

# 中国科学院 成都有机化学研究所

## 超支化技术与高固体份涂料

刘白玲

2012.9.6

# 交流内容

1. 实现传统涂料的高固体化势在必行
2. 溶剂型涂料的暂时不可取代性
3. 超支化聚合物的结构与溶液特点
4. 超支化技术在高固体份涂料制备中的应用
5. 高固体份涂料制备过程与技术特点分析

# 一、实现传统涂料的高固体化势在必行

# 传统涂料对环境与人类健康的危害

- 由涂料工业所产生的有机挥发物含量占世界总有机挥发物的**47%**，涂料已成为有机挥发物的最大污染源。
- 而目前我国的涂料VOC含量都在**45%**以上，某些产品的VOC甚至超过了**65%**。
- 我国每年因涂料污染造成的经济损失达**上千亿元**，导致患病人数近**400万人次**，死亡人数**11.1万**。

## 节约不可再生资源 and 目前石油价格上涨形势的要求

- 我国是石油资源短缺国家，资源不足引起的石油价格飙升已经成为我国炼油和化学工业发展的瓶颈。
- 涂料工业的大部分原料和溶剂均为石油化工产品，有效减低涂料生产和使用中的有机溶剂用量，对我国经济发展具有重要意义。
- 高固体份涂料的研究与开发，符合我国经济快速发展和人民健康的需求，也是用高新技术改造和提升传统产业的重要途径。

# 高固体份涂料的概念与特点

**概念：**固含量高于60%

**特点：**

- 1) 节约大量有机溶剂
- 2) 减少环境污染
- 3) 提高生产的安全性
- 4) 可使用传统的生产设备

是节约有机溶剂、省资源、省能源的低公害涂料品种。

## 二、溶剂型涂料的暂时不可取代性

# 低污染涂料的种类及优缺点

- 水性涂料
- 粉末涂料
- 光固化涂料
- 高固体份涂料

# 水性涂料

## 优点

- 在建筑行业应用广泛；
- 在电泳底漆、汽车零部件及一般机电产品；  
的浸涂漆中获得大量应用。

## 缺点

- 但在光泽、装饰性与耐久性方面的欠缺，使其应用受到一定的限制。

# 光固化涂料

## 优点

- 基本无溶剂；
- 施工与固化过程自动化；
- 效率高；
- 漆膜性能好。

## 缺点

- 施工与固化生产线（尤其在电子束固化中）投资大；
- 需氮气保护（防止空气阻聚）；
- 涂料使用寿命短；
- 对被涂材料的现状有要求等。

# 粉末涂料

## 优点

- 不含有机溶剂、储运方便；
- 施工连续化、涂装效率高；
- 耐久性好（优于溶剂型涂料）

## 缺点

- 生产与涂装所需设备复杂、投资大；
- 制造工艺复杂、
- 不易低温固化，使用过程中的耗能高；
- 涂层厚，浪费大等。

# 高固体份涂料

## 优势：

- 保持高耐久性、高装饰性；
- 适用范围广（除民用外，在航空、航天、海洋、国防等多个领域）
- 具有其他低污染性涂料不可比拟的一些优点；
- 在现阶段，有多个领域中具有一定的不可替代性。

# 实现涂料高固体分的方法

## 1. 实现涂料高固体分化的关键

### ■ 降低涂料的粘度

## 2. 常用的降低涂料粘度的途径

- 降低树脂的分子量
- 降低树脂的分子量分布
- 增加树脂分子链上官能团分布的均匀性

### 3.具体技术路线

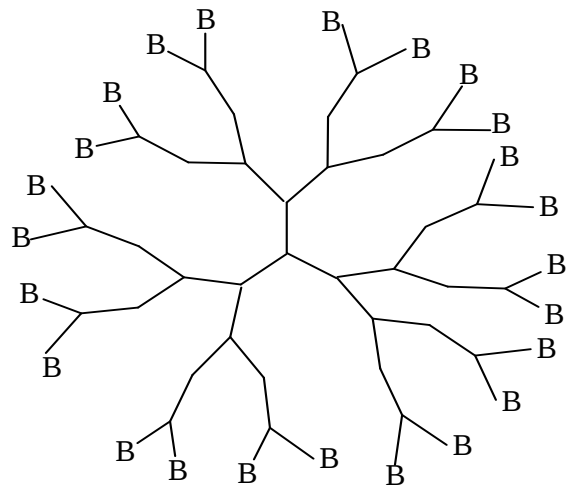
- 使用链转移剂
- 降低树脂的Tg
- 采用强溶剂体系
- 改变引发剂（过氧化叔戊基）
- 使用含环烷基的甲基丙烯酸酯、在共聚物组分中引入叔碳酸缩水甘油酯等

