	104
(2) 乙二醇与季戊四醇的合用	107
2. 其他酸类	109
(1) 松浆油酸	109
(2) 间苯二甲酸	112
3. 改性醇酸树脂	116
(1) 松香改性醇酸树脂	116
(2) 酚醛树脂改性醇酸树脂	118
(3) 苯乙烯改性醇酸树脂	120
(4) 丙烯酸酯改性醇酸树脂	129
(5) 有机硅改性醇酸树脂	133
(6) 苯甲酸改性醇酸树脂	137
(7) 无油醇酸树脂	138
(8) 触变性醇酸树脂	143

第二部分 氨基树脂漆

(一) 丁醇改性三聚氰胺甲醛树脂	155
一、生产三聚氰胺树脂的主要原料	156
二、三聚氰胺树脂合成反应机理	158
三、三聚氰胺树脂生产配方及工艺的拟订	165
四、三聚氰胺树脂生产配方、工艺和质量标准	178
五、三聚氰胺树脂质量问题的分析及处理	180
(二) 异丁醇改性三聚氰胺甲醛树脂	184
(三) 丁醇改性脲甲醛树脂	186
一、脲醛树脂的定义	186
二、脲醛树脂的性能	186
三、尿素	188
四、脲醛树脂合成反应机理	188
五、脲醛树脂生产配方拟订	189

六、脲醛树脂生产配方、工艺和质量标准	189
(四) 羟基三聚氰胺甲醛树脂	190
一、羟基三聚氰胺树脂定义	190
二、羟基三聚氰胺树脂的性能	191
三、羟基三聚氰胺制造方法	192
四、羟基三聚氰胺树脂合成反应机理	195
五、羟基三聚氰胺树脂生产配方、工艺和质量标准	197
(五) 共聚树脂	197
一、三聚氰胺脲醛共聚树脂	198
二、三聚氰胺苯基三聚氰胺甲醛共聚树脂	199
(六) 六甲氧甲基三聚氰胺	200
一、六甲氧甲基三聚氰胺定义	200
二、六甲氧甲基三聚氰胺的性能	200
三、六甲氧甲基三聚氰胺合成反应机理	201
四、六甲氧甲基三聚氰胺生产配方及工艺的拟订	203
五、六甲氧甲基三聚氰胺生产配方、工艺和质量标准	205
(七) 氨基醇酸烘漆	207
一、醇酸树脂的选用	208
二、氨基树脂和醇酸树脂的配合	211
三、颜料	214
四、溶剂和助剂	216
五、常用的氨基醇酸烘漆	218
六、新型醇酸树脂氨基烘漆	225
(八) 氨基环氧烘漆	235
一、环氧酯氨基烘漆	235
二、环氧氨基醇酸烘漆	238
三、环氧氨基底漆	239

第一部分 醇酸树脂漆

醇酸树脂的出现，对涂料工业可谓开了一个新纪元，使之摆脱了以干性油与天然树脂并合熬炼制漆的传统旧法，通过特定的化学反应，制出较明确结构的新制漆物质，开始将涂料工业引向成为真正的化学工业。它所用的原料较简单，生产工艺也较简易，但性能优越，超过以前任何制漆材料。在干率、附着力、光泽、硬度、保光性、耐候性等方面，都是以前油性漆所远远不能及的。它不但本身是一个独立漆料，制成清漆、磁漆、底漆、腻子等等；更可与许多其他涂料成分合用，而改善他们的性能。有的离开醇酸树脂不能单独使用，如硝酸纤维素与醇酸树脂合用之后，耐候性才能有所改善；氨基树脂漆也是必须有醇酸树脂配合才能使用；其他如过氯乙烯树脂、氯化橡胶、环氧树脂、有机硅树脂等等都可以与醇酸树脂合用。

