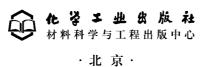
涂料生产实用技术问答丛书

聚酯涂料生产实用技术问答

吴伟卿 王二国 沈建国 编著



(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

聚酯涂料生产实用技术问答/吴伟卿,王二国,沈建国编著.一北京,化学工业出版社,2004.7 (涂料生产实用技术问答丛书) ISBN 7-5025-5889-6

I. 聚··· Ⅱ. ①吴··· ②王··· ③沈··· Ⅲ. 聚酯-涂料-生产工艺-问答 Ⅳ. TQ633-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 068199 号

涂料生产实用技术问答丛书 聚酯涂料生产实用技术问答 吴伟卿 王二国 沈建国 编著 责任编辑:顾南君 文字编辑:林 媛 责任校对:王素芹 封面设计.潘 峰

化 学 工 业 出 版 社 出版发行 材料科学与工程出版中心 (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 中国纺织出版社印刷厂印刷 三河市宇新装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 7½ 字数 189 千字 2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月北京第 1 次印刷 ISBN 7-5025-5889-6/TQ • 2041

定 价: 20.00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

目 录

第一章 绪论	1
第一节 饱和聚酯树脂的发展历史	1
1. 饱和聚酯的发展过程如何?	1
2. 我国目前饱和聚酯的生产发展状况如何?	2
3. 饱和聚酯涂料有哪些用途?	3
4. 饱和聚酯涂料的发展前景如何?	4
第二节 饱和聚酯的结构及主要性质	5
5. 饱和聚酯树脂有哪些类型?	5
6. 改性饱和聚酯的主要类型有哪些?	6
7. 饱和聚酯树脂的合成原理和主要结构特征是什么?	7
8. 聚酯树脂结构与特性间有什么关系?	8
第二章 原料的基本性能及使用	9
第一节 多元醇	9
9. 多元醇的结构和特点是什么?	9
10. 饱和聚酯生产中有哪些常用多元醇?	10
11. 饱和聚酯生产中使用的新型多元醇有哪些?	11
12. 使用多元醇应注意哪些事项?	13
第二节 多元酸	13
13. 多元酸的结构和特点是什么?	13
14. 饱和聚酯生产中有哪些常用多元酸?	14
15. 生产中使用的新型多元酸是什么?	16
16. 使用多元酸应注意哪些事项?	
第三节 溶剂	17
17. 生产饱和聚酯常用的溶剂类别和作用有哪些?	18
18. 常用的醇醚类溶剂有哪些?如何使用?	18
19. 常用的高沸点芳烃溶剂有哪些?如何使用?	19
20. 二甲苯的作用和使用情况如何?	20

21. 酮类溶剂的作用和使用情况如何?	21
22. 酯类溶剂的作用和使用情况如何?	22
23. 溶剂选用应注意哪些事项?	24
第四节 催化剂和抗氧剂 ······	25
24. 什么是催化剂?合成树脂中催化剂起什么作用?	25
25. 什么是抗氧剂?合成树脂中抗氧剂起什么作用?	26
26. 哪些物质可作为合成饱和聚酯的催化剂?	27
27. 哪些物质可作为合成饱和聚酯的抗氧剂?	28
28. 如何选择和使用催化剂与抗氧剂?	29
第三章 饱和聚酯树脂的配方设计	31
第一节 配方设计 ······	31
29. 配方设计的作用是什么?	31
30. 配方设计的意义是什么?	32
31. 配方设计的依据是什么?	33
32. 配方设计的理论基础是什么?	33
33. 怎样进行配方估算?	35
34. 举例说明如何配方估算?	36
第二节 如何选择多元醇和多元酸?	37
35. 怎样选择原料?	38
36. 原料选择的一般性原则是什么?	39
37. 什么原料能提供官能度?	40
38. 什么原料能提供硬度?	42
39. 什么原料能提供柔韧性?	43
40. 能够提供耐候性的原料有哪些?	44
41. 选择原料时还有哪些要考虑的原则?	45
第四章 饱和聚酯成品的质量检验	47
第一节 常规检验项目 ······	47
42. 饱和聚酯的常规检验项目有哪些?	47
43. 固体含量测试怎样进行?应注意哪些问题?	48
44. 黏度测试怎样进行?要注意哪些问题?	49
45. 羟值的测定怎样进行?应注意哪些问题?	51
第二节 卷材涂料的检测	52
46. 卷材涂料的技术指标有哪些?如何检测?	52

47. 卷材涂料的性能指标有哪些?相关标准有哪些?	• 54
48. 卷材涂料的颜色及外观测试方法有哪些?如何评价?	• 54
49. 卷材涂料硬度测试方法有哪些?要注意的问题有哪些?	• 55
50. 卷材涂料附着力测试方法有哪些?要注意的问题有哪些?	. 56
51. 测试卷材涂料 T 弯时要注意的问题?如何评价? ··············	. 56
52. 测试卷材涂料的 MEK 需要注意的问题有哪些?如何评价?	. 57
53. 卷材涂料耐候性测试方法有哪些?评价及意义如何?	• 57
54. 卷材涂料耐盐雾性测试方法有哪些?评价及意义如何?	. 58
55. 卷材涂料耐划伤性如何检测?有何意义?	· 58
第五章 饱和聚酯生产工艺	· 59
第一节 基本化学反应 ·······	· 59
56. 合成饱和聚酯涉及的化学反应有哪些?	· 59
57. 怎样控制好酯化反应与缩聚反应?	. 59
第二节 生产工艺 ····································	. 60
58. 饱和聚酯工艺过程有哪些步骤?	. 60
59. 熔融反应和回流反应过程如何?	• 61
60. 一次加料和二次加料的区别和特点是什么?	• 63
第三节 反应控制 ····································	• 63
61. 如何控制树脂的酸值和羟值?	• 63
62. 如何控制树脂的黏度?	• 65
63. 如何控制树脂的固体分?	• 67
64. 如何控制树脂的颜色?	. 68
第四节 饱和聚酯生产设备 ······	. 69
65. 饱和聚酯生产有哪些加热方式?	
66. 盘管加热和夹套加热有什么区别和特点?	• 71
67. 搅拌形式对饱和聚酯生产有什么影响?	
68. 怎样选择合适的过滤设备?	• 73
69. 饱和聚酯生产对直冷凝器有什么要求?	• 74
70. 分水器的内结构对分水有什么影响?	• 75
第六章 改性饱和聚酯树脂	. 77
71. 什么是改性聚酯树脂?有什么作用?	. 77
第一节 环氧改性	· 78
72. 什么是环氧改性聚酯树脂?有什么特点?	. 78

73.	怎样对聚酯进行环氧改性?	79
74.	环氧改性聚酯生产应注意哪些问题?	80
75.	环氧改性聚酯应用前景如何?	81
第二节	市 脂肪酸改性	82
76.	什么是脂肪酸改性聚酯树脂?有什么特点?	82
77.	怎样对聚酯进行脂肪酸改性?	83
78.	脂肪酸改性聚酯生产应注意哪些问题?	84
	脂肪酸改性聚酯应用前景如何?	
	市 丙烯酸改性	
	什么是丙烯酸改性聚酯树脂?有什么特点?	
	怎样对聚酯进行丙烯酸改性?	
82.	丙烯酸改性聚酯生产应注意哪些问题?	88
	丙烯酸改性聚酯应用前景如何?	
	节 有机硅改性	
	什么是有机硅改性聚酯树脂?有什么特点?	
	怎样对聚酯进行有机硅改性?	
86.	有机硅改性聚酯生产应注意哪些问题?	92
87.	有机硅改性聚酯应用前景如何?	93
第七章	饱和聚酯的应用	95
88.	饱和聚酯有哪些主要应用领域?	95
89.	饱和聚酯怎样适应卷材涂料的要求?	96
90.	饱和聚酯怎样适应油墨的要求?	97
91.	饱和聚酯怎样适应罐头涂料的应用要求?	98
第八章	预涂卷材	100
第一章	节 发展和应用	100
92.	什么是预涂卷材?	100
93.	预涂卷材在我国的发展前景如何?	100
94.	预涂卷材发展中的政策导向对预涂卷材工业有何影响?	102
95.	预涂卷材所用的基板有哪些?	102
96.	预涂卷材有哪些种类及用途?	105
第二章	节 预涂卷材的生产 ······	107
97.	预涂卷材的前处理有哪些?有哪些要求?	107
98.	预涂卷材的涂装方式有哪些?有哪些要求?	111

99.	硕涂卷材对涂料的涂装和对涂膜的性能要求是什么?	113
100.	预涂卷材生产线的加热方式有哪些?	115
101.	预涂卷材的尾气如何回收?	117
第三节	预涂卷材的前景	117
102.	预涂卷材的综合优势有哪些?	117
103.	预涂卷材工业存在的问题有哪些?	120
104.	预涂卷材工业的前景和趋势?	121
	如何生产高耐候的预涂卷材?	
106.	如何生产有自清洁功能的预涂卷材?	123
107.	如何降低能耗、缩短固化时间	124
第九章	卷材涂料	128
第一节	定义与分类	128
108.	卷材涂料如何定义?如何分类?	128
109.	卷材涂料按涂覆位置如何分类?	128
110.	卷材涂料按基体树脂体系如何分类?	129
	卷材涂料按用途要求如何分类?	
	卷材涂料的生产	
112.	生产卷材涂料所用的设备有哪些?	134
113.	卷材涂料研磨分散需要注意的问题有哪些?	135
114.	卷材涂料调制过程中需要注意的问题有哪些?	137
115.	卷材涂料配方设计时要考虑的问题有哪些?	139
	卷材涂料所用的交联剂有哪些?如何选择?	
	卷材涂料如何选用颜料?	
	卷材涂料常用的颜料有哪些?	
	卷材涂料常用的助剂有哪些?	
	卷材涂料的溶剂如何选择?	
第十章	饱和聚酯生产的安全注意事项	153
121.	什么是习惯性违章?有什么危害?	153
122.	什么情况下容易产生静电?怎样防止静电危害?	154
123.	生产过程中的用电常识和注意事项有哪些?	155
124.	如何对原料进行分类和分类管理?	156
附录一	卷材用聚酯面漆(企标)	158
附录二	卷材用淡黄环氧底漆(企标)	162

附录三	卷材用聚酯背面漆(企标)	166
附录四	GB 7692—1999 涂装作业安全规程 涂漆前处理	
	工艺安全及其通风净化	170
附录五	$\mathrm{GB/T}\ 13448$ — 1992 彩色涂层钢板及钢带试验方法 $\ \cdots$	184
附录六	GB/T 18839.1—2002 涂覆涂料前钢材表面处理	
	表面处理方法 总则	201
附录七	ASTM D 3794—2000 卷材涂层测试方法	207

第一章 绪 论

由多元醇和多元酸经酯化反应得到高分子的聚酯树脂,根据多元酸的饱和与否通常可分为饱和聚酯与不饱和聚酯,不饱和聚酯结构中含有非芳烃的不饱和键,若被引发剂引发,可交联生成网状结构的热固性高聚物。

本书涉及的聚酯树脂主要是指饱和聚酯树脂,其分子结构中不含非芳烃的不饱和键,是一种线性结构的热塑性高聚物,在实际应用饱和聚酯树脂时,一般需要与另一类树脂(氨基树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂)配合,交联成膜。在涂料用树脂的分类上,饱和聚酯树脂又可称无油醇酸树脂,属于醇酸树脂中的一种特例。

第一节 饱和聚酯树脂的发展历史

1. 饱和聚酯的发展过程如何?

采用多元醇和多元酸,通过化学反应合成树脂的方法最早出现于 1847年,Berzelius 用甘油和酒石酸制成合成聚酯树脂。1901年 Watson Smith 采用邻苯二甲酸酐与甘油制成合成聚酯树脂。1929年 Kienle 用甘油和苯酐反应并用不饱和脂肪酸改性合成了最早的醇酸树脂。1941年英国人 J. R. Whenfield 和 J. T. Dikson 以对苯二甲酸和乙二醇为原料,首次合成了聚对苯二甲酸乙二酯(聚酯),制成了聚酯纤维,并由杜邦公司于 20 世纪 50 年代初完成工业化生产。

不饱和聚酯的出现和工业化始于 19 世纪,其主导制品聚酯玻璃钢增强塑料是近代复合高分子材料,是在国防工业和人民生活中广泛应用的品种。饱和聚酯主导产品是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT),它们的熔体具有优良的成

纤性及其纤维(涤纶)织物的优良服用性能,使其产量超越了腈纶和锦纶(尼龙)而跃居合成纤维的首位。

20 世纪末涤纶纤维年需要量已达到 1100 万吨,占纤维总需要量的 23%。以增强塑料为主导的不饱和聚酯及其制品与以涤纶纤维为主导的饱和聚酯及其制品(国内外都各自通称为聚酯)两者确切的区分在聚酯行业尚无共识。

聚酯树脂主要用于生产聚酯纤维 (涤纶),同时作为非纤维的薄膜、塑料、包装容器、胶黏剂、涂料制品等广泛应用于轻工、机械、电子、食品包装等工业领域。近年来聚酯的纤维及非纤维制品的生产及应用在国民经济的发展中已占有重要的地位。

本书主要讨论的是应用于涂料行业的这一类合成树脂——饱和 聚酯 (无油醇酸树脂),涂料用饱和聚酯树脂和饱和聚酯树脂涂料 出现迄今约四十余年,为适应市场需要,开发并生产特种单体原料 和功能性树脂来改性聚酯树脂,使大量改性聚酯品种投入市场 应用。

饱和聚酯分类方法,国内外尚无定论,通常是根据组成、结构、性能和用途来对聚酯进行命名的。

2. 我国目前饱和聚酯的生产发展状况如何?

随着其他行业应用的饱和聚酯的不断发展与进步,涂料行业用的饱和聚酯树脂也在不断研究与发展中,20世纪60年代后期,国际上出现了工业化生产的涂料用饱和聚酯树脂与饱和聚酯涂料,由于饱和聚酯树脂形成的涂膜综合性能优异,而且可通过采用不同的聚酯树脂来适应不同的涂膜性能要求,从而满足不同应用领域对涂料提出的要求。用聚酯树脂能生产出不同应用形式的聚酯树脂涂料产品,如溶剂型、水性、粉末、烘干或自干的涂料产品,很快在家电、汽车、金属家具、建材和罐头等行业得到大量使用。

我国从 20 世纪 70 年代开始发展饱和聚酯树脂与饱和聚酯树脂 涂料,主要集中在生产溶剂型涂料的饱和聚酯树脂。由于饱和聚酯 涂料具有涂膜丰满度高、光泽高、良好的耐候性、保光性、保色 性、高温不泛黄等优点,被广泛应用于发展较快的家电和轻工产品上。我国涂料行业早期的饱和聚酯树脂中,形成商业品种且应用较广的就是 300 饱和聚酯树脂、310 饱和聚酯树脂。当时国内树脂行业技术交流相当多,树脂生产企业以这些牌号命名,这两个品种,与环氧树脂、氨基树脂配合使用,主要用于文具、玩具、罐头等印铁行业生产耐深冲氨基烤漆。早期的饱和聚酯生产中,由于原料品种上的限制,多元醇采用的是季戊四醇、新戊二醇,多元酸用的是苯酐、己二酸,合成的聚酯树脂(包括 300 聚酯树脂、310 聚酯树脂)在耐候性、对颜料的润湿分散性等方面存在问题,应用受到局限。

进入 80 年代,上海振华造漆厂为了与上海宝钢的卷材生产流水线配套,从国外引进了卷材涂料生产技术,作为配套也引进了饱和聚酯的生产技术,使涂料用聚酯树脂品种得到了发展,一系列高性能饱和聚酯树脂品种相继开发和生产,并扩大应用于多个涂料领域,国内的饱和聚酯树脂的生产和应用进入了一个新的发展阶段。

目前涂料用饱和聚酯树脂主要应用于卷材涂料的生产,合成聚酯树脂所采用的多元醇与多元酸的品种与过去相比选择范围大了许多,这样可生产出性能各异的聚酯树脂,树脂性能可满足饱和聚酯涂料的不同性能要求。随着国内现阶段各大钢厂建设了许多卷材生产线,对卷材涂料的需求也大幅度上升,这对于配套的聚酯树脂生产企业而言,而临着绝好的发展机遇。

3. 饱和聚酯涂料有哪些用途?

采用不同的多元酸和多元醇可合成出不同类型、不同特性的饱和聚酯树脂,也就产生不同用途的聚酯树脂。若使用的都是直链结构的二元醇和二元酸,产生的就是只含直链结构的聚酯树脂;若使用的多元酸中含苯环(如苯酐、对苯二甲酸、偏苯三酸酐等)产生的就是含有苯环结构的聚酯树脂,若采用化学反应引入除多元醇、多元酸之外的其他成分,产生的就是改性聚酯树脂。

合成聚酯树脂若采用直链结构的多元醇与多元酸, 合成得到的

树脂具有线型结构,柔韧性非常好,主要用途不是在涂料行业;日常生活与工作中所接触到的尼龙就是很典型的线性聚酯,最典型的线性聚酯尼龙 66 就是己二胺与 1,6-己二酸的产物,从结构上看也可用 1,6-己二醇与 1,6-己二酸合成。但少数纯线型结构的聚酯树脂品种应用于特种涂料产品中,由于柔韧性非常好,通常在弹性涂料、绒面涂料等品种中应用。饱和聚酯树脂在油墨行业可用于生产高档油墨。

合成聚酯树脂若采用苯环的多元酸与多元醇反应,合成得到含有苯环结构的树脂,苯环的刚性特征赋予树脂以硬度,而苯环的稳定的结构特征赋予树脂以耐化学性。

合成聚酯树脂时,若通过化学反应引入一些其他成分,可拥有 聚酯树脂原本不具备的性能,达到改善和突出某种性能的目的,满 足涂料的特殊应用性能要求。目前使用较多的是环氧、丙烯酸、有 机硅改性聚酯树脂。

涂料行业最常用的饱和聚酯树脂是含端羟基官能团的聚酯树脂,通过与异氰酸酯、氨基树脂等树脂交联固化成膜。聚酯树脂可以通过选择不同的多元醇、多元酸来获取相当广泛的性能区间,可以调整树脂玻璃化温度、调整分子量、调整树脂的分子结构等。不同的原料对树脂性能做出不同的贡献,因此,选择原料时要充分考虑聚酯树脂的应用性能要求,如硬度、柔韧性等。

4. 饱和聚酯涂料的发展前景如何?

由饱和聚酯树脂生产出的饱和聚酯涂料综合性能优良,而且利用不同性能的饱和聚酯可生产出符合不同应用要求的聚酯涂料,因而饱和聚酯涂料在汽车、罐头、建材、家电等各行各业中都有广泛的应用,尤其在卷材涂料行业和印铁油墨行业发展得最为迅速。

随着印刷技术的不断发展,一次多色印刷的广泛推广,印刷油墨产品的更新换代给研究油墨的科研人员提出了新的要求,油墨更新换代必然影响到生产油墨所需最重要的原料——连结料(合成树脂)。不同的油墨用树脂对油墨产品的色泽、着色力、流动性、固

着速度也有不同影响。饱和聚酯树脂与醇酸树脂相似,用来作为油墨的连结料使用,对颜料的润湿程度要好于其他类型树脂的连结料,可改善墨性和油墨的流变性,尤其是饱和聚酯树脂的色泽一般接近水白色,对于生产色彩鲜艳的油墨会有很大的好处。

随着涂料涂装技术的进步和涂料工业的发展,以及环保法规的健全和建筑业的蓬勃发展,预涂卷材由于质轻、价廉而得到广泛应用。我国的卷材行业在 20 世纪 80 年代开始引进技术和自行研制,最近几年得到了超常规的发展。根据卷材的材质不同,预涂卷材又可分为卷钢和卷铝。卷钢主要运用在建筑行业和家电行业。卷铝主要运用在铝塑复合材上以满足目前装潢行业的发展。卷材涂料作为卷材的一个重要组成部分对卷材起着装饰和保护的双重作用,同时,卷材对其加工性、耐候性、耐溶剂性等也有着极高的要求。卷材涂料所用的树脂很多,从早期的醇酸树脂发展到后来的乙烯类树脂、丙烯酸树脂、饱和聚酯以及改性饱和聚酯。饱和聚酯不但能满足卷材涂料,诸如光泽、硬度、流平等一般要求,同时因具有优异的耐久性、良好的机械加工性和很强的耐擦洗性得到了市场的认可。目前 80%的卷材涂料生产商用饱和聚酯作为卷材涂料的基体树脂。

第二节 饱和聚酯的结构及主要性质

5. 饱和聚酯树脂有哪些类型?

饱和聚酯的分类方法,国内外尚无统一的分类标准。目前一般有按结构、组成、性能、用途来分类的方法。按性能可分为阻燃聚酯、抗静电聚酯、吸湿聚酯、增强聚酯、增黏聚酯等;按用途可分为纤维用聚酯、薄膜用聚酯、塑料用聚酯、涂料用聚酯、胶黏剂用聚酯等;按组成和结构可分为共聚聚酯、共混聚酯、环形聚酯、结晶聚酯等。上述几种分类方法相互之间区别并不严谨,也有交叉和重叠之处。

本书要涉及的饱和聚酯是应用干涂料行业的一些饱和聚酯、涂

料用合成树脂主要有松香树脂、氨基树脂、环氧树脂、醇酸树脂、异氰酸树脂、不饱和聚酯树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、乙烯类树脂等常见几类,还有近年来发展迅速的有机硅树脂和氟树脂。

涂料用树脂分类时,一般不将饱和聚酯列为一个大类,从其结构特点分析,与醇酸树脂的结构类同,只是不含油脂,可以归属于醇酸树脂的一种特例,因此在涂料行业也有将饱和聚酯称为无油醇酸树脂。

涂料用饱和聚酯 (无油醇酸树脂) 行业内也没有明确统一的分类方法,采用不同的多元酸和多元醇可合成出不同特性和应用在不同场合的饱和聚酯树脂。

从涂料用饱和聚酯的生产研发和实际应用情况研究,根据饱和 聚酯的结构按以下三类划分是比较合适的。

第一类是直链结构饱和聚酯。若使用的都是直链结构的二元醇(如新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-丁二醇等)和二元酸(如己二酸、癸二酸等),产生的就是只含直链结构的聚酯树脂。

第二类是含有苯环结构饱和聚酯。若使用的多元酸中含苯环(如苯酐、对苯二甲酸、偏苯三酸酐等),产生的就是含有苯环结构的聚酯树脂。

第三类是改性后的饱和聚酯。若采用化学反应引入除多元醇、 多元酸之外的其他成分,则产生改性聚酯树脂。

6. 改性饱和聚酯的主要类型有哪些?

在聚酯树脂结构中,通过化学反应引入除多元醇、多元酸之外的其他成分,以达到改善和突出某种性能的目的,目前应用得比较多的是环氧树脂、丙烯酸树脂、有机硅改性的饱和聚酯树脂。

环氧树脂是含有两个或两个以上环氧基团(一个氧和两个碳组成的环)的化合物,环氧基团有高活性,与多种类型固化剂交联形成网状结构的聚合物,硬度高、耐化学性突出。由于结构中存在羟基与醚键,与底材相吸引,因此涂膜对多种底材有良好的附着力。用环氧树脂来改性聚酯树脂可改善涂膜对底材的附着力、耐化学

性、耐碱性、耐热性。若用于生产卷材涂料底漆和单涂层背面漆, 对涂膜性能改善极为有利。

氨基丙烯酸漆和氨基聚酯漆相比,丙烯酸漆施工性能、耐水性、耐酸碱性好,但涂膜抗冲击性不够;聚酯漆硬度高、抗冲击性好,但施工性、耐水性、耐酸碱性不如丙烯酸漆。若设法使聚酯树脂与丙烯酸酯类单体交联,可得到兼具两者特点、综合性能优良的树脂。

将一定量的有机硅树脂与聚酯树脂共缩聚,得到的有机硅改性 聚酯树脂具有良好的耐候性、保光保色性、耐热性和抗粉化性。目 前的有机硅改性聚酯树脂,一般采用含羟基的聚酯树脂与含烷氧基 或含硅羟基的硅烷在一定温度下进行反应来合成。聚酯树脂和有机 硅有一定的配比,若有机硅比例偏大,性能向有机硅树脂倾斜,但 成本就很高,若聚酯树脂成分过多,就体现不出有机硅树脂的良好 性能,产品的电绝缘性、耐候性、耐热性就下降。因此需要根据产 品的性能要求,设计合理的有机硅与聚酯树脂比例。

7. 饱和聚酯树脂的合成原理和主要结构特征是什么? 通过含羟基的多元醇和含羧基的多元酸经缩合反应所制得的树脂,称为聚酯树脂。

当醇和酸的分子中各含有两个或两个以上的官能团时,反应就成为多元醇和多元酸合成聚酯的反应,其反应速率取决于官能团的性质(伯、仲、叔)、反应物的浓度和反应物的比例、反应温度以及体系中是否存在催化剂。由于这是可逆反应,必须在反应过程中将生成的水及时移走,以防止酯化产物的水解。

聚酯的酯化反应是在多官能团的含羧基多元酸和含羟基的多元醇之间进行,反应可以使聚合物分子链长度不断增加。具有三个或三个以上官能团的物质特别有利于分子量的增长,理论上聚酯可形

成分子量无限大的高分子聚合物,适用于涂料应用的聚酯树脂是采用合适的配方和工艺,在聚酯酯化反应时控制好分子量的增长,生产出分子量符合使用要求的树脂。

植物油改性的醇酸树脂含有单官能团的脂肪酸酯,在反应中能起到封闭分子链端基的作用,从而把树脂的分子量控制在需要的范围内。而饱和聚酯树脂不含油脂,是完全以多元醇和多元酸为基础合成的,控制饱和聚酯树脂的分子量显然不能采用醇酸树脂控制分子量的方法。饱和聚酯树脂的分子链增长采用过量的多元醇,使反应趋向于生成较小分子量的聚合物,当羧基与羟基都反应完全后,过量的羟基就可达到封闭端基的作用。

在实际生产时,控制饱和聚酯树脂分子量的增长,工艺上可通过控制黏度和酸值得到适宜、满足应用性能要求的产品。

8. 聚酯树脂结构与特性间有什么关系?

影响饱和聚酯树脂性能的主要因素有多元醇、多元酸以及所生成的聚酯树脂分子量大小等,采用不同的原料合成饱和聚酯树脂,会形成不同分子结构的树脂,而树脂分子量的大小将直接影响树脂的性能,从而影响涂料的性能。合成聚酯树脂若采用直链结构的多元醇与多元酸,只有少量品种应用于涂料行业,如弹性涂料、绒面涂料等特殊涂料品种,提供了丰富的柔韧性。此外,纯线型中等分子量的聚酯树脂作为增塑剂与其他树脂拼和使用,对改善其他聚酯品种的柔韧性提供应用领域。

合成聚酯树脂若采用苯环的多元酸与多元醇反应,合成得到含有苯环结构的树脂,苯环的刚性特征赋予树脂以硬度,而苯环的稳定的结构特征赋予树脂以耐化学性。

合成聚酯树脂时,若通过化学反应引入一些其他成分,可拥有 聚酯树脂原本不具备的性能,达到改善和突出某种性能的目的,从 而达到特殊的应用性能要求。目前使用较多的是环氧树脂、丙烯酸 树脂、有机硅改性聚酯树脂。

第二章 原料的基本性能及使用

第一节 多 元 醇

醇属于烃类的含氧衍生物,是指分子中含有与脂肪族碳链直接相连羟基(—OH)的化合物。若化合物分子中的羟基不是与脂肪族碳链相连而是与芳环相连,这一类物质称为酚。若分子中含有多个与脂肪族碳链直接相连的羟基,根据羟基的数目可称为二元醇、三元醇等,统称多元醇。

9. 多元醇的结构和特点是什么?

多元醇的特点就是含有多个与脂肪族碳链直接相连的羟基。由于羟基所连接的碳原子的性质不同,如伯碳 (第一碳)、仲碳 (第二碳)、叔碳 (第三碳),这些羟基又可分为伯羟基 (—CH₂OH)、

元酸反应的难易程度是不同的,若将羟基反应活性的难易程度进行 分析,则叔羟基<仲羟基<伯羟基。

多元醇的化学性质,主要由羟基(—OH)官能团决定,同时也受到烃基一定的影响。多元醇分子中的 C—O 键与 O—H 键都是极性键,也是最易发生反应的两个部位,能够发生多种化学反应。但饱和聚酯树脂合成中,涉及的多元醇化学性质仅仅是与多元酸之间的酯化反应。

多元醇的羟基是与脂肪族碳链直接相连的,因此脂肪族碳链所 处烃基的不同的结构特征将会对多元醇羟基的反应活性产生不同的 影响,最终也会对聚酯树脂的性能产生重要影响。在设计聚酯树脂的配方时,会根据聚酯树脂的性能要求选择一些合适的烃基结构多元醇进行配合,来达到设计聚酯树脂时所需要达到的性能。

10. 饱和聚酯生产中有哪些常用多元醇?

合成树脂生产中最常用的多元醇是丙三醇(甘油),在醇酸树脂、松香改性树脂等类型的树脂合成过程中经常会使用到,另外,乙二醇、二乙二醇等也是树脂合成中比较常用的多元醇,如在不饱和聚酯树脂的生产中就经常使用,但在饱和聚酯树脂的生产中上述三种多元醇很少使用。

饱和聚酯树脂生产过程中,一般选用一些有适宜的烃基结构的 含有伯羟基的多元醇,最常见的是新戊二醇、季戊四醇、三羟甲基 丙烷等。其物理常数见表 2-1。

(1) 新戊二醇 结构式 $HO-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-OH$,学名 2,2-二甲基-1,3-丙二醇,采用甲醛和异丁醛在碱性条件下合成,成品为白色片状结晶,若暴露在空气中很容易吸潮,主要用于生产树脂、增塑剂和印刷油墨。它是生产饱和聚酯树脂的基本原料,由于分子中引入新戊基结构,以新戊二醇为主要多元醇合成的树脂,具有优良的热稳定性、耐候性、流动性和柔韧性等,广泛应用于涂料、建筑及绝缘材料行业。新戊二醇在我国主要用于生产粉末涂料用树脂,其消耗量占全国总用量的 $1/2\sim3/4$ 。

原料名称	状态	相对分子质量	相对密度	熔点/℃	羟基含量/%
新戊二醇	固	104. 15	1.06	$124 \sim 126$	≥30.0
季戊四醇	固	136.14	1. 395	261~262	≥48 . 30
三羟甲基丙烷	固	134.1	1.22	57~59	37.5∼38.2

表 2-1 常用多元醇的物理常数

(2) 季戊四醇 结构式 $C(CH_2OH)_4$,一种典型的新戊基结构 四元醇,它有四个伯羟基,是一种白色晶状物质,又名四羟甲基甲烷。采用甲醛和乙醛在碱性条件下合成,季戊四醇是基本的多元醇 之一,主要用于生产醇酸树脂、饱和聚酯树脂,在聚氨酯、松香

酯、增塑剂、医药和炸药等领域也有应用。以季戊四醇为原料合成的醇酸树脂具有快干、高硬度、良好的光泽和不易褪色等特点。

(3) 三羟甲基丙烷 结构式 CH₃CH₂C(CH₂OH)₃, 学名 2-乙基-2 羟甲基-1,3-丙二醇,它含有三个伯羟基,是常用的基础多元醇。工业上是以正丁醛与甲醛为原料,在碱性催化剂作用下,缩合后经歧化反应而制得,其生产工艺有两种。一种是醛加氢还原法,另一种是康尼扎罗缩合法。主要用于工业用烘烤型醇酸树脂、饱和聚酯和聚氨酯产品,其性能优于甘油、新戊二醇、季戊四醇等多元醇制得的树脂产品。

11. 饱和聚酯生产中使用的新型多元醇有哪些?

新戊二醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷是饱和聚酯树脂生产过程中最常用的多元醇,对于满足基本性能要求的聚酯树脂是完全可行的,但对于一些有特殊性能要求的树脂,这些多元醇就很难符合使用要求。一些特殊烃基结构的多元醇往往能赋予树脂良好的性能,从而满足高性能涂料的应用要求。

(1) 羟基新戊酸羟基新戊酯(HPHP) 学名 3-羟基-2,2-二甲基丙酸(3-羟基-2,2-二甲基丙基)酯,熔点 $49.5\sim50.5$ ℃,羟基含量 ≥16.3 %。

羟基新戊酸羟基新戊酯

HPHP属于高级二元醇,是合成高质量、高稳定性聚酯树脂的宝贵原料,由于其结构含有饱和叔碳原子结构且碳链长、含有酯基等,因此由它合成的聚酯树脂不但稳定性好,同时增加了聚酯的柔韧性和摆动性能,使涂膜具有更强的耐压、耐磨、抗折、柔韧等性能,广泛用于生产彩色钢板涂料和聚氨酯漆,是继新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇后的新一代的高级多元醇。



1,4-环己烷二甲醇

- (2) 1,4-环己烷二甲醇(CHDM) 白色蜡状固体,熔点43℃,由于具有1,4 取代对称的脂肪族环状结构,为聚合物提高硬度的同时,还能提供一定的柔韧性,与也能提供硬度和抗污性的具有苯环结构化合物相比,具有耐候性与耐黄变的优势。1,4-环己烷二甲醇的两个伯羟基,对称地处在环状结构的外层,热稳定性好、空间位阻小,与多元酸的反应速度快,可降低树脂合成的温度,缩短反应时间,从而使树脂生产的工时缩短。
- (3) 1,6-己二醇 一种直链结构的二元醇,相对分子质量 118,蜡状白色固体,熔点 43°C,结构式 HO— $(CH_2)_6$ —OH。两个伯羟基处于分子的两端,由于具有直链结构,分子的弯曲性很好,用于合成线型聚酯时,有极大的用处,生产卷材涂料用的饱和聚酯,若最终的卷材面漆涂层要求 T 弯达到 $0\sim1T$,1,6-己二醇就成为不可或缺的多元醇。
- (4) 2,2,2-4-三甲基-1,3-戊二醇(TMPD) 一种分子大而结构不对称的二元醇,相对分子质量 146.22,蜡状白色固体,熔点 $46\sim55$ $^{\circ}$,沸程 $215\sim235$ $^{\circ}$ 。

2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇

由于 TMPD 有大分子不对称结构,在聚酯树脂合成中特别适宜于生产低黏度高含量的饱和聚酯,大分子结构存在的位阻保护,为底漆提供了优异的抗腐蚀性和为面漆提供了较好的抗洗涤性和抗污性。

在一个聚酯树脂配方中,若要使聚酯树脂性能优异,一般对多 元醇采取配合使用,综合考虑树脂柔韧性、硬度的平衡,以及成本 等因素,通常选用两种或两种以上的多元醇。

12. 使用多元醇应注意哪些事项?

多元醇的状态大部分是固体的,但也有 1,6-己二醇这种低熔点的多元醇,稍微加热后,就会很快成为液体,因此在生产投料时,要考虑不同多元醇与多元酸在升温时的熔化状况的先后,使整个原料体系尽可能早地成为均相,为酯化反应提供均匀的溶液,使反应顺利进行。

一般投料时先投入新戊二醇这种加入量比较多又相对容易熔化的多元醇,然后投入相对不易熔化的多元酸,最后投入其他多元醇,这样的投料次序使反应釜内的最上层和最下层都是相对容易熔化的原料,可保证在升温过程中物料及时熔化,使整个体系尽早成为均相,有利于酯化反应顺利进行。

第二节 多 元 酸

13. 多元酸的结构和特点是什么?

 \bigcirc

含有羧基($_{\text{C}}^{\parallel}$ OH)结构的有机化合物称为羧酸,羧酸通常是有机物氧化后的产物,在羧酸中的 C — O 键不具有普通羰基的典型性质,—OH 也不具有醇的典型性质,而是二者相互影响、又有自己特性的一类有机化合物(羧酸)。

根据羧酸分子中烃基种类,可分为脂肪族羧酸(如己二酸)、脂环族羧酸(如 1,4-环己烷二羧酸)和芳香族羧酸(如间苯二甲酸)。根据羧酸分子中所含羧基的数目,又可分为一元羧酸、二元羧酸等,二元以上羧酸可称为多元羧酸(简称多元酸)。根据烃基是否含不饱和键,可分为饱和羧酸和不饱和羧酸,合成饱和聚酯用的是饱和多元酸。

多元酸的化学性质主要由羧基官能团决定,同时也受到烃基的 一定的影响,其化学反应主要发生在羧基上,羧基的化学反应有多 种类型,而在合成饱和聚酯树脂的反应中,只是利用羧基与多元醇中的羟基进行了酯化反应,生成了酯(合成树脂)。

多元酸的羧基是与烃基相连的,因此烃基的不同的结构特征会对多元酸羧基的反应活性产生不同的影响,最终也会对聚酯树脂的性能产生重要影响。因此在设计聚酯树脂的配方时,要根据聚酯树脂的性能要求选择合适的烃基结构多元酸进行配合,来达到设计聚酯树脂时所要求的性能。

14. 饱和聚酯生产中有哪些常用多元酸?

合成树脂生产中最常用的多元酸是邻苯二甲酸酐 (苯酐),属于醇酸树脂合成过程中使用量最大的二元酸。顺丁烯二酸酐是不饱和聚酯树脂生产中的主要原料,顺酐作为一种四官能团的多元酸,在醇酸树脂生产时,可通过使用量的多少来调控分子量大小。在饱和聚酯树脂的生产中顺酐很少使用,而苯酐的用量也较少,只是在一些低成本的饱和聚酯树脂配方中,有一定的苯酐用量。

饱和聚酯树脂生产过程中,常用的是一些烃基结构为脂肪族碳链的羧酸(如己二酸)和烃基结构为苯环的羧酸(如间苯二甲酸、对苯二甲酸)。根据合成树脂所要求的性能,设计调节好各种多元酸的比例,以取得所要求的树脂性能。最常用的多元酸是己二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等。常用多元酸的物理常数见表 2-2。

原料名称	状态	相对分子质量	相对密度	熔点/℃	酸值/(mg KOH/g)
己二酸	固	146.15	1.360	153~154	768
间苯二甲酸	固	166.18	1.507	$345 \sim 348$	676
对苯二甲酸	固	166.13	1.510	>300℃升华	676
偏苯三酸酐	固	192.13	1.680	$165 \sim 167$	876

表 2-2 常用多元酸的物理常数

(1) 己二酸 又称己烷二羧酸,结构式 $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ 。白色结晶粉末,采用环己醇氧化法或环己烷氧化法生产,是脂肪族二元酸中最有应用价值的二元酸,具有脂肪族二元酸的通性,包括成盐反应、酯化反应、酰胺化反应等,并能与二元胺缩聚

成高分子聚合物,是生产尼龙、饱和聚酯、聚氨酯、增塑剂的主要原料之一。

(2) 间苯二甲酸 又称酞酸、异苯二甲酸,工业上间苯二甲酸的生产方法主要用间二甲苯氧化法生产或以间苯二甲腈为原料,经水解、酸化来制得间苯二甲酸。

间苯二甲酸具有一般二元酸的特征反应,可发生成盐、酯化、加氢、卤化等反应,主要用于生产苯环型不饱和聚酯树脂、醇酸树脂 (包括饱和聚酯树脂)、增塑剂等产品。在合成树脂的过程中,间苯二甲酸的两个羧基处于间位,与多元醇的酯化反应容易进行,比采用苯酐所制得的树脂具有更高的分子量,干燥更快,柔韧性好、耐候性与耐化学性好,是合成聚酯树脂生产中常用的二元酸。

(3) 对苯二甲酸 结构简式 HOOC—C₆ H₄—COOH,是芳香族二元羧酸中的一种,外观为白色针状结晶或粉末,工业上采用对二甲苯为原料,以乙酸为溶剂,在催化剂的作用下与空气进行液化氧化后,进行精制得到。

对苯二甲酸主要用于与乙二醇酯化聚合,生产聚酯切片、长短涤纶纤维等。近年来饱和聚酯树脂的生产中采用对苯二甲酸上升很快,生产饱和聚酯树脂时采用对苯二甲酸有利于提高树脂的贮存稳定性,而且还可提高树脂的混溶性,有利于与其他树脂相配合生产合适的涂料。

(4) 偏 苯 三 酸 酐 又 名 1,2,4- 苯 三 甲 酸 酐, 简 称 偏 酐 (TMA),是精细化工产品的主要原料,工业主要采用偏三甲苯氧化的方法生产。

其分子结构中含有羧酸及酸酐的结构,兼具苯甲酸及苯酐的化学性质,可与多元醇反应生成聚酯,与碱反应生成盐,与氨(胺)反应生成酰胺-酰亚胺,在催化剂作用下与烃发生缩合反应等。应用领域比较广泛,主要应用于增塑剂、聚酯树脂等行业,还可用于生产表面活性剂。以偏苯三酸酐为原料生产聚酯树脂,再与环氧树脂以一定比例混合而成的粉末涂料大量用于家电等装饰性、防腐性要求高的领域。

15. 生产中使用的新型多元酸是什么?

1,4-环己烷二羧酸,白色结晶状固体,相对分子质量 172,酸值 $652 \mathrm{mg}$ $\mathrm{KOH/g}$,熔点 $164 \sim 167 ^{\circ}$,是一种新型的二元酸,与对苯二甲酸结构类似,1,4 取代的脂环结构提供了密集的聚合物链,有利于提高树脂的硬度,也有利于提高抗污性,脂环的内部运动为涂料提供了柔韧性,饱和的脂环结构比采用含苯环结构的对苯二甲酸生产的聚酯树脂耐候性要好。

1,4-环己烷二羧酸可溶于熔融的二醇,能使酯化反应在均相中进行,有利于酯化反应的快速进行,其与多元醇反应速度与己二酸相似。

16. 使用多元酸应注意哪些事项?

多元酸的状态大都是固体的,一般多元酸熔点较高,高温熔化性 能一般都不如多元醇,如果到达酯化反应发生温度时,反应釜内的物 料还没有熔化均匀,反应就不能在统一的均相中进行,这会对树脂的 反应速度、反应的控制、树脂的最终性能产生影响,因此在设计配方选择多元酸类型、比例,确定反应温度时,要考虑多元酸的性质。

另外,实际生产反应釜投多元醇和多元酸时,考虑到多元醇的熔点较低、容易熔化,一般先投多元醇于反应釜底部,然后投入多元酸,最后再投多元醇,这样的物料分布,使反应釜内的最上层和最下层都是相对容易熔化的原料,当多元醇熔化后,熔融的多元醇上下渗透,加上温度的继续上升,会使物料及时熔化,有利于整个体系形成统一的均相,保证多元醇与多元酸的酯化反应顺利进行。

第三节 溶 剂

溶剂是涂料的组成部分,在涂料中用于溶解和稀释主要成膜物质 (树脂),使涂料达到施工黏度,能够单独溶解树脂的称为溶剂,不能单独溶解树脂,只能与溶剂配合将树脂稀释成溶液的称为稀释剂。同一种物质对不同树脂的溶解性并不相同,因而针对不同的树脂有时属于溶剂,有时可能属于稀释剂。

溶剂对成膜物质的溶解性决定了所生产的树脂溶液均匀性、黏度和贮存稳定性。溶剂可分为含氧溶剂(分子中含有氧原子的溶剂)与不含氧溶剂,含氧溶剂的溶解性好,大部分树脂都能溶解其中,但一般高沸点芳烃溶剂不能单独溶解树脂(属于稀释剂),需要与含氧溶剂配合使用达到理想的溶解能力。在涂膜干燥过程中,溶剂和稀释剂的挥发速率会对涂膜的干燥速率造成影响。常用溶剂和稀释剂的挥发速率见表 2-3。

名 称	挥发速率	名 称	挥发速率	名 称	挥发速率
丙酮	570	环己酮	25	异佛尔酮	3
丁酮	380	100 号芳烃	19	醋酸己酯	16
醋酸乙酯	400	乙二醇丁醚	10	醋酸庚酯	7
醋酸丁酯	100	二丙酮醇	15	CAC [®]	20
二甲苯	68	150 号芳烃	4	MADE(DBE) ^②	3

表 2-3 常用溶剂和稀释剂的挥发速率(以醋酸丁酯=100 计)

① 乙二醇乙醚乙酸酯。

② 三种二元酸酯组成的混合物。

17. 生产饱和聚酯常用的溶剂类别和作用有哪些?

饱和聚酯生产中使用的溶剂可分为两类。一类是带水剂 (脱水剂),主要作用就是树脂生产过程中回流脱水阶段带水出来;另一类是稀释剂,主要作用就是溶解并稀释树脂,使树脂具有加工性能所需要的固体含量。

饱和聚酯树脂一般采用熔融和溶剂法相结合工艺生产,反应过程中需要加入沸点合适的溶剂,在选择溶剂时按其馏程范围,选择比树脂回流温度低 $30\sim60^{\circ}$ 为宜,加入量一般为投料量的 $5\%\sim6\%$,作为带水剂合成树脂生产中最常见的是二甲苯(馏程 $137\sim141^{\circ}$),它不仅用于饱和聚酯树脂,而且醇酸树脂中一般也采用二甲苯作脱水剂。

合成树脂达到要求后,一般都要用溶剂稀释到一定固体含量后,才能过滤包装。作为饱和聚酯树脂的稀释剂可使用多种混合的溶剂,应根据最终树脂的性能要求和涂料的配漆性能要求,选择合适的溶剂来稀释。

目前,常用的溶剂和稀释剂主要有以下几类。①醇醚类溶剂。属含氧溶剂,是涂料中很重要的一类溶剂,它能提供很强的溶解性和挥发性,但考虑到成本和挥发速率等因素,饱和聚酯树脂的生产中很少单独使用醇醚类溶剂,一般都是与其他溶剂混合,以达到符合要求的溶解性、挥发性。②酮类溶剂。属含氧溶剂,对饱和聚酯有很强的溶解能力,一般也是与其他溶剂混合使用。一般选择使用的是沸点较高的酮类溶剂,如环己酮、异佛尔酮等,而像丙酮、甲乙酮之类的溶剂饱和聚酯树脂合成中不适合使用。③高沸点芳烃类溶剂。主要成分为 C₉、C₁₀馏分,常和其他强溶剂能力的溶剂配合使用。④酯类溶剂。属含氧溶剂,也是溶解能力较强的溶剂,在合成树脂生产中最常用的是醋酸丁酯。随着技术水平的发展,目前在饱和聚酯树脂合成中采用高碳醇醋酸酯和二元酸的二元酸甲酯作为溶剂,改善涂料施工性能的办法正逐渐推广。

18. 常用的醇醚类溶剂有哪些?如何使用?

目前常用的醇醚类溶剂有乙二醇醚类 (表 2-4) 和丙二醇醚类

(表 2-5) 产品,是无色透明液体,属于中沸点溶剂,多品种、通用性强的产品,主要用作涂料、油墨和胶黏剂等理想的配套溶剂。

表 2-4	常用的乙二醇醚类溶剂
1X 4-7	市用以乙二跃败大冶川

项 目	乙二醇甲醚	乙二醇乙醚	乙二醇丁醚
外观(目測)	无色透明	无色透明	无色透明
密度 (d_4^{20})	0.9647	0.9297	0.9015
沸点/℃	125	134.8	170.6

表 2-5 常用的丙二醇醚类溶剂

项 目	丙二醇甲醚	丙二醇乙醚	丙二醇丁醚
外观(目测)	无色透明	无色透明	无色透明
密度(d_{20}^{20})	0.9234	0.8979	0.8843
沸点/℃	121	132.8	170.1

两类产品分子结构类似,都含有具有强溶解能力的醚键和羟基。醚键具有亲油性,可溶解憎水性化合物,羟基有亲水性,可溶解水溶性化合物。它们是性能优异的通用型溶剂,能与水及大多数有机溶剂很好地混溶,具有较高的溶解和渗透性能,以及较低的表面张力和缓慢的挥发速度等优点。

近年来,随着职业卫生、劳动保护的发展,人们逐渐认识到乙二醇醚类溶剂的毒性非常严重,长期接触会对人体造成严重损害,在许多发达国家已经禁止将乙二醇醚类溶剂用于涂料中;丙二醇醚类溶剂的性能与乙二醇醚类溶剂的性能接近,而丙二醇醚类的毒性远比乙二醇醚类溶剂要小,因此今后丙二醇醚类溶剂的应用会逐渐推广。

19. 常用的高沸点芳烃溶剂有哪些?如何使用?

高沸点芳烃溶剂是利用重整芳烃为原料,经精馏产出的溶剂, 芳烃含量≥98.0%,具有馏程适宜、沸点高、挥发速度慢、溶解能 力强、气味较低的优点,广泛应用于涂料行业,特别是烘烤型涂料,在成膜过程中发挥较好溶解性和流平性,使涂膜平整光亮。

生产饱和聚酯树脂时采用部分高沸点芳烃类溶剂作稀释剂,不

仅可降低颜料轧浆时溶剂的损耗,还能改善涂膜的流平性及光泽。

饱和聚酯树脂配方中,溶剂是很重要的组成部分,溶剂的类型和体系会直接影响所生产树脂的黏度、贮存稳定性、涂膜的干燥速率等。为平衡树脂的各种因素,获得满意的溶解性及挥发成膜效果,在实际生产中常采用各种类型溶剂混合的方法来达到效果,因此高沸点芳烃溶剂经常与其他溶剂相配合,作为树脂的稀释剂用。

在设计混合溶剂配比时要注意混合溶剂的溶解性、挥发速率、 表面张力、化学性质、毒性和安全性等。

常用的高沸点芳烃类溶剂的性能见表 2-6。

项 目	1000号 (S-100)	1500 号 (S-150)
外观 (目測)	无色透明	无色透明
密度 (d40)	0.865~0.880	0.875~0.890
馏程/℃	155~185	180~210
主要成分	C ₉	C ₁₀

表 2-6 常用的高沸点芳烃类溶剂的性能

20. 二甲苯的作用和使用情况如何?

二甲苯是醇酸树脂中最常见的一类稀释剂。早期饱和聚酯树脂的生产中(如老牌号饱和聚酯 300、310 等),也有采用二甲苯作为稀释剂的一部分。随着科技发展及人们对工业卫生的重视和化工原料毒性的认识,我国已经开始在民用涂料中禁用三苯:苯、甲苯、二甲苯,对工业涂料的要求和限制也会愈来愈多,因此目前生产的饱和聚酯树脂中采用二甲苯作为全部和部分稀释剂的正在逐步减少。

工业上用的混合二甲苯,是邻、间、对三种异构体的混合物。由于二甲苯不溶于水的特性,与水分层,馏程适中,因此在饱和聚酯的生产中被广泛用作带水剂(脱水剂),在饱和聚酯生产回流酯化的过程中,作为回流溶剂与水共沸,然后在分水器内将酯化反应生成的水分去,而二甲苯又回流进反应釜,从而达到了将酯化反应生成的水带出反应釜的目的,起到了带水剂(脱水剂)的作用。目前,醇酸树脂和氨基树脂的生产过程中,也常用二甲苯作为脱

水剂。

21. 酮类溶剂的作用和使用情况如何?

酮类是含有羰基(__c__) 且羰基碳原子的两端都与烃基相连的化合物。酮类化合物是涂料行业重要的强溶剂,最常用的有丙酮、甲乙酮(MEK)、环己酮、二丙酮醇、异佛尔酮等,它们的物理性质见表 2-7。

名 称	外 观	密度(d_4^{20})	馏程/℃	闪点(n _D ²⁰)/℃
丙酮	无色透明	0.7848	56. 1	-16
甲乙酮	无色透明	0.8054	79.6	- 6
环己酮	无色透明	0.947	155.6	54
二丙酮醇	无色透明	0.9387	164	12.7
异佛尔酮	无色透明	0.923	$212\sim216$	_

表 2-7 酮类溶剂物理性质

酮类溶剂作为一种强溶剂,在涂料行业应用很广,但并不是所有的酮类溶剂都适用于饱和聚酯树脂的生产中。在涂料行业使用的饱和聚酯涂料,一般都需要高温烘烤成膜,在这个过程中,混合溶剂中挥发性快的成分在溶剂中的比例会逐渐下降,而挥发性慢的成分在溶剂中的比例会逐渐上升,因此挥发性慢的溶剂其溶解性应好于挥发性快的溶剂,这样涂膜的流平性才有保证。

丙酮、甲乙酮溶解性虽强,但沸点低、挥发性快,若作为饱和聚酯的稀释剂,聚酯涂料高温烘烤时,丙酮、甲乙酮极易挥发,容易造成涂膜缺陷,因此不适合用作饱和聚酯的稀释剂。尽管不宜用作稀释剂,但甲乙酮在用饱和聚酯生产的卷材涂料中,却另有用途。为检验卷材涂料的耐溶剂性,有一项耐溶剂性检验要求,检测所用试剂就是甲乙酮(MEK),卷材涂料行业的习惯称之为耐MEK 擦拭。

环己酮和二丙酮醇的溶解性好,挥发性适中,若用作饱和聚酯树脂的稀释剂,与其他溶剂(常用的是高沸点芳烃溶剂)混合作稀

释剂使用时,由于其挥发性与高沸点芳烃溶剂接近,所生产的聚酯涂料高温烘烤成膜时,不会产生因溶解性强的溶剂极易挥发而造成的涂膜流平性难控制的缺陷。另外二丙酮醇还用于静电喷涂,可以增加附着力、流平性、光亮度。但环己酮与二丙酮醇有难闻的气味,在涂料的生产和烘烤过程中会散发,影响环境,目前很少用作聚酯树脂的稀释剂。

异佛尔酮是丙酮深加工的产品,能与多数有机溶剂混溶,溶解能力强、沸点高、挥发性慢、毒性低,分散性与流平性好,是高分子材料的良好溶剂。若用异佛尔酮与高沸点芳烃溶剂混合作饱和聚酯稀释剂使用时,由于其挥发性比高沸点芳烃溶剂慢,在聚酯涂料高温烘烤成膜时,挥发最慢的溶剂将是混合溶剂体系中溶解性最好的溶剂,这对涂膜的流平性有很大的益处。

22. 酯类溶剂的作用和使用情况如何?