### 三、超支化聚合物的结构与溶液特点

# 1. 超支化技术

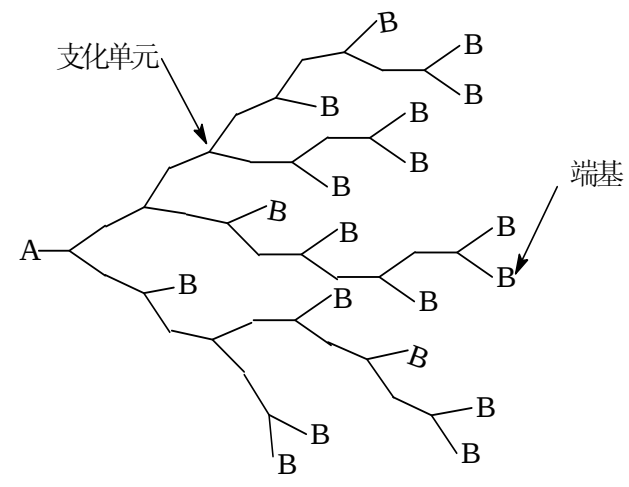
- 制备具有超支化结构聚合物的技术；
- 通过超支化结构聚合物的应用，达到设定目标的技术。

## 2. 超支化聚合物



(A)

A. 树枝状聚合物



(B)