因此自1927年醇酸树脂出现以来，发展极快。目前在国外约占全部涂料用合成树脂的百分之五十，而新原料，新用法还在发展之中。

醇酸树脂这一名词是指由多元醇、多元酸与脂肪酸制成的聚酯而言。它区别于单纯由多元醇、多元酸制成的聚酯。通过化学反应增加了其他成分，则加注以“某成分改性”，如“有机硅改性醇酸树脂”。脂肪酸如全部为其他成分取代，则称之为无油醇酸树脂。

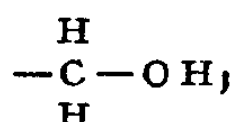
(一) 醇酸树脂所用的原料

醇酸树脂是由多元醇、多元酸、脂肪酸（油）三者进行酯化制成。

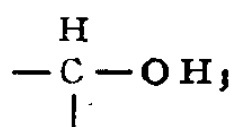
一、多元醇

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）所取代而构成。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。

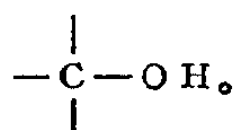
由于羟基取代烃类分子上氢原子的位置不同，可以生成三类不同的醇：1.伯醇：联接羟基的碳原子上有两个氢原子



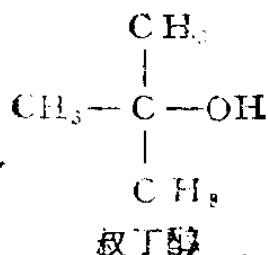
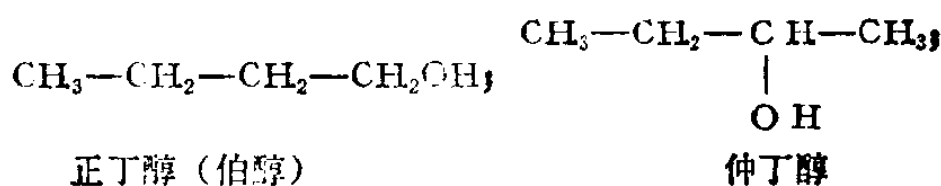
2.仲醇：联接羟基的碳原子上有一个氢原子



3.叔醇：联接羟基的碳原子上没有氢原子



如丁醇可分为：



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之为多元醇，几个羟基称之为“几元”。与制造醇酸树脂有关的多元醇可有以下几种，见表1—1。

表 1—1 与醇酸树脂制造有关的多元醇

	当量值	状 态	熔点, °C	沸点, °C	比 重
二 元 醇					
乙二醇	31.0	液	—	198	1.12
新戊二醇	52.1	固	125	204	1.06
三 元 醇					
甘油	30.7	液	18	290	1.26
甘油(99%)	31.0	液	—	—	—
甘油(95%)	32.3	液	—	—	—
三羟甲基丙烷	44.7	固	57~59	295	1.14
	45.3*		—	—	—
四 元 醇					
季戊四醇	34.0	固	262	—	1.38
	35.5*		—	—	—

* 一般工业产品。

甘油是目前生产醇酸树脂最常用的多元醇。它有两个伯醇基，一个仲醇基。工业产品规格要求纯度不低于95%，无色透明，无嗅。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），也影响其化合当量的数值，使用时须根据分析

结果加以折算。

二、有机酸与多元酸

含有羧基的有机化合物称之为有机酸。这个基团是活性的，且能离解成离子。在一个分子上含有一个以上的一COOH基（羧基）称之为多元酸，几个羧基称之为几元。与醇酸树脂制造有关的有机酸可有以下几种，见表1—2。

表 1—2 与醇酸树脂制造有关的有机酸

	当 量 值	状 态	熔点, °C	沸点, °C	比 重
一 元 酸					
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	178.1	固	165	—	1.15
椰子油酸	205	液	—	—	0.88
豆 油 酸	280	液	—	—	0.90
亚麻油酸	278	液	—	—	0.90
蓖麻油酸*	297	液	—	—	0.94
脱水蓖麻油酸	287	液	—	—	0.90
松浆油酸(酸值195)	288	液	—	—	0.90
酸值(192)	292	液	—	—	0.90
二 元 酸					
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
三 元 酸					
苯偏三甲酸酐	64.0	固	165	—	1.55