由酸和醇脱水生成的化合物称为酯,涂料行业所用的酯指的是 羧酸与醇分子间失去水所生成的羧酸酯。羧酸酯的分子式为 R—

COOR',其结构中含有羧基($_{C-O-}^{\parallel}$),与羧酸不同的是羧基的两端都与烃基相连。涂料行业最常用的酯类溶剂一般都是醋酸酯类化合物。常用酯类溶剂的物理性质见表 2-8。

名 称	外 观	密度(d_4^{20})	沸点/℃	闪点/℃
醋酸乙酯	无色透明	0.8946	77. 15	-4.44
醋酸丁酯	无色透明	0.8826	$125 \sim 126$	37.6

表 2-8 常用酯类溶剂物理性质

醋酸乙酯、醋酸丁酯溶剂能力强,溶剂毒性小,在涂料行业作为常用的强溶剂有很大作用,尤其是在聚氨酯涂料中几乎必不可少。由于饱和聚酯涂料需要高温烘烤,考虑到醋酸乙酯、醋酸丁酯挥发性较强,远高于其他溶剂,因此饱和聚酯树脂中,不宜将醋酸乙酯、醋酸丁酯作为单独的强溶剂使用。若要使用,一般应同时配合其他挥发性慢的强溶剂。事实上目前生产量最大的卷材涂料用饱

和聚酯树脂中,一般不用醋酸丁酯作为稀释剂。

可以用作饱和聚酯树脂稀释剂的酯类溶剂是溶解性好、沸点高、挥发性慢的溶剂,这样才能更好地适应于聚酯涂料的施工要求。目前市场上可供应的有两类:一是高碳醇的醋酸酯;二是二元酸的二甲酯。高碳醇醋酸酯类溶剂的物理性质见表 2-9。

名 称	外 观	密度(d_{20}^{20})	馏程/℃	闪点/℃
醋酸己酯	无色透明	0.875	162~176	54
醋酸庚酯	无色透明	0.874	$176 \sim 200$	66
醋酸癸酯	无色透明	0.873	230~246	79

表 2-9 高碳醇醋酸酯类溶剂物理性质

由于高碳醇酯类溶剂溶解性强、沸点高、黏度低,非常适应作 为高固体低黏度树脂的稀释剂,在不降低树脂固体分的条件下降低 树脂黏度,在保持相同黏度时,可提高固含量,利用此特性可生产 出高固分,低黏度的树脂。

由于高碳醇酯类溶剂挥发性慢,若与高沸点芳烃溶剂配合作为 聚酯树脂稀释剂用,在聚酯涂料高温烘烤时,由于高碳醇酯类溶剂 挥发性慢、溶解性好的特点,会改善最后形成涂膜的流平性、光 泽等。

——— 名	称	外观	密度(d_4^{20})	馏程/℃	酯含量/%	闪点/℃
MADE	(DBE)	无色透明	1.085~1.095	190~226	≥99.0	100(闭口)

表 2-10 MADE (DBE) 溶剂物理性质

MADE(DBE) 为三种二元酸酯组成的混合物,是毒性低、能生物降解的性能良好的高沸点溶剂,其物理性质见表 2-10。 MADE (DBE) 产品系列是丁二酸、戊二酸和己二酸的二甲酯以一定比例的混合物 (见表 2-11),生产时,先由甲醇同混合的二元酸反应,然后精馏分离成不同的产品。

 $2CH_3OH + HOOC(CH_2)_nCOOH \longrightarrow H_3COOC(CH_2)_nCOOCH_3 + 2H_2O$ 当 n=2 时,是丁二酸二甲酯;当 n=3 时,是戊二酸二甲酯;当 n=4 时,是癸二酸二甲酯。

表 2-11 MADE(DBE)溶剂成分分布

分 子 式	化学名称	分布/%
H ₃ COOC(CH ₂) ₂ COOCH ₃	丁二酸二甲酯	15~25
$H_3COOC(CH_2)_3COOCH_3$	戊二酸二甲酯	55~65
$H_3 COOC(CH_2)_4 COOCH_3$	己二酸二甲酯	10~15

MADE(DBE)是由三种二价酸酯组成的混合物,溶解性强,与聚氨酯树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、环氧树脂等相容性良好,适宜生产出高固体分、低黏度的树脂,可用于汽车涂料、卷材涂料、罐头涂料等。

MADE (DBE) 溶剂馏程宽,有特殊的挥发特性,若用作饱和聚酯树脂的稀释剂,可帮助调节整个溶剂系统的挥发速率。随着温度的升高,其挥发速度比其他溶剂提高得更快,即挥发过程的前半段挥发慢,后半段挥发快,这样允许有更有利的烘干过程,挥发曲线更平缓,溶剂挥发更平均,能增加烤漆平坦性,消除表面缺陷,有利于改善涂料流平性,提高涂膜光泽。

23. 溶剂选用应注意哪些事项?

用于涂料的饱和聚酯树脂一般都具有较大的分子量,树脂非常 黏稠,具有相当的黏度,若不加入溶剂稀释,树脂就没有加工性 能,无法配漆、施工。要使生产的树脂具有适宜的性能,选择溶解 能力和挥发度适宜的溶剂和稀释剂是必需的。

在选用溶剂时,需要了解溶剂的溶解力、挥发性、安全性、颜色、成本等因素,好的溶剂应具备如下性能。①良好的溶解性能;②能及时从涂膜中挥发,没有不挥发的残余物;③容易与其他溶剂混合:④尽可能低的毒性与易燃性。

溶解力是溶剂溶解和分散树脂的能力,溶解能力的高低,可通过测定溶解后达到同样浓度的树脂的黏度大小来确定。溶解力越大,溶剂允许稀释剂的加入量就大,树脂的贮藏稳定性就好。溶剂的挥发性对涂膜的干燥时间和形成涂膜的质量有直接影响,因此选用的溶剂体系应当有合适的挥发性,挥发太快,虽然干燥时间短,

但施工过程中的涂料很容易增稠,不易流平,挥发太慢,干燥时间 延长,涂膜容易流挂。溶剂的挥发速度与溶剂的沸点基本成比例, 大部分溶剂可从沸点高低来区分挥发的快慢,也可通过查阅挥发速 率准确了解。

常用溶剂和稀释剂按挥发快慢排序如下:

丙酮>丁酮>醋酸乙酯>醋酸丁酯>二甲苯>环己酮>乙二醇乙醚乙酸酯>100号芳烃溶剂>醋酸己酯>二丙酮醇>乙二醇丁醚>醋酸庚酯>150号芳烃溶剂>异佛尔酮、MADE (DBE)。

饱和聚酯树脂所匹配采用的是溶解能力强弱配合、挥发性高低 配合、溶剂与稀释剂配合的溶剂体系。

如果要求树脂中不含苯类溶剂,那就不能采用二甲苯作脱水剂,选择其他与水不相溶的溶剂,一般可采用 100 号高沸点芳烃溶剂(馏程 $155\sim185$ \mathbb{C})。如果生产的涂料对芳烃溶剂都做出严格限制,那就只能采用脂肪烃溶剂作脱水剂,一般采用 D40 溶剂(馏程 $164\sim192$ \mathbb{C})。

第四节 催化剂和抗氧剂

涂料行业工业化生产合成树脂时,与在实验室进行科学试验有很大的区别,需要在一定的时间内完成生产,否则就没有工业化生产的价值。为了加快反应速度就需要加入催化剂来达到目的。

无论合成还是天然高分子材料,都可能与氧发生反应。氧化出现在聚合物生命周期的每个阶段,氧化的典型表现可用老化这一现象来概括。理论上有多种可用于阻碍热氧化的方法,加入添加剂(抗氧剂)是最常用的方法。

24. 什么是催化剂?合成树脂中催化剂起什么作用?

合成树脂是以化学反应为基础的,将一个化学反应应用到工业 生产中去,反应速度起着重要的作用,不少化学反应由于反应速度 缓慢,导致很难在生产中实现,因而没有实际应用价值。当加入某 种物质后,化学反应速度就明显加快,起到了促进反应的作用。

一个化学反应由于局外物质的参与而使其反应速率发生变化, 这种局外的物质称为催化剂。

催化剂与反应物接触,并参与化学反应过程,但反应之后,又 退出反应体系,并不参与到反应最终的产物中去。催化剂所以能改 变化学反应速率是因为催化剂的参与改变了化学反应的途径和机 理。催化剂可以是一种化合物,也可以是由几种化合物组成的一个 体系。

人们在树脂合成过程中涉及的催化剂一般指的是加快反应速率的物质,但实际生产中也使用减缓反应速率的催化剂。合成或者天然的高分子材料,都可与氧发生反应,对合成树脂而言,氧化可能导致树脂的色泽变深、贮存稳定性下降等。为防止或减缓这种现象的发生,采取加入抗氧剂的方法是比较常见的,加入的这种抗氧剂实际起的是减缓反应速率的作用,也属于化学反应的催化剂。合成树脂行业已经将这一类物质单列,并给予新定义——抗氧剂。

在合成树脂生产中选用催化剂主要考虑两个方面的作用。①加快反应速率。合成树脂中有些原料的反应活性较小,若将其引入树脂合成,反应速率太慢,通过加入催化剂来加快反应速率,使合成树脂反应工时能缩短在一个合理的范围内。②使反应定向进行。合成树脂在进行人们所希望的化学反应的同时往往还有其他副反应发生,会对反应的进程、最终树脂的质量造成影响。通过选择合适的催化剂,利用催化剂的选择性,引导反应向人们期望的反应方向进行,从而达到控制反应的目的。

25. 什么是抗氧剂?合成树脂中抗氧剂起什么作用?

抗氧剂是一类能抑制或减缓高分子材料氧化反应速率的物质,就其本质而言,是一种减缓氧化反应的催化剂。合成树脂在生产、贮存和使用过程中,由于温度的变化,与光和空气接触,会引起树脂外观、结构和性能上发生变化。产生上述变化的外因以空气、光、热的影响最大。这三种外因造成合成树脂的氧化反应和热分解

反应,使高分子聚合物降解,引起一系列变化。为了抑制和减缓合成树脂的氧化降解,提高其使用价值,通过加入少量能抑制或减缓合成树脂降解老化的物质(即抗氧剂)。

一方面,氧化现象影响到合成树脂的色泽、外观、贮藏稳定性,从而造成涂料的增稠、粉化、表面开裂等,影响产品的质量。原则上,存在多种可用于减缓热氧化的方法:①树脂结构的改性,例如,与含乙烯基的抗氧剂共聚;②分子链的端基封端;③加入稳定剂,如抗氧剂。

抗氧剂是一种可降低氧化速率,进而减缓聚合物老化的化学助剂,通常只要加入微量就非常有效。树脂合成中引入催化剂的作用是:①减缓氧化反应速率,可达到降低树脂色泽的目的;②提高树脂贮存稳定性,实际上也提高了涂料的稳定性。

26. 哪些物质可作为合成饱和聚酯的催化剂?

生产饱和聚酯树脂采用的是多元醇与多元酸的酯化反应,选择的催化剂一般应符合如下要求。①催化剂呈中性,对设备无腐蚀作用,②反应完毕后,无需分离不影响最终产品质量;③能明显缩短酯化反应时间;④催化剂的选择性好,使反应向酯化反应方向进行,减少多元醇间的脱水及氧化等副反应;⑤反应过程中生成的水分不会使催化剂失效。

从国内外饱和聚酯生产技术水平看,在聚酯生产的催化剂选择上趋向于同一类型,目前酯化反应催化剂采用的大多数是有机锡化合物。有机锡是锡深加工的重要产品,是一类有着重要工业意义的金属有机化合物。有机锡化合物有上千种,其中具有工业生产价值的数十种,用途极其广泛。在塑料行业可用作热稳定剂,也可用作聚酯树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂生产时的催化剂。

目前用作聚酯催化剂的有机锡,一般采用的是丁基氧化锡或者丁基氧化锡的衍生物。目前国内最常用的二丁基二月桂酸锡,是一类抗水解且加入量少、催化活性高的酯化催化剂,主要用于反应温度为 $210\sim240$ $\mathbb C$ 的酯化反应。生产过程中,一般加入量为总反应

物的 $0.05\%\sim0.25\%$,可以根据聚酯树脂的生产状况,选择合适的催化剂,并确定催化剂的加入量。

27. 哪些物质可作为合成饱和聚酯的抗氧剂?

在生产、贮藏或加工、使用过程中,高分子有机物容易与氧发生反应,从而影响到聚合物的性能,例如颜色变深、失去透明度等,或者影响到涂膜力学性能(冲击强度、附着力、硬度等)。向聚合物中加入抗氧剂是最容易见效的方法,抗氧剂能延缓或阻止合成材料氧化或自动氧化过程,从而延长材料的使用寿命。目前主要品种有胺类、受阻酚类、亚磷酸酯类及酸性抗氧剂等。

目前高分子有机物常用的抗氧剂类型如下。

- (1) 胺类 胺类抗氧剂是应用最早的一类抗氧剂。主要为芳香族仲胺的衍生物,有对苯二胺、二芳基仲胺等,这类抗氧剂虽然效果较好,但易变质污染,因此一般用于对成品颜色要求不高的材料中。
- (2) 酚类 酚类抗氧剂是一类不变色、无污染的抗氧剂,主要用于对产品颜色要求较高的体系,其结构大多含有受阻酚结构。目前合成树脂行业常用的是硫代双酚类抗氧剂,如 4,4-二(6-叔丁基间甲苯基)硫酚 (300)、壬苯基二硫酚低聚物、叔戊苯基二硫酚低聚物等,生产浅色松香树脂要用到这类抗氧剂。
- (3) 亚磷酸酯类 常用的有三壬苯基亚磷酸酯 (TNPP)、亚磷酸三苯酯类、亚磷酸三 (2,4-二叔丁苯基) 酯 (168) 等,它们具有分解过氧化物产生结构稳定物质的作用,通常称为辅助抗氧剂。
- (4) 酸性抗氧剂 常用的有硼酸、亚磷酸、次磷酸等,其中次磷酸的效果要好些。酸催化的特点是原料来源广,工艺技术成熟,但酸性抗氧剂的酸性较强,对设备可能产生腐蚀。

饱和聚酯树脂在生产中若要使用抗氧剂,与脂肪酸醇酸树脂采用的抗氧剂类型相似。从实际生产情况看,可将亚磷酸酯类抗氧剂、酸性抗氧剂单独使用或与其他类型抗氧剂复配使用,效果不错。

28. 如何选择和使用催化剂与抗氧剂?

多元醇与多元酸合成的饱和聚酯树脂,需要在一定的时间内完成,若酯化反应工时过长,从技术经济角度就很不划算,尤其是一些性能特殊、反应活性较小的原料,若不能利用催化剂来加快反应速度,实际上无法用于工业化生产。目前涂料用饱和聚酯树脂的生产一般都选用催化剂来加快反应速度。

目前涂料行业生产的饱和聚酯树脂主要应用于卷材涂料、木器漆等,这些应用场合对聚酯树脂的色泽要求较高,一般要求树脂的色泽达到《1 (铁钴比色法),接近水白色。为了保证颜色达到要求,除了在生产中采用惰性气体保护外,加入抗氧剂即可确保聚酯树脂的色泽,又对提高树脂的贮存稳定性有利。

选择聚酯树脂合成的催化剂要注意:

- ① 若加入选择的催化剂,聚酯树脂酯化反应速度的加快 (工时的缩短) 是否在可控范围内,若黏度上升过快,可通过调节加入比例或调整催化剂品种来控制。
- ② 催化剂尽管不参与到反应最终的产物中去,但最后会残留在体系之中,因此与聚酯树脂的相容性需要考虑,即不能影响最终树脂性能。
- ③ 若最终确认使用某种催化剂,一般不要轻易换供应商。不同单位生产的同一类型催化剂,有时会有较大的差异,没有通过试验,千万不可直接等同替代后,在树脂的生产中使用,以免造成生产控制的困难。

选择聚酯树脂合成的抗氧剂要注意:

- ① 若加入选择的抗氧剂,对聚酯树脂色泽的降低是否达到要求,在减色的效果上,小试和大生产会有偏差,需要认真确定。
- ② 抗氧剂最后会残留在体系之中,因此与聚酯树脂的相容性需要考虑,即不能影响最终树脂性能。例如,生产自干型醇酸磁漆用的醇酸树脂,若加入酸性抗氧剂,最终会对磁漆的干性造成一定

影响。

③ 若同时使用催化剂与抗氧剂,要考虑催化剂与抗氧剂的性能是否相互抵触,同时使用时的情况和效果。部分有机锡催化剂与某些酸性抗氧剂同时使用时,会影响到聚酯树脂的透明度,导致透明度下降。

第三章 饱和聚酯树脂的配方设计

第一节 配方设计

聚酯树脂并不是单纯、可以非常明确表述的化合物,而是各种不同分子量的同类分子混合形成的一种高分子聚集物,聚酯树脂的分子量大小、分子量分布、发散性对树脂的性能有很大影响。从技术理论而言,采用的多元醇与多元酸类型和用量、酯化反应条件、反应控制等都有可能会影响或改变聚酯树脂的分子量大小、分子量分布,从而影响树脂的性能。

如何控制和利用这些影响因素,就是配方设计关注和研究的 重点。

29. 配方设计的作用是什么?

涂料行业的发展促使新品种、新用途的涂料不断出现,作为涂料中的主要成膜物质,树脂对涂料的性能起着至关重要的作用。为适应涂料行业发展,开发新型的树脂品种,满足涂料新品种的需要,对企业的生存和进步必不可少。

任何一个新的树脂品种投入生产,很难想像能不经过开发阶段,产品的研发人员从小试、中试,直至大生产,不断反复、不断发现、不断进步,产品的技术要求越高,开发的难度就越大,投入的人力、物力也就越大。当然一个企业开发团队的能力越强,企业在市场环境中的机遇就多,能够在多变的市场中发展壮大。

在进行小试前,有一些前期工作要做,包括收集资料、了解所 开发树脂的用途等,然后进行配方设计,前期工作做得越扎实,准 备得越充分,可为配方设计带来方便,也许就少走弯路。 配方设计的好与坏、准确与否,直接关系到试验工作的进度及后续工作的进展。配方设计并非一成不变,首先根据掌握的各种信息,如树脂的特性要求、用途以及成本等因素,进行基础配方设计,然后进行小试并根据树脂试验的结果、应用试验的性能,进行配方的调整,再进行试验,直至试验得到的树脂达到要求。小试稳定后,要根据树脂的小试配方,结合以往树脂扩大试验的经验及小试与中试可能产生的各种偏差,设计出树脂中试应采用的配方和工艺。根据树脂中试的生产状况和出现的问题,在继续中试时应当适时调整配方和工艺,直至中试的树脂达到设计要求,再扩大至大生产,通过反复最后确定生产的配方后,然后可下达工艺文件给车间,完成了整个开发设计过程。

配方设计的作用就是不断地总结经验,为后续试验和开发提供配方依据,以便据此进行试验工作。整个配方设计过程是一个不断总结、不断改进、不断提高、周而复始的过程,这个过程就是树脂开发的过程,配方设计的作用就体现在此。

30. 配方设计的意义是什么?

在树脂的生产过程中,配方是基础。配方的科学性与否直接关系到树脂生产的成败和产品的质量。配方中每个组分的数量和相对比例是配方的表观现象,决定这些数量和比例的理论依据和相关的参数才是配方设计的核心。正确运用树脂的合成理论,科学地设计树脂的参数是树脂配方设计成败的关键。

另外,配方中各组分的特性也是决定树脂性能的关键因素。这 些原料的质量和性能对树脂的质量和性能起到一定的决定作用。比 如玻璃化温度高的原料能提供树脂的硬度,但决定树脂硬度的不仅 仅是原料的玻璃化温度,树脂的分子量和官能度从配方设计的角度 对树脂的硬度起着至关重要的作用。

除此以外,配方设计的科学性与否很多时候对树脂的生产起着决定性的影响。比如配方的官能度如果太大而醇超量太小就可能在树脂的生产过程中产生胶结现象;而如果醇超量设计不合理就会产

生酸值不达标或黏度不达标。诸如此类生产问题都是配方设计不合理所致。

总之,配方设计是树脂生产的基础,是树脂产品质量的生命。 其重要意义不仅决定了树脂产品的性能,更影响了树脂的生产过程。科学合理地运用树脂合成理论,准确设计各组分的用量,是树脂的配方设计的核心和关键。

31. 配方设计的依据是什么?

不同用途的聚酯涂料,要求不同性能的树脂来匹配,树脂的分子结构也有差异,采用的原料也有不同,如要求柔韧好的树脂,树脂的结构应采用直链的分子结构为宜,选用的原料应是长链多元醇、多元酸为主;对硬度要求高的树脂,树脂的结构以体型结构、含刚性基团的为宜,选用原料也是含苯环的原料、含容易形成体系结构的多官能团原料(三官能团以上,含三官能团)来配合。所以采用不同的原料,合成时就有相对应的合成工艺。

因此,树脂的性能、用途、分子结构、可供选用的原料、所采用的合成工艺相互关联并相互影响。聚酯涂料的用途,饱和聚酯所要达到的性能将决定树脂的结构与组成。上述这些设计开发时需要考虑的问题,就是饱和聚酯树脂配方设计的依据。

综合考虑和平衡聚酯涂料的用途、树脂所要求的性能、合成工艺、所采用的多元醇和多元酸的结构,以及它们之间的相互关系、相互影响,通过试验选择最合适的结合点,这就是配方设计所应该做好的事。

通俗一些说,配方设计的依据,就是顾客的需要。

32. 配方设计的理论基础是什么?

配方设计在科学的基础上来源于树脂合成理论和实践应用。从树脂合成理论来说,主要考虑以下几个方面。

(1) 酯化反应机理 饱和聚酯的反应就是一个逐步缩聚的酯化 反应。在反应过程中,利用酯化反应机理,及时除去体系中的小分 子如水,使酯化反应朝人们需要的方向进行。该机理是饱和聚酯树 脂配方设计的理论基础之一,也是最基本的理论依据。

(2) 官能度理论 官能度是单位产品分子所含官能团的数目。在配方设计时要充分考虑到所用原料的官能度。树脂产品因是混合物,所以从理论上讲很难计算出其官能度,在此以平均官能度来表示(f)。在设计配方时综合考虑醇超量和分子量,可在一定程度上测算出树脂的官能度。这里提供以下经验公式,可在配方设计时计算树脂的平均官能度:

$$f = \frac{56100}{HM}$$

式中 f——平均官能度;

M——树脂的数均分子量;

H---树脂的实测羟值。

该公式中树脂的数均分子量和羟值可以经过仪器测量,在测量过程中可能会存在一定的偏差,但对于设计配方来说,该数据可提供一定程度上的参考。

(3) 醇超量理论 在合成端羟基饱和聚酯树脂时,一般选择醇超量以保证树脂的端位为羟基。醇超量是一个参数,其数值的大小在一定程度上决定了树脂的官能度和分子量。可以用下述简式表示:

$$R = \frac{E_a}{E_b}$$

式中 R——醇超量;

 E_a —— 配方中醇的当量;

E,——配方中酸的当量。

醇超量是饱和聚酯配方设计要考虑的一项重要依据。很多配方设计者在设计饱和聚酯树脂的配方时将醇超量作为惟一的设计参数。由此可见,该参数在饱和聚酯配方设计时的地位是相当重要的。该参数之所以重要主要基于以下两点。

① 醇超量在一定程度上决定了树脂产品的性能 醇超量决定

着树脂的分子量和羟值。而这些指标正是决定树脂产品性能的决定 因素。所以说,醇超量决定产品的性能有一定的科学依据和实践 意义。

② 醇超量影响着树脂的生产和产品的指标 前面曾提起过,醇超量设计不合理可能影响树脂的生产和产品的指标。这主要是因为饱和聚酯树脂是由多元醇和多元酸直接酯化而成,一般情况下要使一个原料过量,以便合成出人们所要求的产品。但这种超量的程度要控制恰当,否则在生产过程中会产生很多问题,比如胶结、酸值不达标、黏度不达标等。

除以上树脂的合成理论是树脂配方设计的基础外,生产实践也能给配方设计者提供相关依据。比如在饱和聚酯的生产过程中,一般会存在二元醇损失的问题,根据生产实践,可以知道二元醇损失的数量,通过这些数据在配方设计时可以考虑这些损失量,从而做到科学合理地设计配方。

33. 怎样进行配方估算?

进行配方估算的研发人员,一般需要有从事多年聚酯树脂开发的经验,这样才能对用户的要求进行识别,整理出相关的资料,并进行配方的计算。通常产品开发过程中有以下两种情况进行配方估算。

(1)产品开发前的配方估算 进行试验配方估算前,先要了解掌握配方设计的依据,并将其要求具体化,成为配方估算所需要输入的数据,准备工作越充分,掌握的基础数据越多,估算出的基础实验配方准确性就高,产品的开发周期可短些。

配方计算可直接和间接使用的数据有羟值、酸值、黏度、固体分等,并参考玻璃化温度和分子量等相关的特性数据,以及拟采用原料的当量、醇酸常数、醇超量等。具体计算配方可利用醇酸树脂计算基础配方的方法,这在很多介绍醇酸树脂的书籍中有详细说明,本书就不再详细解释了。

(2) 产品开发过程中的配方估算 根据前一次小试的结果,分

析羟值、黏度、酸值等指标的平衡情况,结合初步的应用试验情况,进行本次试验的配方估算,从而确定本次试验的配方。

首先了解原来小试的树脂与要求所需要的树脂存在哪些差异,若仅仅是常规的质量要求,如含量、黏度、酸值等,如果与要求的指标值偏差不大,可通过对试验的工艺控制进行小幅调整即可达到要求。若偏差较大,就需要调整配方;若含量偏差调整溶剂和稀释剂即可;若酸值偏差,一般采用调整多元醇的用量来控制;若黏度偏差,一般采用调整多元酸(若配方中有三官能团的偏苯三酸酐,调整其用量效果明显)的用量来控制。

若是涂膜试验的应用试验性能达不到要求,如柔韧性差或者 T 弯(卷材涂料的一项检测要求)达不到,可增加长链的二官能团的原料(卷材涂料用聚酯一般采用增加长链二元醇的方法,如适当增加 1,6-己二醇的比例)用量;若硬度与要求有偏差,可采用具有高支链结构、或含苯环的原料(如 1,4-环己烷二甲醇、间苯二甲酸等)来调整树脂硬度。

34. 举例说明如何配方估算?

配方设计依据是人们估算配方的依据。除此以外,原料的性能、特点及相关的理化数据也是估算配方的依据。另外,工艺条件情况也是估算配方时要考虑的重要因素,比如加热方式、冷却效果、搅拌情况对估算配方都有一定程度的影响。下面举例对此加以说明。

根据下面设备条件和性能要求,设计一个饱和聚酯产品。

- (1) 设备条件 1000L 不锈钢反应釜,内盘管加热,直、横列 管式冷凝器,桨式搅拌。
- (2) 指标及性能要求 含量要求 60%,酸值要求 $2\sim8$ mg KOH/g,相对分子质量要求 6000 左右,羟值要求 50mg KOH/g。

耐候性好、柔韧性和硬度平衡性好

(3) 原料的确定 根据耐候性、柔韧性要求,运用树脂合成理论依据,首先确定合成饱和聚酯树脂的原料。

新戊二醇:无 β 位氢原子,耐候性好。

三羟甲基丙烷:无 β 位氢原子,耐候性好。

间苯二甲酸, 羧基位阻小, 有利于提高分子量, 耐候性好。

己二酸,柔韧性好、耐候性好。

对苯二甲酸: 经济、调整分子量。

催化剂:锡类,有效酯化催化剂。

回流及兑稀溶剂、调整固体分、回流脱水用。

- (4) 树脂参数的确定 根据分子量及相关性能的要求确定树脂 的如下参数。
- ① 醇超量 树脂的羟值要求为 50 mg KOH/g,根据这一数据,可以确定配方的醇超量为 1.1。综合考虑设备因素(列管式冷凝器,二元醇损失少),适当放大醇超量为 1.115。
- ② 官能度 确定醇超量以后,可以根据分子量的要求和树脂 柔韧性的要求确定树脂的官能度为 2.05。因为所用的酸均是二元 酸,所以三羟甲基丙烷的用量为 2.5% (总当量)。
- (5) 配方的确定 根据树脂柔韧性和硬度平衡性方面的要求,初定己二酸用量为酸总量的 25%,根据对苯二甲酸的特点 (活性低),确定该原料的用量不能太大,否则树脂的反应时间太长,故定为 15%。余下 60%全部使用间苯二甲酸。按 1 mol 的酸计算,则有 1.115 mol 的醇。

具体配方如下:

组分	质量份	组分	质量份
新戊二醇	282.60	三羟甲基丙烷	6.25
间苯二甲酸	249.00	对苯二甲酸	62.25
己二酸	91.25	催化剂	0.5
回流溶剂	30	对稀溶剂	228

第二节 如何选择多元醇和多元酸?

涂料用饱和聚酯树脂是用多元醇和多元酸合成的,最常用的多

元醇有新戊二醇、三羟甲基丙烷等,最常用的多元酸有苯酐、对苯二甲酸、间苯二甲酸、己二酸等。由于不同原料结构上的差异,生成的聚酯性能上也有差异,因此如何选择多元醇和多元酸对聚酯树脂的性能、聚酯涂料的性能至关重要。

35. 怎样选择原料?

涂料行业最常用的饱和聚酯树脂是含端羟基官能团的聚酯树脂,通过与异氰酸酯、氨基树脂等树脂交联固化成膜。不同的原料对树脂性能提供不同的用处,选择原料时要视树脂的性能要求,选择相应的、能对树脂所要求性能有帮助的原料,一般从提供官能度、硬度、柔韧性、成本等多方面来考虑选择原料。

选择原料和确定配方时要了解所用原料的特性和它们的反应机理,才能设计好配方,并掌握它们之间的反应速率的差异,确定试验工艺。由于酯化反应是在含羧基和含羟基的分子间进行,使分子链长度不断增加,当采用三官能团以上的多元醇或多元酸时,特别有利于聚合物快速增长,产生多官能团的酯化反应(也可称为体型缩聚反应),就有可能形成具有网状结构的聚合物,也具有较高的硬度。设计配方时,也要考虑这些因素对硬度的影响。最常用的三官能团原料有偏苯三酸酐、三羟甲基丙烷等。但需要考虑的是三官能团的原料在反应过程中快速形成网状结构,造成树脂黏度增加过快,甚至产生胶化的现象,因此在配方中,应适当控制三官能团或三官能团以上的原料使用量。

羧基和羟基的反应是等当量进行的,但设计配方时要考虑:① 生产时二元醇(尤其是新戊二醇)的升华损失,这部分量应该在配方中予以考虑;②涂料用的饱和聚酯树脂含有端羟基时,当羧基反应完全后,过量的羟基进行封端,即借助于过量的多元醇来控制树脂分子链的增长,设计配方时也要考虑这部分多元醇的需要。因此在设计配方时,应选择适当的醇超量,才能确保树脂生产的稳定、树脂结构的合理。

温度、反应时间、醇超量(多元醇过量比例)影响着聚酯树脂

的分子量。反应温度高、反应时间长、多元醇与多元酸合适的当量 比都可促使聚合物分子链增长,但起主要作用的还是醇超量,因此 在设计配方选择原料时,确定的醇超量(也可以说多元醇与多元酸 的当量比)一定要合适。

生产饱和聚酯树脂时,若采用甘油和季戊四醇等为多元醇、苯酐为多元酸进行合成,不可能得到高酯化程度的聚酯树脂,而且树脂的溶解性、混溶性差;若以二元醇与二元酸为基础来合成树脂,虽然可以生产出酯化程度高的聚酯树脂,但树脂分子量过大,溶剂稀释后黏度大,配漆时需要加入大量溶剂,这样成漆中主要成膜物质(合成树脂)量太少,涂膜的性能难以达到要求。因此涂料用的饱和聚酯树脂应使用含支链的化合物(新戊二醇、三羟甲基丙烷、偏苯三酸酐等),与间苯二甲酸、对苯二甲酸以及长碳链的二元酸(己二酸等)来合成。

不同原料的差异对树脂性能有影响,如二元酸中的苯酐与间苯二甲酸,都是聚酯树脂生产中常用的原料,但用间苯二甲酸生产的树脂比用苯酐生产的树脂干燥快、柔韧性好、耐候性好,而且更容易生产出高分子量树脂。但苯酐价格相对较低,生产出的树脂与其他树脂配合时,混溶性比间苯二甲酸生产的树脂要好。因此了解不同原料生产的树脂性能上可能有的差异,对原料的选择来说非常重要。

36. 原料选择的一般性原则是什么?

饱和聚酯使用的主要原料是多元醇和多元酸,另外,改性饱和 聚酯除此以外还有很多改性单体。在选择这些原料时,要遵从以下 几个原则。

(1) 与生产设备相符合的原则 原料的选择要充分考虑到设备的情况。对生产设备有损伤的原料禁止使用,比如一些强腐蚀性的原料要注意设备的适应性问题。另外,原材料的选择要考虑设备的配套性,比如一些沸点低、易损失的二元醇在选择时要考虑到生产设备的冷却设备是否与此配套等。

- (2) 与生产工艺相符的原则 原料的选择必须能够适应工艺的要求,在工艺条件已定的情况下,原料选择必须满足工艺要求。比如为了保证产品的颜色设定反应温度是 200° 、在此条件已定的情况下,就要考虑选择原料时其熔点不能太高,否则反应温度不能到达其活化温度,就会产生反应不彻底的现象。
- (3) 与产品指标相符的原则 原料的选择必须考虑产品的技术指标。比如液体饱和聚酯,在分子量和固体分已定的情况下,溶剂的选择必须考虑树脂的黏度指标。
- (4)与产品性能相符的原则 由于原料的性能在一定程度上决定着产品的性能,所以在选择原料的时候必须考虑产品性能的要求。与产品性能不符的原料选择时要考虑少用或不用。比如,要生产硬度高的树脂,玻璃化温度低的产品就要少用或者不用;而生产柔韧性好的树脂,原料选择必须考虑低玻璃化温度的原料。在生产活性要求高的树脂时,就要选择带有高反应活性的原料。总之,原料的选择必须服务于产品的性能。

以上几点是原料选择的一般原则,在实际操作过程中,首先要 考虑的是产品的性能和指标,在此基础上,考虑工艺条件和设备因 素。因为性能和指标达不到要求的产品根本没有生产的意义,也就 无从谈起生产工艺和生产设备适应性问题。

37. 什么原料能提供官能度?

合成聚酯就是将简单的有机化合物经聚合反应使之成为高分子 化合物,能够发生聚合反应的有机化合物,应含有两个或两个以上 比较活泼、能够发生聚合反应的活性官能团或原子,它们可统称为 官能团。不同原料有不同的官能团,而酯化反应本身就是不同官能 团之间的化学反应,反应所用的多元醇和多元酸都能提供官能团。

但并非每个原料都能提供树脂官能度,因树脂合成需要一定的分子量以达到期望的性能,所以在配方设计时,相对比例小的原料因参与反应的程度较高,所以几乎不提供官能度或提供很小的官能度。而一些单官能团的原料,因在实际反应过程中只有一个官能

团,如果参与反应就不再给树脂提供官能团,如果不能参与反应则 未能形成产品,就无从谈起提供树脂官能度的问题,所以该类原料 在饱和聚酯树脂的合成过程中无法给树脂提供官能度。

一般情况下,在合成饱和聚酯(改性饱和聚酯除外)所用的原料中,只有含有两个官能团以上的原料才有可能给树脂提供官能度。相对于单官能团的原料,多官能团的原料给树脂提供官能度的可能性较大,但这并非是绝对的。比如在合成部分支链化的饱和聚酯时可能会选择一些三元酸(如偏苯三酸酐),由于在配方实际设计时考虑产品的性能和生产的稳定性,设计了较大的醇超量,使得体系中的羧基官能团几乎反应完全,结果给树脂提供官能度的反而是二元醇。

涂料行业所用的是含有端羟基官能团的聚酯树脂,可以通过三元醇(常用三羟甲基丙烷)、二元醇(常用新戊二醇)的用量来控制羟基量,若要增加树脂的官能度,用三元醇来增加树脂的官能度最有效,它能使树脂分子链上有足够的交联点,得到具有足够交联密度的涂膜,从而拥有广阔的应用前景。最常用的三元醇为三羟甲基丙烷(TMP),它是一种端羟基反应活性相似的三元伯醇,因此合成得到的树脂分子链上未反应的羟基反应活性较高,对涂料的固化反应非常重要。端羟基的高反应活性,使涂膜交联时只需要相对较低的烘干温度,有利于减少能量消耗,干燥时催化剂的用量也可适当减少,对提高涂膜性能有利。

多元醇提供了酯化反应所需要的羟基官能团,也不是所有的含羟基的多元醇都能用于涂料用饱和聚酯树脂的生产。从酯化反应的反应速率和官能团的反应活性上看,不同性质的羟基处于分子链中,其受到的分子键的力有大小之分,因此与多元酸反应的活性是不同的。不同羟基反应活性如下:伯羟基>仲羟基>叔羟基。适合用于聚酯合成的多元醇应该是含有伯羟基的多元醇。

必须说明的是,饱和聚酯树脂(改性产品除外)的官能度有两个方面:一是来自多元醇提供的羟基官能团,如端羟基饱和聚酯树脂;二是来自多元酸提供的羧基,合成水溶性的聚酯树脂,需要向分子链提供羧基官能团(成品树脂拥有较高的酸价),再采用胺或

碱中和成盐以达到水溶性。该类树脂产品大多用在交联涂料系统内,无论是羟基或是羧基都可以与交联剂发生交联反应。

在合成饱和聚酯树脂产品选择原料时,如果要获得高官能度的 产品首先要选择高官能度的原料,另外通过合理的设计配方来得到 需要的产品。

38. 什么原料能提供硬度?

饱和聚酯树脂的硬度体现在由它形成的涂膜上,其影响因素较多,涉及配方工艺的设计、树脂的官能度、树脂的玻璃化温度和交联剂的选择等。能够使涂膜具有高硬度,从原料的选择来说,主要有两个方面:一是高玻璃化温度的原料,高玻璃化温度的原料能够得到高玻璃化温度的树脂,而较高玻璃化温度的树脂其硬度相对而言就高,二是高官能度的原料,因为高官能度的原料能带给树脂较高的官能度,而较高官能度的树脂产品在发生交联反应时就有可能产生高的交联密度,从而给涂膜带来较高的硬度。

- (1) 合成树脂的原料分子结构中含有刚性基团,通过合成聚酯树脂的酯化反应将刚性基团引入树脂的结构中,因而用此树脂加工涂料形成的涂膜具有较高的硬度。随着树脂结构中刚性基团比例的上升,其最终涂膜的硬度也会上升。一般所指的刚性基团是指苯环、脂肪族环等。带有环状基团的原料由于发生旋转的角度小,一般来讲玻璃化温度高,硬度也高。常用原料含苯环的有对苯二甲酸、间苯二甲酸等,常用原料含脂肪族环的有 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、1.4-环己烷二羧酸 (CHDA)等。
- (2) 合成树脂的原料分子结构中含有高支链结构,通过树脂合成的酯化反应使聚酯树脂的分子结构中也含有高支链结构。由于高支链结构分子相对庞大、空间位阻大,具有较大的硬度,用其加工的涂料其涂膜具有较大的硬度,这也是提供涂膜硬度的一种方法。常用的含有高支链结构的原料有羟基新戊酸新戊二醇单酯(HPHP)等。

当多元醇或多元酸的官能度大于2时,则多官能团的酯化反应

就有可能生成具有网状结构的产物,这类反应也称为体型缩聚反应。合成饱和聚酯树脂时,要控制好体型缩聚反应,若无限制地反应,体型缩聚的最终结果就是胶化。但若控制好体型缩聚反应,利用三官能团以上的原料,给树脂带来高的官能度,在参与交联反应时这些官能团能够提供高的交联密度,使聚合物中含有一定分子量的体型缩聚产物,会提高树脂的玻璃化温度,使聚酯涂料拥有较高的涂膜硬度。值得提醒的是,在饱和聚酯树脂的两个官能团里,相对于羟基而言,羧基具有更高的反应活性,同等条件下给涂膜提供的硬度就高。常用的高官能团多元酸有偏苯三酸酐等。

(3)选择不同的固化剂也会对聚酯涂料的最终硬度产生影响。 聚酯涂料一般采用氨基树脂或异氰酸酯交联成膜,由于采用的交联 固化方式不同,固化剂(树脂)的类型不同,所得到的涂膜硬度、 柔韧性等性能也不尽相同,因此聚酯涂料所采用的交联形式是设计 涂料配方时必须要考虑的一部分。

总之,高的玻璃化温度、高的官能度、高的反应活性是提供树 脂硬度的条件,具备这些条件的原料都能给树脂带来硬度特性。

39. 什么原料能提供柔韧性?

柔韧性是考察树脂成膜后加工性的一项指标,与树脂的硬度要求相反,也是饱和聚酯树脂性能要求的另一方面。在原料选择时玻璃化温度低、线型结构多、官能度低的原料可保证树脂的柔韧性。

较低的玻璃化温度能提供树脂抗冲击性方面的要求,而线型结构由于能够提供较大角度的旋转从而使得树脂柔韧性得到了保证,低的官能度是树脂降低交联密度的前提,而低的交联密度是保证柔韧性的有效手段之一。

在实际操作过程中人们常常选择一些线型结构多、单分子链段长的二元醇或二元酸,如 1,6-己二醇、1,6-己二酸或更长碳链的线型原料,将这些结构引入到聚酯树脂的分子链上。这些原料分子具有较长的直链且没有支链,整个分子链运动时不受干扰,空间位阻

少,所以发生分子链旋转的角度也较大,从而使涂膜受到外界作用力时能够承受一定的形变,达到加丁性方面的要求。

要得到柔韧性好的产品,必须以二元原料为主,通过配方设计和工艺控制得到低官能度线型产品。另外,同样结构的线型原料,不含侧链的要比含有侧链的具有更好的柔韧性,侧链长的要比侧链短的具有更好的柔韧性。总之,在考虑树脂柔韧性的情况下,选择原料时要遵从以下几个原则:

- ① 低玻璃化温度单体——提供抗冲击性;
- ② 线型结构单体——提供最大可能的分子内旋转,保证单分子的韧性:
- ③ 侧链较长单体——减小分子内旋转的位阻,保证单分子的 韧性:
- ④ 低官能度单体——降低树脂的官能度和交联密度,保证树脂的韧性。

以上这些是从原料方面考虑树脂的柔韧性,当然,影响树脂柔韧性的因素很多,比如树脂整体的分子量越高,其柔韧性相对就较好,选择不同的固化方式也会对聚酯涂料的柔韧性产生影响,但原料对树脂柔韧性的影响始终最为关键。

40. 能够提供耐候性的原料有哪些?

相对于一般的醇酸树脂,饱和聚酯树脂具有优异的耐候性,这 主要是因为饱和聚酯树脂内没有使用油脂。但同样是饱和聚酯树 脂,其耐候性的优劣又因使用原料的不同而有所差别。以下从原料 的特性方面简要说明影响饱和聚酯树脂耐候性的因素。

(1) 多元醇 一般情况下,多元醇具有良好的耐候性。相对于一些多元酸而言,醇类单体大多是脂肪族的,但醇类单体的耐候性又因其结构不同而有所差别。从结构上来讲,新戊二醇、新戊二醇叔戊酸酯、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇等醇类因为 β 位无氢原子,因而具有良好的耐候性。而季戊四醇因为生产工艺的原因造成产品纯度问题,其耐候性并不是太好。另外,如 1,4-环己烷二甲醇因为

其独特的脂肪环结构,也有较好的耐候性。需要说明的是,并非其 他醇类原料的耐候性差,而是这些原料的耐候性相对而言更为突出。

(2) 多元酸 饱和聚酯树脂因为要考虑到树脂的综合性能,会使用不同种类的多元酸。在酸类单体中提供硬度的主要是芳香族酸,该类单体由于苯环基团的存在相对于脂肪族在耐候性方面稍显不足。同样是芳香族酸,由于羧基位置的差异,耐候性差异很大,如间苯二甲酸的耐候性要比对苯二甲酸、邻苯二甲酸的耐候性好,其中对苯二甲酸由于生产工艺的原因,所含副产物较多,在使用该类原料时必须使用经过精制的产品。值得一提的是氢化苯酐由于经过加氢处理,表现出了优异的耐候性。而一些脂肪族的多元酸具有相对优异的耐候性,如己二酸、癸二酸等线型结构产品和 1,4-环己烷二甲酸等脂环族产品。

树脂的耐候性主要来源于这些原料的耐候性,在树脂合成过程中为了获得综合性能突出的产品会使用含有不同结构的原料,通过控制工艺条件使不同的原料发生嵌段缩聚反应,从而得到耐候性好、综合性能突出的产品。

41. 选择原料时还有哪些要考虑的原则?

合成树脂选择原料还要考虑最终成型树脂所生产涂料的性能要求、不同原料导致的合成工艺的差异、最终涂料的使用环境、树脂成本控制等。

(1) 性能至上的原则 因为合成树脂的目的是为了生产符合应用需要的涂料,所以在选择原料时首先要考虑到它能赋予树脂哪些性能,哪些性能是所需要的。对于高性能要求的应用场合,选择原料时首先要考虑如何满足树脂高性能,以满足高性能为第一原则;而对于一般的应用场合,除考虑满足树脂性能外,要兼顾树脂的成本核算问题。一些特殊结构的原料能赋予树脂良好的性能,采用有庞大不对称结构的 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇(TMPD),树脂的耐化学性、抗污性、水解稳定性好,而且可得到低树脂黏度和优异的溶解性。

间苯二甲酸、对苯二甲酸比苯酐的耐化学性和耐水解性更好,因此含苯环的二元酸采用间苯二甲酸、对苯二甲酸居多,采用苯酐偏少。目前对苯二甲酸与苯酐市场价格相近,因而在聚酯树脂合成中,使用对苯二甲酸的更多。树脂中苯环的多少影响树脂玻璃化温度($T_{\rm g}$)的高低,可通过采用部分长链的二元酸(如己二酸等)来增加树脂的柔韧性、调节树脂的 $T_{\rm g}$ 等。

采用不含 β 位氢的羟基新戊酸新戊二醇单酯(HPHP),树脂的耐候性较好,处于 α 位的羟基,使得酯化反应和交联固化时反应快速。HPHP的分子量高,在配方设计时,可减少芳香酸的含量,可改进树脂的柔韧性和提高耐候性。

采用具有饱和环状结构的 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)或 1,4-环己烷二羧酸(CHDA),能使树脂具有良好硬度和一定的柔 韧性。对称的结构使树脂具有优异的热稳定性,处于 α 位的可反应 基团,使得酯化反应和交联固化时反应加速。

从多元醇与多元酸酯化反应的机理上讲,若使羟基官能度过量 有利于酸基团更快速反应,利用这一原则,含有不同反应速率的多 元酸的配方,可采用两步式反应的方式来生产,先加入全部多元醇 和反应速率慢的多元酸,等反应物体系变得透明后,再加入反应速 率快的多元酸,使树脂合成完成,达到正常的反应终点。

- (2) 成本原则 生产树脂或涂料的目的是获取利润,而原料的价格是决定产品价格的关键因素。在开发设计产品时,要根据用途要求和市场情况选择原料、确定配方,要在技术条件许可的情况下尽可能选择经济性的原料,通过工艺控制和配方设计达到人们要求的性能。当技术条件不成熟或不具备时,要以性能为主。
- (3) 生产许可原则 无论是确定工艺或是选择原料,都必须考虑生产许可的问题。再好的产品、再好的原料如果无法满足安全、设备、工艺方面的要求,是无法投入生产的。生产许可原则涉及很多方面,如能源、环保、安全、卫生等。在选择原料时,除了考虑价格、性能等因素外,必须考虑生产许可问题,这是生产过程中必须面对的问题。

第四章 饱和聚酯成品的质量检验

第一节 常规检验项目

- 42. 饱和聚酯的常规检验项目有哪些?
- 饱和聚酯树脂通常可测定下列项目来进行质量控制。
- (1) 固体含量 称取一定量的树脂,于规定的适当温度下(视树脂的溶剂体系而定),烘烤一定的时间,再称量,即可计算出固体含量。严格地说,测定固体含量应烘到恒重,但工业涂料树脂用此法已足够了。
- (2) 黏度 一般采用涂-4 杯或加氏管测定,也可采用旋转黏度和柴氏-4 杯测定。
- (3) 色泽 采用常见的铁-钴比色或铂-钴比色,一般饱和聚酯树脂色泽都很浅,呈水白色或微黄色。
- (4) 外观 饱和聚酯树脂的外观采用目测的方法,在充足的光线下观察瓶内样品,应清澈透明,无悬浮物、机械杂质和水。
- (5) 酸值 0.1 mol/L 的氢氧化钾无水乙醇溶液;酚酞指示剂;中和后的 95% 乙醇-纯苯混合溶液(体积比为 1:2)。

称取 (1 ± 0.2) g 的 试 样,放入 500 ml 烧 杯 中 (精 确 至 0.1 mg),加入 20 ml 95% 乙醇-纯苯混合溶剂,搅拌,使试样完全溶解,向试样加入 $2\sim3$ 滴酚酞指示剂,立即用 0.1 mol/L 的氢氧化钾标准溶液滴定至微红色为终点,记录消耗的氢氧化钾标准溶液的体积 (ml) 。

酸值=56.1
$$V\frac{c}{G}$$

式中 酸值——以每克试样消耗 KOH 的质量计, mgKOH/g;

V——测定试样消耗 KOH 标准溶液的体积, ml;

c——测定试样的 KOH 标准溶液的浓度,mol/L;

G——试样的质量, g。

(6) 羟值 羟值指标是饱和聚酯树脂的一个重要指标,它反映了聚酯的酯化程度,以及聚酯交联的官能团数目,具体做法是在试样中加入乙酰化试剂,在 $100\sim105$ °C 进行乙酰化,然后以酚酞作指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定,求取羟基含量(或羟值)。

43. 固体含量测试怎样进行?应注意哪些问题?

(1) 测定步骤 将冷却至室温的试样倒入已称重的恒重铝箔盘内,控制称样量 $0.8\sim1.2g$ 之间(精确至 0.1mg),使试样流布在铝箔盘内,形成一层均匀涂层,然后放入已调节到规定温度的恒温鼓风烘箱内焙烘一定时间,取出,放入干燥器内冷却至室温,称重(精确至 0.1mg)。

(2) 固体含量计算

固体含量(%)=
$$\frac{W_2-W_0}{W_1-W_0}$$
×100%

式中 W_0 ——铝箔盘质量, g;

 W_1 ——焙烘前试样+铝箔盘质量, g;

 W_2 ——焙烘后试样+铝箔盘质量, g_a

试验结果取二次平行的平均值,二次平行的相对误差不大于3%。

(3) 烘烤条件的选择 饱和聚酯树脂的溶剂体系一般都采用沸点较高的酮、醚、芳烃类溶剂,因此烘烤温度也较高,以上海新大化工厂生产的 335 饱和聚酯树脂为例 (见表 4-1)。

从表中可以看出,焙烘条件 (120+2) $\mathbb{C} \times 4h$ 与 (150+2) $\mathbb{C} \times 2h$ 数据相差不大,从检测时间上看,120 \mathbb{C} 要比 150 \mathbb{C} 长一倍,综合时间因素、效率因素, (150 ± 2) \mathbb{C} 作为饱和聚酯树脂固体含量测定的焙烘条件是合理的。

表 4-1 聚酯含量测试数据/%

			焙	烘 条	件		
试样	(120±2)℃				(150±2)℃		
	2h	3h	4h	1h	2h	3h	12h
A	61.15	60.91	60.79	60.98	60.77	60.74	60.66
А	61.31	61.04	60.89	61.07	60.90	60.82	60.80
В	60.27	59.97	59.91	60.13	59.94	59.90	59.86
Б	60.19	59.96	59.88	30.17	59.99	59.92	59.86
С	60.07	59.86	59.75	60.02	59.80	59.77	59.70
	60.09	59.82	59.70	60.04	59.83	59.79	59.71

(4) 注意事项

- ① 铝箔盘的恒重,于 (105±2)℃恒温鼓风烘箱内焙烘 0.5h,取出放入于燥器内待用。
- ② 试样倒入铝箔盘后立即称重,称重后再将试样均匀平摊于 铝箔盘底,放入 (150±2)℃恒温鼓风烘箱内。
- ③ 焙烘完后,应立即取出放入干燥器内,冷却至室温,以免放在自然环境中吸潮,引起固体含量偏高。
 - 44. 黏度测试怎样进行?要注意哪些问题?
 - (1) 涂-4 杯黏度测试
- ① 测试仪器 涂-4 杯黏度计 (应符合 GB/T 1723—1993 中 4.6.1.1.2 的要求),温度计 (温度范围 $0 \sim 50^{\circ}$ C,分度值 0.2° C或 0.5° C),秒表 (分度值 0.2° s 或 0.5° C),水平仪。
- ② 测定方法 测定前后均需将黏度计用溶剂擦洗干净,并干燥或用冷风吹干,对光检查,黏度计漏嘴等应保持洁净。将试样搅拌均匀,并将试样调整至产品标准所规定的温度(一般为 25℃或 23℃)。使用水平仪,使黏度计处于水平位置,同时使黏度计处于待测试样所规定的温度要求环境中 0.5h 以上,与试样保持同样温度。

用滑片或手指堵住下面漏嘴,将试样倒入黏度计杯体,用玻璃棒将气泡和多余试样刮入凹槽内,迅速移开滑片或手指,同时启动

秒表计时,待试样流束刚中断时,立即停止秒表,秒表读数即为试 样通过时间(s),也就是所测产品的黏度值。

按以上步骤重复测试,两次测定值之差不应大于平均值 3%, 取两次测试的平均值为测试结果。

- (2) 加氏黏度测定
- ① 测试仪器 无色玻璃试管 (符合 GB/T 1722-1992 中 3. 2. 1 中规定),温度计 (温度范围 $0 \sim 50^{\circ}$ C,分度值 0.2° C或 0.5° C),秒表 (分度值 0.2° 或 0.5° C),秋木塞及聚四氟乙烯带。
- ② 测定方法 将搅拌均匀的试样装入洁净干燥的试管中,至 第二根刻度线为准,用软木塞塞住试管口,并用聚四氟乙烯带包 住,以防渗漏。

将此试管放入已恒温至规定温度(一般为 25 °C 或 23 °C)的水浴中,10 min 后取出,将垂直放置的试管倒转后垂直放置,同时用秒表开始计时,等试管中的气泡上升到试管顶部,并且气泡底部与试管上刻度先基本持平时,停止计时,秒表读数即为黏度值。

按以上步骤重复测试,两次测定值之差不应大于平均值 3%, 取两次测试的平均值为测试结果。

- (3) 柴氏黏度的测定
- ① 测试仪器 柴氏-4 型黏度计,温度计(温度范围 $0\sim50$ \mathbb{C} ,分度值 0.2 \mathbb{C} 或 0.5 \mathbb{C})。
- ② 测定方法 将柴氏-4 型黏度计杯体浸入已恒温至规定温度 (-m) 25 \mathbb{C} 或 23 \mathbb{C})的树脂样品中,保持 5min 以上,使黏度杯达到热平衡,将杯子从样品中拉起,动作快而平稳,从杯子上沿离开液面起计时,液体流动时应保持杯体垂直,杯体与液面距离不超过 15cm,当出现第一个断点时停止计时,秒表读数即为柴氏黏度值。

重复以上步骤测试,两次测定值之差不应大于平均值 3%,取 两次测试的平均值为测试结果。

(4) 黏度测试注意要点

- ① 涂-4 杯黏度测试方法一般适合于小于 150s 的样品测试,由于涂料行业的沿袭做法,很多单位延伸到 400s,大于 400s 再用涂-4 杯测试偏差就很大。
- ② 大于涂-4 杯黏度 150s 的,可采用加氏黏度测试法、柴氏黏度测试法或旋转黏度测试法。
- ③ 涂-4 杯体的恒温工作应严格操作,以免杯体和待测样品温度相差太大,引起黏度的误差,通常涂-4 杯黏度的测定应在恒温室或恒温箱中进行。
 - ④ 加氏黏度测定中应注意:

温度变化 $\pm 1^{\circ}$ ($\approx 10\%$ 误差) 玻璃管内 垂直度控制 $\pm 5^{\circ}$ 倾斜($\approx 10\%$ 误差) 径控制 $\pm 0.1 \text{mm}$ ($\approx 2\%$ 误差)

- 45. 羟值的测定怎样进行?应注意哪些问题?
- (1) 测试试剂

乙酰化试剂: 10ml 乙酸酐和 90ml 吡啶互相混合, 装入密闭容器中,避光保存,此试剂在不变色情况下保存期为一周。

NaOH 标准滴定溶液: c(NaOH) = 1 mol/L。

酚酞指示剂: 10g/L。

(2) 测试方法 称量试样 $1 \sim 3g$ (精确至 0.1mg) 于碘量瓶中,用移液管准确加入 20.00ml 乙酰化试剂,安装上冷凝管,用 $1 \sim 2$ 滴吡啶将连接处密封,将碘量瓶半浸入至 $100 \sim 105$ $^{\circ}$ 的油浴(或水浴)中,在时常摇动下加热回流 1h,从油浴中取出碘量瓶,在 5 $^{\circ}$ 以下的冰水浴中边冷却边加入 20ml 水冲洗冷凝管,冷却至室温,再加入 $2 \sim 3$ 滴酚酞指示剂,以 NaOH 标准滴定溶液滴定,当溶液呈浅白色时为终点,同时做空白试验。

羟值=56.1(
$$V_0 - V$$
) $\frac{c}{M}$

式中 V——·试样滴定所消耗的氢氧化钠标准溶液体积,ml;

 V_0 ——空白试验所消耗的氢氧化钠标准溶液体积, ml;

c——氢氧化钠标准溶液的实际浓度,mol/L;

M──试样的质量, g。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果之差不得大于 0.2%。

第二节 卷材涂料的检测

46. 卷材涂料的技术指标有哪些?如何检测?