B. 超支化聚合物

## ■ 树枝状

优点：结果独特，成球状，

具有完整的枝化结构；

缺点：需多步合成，每步均需要纯化，

成本高，耗时长。

## ■ 超支化

缺点：不完整的树枝型结构；

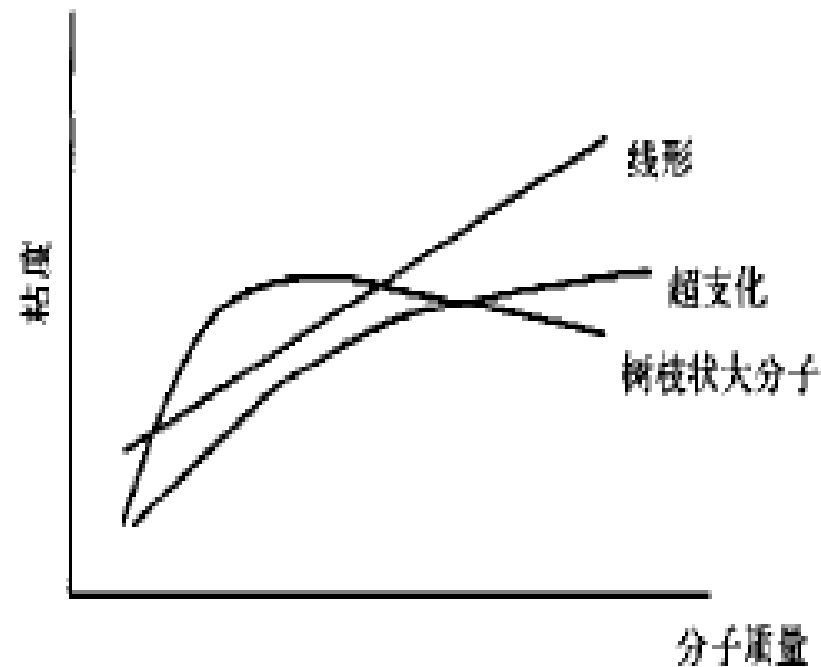
优点：可一步合成、制备容易；

同时保持了树枝型聚合物高功能性。

### 3. 超支化聚合物的溶液特点

- 溶解性好
- 粘度低

可大大降低有机  
溶剂的使用量



三种聚合物粘度随分子质量变化

## 四、超支化技术在高固体份涂料制备中的应用

# 基于超支化技术的高固体分涂料的制备

## 1. 超支化中间体的合成技术

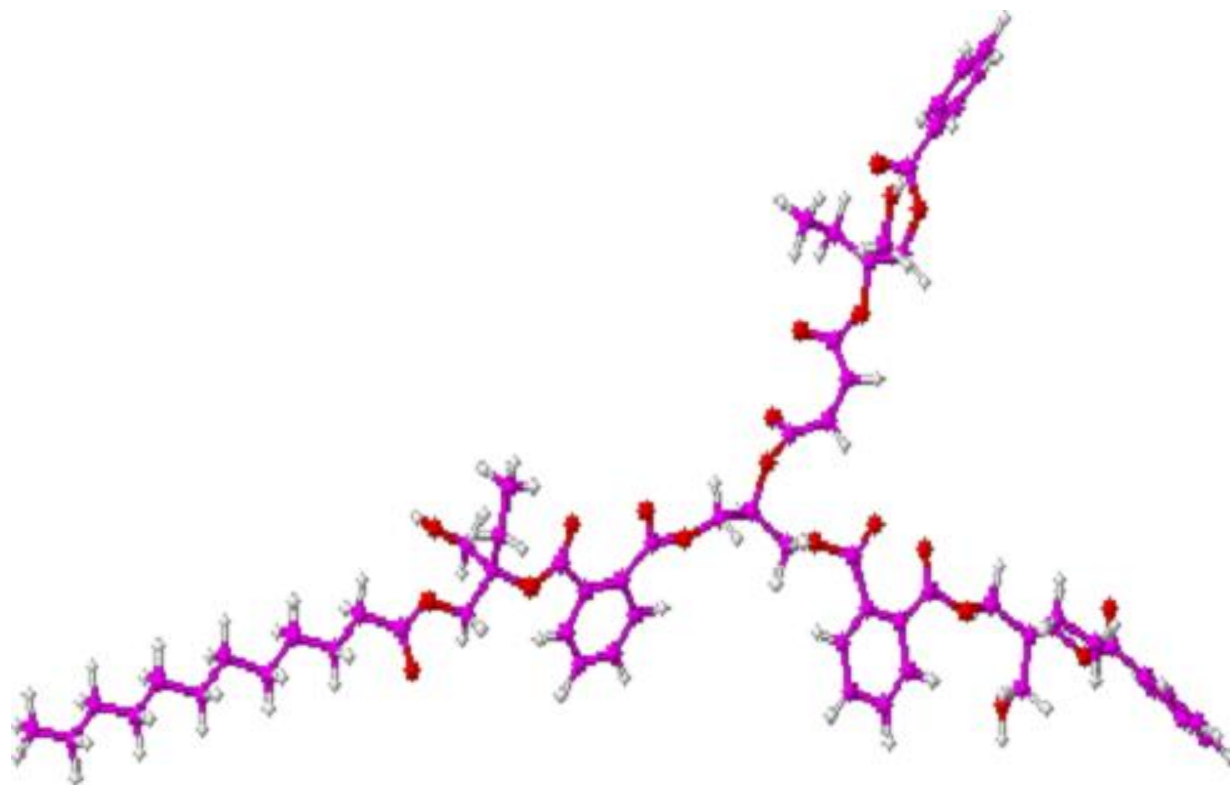
- 多种支化中间体

## 2. 基于超支化技术的丙烯酸酯合成技术

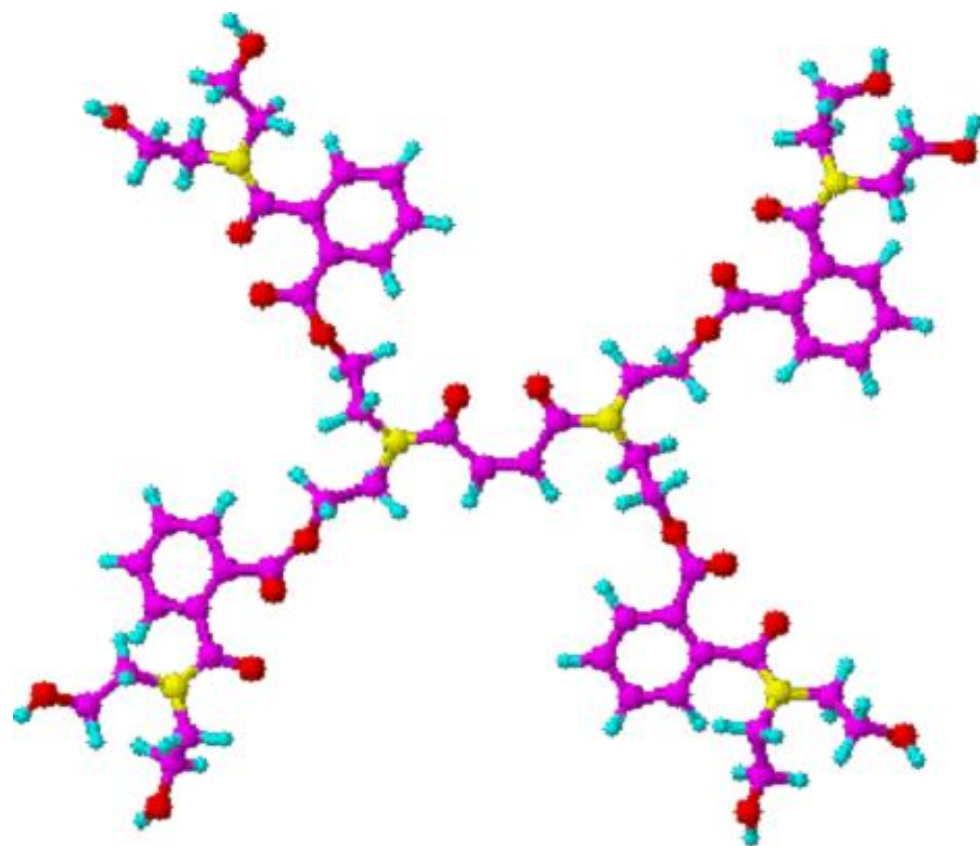
- 高固体份丙烯酸树脂

- 高固体份涂料

# 1. 超支化中间体



支化聚酯型大单体的制备及结构示意图



支化聚酯-酰胺型大单体的制备及结构示意图

## 2.高固体份丙烯酸树脂

采用超支化技术和多种聚合方法，  
基于支化大单体，生产出了固含量高  
于**75%**的丙烯酸树脂。该产品可应用  
于汽车烤漆、普通金属烤漆、外加固  
化剂金属漆或木器漆的制备。