* 蓖麻油的主要成分为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 。

苯二甲酸酐是目前制造醇酸树脂最主要的多元酸。1917年

以空气氧化萘制造苯二甲酸酐取得成功，使苯二甲酸酐有了大量而廉价的来源，醇酸树脂因而能够大量生产。

三、油 类

醇酸树脂系由多元醇、多元酸、脂肪酸三者共同酯化制成；也可采取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有如下几种，见表1—3。

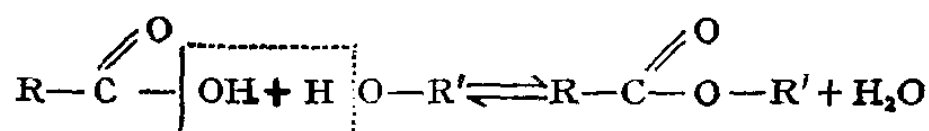
表 1—3 制造醇酸树脂常用的油

	当 量 值	状 态	碘值(韦氏)	比 重
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

(二) 与醇酸树脂制造有关的一些化学反应

一、酯化反应

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，这个反应称之为酯化反应。通常是由醇与酸在一起混合加热而发生的。少量无机酸可增加其反应速度。

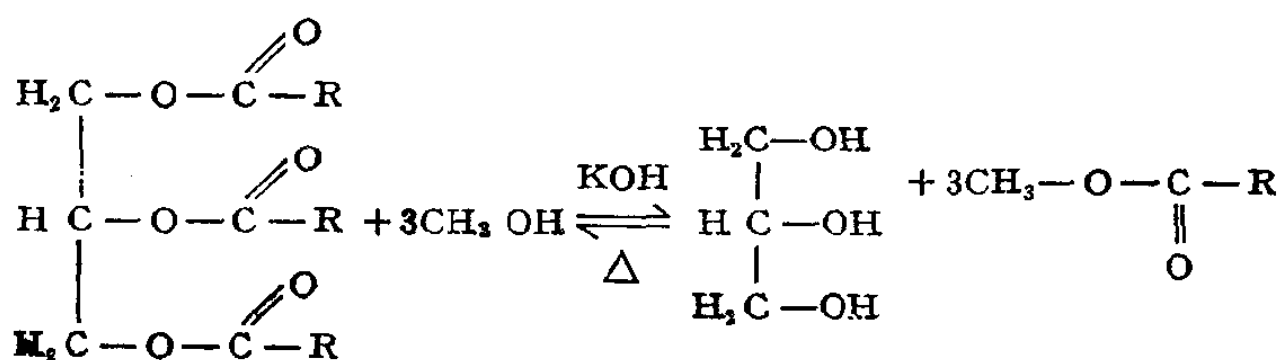


这个反应是可逆的，即酯也可以水解生成醇与酸。常温时反应进行缓慢，加热可使反应加快。当正反应与逆反应的速度相

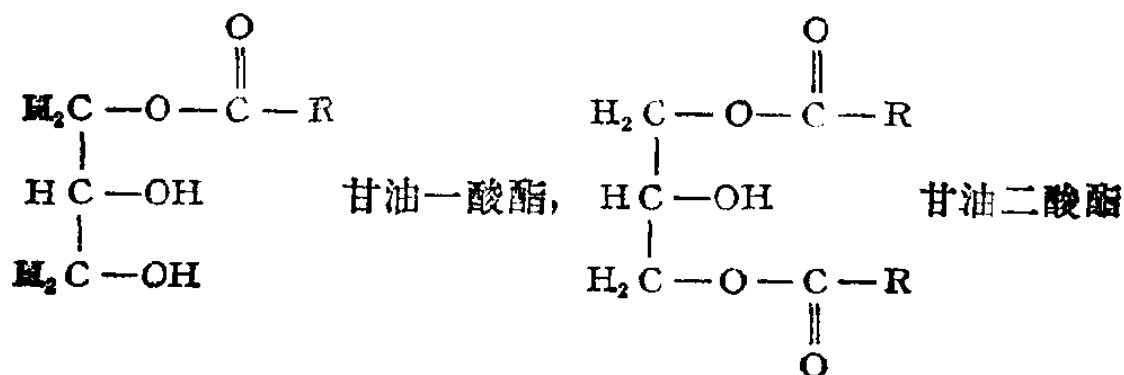