预涂卷材涂料是由合成树脂、颜料、溶剂、助剂等各种材料组成的混合物,单独存在的涂料没有任何意义,卷材涂料用于对金属材料的装饰和保护,与其他涂料一样,必须满足用户对性能的要求。卷材涂料有与其他涂料同样的技术指标,也有卷材涂料特有的要求,常用指标主要有以下几项。

(1) 黏度 卷材涂料是一种在线施工的涂料,且大多数卷材涂料为液体涂料,根据生产线的实际情况不同和预涂卷材涂膜性能要求的差异,卷材涂料的施工黏度各不相同。一般情况下,卷材涂料的黏度无论是底漆或是面漆和背面漆,其出厂黏度大致相同,客户可以根据各自生产线的实际情况和涂膜要求的差异加入适当的稀释剂调整到适当的施工黏度。卷材涂料的黏度一般是 $80 \sim 120 \,\mathrm{s}$,使用的工具是涂-4 杯,检测温度为 $25\,^{\circ}\mathrm{C}$,具体方法可参考饱和聚酯树脂黏度的检测。

卷材涂料的主要施工方式是辊涂,为保证涂膜的厚度和表面性能,对黏度的控制很重要。卷材涂料的黏度检验方法可采用国标GB/T 1723—1993 涂料黏度测定法,在引进的卷材涂料技术的同时,引进使用的是美国标准,即蔡氏黏度。其测试原理与涂-4 杯相同,为定量试样,在一定的温度下从规定直径的孔流出所需的时间,目前以使用涂-4 杯黏度的较多。

(2) 含量 含量是卷材涂料的一项关键技术指标,它在一定程度上决定了预涂卷材涂膜的厚度。根据卷材涂料品种和用途的不同,卷材涂料的含量各不相同。表 4-2 是市场上几个主要的卷材涂料品种含量的参考值。

表 4-2 市场上几个主要卷材涂料品种的含量/%

品 和	钟	底漆	面漆	背面漆	品	种	底漆	面漆	背面漆
聚酯类		55±5	60~65	60~65	改性界	聚酯类	50~55	60~65	60~65
环氧类		50±5		55~60					

除表中所列品种以外,还有高固体分卷材涂料和粉末类卷材涂料。高固体分卷材涂料的含量一般在 70%以上,粉末类卷材涂料的含量一般为 100%。检测卷材涂料的含量一般是使用烘箱,烘烤温度视卷材涂料所用的溶剂而定,一般在 150% 烘烤 $1\sim2h$ 。值得注意的是,使用该方法测试的卷材涂料固体分较实际固体分偏低,主要是因为大多数的卷材涂料在此温度条件下发生交联固化反应,且有小分子产物逸出。

固体含量的检验方法参考国家标准 GB/T 1725—1989 涂料固体含量测定法中所规定的甲法,具体测定温度和时间参考所使用的溶剂种类。

(3) 细度 卷材涂料细度的大小直接决定了预涂卷材涂膜的表面性能,在条件许可的情况下,要尽可能地降低涂料的细度。具有良好细度的卷材涂料不仅能够提供突出的表面性能,对提高预涂卷材的机械性能也有一定的帮助。

细度可用来测定色漆或漆浆内颜料、体质颜料等颗粒的大小和分散程度,以微米(μ m)表示。卷材涂料对细度的要求很高,一般控制在 $10\sim20\mu$ m,个别生产商将卷材涂料的细度控制在 10μ m 以下,以期获得突出的表面性能和机械性能,从而满足不同卷材涂料的性能要求。细度测定的主要仪器是量程为 50μ m 的刮板细度计,检验方法及标准采用国家标准 GB/T 1724—1989 涂料细度测定法。

以上是卷材涂料几个主要技术指标的介绍和相关的检测方法和标准的说明,除此以外,卷材涂料还有其他的技术指标,如外观、 开桶效果等。根据不同生产厂商的规范情况和要求不同,卷材涂料 的技术指标主要考查以上三个方面。

47. 卷材涂料的性能指标有哪些?相关标准有哪些?

作为一种新型材料,有关卷材涂料和预涂卷材的性能指标很多,卷材涂料的性能也即涂膜应具备的性能,事实上,预涂卷材的很多性能是通过卷材涂料体现出来的。

卷材涂料性能的优劣在一定程度上决定了预涂卷材的产品质量。卷材涂料的性能指标可分为常规性能和耐久性能,具体指标和相关标准如表 4-3 所示。

——————— 指标类型	指标名称	参 考 标 准
	颜色及外观	GB/T 3181—1995,GB/T 9761—1988
常规性能指标	涂膜厚度	GB/T 1764—1989
	光泽	GB/T 9754—1988
	附着力	GB/T 9286—1998
	铅笔硬度	GB/T 6739—1986
	T 弯	GB/T 13448—1992
	耐 MEK	NCCA 1 −18
	杯突	GB/T 9753—1988
	抗冲击性	GB/T 13448—1992
	耐中性盐雾性	GB/T 13448—1992
耐久性	耐候性	GB/T 13448—1992

表 4-3 卷材涂料的相关性能指标及参考标准

卷材涂料的性能指标除上述指标外,还有一些预涂卷材生产商 根据具体应用的需要添加的性能指标,如考查预涂卷材轧瓦应用方 面的硬币划伤性、考查家电板用预涂卷材的抗沾污方面的耐沾污性 及考查其表面耐摩擦方面的耐洗涤性和耐磨性。这些性能指标在一 定程度上反映了预涂卷材实际应用方面的要求,具有较强的现实 意义。

48. 卷材涂料的颜色及外观测试方法有哪些?如何评价?

卷材涂料的颜色决定了预涂卷材表面涂膜的颜色,其外观一般 对预涂卷材的涂膜性能不造成影响,但外观现象的好坏能留给客户 深刻的第一印象。存在严重外观的涂料其深层次存在影响预涂卷材 涂膜性能的因素,如外观浮色严重的涂料可能与涂料选择的颜料、 树脂和溶剂关系极大,其对预涂卷材的涂膜性能会造成一定程度的 影响。

卷材涂料的颜色通过其形成的涂膜颜色反映出来。涂膜颜色是指光照到涂膜上时,经吸收、反射、折射等作用后,从其表面反射或透射出来,进入人们眼睛的颜色。卷材涂料的外观主要是考查卷材涂料的生产过程中原料的选择及研磨、分散情况。颜色一般采用目测法和仪器法测定,外观一般通过目视法直接测定。目测法按国家标准 GB/T 9761—1988《色漆和清漆——色漆的目视比色》和 GB/T 3181—1995《漆膜颜色标准》进行测定。虽然一般情况下用肉眼可以区分涂膜颜色的差别及外观的优劣,但由于受到色彩记忆能力和自然条件等因素的限制,不可避免会有人为误差的产生,所以,除采用目视的方法外,一般借助必要的仪器进行颜色测定。工业实践中测定涂膜色差较多使用测色仪器为色差仪,它能以数字形式把人们对颜色的感觉表达出来。

实际操作过程中,要尽可能地控制卷材涂料的色差,使之达到最小值,因为预涂卷材实际应用过程中,可能在同一工程项目中要用到很大的面积,如果涂膜的色差太大,会给用户带来视觉上的差异,影响外观。

49. 卷材涂料硬度测试方法有哪些?要注意的问题有哪些?

卷材涂料形成的涂膜硬度是考察预涂卷材涂层加工成型性的重要指标,也是考查涂层抗划伤性和耐磨性的重要指标。目前使用最多的是铅笔硬度试验仪。铅笔硬度是由一套已知硬度的铅笔和一辆小车组成。根据客户要求的不同铅笔的种类各不相同。涂膜的硬度以铅笔硬度标号表示。检验方法及标准等效采用国家标准 GB/T 6739—1996《漆膜硬度铅笔测定法》。

值得注意的是,铅笔硬度的实际测定以手测(不使用铅笔小车)为主,虽然此类方法不太规范,但其在一定程度上反映了预涂卷材实际应用的要求,因为在实际轧钢过程中,预涂卷材表面涂层所承受的摩擦力要比铅笔小车施加的压力大许多。

50. 卷材涂料附着力测试方法有哪些?要注意的问题有哪些? 卷材涂料的附着力在一定程度上影响着卷材涂料的其他性

能,如 T 弯性能、耐 MEK 性能等。卷材涂料的附着力有两个方面:一方面指涂膜与被涂物件表面通过物理和化学作用结合在一起的作用力;另一方面是卷材涂料面漆(或背面漆)涂层与底漆之间的作用力。卷材涂料底漆和被涂材料表面之间的附着力好坏对整个涂层的耐硬币划伤性和耐 MEK 性有着决定性的影响。面漆涂层和底漆涂层的附着力好坏对整个涂层的 T 弯性能有很大的影响。

目前国内测定卷材涂料涂层的附着力采用划格法,一般情况下卷材涂料的附着力指标控制为 0 级,检验方法及标准采用国家标准 GB/T 9286—1998《色漆和清漆 漆膜的划格试验》。值得注意的是,测定卷材涂料的附着力必须使用规定的测试胶带在划格后的涂层表面拉下,以确保涂层没有脱落现象。

51. 测试卷材涂料 T 弯时要注意的问题?如何评价?

卷材涂料的 T 弯性能好坏直接决定了预涂卷材加工性的优劣。 T 弯属于对卷材涂膜的后成型性检验,用来衡量涂膜在成型加工中不开裂和抵抗损坏的能力。T 弯等级如图 4-1 所示。T 弯是卷材涂料性能的主要指标,检验方法及标准采用国家标准 GB/T 13448—1992《彩色涂层钢板及钢带试验方法》中第三篇的规定。但在测定该指标时,以下三点值得注意。

- ① 除标准中规定的检测仪器外,我国的相关标准中规定,台钳也可作为检测卷材涂料 T 弯性能中压平试样的仪器。
- ② 虽然我国关于预涂卷材的相关标准规定了其 T 弯标准,但 因预涂卷材生产商面对的市场、使用的基板、涂料各不相同,所以 预涂卷材生产商都有自己企业的标准,且其标准要高于国家标准和 国外标准,在实际操作过程中以这些企业标准为准。
- ③ 测定卷材涂料的 T 弯必须使用规定的测试胶带,而不能使用一般的包装胶带。



52. 测试卷材涂料的 MEK 需要注意的问题有哪些?如何评价? 卷材涂料耐溶剂性即耐 MEK (甲乙酮)擦拭是反映卷材涂料 涂层交联程度的主要指标。本方法主要用于测定彩涂钢板生产工艺 中涂层烘烤固化的质量,以判断涂膜固化的程度。我国目前无此国 家标准,耐溶剂性主要参考 ASTM D3794—2000《卷材涂层测试 方法》中 10.7.3 规定的方法,具体标准参考附录七。

检测卷材涂料的耐 MEK 性能时,需要注意以下几点:

- ① 所用的材料有 MEK (甲乙酮) 和纱布。在实际操作过程中,有些生产商使用脱脂棉,该类材料的要求较纱布稍低,但同样能反映出涂层的交联程度。
- ② 在卷材涂料的 MEK 检测标准中规定了擦拭的用力大小, 大约 20N 的压力,但实际测试过程中使用的压力大多都大于这一 规定。
- ③ 涂布不同位置的卷材涂料其耐 MEK 性能要求各不相同, 并非 MEK 次数越高越好,要综合考虑涂层的其他性能要求。

53. 卷材涂料耐候性测试方法有哪些?评价及意义如何?

预涂卷材涂料的质量除了有一般的物理性能指标外,从涂料使用者的角度,非常关心卷材涂料在应用场合下的使用寿命,耐候性检测是预涂卷材要求最为严格的一项指标,主要是考虑到预涂卷材使用领域的实际要求及使用寿命的需要,一般采用人工加速老化的方法,模拟自然环境下的各种气候,对涂膜的寿命进行评价。

虽然该方法有一定的局限性,但在一定程度上也能够反映出涂层的耐久性。具体方法主要参考 ASTM D 3794—2000《卷材涂层测试方法》中 11.3 的规定,或采用国家标准 GB/T 13448—1992《彩色涂层钢板及钢带试验方法》中第九篇的规定。具体标准参考

附录五和附录七。

54. 卷材涂料耐盐雾性测试方法有哪些?评价及意义如何?

由于大气中含有的盐雾成分对卷材涂料涂层会产生一定的腐蚀性,特别是沿海地区,盐雾中的氯化物对金属材料及其保护层具有很强烈的腐蚀作用。为了检测卷材涂料涂层的耐腐蚀性,目前用来测试涂膜耐腐蚀性能的最常用方法是盐雾试验。

通过盐雾箱对预涂卷材进行加速试验,标准测试是用来测定涂层在高温恒湿和高含盐条件下的耐破坏性,具体主要参考 ASTM D 3794—2000《卷材涂层测试方法》中 11.3 规定的方法,或按国家标准 GB/T 13448—1992《彩色涂层钢板及钢带试验方法》中第七篇的规定进行,具体标准参考附录五和附录七。

55. 卷材涂料耐划伤性如何检测?有何意义?

国家标准中及相关的国外标准中并没有耐划伤性的检测方法及标准,但该项检测在一定程度上反映了卷材涂料涂层的实际应用性能,因为在预涂卷材的实际成型过程中不可避免地存在一定程度的刮擦,该项性能指标的检测在一定程度上反映了涂层的耐刮擦性。不同厂家对该项指标的检测方法各不相同,一般采用硬币划伤法,即采用壹圆的硬币用力刮擦涂层,检查涂层的剥落程度,以不露基材为最好。

美国材料试验协会 2000 年版的标准 ASTM D 3794—2000 《卷材涂层测试方法》中,10.6.3 划痕附着力与 10.8.5.3 抗划痕的测试要求,与耐划伤性测试的方法有相类似之处,可参考使用。

第五章 饱和聚酯生产工艺

第一节 基本化学反应

56. 合成饱和聚酯涉及的化学反应有哪些?

饱和聚酯是由多元醇、多元酸合成的,所涉及的化学反应其实质就是羟基与羧基之间发生的反应,在有机化学中将醇和酸之间的反应,定义为酯化反应,其产物就是酯和水。但聚酯树脂是一个分子量逐渐增长的反应,随着反应的进行,由含有羟基的低分子化合物与含羧基的低分子化合物进一步聚合,从而分子量增大,也就是说,后阶段进行的并不是醇与酸的反应。

由聚酯合成的反应过程看,用酯化反应来形容合成聚酯树脂的 反应不太准确,不能反映分子量增长的实际情况。有机化学中,把 一种或几种含有两个以上官能团的化合物合成聚合物,并同时析出 小分子物的反应称为缩聚反应。合成聚酯分子量增长过程中,其实 质就是小分子不断聚合成为大分子的过程,符合缩聚反应的定义。

合成饱和聚酯树脂所涉及的化学反应,刚开始进行的是多元醇与多元酸的酯化反应,生成了酯化产物和水,随着酯化产物的生成,开始有分子量逐渐增长的缩聚反应发生,并且缩聚反应所占的比重越来越大。

因此,饱和聚酯实际上是酯化反应和缩聚反应的共同产物,但 大部分人习惯上还是以酯化反应来描述聚酯树脂的合成过程。

57. 怎样控制好酯化反应与缩聚反应?

要控制好饱和聚酯树脂合成时发生的酯化反应与缩聚反应,除原料配比的确定、催化剂的选择外,对反应的控制也很重要。

① 酯化反应和缩聚反应都是可逆反应,从控制上说,要使反应始终向正反应方向移动,应该将反应的生成物及时从反应釜中移出,将树脂从反应釜中移出是不可能的,那就要将另一产物——水移出,以防止副反应的发生。一般采用加入回流溶剂的方法,在沸腾状态下,水和回流溶剂一起从反应系统出来,冷凝器冷凝后经分水器分离后,将水引出系统,回流溶剂返回反应釜,通过这一循环,反应生成的水被及时移出反应釜。

控制好反应状态下反应水的分离过程,对反应的顺利进行有很大关系。

- ② 不同的多元醇和多元酸之间的酯化反应、小分子聚合成大分子的缩聚反应,都需要在一定的反应温度下进行,由于羟基、羧基结构及所处位置的差异,同样的官能团有不同的反应性,当进行酯化反应和缩聚反应时,对温度的要求也不同。反应釜采取的加热方式及加热系统的状况将影响对反应温度的控制。
- 一般采取的是导热油循环方式,向反应系统提供热量,因此导热油的温度、导热油的流量、反应釜系统进油阀门的控制,直接影响供热量的大小,其中最为关键的是进油阀门的控制,一定要根据酯化反应和缩聚反应的需要,来调整好热量的供应,流量过大或过小都不符合反应控制的要求。

第二节 生产工艺

58. 饱和聚酯工艺过程有哪些步骤?

由一个个单元操作的有机结合,组成了化工产品的整个生产过程。饱和聚酯树脂的生产也是由数个独立操作组成。一般可分为以下几个单元操作。

(1) 投料 这是整个工艺操作的第一步,这个步骤最值得关注的是投料要准确,按工艺要求和次序将原料投入,同样的配方不同的投料次序会对产品有不同的影响。饱和聚酯合成使用的多元醇、多元酸升温后的熔化情况、熔化快慢不同,最合适的次序是多元醇

分为两部分投在反应釜的底层和上部,多元酸投在反应釜的中间, 有利于升温时多元醇与多元酸尽快熔化成为均相,使反应顺利 进行。

- (2) 反应合成 饱和聚酯合成牵涉到的反应是酯化反应与缩聚 反应,反应温度、催化剂的类型对反应进程有很大影响,从反应控制上看,要及时将反应生成的水从反应釜中脱出,使反应向人们要 求的方向进行,避免副反应的发生。
- (3) 中间控制 反应进行的程度,通过取样后的检验来衡量反应是否达到了规定的要求,这一过程要求取样后用来稀释的溶剂应与生产时对稀的溶剂成分完全一样,以保证测试的准确。另外,溶解样品的过程中稀释剂会挥发,因此溶解后要复称,减少的份量用混合稀释剂补足,这样可提高测试的准确性。
- (4) 稀释 反应完成达到终点后,放料到对稀釜中稀释,另外,反应釜中应加入部分强溶剂洗锅,将黏附在反应釜内壁的产品洗去,这一步骤的操作最高要求就是搅拌均匀。
- (5) 过滤包装 反应使用的原料、反应过程中可能带入的杂质,最后都留在树脂体系中,但聚酯树脂加工的涂料都有细度要求,因此要用过滤的方法将树脂中的杂质滤掉,保证树脂产品清澈诱明。

59. 熔融反应和回流反应过程如何?

熔融反应是指无溶剂状态下进行酯化反应与缩聚反应,回流反应是指在有回流溶剂(最常用的是二甲苯)存在的情况下,进行酯化反应与缩聚反应。

(1) 熔融反应 生产饱和聚酯树脂时,起始投料时,回流溶剂并不投入,多元醇、多元酸升温熔化后成为均相后,体系是在无溶剂的熔融状态下反应,等熔融反应进行到一定阶段后,聚酯树脂达到一定的分子量,再加入回流溶剂进行回流反应阶段,直至反应达到要求。

聚酯树脂合成采用的新戊二醇等多元醇容易升华,且升华温度

低,若反应起始就采用回流反应的工艺,在回流反应时,溶剂处于沸腾的状态下,气相温度较高,且受沸腾溶剂的影响,难以下降。但若反应起始时采取熔融酯化的工艺,没有沸腾的溶剂,直冷凝器中的气相温度可通过冷却水来控制,可减少多元醇的升华损失,避免不必要的原料消耗。若采取将回流溶剂与多元醇、多元酸同时投入的工艺,由于多元醇损耗,影响了与多元酸的反应,反应将难以得到透明的树脂。要解决这个问题,只有加大多元醇的投料量,但这势必增加聚酯树脂的原料成本,从企业生产的角度看,极不经济。

多元醇分子链上的羟基与多元酸分子链上的羧基需要达到一定 温度才能发生酯化反应,不同烃基结构的多元酸与多元醇反应的活 性不同,发生反应的温度也不同。饱和聚酯树脂合成中常用的多元 酸是对苯二甲酸和间苯二甲酸等,与多元醇的反应温度要高于醇酸 树脂合成中常用的苯酐。若刚开始反应时,加入回流溶剂,溶剂的 存在,会降低整个体系的温度,反应温度很可能达不到羟基与羧基 发生反应所需的温度,反应无法顺利进行,若不加回流溶剂而采用 熔融反应,反应温度高,就不存在这个问题。

因此,目前聚酯树脂的合成一般都采用先熔融反应、再回流反应的工艺。

(2) 回流反应 熔融反应达到一定分子量后,加入回流溶剂,反应进入回流反应阶段。若采用全部熔融反应的工艺,由于在熔融状态下,没有回流溶剂的帮助,反应生成的水从反应釜的物料中分离比较困难,对于要向正反应方向进行的可逆反应不利,将延长聚酯树脂达到规定要求的时间,反应进展缓慢。

加入回流溶剂后,由于溶剂的沸腾,整个反应体系——反应釜、冷凝器、分水器等形成一个循环,反应生成的水通过回流溶剂的循环,从反应系统中分离出来,使反应可以顺利地向正反应方向移动。由于有溶剂的存在,反应物流动性好,反应温度及聚酯树脂的黏度容易控制,反应进展顺利,树脂质量可以得到保证。

60. 一次加料和二次加料的区别和特点是什么?

同样的配方,若采用不同的投料程序,不能得到同样的聚酯树脂。从生产实践看,投料次序对于树脂的合成至关重要。合成饱和聚酯树脂时,除了溶剂外的原料多元醇和多元酸,一般有一次性全部投入的,也有将部分多元酸(常为己二酸)在熔融反应结束后,与回流溶剂一起投入的。

导致采取不同的投料方法的原因是,聚酯树脂合成所采用的不同结构多元酸与多元醇反应的竞聚率不同,因此与多元醇反应时, 竞聚率高的多元酸与多元醇反应快,而竞聚率低的多元酸与多元醇 反应慢,难以顺利地接到聚酯分子链上,当然反应性与所采用的多 元酸的比例也有关联。

为得到均衡的树脂分子链,保证树脂有优异的性能,根据树脂 所采用的多元酸的情况,为保证竞聚率低的多元酸与多元醇的充分 反应,一般可采用将竞聚率高的多元酸后投料(二次投入)的方 式,这样刚开始反应时,没有竞聚率高的多元酸参与竞争,可保证 竞聚率低的多元酸与多元醇反应顺利进行,反应到达一定程度后再 加入反应性强的多元酸,可得到分子链结构分布适宜的饱和聚酯 树脂。

第三节 反应控制

61. 如何控制树脂的酸值和羟值?

饱和聚酯树脂的酸值来源于配方中的多元酸,羟值来源于配方中的多元醇。在配方一定的情况下,树脂酸值和羟值在一定程度上反映了树脂的反应程度和二元醇损失的多少。一般情况下,酸值越高,表示树脂反应程度低、二元醇损失多,同时树脂的羟值低。要控制树脂的酸值和羟值,需做好以下几方面的工作。

(1) 控制二元醇的损失 饱和聚酯的合成过程中二元醇的损失 是一个不可回避的问题,关键是如何将二元醇的损失量控制在可以 接受的范围内,合理地控制二元醇的损失量是控制树脂酸值和羟值 的关键。在饱和聚酯合成过程中,一般在配方设计时适当地放大醇超量以弥补二元醇的损失。另外,在合成工艺的选择时,尽可能地选择熔融工艺,避免二元醇损失。当然,合理的设备及必要的冷凝设备也是减少二元醇损失的必要条件。

- (2) 选择合理的生产工艺 通过选择合理的工艺 (如熔融工艺) 可减少二元醇的损失量,从而控制树脂的酸值和羟值。除此以外,工艺对树脂的酸值和羟值的影响还有另外一方面,即工艺参数 对树脂羟值的影响。
- ① 搅拌速度 化工反应需要搅拌,搅拌对加快反应速度、提高反应效率和均匀程度有至关重要的作用,但搅拌速度一定要合适。在饱和聚酯的合成过程中,搅拌速度的快慢对树脂的酸值和羟值有一定程度的影响。在树脂合成的初期阶段,搅拌的速度要适当地放慢,这主要是因为此时反应器中有大量的单分子和小分子缩聚物,在饱和聚酯树脂中这些组分溶入水,如果搅拌速度过快,这些组分会随着反应出的水分流失,轻则影响树脂的酸值和羟值指标,重则造成生产事故。
- ② 反应温度 温度是树脂合成的重要参数,合理地设计这一 参数对树脂合成有着重要的意义,尤其是根据不同的反应阶段,设 计不同的反应温度尤其重要。

在饱和聚酯的合成过程中,根据原料的沸点和活化反应温度,在树脂合成的初期阶段,一般选择较低的反应温度以避免二元醇的损失。在中期阶段,根据树脂的酸值和分子量指标合理地设计反应温度至关重要,因为该阶段是树脂合成的关键阶段。如果树脂的分子量偏大、酸值偏高,就要选择较低的反应温度,以期达到阻止大分子树脂的进一步形成,使中等分子量的产物有进一步反应的可能,反之,就要提高反应温度,使树脂尽快形成大分子产物。根据中控指标合理地设计树脂合成中期阶段的反应温度,是控制树脂酸值和羟值的重要手段。在一定程度上,该阶段的反应温度决定了树脂的指标和性能。

总之,要控制好树脂的酸值和羟值,需要做好配方和工艺两方

面的工作,尤其是树脂的工艺参数的设计相当关键。合理地设计这些参数,其意义不仅在于控制树脂的酸值和羟值,它对树脂的分子量分布及最终性能都有着不可忽视的作用。

62. 如何控制树脂的黏度?

黏度在一定程度上反映了树脂产品的分子量大小和分子量分布 及结构情况,控制树脂的黏度,在一定程度上是对树脂反应程度的 深度把握和树脂产品质量指标的有效控制。但是树脂的黏度是树脂 的应用指标,不是树脂的性能指标,它仅仅是树脂的一个表观指 数,在应用上具有很大的现实意义。要控制好树脂的黏度,必须了 解影响树脂黏度的因素。

- (1) 树脂分子量大小 树脂的分子量是决定树脂黏度的内在因素,在一定程度上也是影响树脂黏度的关键因素。在含量和溶剂体系一致的情况下,树脂的分子量越大,其黏度指标越高,反之则越小。
- (2) 树脂分子量分布 除树脂分子量大小对黏度有影响外,树脂的分子量分布情况也对树脂的黏度指标有着很大的影响。数均分子量相同的情况下,树脂的分子量分布愈宽树脂的黏度指标愈高,反之树脂的黏度指标就小。这主要是因为相同数均分子量的树脂分子量分布宽的产品其大分子量的树脂含量高,而这些大分子量的树脂溶剂稀释性差,从而反映出的黏度指标就高。树脂分子量分布窄的产品,因为没有特别高分子量的树脂分子,所以表现出很好的溶剂稀释性,树脂的黏度指标就低。
- (3) 树脂分子的结构 树脂的分子结构也是影响树脂黏度指标的一个重要因素。在很大程度上,树脂的性能决定于树脂的结构。而溶解性好的树脂,在黏度指标上无疑会表现出较低的数值。一般情况下,线型结构的树脂比体型结构的树脂有着更好的溶解性,在黏度指标上也表现出较低的数值。
- (4) 树脂的固体分 树脂的固体分是影响树脂黏度指标的重要 因素,因为决定树脂黏度的是树脂的固体分。固体分的多少在很大

程度上直接决定了树脂的黏度。

(5) 树脂所用溶剂 树脂所用的溶剂是影响树脂黏度指标的决定因素。与此相比,树脂的分子量、分子量分布、分子结构和固体分都显得不太重要。这主要是因为溶解树脂的溶剂溶解能力各不相同,一个相对分子质量 5000 左右、60% 固体分的树脂可以稀释成 20s 的黏度,也可以稀释成 30s 的黏度,这主要看选择什么样的溶剂。

了解了这些影响树脂黏度的因素,可以按照黏度指标的要求,通过控制相关的因素,综合考虑控制树脂的黏度。按照黏度指标的要求不同,以下从配方设计角度简要介绍如何控制树脂的黏度。

(1) 较高黏度 树脂的黏度仅仅是树脂的一个表观现象,即它是一个应用指标而不是一个性能指标。所以,在确定树脂的黏度指标时必须考虑到树脂的性能。比如说在获取较高黏度时,要综合考虑树脂的性能,要了解树脂要求较高黏度是出于什么目的,是性能方面的要求或是应用方面的要求。如果是性能方面的要求,必须从树脂的分子量、分子量分布及分子结构的角度考虑。一般情况下,若从性能角度考虑,获取较高的黏度,需要配方设计时,要尽可能设计小的醇超量和较高的树脂官能度。如果是应用方面的要求,主要是从溶剂角度考虑,要获得较高的黏度,就要选择溶解度参数较低的溶剂。

总之,从配方角度出发,要获得较高黏度要综合考虑树脂的性 能和应用两方面的因素。

(2) 较低黏度 和获得较高黏度一样,在获得较低黏度时同样要考虑树脂的性能和应用两方面的因素。从性能角度考虑,要降低树脂的黏度,可以从树脂的分子结构、分子量分布和树脂的溶解性三个方面加以考虑;从应用角度考虑,选择合适的溶剂是惟一的途径。

在生产实践中,从配方设计的角度来考虑,以达到控制树脂黏度的目的比较现实。

饱和聚酯树脂主要是通过树脂分子中的羟基和羧基与氨基树脂

或聚异氰酸酯交联固化反应。饱和聚酯树脂分子中一般都有一定的 羟基和羟基,尤其是因配方设计时有一定的醇超量,故树脂有一定 的羟基。在实际反应过程中,因羧基和羟基成比例反应,醇超量的 大小对树脂的分子量大小有一定的影响,而分子量的表观现象即黏 度。树脂是由一定数量的重复结构单元组成,配方的醇超量与重复 结构单元之间有以下函数关系:

$$P = 1(R-1)$$

式中 P——树脂中重复结构单元的个数,有时也称聚合度;

R——配方中的醇超量,即配方中羟基当量和羧基当量的 比值。

从上式不难看出,树脂的醇超量(R)越大,树脂中重复单元的个数越小,即树脂的分子量越小,反映到树脂的黏度指标就越小,反之,树脂的黏度指标就大。因此通过控制树脂的醇超量,在一定程度上可以控制树脂分子量的大小,从而达到控制树脂黏度的目的。除此以外,树脂的官能度对树脂的黏度大小也有一定的影响。

63. 如何控制树脂的固体分?

在合成液体树脂时,都存在树脂固体分的问题。树脂的固体分在一定程度上反映了树脂的反应程度。在溶剂体系不变的情况下,树脂固体分高反映出该树脂的反应程度未达到既定的要求,反之则表示树脂的反应程度超标。影响树脂固体分的因素如下。

- (1) 原料的损失 饱和聚酯合成时,使用了大量的低沸点二元醇,如新戊二醇、丙二醇、己二醇等。这些醇类一方面沸点低,另一方面易溶于水。所以在饱和聚酯合成过程中不可避免地存在二元醇损失现象。这些原料的损失在一定程度上影响了树脂的固体分。
- (2) 产品的损失 树脂产品的损失有两个方面。一是在合成过程中,中间产品的损失。由于饱和聚酯的合成是逐步缩聚的反应,开始阶段会形成大量溶入水的低分子量缩聚物,如果合成工艺选择不当,这些低分子量缩聚物会在合成过程中损失。二是在合成结束

时,固体成品的损失。尤其是在生产液体饱和聚酯树脂时,最后阶段是对稀过程,如果黏附在反应设备上的树脂产品不能清洗干净,会影响树脂的最终固体分。

解决这些问题的方法是避免上述因素的影响,主要手段有以下几个方面。在配方设计时,考虑到二元醇的损失,可以适当地增加二元醇的用量或减少溶剂的用量,在工艺控制过程中,要选择合适的工艺,避免二元醇的损失和中间产品的损失,具体措施是在树脂的合成前阶段尽可能采用熔融工艺,尽可能降低这些易损失组分的损失量。另外,在结束阶段清洗设备时,可以加入一定量的强溶剂。

在设计设备时,要选择合适的冷凝设备,降低原料和中间体的损失。最好使用列管式直冷凝器,必要时可以使用填料。

64. 如何控制树脂的颜色?

无色透明的树脂无疑能给人以良好的第一印象。在设计饱和聚 酯的工艺配方时,确保树脂有较好的颜色要做到以下几点。

- (1)选择耐黄变的原料 树脂的原料在一定程度上决定着产品的指标和性能。所以选择耐黄变的原料是合成浅色饱和聚酯的关键。在此所说的耐黄变主要是原料的耐热性方面,因为在饱和聚酯树脂的合成过程中出于考虑产品的性能和效率问题,一般合成温度较高,如果所选择的原料不能耐高温,就极有可能发生树脂颜色黄变。实际操作过程中,新戊二醇、间苯二甲酸、己二酸等原料具有较好的耐黄变性。而苯酐、对苯二甲酸、季戊四醇则耐黄变性较差,要尽可能避免使用该类原料。
- (2)配方中尽可能使用高效的催化剂 催化剂可以在一定程度上降低反应温度、缩短反应时间。选择高效的催化剂对降低树脂色泽是相当关键的。
- (3) 工艺控制时尽可能使用惰性气体保护 惰性气体保护是合成树脂工艺中常用的保护树脂色泽的方法。常用的惰性气体有氮气和二氧化碳。两种气体使用时要求各不相同,使用氮气时,要考虑

到氮气的密度要比空气小,通入氮气前要事先将反应设备中的空气 尽可能地除去,否则氮气就起不到保护的作用,在使用二氧化碳时 因其密度比空气大则无此要求。但从安全角度考虑,使用氮气要比 使用二氧化碳好。

(4) 反应设备内部要尽可能抛光 未抛光的反应设备其内部可能存在尖状突出物,在合成树脂时这些突出物因与加热系统相连,表现出很高的温度。树脂产品一旦与其接触,就很难分离,在高温条件下,黏附在上面的树脂时间长了就要发生黄变,进而影响树脂的整体色泽。

第四节 饱和聚酯生产设备

生产饱和聚酯树脂的主要设备有反应釜、过滤设备及加热设备 (见图 5-1),由于树脂合成的特点,采用的是单釜间隙式生产的工

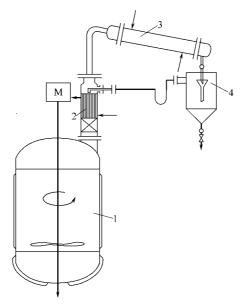


图 5-1 聚酯树脂生产流程简图 1—反应釜;2—直冷凝器;3—横冷凝器;4—分水器

艺。以主体合成反应釜为主,作为配套的有冷凝器、分水器、过滤器及稀释釜,它们作为一套整体的设施,各有分工、各有所用。

65. 饱和聚酯生产有哪些加热方式?

饱和聚酯树脂生产过程中,多元醇、多元酸的酯化反应以及缩聚反应温度一般控制在 $210\sim230$ °C ,温度的控制直接关系到酯化反应的状况、速度、聚酯分子链的增长等。因此要根据工艺要求,使酯化反应在设定的温度内进行,这样既能控制聚酯树脂质量,又能缩短反应时间。

整个聚酯树脂合成过程中,有需要提供热量的时候,有时也有冷却的要求,从工艺控制的平衡上说,要求加热与冷却的速度要快,以减少过程所用时间,尽快达到工艺控制的目的。反应达到一定阶段后,需要冷却来中止反应,若不能尽快使温度下降,反应不能及时中止,会影响到聚酯树脂的质量,所以必须采用合适的加热、冷却的方式和设备。

合成树脂设备的加热类型可分为直接加热和间接加热。

- (1) 直接加热 最早的直接加热方式就是明火加热,一般利用直接火加热煤的方式,在反应釜底部提供热量,达到加热物料的目的,目前这种方式在合成树脂行业已基本淘汰。一种常用的直接加热方式就是电热棒加热,将由电热元器件组成的电热棒插入反应的夹套中,加热夹套中的导热油,导热油在被加热的同时,也将热量通过反应釜壁传递给反应釜内的物料,达到加热的目的。这种方式没有额外的专门加热设备,总体投资小,比较适合小规模、反应釜体积较小的情况下使用。
- (2) 间接加热 目前规模化的生产普遍采用间接加热的方式,根据全厂生产的高温树脂规模,配置合适供热量的导热油锅炉。采用煤、柴油或煤气等为燃料,将锅炉内的导热油加热,依靠循环供热系统强制循环,通过热油循环泵使加热后的导热油进入反应釜系统,加热反应釜内物料后,导热油再回流进反应釜。目前大部分有一定规模的聚酯树脂生产企业都采用这一方式,只不过导热油锅炉

66. 盘管加热和夹套加热有什么区别和特点?

合成聚酯树脂时,有加热的要求,也有冷却的需要,因此反应 釜的设计需要从两方面来考虑,才能保证树脂生产的正常进行,聚 酯树脂合成一般采用的是不锈钢反应釜。

常见的构造是反应釜的外部采用最常见的夹套形式,近年来采用半管形式的逐渐多起来。流体在夹套内流动时,根据惯性常有走近路的可能,热交换的效率不高。采用半管的形式,流体在半管内流动时,导向作用明显,热交换效率高,但半管形式加工焊点多、精度要求高,因此目前采用的还是全夹套居多。

反应釜的内部要设置浸入式的盘管,相对于反应釜已有的夹套或半管来说,增加了反应釜的传热面积,构成一个整体,在聚酯树脂生产中,一般采用反应釜夹套通导热油控制反应釜内温度,而内置的浸入式盘管通冷却水,在需要时将反应温度降下来。也有采用夹套内进冷却水,而内置盘管通导热油的方式。

这两种不同的加热和冷却的设置形式,对酯化反应的进行和控制有一定影响。涂料用饱和聚酯树脂的生产过程中,除了反应结束后的中止反应外,采用竞聚率低的多元酸分次投料工艺时,都有一个冷却的过程。但这两个阶段,一般而言,对冷却的要求并不高,因此考虑夹套冷却或内置盘管冷却,主要应考虑酯化反应控制对加热的要求。涂料用的聚酯树脂所使用的多元醇或多元酸,一般都是固体状态,在操作的起始阶段,需要加热熔化成液体,并形成统一的均相,反应才能顺利进行,因此加热熔化过程的快慢对酯化反应有一定影响。

如果采用夹套加热的方式,热量需通过反应釜壁才能传递给釜 内的物料,而采用内置盘管的方式加热,由于盘管处于物料中,热 量传递的过程要快得多,多元醇、多元酸等容易熔化,因此对涂料 用饱和聚酯树脂的生产采用内置盘管加热更适合。当然若生产的是 高分子量、后阶段黏度上升较快、适当时候需要及时冷却的聚酯树 脂产品,可考虑采用夹套加热,而内置盘管冷却的方式进行。

67. 搅拌形式对饱和聚酯生产有什么影响?

反应釜内的搅拌是反应釜最重要的部件,搅拌的作用是保证在 反应的各个阶段使物料充分地混合和分散,从而达到加速熔化,使 参与反应的物料成为均相,有利于酯化反应顺利进行。不同的饱和 聚酯树脂由于树脂分子量、黏度等有较大的差距,同样的搅拌要适 应不同状况下的分散要求难以达到,因此形成一定规模的聚酯树脂 生产企业,其不同的生产聚酯树脂反应釜,应采用不同的搅拌形 式,更好地适应树脂生产要求。

各种搅拌器特点不同,适应于不同状态、不同黏度的树脂生产,使反应釜内的物料在整个生产中保持均相,从而使反应顺利完成。目前聚酯树脂的生产最常用的搅拌器形式是桨式搅拌器,通常在搅拌的传动轴上,组成一组搅拌的只有 2 个叶片,有单层或双层式(即搅拌的传动轴分别安装一层或双层的桨式搅拌),一般采用倾斜安装为主,称为斜桨搅拌器。斜桨式搅拌器可产生一定的轴向液流,搅拌效果较好。若所生产的聚酯树脂黏度或分子量不是很大,非常适应采用这种搅拌形式。

若生产的饱和聚酯树脂分子量和黏度大,如用二元醇、二元酸合成高分子量、高黏度的线性聚酯树脂,若采用普通的斜桨式搅拌,由于反应后阶段黏度很大,难以使反应釜内的物料形成统一的均相,经常会出现反应釜中控检测时达到的黏度,与对稀后的黏度有较大的差距,工艺控制就很难准确进行。若采用一般介绍的其他形式的搅拌器,如旋桨式搅拌器、涡轮式搅拌器、锚式搅拌或框式搅拌器,效果也不理想。

为解决高黏度聚酯树脂生产过程中出现的后阶段物料不均匀的问题,采用了结合旋桨式搅拌器和框式搅拌器特点的复合搅拌器解决了这一问题。由三片花瓣形桨叶组成的旋桨式搅拌器外,加上平置的有一定宽度的框组成,框的外沿基本接近反应釜内的浸入式盘管,一般安装在反应釜下封头的上端这个水平面上。与常用的旋桨

式搅拌不同的是,桨叶采用的是将轴向液流向上扫的形式安装,比 将轴向液流扫向釜的形式安装效果更好。

反应釜内投入多元醇、多元酸后,开始升温,由于固体状的物料的熔化有一个过程,因此在刚启动搅拌时,采用点起动(即按了启动按钮后,立即按关闭按钮)的方法来开启,等搅拌顺畅后,才正常运转。搅拌刚开始运转时,反应釜内物料还未全部熔化均匀,如果桨叶搅到未熔化的固体,若电动机采用的是定速传动,转速相对较快,可能会对搅拌造成损坏,若电动机采用的是变速传动(变频电机),刚开始可采用低速传动,即使桨叶搅到未熔化的固体,也不会对搅拌造成损坏。因此生产饱和聚酯树脂时,以采用变速传动为佳。

68. 怎样选择合适的讨滤设备?

目前生产和供应的各种涂料都有细度的要求,在涂料生产时,通过研磨设备使颜料、填充料达到规定的要求。若所提供的成膜物质——合成树脂,其本身就含有杂质,细度达不到要求,想靠研磨设备使其达标是不可能的,因此饱和聚酯树脂生产结束前的过滤是必不可少的。

聚酯树脂中的杂质,除原料和生产过程中可能带入的机械杂质外,还有聚酯树脂合成过程中形成的与树脂体系不相容的胶粒,这些杂质若不去除,会影响树脂的性能,导致生产的涂料无法达到要求。从聚酯树脂中清除杂质的液固分离过程,称为过滤。聚酯树脂由于性质与状态与醇酸树脂相近,选用的过滤设备方法相同。目前可采用的过滤设备有板框压滤机、箱式压滤机、滤芯过滤器、袋式过滤器、水平板式过滤机和垂直网板式过滤机。不同过滤设备的特性、处理能力、成本等各不相同,因此生产聚酯树脂时要考虑生产能力、场地条件等实际状况选用合适的过滤设备。

以前液体合成树脂的过滤常用的是板框式过滤机,其结构简单、耐用、过滤面积大且可调整、操作方便,但过滤时溶剂挥发

大,操作环境差,目前在合成树脂生产行业使用的单位已不多。至 于袋式、滤芯式过滤机,在涂料用合成树脂的生产过程中,本来就 很少采用。

近几年开始流行的水平板式过滤机和垂直网板式过滤机(行业内一般称为 γ 过滤机),过滤质量好,处理能力大,但一次性投资大,比较适应生产规模较大的企业。但与水平板式过滤机相比,垂直网板式过滤机可单人操作,操作简单,目前生产规模稍大一些的企业,液体合成树脂过滤一般都采用 γ 过滤机。但为保证过滤效果,避免一些机械杂质对不锈钢丝网造成影响,一般在反应釜和 γ 过滤机之间安装袋式过滤的装置(内置不锈钢丝网),分离掉比较大的固体颗粒,以避免损坏 γ 过滤机。

69. 饱和聚酯生产对直冷凝器有什么要求?

生产饱和聚酯树脂的反应釜和配套的冷凝器之间,有一段连接管,溶剂的沸腾和回流都通过这根连接管来操作,因此有时也称之为蒸出管。由于饱和聚酯树脂采用多元醇、多元酸合成,考虑到有的多元醇(如新戊二醇)在反应温度下会升华这一现象,根据各种聚酯树脂的不同的原料、不同要求,蒸出管可有各种形式。一般使用管径较大的带夹套的直管,夹套可根据需要关闭或通入冷却水,起到保温作用,使气体上升到冷凝器冷凝或使部分气体冷凝流回反应釜。

采用这种形式的连接管,升华温度低的物料损失较多,容易出现原料升华,随同气体进入冷凝器堵塞列管的情况。同时,由分水器回流进反应釜的回流溶剂温度较低,进入反应釜要吸收一定的热量后,才能达到共沸状态,热能损失大。

综合考虑饱和聚酯树脂所用的多元醇、多元酸性质,工艺操作的要求,溶剂法聚酯树脂反应釜的蒸出管一般采用上半部分为设置一定数量不锈钢管的冷凝器,可通入冷却水冷却,下半部分为放置了一定数量填充料(常用鲍尔环)的分馏柱,蒸出管上半部分直冷凝器流出的冷凝液,流到下半部分放置了填充料的分馏柱内,进行

传质和传热,有利于共沸液的分离,加快酯化反应,减少热量消耗,减少了升华温度低的原料损失,避免了因原料升华而造成的冷凝器堵塞。因此,更适宜于采用升华温度较低的多元酸、多元醇类的聚酯树脂的生产。另外,在蒸出管的顶部安装有监控温度计,以显示蒸出管中的气相温度,控制好原料升华所造成的损耗。考虑到有些多元醇、多元酸合成饱和聚酯时,不需要分馏柱中有填充料,因此在蒸出管的下部开有一手孔,必要时,可将填料环从此孔掏出。

70. 分水器的内结构对分水有什么影响?

冷凝器下的分水器,它的主要作用是收集由冷凝器冷凝下来的液体混合物,依靠物质各自密度的不同进行分层,上层为溶剂(一般采用的回流溶剂为二甲苯或100号芳烃溶剂),经回流管重新进入反应釜,水则从分水器底部排放。

常见的分水器为立式圆筒状贮罐,顶部采用平顶或椭圆形封头,底部一般采用锥形的,分水器的中部有两个对称的圆形视镜,一个放置视镜灯,一个供观察使用。为方便观测,视镜中心部位与回流管低点等高,保持分水器内液面高度处于圆形视镜的中间部位。

分水器从上部进料时是水和溶剂的混合物,但从回流管返回反应釜及从底部分出去水时,在很短的时间内要使水尽可能下沉到底部,若分离状态不好,则返回反应釜的回流溶剂中会夹带过多的水,会对聚酯树脂的酯化反应造成不良的影响,使反应有向逆反应方向进行的倾向。为使溶剂在分水器中有充足的时间沉降分层,采取在分水器内部设置竖挡板,一般放置于分水器上部进料口和回流口的中间,这样,回流溶剂要返回反应釜有了阻挡、延长了在分水器内的停留时间,也使溶剂在分水器内的沉降时间延长,有利于分去水。

若分水器进料时冷凝液直接落在液面上,会造成溶剂未能充分 沉淀分水,即走短路从回流管返回反应釜。为避免这一状况,可通 过一个漏斗将冷凝液引至液面下一定深度,以利分层。分水器的容积一般以略大于反应釜内酯化反应所能产生的水量为宜。一般而言,饱和聚酯的出水量比醇酸树脂的出水量要大些,需要的分水器也大些,聚酯树脂的理论出水量一般为投料量的 $6\%\sim7\%$,因此 1000L 聚酯树脂反应釜配套的分水器容量宜在 80L 左右。

第六章 改性饱和聚酯树脂

随着我国经济的迅速增长,国内涂料与涂装技术水平的逐步提高,人们对家用电器、汽车等产品除了要求使用质量可靠外,对产品外观装饰的要求也越来越高。研制高品质的合成树脂,满足日益增长的高装饰性涂料的需求,是涂料供应商必须面对的问题。

71. 什么是改性聚酯树脂?有什么作用?

在聚酯树脂结构中,通过化学反应引入除多元醇、多元酸之外的其他成分,来达到改善和突出某种性能的目的,这个反应过程是对饱和聚酯树脂进行改性的过程,改性得到的树脂就是改性聚酯树脂。涂料用的树脂类型里有很多树脂可用来改性聚酯树脂,本章节主要涉及使用环氧、脂肪酸、丙烯酸、有机硅等来改性的聚酯树脂。

聚酯预聚物必须提供可供反应的活性基团,才能使其他树脂与之完成改性,不同的合成树脂由于结构不同,含有不同的反应性基团,因此需要聚酯预聚物提供的活性基团也不同。

- ① 若采用丙烯酸单体来改性聚酯树脂时,需要聚酯预聚物提供可供反应的活泼双键与丙烯单体中的双键进行加成反应,从而完成对聚酯的改性。
- ② 若采用预聚物法进行丙烯酸改性聚酯的反应,需要聚酯预聚物提供可供反应的羟基与丙烯酸预聚物中的羧基进行酯化反应, 从而完成对聚酯的改性。
- ③ 若采用有机硅树脂来改性聚酯树脂时,需要聚酯预聚物提供可供反应的活泼羟基与聚酯预聚物中的羟基进行缩合反应,从而完成对聚酯的改性。
 - ④ 若生产脂肪酸改性聚酯树脂时,采用的是与合成聚酯的多

元醇、多元酸同时投料,因此不需要专门生产聚酯预聚物,在多元醇与多元酸酯化反应合成聚酯时,脂肪酸参与其中反应,与多元醇进行酯化反应,接枝到了聚酯的分子链上,从而得到脂肪酸改性聚酯树脂。

⑤ 若生产环氧树脂改性聚酯树脂时,采用的是与合成聚酯所用的多元醇、多元酸同时投料,也不需要专门生产聚酯预聚物,在多元醇与多元酸酯化反应合成聚酯时,一定温度下,环氧树脂链端的环氧基开环形成羟基,再与多元酸进行酯化反应,接枝到了聚酯的分子链上,从而得到环氧改性聚酯树脂。

涂料用的各类合成树脂,由于分子结构不同,树脂性能和应用领域有较大差别,采用对聚酯改性的工艺,将其他成分引入聚酯的分子链,可得到综合性能优良、适应性更强的涂料用树脂。改性聚酯树脂的作用,就是调整聚酯树脂的分子链组成,得到更适应市场需求的合成树脂,满足日益发展的高性能涂料要求。

第一节 环氧改性

72. 什么是环氧改性聚酯树脂?有什么特点?

环氧树脂是分子链中含有两个或两个以上环氧基团 (一个氧和两个碳组成的环)的化合物,环氧基团一般处于环氧树脂分子链的两端,具有高活性,能与多种类型固化剂交联形成网状结构的聚合物,固化后机械强度高、耐化学性突出、耐热性优良。由于结构中存在羟基与醚键,容易与基材相吸引,因此对多种基材有良好的附着力。针对这一特性,使用环氧树脂加工的涂料是行业内公认的质量非常可靠的附着力好、耐化学性好的涂料。

采用多元醇和多元酸合成饱和聚酯树脂时,若将环氧树脂通过一定的化学反应引入到聚酯分子结构上,在聚酯树脂的分子链接枝上环氧树脂的分子,使反应得到的改性树脂同时具有环氧树脂和聚酯树脂优良的特性,从而达到改善和突出某种性能的目的,通过这个反应过程所得到的树脂就是环氧改性聚酯树脂。

由多元醇、多元酸组成的聚酯树脂分子的主链空间位阻较小,易于内旋转,因此柔韧性较好。环氧改性后的聚酯树脂,其特点就是在聚酯分子的主链上嵌入含有苯环的环氧树脂分子,使聚酯的分子链上,含有了环氧分子引入的醚键和羟基,由于苯环的增加,使分子的内旋转较困难,因此使改性后的聚酯分子相对未改性前链的运动受阻,分子链刚性变大;但相对于环氧树脂而言,分子链的刚性变小。因此聚酯树脂用环氧树脂改性后提高了涂膜对底材的附着力、耐化学性、耐碱、耐热性等,若用于生产底漆和单涂层背面漆,对涂膜性能改善极为有利。

饱和聚酯树脂加工的涂料,其硬度、附着力、耐化学性、耐热性都不如用环氧树脂生产的涂料,但涂膜的柔韧性、丰满度、抗冲击性以及加工性能优于环氧树脂生产的涂料。用环氧树脂来改性聚酯树脂可得到结合两类树脂特点、综合性能优异的环氧改性聚酯树脂,若用于生产涂料,可大大拓展改性聚酯树脂涂料的应用范围。

73. 怎样对聚酯进行环氧改性?

目前环氧改性聚酯树脂,一般采用的环氧树脂都是双酚 A 型环氧树脂,采用多的一般都是固体状环氧树脂(国内牌号称为609、604等)的,也有采用液体环氧树脂(国内牌号称为6104、634等)的。

环氧树脂在一定温度和条件下,分子链两边的端基(环氧基)会开环,并形成羟基,从聚酯反应机理上看,环氧树脂应被作为含羟基的多元醇使用,在合成环氧改性聚酯树脂时,可采用环氧树脂与其他的多元醇、多元酸同时投料,其反应机理、方式和步骤与一般饱和聚酯树脂合成反应相同。

多元醇与多元酸进行酯化反应是可逆反应,若使某些活性基团 (如羟基) 过量有利于酯化反应顺利、快速地进行,利用这一原则, 在生产控制中调整投料次序,使多元醇在反应过程中阶段性过量, 从而减少副反应发生。一般采取投料时先加入全部多元醇和与多元 醇反应时竞聚率慢的多元酸,先进行熔融以保证酯化反应,等反应 物体系变得透明后,再加入竞聚率快的多元酸、环氧树脂(根据环氧树脂的不同,也可以起始投料时加)和回流溶剂,使树脂合成的酯化反应在回流状态下继续进行,环氧树脂链端的环氧基开环形成羟基与多元酸酯化,将环氧树脂分子接枝到了聚酯的分子主链上,依靠回流溶剂将反应生成的水带出反应体系,当反应达到一定的程度后,抽样检测,合格后过滤、包装,这样合成得到的就是环氧改性聚酯树脂。

不同型号、不同环氧当量的环氧树脂来改性聚酯树脂时,其与 聚酯树脂的反应速率并不相同,但最终目的都是将环氧树脂分子接 枝到饱和聚酯分子链上,以达到改善和调整聚酯分子链性能的作 用,但是具体接枝的方式、可允许的改性比例、反应的条件等,会 因为改性聚酯时,采用了不同的环氧树脂而有所不同。

74. 环氧改性聚酯生产应注意哪些问题?

由于环氧树脂的溶剂溶解性(硬环氧)较差,若改性反应完成不好,剩余的环氧树脂可能由于不溶解于溶剂,导致环氧改性聚酯的透明性下降,环氧树脂分子链两端的环氧基开环形成羟基,才能与多元酸发生酯化反应,但环氧基开环有一定的条件要求,改性所采用的环氧树脂品种对改性后的聚酯有相当的影响,所有这一切都需要生产前或生产时加以注意。

环氧改性聚酯生产时应注意以下几点。

(1) 环氧树脂的品质 目前生产的饱和聚酯树脂的色泽一般都接近水白色 (铁钴比色法≤1),但目前国内环氧树脂生产单位技术水平参差不齐,环氧树脂的质量也有差距。为减少环氧树脂对改性聚酯树脂色泽和外观的影响,选择的环氧树脂在符合质量要求的前提下,尽可能选择色泽浅的环氧树脂。硬环氧有一步法环氧树脂(由双酚 A 与环氧氯丙烷通过缩聚反应制得)和二步法环氧树脂(由低分子量环氧加双酚 A 加成聚合制造)。一步法环氧树脂颜色深且外观不透明,二步法环氧树脂颜色浅且外观透明,因此若使用硬环氧改性聚酯树脂,应该选择二步法生产的。如果是经过造粒或

切片的硬环氧树脂,由于投料方便,在反应过程中熔融速度快,使 反应均匀,因此更有利于生产过程中的应用。

- (2) 环氧树脂的选择 改性聚酯树脂选择的环氧树脂一般选用 双酚 A 型环氧树脂中常用型号,目前用得比较多的是 609、604、6101 三个品种,其中 609、604 是大分子量的固体环氧树脂,6101 是小分子量的液体环氧树脂。环氧树脂分子量越大、溶剂溶解性越差,用于改性聚酯树脂时,其改性量不可过大,否则操作不好,容易造成改性聚酯分子量快速增长,工艺控制困难,或改性后的树脂溶剂溶解性极差、外观浑浊等。分子量低的环氧树脂(如 6101),与溶剂溶解性好,能与聚酯体系混溶,改性聚酯的反应也容易进行,但由于改性剂——环氧树脂的分子量小,对改性聚酯性能的贡献不如大分子环氧树脂。
- (3) 环氧树脂的投料时机 不同分子量的环氧树脂其环氧基开环生成的羟基,与多元酸反应的竞聚率是不同的,随着环氧树脂分子量的降低,环氧基开环形成的羟基与多元酸反应的竞聚率上升。用环氧树脂改性聚酯树脂时,由于选择的环氧树脂不同,与多元酸反应的速率不同,因此环氧树脂加入的时机也不同。

若使用分子量低的 6101 环氧树脂来改性聚酯,由于与多元酸 反应的竞聚率较高,一般等熔融酯化完成后,将环氧树脂与竞聚率 较高的多元酸、回流溶剂一起投入,进行回流酯化反应。若使用分子量高的 609 环氧树脂来改性聚酯,由于与多元酸反应的竞聚率较低,一般在反应刚开始投料时,将环氧树脂与其他多元醇、多元酸一起投入,参与酯化反应。

75. 环氧改性聚酯应用前景如何?

以卷材涂料为例,目前的底漆主要采用环氧体系或聚酯体系,环氧底漆一般采用双酚型的高分子量的树脂 609 (进口牌号称1009) 为主体树脂,用封闭型聚氨酯或氨基树脂固化,环氧体系硬度高、耐化学性能好、附着力好,但柔韧性低、T 弯较差、加工性能相对较差。聚酯底漆采用饱和聚酯树脂为主体树脂,分子链上含

羟基、酯键等多种极性基团,能与多种固化剂交联,一般采用甲醚 化氨基树脂或封闭型聚氨酯来固化,这个体系柔韧性高、T 弯好, 但硬度、附着力、耐腐蚀性比环氧底漆要差。

底漆的主要功能就是为金属底材和面漆提供良好的桥梁作用,提高面漆的附着力,为改善聚酯底漆和环氧底漆存在的这种状况,生产出性能更好、适应性更强的底漆,需要提供一种综合性优良的树脂。采用环氧树脂对饱和聚酯树脂进行改性,生产出综合了环氧树脂、聚酯树脂两类树脂特性的环氧改性聚酯树脂,若用于生产预涂卷材用底漆,由于改性树脂综合性能平衡、优良,生产出来的环氧改性聚酯底漆能适应多种底材,应用面更广。

环氧改性聚酯树脂与三聚氰胺氨基树脂配合生产的烤漆,涂膜 耐腐蚀性好、柔韧性佳,耐冲击性、硬度适中,并且耐高度拉伸冲 压,可广泛用于如下方面。

- ① 使用环氧改性聚酯生产的食品容器的内外壁涂料,除了能满足食品罐头对涂膜的性能要求外,还能够满足对耐腐蚀性的要求。
- ② 瓶盖的压制过程时,对涂膜的耐深冲、柔韧性、硬度之间的平衡,有相当高的要求,而用环氧改性聚酯生产的涂料能满足要求。

若将环氧改性聚酯与异氰酸酯固化剂配合,配制成双罐装的聚 氨酯涂料,涂膜拥有良好的硬度、柔韧性与附着力,在家庭装潢 上,可用于地板、家具等木制品的施工,在大型厂房等场合,也可 作为水泥地坪漆使用。

第二节 脂肪酸改性

76. 什么是脂肪酸改性聚酯树脂?有什么特点?

脂肪酸是含有羧基的有机酸,若羧酸分子的烃基链上含有不饱和键,称为不饱和脂肪酸(如十八碳烯酸),若羧酸分子的烃基链上不含不饱和键,称为饱和脂肪酸(如椰子油酸、月桂酸等),不

饱和脂肪酸主要用于生产常规的醇酸树脂,然后可配制成自干性醇酸磁漆。饱和脂肪酸也可用于生产醇酸树脂,与异氰酸酯固化剂配套,作为木器漆目前广泛应用。

若用脂肪酸改性饱和聚酯树脂,根据聚酯树脂的改性方式、应用领域、交联机理等可以确定,应该选用饱和脂肪酸。从脂肪酸的来源分析,目前用的长碳链的脂肪酸不是来自自然界,而是人工合成的,因此也称为合成脂肪酸。用多元醇与多元酸合成饱和聚酯树脂时,加入合成脂肪酸,通过羟基与羧基间的酯化反应,在饱和聚酯的碳链上引入脂肪酸的碳链,对聚酯树脂分子链进行改性,这样合成得到的树脂就是脂肪酸改性聚酯树脂。

将脂肪酸的碳链引入到聚酯树脂的分子链上,可改善聚酯树脂与其他类型树脂的混溶性,提高干性,并降低树脂的成本,改性所用的合成脂肪酸以及采取的改性比例对改性聚酯树脂的综合性能有很大影响。由于合成脂肪酸用一元酸,接枝上聚酯树脂的分子链后,会对端基起到封闭作用,如改性量过大,会影响饱和聚酯树脂分子链的增长,如改性量小,达不到改善和突出某些性能的目的,因此应确定合适的改性比例,以使脂肪酸改性聚酯树脂满足用户需要。

目前醇酸树脂的生产中最常用的合成脂肪酸是 $C_8 \sim C_{16}$ 的合成脂肪酸,其中最常用的是 C_{16} 的合成脂肪酸。由于不同的合成脂肪酸分子链长度不同,不是所有的合成脂肪酸都适用于改性饱和聚酯。应从所需要改善的性能,以及改性可采取的工艺,选择合适碳链长度的合成脂肪酸用于改性聚酯树脂,得到满足要求的改性聚酯树脂。

77. 怎样对聚酯进行脂肪酸改性?

涂料用聚酯树脂一般采用与氨基树脂或聚氨酯树脂交联固化的 方式,若分子链中含有不饱和键,对整个涂膜性能没有任何益处, 因而目前生产的脂肪酸改性聚酯树脂,采用的都是不含有不饱和键 的合成饱和脂肪酸。 用脂肪酸改性聚酯树脂的工艺与脂肪酸法生产醇酸树脂的工艺相似。脂肪酸与多元醇、多元酸在一定温度和条件下,反应物成为均匀的体系,脂肪酸与多元酸上的羧基和多元醇上的羟基发生酯化反应,同时生成水,反应一般采用溶剂法生产,在回流状态下依靠溶剂将生成的水带出反应釜,保证反应顺利进行。

在合成改性聚酯树脂时,可采用合成脂肪酸与其他的多元醇、多元酸同时投料,但合成脂肪酸用一元酸,通过酯化反应,接枝到聚酯树脂分子链后,与多元酸不同的是,不能继续提供活性基团,因此起到了链封闭剂的作用,因此脂肪酸的用量多少,将直接影响到聚合物的链增长反应。

若改性饱和聚酯树脂采用了较大量的合成脂肪酸,由于合成脂肪酸在聚合物分子链的形成过程中,会起到链中止的作用,使聚合物分子链失去了活性无法继续增长,不能得到较大分子量的改性聚酯树脂。在改性量较大的情况下,仍能获得较大的分子量的改性聚酯树脂,可采用合成脂肪酸多次投入的方法来解决,但使用这个方法要考虑多次投料的情况下,如何避免可能对树脂色泽造成的影响。

不同规格的合成脂肪酸改性聚酯树脂时,由于脂肪酸碳链的长度不同,接枝上聚酯树脂分子链后,对聚酯树脂的性能影响不同,对聚酯分子链性能的改善和调整也不同,因此改性聚酯树脂时,可根据对改性后的聚酯树脂的性能要求,采用适宜的合成脂肪酸。

78. 脂肪酸改性聚酯生产应注意哪些问题?

由于脂肪酸与其他多元醇、多元酸在酯化反应的状态下能够混溶,因而反应能在均相中进行,但不同的合成脂肪酸碳链长度不一,与多元醇、多元酸的反应性也不同,若改性聚酯反应控制不好,导致脂肪酸未反应完全,在树脂贮存的不同阶段,会有脂肪酸析出的现象产生,导致脂肪酸聚酯的透明性下降,也就是改性后的树脂贮存稳定性下降。改性对脂肪酸是有一定的条件要求的,改性所采用的脂肪酸品种对改性后的聚酯性能有相当的影响,所以需要

生产前或生产控制时加以注意。

脂肪酸改性聚酯生产时应注意以下几点。

- (1) 合成脂肪酸的质量 目前国内外合成脂肪酸生产单位技术水平参差不齐,合成脂肪酸的质量也有差距,选择的合成脂肪酸在符合规格的前提下,要严格控制合成脂肪酸的色泽和酸值,这将影响到改性聚酯树脂的色泽和酯化反应的进行。
- (2) 合成脂肪酸的选择 选择改性聚酯树脂的合成脂肪酸的要求与一般醇酸树脂不同,合成脂肪酸上的碳链越长,分子量越大,羧基的比例就越低,同样的脂肪酸改性量,与聚酯分子链的交联点就少,树脂的贮存稳定性可能就差些,因此合成脂肪酸用于改性聚酯树脂时,要选择有合适碳链长度的合成脂肪酸,而且其改性量不可过大,否则很容易造成改性聚酯树脂分子量无法增长,或改性后的聚酯树脂不再具有聚酯树脂的特性。目前用于改性聚酯树脂的合成脂肪酸最常用的是月桂酸(Coo)。
- (3) 合成脂肪酸的投料 考虑到单元羧酸酯化反应中的链中止的作用,若要取得较高分子量的改性聚酯,应考虑分步投入合成脂肪酸的方法,使酯化反应的起始阶段保持较少的合成脂肪酸比例,减少单元酸的链中止反应,使改性聚酯树脂的分子量能增长到人们希望的水平,从而保证树脂的性能。

79. 脂肪酸改性聚酯应用前量如何?

合成脂肪酸引入聚酯树脂的分子链有如下作用。① 改善了聚酯树脂与其他体系树脂的混溶性,扩大了改性后的聚酯树脂的应用范围,② 聚酯与氨基体系的烤漆,以卷材涂料为例,常见烘烤温度都是 224~232℃,烘烤温度较高,采用脂肪酸改性聚酯树脂后,烘烤温度大幅下降;③合成脂肪酸的价格比较低廉,若用于改性聚酯树脂,降低了树脂的成本,提高产品的市场竞争力。

改性后的聚酯树脂可应用于如下方面。

(1) 聚酯-聚氨酯木器漆 与醇酸树脂-聚氨酯相比,脂肪酸改性聚酯生产的木器漆有更好的附着力、硬度,也有较好的柔韧性。

目前不少高档的民用聚酯漆,都采用这一类型的树脂,既有合适的性能,又比未改性的聚酯树脂成本要低。

- (2) 降低烘烤温度,用于普通的卷材涂料 与未改性的聚酯树脂相比,由于分子链上引进了长碳链的合成脂肪酸,增加了树脂的韧性、降低了树脂的刚性,若生产卷材涂料可降低烘烤温度,这对于卷材生产流水线而言,节约了能源。
- (3) 改善混溶性后用于氨基-聚酯烤漆 改性后的聚酯树脂与丁醚 化氨基树脂有良好的混溶性,若生产氨基烤漆,与醇酸氨基烤漆相比, 涂膜综合性能更好,尤其是外观接近无色透明,有很大的应用前景。

第三节 丙烯酸改性

80. 什么是丙烯酸改性聚酯树脂?有什么特点?

采用多元醇和多元酸合成饱和聚酯树脂,通过一系列化学反应 将丙烯酸酯类单体引入到聚酯树脂的分子结构上,使聚酯树脂结构 上接枝了丙烯酸酯类结构,聚合物分子链发生变化,改性后的聚酯 树脂拥有了丙烯酸树脂的特性,起到调整树脂分子链性质的作用, 从而达到改善和突出聚酯树脂某些性能的目的。通过这个反应过程 所得到的树脂就是丙烯酸改性聚酯树脂。

三聚氰胺树脂为交联剂的氨基烤漆由于生产和施工工艺稳定, 在涂料行业有很大的应用,目前使用量最大的当属氨基醇酸烤漆, 但近年来聚酯氨基烤漆和丙烯酸氨基烤漆发展很快,其主要特点是 树脂色泽浅、不泛黄,可以形成色彩鲜艳的、装饰要求高的涂膜。

以丙烯酸树脂和饱和聚酯树脂生产的烤漆相比,氨基丙烯酸漆施工性能好,耐水、耐酸碱性好,但涂膜抗冲击性不够;氨基聚酯漆硬度高、抗冲击性好,但施工性、耐水性、耐酸碱性不如丙烯酸漆。若设法将丙烯酸酯类单体引入到聚酯树脂的分子结构上,就可得到兼具两种树脂特点、综合性能优良的丙烯酸改性聚酯树脂。

用丙烯酸酯类改性聚酯树脂,是为了改善和突出聚酯树脂某些 性能,因此选择好丙烯酸酯类以及确定丙烯酸酯与聚酯的比例对于 改性聚酯树脂的综合性能起决定作用。如改性量大,丙烯酸树脂的特性容易体现,但聚酯的特性就不明显了;如改性量小,达不到改善和突出某些性能的目的,因此需要通过试验确定改性比例,以使改性树脂满足用户需要。

常用于改性聚酯的丙烯酸酯类单体有甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯等,以及一些特殊单体。这些丙烯酸酯类单体结构性质各不相同,若用于改性聚酯树脂,最终所改善的性能也各不相同,因此要根据用户对性能的要求,确定改性聚酯所用的丙烯酯类单体。

81. 怎样对聚酯进行丙烯酸改性?

丙烯酸改性聚酯树脂主要有两种工艺路线。

第一种工艺路线是先采用多元醇、多元酸、含活泼双键的单元酸合成一个含有活泼双键的聚酯树脂中间体(预聚物),然后加入丙烯酸类的单体,在一定温度以及引发剂(一般采用过氧化二叔丁基作引发剂,反应温度 $135\sim140\,^{\circ}\mathrm{C}$)的作用下,预聚物中的双键与丙烯酸单体中的双键加成聚合(可称为接枝共聚法),得到了一种兼有饱和聚酯树脂和丙烯酸树脂综合性能的产品。

聚酯预聚物必须含有活泼双键才有可能与丙烯酸酯类单体共聚,一般要求每个聚酯预聚物分子结构上含有一定量双键,双键过少,提供的交联密度不够,无法使足够的丙烯酸酯类单体与之加成聚合,过多时,则共聚时反应物的黏度难以控制,引起黏度快速增长,容易导致树脂胶化。因此在合成聚酯预聚物时,要准确控制含活泼双键单元酸的用量和预聚物的酸值,从而控制好聚酯预聚物分子上活泼双键的分布。一般控制每个聚酯预聚物的分子上含有 1~3 个活泼双键比较合适,能够使加成聚合反应正常进行,得到性能合适的改性聚酯树脂。

含活泼双键的单元酸目前常见的是衣康酸,学名亚甲基丁二酸,属不饱和二元酸,结构式是 $_{\text{COOH}}^{\text{H}_2}$ — $_{\text{COOH}}^{\text{COOH}}$,含不饱和双

键,具有活泼的化学性质,可进行自身间的聚合,也能与其他丙烯 酸单体聚合,能进行各种加成反应、酯化反应和聚合反应,是化学 合成反应的重要原料。

第二种工艺路线是采用丙烯酸类单体,在引发剂的作用下,先合成一个含有较多羧基的丙烯酸加成预聚物(丙烯酸树脂中间体),再用多元醇、多元酸合成一个含有羟基与羧基的分子量相对较小的聚酯,然后将丙烯酸预聚物加入到一个分子量相对较小的聚酯中去,通过酯化反应得到了一种兼有饱和聚酯树脂和丙烯酸树脂的特点、综合性能优良的改性聚酯树脂。

82. 丙烯酸改性聚酯生产应注意哪些问题?

利用丙烯酸酯类单体改性饱和聚酯树脂,就是在聚酯树脂的分子链上接枝乙烯基类原料,从而达到分子内增塑的目的,使改性聚酯树脂也具有丙烯酸树脂的某些良好特性,因此,丙烯酸酯与聚酯之间的比例对于最后改性树脂的综合性能至关重要,在改性聚酯树脂时,应达到一定的丙烯酸酯单体改性量,才能体现出丙烯酸酯的特性。

但所选择的丙烯酸酯类型对最终形成的改性聚酯树脂性能有很大影响,使用甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸等玻璃化温度高的硬单体改性聚酯树脂时,若改性量大(如达到 30%),则制成的涂膜偏硬,柔韧性、弯曲性不好。如引入一些特殊的高支链丙烯酸酯类硬单体(如甲基丙烯酸异冰片酯, $T_g=154$ °C),利用支链增加分子链塑性后,即使改性量加大,也能得到柔韧性和硬度都好的涂膜。因此在设计树脂配方时,可通过选用合适的丙烯酸酯类单体来调整改性聚酯树脂的应用性能。

采用第一种接枝共聚法的工艺路线,由于丙烯酸酯类单体自聚 及共聚的竞聚率不同,与聚酯预聚物加成聚合时,难以获得分子链 分布均匀的改性聚酯,但丙烯酸酯单体是直接与聚酯预聚物反应, 工艺控制的最大关键是生产出稳定的聚酯预聚物,因此整个生产工 艺相对容易控制。 采用第二种酯化合成的工艺路线,是将含有羧基的丙烯酸预聚物和含有羟基、羧基的聚酯预聚物进行酯化反应的方法。由于先合成丙烯酸预聚物,然后与聚酯预聚物酯化反应,容易获得分子链分布均匀的改性聚酯。

若生产的丙烯酸预聚物丙烯酸含量过高,使预聚物的官能度过大,反应不易控制;若丙烯酸预聚物丙烯酸含量过低,反应速率会慢,一般采用丙烯酸含量 30%~35%为宜。聚酯预聚物醇超量若太小,预聚物分子量增长快,终点容易失控,聚酯预聚物醇超量若太大,预聚物分子量增长慢,生产工时长,树脂分子量低,涂膜性能差,因此要控制好聚酯预聚物的醇超量。

但由于是两个预聚物的酯化反应,为保证生产的稳定,需要控制好两个预聚物的分子量大小以及使用的比例,才能保证改性聚酯树脂的体系透明稳定,性能可靠,因此整个工艺控制相对较难。

采用不同的工艺路线来生产的丙烯酸改性聚酯树脂,在产品的性能和操作工艺上各有利弊。第一种工艺路线生产相对容易控制,与颜料的润湿性能好些;第二种工艺路线生产控制相对复杂,但所生产涂料光泽、流平性好。开发产品究竟选择怎样的工艺路线,需要根据工艺控制的难易、用户的质量要求等来考虑。

83. 丙烯酸改性聚酯应用前景如何?

不同的氨基树脂由于氨基化合物不同或醚化剂不同,结构与特性有较大的差别。以氨基树脂作为交联剂的涂膜性能也不同,饱和聚酯树脂与常用的氨基树脂(丁醚化三聚氰胺甲醛树脂)一般混溶性较差,不能正常配套使用。若生产氨基烤漆需采用混溶性好而价格相对较高的丁醚化苯代三聚氰胺树脂或甲醇醚化氨基树脂与之配合,造成配套使用的氨基树脂受到限制,无法得到适应更多应用要求的涂膜,烤漆的性能有更多的局限性,这就限制了饱和聚酯树脂的应用领域。

当饱和聚酯树脂用丙烯酸酯类单体改性后,能改善聚酯树脂与其他树脂的混溶性,使改性后的聚酯树脂能与包括丁醚化三聚氰胺

甲醛树脂在内的大部分氨基树脂混溶,从而能够根据顾客提出的涂膜性能和施工条件的要求,选择适宜的氨基树脂作为丙烯酸改性聚酯的交联剂,得到满足用户不同要求的涂膜,可扩大丙烯酸改性聚酯树脂的适用行业,用于汽车、家用电器、金属家具等涂装。

目前卷材涂料在国内方兴未艾,其主要成膜物质——合成树脂,主要使用的是饱和聚酯树脂,也有少部分使用其他类型的树脂,如丙烯酸树脂等。聚酯树脂与适当的氨基树脂或封闭型聚氨酯固化剂交联后,能形成综合性能优良的涂膜,有较高的硬度和良好的 T 弯性能,是目前卷材涂料最主要的品种。但所用的高性能聚酯树脂由于需要与高甲醚化氨基树脂配合使用,卷材涂料的固化温度高,而且由于高甲醚化氨基树脂配合使用,卷材涂料的固化温度高,而且由于高甲醚化氨基树脂的价格相对较高,使得卷材涂料的使用受到一定限制。若采用丙烯酸改性聚酯,能与常规的丁醚化氨基树脂配合,降低了烘烤温度与卷材涂料的生产成本,非常适合中小型的卷材生产线上使用,尤其适用于生产卷铝涂料。

丙烯酸树脂比聚酯树脂对颜料有更好的润湿分散性能,用丙烯酸酯类单体改性后,能改善聚酯树脂对颜料的润湿分散性,若用于生产高档油墨,可解决原来高档聚酯油墨所用的树脂对颜料润湿分散性不佳的问题,生产出高品质的印刷油墨。在聚氨酯聚酯涂料中,使用丙烯酸改性聚酯树脂,可取得更好的涂膜流平性和光泽。在生产色漆时,由于树脂对颜料的润湿分散性更好,可得到施工性能更好的色漆,在建筑施工、家庭装潢上有更好的前景。

第四节 有机硅改性

84. 什么是有机硅改性聚酯树脂?有什么特点?

有机硅化合物与有机硅化合物所衍生的产品,类型繁多,能满足众多行业对有机硅的性能要求。一般工业上使用的有机硅聚合物产品主要可分为硅油、硅树脂、硅橡胶三类。有机硅树脂是以Si—O—Si 为主链的有机聚合物,是具有高度交联结构的热固性聚硅氧烷体系,其结构式为:



有机硅树脂侧链的 R^1 、 R^2 是与硅相连的有机基团,常用的是甲基,如是苯基可提高硅树脂的耐热性、硬度,并改善与其他类型树脂的混溶性、与颜料的润湿分散性。根据对有机硅树脂性能的要求,也有引入乙基、丙基等其他有机基团来改善硅树脂性能,拓展其应用范围。

有机硅树脂有良好的耐温(高、低)性、抗水性、电绝缘性、化学稳定性等,涂膜硬度高,但有机硅树脂的大分子链间相互作用较小,因此物理力学性能(加工性能)差,但耐溶剂性不好、固化温度高。饱和聚酯树脂色泽浅、丰满度好、耐溶剂性好、硬度高,有良好的加工性能,但耐水性差。有机硅树脂与聚酯树脂的特性正好相互补充,有机硅树脂的缺点,正好是聚酯树脂的优点,而聚酯树脂的缺点,也恰好是有机硅树脂的长处。

因此,若能通过一定的化学反应,将一定量的有机硅树脂接枝 到聚酯树脂的分子链上,就能改善聚酯树脂分子链的特性,所得到 的改性树脂被称为有机硅改性聚酯树脂,它具有有机硅树脂和聚酯 树脂两类树脂的特性,有良好的耐候性、保光保色性、耐溶剂性、耐热性和抗粉化性,有非常广泛的用途,非常适宜于生产高耐候性 要求的涂料。

85. 怎样对聚酯进行有机硅改性?

早先有采用将有机硅树脂与聚酯树脂冷拼的方法,来达到改进聚酯树脂性能的目的,这样通过混合产生的树脂虽然也能有一定的作用。但从聚酯树脂与有机硅树脂的分子结构和特性上看,两类树脂有很大差别,从相似相溶这一角度看,聚酯树脂与有机硅树脂混溶性不佳,若仅采用简单的冷拼混合的方法,即使能筛选出互相混溶的两类树脂,一般也是侧链含苯基的硅树脂与聚酯树脂混合,这样的改性方法,由于硅树脂的选择受到限制,冷拼得到的树脂性能

也有局限性,很难满足高品质涂料对有机硅改性聚酯的要求,影响 了有机硅改性聚酯生产的涂料推广应用,因此目前这种改性方法已 很少采用。

目前的有机硅改性聚酯树脂,一般采用含羟基 (—OH) 的 聚酯树脂与含硅氧基 (Si—OR) 或含硅羟基 (Si—OH) 的硅 烷在一定温度下进行缩合反应来合成 (见图 6-1)。

图 6-1 有机硅改性聚酯树脂合成反应

聚酯树脂和有机硅有一定的配比,改性硅树脂的性能处于有机 硅树脂与聚酯树脂之间。随着有机硅含量增加,性能向有机硅树脂 倾斜,但成本很高;若聚酯树脂成分过多,就体现不出有机硅树脂 的良好性能,产品的电绝缘性、耐候性、耐热性就下降,因此需要 根据产品的性能要求,设计合理的有机硅与聚酯树脂比例。

86. 有机硅改性聚酯生产应注意哪些问题?

目前的有机硅改性聚酯生产,一般采取先合成含羟基的聚酯预聚物,然后将含有羟基的有机硅树脂加入到聚酯预聚物中,在一定温度下,不同树脂的羟基间发生缩合反应,在反应时的沸腾状态下,利用回流溶剂将缩合反应生成的水带出,使得可逆反应向需要的方向进行。随着缩合反应的深入,反应达到了设定的程度,即可对稀、过滤、包装,得到有机硅改性聚酯树脂。

生产有机硅改性聚酯树脂要注意以下几个问题。

(1) 含羟基的聚酯预聚物的生产和控制 作为硅改性树脂中的主要成分——聚酯预聚物,其分子链结构、分子量大小等,必然会对最终的改性树脂性能造成重要影响。

根据涂膜的性能要求和应用的场合,要求有机硅改性聚酯树脂 选择合适的多元醇与多元酸来加工合成聚酯树脂预聚物,如合成预 聚物的多元醇和多元酸采用含直链结构的居多,硅改性聚酯树脂柔 韧性更好些;若含苯环结构的居多,硅改性聚酯树脂硬度会更好 些,与其他树脂的混溶性也会更好些。

(2) 含羟基的有机硅树脂的选择 有机硅树脂预聚物的结构与组成决定了硅树脂的产品性能与要求,引入聚酯树脂的分子链上后,将影响硅改性聚酯树脂的性能,最终影响涂料的涂膜性能。

若要求硅改性后的树脂有较高的耐热性,一般应选择侧链有机基团为苯基的有机硅树脂来改性聚酯树脂,并改善与其他类型树脂的混溶性、与颜料的润湿分散性。若要求改性后的树脂有更高的抗水性、耐候性,应选择侧链基团不含苯基的有机硅树脂来改性聚酯树脂,一般采用侧链为乙基、丙基或其他长链烷基的有机硅树脂。

(3) 聚酯预聚物反应程度的控制 从有机硅改性聚酯树脂的工艺控制上看,聚酯预聚物反应到一定阶段后,才能加入有机硅树脂,与聚酯预聚物通过缩合反应,完成接枝聚合,形成有机硅改性聚酯树脂。

预聚物的反应程度的控制,也就是有机硅树脂的加入时机,它 将直接影响到有机硅改性时缩合反应的进行以及有机硅改性聚酯反 应的成功与否,最终将直接影响产品的性能,因此需要通过试验确 定预聚物酯化反应的工艺控制点,确保生产正常进行。

87. 有机硅改性聚酯应用前景如何?

有机硅改性聚酯树脂属于热固性树脂,所生产的涂料具有优良的户外耐候性、抗腐蚀性、耐化学药品性、阻燃性、耐温性、电绝缘性及柔韧性,同时硅改性树脂的涂料对底材的附着力好、干燥快,涂膜耐候性好,不易粉化,有很好的市场前景。目前有机硅改性聚酯树脂主要应用于以下方面。

(1) 卷材涂料 由于有机硅树脂引入到聚酯树脂的结构上,硅 改性聚酯生产的卷材涂料所形成的涂膜具有良好的耐候性、耐 MEK 擦洗性及抗污性,用于生产耐候性要求高的用于卷钢或卷铝流水线的预涂卷材涂料,涂膜附着力好、抗冲击性高,并有优异的硬度与良好的柔韧性,是新型的高性能卷材涂料。

- (2) 绝缘涂料 有机硅改性聚酯后,保留了有机硅树脂良好的电绝缘性和抗水性好的特性,解决了硅树脂生产的绝缘漆固化性差的缺点,所生产的涂料交联温度低、干燥性快、涂膜不泛黏,可用于浸涂电器线圈、涂装高绝缘要求的电动机,以及用作电线绝缘涂料等。
- (3) 重防护涂料 用于涂装船舶、桥梁、海上钻井平台、码头等大型建筑和设备的涂料,对防腐功能的要求无疑是很高的,高性能化无疑是重防护涂料的发展趋势,高性能的要求有:涂装施工方便、涂膜防腐与装饰美观作用兼顾,耐久性、耐候性、耐盐雾的要求等。为达到这样高的综合性能,需要从主要成膜物质(合成树脂)的技术改进着手,提供新颖的基体树脂,满足重防腐的要求。

利用有机硅改性聚酯优异的耐候性、抗腐蚀性、耐化学药品性等,所生产的重防护涂料可有良好的防护效果。目前国内很多大型市政项目的招标,都是使用有机硅改性聚酯生产的重防腐涂料。

(4) 耐高温涂料 使用侧链基团为苯基的有机硅树脂来改性玻璃化温度相对较高(分子量较大、含环状结构的多元醇、多元酸用量大)的饱和聚酯树脂,可生产热失重低的耐高温涂料,用于高温下使用的高炉、焦炉、锅炉等机械设备的涂装防护,有良好的耐高温效果。

有机硅改性聚酯树脂尽管生产成本比一般的树脂要高些,但与有机硅树脂、有机氟树脂相比要低许多,而且综合性能优异,有不亚于纯有机硅树脂、有机氟树脂的良好性能,因此有很好的发展潜力。

第七章 饱和聚酯的应用

88. 饱和聚酯有哪些主要应用领域?

饱和聚酯的应用领域根据产品结构的不同主要分为以下三个 方面。

(1)涂料方面 饱和聚酯以其良好的耐候性和突出的成膜后的表面综合性,在涂料领域有着广泛的用途。如应用最多的卷材涂料,目前 60%以上的卷材涂料使用的基体树脂是饱和聚酯树脂。另外,饱和聚酯在印铁涂料、汽车涂料、粉末涂料方面也有着广泛的用途。涂料领域应用该树脂主要是它表现出的优异的耐候性和良好的干膜性能。在卷材涂料方面,其耐候性最高可达 20 年之久;在印铁涂料领域,饱和聚酯树脂因其突出的加工性占据了 80%以上的市场,在汽车涂料领域该类树脂表现出的硬度和柔韧性的良好平衡使其占据了相当的市场份额。另外,饱和聚酯与环氧树脂配套在粉末涂料领域表现出了良好的综合性能。

总之,饱和聚酯树脂以其优异的涂膜性能在涂料领域取得了广 泛的应用。尤其是在一些高端涂料市场占据了相当大的市场份额。

(2) 胶黏剂方面 饱和聚酯在胶黏剂方面的应用主要是在工业用胶黏剂领域,典型的代表是卷材热覆膜方面。由于饱和聚酯在高温条件下表现出良好的耐黄变性和优异的韧性,使得它在该领域取得了广泛的应用。

饱和聚酯在工业胶黏剂方面的应用主要取决于其优异的耐候性、耐高温性和抗脆变性。这些性能是一般树脂不具备的。

(3) 包装材料方面 饱和聚酯除前两个方面的应用外,另外一个应用领域是包装材料方面。典型代表是各类聚酯塑料瓶,饱和聚酯树脂因为具有优异的耐候性和良好的柔韧性,使得由此原料制得的塑料瓶机械强度高、耐久性好、耐污染性好、透明度高、可以回

收利用,这些性能是饱和聚酯树脂在该领域得到广泛应用的主要原因。该类树脂主要是由乙二醇和对苯二甲酸合成,所得产品为固体产品。该类产品大多应用于食品包装,所以使用该类产品前一定要除去一些工业催化剂,否则这些催化剂会迁移到食品中危害人们的身体健康。

除上述包装材料外,饱和聚酯在该领域的另一个代表是用来生产聚酯薄膜,所得薄膜可以用来包装食品,并可以回收利用;也可以用来生产卷材覆膜材料,该类材料在装潢行业和家电行业有着广泛的应用,由此材料生产的热覆膜卷材具有耐候性好、机械加工性好、耐污染性强的优点,并可根据客户要求生产不同图案和不同表面效果的产品,即个性化产品。

除上述三个方面外,饱和聚酯树脂在电子行业的电路板、建筑 行业的透明材料、新型材料行业如聚酯镜片等有着愈加广泛的用 途。随着树脂行业的发展和相关应用研究的深入,饱和聚酯树脂以 其优异的性能,将会取得越来越广泛的应用。

89. 饱和聚酯怎样适应卷材涂料的要求?

从 20 世纪 80 年代上海振华造漆厂从美国引进第一条真正意义上的卷钢生产线到 90 年代初,我国的卷材工业发展相对迟缓,90 年代以后,我国的卷材工业得到了飞跃式的发展,该行业的发展带动了相关涂料产品的发展。

目前,卷材在我国的应用主要在建筑和家电两个领域,其中以建筑领域应用最为广泛。卷材作为一种建筑材料有着耐久性和加工性方面的要求。在耐久性方面,建筑用卷材一方面要求具有优异的耐候性,最好在室外使用能够达到 15 年以上,另外,作为一种建筑材料,卷材还要求具有良好的耐盐雾性,以防止空气中盐雾的腐蚀,特别是近海地区,对这一要求更有其现实意义。在加工性方面,卷材因在使用前要事先进行成型加工,如果涂料不能经受一定的机械形变,就会失去对基材的保护作用,导致基材的腐蚀。

卷材的这种性能要求要通过涂料来实现。而树脂作为涂料的核

心,其性能的优劣直接决定了涂料的性能,进而影响预涂卷材的性能。所以,树脂的性能在一定程度上决定了预涂卷材的性能。饱和聚酯树脂作为一种在卷材涂料中应用最为广泛的一种树脂,虽然没有特别优秀的地方,但其最大的优点是没有大的缺点,而且经济实用。从具体性能来讲,饱和聚酯树脂不含油脂,可以通过选择合适的工艺配方合成出耐候性达标的产品,另外,饱和聚酯树脂可以通过调整软、硬单体的相对比例来平衡卷材涂料硬度和韧性的要求,从而满足涂料机械加工性方面的要求。除此以外,饱和聚酯树脂可以通过合理设计树脂的官能度、分子量、支链化程度等性能指标来满足卷材涂料快速干燥、快速流平等施工要求和加工性要求。

90. 饱和聚酯怎样适应油墨的要求?

饱和聚酯树脂除了在卷材涂料方面有着成功的应用外,在印刷油墨领域同样有其不可替代的地位。饱和聚酯要适应油墨的要求, 需解决好以下几个方面的问题。

- (1) 适应油墨快速印刷的要求 随着印刷技术的进步,印刷速度有了较大幅度的提高,如果树脂选择不当,极有可能发生飞墨现象。饱和聚酯可以通过合理的配方设计,增大树脂的分子量,从而提高树脂的黏弹性,减少飞墨现象的发生。
- (2) 适应油墨颜料润湿性好的要求 饱和聚酯相对于醇酸树脂而言,其颜料润湿性稍差,但可以通过合理的选择原料、科学的设计配方来弥补这方面的不足。比如在指标控制方面,可以在生产许可的范围内适当提高树脂的酸值、合理控制树脂的分子量来达到提高颜料润湿性的目的。
- (3) 适应油墨附着力好的要求 现代油墨的应用是多方面的,被印刷的基材种类繁多。既有传统的纸张、纺织产品,又有塑料、金属等产品。随着印刷材料的变化,油墨的性能要求进一步提高。饱和聚酯树脂以其大量的酯基结构保证了油墨日益提高的性能要求,尤其是在附着力方面,饱和聚酯树脂的优势相当明显。

总之, 饱和聚酯以其特有的结构适应着油墨不断提高的要求,

并且随着聚酯树脂的不断发展,这些性能将会得到进一步的提高和 完善。

91. 饱和聚酯怎样适应罐头涂料的应用要求?

罐头涂料是涂料行业一个相对成熟的品种,饱和聚酯树脂在罐头涂料方面的应用更是有着成熟的经验。目前,市场上有近 80%的罐头涂料使用饱和聚酯树脂。饱和聚酯树脂应用在罐头涂料方面需要满足以下几方面的性能要求。

- (1) 柔韧性方面的要求 罐头涂料必须具有优异的柔韧性以满足印铁材料加工成型性的要求。在作成罐头包装产品前,印铁材料被平面涂装,但由于成型方面的要求,罐头涂料必须具有良好的韧性以满足这些加工性的要求,尤其是在罐头的底部和顶部,其柔韧性的要求更高。所以用于罐头涂料的饱和聚酯树脂必须具有较高的分子量以满足这些柔韧性方面的要求。
- (2) 耐水煮性要求 很多印铁涂料用于食品包装材料,这些材料包装食品前要经过严格的水煮消毒以保证食品的卫生。于是,印铁涂料满足水煮要求有着极大的现实意义。水煮要求的满足靠两方面的技术支持得以实现:一是通过合理地设计涂料自身的交联密度,这方面主要是通过选择合适的交联剂和用量;二是通过提高饱和聚酯自身的耐水性能,这主要是通过以下三个方面得以实现:
- ① 适当提高树脂的分子量 树脂分子量的提高,可以提高其非极性方面的性能,从而使其亲水性降低,抗水性能提高。
- ② 适当提高树脂的玻璃化温度 用于印铁涂料的饱和聚酯树脂因要满足其柔韧性方面的要求,其玻璃化温度一般较低,但从耐水性角度考虑,适当提高树脂的玻璃化温度对提高其耐化学性和耐水煮性有着明显的帮助,这主要因为高玻璃化温度的树脂抗水解性较好。
- ③ 适当提高树脂的官能度 从树脂的角度出发,饱和聚酯树脂的官能团(羟基或羧基)对提高耐水性没有帮助,反而不利。但从涂料的交联角度考虑(印铁涂料是交联型涂料),适当地提高树

脂的官能团数目有利于涂料更好地交联。如果适当地提高树脂的官能度,从而达到提高涂料的交联密度的目的,对提高印铁涂料的耐水性将有益无害。当然,提高官能度要综合考虑涂料柔韧性,因为过高的官能度会导致交联密度的提高,如果控制不当会对涂料的柔韧性造成影响。

(3) 食品卫生方面的要求 前面曾谈到印铁产品有很大一部分用于食品包装,在使用前有水煮消毒的要求。仅仅通过水煮有时并不能达到食品卫生的要求。关键是印铁涂料和饱和聚酯树脂自身的性能能否满足食品卫生的要求。

从印铁涂料来讲,水性化产品是人们追求的目标,目前用于食品包装的印铁材料内壁大都采用了水性化产品。印铁涂料的水性化关键是涂料用树脂的水性化。所以水性化树脂是解决印铁材料食品卫生要求的理想手段。但是有时出于印铁材料的其他性能要求,水性化产品不能达到这些要求时,并不能完全抛弃溶剂型产品。在使用这些产品时,要做好以下几方面的工作以保证印铁产品食品卫生方面的要求:

- ① 尽可能使用高固体分的树脂,减少有机溶剂的使用量:
- ② 尽可能使用环保溶剂, 杜绝苯类溶剂的使用:
- ③ 在合成树脂的后期,除去体系中的工业催化剂。

以上几个方面的工作是解决印铁材料食品卫生要求时必须考虑 的问题。其中,树脂的水性化是人们追求的理想状态。只有生产出 满足食品卫生要求的树脂产品,才有可能得到相应的涂料产品。

第八章 预涂卷材

第一节 发展和应用

92. 什么是预涂卷材?

预涂卷材又叫有机涂层卷材,也叫彩钢,是将涂料预先涂在处理过的基材上的一种新型材料。用户可以将它加工成型,按要求做成各种产品或部件,而不需要再涂装涂料。按被涂基材的不同又分为卷钢和卷铝,卷钢主要用于建筑、家电、交通等领域,而卷铝主要用于做装饰材料。预涂卷材因使用过程中不需要再处理,可以为使用者节省许多不必要的设备、场地和资源,如果使用未经涂覆涂料的一般卷材,可能需要涂装涂料的设备和场地,以及相应的资源。

预涂卷材于 20 世纪 30 年代最早出现在美国,涂覆的材料是厚 0.2mm、宽 50mm 的冷轧钢带,主要应用于百叶窗的窗板。发展 到今天,预涂卷材涂覆的材料由冷轧钢带发展到今天各种镀层钢板 和其他金属材料,其用途也由最早的百叶窗窗板发展到现在广泛地应用于建筑、家电、交通、装饰等各个领域。预涂卷材的加工性、耐候性突出,机械性能优异,且具有优异的表面性能。这些性能很好地满足了用户的需要,使得预涂卷材得到了快速的发展。

93. 预涂卷材在我国的发展前景如何?

预涂卷材于 20 世纪 30 年代出现在美国,第二次世界大战以后,为了恢复战后经济,建筑业得到了飞速发展,预涂卷材以此为契机,以其质轻、价廉、装饰性和耐候性等特点得到了长足的发展。经历了 70 多年的发展,预涂卷材工业得到了很大程度的提高

和发展,其产品性能进一步提高,能够满足不同用户的不同要求。 其涂装材料也由原来的冷轧钢板发展到现在各种镀层钢板和其他金 属材料。生产速度也得到了很大程度的提高,从刚开始 5m/min 发 展到现在最高可以达到 250m/min。

预涂卷材在我国的发展经历了漫长的过程。从 20 世纪 80 年代 上海振华造漆厂从美国引进第一条生产线至今已有二十多年。预涂 卷材在我国的发展经历了探索和爆发两个阶段,从振华造漆厂引进 预涂卷材项目到 1998 年这段时间,我国的预涂卷材工业处在探索 阶段,在这一阶段,由于人们对预涂卷材的认识不足,其应用性研 究工作做得不够,加上我国的经济发展水平在一定程度上制约着人 们的消费水平。所有这些因素导致了预涂卷材未能在这一阶段得到 大规模的应用。1998年至今,预涂卷材在我国得到了超常规的发 展、称此为爆发阶段。之所以称此为爆发阶段,主要是因为预涂卷 材在我国的生产总量得到了很大程度的提高,由原来宝钢、武钢年 生产总量十几万吨,到如今突破200万吨,其生产总量可以说是突 飞猛进,生产厂家也由原来的两家发展到现在的近 200 家。最近几 年,宝钢上马了二号生产线,并将筹建三号生产线,武钢 180m/ min 的二号生产线也将上马:鞍钢上马了两条生产线:首钢生产线 也已组装完成,本溪钢铁厂、唐山钢铁厂、济南钢铁厂、昆明钢铁 厂、马鞍山钢铁厂、沙市钢铁厂等各类国有或地方钢铁企业已经上 马或即将上马的生产线总计不下 30 条。这些生产线的上马将在很 大程度上提升我国预涂卷材的产量和品质,而相应的民间资本也纷 纷涉足该行业。所有这些促进了我国预涂卷材工业的整体发展和提 高,并带动了相关的连带产业的发展。总的来说,这一阶段的发展 主要得益于以下几个方面。

(1) 经历了漫长的探索阶段,预涂卷材得到了市场的认可 任何事情的发展都要经历探索阶段,预涂卷材也不例外。二十几年的探索阶段为预涂卷材的发展奠定了坚实的基础,也为其发展积累了丰富的经验。更为重要的是,预涂卷材的性能得到了市场的认可,其使用上的方便更为市场所接受。

- (2) 国民经济的发展起到了很大的推动作用 改革开放 20 年为我国的国民经济发展奠定了坚实的物质和文明基础,这是我国经济最近几年得到快速发展的保证。预涂卷材工业是我国经济发展的受益行业之一,作为一种新型材料,预涂卷材在国民经济建设过程中发挥了其性能和应用方面的优势。经济的发展使人们的消费水平提高,使得预涂卷材有了用武之地。
- (3) 政策引导 预涂卷材优异的性能和方便的应用性是其得到市场认可的关键,而我国经济的发展更对其大范围的应用起到了很大的推动作用。如果说以上两点是预涂卷材工业在我国快速发展的基础,那么,政策的引导更对该行业的发展起到了一定的推波助澜的作用。
 - 94. 预涂卷材发展中的政策导向对预涂卷材工业有何影响? 从以下两个方面可以反映出政策导向对预涂卷材工业的影响。
- ① 从 20 世纪 90 年代后期,我国政府鼓励支持国有大型钢铁企业上马预涂卷材项目,并从政策上加以引导、规范和支持。在此环境的影响下,国内大型钢铁企业纷纷上马该项目,这是最近几年我国预涂卷材工业快速发展的根源。
- ② 我国政府不仅从政策上引导大型钢铁企业上马预涂卷材项目,更在预涂卷材的使用上起到了很好的表率作用。最近几年,由国家投资的大型项目,预涂卷材的使用量占有相当高的比例。除此以外,我国政府鼓励民间使用这种环保、高效的新型材料。这些政策对推动预涂卷材在我国的发展和推广起到了很大的促进作用。

95. 预涂卷材所用的基板有哪些?

预涂卷材所用的基板一般为 $0.05\sim2.0 mm$ 厚的金属带材,最大宽度可达 2m。主要基板有冷轧钢板、镀层钢板、铝板,另外也有少量的不锈钢板、镀锡钢板和其他的金属薄板。其中,冷轧钢板主要用来做室内产品或贴膜产品,以装饰为主。铝板(或铝箔)多用来生产铝塑复合材料,也以装饰目的为主。预涂卷材所用基板

中,用量最大的是镀层钢板,由该类基板做成的预涂卷材广泛应用于建筑、交通、家电等行业,同时兼具装饰和使用的功能。

预涂卷材所用的镀层钢板主要分为以下几类。

(1) 镀锌钢板 镀锌钢板是目前预涂卷材行业应用最为广泛的基板,这主要是因为其良好的耐腐蚀性和合适的价格。另外,锌层和基体钢板具有良好的结合强度,由此形成的锌-铁合金层具有良好的韧性、耐摩擦性和抗冲击性。

镀锌钢板的耐腐蚀性主要来源于两个方面: 一是因为锌的腐蚀产物为 ZnO_2 、 $Zn(OH)_2$ 及 $ZnCO_3$ 。当此腐蚀产物转化为 ZnO_3 • Zn(OH) 膜时,该膜具有比锌层更优异的化学稳定性。尤其是在大气、水、土壤及混凝土中耐腐蚀性更好。另一方面,由于锌的电极电位(-0.96V)比铁的电极电位(-0.44V)更小,在有电解质存在的情况下,基体铁和镀层锌组成原电池,锌为阳极,铁为阴极,锌不断溶解,而基体铁得到了保护,这就是所谓的电化学防腐蚀。有了以上两点,使得镀锌钢板具有优异的耐腐蚀性。

镀锌钢板按镀锌工艺的不同可分为以下四类。

- ① 热镀锌钢板 该类基板的生产工艺是:冷轧钢卷先经高温退火,然后镀锌。钢带经过镀锌槽镀锌后,再由气刀降温,同时对镀锌层的厚度加以控制。由此工艺生产的镀锌钢板存在锌层的片状结晶物——锌花。锌花的存在会造成基板的柔韧性降低,同时,由于气刀的控制要求较高,如果控制不好,会造成镀锌层不均匀,也会对基板的韧性和抗冲击性造成影响。目前,通过两种工艺消除了锌花,解决了镀锌钢板的加工性和外观。一是通过热碾压的方法,即机械方法,将大锌花变成小锌花或锌结晶。二是在镀锌结束时通过喷磷酸锌微粉作为晶核,使得锌花无法生成。该类镀锌钢板由于镀锌层较厚所以耐腐蚀性好,可以用来生产装饰性要求不高的外墙板、屋面板等。
- ② 电镀锌板 电镀锌通过电沉积使得锌在钢带上形成平整的 镀层,该工艺没有形成锌结晶,表面美观、加工性好。但由于镀锌层厚度不如热镀锌工艺,所以防腐蚀性较差。主要用于外观和加工

性要求高的领域,如家电、汽车、装饰材料等。

- ③ 合金化钢板 该类钢板是指在钢带镀锌后,并不马上冷却,使得镀层锌和钢板在高温条件下形成锌-铁合金层。该合金层具有平整的表面,且与钢板具有优异的附着性,同时合金层对涂料有着优异的加工性。这些性能一方面满足了镀锌钢板高防腐性的要求,另一方面,由于其具有优异的附着性和良好的加工性,所以可以应用于交通工具和海洋工程方面。
- ④ 镀锌铝钢板 该类钢板的防腐蚀性能大大优于镀锌钢板,且加工性有优异的表现。缺点是价格高,与涂料的附着性存在一定的问题。目前,我国有宝钢、武钢等预涂卷材工业进入较早,规模较大的钢铁企业有此类钢板应用或生产。

该类钢板兼具了锌的电化学防腐性和铝的稳定化防腐蚀机理,使得防腐蚀性有了很大程度的提高,其生产工艺与镀锌钢板基本相同,主要区别在于镀液的组成。其中,按铝的含量的多少,目前有两类产品在市场上应用:一类是镀层中含有 5%的铝,其防腐蚀性能要优于相应的镀锌钢板,第二类是镀层中含有 55%的铝,其防腐蚀性能是同类镀锌钢板的 $3\sim8$ 倍。

该类钢板突出的防腐蚀性将进一步拓展预涂卷材的应用领域, 尤其是在重防腐领域,如集装箱、船舶、海洋工程等方面。目前这 些方面预涂卷材还很难涉足,随着此类钢板的普及和相关技术问题 的解决,这些方面的应用将仅仅是一个时间问题。

(2) 镀锡钢板 镀锡钢板又叫马口铁,是应用最早的镀层钢板。和镀锌钢板的生产工艺一样,镀锡钢板的生产分为热镀锡和电镀锡两种工艺。近几年来,由于锡资源紧张,而热镀锡要求锡层的厚度较厚,所以热镀锡已经在若干领域被电镀锡所取代。但在一些需要厚锡层的领域如电器、无线电等方面,该类产品仍然有一定的应用。

镀锡钢板无毒、易焊接、表层光亮不易变色,但其耐腐蚀性随 环境的变化各不相同。在干燥的空气中,其耐腐蚀性较好;在潮湿 的空气中,因为锡的电极电位比铁的更正,所以,一旦有局部锡层 遭到破坏,铁就会发生阳极溶解、生锈,此时镀锡层对钢铁基板就 失去了保护作用。

该类基板在预涂卷材工业应用的量很小,主要在室内装饰方面 有一定的应用。镀锡钢板应用最多的领域是包装行业,如食品包 装、印铁制罐等。

96. 预涂卷材有哪些种类及用途?