同时(反应速度即在单位时间进行化学反应的量),谓之反应达到“平衡”。因为正逆两个反应速度相同,则单位时间内生成的酯与同时水解掉的酯数量相同。虽然两个反应都在不停止地进行,但整个反应系统各成分的量不再变化。如欲打破平衡使酯化趋于完全,应设法将酯化时生成的水引出,使反应方向移向右侧。此点在制造醇酸树脂时是非常重要的。

二、醇解反应

油类(甘油三脂肪酸酯)与醇共热(加入催化剂或不加入催化剂)因为有过多的羟基存在,将产生羧基的重新分配的现象,如油(甘油三脂肪酸酯)与甲醇作用,则生成甘油与脂肪酸甲酯这种醇解反应。



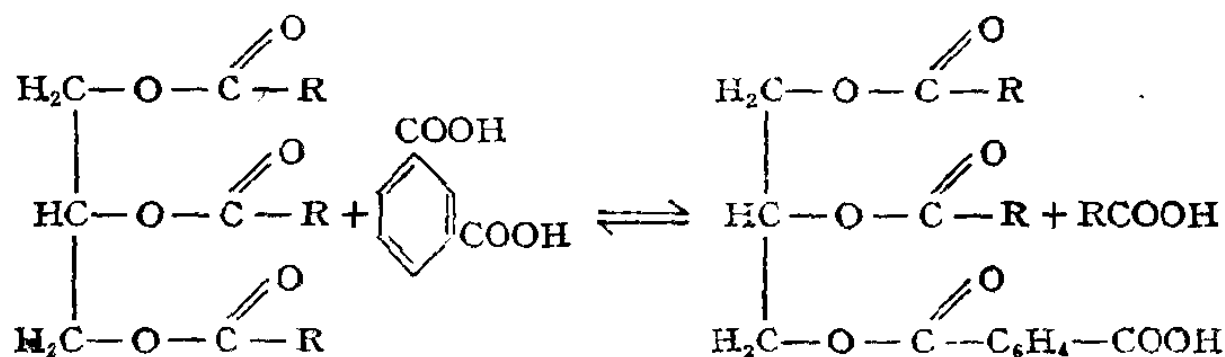
油(甘油三脂肪酸酯)也可用多元醇(如甘油)醇解。由于羧基重新分配的缘故,随甘油用量不同、反应条件不同,生成产物为未反应的油、未反应的甘油、甘油一酸酯、甘油二酸酯等四种物质的混合物,但其数量比例不同。



其它多元醇与油反应都能产生同类的结果。醇解作用对醇酸树脂制造极为重要，在生产工艺中是重要步骤之一。

三、酸解反应

油与其它有机酸共热反应，与醇解反应相似，有过多的羧基存在，将产生羟基重新分配的现象。



酸解法在醇酸树脂制造工艺中很少使用，只有用间苯二甲酸时才采用。

四、酯与酯的交换反应

不同的酯相互作用，则发生酸与醇的重新组合。



因为这个反应可产生于任何两个酯分子之间，所以对醇酸树脂的制备很重要，对最终产物的分子量分布有一定的影响。

五、醚化反应

两个羟基缩合脱出一分子的水，使原来两个含羟基化合物以醚键联接起来称醚化。