预涂卷材按基板情况总的可分为卷钢和卷铝。卷铝产品的用途 有两个方面:一是装饰行业用来做装饰板;二是建筑行业用来做外 墙建筑板,其兼具建筑和装饰两方面的用途。而卷钢领域的因其用 途较广,分类方法也很多。

卷钢产品按其用途可以分为建筑用卷钢即建材板、家电用卷钢即家电板、交通工具用卷钢即汽车板、工程建设用基板即工程板、装饰行业用卷钢即装饰板。按卷钢的外观可分为各色彩板。按基板情况可分为冷轧彩钢板、镀层彩钢板、不锈钢彩板等。按功能化要求与否可分为一般卷钢和功能化卷钢。以下按卷钢产品的用途分类简要介绍其应用情况。

- (1) 建筑用卷钢 预涂卷材的主要应用领域是建筑行业,在工业厂房、民用建筑及公共设施等方面,预涂卷材可用于做外墙、内隔墙、屋顶和护栏。其轻便的特点与钢结构配合,在上述各领域得到了广泛的应用。建筑用卷钢按其应用场合的不同其要求不尽相同,主要区别如下。
- ① 墙面板 建筑用墙面板对折弯及加工性要求不高,但对户外耐久性及防护性有着相当高的要求。从基板角度考虑,要满足这方面的要求,大多使用防腐蚀性较好的热镀锌钢板做基板。从涂料角度考虑,涂料的耐久性、表面硬度是最为关键的。
- ② 屋顶板 和墙面板要求一样,该类预涂卷材的耐久性和防护性是最关键的,所以同样使用热镀锌的基板。在涂料方面,因为作为屋顶板除了上述要求外,还有保温和自清洁方面的要求,这些要求必须从涂料方面加以解决。一方面,功能化涂料是解决这些问

题的最好方法;另一方面,也是目前应用最多的方法,即机械方法解决。尤其是保温问题,如果使用单层预涂卷材,而涂料方面无法解决保温问题的话,那么作为屋顶板的预涂卷材将很难满足用户的需要。目前,主要是用夹芯板解决这些问题。靠这种方法解决屋顶板的保温问题,对涂料的加工性和附着性就提出了更高的要求,尤其是涂覆在基板背面的涂料,一方面该涂料要满足板材加工性方面的要求,另一方面,该涂料要与聚氨酯发泡材料有良好的附着性。

关于自清洁的问题,是预涂卷材面临的普遍性问题,涂料厂家 和树脂厂家正在寻找可行的方案解决这一问题。

- ③ 室内用预涂卷材钢板 悬板、隔板、天花板及吊顶扣板等室内用预涂卷材钢板是预涂卷材在建筑行业的另一应用领域。该类预涂卷材要求具有良好的装饰性和加工性,对其耐久性方面则无太高的要求。可以用冷轧钢板、电镀锌钢板及合金板为基板,涂料方面则强调高装饰性和加工性。
- (2) 家电板用卷钢 随着预涂卷材应用领域的拓宽和我国家电行业的发展,用于家电的预涂卷材钢板的量有了明显的增加,这也是预涂卷材新的增长点。

因为家电产品与人近距离接触,就要求用于家电外壳的预涂卷材钢板有极好的外观和优异的加工性,最好做到"零"缺陷。要做到这一点,对所用涂料、施工环境和设备都有严格的要求。可以这样说,能否生产家电用预涂卷材标志了一家预涂卷材生产企业的生产水平。

家电用预涂卷材按使用环境和用途的不同有以下几个类别。

- ① 耐热型 主要用在微波炉、烤箱等厨房家具方面。该类家电板要求无毒、耐热。
- ② 耐冷型 主要应用在电冰箱、冰柜、空调室内机等低温领域,该类家电板要求无毒、耐低温、耐沾污,同时要求具有一定的耐腐蚀性。
- ③ 湿用型 主要用在洗衣机、干洗机、洗碗机等湿度较高的场合。要求耐湿、耐污染、耐腐蚀和耐擦洗。
 - (3) 汽车板 预涂卷材用于交通工具领域主要体现在两个方

面:一是应用在运输类交通工具方面;二是应用在汽车行业。两个方面的要求因用途的不同,其要求也各不相同。

在运输类交通工具方面,主要有集装箱、箱式货车和各类卡车。对预涂卷材的要求主要表现在突出的硬度和耐划伤性、优异的耐久性、一定的防腐蚀性和适当的光泽。这类板材主要由热镀锌钢板加上合适的涂料制成。在汽车行业,尤其是轿车行业,预涂卷材被提出了更高的要求,除了突出的硬度和耐划伤性外,优异的耐候性、加工性、焊接性和突出的表面性能也是汽车用预涂卷材必须具备的。在光泽方面,汽车用卷钢板要求更高的光泽以满足装饰性的要求。

(4) 工程建设用卷钢板 预涂卷材用于建筑行业本身就是在工程建设方面的应用,在此谈起的工程建设是指具有特殊要求的工程,特别是重防腐方面的工程,如大型的石化工程、石油转井平台、海洋工程等。该类工程的特点是一次性投资大,对工程的耐久性、防腐蚀性有着很高的要求。比其他用途强调表面性能相比,这类工程更为看中的是预涂卷材的耐久性和防腐蚀性能。

此类预涂卷材需要使用合金钢板或镀锌铝钢板为基板,涂料多以氟碳类卷材涂料为主。

(5) 装饰板 在此谈的装饰板是有特殊装饰要求的装饰板,比如木纹板、石头花纹板及其他印有特殊花纹的预涂卷材。这些板材主要应用于装饰行业和家电行业。其生产工艺大致如下:经过预处理的冷轧钢板涂覆涂料或胶黏剂,经过高温烘烤后使涂料或胶黏剂附着在基板上,然后将预先印有花纹的聚酯膜经高温与涂料或胶黏剂复合,复合过程需要辊筒层轧。

该类复合钢板具有优异的耐擦洗性和耐化学性,其耐候性和加工性更加突出,可以满足用户的要求。

第二节 预涂卷材的生产

97. 预涂卷材的前处理有哪些?有哪些要求?

基板前处理技术是伴随涂层技术的产生而产生的,它是为涂层

技术服务的,是为制备优良涂层打基础的。预涂卷材所用的基板在 轧制过程中表面会残留润滑剂,另外,一些基板在出厂前还会涂上 一层油脂以防锈蚀(如冷轧钢板等),当然,基板在生产、运输过 程中还可能黏附其他物质。如果不除去这些油脂和黏附物,会对卷 材的涂装和使用造成影响。另外,在清洁干净的基板表面需要经过 化学处理以生成稳定的转化膜,从而提高金属基板的耐腐蚀性和对 涂料的附着性。

由于预涂卷材生产线的生产速度较快,预处理工段的滞留时间很短(约30s)。这些工艺条件要求所有的预处理液必须是高效的,以保证基板清洁和转化膜能够覆盖所有的基板表面。

预处理工段主要包括热碱脱脂、热水清洗、化学处理和钝化处理几个工序。现简要介绍每个工序所用的材料及要求

- (1) 热碱脱脂 预涂卷材的热碱脱脂要求高效率,因为预涂卷材的生产线速度较快,热碱脱脂的时间很短(约 12s),所以所用的脱脂剂一般浓度较高。典型的脱脂剂含有氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na_2CO_3)、水玻璃(Na_2SiO_3)、磷酸盐等组分。热碱脱脂工序一般分两步处理以确保基板表面清洗干净,且多用喷淋刷洗的方式。
- (2) 热水清洗 热水清洗的目的主要是将基板表面残留的脱脂剂清洗干净,以防这些脱脂剂对基板造成二次污染。用热水的目的是保证这些残留物能够溶解在其中,使用方式多用浸洗和喷淋刷洗的方式。所用水质最好硬度不要太高,否则,水中的矿物质会在基板表面生成矿斑。
- (3) 化学处理 预涂卷材的化学处理主要是指除锈。除锈一般使用硫酸和盐酸等酸。该工序仅在使用冷轧板时才有,一般的镀层板和铝板没有此工序。冷轧板由于未经镀层处理,容易产生锈蚀。

常见的铁锈含有以下组分:

- ① 氧化亚铁 (FeO),表面呈灰色,易溶于酸;
- ② 三氧化二铁 $(Fe_2 O_3)$,呈红色,难溶于硫酸和室温条件下的盐酸,结构疏松;

- ③ 含水三氧化二铁 (Fe₂O₃·H₂O), 橙黄色, 易溶于酸;
- ④ 四氧化三铁 (Fe_3O_4) , 蓝黑色, 难溶于硫酸和室温下的 盐酸。

在使用酸除锈时,基体金属被溶解时会析出氢,此时,三氧化二铁和四氧化三铁被氢还原成易与酸反应的物质而被溶解于水中,另外,氢气逸出时的机械作用,也可将锈蚀从基板表面剥离。主要化学反应如下:

铁与酸的反应

$$Fe+H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4+H_2$$

有关除锈的化学反应

$$FeO + H_2 SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2 O$$

 $Fe_2 O_3 + H_2 SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2 O$
 $Fe_3 O_4 + H_2 SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2 O$

(4) 钝化处理 钝化处理是通过加压喷淋、浸涂或辊涂等方式 使钝化剂在基材表面形成转化膜。三种方式的特点如下:使用加压 喷淋的方式,钝化液在使用过程中产生的渣泥往往会堵塞喷孔,从 而影响喷淋效果;浸涂的方式虽然解决了这一问题,但钝化液的消耗量较大,在一定程度上造成成本提高,以上两种方式在实际操作 过程中都需要用水冲洗多余的钝化液,就会产生废水的回收和净化问题;辊涂是最好的钝化施工方式,具有涂布均匀、经济实用、不需淋洗等优点。

另外,为了得到最优化的转化膜,对不同种类的预涂卷材基板 要使用相应的钝化液。

① 冷轧钢板 冷轧钢板应用最多的是磷化处理。所用预处理试剂多为氧化铁/磷酸盐型转化液。主要成分是磷酸、碱金属磷酸盐及氧化剂,并表现为一定的酸性。由于酸对基板(钢)表面有一定的酸蚀作用,故可形成氧化铁/磷酸盐的无定型转化膜。主要作用机理如下:

 $3Fe+2X(H_2PO_4)+2O_2 \longrightarrow Fe_2O_3+FeHPO_4+H_2O+X_2HPO_4$ 式中,X代表碱金属; Fe_2O_3 、 $FeHPO_4$ 为转化膜。 转化膜中氧化铁和磷酸铁的比例取决于预处理液的 pH 值和操作温度。一般情况下,较低的 pH 值和较低的操作温度可以得到更多的磷酸铁。此类钢板的处理一般控制转化膜的量为 $0.3g/m^2$ 。

- ② 镀锌钢板 镀锌钢板所用的处理液有三种:复合氧化物型、磷酸锌型和铬酸盐混合型。
- a. 复合氧化物型是含有铁、钴、镍等重金属的碱性溶液。作用机理是使镀锌层上的锌层受碱蚀形成由氧化钴、氧化锌、氧化铁组成的螯合物的转化膜。这种转化膜自身稳定性好,但对锌层没有屏蔽作用。其优点是对涂料的附着力好,适用于建材用预涂镀锌板的处理。
- b. 磷酸锌型转化液是含有磷酸、磷酸二氢锌和促进剂的酸性溶液。在酸性条件和有氧的环境中,磷酸二氢锌与锌层发生如下反应:

$$2Zn+Zn(H_2PO_4)_2+O_2 \longrightarrow Zn_3(PO_4)_2+2H_2O$$

所得的磷酸锌为结晶物,该结晶物的大小对转化膜的韧性影响较大,在实际操作过程中,必须控制磷酸锌的结晶粒度,一般加入匀晶剂(钛盐)防止磷酸锌结晶粒度过大。该类处理剂一般用来处理家电板用镀锌板。

- c. 铬酸盐混合型是指在上述两种处理剂中加入铬酸或铬酸盐溶液,从而提高转化膜的防腐蚀性能。该类处理剂中一般含有少量的磷酸和氟化物以将铬酸盐或铬酸中的铬部分还原成三价铬。这种部分还原体系生成的"铬酸铬"填充了转化膜的孔隙,提高了转化膜的屏蔽性,同时所含的六价铬离子能抑制金属的腐蚀。目前,大多热镀锌板在使用该种类型的处理剂。
- ③ 铝板 铝板一般采用铬酸盐/氧化物型处理剂,该类处理剂 含有铬酸盐、铬酸、磷酸及促进剂氟化物和钼酸盐。主要作用机理是.

$$Al+H_2Cr_2O_7+2H_2O \longrightarrow Cr(OH)_2HCrO_4+Al(OH)_3$$

 $Al+2H_3PO_4+CrO_3 \longrightarrow CrPO_4+AlPO_4+3H_2O$

该类处理剂必须加入磷酸,否则就不能用来处理食品和饮料用

的铝板。

总之,预涂卷材的基板预处理是生产线中的一个重要环节。尤其是钝化处理,不仅影响着预涂卷材的涂料涂装,更对预涂卷材的耐久性、加工性和防腐蚀性有着一定的决定作用。

98. 预涂卷材的涂装方式有哪些?有哪些要求?

预涂卷材的涂料涂装是生产线的核心部分,主要设备包括辊涂机和烘炉。一般采用正反两面同时涂装的工艺,根据涂布辊和传动辊的行进方向的不同,可分为顺涂和逆涂两种工艺。根据预涂卷材的应用要求不同又可分为四涂工艺、三涂工艺和二涂工艺。以下就预涂卷材的涂装设备和涂装工艺做简要说明。

(1) 预涂卷材的涂装设备 辊涂机是利用辊筒将涂料涂布在金属卷材上的一种设备,应用最多的是双辊机和三辊机。

双辊机主要由漆槽、提料辊、涂布辊、传动辊组成。工作时,将事先调整好的涂料由工作泵打入漆槽,提料辊负责将漆槽中的涂料粘起并转移到涂布辊上,涂布辊将涂料涂布在传动中的金属卷材上,传动辊主要负责金属卷材的传动。实际操作过程中,提料辊、涂布辊、传动辊之间的相对转动速度有一定的比例。

与双辊机相比,三辊机多一个控制辊,控制辊是用来调节由提料辊转移到涂布辊上的涂料的量,对于准确控制涂漆量有一定的作用。如果三个辊筒之间的转动速度比例不合理,涂布出来的预涂卷材表面会产生横条纹和竖条纹等表面问题。一般情况下,三个辊筒的筒面线速度大小有以下关系。

涂布辊速度>传动辊速度>提料辊速度

合理控制三个辊筒转动速度和相互之间的比例是涂布出有良好外观涂膜的关键因素之一,三辊机主要应用在表面要求高的场合,如面漆的涂装,尤其是家电板面漆的涂装。

预涂卷材的生产线的速度一般较快,所以基板的行进速度很快,为了保证有足够的固化时间,要求烘炉有一定的长度。烘炉主要由烘道、加热设备、尾气收集设备组成。烘道一般长度为

30~50m,根据生产线的速度快慢各不相同,结合烘道温度以达到规定的板面温度为准。加热设备根据生产线所在地区的能源情况而定,主要有燃气方式和电加热方式两种。目前,国外在研究光固化的方式。尾气收集装置是预涂卷材生产线的必备设备,因为大多数预涂卷材所用的涂料含有大量的有机溶剂,这些溶剂如果不加以处理就排放,会带来很大的环保问题。目前我国大多数预涂卷材生产线没有这种必备的尾气收集装置,即使有也是很少发挥作用,这一现象是我们急需解决的问题。另外,基板涂漆后一般两面都是湿的涂膜,要求基板能够悬空通过烘道。目前,主要采取两种方式达到该要求:一是利用气流使基板悬空通过;二是采用悬垂的方式,即利用张力辊将基板的两端拉紧而悬挂在烘道内,该种方式由于烘道一般较长,基板会有一定程度的下垂,所以在制作烘道时,一般将烘道制成反弓形。

- (2) 涂装工艺 预涂卷材的涂装工艺按涂料的涂装层数可分为四涂工艺、三涂工艺与二涂工艺三种工艺。按涂布辊和传动辊的转动方向可分为顺涂和逆涂两种工艺,现做简要说明。
- ① 按涂装层数分类 四涂工艺是指两底两面。即正反两面都有底漆。主要流程如下所示:



三涂工艺的流程和四涂工艺大致相似,主要区别在于三涂工艺 初涂时反面不涂装底漆,而是涂装背面漆,精涂时反面不再涂装 涂料。

- 二涂工艺目前使用得不多,主要是一些要求很低的预涂卷材生 产线应用。
- ② 按辊筒的转动方向分类 按辊筒的转动方向分类,预涂卷材的涂装工艺可分为顺涂和逆涂两种工艺。涂布辊的转动方向和基板的行进方向相同的涂布方式为顺涂,涂布辊的转动方向和基板的行进方向相反的涂布方式为逆涂。

顺涂工艺只能涂出较低的湿膜厚度($20\mu m$ 以下),另外,由此工艺涂出的涂膜表面外观不太理想。该工艺除涂底漆外一般不采用。逆涂工艺是目前使用最多的涂装工艺,通过调整辊筒间的转动比例和基板的行进速度,可以得到所需厚度、外观平整的涂膜。

涂装是预涂卷材生产线的核心部分,此工段需要注意的几个核心参数如下:

- a. 辊筒之间的相对转动速度比:
- b. 基板的厚度和行进速度与基板的表面温度的平衡参数:
- c. 涂料的黏度和辊筒间的间隙大小;
- d. 涂膜的干膜厚度和涂料及辊筒间隙的关系;
- e. 固化时间、烘道长度、基板行进速度、基板厚度和板面温度的关系。
 - 99. 预涂卷材对涂料的涂装和对涂膜的性能要求是什么?

预涂卷材在生产上的优势是高效率。为了突出这一优势,卷材涂料朝着低能耗、高线速和环保化的方向发展。卷材涂料要满足这些要求,才能跟上预涂卷材工业的发展。

从涂料的涂装来看,为了适应这些要求,要做好涂装工艺和涂料两方面的工作。涂装工艺方面,开发新型的涂布方式,提高加热效率和解决环保问题是当前急需解决的问题。目前,除传统的液体辊筒涂装方式外,国外有应用于粉末涂料方面的喷涂工艺和应用于厚涂要求方面的挤出工艺。从固化方式看,为了提高效率,利用红外、近红外、电感等加热技术已将涂料的固化时间缩短到 $5\sim20\,\mathrm{s}$ 。涂料方面,相应的快速固化涂料已相继问世,典型代表是光固化涂料在预涂卷材工业中的应用。另外,高固体、超高耐候性、水性化、粉末产品将是目前或将来一段时间内涂料生产商努力的方向。

从涂膜的性能来看,预涂卷材因为要满足用户的加工性、耐久性、装饰性等方面的要求,要求涂膜能够达到一定的柔韧性、相应的耐候性和优异的表面性能。当然,预涂卷材生产线必须提供足够的能量让涂料成膜。

总的来说,预涂卷材生产线对涂料的涂装和涂膜性能有以下几个方面的要求。

- (1) 涂装方式简便 虽然目前的涂装方式发展很快,但预涂卷材生产商总希望使用最简便的涂装方式生产出理想的产品。目前,预涂卷材的涂料涂装主要有辊涂、喷涂和挤出三种涂装方式。使用最多的,同时也是使用最方便的涂装方式是辊涂。为了适应这种涂装方式,涂料必须具有很好的流动性以适应预涂卷材的施工要求。
- (2) 涂料要求具有相应的环保性 由于预涂卷材的涂装方式应用最多的是辊涂涂装,为了适应这一方式,预涂卷材所用的涂料要求具备很好的流动性,一方面适应辊涂涂装的要求;另一方面由于预涂卷材的生产线线速较快,此时涂料的流动性好坏将直接决定涂膜的表面性能。在保证涂料流动性的同时,预涂卷材所用涂料的环保方面的要求显得相当重要。由于卷材生产线目前应用最多的仍是高温固化的方式,而从涂料方面尚未解决水性化的问题,大量的有机溶剂将不可避免地从烘道中排出,虽然很多生产线设有尾气回收装置,但二次焚烧的有机溶剂同样会造成一定程度的环境污染。最好的解决办法是减少有机溶剂的使用,并尽可能使用环保型溶剂。
- (3) 涂膜的外观性能良好 预涂卷材的应用领域越来越广,其作用不仅仅是保护而更多地向装饰性、功能化方向发展。为了适应预涂卷材装饰性的要求,预涂卷材对其涂膜的外观提出了更高的要求,从涂料原材料的选择到涂料的施工都有着较高的要求。从涂料的原材料的选择看,颜料的鲜艳性、耐温性,树脂的流动性、润湿性和功能化强的助剂将是关键。只有选择好的原料才能有好的产品。
- (4) 涂膜机械加工性好 预涂卷材由于应用性方面的差异,后期加工要求各不相同:有的突出韧性要求,比如一些家电板;有的突出硬度要求,如建筑板和交通工具用预涂卷材。根据用户不同应用性的要求,生产出具有优异机械加工性的预涂卷材的关键是涂料和施工(尤其是成膜工艺)。从涂料方面来看,涂料用的基体树脂和交联剂及二者的比例是关键。树脂是涂料的核心,基体树脂的性

能在很大程度上决定了涂膜的最终性能,而交联剂在涂料组分中起到的是桥梁作用,交联剂的类型和特性对涂膜的最终性能也有一定的影响。卷材涂料中应用最多的交联剂是氨基树脂和封闭型异氰酸酯类。

(5) 涂膜耐久性好 预涂卷材一般都要求具有优异的耐久性,尤其是室外用的产品。这主要适应预涂卷材满足建筑、交通设施和耐用家电的应用要求。为了适应预涂卷材这一要求,涂料的原材料的选择和涂料配方体系的优化及基板的前处理将非常重要。从涂料用原材料方面来看,原材料的耐久性与否将直接决定涂膜的耐久性,从涂料配方体系优化来看,尽可能地提高涂膜的交联密度对提高其耐候性有重要的影响,从基板的前处理来看,基板是否经过前处理也在一定程度上影响着涂膜的耐久性。综合考虑以上三方面的因素,是保证涂膜耐久性的关键。

总的来说,卷材涂料要在施工上满足预涂卷材生产快速、高效、方便的特点。在涂膜性能方面要综合考虑预涂卷材的保护、装饰和功能化方面的要求,尤其是在加工性、耐久性方面更要适应预涂卷材的特殊要求。

100. 预涂卷材生产线的加热方式有哪些?

预涂卷材的生产是快速、高效的,预涂卷材从涂料涂装到固化成膜一般在 $1 \min$ 之内。为了适应预涂卷材的这种生产方式,必须有较高的能源支持,从而满足预涂卷材涂料快速固化的要求。目前,应用最多的加热方式有两种。

(1) 燃气加热 燃气加热是目前应用最多的加热方式,尤其是一些民营生产商应用得最多。主要使用天然气、煤气等燃料。该种加热方式的优点主要是经济,另外一点可取之处是,生产过程中的尾气可以回收利用,不足之处是污染大、升温速度慢、安全性差。由于预涂卷材生产线本身要产生很多尾气需要处理,采用燃气方式加热将不可避免地产生废气。从升温速度方面看,使用燃气加热要有一个预热的过程,从而使烘道温度达到规定的要求,而使用电红

外加热方式则无这方面的要求。在安全性方面,由于燃气加热会产生明火,由于预涂卷材目前使用的涂料大多含有大量的有机溶剂,这些明火的存在在一定程度上对生产线的安全性构成了潜在的威胁。

- (2) 电能加热 电能作为一种干净的能源在很多领域表现出了 其方便、高效的优势,预涂卷材工业领域也不例外。目前很多预涂 卷材生产商认识到了电能的优势,使用电能作为预涂卷材生产线的 能源支持,这样至少以下四个方面的优势。
- ① 投资规模小 预涂卷材工业需要有相当大的投入,如果使用燃气加热,要投入相应的储气设备、燃烧设备、净化设备及相关安全设备,一次性投入相当大。而使用电能作为能源这方面的投资就很小。但从我国目前情况看,可能暂时电力资源紧张,使很多预涂卷材生产商考虑到价格和应用上的方便性仍然选择燃气的方式作为能源支持,但应该看到电力能源其他方面的优势。
- ② 使用方便、高效 电能的优势在具体应用上表现出便捷、高效的特点。由于电能在传输方面的优势使得使用电能加热的速度大大提高,有些依靠电能做能源的加热方式甚至不需要经过预热过程,如红外线加热的方式。在预涂卷材生产线上,电能的这一优势更易体现出来。由于预涂卷材与其他涂装方式相比主要优势体现在效率方面,而提高预涂卷材效率的最有效的方式是提高预涂卷材生产线的速度,提高速度即意味着缩短固化时间,传统的燃气方式很难满足快速固化的要求,而利用红外、近红外、电感、光电手段等电加热技术,可将涂料的固化时间缩短到 $3 \sim 15 \, \mathrm{s}$,这类技术目前在高速预涂卷材生产线上已经得到了应用。
- ③ 干净卫生,符合环保要求 与燃气加热的方式相比,使用电能方式加热可以解决废气问题。而预涂卷材生产线自身产生的尾气可以经过焚烧处理,产生的能源可作为其他用途使用,从而解决了预涂卷材生产线环保问题。
- ④ 符合可持续发展的要求 使用燃气的加热方式作为预涂卷 材生产线的能源支持,消耗的是不可再生的能源,而使用电能的来

源很广,在一定程度上属于再生能源。所以,使用电能作为预涂卷 材生产线的能源支持符合可持续性发展的要求。

以上是预涂卷材生产线所用能源的简要介绍及相互对比,从中不难看出,使用电能作为能源无论从预涂卷材工业的发展来看,还是从环保和可持续性发展的角度看,相对于燃气加热的方式具有相当大的优势,这也是未来使用最多的能源。

101. 预涂卷材的尾气如何回收?

由于预涂卷材目前使用的涂料大多含有一定数量的有机溶剂, 所以在预涂卷材的生产过程中就不可避免地产生尾气,这些尾气中 含有大量的有机溶剂和二氧化碳气体,对人们的身体健康和环境会 造成一定程度的危害。虽然涂料生产商正在寻找积极的方式减少或 拒绝使用这些有机溶剂,但在他们没有完全解决这一问题前,要采 取必要的手段处理这些尾气。

预涂卷材生产线在使用含有有机溶剂的卷材涂料涂装时,烘道 内含有大量的有机溶剂,这些有机溶剂经过高温烘烤形成尾气,如 果不加处理就排放到空气中,会造成很大的环境污染。目前,一般 采取焚烧的方法处理这些尾气,具体方法如下。

将生产线产生的尾气引入预热氧化装置进行净化和热处理,从而产生溶剂热风,将产生的溶剂热风和燃料气一起引入焚烧室燃烧,经过燃烧,含有有机溶剂的尾气转变成水和二氧化碳,产生的热量通过热交换装置被回收利用,使得最终排放到空气中的尾气有害气体含量大大降低。该套装置的主要部件是预热氧化装置、焚烧室和热交换床。可能在预涂卷材生产线的前期投入较大,但从环保和能源的综合利用角度考虑,这些投入是值得的,也是必要的。

第三节 预涂卷材的前景

102. 预涂卷材的综合优势有哪些?

预涂卷材在我国出现大约有 40 年的时间, 随着我国经济建设

的持续高速增长,预涂卷材的应用领域和需求不断扩大。作为一种 新型的材料,预涂卷材有其自身优异的性能和其他材料无法替代的 特点,以下几方面体现了预涂卷材的综合优势。

- (1) 性能突出 预涂卷材自身优异的性能是其体现综合优势的基础。预涂卷材具有良好的耐久性和突出的表面性能,可作为室外的建筑材料和装饰材料。另外预涂卷材具有良好的弯、压、冲等可加工性,适宜生产各种形状的应用材料,同时,又具有可回收性。这些性能使得预涂卷材在工业建筑、商业建筑、体育场馆、会展中心及民用建筑等建筑领域有着越来越广泛的应用;在家电行业、装饰行业、交通运输工具行业,预涂建材都以其突出的性能满足或将会满足这些领域的要求。而且,随着预涂卷材工业的发展和相关应用研究工作的进一步深入,预涂卷材的应用领域将进一步拓宽。
- (2) 涂装方便 预涂卷材的涂装是在平坦的基板上流水线快速涂装,相对于三维的不规则的物体,这种涂装方式无疑是方便的。同时,由于预涂卷材生产线的集约化生产和快速涂装,这种涂装方式又是高效的和经济的。
- (3) 生产高效 预涂卷材的生产是最环保、最经济的涂布方式 之一。这主要体现在以下三个方面。
- ① 高速度 预涂卷材的涂装是流水线在线涂装,随着涂料技术的进步和预涂卷材工业的发展,以及新型固化技术的出现,预涂卷材的涂装速度越来越快,从开始的 $5\sim10\,\mathrm{m/min}$ 发展到现在最高速度 $250\,\mathrm{m/min}$,如此高的速度将大大提升预涂卷材的生产效率。
- ② 高产量 预涂卷材生产线速度的提高是预涂卷材产量提高的基础,产量的提高,一方面满足了市场的需求,另一方面降低了预涂卷材的单位成本,从而提高了预涂卷材的生产效率。
- ③ 低单位成本 预涂卷材的生产是集约化生产,较快的速度、较大的产量、合理的涂装方式、快速的固化技术是降低其成本的关键。一般的涂装方式无法集中所有这些优势,其单位成本当然无法与预涂卷材相比。表 8-1 是英国的一组统计数字,从此表可以看出使用预涂卷材和一般材料在原材料成本方面的

制品	工 艺	成本/英镑	
办公桌面板 (1.2m²)	黑铁皮加工后塑料贴面	6.55	
	直接用聚氯乙烯膜层压卷材	5. 17	
电冰箱外壳(一只)	黑铁皮加工后涂聚酯漆	52. 55	
	直接用高光泽聚酯漆预涂卷材	49.84	
室内隔墙板 (0.85m²)	黑铁皮加工后涂醇酸漆	1. 573	
	直接用聚酯漆预涂卷材	1. 492	

表 8-1 预涂卷材和一般材料的成本

从表 8-1 不难看出,使用预涂卷材相比使用一般材料,仅从材料成本来比较,预涂卷材就有明显的优势,如果综合考虑使用一般材料的其他投入,预涂卷材的优势将非常明显。

- (4) 应用经济 前面两点已经从预涂卷材的使用和效率方面证明了其应用优势。事实上预涂卷材的最主要的优势是经济性。预涂卷材之所以得到如此广泛的应用,最主要的是其经济优势。以下三个方面是预涂卷材经济性的主要优势。
- ① 无需投资 使用预涂卷材的最大经济性的优势是客户无需再投资,预涂卷材已经为客户涂装好了所需要的产品。而如果选择 其他材料,有可能需要投资预处理设备、涂装设备和相应的固化成 膜设备。
- ② 节省资源 如果不使用预涂卷材产品而选择投资设备自己涂装,则除了投资设备外,还要投资场地、人力、环保、消防等资源,所有这些是一个化学涂装线必备的资源,因此,可能要花费很大的精力来解决出现的问题。而选用预涂卷材产品后,可以不再关心这些问题,将节省大量的人力和财力资源。
- ③ 品质稳定 预涂卷材具有非常优异和稳定的品质,即便出现问题,也可以要求退货或索赔。而如果是自己涂装,一方面这些产品的性能无法与预涂卷材产品相比,另一方面,如果出现问题只能自己承担责任。

103. 预涂卷材工业存在的问题有哪些?

虽然预涂卷材工业在我国发展已有近 30 年的时间,期间取得了很多成绩和突破,使得预涂卷材作为一种新型的材料在国民经济建设中发挥了越来越重要的作用。但必须认识到,预涂卷材工业还存在很多问题,这些问题的存在在一定程度上影响了预涂卷材的产品质量,制约了预涂卷材工业在我国的发展。尤其是以下几个方面,更是急需解决的。

(1) 缺乏必要的行业规范 预涂卷材工业是我国引进的一项新型产业,其产品标准也是参考国外相关的标准。由于该行业在我国目前尚处于发展阶段,产品的总体利润可观,于是很多民间资本纷纷涉足该行业。这些民间资本的涉足,在一定程度上缓解了预涂卷材的供给压力,同时也带来了恶性竞争。一些小型预涂卷材生产线无视产品的质量要求,一味追求价格,导致了预涂卷材的产品质量下降,在一定程度上损害了预涂卷材消费者的利益。

预涂卷材作为一种新型材料,在建筑行业、家电行业和交通运输工具行业有着广泛的应用,这些行业的产品都是耐用消费品,如果预涂卷材的产品质量得不到保证,这些行业的产品将得不到质量保证,由此就会引发产业链的连锁反应。所以,尽快出台符合我国国情的相关行业规范,对促进预涂卷材工业的发展和相关产业的进步都将意义深远。

(2) 无序竞争现象严重 由于我国经济发展地区差异较大,消费水平也各不相同。一些新型行业的出现在我国分化现象特别严重,预涂卷材工业也是这样,一些预涂卷材生产商为了迎合不同消费者的要求,不顾行业规范和产品的质量,片面地强调产品的价格。从经营角度看,这是生产厂家自己的选择,但预涂卷材行业有其自身的特点。由于预涂卷材在建筑方面的应用最为广泛,一些重大工程常常使用预涂卷材做建筑材料,如果片面追求产品的价格而无视产品的质量,会对消费者造成很大的损失。从行业的发展和对相关产业的影响看,无序的竞争会影响预涂卷材自身的发展和相关产业的进步。

- (3) 产品质量良莠不齐 缺乏必要的行业规范以及无序竞争现象严重,直接后果是导致预涂卷材的产品质量良莠不齐。最明显的例子是预涂卷材的耐久性方面的问题,一些小型生产线不了解预涂卷材的相关行业规范,仅仅强调产品的力学性能和交联情况,导致一些预涂卷材的耐久性很差,有些产品 $1\sim2$ 年就会产生变色、粉化现象。而一些强调产品质量的预涂卷材产品,其耐久性可以达到10 年以上。
- (4) 安全、环保意识差 预涂卷材是流水线快速生产,目前所用涂料仍以含有大量有机溶剂的有机涂料为主,固化方式以高温烘烤为主,且很多生产商仍在使用燃气的方式作为能源供应。如果不加强安全和环保意识,很容易发生安全事故,对环境也会造成危害。有很多小型生产线因使用燃气方式加热,造成火灾事故,给企业的经济和职工的安全带来很大的损害,甚至一些生产线缺乏必要的尾气回收装置,让生产线产生的废气任意排放,给周围居民和整个大气环境造成很大的危害。所以,加强管理这些不规范的生产线,限期进行必要的技术改造,强化其安全意识是一件迫在眉睫的工作。

104. 预涂卷材工业的前景和趋势?

预涂卷材工业在我国的发展不过 20 多年的时间,在这段不长的时间里,我国的预涂卷材工业得到了超越常规的发展,成为了世界范围内增长速度最快的国家。但必须要看到存在的问题,明确发展方向,不断地引进、消化、吸收国外的先进技术,并在此基础上创新属于自己的技术,使我国的预涂卷材工业走向规范、健康的发展道路。

我国的预涂卷材工业拥有广阔的市场,但由于自身的发展历史短,缺乏必要的技术积累,很多问题要靠引进国外的技术解决。总的来说,我国的预涂卷材工业的发展方向是好的,主要集中在以下两个方面。

(1) 市场规范化方向 我国预涂卷材工业在短短的 20 多年时

间内发展成为拥有 100 多条生产线、年产预涂卷材 200 多万吨的新型行业,其发展速度可以说是超常规的。同时,由于发展时间短,相应的技术积累还不够,所以预涂卷材生产缺乏规范、预涂卷材产品质量良莠不齐。尽快出台相关的行业规范和法规政策是我国预涂卷材工业急需解决的问题。在市场规范化的过程中,可能要淘汰一批能耗大、产品质量差的生产线,预涂卷材工业在一段时间内可能会有所波动,但从长远发展看,这些波动是必然的也是必要的,经过规范的市场将走向健康的发展道路。

(2) 全面提高产品质量和开发新技术的方向 规范化的市场将 更有利于预涂卷材产品质量的提高,有利于预涂卷材工业新技术的 开发。这一方向主要集中在以下几个方面: 高耐久性的预涂卷材; 开发具有自清洁功能的预涂卷材;开发降低能耗、缩短固化时间的 产品和技术。

105. 如何生产高耐候的预涂卷材?

预涂卷材的优势之一是其耐久性好,但因基板镀层的不同和涂料品种的不同其耐久性相差很大。从预涂卷材的应用要求来说,高耐久性的预涂卷材是市场的发展方向。要实现市场的这一要求,可从以下几个方面加以考虑。

- (1) 发展氟碳涂料 氟碳涂料的耐久性无疑是突出的,通过和防锈基板的配合可以满足预涂卷材高耐久性的要求。但氟碳涂料有自身的缺点,一是环保方面的问题,因氟碳材料对环境的危害较大,造成使用氟碳涂料的预涂卷材后期处理困难;二是氟碳涂料的价格昂贵,与我国的消费水平还不太相称;另外,氟碳涂料的颜色单一,很难满足预涂卷材装饰性的要求。解决好氟碳涂料以上三个方面的问题是决定其能否大规模使用的关键。
- (2) 提高饱和聚酯树脂的耐久性 饱和聚酯类涂料在预涂卷材上的应用是最为广泛的,一方面得益于其适中的价格,与氟碳涂料相比,它具有明显的价格优势;另一方面是其良好的综合性能,包括其耐久性。使用饱和聚酯涂料的预涂卷材耐久性能够满足一般室

外要求,但要接近氟碳涂料的耐久性,饱和聚酯树脂自身尚需进一步提高。一方面可以通过提高树脂的官能度从而提高涂膜的交联密度,达到提高预涂卷材耐久性的目的,如三官能团整体式线形结构饱和聚酯和星形结构饱和聚酯等。另一方面可以通过引入高耐久性单体从而提高树脂的整体耐久性,如硅类单体的引入等。

- (3)提高预涂卷材所用基板自身的耐久性 预涂卷材的耐久性 一方面要靠卷材涂料;另一方面要靠预涂卷材所用的基板自身的性能。前面曾谈到预涂卷材所用的基板主要有冷轧板、镀锌板和镀锌 铝板。其中,热镀锌基板和镀锌铝基板的耐久性较好,尤其是镀锌铝基板具有优异的耐久性,主要表现在耐盐雾性方面,具有很好的抗腐蚀性。同时,镀锌铝基板具有很好的加工性。
- (4) 加强基板的钝化处理 基板的钝化处理非常关键,它不仅 影响着预涂卷材的耐化学性、加工性,更对预涂卷材的耐久性有着 一定程度影响。经过钝化处理的预涂卷材比没有经过钝化处理的预 涂卷材表现出更好的耐久性,如耐盐雾性。

106. 如何生产有自清洁功能的预涂卷材?

中国是一个发展中国家,大量的基础设施投资和经济建设需要 大量的预涂卷材,而预涂卷材的大量使用,又会带来关于预涂卷材 清洁的问题。多年以后,在清洗由这些预涂卷材建成的建筑时,可 能要花费大量的人力、物力和时间。如果能够在使用这些材料时考 虑到这些问题,可能会给未来的清洗问题减少很多麻烦。如果能开 发自清洁的预涂卷材,将会彻底解决这一问题。要使预涂卷材具有 这种自清洁的功能,主要从以下三个方面考虑。

(1) 开发具有较低极性的树脂 自清洁的预涂卷材要求卷材表面具有较低的表面极性,从而减少对空气中的灰尘的吸附。没有这些灰尘的污染,预涂卷材本身将具有较为干净的表面。另外,较低的表面极性,也降低了预涂卷材表面与空气中灰尘的亲和力,使得预涂卷材即使被污染也能被自然界的雨水冲洗除去,从而达到预涂卷材自清洁的目的。在实际操作过程中,一般通过引入极性较低的

- 单体或将树脂的极性基团控制在一定的范围内。
- (2)提高涂膜的交联密度 涂膜交联密度的提高,可在一定程度上提高涂膜的致密性,从而使得外界的异物很难侵入涂膜。另外,涂膜交联密度的提高,对降低涂膜自身的极性很有益处。实际操作过程中,一般在保证涂膜韧性的同时,尽可能提高涂膜的交联密度,如可以适当提高树脂的官能度和交联剂的用量,有时也通过加入过量的催化剂。
- (3) 提高涂膜表面的光洁性 预涂卷材涂膜表面的性能对预涂卷材的自清洁功能有很大的影响。光洁的涂膜一方面降低了涂膜的极性,另一方面对灰尘的附着性也将大大降低。实际操作过程中,主要加入一些助剂如流平剂、蜡粉等,另外,涂料自身的细度对此也有很大的影响。

开发该类预涂卷材的意义很大,一方面它解决了预涂卷材的清洁问题,可以节省大量的人力、物力和时间。另一方面,由于这类预涂卷材具有优异的表面性能,所以能够提供更为优异的装饰效果。

107. 如何降低能耗、缩短固化时间?

预涂卷材工业是一个高能耗的产业,一方面表现在预涂卷材生产线自身要靠大量的电力支持,另一方面,由于预涂卷材所用的涂料需要高温、短时固化,所以,预涂卷材要消耗大量的热能。如果能够降低能耗、缩短涂膜的固化时间,对提高预涂卷材的生产效率将有很大的现实意义。解决这一问题,可从以下三个方面入手。

- (1) 提高树脂的反应活性 树脂的反应活性是决定涂膜交联时间和交联程度的决定因素。较高反应活性的树脂,对降低固化温度、缩短固化时间具有决定意义。以下几个方面是提高树脂的反应活性的主要手段。
- ① 提高树脂的有效官能度 预涂卷材涂料固化需要树脂提供有效的官能度,树脂有效官能度越高,其反应活性就大;反之,树脂的反应活性就小。实际操作中,一般通过设计适宜的醇超量和合

- 理的分子结构来达到提高树脂官能度的目的。
- ② 合理设计树脂的分子结构 树脂的反应活性的提高和其分子结构关系很大,要想获得较高的反应活性,支链化或超支链化的树脂结构相当关键。实际操作中,主要通过选择高官能度的原料来达到提高树脂官能度的目的。
- ③ 合理分布树脂官能度的位置 提高树脂有效官能度的数目是提高树脂反应活性的主要手段之一,而合理分布树脂有效官能度的位置更对提高树脂反应活性具有很大的决定意义。一般情况下,提供树脂反应性的官能团分布在树脂分子的端位比分布在树脂分子的中间具有更高的反应性。实际操作中,一般通过合理的配方工艺设计和选择适宜的原料来达到此目的。
- (2) 开发新型高效的催化剂和高反应活性的交联剂 预涂卷材 所用的涂料的固化是高温瞬时固化,一般情况下,需要使用相应的 催化剂才能达到快速固化的目的。目前使用的催化剂多数为酸类或 封闭酸类,主要使用的酸有对甲苯磺酸类、萘磺酸类及其他烷基磺 酸或萘酸类,根据使用目的不同,这些酸有些封闭,有些没有封 闭。未经封闭的酸因对涂料的贮存稳定性有影响,现很少使用;而 封闭型酸类,因考虑到涂料的贮存稳定性,都有一定的解封温度, 即只有达到这一解封温度,该催化剂才能起到催化的作用。开发新 型高效的催化剂是缩短涂料固化时间的有效手段之一。

预涂卷材涂料是反应型涂料,即除基体树脂外,还需要使用一定的交联剂来达到固化的目的。目前使用最多的交联剂有两种:一种是氨基树脂,典型的代表是高甲醚化氨基树脂,另一种是封闭型聚氨酯,根据卷材涂料底漆、面漆和背面漆的要求不同,可以选择不同类型的封闭型聚氨酯。高甲醚化氨基树脂需要强酸做催化剂才能达到快速固化的目的,在开发新型高效的酸催化剂的同时,开发高反应活性的氨基树脂也相当关键。一方面通过控制氨基树脂的醚化度来合成所需要的产品,另一方面,开发其他交联基团的氨基树脂也是工作的一个重点,如 TGIC 类产品等。关于封闭型聚氨酯类交联剂,目前使用的产品解封温度一般较高,降低这些产品的解封

温度、提高其反应活性是开发该类产品的关键,实际操作过程中一般通过选择合适的封闭剂如咪唑类、丙二酸酯类等新型封闭剂,由 该类封闭剂生产的产品解封温度低,反应活性高,对降低固化温度、缩短固化时间有很大的现实意义。

(3) 发展新型的固化方式 预涂卷材工业降低能耗、缩短固化时间是一项系统工程,一方面需要涂料能够提供相应的技术支持;另一方面,预涂卷材工业自身新型固化方式的发展对提高预涂卷材的整体生产效率同样具有重要的意义。目前使用最多的固化方式是依靠其他能源提供很高的温度,从而满足预涂卷材工业快速固化的要求。这种方式需要消耗大量的其他能源,无论从经济性或是从持续性发展来看,都存在很大的弊端。所以,发展新型的固化方式、取代高能耗的固化方式,对预涂卷材工业的整体发展具有深远的意义。目前,正在发展的新型固化方式有电子束固化(需要相应的涂料配套)、光固化(需要相应的涂料配套)、红外线固化等。

降低能耗、缩短固化时间是预涂卷材工业发展的整体要求,这一要求适应了持续性发展战略和提高效率的目的。做好这方面的工作主要从预涂卷材所用的涂料和预涂卷材工业的固化方式两个方面 入手。

- (4) 促进预涂卷材功能化、多用途的发展方向 随着预涂卷材工业在我国的发展,预涂卷材的使用日益广泛,其应用领域也逐步拓宽。这些给预涂卷材带来了更大的发展空间,同时也提出了更高的要求。功能化、多用途是预涂卷材发展的方向之一,主要表现在以下三个方面。
- ① 硬度、弹性好的预涂卷材 预涂卷材的应用领域各不相同,其要求也不尽相同。对于一些交通工具用、建筑用预涂卷材,对硬度的要求较高;家电行业、装饰行业对预涂卷材的弹性、耐沾污性要求较高。但很多场合对预涂卷材的硬度和弹性都有较高的要求,一方面满足这些材料加工性的要求,另一方面从这些材料使用的耐久性考虑。所以,开发具有良好的硬度和韧性平衡的预涂卷材,对扩大预涂卷材的应用领域及满足其通用性的要求具有很大的现实意

- 义。实际操作中,一般通过合成较大分子量的超支链的树脂来达到 此目的。
- ② 功能性预涂卷材 预涂卷材的功能化要求是预涂卷材工业未来的发展方向之一,这主要是因为,不同的应用领域和不同目的用户对预涂卷材提出了越来越高的功能化要求。一些极冷或极热的地区,要求预涂卷材具有良好的保温效果,针对这一要求,目前已有相应的解决办法,即在生产预涂卷材涂料时加入相应的颜料,从而达到阻止或吸收热量的目的,以此满足用户保温方面的要求;有些场合可能需要预涂卷材具有一定的防火性能,那么在生产这类预涂卷材时要考虑到相应涂料的防火效果。
- ③ 高装饰性预涂卷材 装饰性是涂料的基本功能之一,预涂卷材作为一种新型材料,必须满足这一基本功能,而且,随着人们生活水平的提高,有关装饰性的要求将日益提高。目前,预涂卷材主要通过贴膜的方式来解决日益提高的有关装饰性方面的要求。随着涂料技术的进步和涂装方式的更新,将会有更经济的高装饰性预涂卷材满足用户的要求。

第九章 卷材涂料

第一节 定义与分类

108. 卷材涂料如何定义?如何分类?

卷材涂料是一种预先涂装在成卷金属材料上的涂料。根据卷材涂料品种的不同和涂装设备的要求各异,卷材涂料的涂装方式有辊涂、喷涂、挤出涂装和层压覆膜等方式。

不同类型、不同种类的卷材涂料其性能特点各不相同。以下用 不同的分类方法对卷材涂料进行分类。

- (1) 按涂覆位置分类 卷材涂料按涂覆位置的不同可分为底漆、面漆、背面漆三种。
- (2) 按基体树脂分类 卷材涂料目前使用最多的树脂有聚酯树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、有机硅改性树脂、氟碳树脂、PVC 塑溶胶几种。
- (3) 按用途要求分类 卷材涂料可以按预涂卷材涂料的施工要求分类,或按预涂卷材的应用来分类。

109. 卷材涂料按涂覆位置如何分类?

卷材涂料按涂覆位置的不同可分为以下三种。

(1) 底漆 底漆是涂覆在金属基材上的涂料,主要特点是附着性好,耐盐雾性强,具有一定的柔韧性和硬度。该类涂料相当关键,它对预涂卷材的最终防腐蚀性能起着决定性的作用,该类涂料根据预涂卷材应用领域的不同,使用不同的基体树脂。一般情况下,建筑用预涂卷材使用环氧、改性环氧或高分子量的聚酯类产品较多。除此以外,底漆还要求和面漆具有良好的配套性,以满足预

涂卷材涂层高性能的要求,以下几个方面是做好底漆与面漆配套性 工作的关键。

- ① 增加底漆的表面面积 底漆的表面微观粗糙程度的适度提高,有利于增加底漆涂膜的表面面积,从而增强了底漆和面漆的机械铆合,对提高底漆和面漆的层间附着力有一定程度的帮助。
- ② 增加底漆的极性 底漆极性的增加,可提高底漆和面漆间的化学键合作用。底漆中的极性基团和面漆中的极性基团可以形成氢键作用和范德华作用,这些作用的形成可在一定程度上增强底漆和面漆的化学键合。
- ③ 增加底漆的官能团数目 底漆和面漆最有效的作用力是这些官能团和面漆中的官能团发生反应,从而形成更为稳定的化学键。所以,在设计底漆的配方时可以考虑适当地提高底漆官能团的数目,并为这些官能团提供化学反应的可能性。
- (2) 面漆 面漆是涂覆在底漆上,直接暴露在空气中的涂料。 由此形成的涂层要求具有优异的表面效果和超常的耐久性。此类涂料无论从颜料的选择或是树脂的选择都相当关键。在颜料选择方面,颜料的耐久性、鲜艳性、润湿分散性都相当关键。在树脂的选择方面,要综合考虑树脂形成涂膜后的耐久性、加工性、硬度及表面性能。
- (3) 背面漆 预涂卷材所用的背面漆是指直接涂覆在金属卷材的背面或背面底漆之上的涂料。由此形成的涂层要求具有一定的耐久性、良好的加工性和一定的硬度。除此以外,由背面漆形成的涂膜要求具有一定的粘接性,尤其是和聚氨酯发泡材料,这方面的要求主要是根据预涂卷材生产复合板的要求而定的,为了达到保温的目的,预涂卷材经常被用来生产夹心板,这种夹心板应用最多的夹心材料是聚氨酯发泡材料,背面漆形成的涂层能否与此材料很好地粘接在很大程度上是评价背面漆性能的一个关键指标。
 - 110. 卷材涂料按基体树脂体系如何分类?

预涂卷材使用最早的基体树脂是醇酸树脂,但由于性能欠佳,

很难满足预涂卷材施工和使用的要求,不久就被其他树脂取代。目前使用最多的树脂有聚酯树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、有机硅改性树脂、氟碳树脂、PVC 塑溶胶。

- (1) 聚酯树脂 聚酯树脂是目前卷材涂料中使用最多的树脂品种。该树脂可以通过原料的选择和工艺配方的设计合成出综合性能优异的产品,其硬度和韧性很易平衡,耐久性也相当突出。聚酯树脂可以和氨基树脂交联固化形成韧性和硬度平衡性好的涂膜,其他综合性能也相当突出,也可以选择封闭型聚氨酯作交联剂得到柔韧性和耐久性更好的涂膜。另外,聚酯树脂以其优异的柔韧性和良好的附着性使它成为底漆选择的另一个重要的品种。可以这样概括聚酯树脂在卷材涂料中的地位:聚酯树脂应用在卷材涂料中没有明显的优点,但也没有什么缺点。而没有缺点正是聚酯树脂的最大优点。因为其他类型的树脂应用在卷材涂料中或多或少地存在一些缺点。
- (2) 环氧树脂 环氧树脂具有很好的防腐蚀性及对金属优异的附着性,这些性能决定了其在卷材涂料底漆方面的应用。另外,由于其与聚氨酯发泡材料具有很好的亲和性,使得其在卷材涂料的背面漆方面也有一定的市场。环氧树脂最大的缺点是柔韧性差,这一性能限制了其应用领域的拓宽,如一些柔韧性要求高的预涂卷材就不能使用环氧树脂作底漆或背面漆。该类产品以其硬度、防腐性和附着力在卷材涂料市场中有相当的市场份额,随着环氧树脂自身的发展和相关交联剂的开发,其市场份额将会持续一段时间。
- (3) 丙烯酸树脂 由丙烯酸树脂做成的卷材涂料具有较高的硬度、良好的耐磨性和优异的耐候性,另外,丙烯酸类卷材涂料由于具有较低的极性,其耐沾污性较好。但柔韧性是丙烯酸树脂的最大缺点,与饱和聚酯类相比有一定的差距。目前,该类树脂主要作氟碳涂料的拼用树脂,以解决氟碳涂料的颜料润湿性,除此以外,丙烯酸树脂在卷材涂料方面,尤其是卷钢涂料方面属于衰退品种。
- (4) 有机硅改性树脂 有机硅改性树脂有改性丙烯酸和改性醇酸两类品种。引入有机硅树脂的意义主要有两点:一是提高由此形

成的涂料的耐候性;另外,硅类单体的引入降低了涂膜的表面极性,对提高预涂卷材的自清洁功能有很大的帮助。不足之处在于硅类单体的引入提高了树脂的价格,从应用上看由于硅类单体的引入,使得树脂的柔韧性降低,导致预涂卷材加工性能变差。但通过合理地设计工艺配方也可以弥补这一缺陷,所以,该类树脂如果解决价格和加工性方面的缺点,应该有一定的前景。

- (5) 氟碳树脂 氟碳树脂是卷材涂料所用树脂中最高档的品种,该类树脂的特点是具有优异的耐候性、耐热性、耐化学品性和耐辐射性,其加工性也相当突出。最主要的缺点是价格昂贵,只能用于要求较高的场合。另外,该树脂的颜料润湿性差,需要拼用丙烯酸树脂才能生产出有色品种,即便如此,也很难用来生产颜色鲜艳的预涂卷材产品。除此以外,氟碳树脂因有相当的毒性,使得由此生产的预涂卷材品种后期处理相当麻烦,如果处理不当,会对环境造成一定程度的危害。所以,该类产品属于限制发展品种。
- (6) PVC 塑溶胶 PVC 塑溶胶用在卷材涂料方面有相当的历史,至今仍在使用,当然有其自身的特点。一方面该类产品的化学稳定性好,形成的产品加工成型性好;另一方面,该类产品可以涂出最高厚度 200μm 的干膜厚度,并可在上面压花或印花。该类产品的缺点是施工工艺复杂,需要挤出涂装工艺;另外,由于该类产品中含有氯元素,使得由此生产的预涂卷材产品后期处理相当困难。目前,无氯塑溶胶类产品已经问世,该类产品的出现将在很大程度上提升塑溶胶类产品的档次,同时也解决了环保问题,该类产品应该有一定的市场前景。

从上述的树脂种类介绍中不难发现,饱和聚酯是卷材涂料未来 发展的主要方向,尤其是改性类饱和聚酯和高耐久性类产品的开 发,更是饱和聚酯的主要发展方向。

111. 卷材涂料按用途要求如何分类?

卷材涂料必须满足预涂卷材生产工艺和产品应用两方面的要求。按照这一要求,可以从预涂卷材的施工要求和预涂卷材的应用

要求对卷材涂料加以分类。

- (1) 按预涂卷材的施工要求分类 预涂卷材的施工要求主要根据涂装工艺的不同而不同,为了适应不同涂装工艺的要求,卷材涂料可分为以下几类。
- ① 适应辊涂方式的卷材涂料 该类卷材涂料为液体涂料,有一定的黏度和流动性。该类涂料依靠辊筒的转动将涂料涂覆在金属材料上。目前,该类涂料多为有机涂料产品,含有大量的有机溶剂,提高该类涂料的固体分、降低有机溶剂的排放,对提升预涂卷材的品质、减少污染及提高生产线的安全性都具有一定的现实意义。当然,水性化也是该类产品的主要方向之一。由于大多数的预涂卷材生产线采用辊涂的涂装方式,所以,该类卷材涂料是目前市场的主流。
- ② 适应喷涂方式的卷材涂料 适应该方式的卷材涂料大多是粉末涂料。该类涂料为固体涂料,没有有机溶剂排放,涂膜的性能也较为优异。主要缺点是涂装工艺复杂,并且需要涂装厚涂层,否则其表面性能会产生问题。该类涂料因符合环保要求在国外使用较为广泛,国内因没有相应的涂装生产线,所以尚无该类卷材涂料生产。但从环保角度看,该类产品有着很好的市场前景。
- ③ 适应挤出方式的卷材涂料 挤出方式使用的预涂卷材涂料主要是塑溶胶类产品。该类产品可以涂覆出较厚的涂层。但因为环保和施工工艺方面的问题,国内目前尚无该类产品生产。其价格和环保方面的问题将是限制其发展的瓶颈。
 - (2) 按预涂卷材的应用要求分类

预涂卷材的应用领域很广,按照这一要求对卷材涂料进行分类 相当复杂,在此,仅就目前市场上应用较多的领域对卷材涂料做简 要的分类。

① 建筑卷材用涂料 建筑行业是预涂卷材使用最广泛的领域,相应的涂料需求量也是最大的。作为一种建筑材料,建筑用预涂卷材必须具有建筑材料的性能,如耐久性、硬度和良好的视觉效果。除此以外,由于预涂卷材应用在建筑行业需要二次加工成型,卷材

涂料必须满足预涂卷材有关加工性方面的要求。一般情况下,建筑 用预涂卷材所用的涂料要求具有优异的耐候性、较高的硬度和一定 的加工成型性。

- ②家电卷材用涂料 家电用的预涂卷材要求具有突出的表面性能和优异的加工性,同时要求具有良好的耐沾污性、耐划伤性,对耐候性的要求不太高。用于该类预涂卷材的涂料要求具有突出的柔韧性和突出的表面性能,以达到家电用预涂卷材表面"零"缺陷的要求。虽然家电用预涂卷材对涂膜的硬度要求不高,但对涂膜的耐划伤性要求极高。使用在这方面的卷材涂料多用高分子量饱和聚酯作底漆,以聚酯-聚氨酯体系为面漆。由于国内基板情况和生产线的工艺未能达到生产家电板的要求,所以,目前这类预涂卷材和涂料在国内的生产量很小,尚未形成规模,但前景相当好,潜力很大。
- ③ 交通工具卷材用涂料 交通工具用预涂卷材是预涂卷材潜在的第三大市场。目前,随着预涂卷材性能的不断提高,预涂卷材在该领域的应用日益广泛。该类卷材对涂料的要求较高,尤其是硬度、耐久性和防腐蚀性能,要求更是特别严格,如应用在集装箱方面的预涂卷材,既要有一定的加工性,更要满足其户外使用、海洋运输的特点。另外,交通工具用预涂卷材要求有较高的硬度和优异的耐划伤性。这些性能要求需要卷材涂料来实现,该类涂料一般用高支链化、高玻璃化温度的饱和聚酯为基体树脂,通过选择高官能度、高反应性的交联剂来实现该类预涂卷材的要求。目前,我国生产该类卷材的厂家不多,但其前景很好,有相当大的市场潜力。
- ④ 装饰卷材用涂料 预涂卷材的另一个重要的应用领域是装饰行业。该类预涂卷材所用的涂料要求具有优异的加工性和突出的表面性能,其硬度要求不是很高,室内用的涂料耐候性要求也不高,户外应用的预涂卷材对涂料的耐候性有较高的要求。该类涂料分为内用和外用两种,一般使用高分子量的聚酯产品作基体树脂以满足其加工性和装饰性的要求,外用类产品要特别考虑到涂料的耐候性。目前,该类产品在我国的市场不是很大,但随着相关应用研

究工作的深入及冶金、涂装技术的不断进步,装饰卷材的市场前景 将日益明朗,相关的涂料产品的需求也将日益增多。

第二节 卷材涂料的生产

112. 生产卷材涂料所用的设备有哪些? 生产卷材涂料的设备可分为生产设备、控制设备(见表 9-1)。

Z Z Z B 13 W 4 1 // 110 B 3 Ø B				
生产设备	控制设备	生产设备	控制设备	
砂磨机	涂-4 杯	球磨机		
分散机	细度板	拉缸(调漆罐)		
调漆釜	烘箱	冷却设备		

表 9-1 生产券材涂料所需的设备

- (1) 生产设备 卷材涂料仅仅是一种涂料,和生产其他涂料一样,需要必需的砂磨设备、分散设备等。与生产其他涂料稍微不同的是,生产卷材涂料的调漆釜要比一般的大,这主要是考虑到预涂卷材的需求量大。另外,由于预涂卷材应用在建筑行业的较多,对颜色的一致性要求较高。除此以外,生产卷材涂料的砂磨设备要求也较高,一方面由于卷材涂料的生产量大,要求砂磨设备的砂磨效率要高,另一方面,一些卷材涂料(如家电用、装饰性卷材用)对细度要求较高,砂磨设备在保证效率的同时要保证产品的品质,尤其是细度。除此以外,生产卷材涂料最好有相应的球磨机或锥形磨,用来研磨难分散的颜料。当然,必要的拉缸(调漆罐)、溶剂贮槽和配套的冷却设备是必需的。
- (2) 控制设备 除生产设备以外,相应的检测和控制设备也是必需的。卷材涂料生产中应用最多的控制设备有细度板(用来控制浆料的细度)、涂-4 杯(用来控制卷材涂料的黏度)、烘箱(用来控制卷材涂料的含量)。在控制涂料的黏度时,要求在恒温的条件下测量,因为温度对涂料的黏度影响很大,在控制涂料含量时,要充分考虑到卷材涂料所用交联剂的种类,使用氨基树脂作交联剂时,因有小分子的产物逸出,所得的固体分并不是涂料真正的固体

分,而使用聚氨酯则无这方面的误差。另外,在控制树脂黏度和含量时,要考虑到两者的平衡,最好结合生产线的实际情况和具体要求。

113. 卷材涂料研磨分散需要注意的问题有哪些?

研磨分散是生产涂料的第一道工序,也是关键的工序,它对涂料的后期调制起着决定性作用。生产卷材涂料同样如此,研磨分散时,一般要注意以下几个问题。

- (1) 注意研磨的效率 浆料是颜料、基体树脂和溶剂的混合物,研磨的目的是将颜料均匀地分散在基料中,同时也让基料树脂和溶剂润湿颜料微观结构。在实际生产涂料时,人们总希望以最佳的效率来研磨颜料。颜料研磨设备是涂料生产商投资最大的设备,其运转成本也最高。所以要在单位时间内研磨尽可能多的颜料量。在浆料中,较高的颜料含量即意味着更高的生产效率,而用于研磨颜料的基料(溶剂和树脂)黏度较低为提高颜料量提供了可能,同时较低的浆料黏度能提供更好的润湿性。所以,尽可能降低基料的黏度为提高浆料单位体积内的颜料含量提供了可能。实际操作过程中,单用溶剂可以给出较低的浆料黏度、快速的颜料润湿性和高的颜料含量,但不能使研磨的浆料稳定,有时会出现絮凝现象。因此,在研磨颜料的研磨效率。
- (2) 注意颜料的吸油值 颜料的吸油值是 100g 颜料完全润湿所需亚麻仁油的质量 (g),此时亚麻仁油刚好足够为颜料表面所吸附,并填满紧密堆积的颜料颗粒间的空隙。

不同颜料的吸油值差别很大。粒度小的颜料,由于具有更大的表面积,所以吸油值就大,另外,多孔型颜料的吸油值要比无孔颜料的大。而密度大的颜料由于单位体积内质量大,所以吸油值相对较小。一般颜料的供应商提供颜料的吸油值,用户可以将这一数据作为浆料配方中颜料含量的起始浓度。

(3) 注意研磨的程序 涂料要有较好的表面性能和良好的综合

性能,颜料的粒度大小和合理分布相当关键。颜料颗粒在研磨过程中常常粘连成聚集体,破坏这些聚集体并形成最佳大小的稳定分散体是颜料研磨分散的关键。此过程包括以下三个方面。

- ① 润湿 润湿是用基料 (树脂和溶剂) 取代颜料或聚集体表面和空隙中的空气、水分或其他杂物,它是分散颜料的基本工序。润湿时要求基料的表面张力低于颜料的表面自由能,在有机介质中对所有的无机颜料和大多数有机颜料都是如此。当干的颜料加入到基料中配制浆料时,颜料聚集体会结成固体块,润湿过程中,基料必须渗入这些固体块并进入颜料聚集体。润湿速度的大小取决于基料的黏度大小,基料黏度低润湿速度快。
- ② 分离 分离颜料聚集体的工艺是将其分散成为许多单独的晶体而不是将其碾碎为更小的颗粒,即不希望减小晶体的颗粒大小。这样的设计出于两方面的考虑.
- a. 颜料生产商的技术不断进步,所生产的颜料颗粒已经越来越小,用户已经没有进一步碾碎的需要,如一些钛白粉的粒径只有15_{um} 左右,而一些涂料的细度要求不过如此;
- b. 一些颜料的表面经过了包膜处理,如果对这些颜料进行进一步的碾碎,会破坏这些包膜,破坏其特有的性能。
- ③ 稳定 润湿和分离是研磨颜料浆的两个重要步骤。在溶剂型卷材涂料体系中,通过选择合适的基料和助剂可以得到满意的效果。而浆料的稳定则是经常出现问题的工序,尤其是制造像卷材涂料这样要求较高的颜料浆时,这一工序显得更为重要。如果浆料不能很好的稳定,经过分离的颜料会相互吸引,从而产生絮凝现象。絮凝是颜料聚集体的一种,但它不像干颜料那样黏集,较低的剪切力就能将其逆转,即便如此也不希望出现絮凝现象,因为并非所有的地方都能提供这种剪切力,同时也不够方便。

浆料的稳定有两个机理。

a. 颜料电荷相斥的机理 该机理利用颜料颗粒带有的静电荷作用防止浆料中的颜料再絮凝,由于同种电荷相互排斥,带有同种电荷的颜料颗粒很难聚集在一起形成新的聚集体。该机理在水性分

散体中特别重要。

b. 颜料颗粒外层相斥的机理 经过分散的颜料表面有一定的树脂溶胀层作为颜料颗粒的外层,该溶胀层的存在有效地阻止了颜料的二次凝聚。该机理在有机涂料体系中是更为重要的机理。

以上是研磨颜料时需要注意的问题,其中合理地设计浆料配方、选择合适的研磨工序是提高研磨效率的关键。

114. 卷材涂料调制过程中需要注意的问题有哪些?

卷材涂料的调制是整个涂料生产的核心部分,涂料性能的好坏直接由调漆工段控制。卷材涂料的调制要注意以下几个方面的问题。

- (1) 明确不同客户的需要 卷材涂料与一般涂料不同,其客户有一定的针对性。在实际调制涂料的过程中,一定要明确不同客户的要求。不同的客户要求生产线的情况各不相同,涂料外观、性能和价格要求各不相同,最好针对不同的客户有相应的配方、性能要求和包装,从而避免因客户的不同发生生产的差错。
- (2) 注意调制涂料的程序 卷材涂料的调制需要符合一定的程序,哪些原料是调制涂料时加入的,哪些原料是研磨时加入的,这些原料加入是否有固定的程序,这些问题都是必须明确的。具体操作中,卷材涂料的调制要遵从以下几个原则。
- ① 卷材涂料调制的总原则 卷材涂料的调制既有和一般涂料的相同之处,也有其独特的地方。总的来说,卷材涂料的调制过程中,在添加原材料时要遵从少加勤加、注意程序;宁稀勿浓、先性能后颜色的原则。对于色浆、交联剂、溶剂等原材料要做到少加勤加防止加入过量造成不必要的麻烦,在添加助剂时,在做到这点的同时,还要注意添加程序,研磨分散类的助剂在研磨色浆时加入,流平剂、消泡剂可以随后加入,其他助剂和浆料可以相继加入,最后加催化剂。在加入这些助剂时,在不影响涂料整体的固体分和黏度的情况下,要尽可能地将这些助剂稀释,以免添加不均匀或过量。在确认涂料的性能无问题时,可以进入颜色调整下序。
 - ② 颜色调整的一般原则 一般人们总是事先调整好涂料的性

能,把颜色调整放到最后。这主要是出于两方面的考虑:一是颜色对性能的影响很小,而性能对颜色的影响很大,卷材涂料是交联型涂料,涂料的交联与否对涂膜的颜色影响相当大;二是卷材涂料的交联固化温度一般较高,一些颜料常温条件和高温条件反应的色相不大相同。综合这两方面的因素,在调制卷材涂料时要将颜色调整放到最后,以使调整出的涂料颜色和客户实际要求的颜色相一致。

- ③ 助剂添加的一般原则 卷材涂料的生产离不开助剂,这也是目前涂料生产过程中必须面对的问题。如何使用好这些助剂对生产涂料相当关键。在设计卷材涂料配方时已经确定了使用哪些助剂,在此,要谈的是如何使用这些助剂。一般情况下,影响卷材涂料耐久性的助剂如光稳定剂、紫外线吸收剂可以先加入;影响卷材涂料表面性能的助剂如流平剂、消泡剂等可以稍后加入;影响卷材涂料固化的助剂如催化剂要求在涂料调制的最后阶段加入,在加入的同时要注意开动搅拌慢慢加入。总之,卷材涂料助剂的使用要注意防止助剂加入过量、不要局部过分集中。
- (3) 规范涂料的控制方法 生产卷材涂料的过程中既要考虑有关产品质量的技术指标,如黏度、细度、固体分等,也要考虑卷材涂料的性能指标 (见表 9-2),同时要考虑到卷材涂料的应用指标。选择规范合理的控制方法,综合考虑卷材涂料的三项指标,是保证卷材涂料产品质量的关键。卷材涂料在整个预涂卷材体系中所占的比重很小,却相当关键,其产品质量的优劣直接决定了预涂卷材的产品质量。所以,一旦卷材涂料出了问题,给用户造成的损失相当大,同时也会给卷材涂料生产商带来如赔款等麻烦。所以控制卷材涂料的产品质量一定要做到规范、全面、合理。

表	9-2	有关卷材涂料质量的指标

技术指标	性能指标	应用指标	技术指标	性能指标	应用指标
细度	硬度	黏弹性		耐冲击性	
黏度	光泽	流动性		附着力	
固体分	T 弯	触变性		耐久性	
	MEK			色差	

115. 卷材涂料配方设计时要考虑的问题有哪些?

与成本相比,卷材涂料的性能是设计配方时更要注重的问题。如上所述,在设计卷材涂料配方时要综合考虑相关的三个方面的指标,实际操作过程中,在设计卷材涂料配方时需考虑以下几个问题。

- (1) 合理选择原料 适用于卷材涂料的原料很多,在选择原料时要综合考虑客户的要求和产品的质量指标。如在选择树脂时,要考虑客户的用途和产品的性能要求,用于面漆的树脂要尽可能选用经济实惠的饱和聚酯树脂;底漆所用的树脂根据预涂卷材最终的用途不同,用于建筑的预涂卷材可选用环氧型以适应其硬度方面的要求,用于家电行业的可选用聚酯型树脂作底漆。颜料的选择要根据卷材涂料涂覆的部位不同加以区别,从而强调不同部位产品性能要求的差异。如卷材涂料面漆在选择颜料时重点要考虑的是有关耐候性方面的性能;而底漆重点考虑颜料的防腐蚀性能。另外,溶剂、助剂的选择也相当关键。
- (2) 合理设计卷材涂料配方中各组分的比例 合理地选择原料是设计卷材涂料配方的第一步,而确定配方中各组分的比例则是卷材涂料设计的核心。以下三个方面是设计卷材涂料配方时需要重点考虑的。
- ① 颜基比 颜基比是卷材涂料中颜料和基料(固体分树脂)的比例。卷材涂料的颜基比是决定面漆遮盖力和底漆防腐蚀性能的关键指标。另外,根据颜料的吸油值合理确定卷材涂料的研磨浆料的颜基比是保证卷材涂料研磨分散效率和效果的关键。在确定卷材涂料面漆颜基比时,根据涂料颜色的不同其颜基比各不相同,一些深颜色的涂料如海蓝、绯红、豆绿等品种其颜基比相对较低,一般在 $0.45\sim0.65$ 之间;像纯白、象牙白、灰白等浅色品种其颜基比相对较高,一般在 $0.8\sim1.2$ 之间。根据客户要求的不同和颜料自身遮盖力的差异,以上比例稍有不同。
- ② 氨基比 氨基比是卷材涂料中,基料(固体基体树脂)和交联剂(固体氨基或封闭型聚氨酯)的比例。氨基比是影响卷材涂

料性能的关键数据,卷材涂料的基本力学性能和一些成膜性能都由 此比例决定。

设计卷材涂料的氨基比时既要独立设计又要综合考虑。所谓的独立设计,主要是针对卷材涂料各类品种根据涂覆部位的不同和客户要求的差异,结合其性能要求独立设计配方中氨基树脂的比例。如在设计面漆时,考虑到涂膜的力学性能要求和耐化学药品性的要求,要求面漆涂膜具有较高的交联密度,其交联剂的用量就大,同时,高线速的预涂卷材生产线比低线速的生产线需要更多的交联剂,反之,在设计底漆和背面漆时,因为这类品种对硬度和耐化学药品性的要求不是很高,其交联剂的比例相对就低。卷材涂料的底漆和面漆要做到很好的结合,必须考虑到相互之间的交联问题,这也是设计卷材涂料配方时需要重点考虑的问题。

- ③ 溶剂搭配 卷材涂料使用的是混合溶剂,在搭配这些混合溶剂时要考虑两方面的问题。一是溶剂对颜料润湿的促进作用。在搭配卷材涂料时,要分清哪些溶剂对颜料的润湿分散有帮助。一般情况下,溶解能力好的溶剂因能提供较低的浆料黏度所以对颜料的润湿分散有帮助,但这些溶剂必须具有较高的沸点或馏程以适应一定的研磨分散条件。二是搭配混合溶剂时,其馏程范围要宽。为了保证卷材涂料成膜后具有优异的表面性能,混合溶剂的挥发要有一定的梯度,从而保证涂料在流动状态下固化,另外较宽的混合溶剂馏程为卷材涂料的快速固化提供了方便,可以根据需要适当提高低沸点溶剂的比例从而达到快速固化的目的,也可以通过提高高沸点溶剂的比例来达到改善涂膜表面性能的目的。
- (3) 综合考虑生产线的实际情况 设计卷材涂料配方时必须考虑生产线的实际情况和用户的具体要求。生产线的烘道长度、温度和生产线的速度及其涂装方式对涂料的固化时间、成膜要求及产品性能要求各不相同。在设计卷材涂料的配方时基板的表面温度和固化时间是两个最为关键的参数,这两个参数对卷材涂料中交联剂的用量和催化剂的用量影响较大。而涂装方式及辊筒的相互之间的比例直接影响了涂料的黏度和助剂的使用品种和用量,一般情况下,

快速生产线的辊筒转速相对较快,需要卷材涂料的黏度适当提高,助剂的品种和用量要优化选择和设计。

116. 卷材涂料所用的交联剂有哪些?如何选择?

卷材涂料是一种交联型涂料。交联剂在卷材涂料中的地位非常重要,它直接关系着卷材涂料的性能,无论是机械性能或是耐久性都与交联树脂有关。卷材涂料常用的交联树脂分为两类:一类是氨基树脂:一类是封闭型聚氨酯。

(1) 氨基树脂 氨基树脂是由含氨基 (一NH₂) 或酰氨基 (一CONH₂) 官能团的化合物与醛类、醇类通过羟甲基化反应、缩聚反应和醚化反应得到一类含有羟甲基、亚氨基或烷氧基的热固性树脂。该类树脂是烘烤型涂料应用最多的交联树脂。

氨基树脂最常用的氨基化合物有以下几类:三聚氰胺,苯代三 聚氰胺,尿素,甘脲,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺。

氨基树脂常用的羟甲基化原料是甲醛 (HCHO)。氨基树脂常用的 醚 化 原 料 有 甲 醇 (CH_3OH) 、丁 醇 (C_4H_9OH) 、乙 醇 (C_2H_5OH) 等。按照不同的分类标准,氨基树脂有以下几种分类方法。

- ① 按醚化物不同分类 按醚化物的不同,氨基树脂可分为甲醚化氨基树脂、丁醚化氨基树脂、乙醚化氨基树脂和甲丁混合醚化氨基树脂。最常用的是甲醚化氨基树脂和丁醚化氨基树脂。卷材涂料中甲醚化氨基树脂的使用范围更广,在有些体系中也使用丁醚化氨基树脂,如环氧脲醛型卷材涂料底漆中,有些卷材涂料生产商也在面漆体系中使用丁醚化氨基树脂。从理论上讲,部分丁醚化氨基树脂反应活性高但自缩聚倾向大,容易影响卷材涂料的力学性能;完全丁醚化的氨基树脂反应活性不如甲醚化氨基树脂,基本无使用价值,这也是为什么大多数卷材涂料生产商选择高甲醚化氨基树脂做交联剂的原因。
- ② 按氨基化合物不同分类 如上所述,合成氨基树脂有不同的氨基化合物可以选择,不同的氨基化合物生产的氨基树脂产品性

能各不相同。按氨基化合物的不同,氨基树脂可分为三聚氰胺类、 苯代三聚氰胺类、脲醛类和丙烯酰胺类。

应用最广泛的是三聚氰胺类氨基树脂,该类氨基树脂具有良好的保光保色性、优异的耐水性和突出的耐候性。卷材涂料中应用最多的高甲醚化氨基树脂即是以此为氨基化合物合成的。另外,脲醛类氨基树脂在卷材涂料中也有使用,典型的代表是以尿素为氨基化合物合成的脲醛氨基树脂在环氧脲醛卷材涂料底漆中的应用,该体系在目前卷材涂料市场上正逐步萎缩,主要原因是其柔韧性差。除此以外,苯代三聚氰胺类氨基树脂在卷材涂料市场上也有一定的动位,其优势主要表现在其优异的柔韧性和良好的耐水解性。该类产品目前在卷材涂料的底漆和背面漆体系中有一定的市场,相信随着预涂卷材工业的低温化的要求,该类产品的市场将进一步扩大,目前,该类产品最大的市场在印铁涂料方面。丙烯酰胺类氨基树脂,该类产品最大的市场在印铁涂料方面。丙烯酰胺类氨基树脂,该类产品最大的市场在印铁涂料方面。丙烯酰胺类氨基树脂,大聚单体合理,由此形成的涂膜应该具有良好的耐候性。由于价格方面的因素限制了其应用领域的拓宽,目前仅在卷材涂料及一些特殊场合有小量的使用,如光固化方面和重防腐领域等。

- ③ 按官能团种类分类 氨基树脂的官能团很多,主要有烷氧基(—CH₂OR)、亚氨基(—NH—)、羟甲基(—CH₂OH)。按照这些官能团的种类和含量可以将氨基树脂分为以下几类。
- a. 高醚化氨基树脂 该类氨基树脂烷氧基的含量很高,典型的代表是六甲氧基三聚氰胺树脂 (HMMM),除此以外,还有高丁醚化三聚氰胺树脂,因在实际应用中无很大的价值,所以没有形成稳定的市场化产品。另外,高醚化的脲醛氨基树脂有一定的市场应用价值,主要用在水性涂料体系中,如印铁包装材料用涂料领域等。卷材涂料中应用最多的是 HMMM,使用该类氨基树脂需要强酸做催化剂,尤其是在要求快速固化的预涂卷材工业领域。该类氨基树脂具有良好的韧性和硬度的平衡性,其综合性能相当突出,能够满足卷材涂料硬度、韧性、耐候性、耐化学性等方面的性能要求。

- b. 中等醚化程度氨基树脂 该类氨基树脂含有部分烷氧基及 其他类型的官能团,但以烷氧基为主。因该类树脂含有其他官能 团,使得该类氨基树脂的反应活性大大提高,主要是其他官能团使 氨基树脂自身发生缩聚反应,从而提高了该类树脂的反应活性。同 时,因为这些自缩聚反应,使得应用该类氨基树脂的涂料韧性稍显 不足。但一些卷材涂料体系中仍然使用该类氨基树脂,这主要是出 于两方面的考虑:一方面是使用了该类氨基树脂可以有效地提高涂 料的反应活性,对提高预涂卷材生产线的速度、降低烘烤温度有很 大的帮助,同时,使用该类氨基树脂的卷材涂料不需要使用酸催化 剂,另一方面是使用该类氨基树脂的卷材涂料,其涂膜硬度大大 提高。
- c. 高亚氨基氨基树脂 高亚氨基树脂是指含有大量亚氨基的树脂,由于亚氨基含量高,其他官能团的含量相对就小。亚氨基的反应活性很高,既可与基体树脂中的羟基(—OH)、羧基(—COOH)发生反应,也可以发生自缩聚反应,使得使用该类氨基树脂的涂料形成的涂膜硬而脆。卷材涂料中一般不使用该类氨基树脂,该类氨基树脂在水性涂料、汽车涂料及其他工业烤漆中应用较多。

氨基树脂与聚酯树脂可以发生交联反应,形成不同性能的涂膜,有关氨基树脂的反应主要有以下几类。

① 与聚酯树脂分子中羟基的反应 氨基树脂分子中的烷氧基 是氨基树脂的主要交联反应官能团,它可以与聚酯树脂分子中的羟 基进行醚交换反应,在酸催化的作用下,这种醚交换反应更为迅 速、反应式如下:

$$=$$
N $-$ CH₂OR + HO $-$ R' \longrightarrow $=$ N $-$ CH₂OR' + HOR

除此以外,氨基树脂分子中的羟甲基也可与聚酯分子中的羟基 发生反应,反应式如下:

$$=N-CH_2OH + HO-R' \longrightarrow =N-CH_2OR' + H_2O$$

② 与聚酯树脂分子中的羧基的反应 聚酯树脂中除含有羟基外,还含有一定数量的羧基,树脂中少量羧基的存在对提高涂料的颜料分散、稳定有一定的帮助作用。反应式如下:

$$=N-CH_2OR + R'COOH \longrightarrow =N-CH_2-OOCR' + ROH$$

羧基和氨基树脂的反应速度很慢,且是一个可逆反应,但这些 羧基基团要尽可能确保完全交联固化,因为残留的羧基基团会增加 涂膜的亲水性。

③ 氨基树脂的自身缩聚反应 氨基树脂中的羟甲基除能与聚酯分子中的羟基发生交联反应外,还会发生自缩聚反应,主要反应式如下:

$$= N - CH_2OH + = N - H \longrightarrow = N - CH_2 - N = + H_2O$$

$$= N - CH_2OH + = N - CH_2OH \longrightarrow = N - CH_2 - N = + HCHO + H_2OH$$

氨基树脂分子中,这些羟甲基和亚氨基的反应活性要比烷氧基的活性高,所以,部分醚化的氨基树脂因含有复杂的官能团,其反应活性要比全醚化的氨基树脂高出很多。由于氨基树脂分子自身缩聚形成的结构硬而脆,其涂膜的韧性则稍显不足。

(2) 封闭型聚氨酯 除氨基可做卷材涂料的交联剂以外,封闭型聚氨酯作为交联剂在卷材涂料中的应用随着卷材涂料技术的发展也日益增多。该类交联剂一般先由异氰酸酯和醇类或醇醚类单体反应生成部分加成物,再由不同的封闭剂对此进行封闭。醇类或醇醚类单体的选择对产品的韧性及硬度影响较大,封闭剂的选择决定产品的解封温度。常用的封闭剂有酚类、酰胺类、酮肟类和咪唑类等。

该类交联剂至少在以下几个方面体现了其在卷材涂料中的 优势:

- ① 优异的韧性和硬度的平衡性 封闭型聚氨酯可以通过调整加成物和封闭物的种类和异氰酸酯的种类得到韧性和硬度良好平衡性的产品。
- ② 良好的附着力 封闭型聚氨酯具有比氨基树脂更好的附着性,尤其是 HDI 类和 IPDI 类单体封闭的产物。这方面的性能也主要得益于其独特的氨酯键的存在,该类基团对底材的附着性非常突出。
 - ③ 厚涂层性 卷材涂料的耐久性和涂层的厚度关系极大,太

薄的涂层不可能提供优异的耐久性。而氨基树脂不能提供太厚的涂层, 否则涂层表面会产生气泡和针孔。

- ④ 优异的耐久性 如果选择合适的单体,封闭型聚氨酯具有比氨基树脂更为优异的耐久性,这主要是因为该类交联剂的耐湿热性和耐水解性要比氨基树脂更为优异。
- ⑤ 更好的环保性能 封闭型聚氨酯与羟基饱和聚酯的反应是官能团间的加成反应,没有副产物产生,而氨基树脂与羟基饱和聚酯的反应是缩聚反应,不可避免地会产生一定的副产物,且这种副产物很多是有毒有害产品,对人体和环境会造成一定程度的损害。

以上这些优势使得封闭型聚氨酯在卷材涂料的体系中得到了日益广泛的应用。但值得注意的是不同种类的卷材涂料应该使用相应的封闭型聚氨酯,考虑到产品的价格和实际应用方面的要求,底漆和背面漆一般选择 TDI 类型的产品,面漆因为有耐候性方面的要求,不能选择 TDI 类的产品,大多采用 HDI 类和 IPDI 类。但目前该类产品的价格较高,还没有得到国内大多数用户的认可,相信随着市场的发展和技术的进步,该类交联剂将会拥有日益广泛的市场。

117. 卷材涂料如何选用颜料?

卷材涂料需要使用不同的颜料来满足预涂卷材保护、装饰及功能化方面的要求,卷材涂料涂装基板位置不同,相应颜料品种的选择也各不相同。

(1) 面漆颜料的选择 卷材涂料面漆是卷材涂料品种中要求最高的品种,该类涂料同时强调涂料对基板的装饰和保护作用,少数产品要求提供功能化方面的性能。选择该类涂料的颜料要综合考虑这些要求,如选择白色颜料就要使用金红石型钛白粉,蓝色颜料以BS 稳定型酞菁蓝为好,红色颜料以喹吖啶酮红和钼铬红为佳。这些颜料在赋予涂膜色彩和遮盖力的同时能提供良好的耐候性。除此以外,有些颜料在赋予涂膜色彩和遮盖力的同时也能提供一些功能性作用,如铬黄类颜料、磷酸盐类颜料等。另外,卷材涂料面漆中

有时也使用一些金属颜料,最重要的金属颜料是片状铝颜料,该类颜料分漂浮型和非漂浮型,在家电用预涂卷材中使用较多。总之,卷材涂料面漆选择原料时要兼顾装饰性、保护性和功能化三个方面的性能要求,使制得的涂膜具有良好的视觉效果和优异的耐久性。

- (2) 背面漆颜料的选择 相对于卷材涂料面漆,卷材涂料背面漆的要求要稍微宽松一点,选择该类颜料要兼顾成本、遮盖力和耐久性三方面的要求。出于成本方面的要求,预涂卷材生产商给卷材涂料生产商施加了很大的价格压力,在卷材涂料面漆中,因为要考虑耐久性、装饰性等各方面的性能,卷材涂料生产商无法给出太低的价格,而在卷材涂料的背面漆中,只要能够满足遮盖力和适当的耐久性的要求,生产商可以将颜料的价格作为一项重点考察的项目。必要时,可以添加一些体质颜料。
- (3) 底漆颜料的选择 卷材涂料底漆颜料的选择突出两方面的要求。一是保护功能,卷材涂料底漆对基板的保护作用是非常关键的,尤其是在抗腐蚀性方面,防锈颜料起到了关键性的作用,目前使用最多的防锈颜料是铬黄类颜料,该类颜料分散性好,防腐蚀性能好,市场上生产商也较多,同时提供了适宜的价格。但该类颜料也有很大的缺点,如毒性大,涂层的后处理困难;长效防腐蚀性差等。目前,新型无毒防锈颜料市场上已有比较成熟的产品,如磷酸锌铝类颜料、磷酸盐类颜料和一些无机复合防锈颜料等。另一方面,在选择卷材涂料底漆颜料时,价格也是要考虑的一大因素,如钛白粉的选择,如果没有特殊的要求,一般会选择锐钛型,必要时也可使用一些体质颜料。

118. 卷材涂料常用的颜料有哪些?

根据卷材涂料装饰性、保护性和功能化方面的要求,卷材涂料常用的颜料可以分为以下几类。

(1) 白色颜料 卷材涂料使用最多的白色颜料是钛白粉,钛白粉根据结晶类型的不同可分为金红石型和锐钛型两种,其中金红石型钛白粉因遮盖力高、耐候性好,尤其是其抗粉化性突出的特点而

- (2) 有色颜料 卷材涂料使用的有色颜料有酞菁蓝、钼铬红、 喹吖啶酮红、氧化铁黄、永固紫、铬黄、炭黑等,选择这些颜料时 要兼顾以下几方面的性能。
- ① 颜色 颜料的颜色是选择颜料最重要的判断依据。颜料生产商提供颜料的色卡包括颜料的主色和冲淡色。很多时候,涂膜的颜色是由很多颜料体现出来,即便是同一种颜料,也会因生产工艺和原料的不同其色相表观各不相同,卷材涂料生产商必须根据客户的具体样板颜色选择合适的原料和配方。
- ② 遮盖力 作为考察颜料一项重要指标,遮盖力是反映颜料对光线的散射和吸收的情况的指标,兼具散射和吸收两种作用的颜料能够提供更好的遮盖力。
- ③ 分散性 颜料良好的分散性会给涂料的生产、外观带来很多方便和良好的效果,同时,分散性好的颜料能改善涂料的施工性和涂膜的表面效果。如果其他性能一样,人们会选择分散性好的颜料。为了提高颜料的分散性,颜料生产商对颜料的表面进行了一定处理,如表面包膜处理和极性化处理等,这些处理改善了颜料的分散性,但在使用前最好了解这些处理方式以确定它们对涂料体系没

有影响。

- ④ 耐久性 有些颜料对光降解很敏感,这些降解会导致颜料颜色损失或色相变化。当然,这些颜料的耐久性要与基体树脂的选择有关,但详细了解颜料供应商提供的颜料技术数据会对颜料的选择和涂料配方的设计有很大的帮助。
- ⑤ 耐热性 卷材涂料成膜一般要经过高温烘烤,这些条件要求卷材涂料用的颜料有一定的耐热性,一些有机颜料在高温条件下要变色、升华,这些变化会造成涂膜色相的变化,根据卷材涂料的成膜特点,严格对颜料的耐热性进行测试是必须的。
- (3) 功能化颜料 颜料除了提供颜色、遮盖力以外,有些颜料还具有功能化的作用。最重要的例子是防腐蚀颜料,如铬酸盐颜料、磷酸盐颜料和其他复合性防锈颜料用在卷材涂料底漆上,通过阳极区钝化起到保护钢板的作用,这些颜料一般微溶于水。除此以外,消光颜料也是一类功能型颜料,虽然高体积比的颜料浓度能够达到这种效果,但出于其他方面问题的考虑,这种方法在卷材涂料中很少使用。另一种功能型的颜料是导电颜料,这类颜料在家电和办公家具用卷材涂料领域使用较为广泛。

总之,卷材涂料颜料的选择要体现卷材涂料的装饰性、保护性和功能化方面的要求。除此以外,颜料的含水量、耐化学性、毒性、价格等因素也是在选择颜料时必须考虑的问题。综合考虑以上因素,选择合适的颜料是生产卷材涂料的关键环节。

119. 卷材涂料常用的助剂有哪些?

助剂之于涂料正如调味品之于菜肴,卷材涂料也一样离不开助剂。与其他涂料一样,卷材涂料常用的助剂除润湿分散、表面张力控制、性能改善等助剂之外,还用到适当的催化剂,这主要是因为卷材涂料属高温快速成膜的涂料,在短时间内要得到理想的涂膜必须加入催化剂。以下就卷材涂料常用的助剂简单做一些介绍。

(1) 润湿分散剂 颜料在生产过程中常常粘连成聚集体,研磨 这些聚集体并形成稳定的分散体是涂料制造的关键环节。稳定分散 体的形成包括三个方面。

- ① 润湿 润湿是使基料取代颜料颗粒或聚集体表面的空气和其他组分,润湿是颜料分散的基础,此时选择润湿分散助剂主要目的是降低基料的表面张力使其低于颜料的表面自由能。当然,助剂在此过程中只能起到辅助的作用,基料的黏度、分子结构是颜料润湿的决定性因素。
- ② 分离 分离是将颜料聚集体分散成单独的颜料颗粒,一般情况下不要碾碎颜料颗粒,因为有些颜料生产商在生产颜料时进行了必要的表面处理,如果碾碎这些颜料颗粒,其表面处理会遭到破坏。此时,助剂的作用主要是降低体系的黏度,使颜料能更易分离。
- ③ 稳定化 颜料经过润湿分散后会形成一定的细度和良好的外观效果,但分散体如果不能稳定,颜料颗粒将会相互吸引形成絮凝,絮凝会造成返粗现象,影响涂膜的表面效果;有时会造成颜料的沉降,影响涂料的稳定性;同时,较大的颜料絮凝颗粒会降低对光线的散射,从而影响涂料的遮盖力、处理稳定性方面的问题,可以选择一些合适的助剂,如处理过的膨润土、微胶体和蜡冻等。

很多助剂具有复合作用,但在卷材涂料的实际生产过程中,最好选择 $1\sim2$ 种润湿分散剂,使其在不同的过程中发挥不同的作用,使颜料经过润湿分散形成稳定的分散体。

- (2) 表面张力控制剂 卷材涂料是快速在线辊筒涂装,如果表面张力控制不当,会因此产生很多涂膜表面问题。产生涂料表面张力的原因有两个方面:一是涂料表面分子间作用力不对称,称此为横向作用力不对称;另一种是涂料表面作用力与涂料内部作用力不平衡,称此为纵向作用力不对称。因表面张力产生的涂料问题有以下几个方面。
- ① 流平 和大多数涂料一样,卷材涂料一般的施工所得涂膜为粗糙的,尤其是高线速的预涂卷材生产线更是如此,如果不能在有限的时间内解决流平问题,会影响到干膜的很多性能,如橘皮、辊筒的纹路、光泽、手感等。驱使涂料涂膜流平的动力是涂料的表

面张力,表面张力高的涂料其流平速度快,但太高的表面张力会使涂料涂膜产生其他方面的问题,如缩孔等。另外,黏度低、湿膜厚的涂料也有利于流平,但这些因素会造成如流挂等方面的问题。在实际操作过程中,卷材涂料大都使用流平助剂以获得满意的涂膜效果。但不同的流平助剂,其功能作用各不相同,适应的涂装方式也不尽相同,如在喷涂时,有时为了提高涂膜表面的流平效果,会添加少量的硅油做流平助剂,但在卷材涂料中为了减少辊筒涂装方面的问题,要尽可能少地使用硅油类流平助剂而尽可能使用改性丙烯酸酯类流平剂,尤其是在卷材涂料背面漆中建议最好不要使用硅类助剂,以减少生产复合板时产生粘接方面的问题。

- ② 缩孔 涂料太高的表面张力会造成涂膜缩孔现象的发生,在卷材涂料的实际应用过程中,这方面的问题比较普遍,主要反映为涂料对基板的润湿性差。如果涂料的表面张力太大以至于使湿膜在干燥之前不能形成均一的涂层,严重时会露出基板,形成缩孔现象,一般情况下回缩现象较多。解决这方面的问题要从两方面加以考虑:一是基板在涂装前要尽可能地清洗干净,减少基板上油污、杂物对涂料性能的影响;二是使用表面张力控制助剂,降低涂料的表面张力,使其大小与基板表面的自由能相接近。
- ③ 浮色、发花 浮色和发花是两个近似的概念,但又有所区别。浮色是均匀的颜色从涂料体系中分离出来的现象;发花是因两种以上的颜色没能解决好分散方面的问题造成的。两者的共同之处都是颜料的润湿分散方面存在问题,尤其是分散体的稳定方面存在问题。解决问题常用的方法是添加润湿分散剂,但这类润湿分散剂要选择在高速分散条件下能发挥作用的助剂,如劲辉公司的Rabyo3、康普顿公司的A260等。另外,溶剂方面的调整也可以解决这方面的问题,其挥发性慢的溶剂有利于改善这方面的性能。
- ④ 气泡、针孔 涂料在生产过程中需要高速搅拌,在此过程中会混入空气形成泡沫,泡沫在卷材涂料的湿膜涂装过程中会破裂从而产生针孔或爆孔现象。解决这方面的问题可以在涂料配制过程中加入消泡剂,从而降低涂料的表面张力,减少泡沫的生成,最常

用的是聚丙烯酸辛酯类助剂,聚二甲基硅氧烷虽然消泡性较好,但由于添加量难以控制,造成其他方面问题的可能性大,一般客户不大使用。

(3) 成膜助剂 在此讨论的成膜助剂主要是催化剂。因为卷材涂料是快速干燥成膜的涂料,必须使用催化剂使其在短时间内有交联成膜的可能。根据使用交联剂的种类不同,卷材涂料使用的催化剂类型也各不相同,在以氨基树脂为交联剂的涂料体系中,一般使用封闭型酸催化剂;而在封闭型异氰酸酯类为交联剂的涂料体系中一般使用锡类催化剂。

目前中国市场上使用氨基树脂为交联剂的卷材涂料为主要体系,与此相对应的封闭型酸催化剂为使用最为广泛的催化剂,作为酸催化剂的主体酸种类很多,使用最广泛的是对甲苯磺酸类,但该体系在卷材涂料面漆中使用是可以的,但在卷材涂料底漆和背面漆中并不是一种理想的酸催化剂。

酸催化剂目前在中国最知名的供应商有两家:一是美国金氏公司,其产品品种多;二是加拿大 Canfair 公司的产品,比较有特色。客户在选择酸催化剂产品时要注意不同产品的催化主体酸结构、封闭剂的类型和相应的解封温度,综合考虑上述三方面的因素是制造卷材涂料的关键。

120. 卷材涂料的溶剂如何选择?

大多数的涂料使用溶剂,它们在涂料施工和成膜过程中起着控制黏度、帮助流平的作用,同时对涂料涂膜的其他性能有着一定的促进作用。卷材涂料也是如此,大多数的卷材涂料使用溶剂。

卷材涂料的干燥特点是瞬时、高温,溶剂在此过程中起着关键的作用。一方面,溶剂在此过程中起着降低体系黏度、帮助流平的作用,另一方面,溶剂对改善涂膜的表面性能有着关键性的作用,并对涂膜的附着性、耐久性有着一定的影响。卷材涂料选择溶剂要注意以下几个方面的问题。

(1) 溶剂自身的性能 溶剂的流程、挥发性、溶解度参数是溶

剂自身的特点,卷材涂料生产商在选择溶剂时要结合卷材涂料自身的特点,合理选择、搭配溶剂,使其既能起到降低涂料体系黏度的目的又能具有较宽的挥发梯度,从而起到改善涂膜性能的目的。

- (2) 有利于涂料生产的原则 溶剂不但对涂料的施工、成膜有影响,在涂料的生产过程中也起着关键的作用,如极性较强的溶剂有利于颜料的润湿分散,羟基类溶剂对减少气泡的产生有一定的帮助作用,高沸点的溶剂对消泡、减少浮色发花有一定的帮助等。综合考虑溶剂的这些特点,在涂料生产过程中不同阶段使用不同的溶剂非常关键。
- (3) 环保方面 溶剂在使用过程中会挥发到大气中,一些溶剂 更是有一定的毒性和危害性,虽然在卷材涂料的使用过程中,客户 有必要的溶剂回收系统,但从环保和经济两个方面考虑,大量使用 溶剂是不利的,这也是卷材涂料要解决的一个问题。解决这方面的 问题需要卷材涂料的供应商和客户一起努力。一方面,卷材涂料所用的原料要减少溶剂的使用或在卷材涂料生产过程中能够减少溶剂的使用,另一方面,用户开发新的涂装方式和固化方式也是减少使用溶剂的重要途径。

第十章 饱和聚酯生产的安全注意事项

饱和聚酯树脂及其涂料的生产过程中,安全生产的八字方针"安全第一,预防为主"是任何企业在生产经营活动中必须严格遵守的,如果企业对安全生产不重视,导致企业事故不断,企业就无法继续生存,也就谈不上创造财富了。从涂料行业的事故情况分析,绝大部分事故是由于违章操作所引起,要有效地预防事故发生,必须严格遵守工艺纪律、安全规程,杜绝习惯性违章的发生。

121. 什么是习惯性违章?有什么危害?

习惯性违章是指那些违反生产纪律、安全规程,坚持不良工作习惯的行为。违章作业实质上是一种对安全生产认识不够、盲目按固有的不良习惯操作,违反各类操作规程的行为,对安全生产有极大危害。

实际生产时,往往是有些进厂时间较长的老职工,自以为对操作很了解、很熟练,认为"只要不出事故,这样的操作方法就是可行的",为了省事,省略了一些自以为不必要的检查核对步骤,采取了自以为简单方便的操作,违反了规定的操作程序和安全注意事项,致使险情发生,甚至导致事故。反而是新进厂、操作还不熟练、经验不丰富的职工,不会发生习惯性违章。因此要加强对职工的教育,严肃工艺纪律,告知职工违章可能发生事故的严重性,明确操作工的职责就是不折不扣地执行工艺规程,职工有建议和想法可以向技术部门反映,绝对不允许擅自更改操作程序,修改工艺规程是技术部门的权利和职责。

在实际工作中,并不是每起习惯性违章都能引发事故,所以有些工人对这种行为满不在乎,而且看起来简化了操作步骤又没酿成事故,既简单又方便,按照自己的意志或凭想像进行操作,那是非常不好的工作习惯。但"违章不一定出事故,事故必然出自违章",这是事故发生的客观规律和必然结果。我们要认清习惯性违章的本质及其危害性,深刻领会习惯性违章的特点。习惯性违章是受一定心理支配的习惯性工作方式,人们要纠正一种具体的违章行为非常容易,但要改变不良的习惯比较难,需要经过长期的努力才能改变。

122. 什么情况下容易产生静电?怎样防止静电危害?

组成物质的原子由带正电荷的质子和带负电的电子组成。如果 两个物体带有等量的异种电荷,当它们放在一起时,由于正、负电 荷电量相等,对外部其他物体的作用互相抵消,因此对外表现出不 带电的现象,处于电中性状态。 物质的内层电子受原子核吸引力较大,被牢固束缚在原子内,但外层电子受到原子核束缚较弱,容易受到外界影响。但两个物体互相摩擦时,一些电子离开原来的原子而侵入其他的原子,失去电子的原子因缺少电子数而带有正电现象,称为阳离子,得到电子的原子因增加电子数而呈带负电现象,称为阴离子(见图 10-1)。

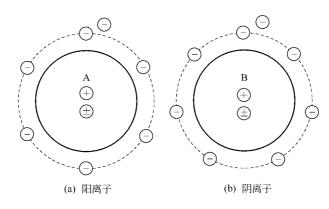


图 10-1 阳离子和阴离子的结构

造成电子不平衡分布的外力包含各种能量(如动能、位能、热能等)。在日常生活中,任何两个不同材质的物体接触后再分离,即可产生静电,静电产生的原因分为摩擦及感应两种。当两个不同的物体相互接触时就会使得一个物体失去一些电荷而带正电,而得到一些电荷的物体则带负电,若在摩擦分离的过程中电荷没有中和,电荷就会积累使物体带上静电。所以两个物体接触后分离就会带上静电,也即摩擦产生静电。电子元器件暴露在带电体的电场中感应产生静电电荷,当感应电场的电压梯度达到材料的绝缘强度时,电子元件就会被击中而遭破坏。

所以在人们的周围环境甚至人们的身上都会带有不同程度的静电。当静电积累到一定程度时就会发生放电,静电放电有可能产生严重危害,在石化工业中由于静电放电多次引起汽油着火爆炸事故;如果在聚酯树脂及其涂料的生产过程中发生静电放电的情况,也有可能造成严重后果。用于输送在可燃范围内原料的机械设备,

应防止在正常操作和设备故障情况下,产生静电积累、火花或其他 着火源。

为防止静电可能造成的严重后果,应对设备采取适当的措施,如放电、屏蔽等方法,使其静电不能无限制累积。不同的情况下对静电敏感范围不同,应该采用的防静电技术和方法也不同。所以,在考虑防静电措施时,都必须了解设备的防静电要求,准确地测定材料的导电性、抗静电性及对外静电场的屏蔽性能,合理选择材料和方法,以达到理想的效果。

123. 生产过程中的用电常识和注意事项有哪些?

电是一种能量。它不是凭空产生的,而是由其他一次能源,如 水能、热能、机械能、原子能等转换来的二次能源。电流可以通过 的物体,都可称为导体,各种金属是导体,人的身体也能传电,也 属于导体。人若不慎触电,时间越长、电压越高、电流越大,对人 的伤害越大。电流通过人体后,能使肌肉收缩产生运动,造成机械 性损伤,会刺激人的中枢神经系统和心脏,可以使人的呼吸受到抑 制或者血液循环中断,从而殃及人的生命。

万一发生电气火灾,要先停电救火,未切断电源前,救火时不能用水浇,因为水也是导体,可用砂土来灭火。关闭电源后,不会 因救火引发触电事故,生产车间发生其他原因引起的火灾,一般情况下,也应该切断电源。

触电事故一般是由于缺乏安全用电知识或不遵守安全技术要求、违章作业所致,因此应注意电气设备的安装或维修应由电工来进行,生产设备上使用的所有电动机、排风扇等金属外壳的电气设备,应按规定进行接地。移动电气设备时,一定要切断电源,再移动设备,不允许带电移动,电动机、排风扇等带金属外壳的电气设备移到新地点后,要先接地线,并对设备进行检查,确认无误后,才能开始使用。

124. 如何对原料进行分类和分类管理?

饱和聚酯树脂的合成以及用饱和聚酯加工涂料,使用了物理化学性能各异的多种化工原料。从安全和生产上看,对化工原料实施分类贮存和分类管理是非常必要的。化工原料的分类有专门的国家标准明文规定,从管理上看,更引人关注的是危险化学品的分类和管理,若失控,将引发严重后果。

合成聚酯树脂和以树脂为基础加工涂料产品,所采用的原料有属于危险品的,也有不属于危险品的。属于危险品的都是液体原料,固体原料(如多元醇、多元酸、颜料等)一般都不属于危险品。为了规范原料的分类和管理,确保危险品的安全和贮存,按国家颁布的危险品等级对原料进行划分。易燃液体危险性一般按闪点大小来分类,但不同的分类方法还是有些差异。

石化行业标准 SY/T 6344—1998 《易燃和可燃液体规范》中,将可燃液体化工原料分为易燃液体和 I 级液体。

易燃液体可分为以下类别:

37.8℃ ≤闪点 < 60℃的液体为 Ⅱ 级液体;

60℃≪闪点≪93℃的液体为ⅢA 级液体;

闪点≥93℃的液体为ⅢB级液体。

Ⅰ级液体可分为以下类别:

闪点<22.8° 、沸点<37.8° 的液体为 I A 级液体;

闪点<22.8 $^{\circ}$ 、沸点≥37.8 $^{\circ}$ 的液体为IB级液体;

22.8℃ ≤闪点 < 37.8℃的液体为 IC 级液体。

化工行业也有采用按甲、乙、丙三类对危险品来分类的,其中 甲类、乙类称为易燃液体,丙类称为可燃液体。

闪点≪28℃的液体为甲类液体;

28 \mathbb{C} < 闪点 ≤ 61 \mathbb{C} 的液体为乙类液体;

闪点>61℃的液体为丙类液体。

可燃液体由于其闪点不同,危险性也不同,其分类管理、贮存 都有不同的规定,液体应贮存在与规定相符的贮罐或容器中,所有 贮存液体的压力容器应遵循锅炉压力容器法规和公认的标准严格执 行。涂料产品包装的类型、规格应符合 GB 12469-1990 《危险货物包装通用技术条件》及《铁路危险货物运输管理规则》中对危险货物的包装要求。

附录一 卷材用聚酯面漆 (企标)

1 范围

本标准规定了卷材用各色聚酯面漆的技术要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存等。

本标准适用于彩色卷材涂布机组生产彩色卷材时,使用的各种 彩色聚酯而漆。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

- GB/T 1725-1989 涂料固体含量测定法
- GB/T 1764—1989 漆膜厚度测定法
- GB 3186—1989 涂料产品的取样
- GB/T 6739—1996 漆膜硬度铅笔测定法
- GB/T 9754—1988 色漆和清漆不含金属颜料的色漆漆膜之20°、60°和 85°镜面光泽的测定

GB/T 13448—1992 彩色涂层钢板及钢带试验方法 ASTM D2244—1993 不透明材料色差的仪器评定 ASTM D3794—2000 卷材涂料的试验方法

3 技术要求

卷材用各色聚酯面漆性能应符合表1技术指标的要求。

- 4 试验方法
- **4.1** 试板制备:供需双方认可的经前处理的合格试板,试板尺寸为 150mm×250mm。

表 1 技术指标

项目	指标	项目	指标	
 黏度/s	28±2	弯曲/T ≤	3	
质量固体含量/%	按不同颜色要求定	光泽(60°)	按用户要求定	
最高金属板温度 (PMT)/℃	224~232	铅笔硬度	F~2H	
	25 2	冲击强度/J	9.04	
固化时间/s	25±2	耐溶剂性(MEK)	100(银色 50)	
色差 $(\Delta L, \Delta a, \Delta b)$	± 0.30	/次		
漆膜厚度 $/\mu\mathrm{m}$	20 ± 2			

- 4.2 试样制备:在试板上用刮棒涂配套底漆,干燥后,漆膜厚度达到 $5\sim 8\mu m$ 后,再涂面漆,烘干固化,厚度为(20 ± 2) μm (不含底漆)。
- 4.3 黏度的测定

按 ASTM D 3794—2000 规定中 7.1.2 进行。

4.4 质量固体含量的测定

按 GB/T 1725—1998 规定中甲法进行。

4.5 最高金属板温度的测定

涂漆样板在烘烤时应达到的最高温度,即固化温度,采用贴在金属板上示温纸指示温度(示温纸在烘箱内受热变黑色指示的温度),温度精度为+1%。

4.6 固化时间的测定

用秒表记录涂漆样板从进烘箱使其达到最高金属板温度时出烘箱的这段时间。

4.7 色差的测定

按 ASTM D 2244 规定进行。

4.8 漆膜厚度的测定

按 GB/T 1764—1989 规定中乙法进行。

4.9 弯曲的测定

按 GB/T 13448—1992 规定中第三篇进行。

4.10 光泽的测定

按 GB/T 9754 规定进行。

4.11 铅笔硬度的测定

按 GB/T 6739 规定进行。

4.12 冲击强度的测定

按 GB/T 13448—1992 规定中第四篇进行。

- 4.13 耐溶剂性的测定
- **4.13.1** 方法:本方法规定用 $3\sim4$ 层粗纱布围着带有橡胶指套的手指,浸入丁酮中,再充分挤干(不允许有溶剂滴落),立即用浸透溶剂的粗纱布在待测试样表面用力来回摩擦。来回行程至少 $200\,\mathrm{mm}$,摩擦压力从适中到较重,以约 $19.6\sim24.5\mathrm{N}$ 的力,速率约 100 次/min 往复,并记录摩擦次数(以一个来回计一次)。连续地摩擦,当粗纱布因溶剂挥发而偏干时,需常把纱布浸入丁酮中,使整个过程纱布始终保持湿润,摩擦至漆膜损坏或达到规定次数为止。
- **4.13.2** 评定:以试样在往复 200mm 行程试验区域靠中间 150mm 部分为准,此区间有任何涂层脱落,即为损坏涂层,记录此时摩擦次数,或达到预定往复次数,仍未损坏涂层,即为达到指标。

5 检验规则

5.1 组批

产品以每一槽为一批,每批由检验部门按本标准进行检验,保证所有出厂产品都符合本标准的技术指标,并附有质量合格证,必要时另给使用说明及注意事项。

5.2 取样

取样方法将槽内产品搅拌均匀,取样量不少于 0.6kg,样品一分为二,一份密封储存备查,另一份作检验用。

5.3 出厂检验

本标准第3条列出的全部技术要求为出厂检验项目。

5.4 判定规则与复验

若检验结果有任何一项不符合本标准要求时,应重新自该批产品中取混合试样,对该不合格项目进行复验,若复验结果符合本标准要求规定时,则判该批产品为合格品,反之,则判该批产品为不合格品。

5.5 仲裁检验

供需双方在产品质量上发生争议时,由供需双方协商解决或由 法定质量监督机构按 GB 3186 规定取样后进行仲裁检验。

- 6 标志、包装、运输、贮存
- 6.1 标志

包装容器应有明显标志,注明生产厂名称、地址、商标、产品 型号名称、产品标准号、净含量和批号或产品日期。

6.2 包装

卷材用各色聚酯面漆应包装在清洁、干燥、密封的容器中。

6.3 运输

该产品在运输时,应防止雨淋、日光曝晒,并应符合交通部门 的有关规定。

6.4 贮存

该产品应放在阴凉、通风、干燥的库房内,防止日光直接照射,并应隔绝火源,远离热源。贮存期自生产日起为一年。超过贮存期可按本标准规定的项目进行检验,如结果符合要求仍可使用。

附录二 卷材用淡黄环氧底漆 (企标)

1 范围

本标准规定了卷材用淡黄环氧底漆的技术要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存等。

本标准适用于淡黄环氧底漆,产品主要用于彩色卷材涂布机上的涂装、固化,与聚酯树脂、丙烯酸树脂、改性聚酯树脂生产的面漆配套,具有良好的附着力和柔韧性。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 1725—1989 涂料固体含量测定法

GB/T 1764—1989 漆膜厚度测定法

GB 3186—1989 涂料产品的取样

GB/T 13448—1992 彩色涂层钢板及钢带试验方法

ASTM D3794—2000 卷材涂料的试验方法

3 技术要求

卷材用淡黄环氧底漆性能应符合表1技术指标的要求。

项 目	指标	项 目		指标
黏度/s	30 ± 5	漆膜厚度 $/\mu\mathrm{m}$		5~8
质量固体含量/%	44 ± 2	弯曲/T	\leq	3
最高金属板温度 $(PMT)/\mathbb{C}$	241~249 冲击强度 /J			9.04
固化时间/s	30 ± 2	耐溶剂性(MEK)/次	\geqslant	3

表 1 技术指标

- 4 试验方法
 - **4.1** 试板制备:供需双方认可的经前处理的合格试板,试板尺寸为 $150 \text{mm} \times 250 \text{mm}$ 。
- 4.2 试样制备:在试板上用刮棒涂漆,干燥后,漆膜厚度为 $5{\sim}8\mu\mathrm{m}$ 。
- 4.3 黏度的测定

按 ASTM D3794—2000 规定中 7.1.2 进行。

4.4 质量固体含量的测定

按 GB/T 1725—1998 规定中甲法进行。

4.5 最高金属板温度的测定

涂漆样板在烘烤时应达到的最高温度,即固化温度,采用贴在金属板上示温纸指示温度(示温纸在烘箱内受热变黑色指示的温度),温度精度为+1%。

4.6 固化时间的测定

用秒表记录涂漆样板从进烘箱使其达到最高金属板温度时出烘箱的这段时间。

- **4.7** 漆膜厚度的测定 按 GB/T 1764—1989 规定中乙法进行。
- **4.8** 弯曲的测定 按 GB/T 13448—1992 规定中第三篇进行。
- **4.9** 冲击强度的测定 按 GB/T 13448—1992 规定中第四篇进行。
- 4.10 耐溶剂性的测定
- **4.10.1** 方法:本方法规定用 $3\sim4$ 层粗纱布围着带有橡胶指套的手指,浸入丁酮中,再充分挤干(不允许有溶剂滴落),立即用浸透溶剂的粗纱布在待测试样表面用力来回摩擦。来回行程至少200mm,摩擦压力从适中到较重,以约 $19.6\sim24.5N$ 的力,速率约 100 次/min 往复,并记录摩擦次数(以一个来回计一次)。连续地摩擦,当粗纱布因溶剂挥发而偏干时,需常把纱布浸入丁酮中,使整个过程纱布始终保持湿润,摩擦至漆膜损坏或达到规定次数

为止。

4.10.2 评定:以试样在往复 200mm 行程试验区域靠中间 150mm 部分为准,此区间有任何涂层脱落,即为损坏涂层,记录此时摩擦次数,或达到预定往复次数,仍未损坏涂层,即为达到指标。

5 检验规则

5.1 组批

产品以每一槽为一批,每批由检验部门按本标准进行检验,保证所有出厂产品都符合本标准的技术指标,并附有质量合格证,必要时另给使用说明及注意事项。

5.2 取样

取样方法将槽内产品搅拌均匀,取样量不少于 0.6kg,样品一分为二,一份密封储存备查,另一份作为检验用。

5.3 出厂检验

本标准第3条列出的全部技术要求为出厂检验项目。

5.4 判定规则与复验

若检验结果有任何一项不符合本标准要求时,应重新自该批产品中取混合试样,对该不合格项目进行复验,若复验结果符合本标准要求规定时,则判该批产品为合格品,反之,则判该批产品为不合格品。

5.5 仲裁检验

供需双方在产品质量上发生争议时,由供需双方协商解决或由 法定质量监督机构按 GB 3186 规定取样后进行仲裁检验。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 标志

包装容器应有明显标志,注明生产厂名称、地址、商标、产品 型号名称、产品标准号、净含量和批号或产品日期。

6.2 包装

卷材用各色聚酯面漆应包装在清洁、干燥、密封的容器中。

6.3 运输

该产品在运输时,应防止雨淋、日光曝晒,并应符合交通部门

的有关规定。

6.4 贮存

该产品应放在阴凉、通风、干燥的库房内,防止日光直接照射,并应隔绝火源,远离热源。贮存期自生产日起为一年。超过贮存期可按本标准规定的项目进行检验,如结果符合要求仍可使用。

附录三 卷材用聚酯背面漆 (企标)

1 范围

本标准规定了卷材用各色聚酯背面漆的技术要求、试验方法、 检验规则和标志、包装、运输、贮存等。

本标准适用于彩色卷材涂布机组生产彩色卷材时,使用的各种 彩色聚酯背面漆。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方 研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

- GB/T 1725—1989 涂料固体含量测定法
- GB/T 1764—1989 漆膜厚度测定法
- GB 3186—1989 涂料产品的取样
- GB/T 6739—1996 漆膜硬度铅笔测定法
- GB/T 9754—1988 色漆和清漆不含金属颜料的色漆漆膜之20°、600°和 85°镜面光泽的测定
 - GB/T 13448—1992 **彩色涂层钢板及钢带试验方法** ASTM D 3794—2000 卷材涂料的试验方法

3 技术要求

卷材用各色聚酯背面漆性能应符合表1技术指标的要求。

- 4 试验方法
- **4.1** 试板制备: 供需双方认可的经前处理的合格试板, 试板尺寸为 $150 \text{mm} \times 250 \text{mm}$ 。
- 4.2 试样制备:在试板上用刮棒涂配套底漆,干燥后,漆膜厚度

达到 $5 \sim 8 \mu \text{m}$ 后,再涂面漆,烘干固化,厚度为 (9 ± 1.5) μm (不含底漆)。

表 1 技术指标

项 目	指 标	项目		指标
黏度/s	28 ± 2	弯曲/T	\geqslant	2
质量固体含量/%	60	光泽(60°)		40~60
最高金属板温度 $(PMT)/\mathbb{C}$	224~232	铅笔硬度	\geqslant	Н
固化时间/s	25 ± 2	冲击强度/J		9.04
漆膜厚度 $/\mu\mathrm{m}$	9 ± 1.5	耐溶剂性(MEK)/次	\geqslant	100

4.3 黏度的测定

按 ASTM D3794—2000 规定中 7.1.2 进行。

4.4 质量固体含量的测定

按 GB/T 1725—1998 规定中甲法进行。

4.5 最高金属板温度的测定

涂漆样板在烘烤时应达到的最高温度,即固化温度,采用贴在金属板上示温纸指示温度(示温纸在烘箱内受热变黑色指示的温度),温度精度为±1%。

4.6 固化时间的测定

用秒表记录涂漆样板从进烘箱使其达到最高金属板温度时出烘箱的这段时间。

4.7 漆膜厚度的测定

按 GB/T 1764—1989 规定中乙法进行。

4.8 弯曲的测定

按 GB/T 13448—1992 规定中第三篇进行。

4.9 光泽的测定

按 GB/T 9754 规定进行。

4.10 铅笔硬度的测定

按 GB/T 6739 规定进行。

4.11 冲击强度的测定

按 GB/T 13448—1992 规定中第四篇进行。

4.12 耐溶剂性的测定

- **4.12.1** 方法:本方法规定用 $3\sim4$ 层粗纱布围着带有橡胶指套的手指,浸入丁酮中,再充分挤干(不允许有溶剂滴落),立即用浸透溶剂的粗纱布在待测试样表面用力来回摩擦。来回行程至少 $200\,\mathrm{mm}$,摩擦压力从适中到较重,以约 $19.6\sim24.5\mathrm{N}$ 的力,速率约 100 次/min 往复,并记录摩擦次数(以一个来回计一次)。连续地摩擦,当粗纱布因溶剂挥发而偏干时,需常把纱布浸入丁酮中,使整个过程纱布始终保持湿润,摩擦至漆膜损坏或达到规定次数为止。
- **4.12.2** 评定:以试样在往复 200mm 行程试验区域靠中间 150mm 部分为准,此区间有任何涂层脱落,即为损坏涂层,记录此时摩擦次数,或达到预定往复次数,仍未损坏涂层,即为达到指标。

5 检验规则

5.1 组批

产品以每一槽为一批,每批由检验部门按本标准进行检验,保证所有出厂产品都符合本标准的技术指标,并附有质量合格证,必要时另给使用说明及注意事项。

5.2 取样

取样方法将槽内产品搅拌均匀,取样量不少于 0.6kg, 样品一分为二,一份密封储存备查,另一份作检验用。

5.3 出厂检验

本标准第3条列出的全部技术要求为出厂检验项目。

5.4 判定规则与复验

若检验结果有任何一项不符合本标准要求时,应重新自该批产品中取混合试样,对该不合格项目进行复验,若复验结果符合本标准要求规定时,则判该批产品为合格品,反之,则判该批产品为不合格品。

5.5 仲裁检验

供需双方在产品质量上发生争议时,由供需双方协商解决或由 法定质量监督机构按 GB 3186 规定取样后进行仲裁检验。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 标志

包装容器应有明显标志,注明生产厂名称、地址、商标、产品 型号名称、产品标准号、净含量和批号或产品日期。

6.2 包装

卷材用各色聚酯面漆应包装在清洁、干燥、密封的容器中。

6.3 运输

该产品在运输时,应防止雨淋、日光曝晒,并应符合交通部门 的有关规定。

6.4 贮存

该产品应放在阴凉、通风、干燥的库房内,防止日光直接照射,并应隔绝火源,远离热源。贮存期自生产日起为一年。超过贮存期可按本标准规定的项目进行检验,如结果符合要求仍可使用。

附录四 GB 7692—1999 涂装作业安全规程 涂漆前处理工艺安全及其通风净化

1 范围

本标准规定了涂漆前处理工艺及其通风净化的通用安全卫生技术要求。

本标准适用于涂漆前处理工艺及其通风净化系统的设计、施工 安装、验收及使用。船舶、桥梁、建筑物、大型金属构件等的涂漆 前处理作业亦可参照使用。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB 2493—1993 砂轮的回转试验方法
- GB 2894—1996 安全标志
- GB 2494—1995 **磨具安全规则**
- GB/T 3805-1993 特低电压 (ELV) 限值
- GB 3883.1—1991 手持电动工具的安全 第一部分:一般要求
- GB 4053. 3-1993 固定式工业防护栏杆安全技术条件
- GB 6514—1995 涂装作业安全规程 涂漆工艺安全极其通风 净化
 - GB 8978—1996 污水综合排放标准
- GB 12942—1991 涂装作业安全规程 有限空间作业安全技术 要求
- GB 14443—1991 涂装作业安全规程 涂层烘干室安全技术规定

- GB 16297—1996 大气污染物污水综合排放标准
- GB 50058—1992 爆炸和火灾危险环境电力装置设计规范
- GB J116-1987 建筑设计防火规范
- GB J187-1985 工业企业噪声控制设计规范
- GB J140—1990 建筑灭火器配置设计规范
- JB/T 7992—1995 **磨具的检查方法**

3 定义

本标准采用下列定义。

3.1 涂漆前处理工艺 (pretreatment process of painting)

涂装作业中涂料施工前的整个工艺过程包括工件的除锈、除油、化学预处理、除尘和除旧漆等工序。可分喷、抛丸及风动工具砂磨等的机械前处理;脱脂、酸洗、中和、表调、磷化、钝化、清洗等工序的化学前处理及有机溶剂处理。

- 3.2 前处理作业场所 (location of pretreatment operation) 为前处理作业专门设置的场地和特定的周围空间。
- 3.3 前处理区 (pretreatment area)

由于前处理作业而存在危险量的易燃和可燃性蒸气、各类化学物质的雾、粉尘或积聚可燃性、腐蚀性残存物的区域。

3.4 有限空间 (confined spaces)

指仅有 $1\sim2$ 个人孔,进出口受限制的密闭、狭窄、通风不良的分隔间,或深度大于 1.2m 封闭和敞口的只允许单人进出的通风不良空间。

- 4 涂漆前处理区范围
- 4.1 涂漆前处理区一般应包括以下范围:
- a. 机械喷、抛丸室内部及与其相连的弹丸收集、提升、除尘系统;
- b. 化学前处理各工艺槽、流水线上联合清洗机封闭的内部空间及相连的排风系统:
- c. 有机溶剂清洗槽、高压清洗、超声波清洗槽、气相清洗装置、静电除尘装置及相连的排风系统。

4.2 除 4.1 条外,涂漆前处理作业尚存在有危险量的易燃、可燃性蒸气、腐蚀性液体和气体等的区域,应划入涂漆前处理区范围。

第一篇 涂漆前处理工艺安全

- 5 一般要求
- 5.1 涂漆前处理作业场所
- 5.1.1 涂漆前处理作业应在前处理作业场所,或在划定的前处理区内进行。
- 5.1.2 除特大型构件外,一般不宜在露天设置涂漆前处理作业场 所,如需设置应符合本标准的规定。
- 5.1.3 涂漆前处理作业场所应设置在厂区全年最小频率风向的上风向,并宜与生产过程相关的机加工、冲焊、装配等工序相分隔。
- 5.1.4 涂漆前处理作业场所,宜布置在单层建筑物的近外墙一侧处。
- 5.1.5 用有机溶剂除油、除旧漆的前处理作业场所,分别属于甲、乙类火灾危险性生产区域。作业场所的防火,均应符合 GB J16 的有关设计规定。
- 5.1.6 用有机溶剂除油、除旧漆的作业场所必须有良好的通风, 严禁吸烟和引入火种。作业过程中不准电瓶车、汽车和金属轮车进 入。作业人员应穿着防静电的工作服和不带钉靴鞋。
- 5.1.7 化学前处理的作业场所,地坪应采用耐腐蚀材料敷设,且应平整、防滑、易于清扫、不渗水积水。废水应排向废水处理系统。对采用浸渍式酸洗工艺的,其建筑物的内墙、立柱、屋架及屋面应采取有效防腐措施。
- 5.1.8 与高压喷射清洗装置配套的泵、配件及管路系统和喷丸除锈 (或除旧漆)装置的简体和橡胶软管,应按国家有关规定作耐压性能试验和密封性能试验。
- **5.1.9** 涂漆前处理作业用的手持照明灯具,应符合 GB/T 3805 的 有关规定。

- 5.2 涂漆前处理作业场所卫生
- 5. 2. 1 涂漆前处理作业场所的夏季空气温度,应按车间内外温差计算。其室内外温差的限度,根据各地夏季通风室外计算温度确定,应不超过表1的规定,冬季根据生产需要和机械排风状况在封闭的手工作业区域相应采取局部采暖,以保持作业区环境温度不低于 $12\,^{\circ}$ 。

表 1 车间内工作地点的夏季空气温度规定

当地夏季通风室外计算温度/℃	≪22	23	24	25	26	27	28	29~32	≥33
工作地点与室外温差/℃	10	9	8	7	6	5	4	3	2

- **5.2.2** 涂漆前处理作业场所,空气中有害物质的最高容许浓度, 应符合 GB 6514—1995 中 5.2.1 的规定。
- 5.2.3 机械法除锈或清除旧漆必须设置独立的排风系统和除尘装置,作业人员呼吸区域空气中含尘量应小于 10mg/m^3 。
- 5.2.4 涂漆前处理作业场所卫生特征级别为2级。
- 5.2.5 涂漆前处理作业场所应设置不断水的事故应急冲洗用水设备。
- 5.2.6 机械前处理除锈严格限制使用干喷砂,应用喷丸和抛丸等 丁艺。
- 5.2.7 涂漆前处理作业人员应按国家有关劳动保护规定穿戴个人防护用品,当进行人工喷丸操作时应穿戴封闭型橡胶防护服和供氧面具。
- 5.2.8 涂漆前处理作业中严禁使用苯。
- **5.2.9** 大面积除油和清除旧漆作业中,禁止使用甲苯、二甲苯和汽油。
- 5.2.10 化学前处理作业中产生的浸洗水、喷淋水、各类化学废液的排放,经处理后应符合 GB 8978 中的有关规定。
- 5.2.11 涂漆前处理作业中产生的各类废弃物应妥善处理。
- **5.2.12** 涂漆前处理车间(工段)的化学药品存放量不许超过两个工作班的耗用量。药品储存柜应靠近使用点。

- 5.3 涂漆前处理场所噪声
- 5.3.1 涂漆前处理工艺过程中所用的风机、水泵、电机等噪声源部件及风管、水管应采取减振、隔声、消声、吸声等措施,使操作区的噪声符合 GB I187 的有关规定。
- 5.4 电气设备及点火源
- 5.4.1 用有机溶剂作业的涂漆前处理区内一般不宜设置电气设备。如必须设置时,应符合 GB 50058 的有关规定。
- 5.4.2 采用有机溶剂作业的前处理区,区内爆炸性气体环境划分为1区危险区域。其通向露天的门、窗以外,垂直和水平距离 3m以内的空间划为 2 区。
- 5.4.3 用有机溶剂清洗并有良好通风的封闭或半封闭的涂漆前处理工艺装置内为 1 区,其开敞面以外垂直和水平距离 3m 以内的空间划为 2 区:3m 以外的场所降低一级。
- **5.4.4** 用有机溶剂除油、除旧漆工作位置周围 15m 内,用风动工具除锈工作位置周围 5m 内,均严禁堆放易燃、易爆物料。
- 5.4.5 严禁使用火炉、电炉、燃气和燃油炉及其他明火加热 设备。
- 5.4.6 有机溶剂前处理作业区入口处应有禁止烟火的安全标志, 并按GB J140 的有关规定设置消防器材,定期检查,保持有效 状态。
- 6 有机溶剂、气相除油清洗
- **6.1** 用可燃性有机溶剂除油时,应先卸下产品或部件上的蓄电池 或其他电源装置,其作业场所应设有醒目标牌,并配置可燃气体快 速测量仪,定期检测。
- 6.2 气相除油清洗应在半封闭槽内进行,应有严格的防止清洗液蒸气逸出的措施;槽体内壁衬里材料宜用不锈钢、陶瓷、阻燃型不饱和聚酯树脂纤维增强塑料及其他合适的材料。
- **6.3** 气相除油清洗装置应具有清洗液的温度和液位的自动控制、 监视以及冷凝器冷却水的供水监视器,其中测温用温度仪的分度值 应不大于 0.5℃。

- 7 机械前处理除锈
- 7.1 机械除锈应优先选用抛丸和喷丸;实现除锈过程密闭化,改善劳动条件。
- 7.2 手工除锈用的钢刷、铲刀和铁锤等工具,作业前应检查可靠性。相邻操作人员的间距应大于 1m。
- 7.3 凡离地 2m 以上进行手工除锈作业,必须设置脚手板及其扣挂绳索,脚手板应采用金属格栅结构等防滑措施,脚手板和坐身板应牢固平稳。工具放置固定可靠,防止坠落。
- 7.4 除锈用手持式电动打磨工具必须符合 GB 3883.1 的有关规定。
- 7.5 除锈用风动打磨或电动打磨工具,应按照所选用的磨片材料、钢丝抛轮限制其线速度,作业前进行。
- **7.6** 砂轮、磨片、钢丝抛轮的回转强度的检查应按 GB/T 2493 和 IB/T 7992 的有关规定执行。
- **7.7** 直径 60 mm 以上的风动打磨机应设置防护罩,其开口夹角不大于 150° 。
- 7.8 喷丸除锈作业必须在密闭的喷丸室内进行。喷丸室内的通风除尘净化系统必须与喷丸的压缩空气源联锁,只有当通风除尘系统正常运行后,气源才能启动。作业人员一般应在室外操作,当不得不进入喷丸室内操作时,必须穿戴封闭型橡胶防护服和供氧面具。作业人员呼吸区空气中粉尘浓度应符合 5.2.3 的规定。
- 7.9 喷丸室围护结构应在非对流区设置由不易碎材料制作的观察窗,供室外操作人员进行安全监护。喷丸室应同时设置室内外都能控制启动和停止的控制开关,并设置相应的声光信号器件。
- 7.10 喷丸室内壁应设置耐磨材料制作的护板。与其配套的喷射软管应耐磨、防静电。
- 7.11 喷丸室应设置固定或移动吸口的丸、粒回收装置。集丸地坑上应设置防滑盖板,坑内设扶梯,斜壁设踏步,地坑入口处设活动盖板。人孔、护栏。
- 7.12 丸粒回收设备地坑的高度应保证人员出入安全,设置固定扶

- 梯、照明装置、通气口。
- 7.13 当采用升降装置或脚手架进行喷丸除锈时,操作人员站立的板应为格栅或钢板网,四周设置高度为 1.2m 的安全栏杆。
- 7.14 抛丸除锈应在封闭的抛丸室内进行。对大型工件可采用通过式抛丸室进行除锈,抛丸室进出口两端应设置隔离区段,在此段中采用多层橡胶帘或其他软性遮挡结构封隔。
- **7.15** 抛丸室的围护结构、内部耐磨挡板设置、丸粒回收设置、集丸地坑,应符合 $7.9 \sim 7.12$ 的有关规定。
- 7.16 抛丸室配置的通风除尘净化系统应与抛丸作业设备联锁。前者先启动运行,再开始抛丸作业;当抛丸作业终止,通风系统需继续运行 $2\sim3\min$,作业人员才准进入抛丸室工作。
- 7.17 抛丸室在工作状态时人员不得靠近。对于通过抛丸室进出口端 $10 \,\mathrm{m}$ 处,按 GB 2894 的有关规定设置安全标志。抛丸室应设检修开关,严禁在抛丸作业进行中打开抛丸室的密闭门进入操作。
- **7.18** 采用高压水清洗除锈应符合 8.11 \sim 8.13 的规定。
- 8 化学前处理
- 8.1 采用敞开式全浸型脱脂、酸洗、中和、表调、磷化、钝化、清洗等化学前处理的作业场所,宜布置于单独建筑物内,若与其他非涂装车间合用一个建筑物,应将此作业场所布置在建筑物的靠外墙一侧。

车间墙面和地坪应采用防蚀材料,照明和其他电气设施宜采用 防潮型。

- 8.2 敞开式全浸型化学前处理应配置专用的起重设备和吊装工具, 严禁作业人员直接用手搬运或使用钢丝绳捆绑工件。若采用桥式和 梁式起重机,其驾驶室应设在化学槽的另一侧。
- 8.3 大型全浸型化学槽的槽口宜高出地坪面 0.8m, 当槽体全部埋入地面时,应在槽体四周按 GB 4053.3 的有关规定设置防护栏杆,并按 GB 2894 的规定设置安全标志。
- **8.4** 全浸型有挥发性化学液和加热要求的化学槽,应设置局部排风系统,加热方式应符合安全要求。

- 8.5 各化学槽配制槽液时应先注入水,后注化学液,对挥发性较强的化学槽配制后官施覆盖层或抑制剂。
- 8.6 各类化学原液和添加剂的容器应加盖严封,并有醒目标签。
- 8.7 采用氢氟酸作业场所,应设置具有明显标记的事故喷淋装置和洗眼用具。
- 8.8 采用全喷淋型的各化学前处理设备应为全封闭或半封闭式, 工件出入口应设置防喷淋液飞溅的屏幕室,该室用门洞或挡帘隔 开,并设置独立的排风系统。
- 8.9 喷淋用泵应与排风装置联锁,待风机运行正常后泵再启动;喷淋过程结束,排风装置须继续运行 $2\sim3\min$;当排风装置发生故障,喷淋操作应能立即停止。
- 8.10 所有与腐蚀性化学液接触的前处理槽体、加热系统、循环搅拌系统、喷淋系统、加料系统、排风系统及泵等均应具有耐腐蚀性。
- **8.11** 采用高压喷射清洗装置应配置压力控制和联锁装置,并应与驱动高压水泵的电动机联锁。
- 8.12 长臂高压喷枪应配置自锁安全机构,喷射间歇应将喷枪自锁。
- 8.13 高压水泵短期停用时,应清洗保养,重新使用前应检查高压水泵系统的密封性能,并作耐压试验。
- 9 钢材预处理流水线
- 9.1 钢材预处理流水线主要有预热、抛丸清理、喷涂车间底漆、烘干及输送辊道组成,为半封闭生产线。
- **9.2** 钢材预处理流水线中抛丸清理系统应符合 $7.14 \sim 7.17$ 的规定。
- 9.3 钢材预处理流水线中高压无气喷涂车间底漆及烘干的技术安全,以及底漆的储存应符合 GB 6514 和 GB 14443 中的有关规定。
- 9.4 车间底漆烘干装置,不应采用直接燃气辐射加热式结构。
- 9.5 车间底漆烘干室内滴漆和油漆中的挥发冷凝物应定期清除并 集中处理。
- 9.6 车间底漆的组分中,不应含苯、汞、砷、铅、镉和锑等成分, 目不宜含铬酸盐。

10 清除旧漆

- **10.1** 清除旧漆宜用机械方法、碱液、水基清洗液、有机溶剂或脱漆剂清除,禁止使用火焰法清除旧漆。
- **10.2** 机械方法清除旧漆的有手工、机动工具、喷丸、湿式喷砂、真空喷砂、抛丸等诸法,其安全技术要求与第7章相同。
- **10.3** 用有机溶剂或脱漆剂清除旧漆,不应同时使用易发火的钢制工具敲铲。高处作业的安全要求应符合 7.3 的规定。
- **10.4** 地面溅留的脱漆剂残液不应用木屑和化纤织物揩擦,应用棉纱头、抹布等揩擦。废纱头、抹布等应集中回收处理。
- **10.5** 用脱漆剂和有机溶剂清除旧漆时,操作人员应戴有效防护手套、防毒口罩和防护眼镜。
- 11 有限空间内的涂漆前处理
- 11.1 有限空间内的涂漆前处理是指对有限空间本身或设在有限空间内的固定设备进行涂漆前处理作业。除此以外,有限空间内不应作为涂漆前处理作业场所。
- **11.2** 有限空间作业的安全技术要求应符合 GB 12942 的有关规定。
- 11.3 在有限空间内进行除旧漆作业的亦应符合本章规定。

第二篇 涂漆前处理工艺通风净化

12 一般要求

- 12.1 为防止酸碱雾、溶剂蒸气、粉尘等有害物质在室内逸散,涂漆前处理应首先采用有利于局部排风的工艺和设备。当无法采用局部排风或采用局部排风后仍达不到 5.2.2 的规定时,应采用或增加全面换气通风。
- **12.2** 排风系统排出的污染物,当影响周边地区的大气质量时,应在采取净化处理、回收或综合利用措施后,再向大气排放,并符合GB 16297 的规定。
- 13 作业场所诵风
- 13.1 涂漆前处理作业中的浸蚀处理液、除油清洗液和除旧漆脱漆

- 剂的配制宜在封闭装置或配制间内进行,并应设置机械排风。
- 13.2 在实体墙分隔的建筑物内,在固定工位上对大件进行除油或除旧漆时,应设置局部排风并同时辅以全面排风,当操作工位不固定时,则可采用移动式局部排风或全面排风。
- 14 化学前处理工艺通风净化
- **14.1** 各种涂漆前处理作业槽槽宽大于 1.5m 时,在工艺操作许可时,应设置盖板减少敞开面。
- **14.2** 酸性浸蚀处理槽,在工艺操作许可时,宜添加有效的酸雾抑制剂。
- 14.3 涂漆前处理作业中各种酸性或碱性处理槽应设置局部排风系统。在采用机械化化学前处理生产线时,排风罩宜采用隧道密闭式:在采用手工操作时,排风罩宜采用侧吸式。

槽宽小于或等于 0.7m 时,宜采用单侧排风;槽宽为 $0.7\sim$ 1.5m 时,宜采用双侧或周边排风;槽宽大于 1.5m 时,单面操作的处理槽宜采用吹吸式槽边排风罩。

14.4 槽边侧吸罩宜采用条缝式,且各种处理槽的液面控制风速宜按表 2 取值。

 处理槽名称		主 要 组 分	处理温度 /℃	液面控制风速 /(m/s)				
硫酸酸蚀处理槽		硫酸,15%~25%	50~60	0.35				
盐酸酸蚀处理槽		盐酸,10%~20%	25~40	0.35				
混合酸酸蚀处理槽		硫酸、盐酸等	30~40	0.35				
	高温		55~65	0.35				
磷化 处理槽	中温	磷酸、磷酸二氢锌、硝酸钠、硝酸锌、亚硝酸钠、氧化锌等	45~55	0.30				
	常温		<45	0.30				
除油	碱液	氢氧化钠、碳酸钠、磷酸三钠等	50~80	0.35				
处理槽	清洗剂	金属清洗剂、表面活性剂等	30~50	0.30				
		铬酐,0.1~0.5g/L	40~70	0.40				

表 2 各种前处理槽的液面控制风速

- 14.5 由酸蚀处理槽排出的酸雾或由钝化处理槽排出的铬酸雾应设净化装置。净化装置宜分别采用药液吸收式及网格过滤式净化回收器。
- **14.6** 采用喷淋法脱脂、磷化和钝化处理的装置应为密闭式或半密闭式,且应设置局部排风装置。工件进出口门洞处风速宜不小于 $0.5 \, \mathrm{m/s}$ 。
- 15 机械前处理工艺通风净化
- **15.1** 手工除锈或机动工具除锈集中作业的场所,除在工位设置局部排风外,还应辅以全面排风。

大件手工除锈或机动工具除锈应在实体墙分隔的建筑物内进行,并设置全面排风。当不能达到 5. 2. 2 的规定时,作业人员还应正确穿戴符合国家有关标准的个体防护用品。

15.2 抛丸清理室室体内的气流流向应使产生的粉尘能迅速有效地排除。

从门洞、观察窗及缝隙散逸的粉尘,应保证作业场所的粉尘浓度符合 5.2.3 的规定。

- 15.3 抛丸清理室室体排风量,当每个抛丸器抛丸量不大于 $140 {\rm kg/min}$ 时,应按抛丸器数计算。第一个抛丸器为 $3500 {\rm m}^3/{\rm h}$,以后每个抛丸器为 $2500 {\rm m}^3/{\rm h}$ 。对于连续式抛丸清理室需附加 30% 的漏风量,间歇式附加 $10\%\sim15\%$ 。当每个抛丸器的抛丸量大于 $140 {\rm kg/min}$ 时,宜按附录 A 所列的公式计算。
- 15.4 喷丸室室体的排风量应符合下列各条要求,并应与保证门洞 及缝隙处带尘气流不外流所求得的风量互相校核,取其大值。
- 15.4.1 作业人员在喷丸室外操作时,喷丸室的排风量应按室体容积断面(与气流垂直)的风速为 $0.12\sim0.30\,\mathrm{m/s}$ 计算,见表 3.5

表 3 按喷丸室室体容积确定的断面风速

喷丸室室体容积/m³	断面风速/(m/s)	喷丸室室体容积/m³	断面风速/(m/s)
<8	0.30~0.25	21~100	0.20~0.15
8~20	0.25~0.20	>100	0.15~0.12

15.4.2 作业人员在喷丸室内操作时,喷丸室的排风量应以喷嘴直 径和数量确定,见表 4。

表 4 按喷嘴直径确定的排风量

喷嘴直径/mm	7	8	9	10	12	14	16
排风量/(m³/h)	5000	5500	6000	7000	10000	13500	18000

注: 1. 喷嘴直径系指磨损后允许使用的最大直径。

- 2. 排风量为单个喷嘴的排风量。
- **15.4.3** 压缩空气射流所及缝隙处带尘气流外流速度宜参照附录 B 计算。
- 15.5 喷、抛丸结合的除锈设备,宜采用下吸、上进风的气流组织方式。其排风量应比附录 A 计算所得的风量增大 $50\% \sim 80\%$ 。此外,还须按喷丸条件进行核算。
- 15.6 含尘空气的净化宜采用袋式除尘器。
- 16 有机溶剂蒸气排出及其净化处理
- 16.1 除油或除旧漆作业过程中,在空气中同时散发醇类、酯类等多种有机溶剂蒸气时,全面通风换气量应按各种有机溶剂蒸气分别稀释至最高允许浓度所需空气量的总和计算。除上述的有害物质的气体及蒸气外,其他有害物质同时散发在空气中时,通风量应按需要空气量最大的物质计算。
- 16.2 有机溶剂除油清洗槽及其挥发段应采用半密闭罩,且其长度 宜大干除油清洗槽、半密闭罩罩面风速应不小干 0.4m/s。
- 16.3 刷涂除锈磷化膏、带锈涂料或磷化底漆的工作台架应设置通风柜、侧吸式或底吸式局部排风系统,使工件上散逸的有机溶剂蒸气集中排出。
- 17 钢材预处理通风及其净化处理
- **17.1** 钢材预处理生产线上机械除锈作业时的通风净化应符合第 16 章的要求。
- 17.2 采用刷涂工艺涂刷车间底漆,应在作业场所设置机械排风,其排风量应按使作业人员呼吸带有机溶剂蒸气浓度符合 5.2.2 的规定计算。

- **17.3** 钢材预处理生产线上喷漆室的断面风速应取 $0.50\sim0.70 \text{m/s}$ 。 漆雾和有机溶剂蒸气的排放应符合第 12.2 的要求。
- **17.4** 车间底漆烘干室的排风应经净化处理,净化方法和装置应符合 GB 6514 的规定。
- 18 通风系统
- 18.1 管线布置
- 18.1.1 化学前处理作业场所的风管宜明设,有冷凝水析出的风管 宜按 1% 坡度敷设,并在最低点设泄水管,接向排水沟。
- 18.1.2 输送含有机溶剂蒸气的风管,应采用非燃烧体材料制作,不应穿过防火墙,如必须穿过,应在穿过处设防火阀。穿过防火墙两侧各 2m 范围的风管,其保温材料应采用非燃烧体材料。风管穿过处的空隙应用非燃烧体材料填塞。
- 18.1.3 输送含有机溶剂蒸气的风管,其正压段不得通过其他房间。
- 18.1.4 管壁温度大于(或等于)80℃的管道与输送易燃易爆气体、蒸气、粉尘的管道之间的水平距离应不小于1m;当互为上下布置时,表面温度较高或危险性混合物密度较小者应布置在上面。
- **18.1.5** 管壁温度大于(或等于)80℃的管道与输送易燃易爆气体、蒸气、粉尘的管道同沟敷设时应采取保温隔热措施。
- 18.2 机械送风系统进风口处室外空气的有害物含量,不应超过车间空气中有害物质最高容许浓度的 30 %,其位置应符合下列要求:
- (a) 应设在室外空气清洁和无火花坠落的地点,并安装铁丝网和百叶格;
- (b) 应设在排风口常年最小频率风的下风向,且应低于排风口 2m:
- (c) 进风口底边距室外地坪应不低于 2m, 当其设在绿化地带时,可不低于 1m:
- (d) 进、排风口如必须设在屋面以上同一高度时,其水平距离应不小于 10m;
 - (e) 进风口应避免设在有有害物质排出的天窗口附近。

- 18.3 通风管道的计算,应符合下列规定。
- 18.3.1 风管内的风速应按下列数值选用:
- (a) 输送酸碱气体和有机溶剂蒸气的水平支管,风速为 $8\sim 12 \text{m/s}$,垂直支管为 $4\sim 8 \text{m/s}$;
- (b) 输送含尘空气的水平支管,风速为 $16\sim18\mathrm{m/s}$,垂直支管为 $14\sim16\mathrm{m/s}$ 。
- **18.3.2** 系统漏风量应根据管道长度及其气密程度,按系统风量的百分率附加。
 - a. 对一般送、排风系统,应取 10%;
 - b. 对除尘净化系统,应取 $10\% \sim 15\%$ 。
- 18.3.3 系统压力损失可按下列百分率附加:
 - a. 对一般送、排风系统,应取 $10\% \sim 15\%$;
 - b. 对除尘净化系统,应取 $15\%\sim20\%$ 。

附录五 GB/T 13448—1992 彩色涂层 钢板及钢带试验方法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了彩色涂层钢板及钢带 9 项性能试验方法,包括涂层厚度测定、涂层镜面光泽测定、弯曲试验、冲击试验、铅笔硬度试验、划格试验、盐雾试验、潮湿试验和加速气候试验,规定了试验的方法、试样、仪器、试验步骤、结果计算和试验报告内容等。

本标准适用于上述 9 项彩色涂层钢板及钢带性能的检测,其中涂层厚度测定、镜面光泽测定和铅笔硬度测定方法不适用于彩色涂层钢板及钢带的压花产品。

2 引用标准

- GB 149 铅笔
- GB 1766 漆膜耐候性评级方法
- GB 9277 色漆涂层老化的评价
- GB 9286 漆和清漆 漆膜的划格试验
- GB 9754 色漆和清漆不含金属颜料的色漆漆膜之 20°、60°和 85°镜面光泽的测定。

第一篇 涂层厚度测定

3 适用范围

涂层厚度测量可采用三种方法,即磁性测厚仪法、杠杆千分尺 法和金相显微镜法。金相显微镜法作为仲裁试验法。测量方法的选 择可由供需双方协商。

4 磁性测厚仪法

4.1 试样

试样尺寸不小于 $75\text{mm} \times 150\text{mm}$,允许测量的最小基材厚度按

仪器说明书规定或通过试验确定。试样应平整、无油污、无损伤、 边缘无毛刺。

4.2 仪器和材料

a. 磁性测厚仪 (指针式或数字式)

当涂层厚度小于 $50\mu m$ 时,仪器读数至少精确到 $1\mu m$ 。

当涂层厚度不小于 $50\mu m$ 时,仪器读数至少精确到 $2\mu m$ 。

b. 已知厚度的标准片 (非磁性薄膜),厚度应与被测涂层相近。

4.3 试验步骤

4.3.1 仪器预热 按仪器说明书进行。

4.3.2 仪器调零

采用与待测试样化学成分和厚度相同的无涂层基板作为调零板,在其表面几个不同位置将仪器调零,基板为镀锌板时,应在除掉锌层的基板上调零,零位误差不得大于 1 μm。

4.3.3 仪器校准

选择与被测涂层厚度相近的标准片调节仪器,使其准确指示出标准片的厚度。反复进行调零和校准的操作,直至获得稳定的零位和标准片厚度读数。

在测量期间也要经常进行调零和校准的操作。

4.3.4 厚度测量

- **4.3.4.1** 选取距试样边缘距离大于 25 mm 的 3 点进行涂层厚度测量,并记录厚度值。
- 4.3.4.2 当基板为镀锌板时,测量锌层和涂层的总厚度,再用对锌层无腐蚀作用的脱漆剂将涂膜除去,在同样的地方测量锌层厚度(或用已知锌层单位面积质量换算成锌层厚度),总厚度与锌层厚度之差即为涂层厚度。在测定热镀锌基板上的涂层厚度时,测量点数增加到5点。

4.4 结果计算

求出各测量点涂层厚度的算术平均值,即为该试样的涂层

厚度。

5 杠杆千分尺法

5.1 试样

试样尺寸不小于 75mm $\times 150$ mm,试样应平整、无油污、无损伤、边缘无毛刺。

5.2 仪器和材料

- a. 杠杆千分尺, 读数至少精确到 $2\mu m$;
- b. 溶剂或脱漆剂 (去除涂层,不腐蚀基材)。

5.3 试验步骤

按仪器说明书进行零位校准。然后在距试样边缘不小于 10mm 的 区域内,选取 3 个不同部位,做上记号,用杠杆千分尺测量记号部位 的厚度并做记录。操作时注意不能使涂膜有可见的变形。用溶剂(或 脱漆剂)去除标记处的涂膜(不能使试样在脱模中变形、擦伤或划伤),然后用杠杆千分尺测量除去涂膜处基材的厚度,记录厚度值。

5.4 结果计算

求出每个测量部位两次厚度读数之差,此值为该部位涂层厚度。3 个部位涂膜厚度的算术平均值即为该试样涂层的厚度。

6 金相显微镜法

6.1 试样

试样尺寸为 $25 \text{mm} \times 25 \text{mm}$,试样应平整、无油污、无损伤、边缘无毛刺。

6.2 仪器和材料

- a. 目镜带标尺的显微镜;
- b. 适当牌号的金相砂纸;
- c. 固定试样用材料 (如树脂),应对漆膜无损害作用,其颜色明显区别干涂层。
- 6.3 试验步骤
- **6.3.1** 用适当的材料固定试样,制样过程应使试样与观测面保持垂直。
- 6.3.2 打磨抛光制备的试样,使其足够平滑,以便在显微镜下观

察涂层断面。操作中注意保持试样与砂纸面成直角。

6.3.3 用金相显微镜上的标尺测试样断面 7 个位置涂层的厚度并记录其值。

6.4 结果计算

求出 7 个不同位置涂层厚度的算术平均值,即为该试样的涂层厚度。

7 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a. 试样基材的类别、涂层类型、涂敷方法(单层、多层);
- b. 仪器型号、规格 (精度);
- c. 采用的标准、协商条款、特殊情况和偏离本标准的说明:
- d. 试验结果;
- e. 试验日期和试验人员。

第二篇 涂层镜面光泽测定

8 适用范围

本方法规定了用 20°、60°、85°3 种几何角度测量彩色涂层钢板涂层镜面光泽的方法。60°法适用于所有类型涂层光泽测量,但当精确测量时,60°光泽高于 70 单位,宜采用 20°法。60°光泽低于 30 单位,宜采用 85°法。

9 试样

试样尺寸不小于 $75\text{mm} \times 150\text{mm}$,试样应平整、无油污、无损伤、边缘无毛刺。

- 10 仪器
 - a. 单角或多角光泽计。仪器应符合 GB 9754 的规定;
- b. 工作标准板:工作标准板可以是瓷砖、搪瓷、不透明玻璃等光泽均匀稳定的材料。应备有两块光泽度标准板。其中一块是高光泽度标准板,另一块是低光泽度标准板。
- 11 试验步骤
- 11.1 按仪器说明书进行仪器预热及零位校准。

- 11.2 先将高光泽度标准板置于光窗孔上,调整仪器至指示高光泽标准值。将低光泽度标准板置于光窗孔,读出光泽值。其值与所标出数值的差不得超过 1 个光泽单位。在操作中应经常进行仪器校准。
- **11.3** 选择合适的入射角,通常采用 60°, 当精确测量时,60°光泽 值高于 70 单位宜选用 20°, 低于 30 单位宜选用 85°。

将试样置于仪器的光窗孔上,在试样表面不同位置进行 3 次测定,记录光泽值。

- 12 结果计算
 - 3点测定结果的算术平均值即为该试样的涂层镜面光泽。
- 13 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a. 试样基材的类别、涂层类型;
- b. 仪器型号、所用几何角度;
- c. 采用的标准、协商条款、特殊情况和偏离本标准的说明;
- d. 试验结果:
- e. 试验日期和试验人员。

第三篇 弯曲试验

14 适用范围

本方法适用于测定彩色涂层钢板及钢带弯曲时涂层抗开裂和抗剥离的能力。

本方法分 A 法和 B 法两种,A 法绕圆柱轴弯曲 180° ; B 法绕涂层钢板自身的边缘弯曲 180° 或 90° 。

- 15 试样
- 15.1 试样应平整、无油污、无损伤、边缘无毛刺。
- 15.2 试样尺寸

A 法: 宽度为 50 mm,长度为 $100 \sim 150 \text{mm}$,涂层板基板厚度不超过 1 mm,以防轴弯曲。

B法: 宽度不小于 100mm, 长度约为宽度的 2 倍。

16 试样处置和试验环境

试验前,待测试样应在 (23 ± 2) \mathbb{C} 环境中至少放置 24h,试验 也应在同样的环境中进行。仲裁试验应在温度为 (23 ± 2) \mathbb{C} 、相对 湿度为 (50 ± 5) %的环境中放置和试验。

17 仪器和材料

a. A 法: 带有一套芯轴的轴弯曲试验仪。

B法:弯曲试验机,可将试样弯曲成锐角;台钳,钳口应是平面,用于压平试样。如供需双方协商也可采用其他类似的装置。

b. 透明胶带: 宽度为 $18\sim25\mathrm{mm}$, 其剥离强度不低于 $0.147\mathrm{N/mm}$.

c. 放大镜: 放大倍数由供需双方协商, 一般不大于 10 倍。

18 试验步骤

- 18.1 A法
- 18.1.1 在轴弯曲试验仪上装上合适的芯轴,将试样被测面向下装入仪器中,按仪器操作说明书的规定固定试样和调节仪器,然后在 $1{\sim}5s$ 内将试样紧贴轴弯曲 180° (见图 1)。试验时可放一张薄纸于涂层表面以防止涂层表面划伤。

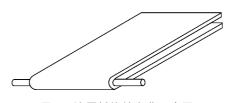


图 1 涂层板绕轴弯曲示意图

- 18.1.2 将胶带贴于试样的弯曲面,用手指将其压平,然后迅速撕下,用肉眼观察是否有涂层剥离。经供需双方协商,也可用肉眼或放大镜直接观察试样的弯曲面检查裂纹。离边缘 10mm 内的涂层损伤不予考虑。
- **18.1.3** 用不同直径的芯轴进行试验,直到找出不出现涂层开裂或剥离的最小直径的芯轴。
- 18.1.4 彩色涂层钢板及钢带的涂层弯曲时抗开裂或剥离的能力用

T 值表示:

T=最小轴直径 涂层板厚度

- 18.2 B法
- **18.2.1** 180°弯曲
- **18.2.1.1** 把试样的一端插入弯曲试验中约 10mm; 压紧试样,转动手柄将试样弯曲到锐角, 然后取出试样插入台钳, 将试样的弯曲部分压紧即"0T"弯曲。
- **18.2.1.2** 试样绕 "0T" 弯曲部分继续作 180°弯曲,折叠中央有一个试样厚度得到 "1T" 弯曲。依此类推可得 2T、3T…弯曲(见图 2)。试样经弯曲,重叠部分不应有明显的空隙存在,否则应重新试验。



图 2 涂层板绕自身边缘弯曲示意图

18.2.1.3 用 18.1.2 的步骤检查涂层。

使涂层不产生裂纹或剥离的最小试样厚度倍数即为彩色涂层钢板及钢带 180° 弯曲时涂层抗裂纹或剥离的 T 值。

- 18.2.2 90°弯曲
- **18.2.2.1** 将试样待测面朝下,一端插入弯曲试验机中约 10mm,压紧试样,转动手柄,将试样弯曲 90°。
- 18.2.2.2 用 18.1.2 的步骤检查涂层。
- 19 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a. 试样基材的类别、涂层类型和厚度;
- b. 采用的仪器;
- c. 试样处置和试验的环境;
- d. 采用的标准,协商条款,特殊情况和偏离本标准的说明;
- e. 试验结果 (说明用胶带试验还是用肉眼或放大镜直接观察):

f. 试验日期和试验人员。

第四篇 冲击试验

20 适用范围

本方法适用于浮定彩色涂层钢板及钢带承受快速变形时,涂层 抗开裂或剥离能力。

21 试验原理

让自由落下的重锤冲击试样,使试样变形,并逐步增加重锤落下的高度或质量,直至涂层产生裂纹或从基板上剥离,从而测出涂层不产生裂纹或剥离的最大冲击力。

当作为"合格/不合格"试验时,使试样经受规定的冲击功, 检查涂层是否产生裂纹或从基板上剥离,从而确定产品是否合格。

22 试样

试样尺寸不小于 $75 \text{mm} \times 150 \text{mm}$,试样应平整、无油污、无损伤。

23 仪器和材料

- a. 冲击试验仪: 通常由基座、垂直导管、重锤和端部为半球形的冲头组成。球的直径为 15.87mm,经双方协商也可采用其他直径的冲头。
- b. 透明胶带: 宽度为 $18\sim25\mathrm{mm}$, 其剥离强度不低于 $0.147\mathrm{N/mm}$ 。
 - c. 放大镜: 其放大倍数由供需双方协商,一般不大于 10 倍。
- d. 硫酸铜溶液: 10g 硫酸铜 (CuSO₄ 5H₂O) 溶于 75ml 1.0mol/L 的盐酸中。

24 试样处置和试验环境

试验前,待测试样应在 (23 ± 2) \mathbb{C} 环境中至少放置 24h,试验 也应在同样的环境中进行。仲裁试验应在温度为 (23 ± 2) \mathbb{C} 、相对 湿度为 $50\%\pm5\%$ 的环境中放置和试验。

25 试验步骤

25.1 "合格/不合格"试验

- 25.1.1 把重锤升到规定的高度
- **25.1.2** 按规定把试样的被检测面朝上(正冲)或向下(反冲)放在冲模上。
- 25.1.3 使重锤从指定高度落下,冲头打在试样上,形成凹陷。
- 25.1.4 将胶带贴于被测面上,用手指将其压紧,然后迅速撕下,检查涂层是否剥离。经供需双方协商也可用肉眼或双方商定的放大镜直接检查涂层的剥离或裂纹。如果观察裂纹有困难,也可用硫酸铜溶液检查。用这种溶液浸透的白色法蓝绒布或滤纸贴于变形区,15min 后,检查试验区、布或滤纸上有无铜析出。有铜析出说明涂层有裂纹。

在试样的另外两个区域重复上述试验。若其中至少两次试验均不产生裂纹或涂层剥离,则该试样合格。

- 25.2 测定涂层不产生裂纹或剥离的最大冲击功
- 25.2.1 进行 25.1.2~25.1.4 步骤
- 25. 2. 2 涂层如无裂纹或剥离,增加重锤落下高度或改变锤重。重复上述试验过程,直到找出涂层不产生裂纹或剥离的最大落下高度或最大锤重。该涂层板的抗快速变形的能力为这个高度和重锤质量的乘积([])。
- **25.2.3** 至少在同一产品 3 个不同的试样上重复上述试验,计算涂层抗快速变形能力的算术平均值。
- 26 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a. 试样基材的类别和厚度,涂层的类型;
- b. 试验用仪器型号、冲头直径;
- c. 试样处置和试验的环境;
- d. 观察裂纹的工具;
- e. 采用的标准、协商条款、特殊情况和偏离本标准的说明:
 - f. 试验结果;
 - g. 试验日期和试验人员。

第五篇 铅笔硬度试验

27 适用范围

本方法规定了用已知硬度的铅笔,测定彩色涂层钢板及钢带涂层表面相对硬度,可采用手工操作和仪器操作,仲裁试验用仪器操作。

28 试样

试样应平整、无油污、无损伤。

29 试样处置与试验环境

试验前,待测试样应在 (23 ± 2) $\mathbb C$ 环境中至少放置 24h,试验 也应在同样的环境中进行。仲裁试验应在温度为 (23 ± 2) $\mathbb C$ 、相对 湿度为 $50\%\pm5\%$ 的环境中放置和试验。

30 仪器和材料

- a. 一组符合 GB 149 的高级绘图铅笔,铅笔标号为 6HR、5HR、4HR、3HR、2HR、HR、F、HRB、B、2B、3B、4B、5B、6B,其中6HR 最硬,6B 最软,由6HR 到 6B 硬度递减。推荐使用中华牌高级绘图铅笔,也可由供需双方商定采用其他牌号的铅笔:
 - b. 削笔刀;
 - c. 涂膜铅笔划痕硬度计;
 - d. 400#砂纸。

31 试验步骤

31.1 用削笔刀将铅笔削至露出 $4\sim6$ mm 柱型笔芯(不可松动或削伤笔芯),握住铅笔使其与 400^{\ddagger} 砂纸面垂直,在砂纸上磨划,直至获得端面平整、边缘锐利的笔端为止(边缘不得有破碎或缺口),铅笔使用一次后要旋转 180° 再用或重磨后使用。

31.2 手工操作程序

把试样固定于水平台面上,握住已削磨的铅笔使其与涂层表面成 45° 角,用力以约 1 mm/s 的速度向前推进,用力程度以使铅笔边缘破碎或犁破涂层为宜。从最硬的铅笔开始,用每级铅笔划 5 次,

5 次中若有两次能犁破涂层则换用较软的 1 支,直至找出划 5 次中至少有 4 次不能犁破涂层的铅笔为止,此铅笔的硬度即为被测涂层的铅笔硬度。

31.3 仪器操作程序

削磨好的铅笔装入仪器夹具内,将试样待测面朝上固定在仪器的试样台上。调节水平砝码使铅笔对试样表面负荷为零,然后加上 (1 ± 0.05) kg 的砝码。让试样与铅笔端反向移动 3mm,移动速度约 0.5mm/s。转动铅笔使无损伤的铅芯边缘接触涂层,并变换试验位置,依次犁划 5 次,从最硬的铅笔开始试验,5 次中若有 2 次能犁破涂层则换上软一级的铅笔,直到找出 5 次中至少 4 次不能犁破涂层的铅笔为止,此铅笔的硬度即为被测涂层的铅笔硬度。

32 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a. 试样基材的类别、涂层的类型:
- b. 试验用铅笔的牌号、生产商或仪器型号, 仪器生产厂;
- c. 试样处置和试验的环境:
- d. 采用的标准、协商条款、特殊情况和偏离本标准的说明;
- e. 试验结果:
- f. 试验日期和试验人员。

第六篇 划格试验

33 适用范围

本方法适用于评价彩色涂层钢板及钢带的初涂层与基板的附着 力或多层涂层系统中涂层彼此抗分离的能力。

34 试样

试样尺寸不小于 $75\text{mm} \times 150\text{mm}$,试样表面应平整、无油污、无损伤。

35 试样处置与试验环境

试验前,待测试样应在 (23 ± 2) \mathbb{C} 环境中至少放置 24h,试验 也应在同样的环境中进行。仲裁试验应在温度为 (23 ± 2) \mathbb{C} 、相对

湿度为 50% ±5%的环境中放置和试验。

36 仪器和材料

- a. 切划工具:应符合 GB 9286 的规定。
- b. 软毛刷。
- c. 胶带: 宽度为 18~25mm。其剥离强度不低于 0. 147N/mm。
- **37** 试验步骤与结果评定 按照 GB 9286 规定执行。
- 38 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a. 试样基材的表面处理;
- b. 涂层厚度 (m)、涂层类型、单一涂层或多层涂层;
- c. 所用划格工具、操作方法、切口间距和切割机械型号;
- d. 若使用胶带,说明胶带的牌号:
- e. 试样的处置和试验条件(温度、湿度):
- f. 采用的标准、协商条款、特殊情况和偏离本标准的说明:
- g. 试验结果的级别,记录每一结果,并注明涂层脱离的部位(层与层或层与基材之间):
 - h. 试验日期和试验人员。

第七篇 盐雾试验

39 适用范围

本方法适用于评价彩色涂层钢板及钢带在盐雾中的耐蚀性。

- 40 试样
- **40.1** 试样尺寸为 $75 \text{mm} \times 150 \text{mm}$,试样表面应平整、无油污、无损伤、边缘无毛刺。同种试样数量不少于 3 块。试样边部必须用适当的方法进行封闭保护(如用耐蚀性不低于试样涂层的油漆或胶带)。
- **40.2** 若要测定涂层板划伤部位腐蚀蔓延情况,试验前在试样中心部位用小刀划一条与试样长边平行的单一直线,长度不得小于50mm,也可由供需双方协商划其他规定的线。划线必须划透涂

- 层,可借助放大镜检查,划线离边不得小于30mm。
- 41 仪器和材料
- a. 盐雾试验箱:配有 1 支或多支雾化喷嘴,1 个盐溶液贮存
- 槽,1个空气饱和器和1个无油无灰尘的空气供给系统
- b. 在涂层上划切割线用的小刀,刀角为 30°, 或由供需双方 商定
- c. 透明胶带: 宽度为 $18\sim25\mathrm{mm}$,其剥离强度不低于 0.147 N/mm
 - d. pH 计或精密试纸
 - e. 氯化钠 (AR)
 - f. 蒸馏水
- 42 试验条件
- 42.1 试验箱内的温度保持在 (35+2)℃。
- **42.2** 压缩空气要预热到 $46\sim49$ ℃之间并调节到足够的压力。
- **42.3** 氯化钠溶液的浓度为 $5\% \pm 1\%$,冷凝后溶液的 pH 值在 $6.5\sim 7.2$ 之间。
- **42.4** 在盐雾试验过程中,降雾量应控制在如下范围:每 $80 \, \mathrm{cm}^2$ 水平面内,每小时收集的降雾量平均为 $1.0 \sim 2.0 \, \mathrm{ml}$ 之间(以 $24 \, \mathrm{h}$ 内收集到的盐雾量计)。
- 43 试验步骤
- **43.1** 试样与垂直方向成 $15^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 放置,试样摆放方式应能保证盐 零自由地沉落到所有的试样上。
- **43.2** 试验箱达到试验条件后,进行连续喷雾。将试样暴露至规定的时间或至规定的表面损坏程度(试验时间应扣除因检查试样而中断喷雾的时间)。
- **43.3** 试验结束后,将试样从盐雾箱中取出,在清水中洗干净,冷风吹干,并立即进行评定。
- 44 评定
- **44.1** 至少对 2 块未划线的试样或划线试样的未划线区 (不包括划线的边缘部位),按 GB 9277 的规定评定气泡和锈蚀等腐蚀破坏的

等级。

44.2 对于划线试样,用钝的小刀刮擦或胶带粘贴划线并用剥离的方法将划线处的腐蚀产物和松动的漆膜除掉。划线上选择一个代表性的区域,在至少6个等距离的位置上,测量划线处至未脱落漆的距离,取其平均值,即为平均腐蚀蔓延距离。并记录划线最大和最小腐蚀蔓延距离。

45 试验报告

试验报告应包括下列内容.

- a. 试样基材类别和涂层类型;
- b. 划线的种类和划线的刀具;
- c. 试样的封边方法;
- d. 试验结果(包括试验时间和评定结果);
- e. 采用的标准、协商条款、特殊情况和偏离本标准的说明;
- f. 试验日期和试验人员。

第八篇 潮湿试验

46 适用范围

本方法适用于彩色涂层钢板及钢带耐潮湿性能的评定。

47 试样

- **47.1** 试样尺寸为 75mm×150mm, 试样表面应平整、无油污、无损伤、边缘无毛刺。
- 47.2 试样四周边缘用耐湿热的胶带或其他合适的材料封边。
- 47.3 试样需吊挂在试验箱内时,在试样顶部钻孔并将切口封闭保护。

48 仪器

潮湿试验箱通常由底槽、罩盖、支架、加热装置、温度测量和温湿度调节装置组成,也可由供需双方商定采用其他类似的设备。在试验期间应保证试样表面始终有冷凝水。

49 试验步骤

49.1 将试样挂放在试验箱内,如果需要上下重叠排放,上面试样

和横梁上的冷凝水不可滴在下面试样上。试样挂放时必须使用不影响试验结果的材料吊挂试样。

- **49.2** 试验箱内加入蒸馏水或去离子水,关闭试验箱,待试验体系的温度保持在 (40+2) \mathbb{C} 、湿度保持在不小于 98%时开始试验
- 49.3 试验连续进行至规定的时间或至规定的表面损坏程度。
- **49.4** 试验结束时,取出试样,用冷风吹干表面或用吸水纸吸干表面后立即检查试样表面的破坏情况。
- 50 评定

按照 GB 9277 评定试样的破坏程度。

51 试验报告

试验报告应包括下列内容.

- a. 试样基材的类别和涂层类型;
- b. 试验设备型号、水的类型;
- c. 试验条件(包括试验箱温度、湿度、试验时间):
- d. 采用的标准、协商条款、特殊情况和偏离本标准的说明:
- e. 试验结果:
- f. 试验日期和试验人员。

第九篇 加速气候试验

52 适用范围

本方法适用于评定彩色涂层钢板及钢带在模拟气候环境中涂层的耐腐蚀性能。

53 试样

试样尺寸形状应符合试验仪器的规定。试样表面应平整、无油 污、无损伤,试样边部应密封保护。

54 仪器

采用碳弧灯人工加速气候试验装置,氙灯人工加速气候试验装

- 置,也可由供需双方协商采用其他加速气候试验装置。
- 55 试验周期和试验条件

推荐3种操作方法见表1。

表 1 3 种操作方法

序号	操作方法	试 验 周 期 和 条 件
1	连续光照	黑板温度计指示为 (63±3)℃
2	连续光照间断喷水	周期为 102min 光照, 18min 光照和喷水, 只 光照时, 黑板温度为 (63±3)℃
3	 交替光照和黑暗,间断喷水 	60min 光照,60min 黑暗加喷水。光照时,黑板温度为 (63±3)℃

可根据仪器和气候条件,选择其中一种试验操作方法,也可由 供需双方协商采用其他的试验操作方法。

- 56 试验步骤
- 56.1 根据试验结果评定的内容,检查试验前试样表面状况,测定 光泽、颜色等。
- 56.2 安装试样和黑板温度计。无试样处要安装盲板。
- **56.3** 调整仪器和设定参数,使其达到选定方法的操作程序、规定的试验循环周期和试验温度。黑板温度计用后及时取出。
- **56.4** 当采用喷水操作时,应采用蒸馏水或去离子水。水以细雾状均匀喷到试样表面。
- 56.5 试验应连续进行。试验中应尽量减少中断试验的次数和时间。
- **56.6** 试样在上下搁架上的位置应每周换位 1 次,或按供需双方商 定的周期调换,以改善试验条件的均匀性。
- 56.7 按产品技术条件或供需双方商定,试验进行到规定的总时间或产生规定的破坏程度。
- 57 试样检查和结果评定
- 57.1 试样应定期取出进行检查 (期限可由供需双方协商)。为了便干检查,试样应在光照结束之前取出,以保证试样是干燥的。
- 57.2 试样观察和试验结果的评定内容应按产品技术条件或供需双方商定。可包括褪色或变色、失光、粉化、开裂、起泡、剥落、锈蚀等涂层破坏现象。
- 57.3 试验后涂层的光泽按本标准第二篇进行测定。涂层的颜色变

化,用供需双方商定的色差仪测量。涂层的起泡、生锈、开裂、剥落按 GB 9277 评定。涂层的粉化程度按 GB 1766 规定评定,也可由供需双方协商采用其他方法。

58 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a. 试样基材的类别和涂层类型;
- b. 试验前试样的处理、边缘保护和背面状况等:
- c. 试验用仪器型号、光源种类;
- d. 所采用的试验操作方法,试验条件(试验周期、试验温度),样板改变位置的时间间隔和步骤以及试验结果评定方法:
 - e. 采用的标准、协商条款、特殊情况和偏离本标准的说明:
- f. 试验结果(试验总时间、涂层破坏类型、级别评定、光泽、颜色变化等);
 - g. 试验日期和试验人员。

附录六 GB/T 18839. 1—2002 涂覆涂料前 钢材表面处理 表面处理方法 总则

1 范围

本标准规定了涂覆涂料前钢材表面处理方法选择的总原则,同时规定了在选择和确定表面处理方法和处理等级前应考虑的相关要素。

本标准适用于涂覆涂料前钢材表面处理方法的选择和确定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 8923—1988 涂装前钢材表面锈蚀等级和除锈等级(ISO 8501-1: 1988)

GB/T 18570. 2—2001 涂覆涂料前钢材表面处理 表面清洁度的评定试验 清理过的表面上氯化物的实验室测定 (ISO 8502-2: 1992)

GB/T 18570.4—2001 涂覆涂料前钢材表面处理 表面清洁度的评定试验 涂覆涂料前凝露可能性的评定导则 (ISO 8502-4:1993)

GB/T 18839. 2—2002 涂覆涂料前钢材表面处理 表面处理方法 磨料喷射清理 (ISO 8504-2: 2000)。

ISO 4628-2: 1982 色漆和清漆 漆膜老化的评定 一般类型 缺陷的程度、数量和大小的规定 第二部分: 起泡等级的规定

ISO 4628-3: 1982 色漆和清漆 漆膜老化的评定 一般类型 缺陷的程度、数量和大小的规定 第三部分: 生锈等级的规定

ISO 4628-4: 1982 色漆和清漆 漆膜老化的评定 一般类型

缺陷的程度、数量和大小的规定 第四部分: 开裂等级的规定

ISO 4628-5: 1982 色漆和清漆 漆膜老化的评定 一般类型 缺陷的程度、数量和大小的规定 第五部分: 剥落等级的规定

ISO 8501-1: 1988/Suppl: 1994 涂覆涂料前钢材表面处理 表面清洁度的目视评定 第1部分:未涂装过的钢材和全面清除原有涂层后的钢材锈蚀等级和除锈等级补篇:用不同磨料喷射清理的钢材表面色彩变化的典型样板 照片

ISO 8501-2: 1994 涂覆涂料前钢材表面处理 表面清洁度的目视评定 第2部分: 涂装过的钢材在局部去除原有涂层后钢材的除锈等级

ISO 8501-3: 1994 涂覆涂料前钢材表面处理 表面清洁度的目视评定 第3部分: 焊缝、切割边和其他缺陷面的表面处理等级

ISO/TR 8502-1: 1991 涂覆涂料前钢材表面处理 表面清洁度的评定试验 第1部分:可溶性铁锈腐蚀产物的现场试验

ISO 8502-3: 1992 涂覆涂料前钢材表面处理 表面清洁度的评定试验 第3部分: 待涂钢材表面灰尘评定(压敏胶带法)

ISO 8502-9: 1998 涂覆涂料前钢材表面处理 表面清洁度的评定试验 第9部分:水溶性盐的电导仪现场测定方法

ISO 8502-10: 1999 涂覆涂料前钢材表面处理 表面清洁度的评定试验 第 10 部分: 水溶性氢化物的滴定法现场测定方法。

ISO 8503-1: 1988 涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理过的钢材表面的粗糙度特性 第1部分:评定磨料喷射清理后表面用的ISO 表面粗糙度比较样板的定义和技术要求

ISO 8503-2: 1988 涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理过的钢材表面的粗糙度特性 第2部分: 磨料喷射清理后钢材表面粗糙度等级的评定 比较样板法

ISO 8503-3: 1988 涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理过的钢材表面的粗糙度特性 第3部分: ISO 基准样块的校验和表面粗糙度的测定方法 调焦显微镜法

ISO 8503-4: 1988 涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理过的

钢材表面的粗糙度特性 第 4 部分: ISO 基准样块的校验和表面粗 糙度的测定方法 触针法

ISO 12944-4: 1998 色漆和清漆 采用防腐性涂料配套体系的 钢结构的腐蚀保护 第四部分:表面和表面处理类型

3 概述

表面处理的主要目的在于清除钢材表面的有害物质,并使底漆 具有良好的附着力。表面处理也有助于减少导致腐蚀的污染物 含量。

涂装前待清理钢材表面状况多种多样。特别是待维修的涂装过的结构。结构的已使用年限及其所处位置、原先表面的质量、现有涂层体系的性能及其损坏程度、原先和未来的腐蚀环境类型及严酷度,以及拟用的新涂层体系等因素都会影响要求进行的表面处理。

在选择表面处理方法时,应考虑所要求的处理等级。必要时,还应考虑与拟用涂料配套体系相适应的表面粗糙度。表面处理的费用通常与清洁度的高低成正比,因此应选择与涂料配套体系要求相适应的某个处理等级,或者是与能够实现的处理等级相适应的某个涂料配套体系。

进行表面处理作业的人员应拥有适当的设备和必备的工艺技术 知识,从而能够按规范要求进行操作。应遵守所有有关的卫生与安 全规程。重要的是被处理的表面应易于接近并得到充分照明。所有 表面处理作业应得到严格的监督和检查。

如果用选定的表面处理方法没能达到规定的处理等级,或者处理过的表面状况已经在涂料配套体系涂覆前发生了变化,则应重复相关的工艺步骤,以达到规定的处理等级

表面处理之前应结合制造工艺对焊缝进行预处理,清除焊接飞溅、毛刺和其他锐边,具体规定见 ISO 8501-3。

4 待处理表面的状况

4.1 表面状况的评估

表面处理的费用在很大程度上受到待处理表面状况的影响,因此,在确定具体的表面处理方法和处理等级之前,应了解以下。

或 b. 项所列信息。应按 GB/T 8923 或 ISO 8501-2 中适当的典型 样板照片来评定 GB/T 8923 确定的锈蚀等级。

- a. 未涂装讨的表面
- ——钢材类型 (包括会影响表面处理的特殊处理) 和钢材厚度:
- ——按 GB/T 8923 评估的最差锈蚀等级以及任何相关的补充细节(例如具有厚锈蚀层的锈蚀等级 D);
- ——有关化学的和/或其他污染物(例如会促进腐蚀的水溶性 盐)的补充细节。
 - b. 涂装过的表面
- ——涂层或涂层体系类型 (例如基料和颜料的类型)、大致的膜厚、状况及已使用年限:
- ——按 ISO 4628-3 评定的锈蚀等级及关于外观未完全锈蚀的补充细节:
 - ——按 ISO 4628-2 评定的起泡等级;
 - ---按 ISO 4628-4 评定的开裂等级:
 - ——按 ISO 4628-5 评定的脱落等级;
 - ——有关附着力、化学的和/或其他污染物的补充细节。

4.2 现场环境条件的影响

为了降低表面处理的费用,由于那些会加速腐蚀的物质难以清除而可能导致严重的污染,应避免将无保护的钢材存放于工业或海洋环境中。表面处理应尽可能在 GB/T 8923 定义的锈蚀等级为 A 或 B (手工处理为 C) 的情况下进行,并尽快涂覆适当的底漆。

在雨雪等天气条件下,不应在室外采用干式喷射清理(见GB/T 18839. 2—2002)或其他干式表面处理方式进行表面处理作业。为了尽可能降低凝露的可能性,待处理表面的温度应高于环境空气露点,通常至少高于露点 3° 。如果上述作业必须在不利天气条件下连续进行,则应采取专门的预防措施,如在室内作业,对表面进行加热,或使空气干燥等(参见 GB/T 18570. 4—2001)。

在易燃、易爆区进行表面处理作业,应采取专门的预防措施,

如防止产生火花、电气接地、防止明火等。

4.3 清除污染物

油类、脂类、粉尘和类似的污染物应在表面处理前采用合适的 方法清除。此外,应采用适当的手工或机械方法预先清除厚的和黏 附牢固的锈和氧化皮。

若有规定或经商定,在使用选定的表面处理方法之前或之后, 应采用其他方法清除盐类等水溶性污染物。

适用的清除污染物的方法可参见 ISO 12944-4。

5 表面处理方法的选择

表面处理方法的选择应考虑以下因素.

- ----待处理表面的状况(见第4章、ISO 8502和 ISO 8503);
- ——拟选用的方法的可行性,例如操作条件、卫生、安全和环 境条件能否满足要求,能否在预定期限内完成表面处理作业等:
 - 表面处理的范围、是全部还是局部表面要进行处理:
 - ——要求达到的表面处理等级:
 - ——拟采用的涂料配套体系:
 - ----经济性:
- ——有关表面处理工序的操作条件的具体要求或要求的表面处理结果(如表面粗糙度或水溶性污染物的清除)。

6 表面处理等级的选择

表面处理等级的选择应考虑以下因素:

- ----待处理表面的状况 (见第 4 章、ISO 8502 和 ISO 8503);
- ——拟采用的涂料配套体系:
- ——涂装后的表面所处环境的腐蚀性:
- ——表面处理的范围,是全部还是局部表面要处理:
- ——为达到一定表面处理等级所用的表面处理方法的可行性;
- ——经济性。

表面处理后清洁度的评定通常采用 GB/T 8923 和 ISO 8501-2 中规定的表面处理等级。在有关各方取得一致意见时,也可采用其他表面处理等级。其他表面处理等级可以由特定的参照样板来定

义,也可以由待处理物局部参照面来定义。如果采用后者,则这些参照面应予以保护以防变色,或者采用照相的方式予以保存。

只有同时满足下述要求时,才应规定采用最高表面清洁度的表面处理等级,如 GB/T 8923 中定义的 Sa3。

- a. 表面状况(如表面有大量的腐蚀性污染物)、拟采用的涂料配套体系和/或涂装后的表面所处腐蚀性环境的要求;
- b. 能满足达到和维持该处理等级的条件(如干燥和清洁的空气)。

当能延长维修间隔时间,从而降低维修费用(如搭脚手架和停产的费用)时,采用最高表面清洁度等级也是适宜的。

7 处理后表面的评估

处理后表面的外观与下述因素有关:

- ——处理前表面状况:
- ——钢材类型:
- ——表面处理方法,包括使用的工具或材料(如喷射清理的 磨料)。

注:ISO~8501.~1 补篇提供了用不同金属和非金属磨料干法喷射清理达到 Sa3~级的钢材色彩变化的典型样板照片。

表面处理之后,处理过的表面应按 GB/T 8923 或 ISO 8501-2 规定的方法进行评定,即由表面的外观评定清洁度。

如果有规定或经商定,表面还应按 ISO/TR 8502-1、GB/T 18570.2—2001、ISO 8502-9、ISO 8502-10 和 ISO 8503-2 进行附加评定。

本标准一固定标准号 D 3794 发布,标准号后面的数字表示最初实施的年份,如经修订,则指最后一次修订的年份。括号内的数字表示最后复审年份。上角标 ε 表示最后一次修订或复审后的编辑 变动。

1 范围

1.1 本指南包含测试卷材涂层的程序,测试方法列入表 1。表中对同一特性列出了几种测试方法,但并不说明一种方法优于另一种。方法的选择必须根据每种情况的要求,由生产厂和用户共同商定。

表 1 测试方法和推荐操作目录

项 目	章节	ASTM 标准	项目	章节	ASTM 标准
液体涂料性能			试片制备		
黏度	7.1		绕线刮棒	9.4.1.1	D 4147
福特杯黏度	7.1.2	D 1200	刮刀制膜器	9.4.1.2	D 823
詹氏杯黏度	7.1.2	D 4212	湿膜厚	9.5	D 1212
高剪力挤出黏度	7.1.3	D 1823	固化涂层的性能	10	
体积固体分	7.3	D 2607,	干膜厚(DFT)	10.1	
		6093	DFT,破坏方法	10.1.1	
分散细度	7.4	D 1210	DFT,测微计	10. 1. 1. 1	D 1005
密度/(lb/gal)	7.5	D 1475	DFT,显微镜	10. 1. 1. 2	D 4138
VOC 测定	7.6	D 3960	DFT,钻孔法	10. 1. 1. 3	D 5796
pH 值	7.7	E 70	非破坏方法	10. 1. 2	
闪点	7.8	D 3278	DFT,螺旋切破,非	10. 1. 2. 1	D 1400
金属预处理			铁基板		
涂漆镀锌钢板制备	8.2	D 2092	DFT 磁通量,铁基	10. 1. 2. 2	D 1186
六价铬检测	8.3.1	D 6492	颜色	10.2	
X 射线荧光铬测定	8.3.2	D 5723	颜色术语	10. 2. 1	E 284

项目	章节	ASTM 标准	项目	章节	ASTM 标准
颜色标准的制备和	10. 2. 1	D 5531	锥弯	10.5.3	D 522
控制			T 弯	10. 5. 4	D 4145
颜色和光泽容限	10. 2. 1	D 3134	球冲变形	10. 5. 5	E 643
进行目视试验	10. 2. 1	E 1808	拉伸试验	10. 5. 6	D 4146
目视评定色差	10. 2. 2		附着	10.6	
颜色和色差的目视 评定	10. 2. 2. 1	D 1729	划格胶带附着	10.6.2	D 3359
	10.0.0		刮痕附着	10.6.3	D 2197
仪器评价色差	10. 2. 3	D 1541	固化程度		
颜 色 与 颜 色 曲 线 匹配	10. 2. 3	E 1541	玻璃化转变 TMA	10.7.2	E 1545
CIE 色差	10. 2. 3	E 308	玻璃化转变 DMA	10.7.2	E 1640
获取光谱数据	10. 2. 3	E 1164	玻璃化转变 DSC	10.7.2	E 1356
色差计算	10. 2. 3	D 2244	耐溶剂	10.7.3	D 5402
镜面光泽测定	10.3		干热试验	10.7.4	D 6491
硬度	10.4		其他测试	10.8	
铅笔硬度	10.4.1	D 3363	抗压痕和抗粘连	10.8.1	D 3003
压痕硬度	10.4.2	D 1474	过烘烤的影响	10.8.2	D 2454
韧性	10.5		耐清洁剂	10.8.3	D 2248
浸水	11. 2. 5	D 870	日用化学品的影响	10.8.4	D 1308
循环盐雾	11. 2. 6	G 85	摩擦和抗划痕	10.8.5	
循环盐雾/UV冷	11. 2. 6	D 5894	Taber 磨耗仪	10.8.5.1	D 4060
凝			落砂磨损	10.8.5.2	D 968
循环湿度	11. 2. 6	G 60	抗划痕	10.8.5.3	D 5178
湿二氧化硫试验	11. 2. 7	G 87	火焰延燃	10. 8. 6	E 84
铜加速盐雾试验	11. 2. 8	B 368	抗碎裂	10. 8. 7	D 3170
丝状腐蚀	11. 2. 9	D 2803	摩擦系数	10.8.9	D 4158
试剂水规格	11. 2. 9	D 1193	固化涂层的老化和		
加速老化试验	11. 3		耐腐蚀性能		
露循环 (无滤光片碳弧)	11. 3. 2	D 3361 G 151	实时老化	11. 1	
有机溶胶和塑溶胶			户外老化试验	11. 1. 1	D 1014 G7
低剪切力黏度	7. 1. 4	D 1824	抗粉化	11. 1. 2. 2	D 4214
Brookfield 型 黏 度 计	7.1.5	D 2196	生锈等级	11. 1. 2. 5	D 610
い 锥板黏度计	7. 1. 6	D 4287	起泡等级	11. 1. 2. 1	D 714
质量固体分	7. 1. 0	D 2369	龟裂	11. 1. 2. 3	D 660
挥发物含量	7.2	D 2369	开裂	11. 1. 2. 4	D 661
抗冲击	10. 5. 2	D 2794	腐蚀渐进	11. 1. 2. 6	D 1654

项 目	章节	ASTM 标准	项目	章节	ASTM 标准
加速腐蚀和耐环境性	11. 2		氙弧	11. 3. 6	G 151 G 155
盐雾 水雾	11. 2. 1 11. 2. 3	B 117 D 1735	户外加速试验	11. 3. 7	D 4141 G 7 G 90
相对湿度 100 % 冷凝湿度 有滤光片碳弧	11. 2. 3 11. 2. 4 11. 3. 3	D 2247 D 4585 D 822	阳光反射率 水平及斜面阳光反 射率测定	11. 4 11. 4. 1	E 1918
荧光 UV-聚集	11. 3. 4	G 151 G 152 D 4587 G 151	总发射测定 阳光吸收反射透射 方法	11. 4. 2 11. 4. 3	E 408 E 903
封闭碳弧	11. 3. 5	G 154 D 5031 G 151 G 153	空气质量 1.5;37° 斜面直和半球发射光 谱表	11. 4. 4	G 159

- 1.2 本标准的数值采用国际单位。括号内的数值主要为了说明。
- 1.3 本标准不表明安全势态与它的应用有联系。在采用前,本标准的用户应确定安全及健康措施及测定应用的管理限制。
- 2 参考文件
- 2.1 ASTM 标准
 - B 117 盐雾试验设备操作
 - B 368 铜加速醋酸盐雾试验
 - D 522 用锥型挠曲机测定附着的有机涂层伸长率
 - D 523 镜面光泽测试方法
 - D 601 评定涂漆钢材表面生锈等级
 - D 660 外用涂层细裂程度评定
 - D 661 外用涂层开裂程度评定
 - D 714 色漆起泡程度的测定
 - D 822 用滤光开焰碳弧设备测试涂料和相关涂层和材料
- D 823 色漆、清漆和相关产品在试片上制备厚度均匀的漆膜的 方法
 - D 870 用浸水测定涂层耐水性的方法

- D 968 用落砂磨耗法测定有机涂层耐磨耗
- D 1005 有机涂层: F 膜厚度测定
- D 1014 钢板上涂层户外曝晒测试方法
- D 1186 磁性底材上非磁性涂层干膜厚度测定
- D 1193 试剂用水规格
- D 1200 用福特杯测定黏度
- D 1210 用 Hegman 型细度计测定涂料体系分散细度
- D 1212 有机涂层湿膜厚度测定
- D 1308 日用化学品对清漆和着色面漆影响的测试
- D 1400 非铁金属基材上不导电涂层干膜厚的非破坏性测定
- D 1474 有机涂层的压痕硬度试验
- D 1475 色漆、清漆、喷漆及相关产品的密度测定方法
- D 1654 评定涂漆试片经受腐蚀环境的方法
- D 1729 散射光下不透明材料颜色和色差的目测方法
- D 1735 用水雾设备测定涂层耐水性
- D 1823 用挤出式黏度计测定在高剪切速率下塑溶胶和有机溶胶表观黏度的方法
- D 1824 用旋转黏度计测定在低剪切速率下塑溶胶和有机溶胶 表观黏度的方法
 - D 2092 涂漆用镀锌钢板预处理指南
 - D 2196 用旋转黏度计测定非牛顿型材料流变性的方法
 - D 2197 用刮式附着测定有机涂层附着性的方法
 - D 2244 由仪器测定的色标计算色差的方法
 - D 2247 在 100 % 相对湿度下涂层耐水性测定
 - D 2248 有机面漆耐去污剂测定
 - D 2369 涂料挥发分测定方法
 - D 2454 测试过烘烤对有机涂层的影响
 - D 2697 清漆和色漆中不挥发物料的体积测定
 - D 2794 有机涂层抗快速变形 (冲击) 作用的试验
 - D 2803 金属上有机涂层耐丝状腐蚀性测试

- D 3003 金属基材上有机涂层抗压痕和抗粘连性测试
- D 3134 确定颜色和光泽容许极限的方法
- D 3170 涂层抗碎落的测定方法
- D 3278 用小型闭杯闪点仪测定液体闪点的方法
- D 3359 用胶带试验测定附着力
- D 3361 用露循环试验色漆、清漆、喷漆及相关产品的光-水曝露仪器(无滤光片碳弧型)的操作
 - D 3363 用铅笔测定漆膜硬度的方法
 - D 3960 涂料中挥发性有机溶剂 (VOC) 测定
 - D 4060 用 Taber 耐磨试验仪测定有机涂层耐磨性的方法
 - D 4138 用破坏方式测定防护涂层体系干膜厚度的方法
 - D 4141 涂层进行户外曝晒加速测试的操作方法
 - D 4145 预涂钢板涂层柔韧性测定方法
 - D 4146 钢板上富锌底漆/复合铬酸盐涂膜的加工性测定方法
 - D 4147 用绕线刮棒涂布卷材涂料的操作方法
 - D 4212 用浸入式黏度杯测定黏度的方法
 - D 4214 户外漆膜粉化程度评价方法
 - D 4287 用 ICI 锥板黏度计测定高剪力黏度的方法
 - D 4518 涂层表面静摩擦力的测定方法
 - D 4585 用受控冷凝测定涂层耐水性的操作方法
- D 4587 用荧光紫外凝聚光-水暴露设备, 做色漆及相关涂料和 材料测定的操作方法
- D 5031 用封闭式碳弧光-水暴露设备,做色漆及相关涂料和材料测定的操作方法
 - D 5178 有机涂层耐划痕测定方法
 - D 5402 用溶剂擦拭评定有机涂层耐溶剂性的操作方法
- D 5531 为涂层颜色和几何外观,物理产品标准的制定、运作及配置指南
- D 5723 用 X 射线荧光法测定金属基材上含铬转化膜厚的操作 方法

- D 5796 用钻孔式破坏性方法测定薄膜型卷涂体系干膜厚的方法
- D 5894 涂漆金属盐雾-紫外光循环曝露操作方法 (来代替喷雾/干燥试验箱和紫外光/冷凝试验箱)
- D 6093 用氦气比色计测定清漆和色漆不挥发物体积百分数的 方法
 - D 6491 评价干热试验中预受应力的预涂金属耐老化性的方法
 - D 6492 测定镀锌和镀锌铝合金钢板上六价铬的操作方法
 - E 70 用玻璃电极测定水溶液 pH 值的方法
 - E 84 建材表面燃烧特性测定方法
 - E 284 外观术语
 - E 308 用 CIE-体系表征物体颜色的方法
 - E 408 用探伤仪技术测定表面总常态发射的方法
 - E 643 金属薄板的球形冲头变形测定方法
 - E 903 用积分球测定材料对日光的吸收率、反射率和透过率的方法
 - E 1164 获得评价有色物体的分光光度数据的方法
 - E 1356 用差热扫描仪或差热分析测定玻璃化温度的方法
 - E 1541 用颜色曲线体系确定和调配颜色的操作方法
 - E 1545 用温度形变分析测定玻璃化温度的方法
 - E 1640 用动态形变分析测定玻璃化温度的方法
 - E 1808 设计和实施光学试验指南
 - E 1918 水平和低斜度表面日光反射率测定方法
 - G 7 非金属材料大气环境暴露测定实施方法
 - G 85 改进的盐雾试验方法
 - G 87 进行湿的二氧化硫测定的实施方法
- G 90 用聚集的天然阳光进行非金属材料户外加速老化试验的 实施方法
 - G 113 有关非金属材料天然和人工老化试验的术语
 - G 151 用试验室光源进行非金属材料加速暴露试验的实施方法
 - G 152 用开焰碳弧光设备暴露非金属材料操作方法

- G 153 用封闭碳弧光设备暴露非金属材料操作方法
- G 154 用荧光设备进行非金属材料紫外光暴露操作方法
- G 155 用氦弧光设备暴露非金属材料操作方法
- G 159 在空气质量 1.5 时阳光光谱参考表: 37°斜面的直射和 半球照射
- 3 术语
- 3.1 定义
- 3.1.1 卷材涂层 coil coating——涂料或薄膜涂装到连续金属卷材上。
- 3.1.2 正向辊涂 direct roller coat——涂装时施工辊或涂漆辊转动方向与卷带行进方向相同。
- 3.1.3 金属预处理 metal pretreatment——在涂底漆或面漆前,通常用于金属基材上的化学处理。
- 3.1.3.1 讨论——预处理的目的是使其与金属基材发生反应,并改善基材表面,使其适于涂漆或黏结。
- 3.1.4 逆向辊涂 reverse roller coat——涂装时施工辊或涂漆辊转动方向与卷带行进方向相反。
- 3.2 术语 G113 给出的定义适用于本指南。
- 4 有效性和使用
- **4.1** 本指南集中了适用于预涂卷材工业的 ASTM 测试方法,过去,全球预涂卷材业者都采用全国卷涂者协会(NCCA)编写的工业标准。现在已与 ASTM 合作,该协会将不再出版新的标准,也不修订老的标准。
- 5 一般要求
- **5.1** 除非另作规定,所有标准测定都应在 (25±3)℃ [(77±25)℃] 及相对湿度 (50±5)%下,烘干后立即进行。
- 6 取样
- 6.1 每批量产品的取样数,由生产厂家和用户双方商定。
- 7 液体涂料的性能
- 7.1 黏度

- 7.1.1 利用流出方式(福特杯或詹氏杯)是测定卷材涂料黏度的通用方法。为涂料生产或在线涂装过程中控制产品黏度提供了一个简单快速的方法。卷材工业用涂料同一参数包含的范围很大,其中许多具有非牛顿特性。研究这些涂料在不同剪力下的行为及测定流出黏度十分重要。有些测定方法很简单,另一些测定方法需要贵重的设备和高的试验水平和解读流变学数据。
- **7.1.2** 流出黏度——按 D 1212 (詹氏杯) 和 D 1200 (福特杯) 测定流出黏度。
- **7.1.3** 高剪力挤出黏度——按 D 1823 测定塑溶胶和有机溶胶的高剪力挤出黏度。
- 7.1.4 塑溶胶和有机溶胶的低剪力黏度——按 D 1824 测定。
- **7.1.5** 布鲁克非尔德黏度——按 D 2196 用旋转黏度计测定布鲁克非尔德黏度。
- 7.1.6 锥板黏度计——按 D 4287 用锥板黏度计测定黏度。
- **7.2** 质量固体分——按 D 2369 测定不挥发分的含量。
- 7.3 体积固体分——按 D 2697 或 D 6093 测定不挥发分的体积。
- 7.4 分散体的细度——按 D 1210 测定涂料的研磨细度。
- **7.5** 密度──按 D 1475 测定密度 (每加仑重)。
- 7.6 VOC——接 D 3960 测定 VOC (挥发性有机化合物)。
- 7.7 pH 值——控制预涂卷材生产线预处理段和水性涂料的酸度和碱度(pH 值) 很重要。按 E70 测定 pH 值。
- **7.8** 闪点——按 D 3278 测定涂料的闪点。
- 8 金属预处理
- 8.1 任何预涂卷材体系的有效性能取决于金属基材的预处理,预涂卷材生产的金属预处理一般由下述的流程之一构成:

清洗→淋洗→形成转化膜→淋洗→转化膜后处理→干燥 或 清洗→淋洗→辊涂预处理剂→干燥

金属预处理能最大限度地增进预涂卷材体系成型性和有机涂层 对金属底材的附着,以及提高耐环境暴露性,包括防腐蚀性。清洗 剂、转化膜处理方法、辊涂预处理剂等都随所要求性能、所用涂料

- 和金属基材而异。由于清洗、预处理、后处理各工序是相互关联的,为得到满意的性能,试验室所采用的反应时间、浓度、温度和实施方法必须尽可能地接近生产条件,而且试验室和生产条件应严格遵守预处理剂供应商提供的技术规范。
- **8.2** 对于镀锌钢表面,D 2092 中的 A、B、C、D 和 F 列出了各种 适用的预处理。
- 8.3 金属预处理膜重——测定预处理和后处理的程度是保证基材已充分清洗和预处理的一个参数。
- 8.3.1 按 D 6492 测定镀锌钢板和镀锌-铝合金钢板上的六价铬。
- 8.3.2 X 射线荧光法——按 D 5723 测定铬的含量。
- 9 样板制备
- 9.1 本方法总述——本方法包括基材和预处理的选择,以便用绕 线刮棒涂装试验室样板。
- 9.2 基材选择——要涂装的基材、基材的尺寸、厚度、强度、成 色和所用的预处理剂由生产厂家和用户商定。避免使用处置过程中 被污染过的基材。
- 9.3 基材脱气——某些镀锌基材在存放时会吸收气体,为避免基材在涂装和烘烤时产生气泡,必须在涂布涂料前,先将基材加热,然后冷却到室温,使基材脱气。脱气时间和温度由生产厂家和用户商定。
- 9.4 刮涂仪器
- 9.4.1 用不锈钢绕线刮棒 [建议直径 12.7 mm (1/2 in),以避免使用中弯曲],制备干膜厚能达到 $38 \mu m$ (1.5 mil) 的漆膜。具体刮棒的选择,取决于所要求的干膜厚、涂料的流变性和涂料的体积固体分。其他方法,如刮刀式涂布器,适用于制备大于 $38 \mu m$ (1.5 mil) 的厚膜。
- 9.4.1.1 刮棒——按 D 4147 进行刮涂。
- 9.4.1.2 刮刀漆膜涂布器——按 D 823 制备 [膜厚大于 38μm (1.5mil)] 试片。
- **9.5** 湿膜厚——按 D 1212 测定涂布的涂层湿膜厚。

- 9.6 烘烤规范——在符合生产厂家和用户同意的金属温度范围的时间和温度下烘烤样板。烘烤过程的关键参数是"最高金属温度",这一术语表示在烘烤周期中基材达到的最高温度。除最高金属温度外,另一影响预涂卷材长期性能的烘烤条件是烘炉中的空气温度和被涂金属在烘炉中受热的时间(即所谓"烘烤时间")。最高金属温度可用红外测温仪或热电偶测量,但最常用的方法是利用"试温纸",它是带有能显示系列温度的温敏指示剂的自黏小纸片。
- 10 固化的卷材涂层的物理性能
- 10.1 干膜厚(DFT) ——有好几种方法可用来测量卷材涂层的干膜厚。当考虑到卷材涂层通常不超过 $25\mu m$ (1mil) 时,测定干膜厚的技能至关重要。DFT 至少测量三次取其平均值是合理的。有非破坏性和破坏性两种方法测量铁和铝基材上的膜厚。由于合金层的不均匀性,市售热镀锌钢板、镀锌铝钢板和其他镀非铁合金钢板上的涂层只能用破坏性方法测定。
- 10.1.1 干膜厚破坏性测定
- **10.1.1.1** 测微计——按 D 1005 测定卷材涂层的干膜厚,测微计读数应能读出≤0.00005in (0.05mil)。
- **10.1.1.2** 显微镜(Tooke Gate) ——按 D 4138 用显微镜测定卷材涂层的干膜厚。
- **10.1.1.3** 钻孔法——按 D 5769 用钻孔设备测定卷材涂层的干 膜厚。
- 10.1.2 干膜厚非破坏性测定
- 10.1.2.1 涡流电流——按 D 1400 测定铝材上卷材涂层的干膜厚。
- **10.1.2.2** 磁通量——按 D 1186 测定铁系基材上卷材涂层的干膜厚。
- 10.2 颜色
- 10.2.1 两种相同的有色不透明薄膜的色差可用肉眼或仪器来测定。所用颜色标准应由生产厂家和用户双方商定。术语 E 284 定义了有关颜色方面的词汇。通常是与标准颜色试片比较,D 5531 阐述标准的控制,E 1808 阐述了进行目测法判定颜色的方法。按

- D 3134规定颜色和光泽的容许偏差。
- 10.2.2 目测法评定不透明材料的色差。

和荧光)下,色差程度不同,导致条件配色。

- 10.2.2.1 目测法——尽管得不到具体数值,但目测法快速,并常常能被接受。这种目测判定色差的参考方法 D 1729 包括光源的光谱、光度和几何特性,照明与观察条件,试片的尺寸和一般过程。10.2.2.2 条件配色——试片和标准板在不同的光源(如天然阳光
- 10. 2. 3 用仪器评定不透明材料的色差——产品与标准板之间的色差可用仪器测量的结果确定。按 E 308、E 1164 或 E 1541 测定产品和标准板。按 D 2244 计算色差。颜色的容许偏差由生产厂家和用户商定。
- 10.3 镜面反射
- **10.3.1** 预涂卷材工业中镜面反射一般测定在 20°(也称"亮度")、60°(也称"光泽")或 80°(也称"平光光泽")角时的读数。按 D 523 测定镜面反射。按 D 3134 确定光泽的容许偏差。
- 10.4 硬度
- 10.4.1 铅笔硬度——预涂卷材的铅笔硬度是评估卷材涂层综合性能的一种快速便宜的方法。其实在测定卷材涂层硬度和抗划伤性的同时,自然地也评估了涂层对下层材料(如双层漆对底漆、单层漆对基材)的附着性。当涂层对下层附着性差时,通常会测到很低的铅笔硬度。另外漆膜的表面状态和滑动倾向也影响"铅笔硬度"(与平滑高光泽的漆膜相比,低光泽漆膜表面比较容易让铅笔芯刺入漆膜)。尽管每当得到的读数明显偏高或偏低时,继续验证是必要的。但应当时刻意识到本测试方法的固有特点是与操作者密切相关。另外,本试验所用的铅笔,生产厂只管它在白纸上黑色的深浅(实际上是画图铅笔),而不管任何与材料强度有关的技术性能(卷材涂层要求)。
- 10.4.1.1 按 D 3363 测定预涂卷材的铅笔硬度。
- 10.4.2 压痕硬度——压痕硬度是一种精确的试验室测试方法,需要特殊的仪器和专门知识来解读结果。与铅笔硬度相比,其优点是

- 不受附着性的影响,能更有效地表述漆膜的固化程度。
- **10.4.2.1** 按 D 1474 的方法 A (努普压痕硬度) 或方法 B (芬德压痕硬度) 测定预涂卷材的压痕硬度。
- 10.5 柔韧性
- 10.5.1 有好几种测定卷材涂层柔韧性的方法,都表示涂层的加工性能,还包括评价涂层在张力、拉伸或压缩作用下,或拉伸和压缩同时作用下涂层的特性。变形速度常常是评估预涂卷材涂层体系柔韧性的关键。最常用的方法有:冲击、锥弯、T 弯和楔弯。
- **10.5.2** 冲击——冲击试验相当于快速成型过程。按 D 2794 测定抗冲击性。
- 10.5.3 锥弯——锥弯试验相当于缓慢成型,在不同的弯曲半径上进行。按 D 522 测定锥弯柔韧性。
- **10.5.4** T 弯——T 弯相当于缓慢成型操作。按 D 4145 测定卷材的 T 弯性能。
- **10.5.5** 杯突成型——按 E 643 测定卷材涂层的杯突成型性。
- **10.5.6** 张拉测试——按 D 4146 测定卷材涂层在冲压操作中承受挤压和拉伸力的能力。
- 10.6 附着
- 10.6.1 漆膜对基材或另一漆膜(如底漆)的附着程度是一个非常难以测量的参数。通常漆膜的黏聚力对漆膜附着力的形成影响有一个允许范围。例如一个黏聚力低的漆膜,在剥取时会断裂,漆膜不能从基材上剥离,说明有足够的附着性。另一方面,黏聚力很高的漆膜多半能从基材上剥下来,由于这类漆膜很结实,剥离时不会被撕断。对预涂卷材业来说,市面上还没有一种仪器能测量一个漆膜固有的对另一表面的附着力。用下述方法可标出"附着"的程度。如已指出,这些方法实际上是测定附着和粘接强度的某些情况。通常综合使用测定硬度和柔韧性的方法,来确定"附着"的标准程度。
- 10.6.2 划格胶带附着——按 D 3359 测定漆膜的胶带附着。
- **10.6.3** 划痕附着——按 D 2197 测定划痕附着的水平。

- 10.7 固化程度 (聚合性能)
- 10.7.1 大多数卷材涂料是热固化的,在烘炉内的固化过程中,由液态的、未交联的聚合物转变成固体的、高度交联的聚合物。一些这类漆膜在常规处置温度下,看成是由"玻璃状的"(有点硬和脆)聚合物构成的。这类聚合物体系在某温度下,其特性会发生变化,由玻璃状变成更像橡胶状。这一温度即周知的玻璃化温度(T_g)。在固化过程中发生交联的数目(即"交联密度")会影响本指南所述的许多材料性质。尽管通过大量的工作能测出真实的交联密度,但没有必要。反之,材料的综合性能一般对决定达到适合的性质时的交联程度是可取的。
- 10.7.2 玻璃化温度——玻璃化温度是有机聚合物的一个重要参数。虽然通常标出一个 T_g 特定值,但实际上从玻璃态到橡胶态有一个温度范围(一般有摄氏几度)。说明玻璃化温度时要注意,通常测定一个涂漆的试片(有机涂料涂在金属基材上)时, T_g 数据通常是面漆的 T_g ,大多数预涂涂层都是双涂体系(底漆加面漆),底漆会影响整个体系的 T_g 。预处理对涂层的作用也会影响 T_g 。
- **10.7.2.1** 按 E 1545 (热力学分析)、E 1640 (动力学分析) 或 E 1356 (微分扫描测热法) 测定卷材涂层的玻璃化温度。
- 注:一个涂层试片用上述三种方法测定 T_g ,得到三个不同的值是正常的,所以不如将 T_g 看成有一个温度范围,而不是一个绝对值。
- **10.7.3** 耐溶剂——对许多卷材涂料体系,随固化程度的加深,漆膜耐特定溶剂的溶解性随之增加。测定漆膜的耐溶剂性按 D 5402 操作。
- **10.7.4** 耐干热——受预应力的预涂金属的耐老化 (衰变) 性测定按 D 649 操作。
- 10.8 其他测试
- 10.8.1 压痕和粘脱(pressure marking and blocking) ——预涂卷材在张力下成卷,并可成"水平"叠放,就像侧立的面包圈。涂层受到的压力会使某些涂层形成"迹印"和"斑点"(极细微的表面变形)。在某些情况下预涂卷材甚至会显示出一定程度的粘接(面

- 漆正面与背漆表面),有的无关大局,有的会带来很大的问题 (例如面漆脱离并转移到背漆上)。预涂卷材的压痕和粘脱按 D 3003测定。
- **10.8.2** 过烘烤——虽然卷材预涂工艺基本上是连续稳定地进行,但也有涂层在烘炉中停留的时间超过正常的工艺规程。按 D 2454的操作测定过烘烤对预涂卷材的影响。
- **10.8.3** 耐洗涤剂——预涂卷材经常用于家用洗衣机,其涂层常与洗涤剂接触。按 D 2248 的操作测定家电业用有机涂层的耐洗涤剂性能。
- 10.8.4 抗沾污——预涂卷材大量用于家电制造业,需要耐日用化学品。按 D 1308 测定预涂卷材面漆的耐沾污性和日用化学品对它的影响。
- 10.8.5 抗划痕和耐磨耗——耐磨耗是另一个不能简单测定的综合性材料性质,一个涂层会被磨损(涂层被擦掉,最后露出下层材料)或被反复刻画使失去漆膜。刻画可以是大范围的(肉眼能明显看到其破损),也可以是细微的(细微的划痕不易看见,可能在明显破损以前早已发生)。所以耐磨损性和耐划伤性是不同的,但二者通常都归在"耐磨耗"的项目下。由于耐磨耗和耐磨损特性难以区分、建议读者参考使用下列各个采用不同术语的方法。
- **10.8.5.1** Taber 耐磨耗——本方法是在漆膜表面产生几千条极细微的磨纹,测试结果更多反映的是韧性而不是耐磨耗性。按 D 4060 测定漆膜的 Taber 耐磨耗性。
- **10.8.5.2** 耐落砂磨耗——按 D 968 测定漆膜的耐落砂磨耗。
 - 注:本测试结果与涂层使用过程中所处的典型环境没有任何对应关系。
- **10.8.5.3** 抗划痕——D 5178 测定漆膜的抗划痕性。
- 10.8.6 火焰延燃——按 E 84 测定漆膜的火焰延燃性。
- **10.8.7** 抗石击——按 D 3179 测定漆膜的抗石击性。
- 10.8.8 弹性记忆——所有聚合物在拉伸下都有一定程度的收缩到原始(未被拉伸以前)状态的倾向,这一特性有时称之为"弹性记忆"。可通过"耐干热"(用烘箱)或"耐沸水"(浸入沸水中)加

- 速评估受张力涂膜的弹性记忆。因为绝大多数预涂体系都要加工成型,所以它是一个非常重要的评估参数。
- 10.8.9 摩擦系数——按 D 4518 测定卷材涂层的摩擦系数。
- 11 固化的卷材涂层的耐老化和耐腐蚀性能
- 11.1 实时老化
- 11.1.1 尽管可利用试验室加速试验辅助判断自然老化性能,仅用这一方法,往往导致对户外性能的错误判断。因此,需要按D 1014和 G 7 进行实际户外曝晒来确定外用预涂卷材在户外环境的耐久性。预涂卷材涂料在建材市场的大量应用及它们的耐久性和适用性是如此的不同,本手册不能给出适用于所有情况的一组条件(持续时间、位置和暴露方法)。这些条件以及基材类型、预处理、烘烤工艺等必须由生产厂和用户双方认可。因此建议,在预涂涂层将被使用的每一个环境都进行实时暴露试验。这不是一个简单的工作,因此世界上有许多不同的环境,以及更多的小环境。因为户外自然老化条件随季节而变,也随年份而变,户外试验,包括"加速的"不能给出涂层的性能绝对等级。这一方法只能用来比较在同一时间和同一地点曝晒的涂层的相对性能。另外,每一批曝晒试样应包括一个或多个对照样板,作为比较的标准。同时提供一种与曝晒条件密切相关的缜密方法。为得到最佳结果,至少必须有两种耐久性明显不同的对照样板。
- **11.1.2** 某些性能应按生产厂家和用户商定的时间间隔,定期按下列测试方法进行评价。
- **11.1.2.1** 起泡——D 714
- **11.1.2.2** 粉化——D 4214
- **11.1.2.3** 龟裂——D 660
- **11.1.2.4** 开裂——D 661
- **11.1.2.5** 生锈——D 610
- **11.1.2.6** 腐蚀——D 1654
- 11.2 加速腐蚀和耐环境特性
- 11.2.1 耐盐雾——涂层的标准测试用来测定它在高恒湿和特高盐

含量条件下的总耐破坏性。但判断范围很宽,在大多数工业和使用条件下实地测定的结果与盐雾试验的结果并不相符。盐雾试验用基材、预处理、涂层结构、漆膜划破方法、试片在实验箱中的位置、测试延续时间、试片观察方法和结果报告格式必须由生产厂家和用户商定。按 B 117 的方法进行耐盐雾试验。

- **11. 2. 2** 湿度——按 D 2247 和 D 1735 的方法测定预涂卷材的耐湿性。加热实验箱底部的水达到 100%湿度,用喷雾塔(同 B 117 用的)也能得到同样效果。
- **11.2.3** 受控冷凝——按 D 4585 的方法 (即周知的 cleveland 冷凝) 测定预涂卷材的耐水性。
- 11.2.4 浸水——按 D 870 的方法测定预涂卷材的耐水浸性。
- 11.2.5 湿度和盐雾循环。用测定方法 G 60 (湿度循环)、测试方法 G 85 (循环盐雾) 和测试方法 D 5894 (盐雾/UV 冷凝循环) 代替 100% 恒湿条件。一些令人振奋的研究表明,循环试验(含或不含电解质的湿干交替循环)能更好预测在多种使用条件下的实际腐蚀作用。
- 11.2.6 湿的 SO_2 (kesternich) ——按 G 87 的方法评定暴露在 SO_2 中的影响。

注:本方法采用的二氧化硫浓度明显高于世界其他类似试验的浓度,预涂卷材工业一般只试图用 G 87 来说明涂层在某些水平的变色 (如颜料与空气中二氧化硫作用的结果)。其他现象,如起泡则忽略不计。

- **11.2.7** 铜加速盐雾(CASS) ——本测试常用于铝基材,按 B 368 测试。
- **11.2.8** 丝状腐蚀——按 D 2803 评定卷材涂层出现丝状腐蚀的倾向。
- **11.2.9** 试剂用水规格——有必要按 D 1193 的规格测试试剂用水。 **11.3** 加速老化
- 11.3.1 加速老化——漆膜在试验室及户外试验条件下的降解,比在户外天然老化下的降解更快。试验室加速试验可以控制暴露条件。如果加速试验的暴露条件[如光谱功率分布(SPD)、"潮湿时

间"和温度]与该材料在现场暴露的条件不同,涂层破坏类型和降解机理可能与实际户外暴露不同。已经开发出了一些与标准阳光的 SPD 相当的加速试验设备。

注:"标准"阳光随在地球上位置和一年中的季节而异,冬季阳光中的 UV 成分明显少于夏季的。带适当滤光器的氙弧装置在 UV、可见光和近红外区域与标准阳光的相应性相当好。UVA-340 灯泡发射的荧光相当于天然阳光的 UV 光谱部分,单只含有很少的可见光和近红外线。另一方面,UVA-313 灯泡发射的 UV 低于地球阳光的下限(295nm),其结果是会产生与标准阳光下不同的降解反应。Fresnel 装置能接收和聚集"直射"的标准阳光,但由于反光板的限制和地球大气的散射,使短波 UV 从直射阳光中损失掉,而完全不能反射短波 UV。一般说来,天然暴露作用的最佳模拟是用能在UV 波段及全部近红外波段(250~3000nm) 准确重现自然光源全光谱的光源。非常接近 UV 光谱的能量分布。能减少降解机理的差别和材料稳定性顺序反向。当测试有色材料时,加速设备对阳光 SPD的可见光和近红外波段的模拟性很重要。试片的温度因吸收可见光和近红外短射而升高。这会加速二次降解反应。

- **11.3.2** 露循环 (无滤光片碳弧型) ——按 D 361 和 G 151 测定涂层在露循环暴露下的敏感性。
- **11.3.3** 有滤光片碳弧老化机——试验按 D 822、G 151 和 G 152 进行。
- **11.3.4** 荧光 UV-聚集装置——试验按 D 4587、G 151 和 G 154 进行。
- 11.3.5 密闭碳弧装置——试验按 D 5031、G 151 和 G 153 进行。
- **11.3.6** 氙弧装置——试验按 G 151 和 G 155 进行。
- **11.3.7** 户外加速试验(黑箱、热黑箱、Fresnel 装置)——试验 按 D 4141、G 7 和 G 90 进行。
- 11.4 测定阳光反射
- **11.4.1** 测定水平表面和低倾角表面的阳光反射——试验按D 1918进行。
- **11.4.2** 测定总正态发射——试验按 E 408 进行。
- **11.4.3** 用积分球测定阳光的吸收、反射和透过——试验按 E 903 进行。
- 11.4.4 空气质量 1.5; 37°斜面的正面和半球面的光谱照度表。

内 容 提 要

本书是《涂料生产实用技术问答丛书》中的一本。全书从聚酯涂料生产的实际操作出发,采用问答的形式、详细介绍了饱和聚酯的构成、组成原料和性能、配方设计、成品质量检验饱和聚酯的生产工艺、反应控制、生产设备,以及改性饱和聚酯树脂的各类改性方法和注意事项。最后还介绍了聚酯涂料的应用,包括预涂卷材与卷材涂料、油墨和罐头涂料等。

附录介绍了预涂卷材涂料产品及检验方法中涉及的一些国家标准、企业标准和美国 ASTM 标准,以供读者查阅。

本书内容丰富,浅显易懂,既注重实用性,又兼顾知识性和可读性,可作为涂料制造厂生产一线的技术工人培训教材,也可供生产管理、技术人员阅读。