### 3. 形成的高固体分汽车涂料

- 高固体分农用车中涂漆
- 高固体分农用车罩光漆
- 自干型修补漆

## 五、高固体份涂料制备过程与 技术特点分析

# 1. 研究中的关注点（解决的问题）

## 1) 超高固体基础树脂的多种分子结构设计

- 支化度的大小
- 支臂的长短
- 支臂上活性官能团的多少

## 2) 实现合成产物低粘度、低玻璃化转变温度的条件及工艺设计

### 3) 高固体份涂料合成过程中产物分子量及其分布、控制条件

- 超支化中间体的用量
- 反应温度、时间、加料方式
- 链转移剂的选择

- 4) 合成的高固体树脂与颜料、填料及其多种涂料助剂的配伍，保证获得最佳涂膜性能；
- 5) 实现产物高反应活性并在高反应活性条件下保证其贮存及使用稳定性的途径。

## 2.合成过程工艺参数分析

### 1) 支化中间体用量对合成树脂粘度的影响

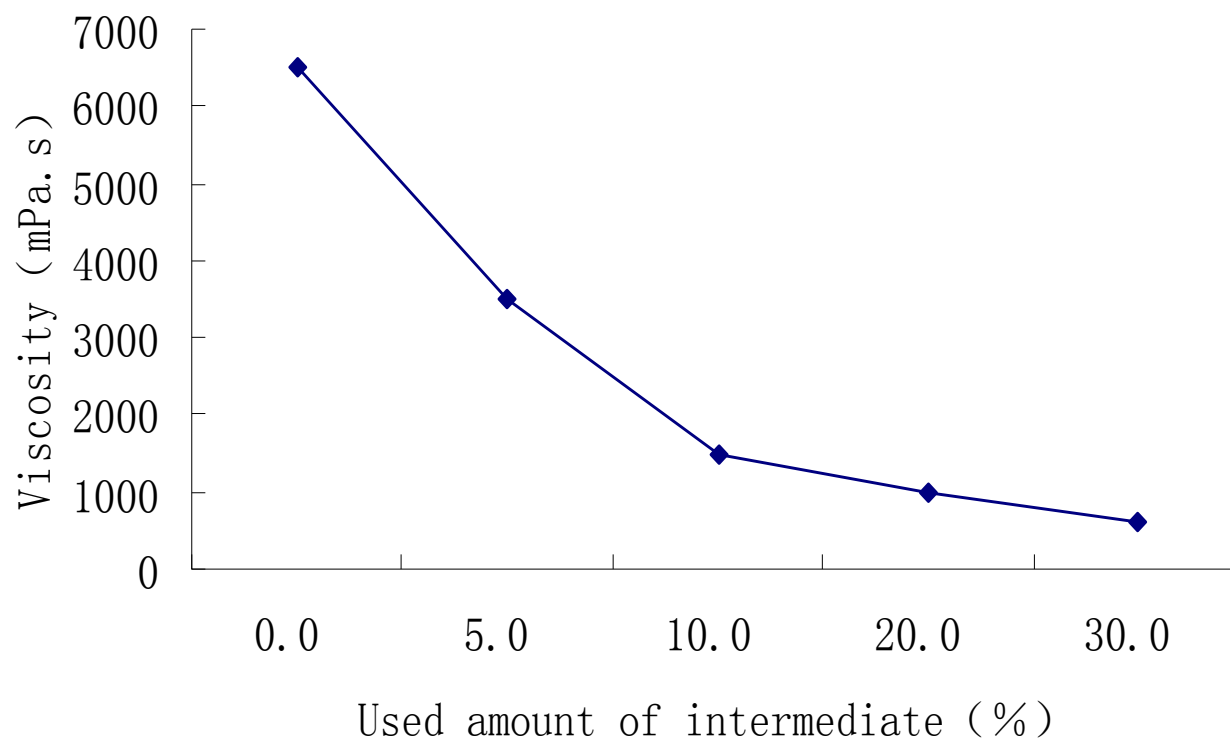


图1. 丙烯酸树脂粘度与中间体用量之间的关系

## 2) 羟基含量对合成树脂粘度的影响

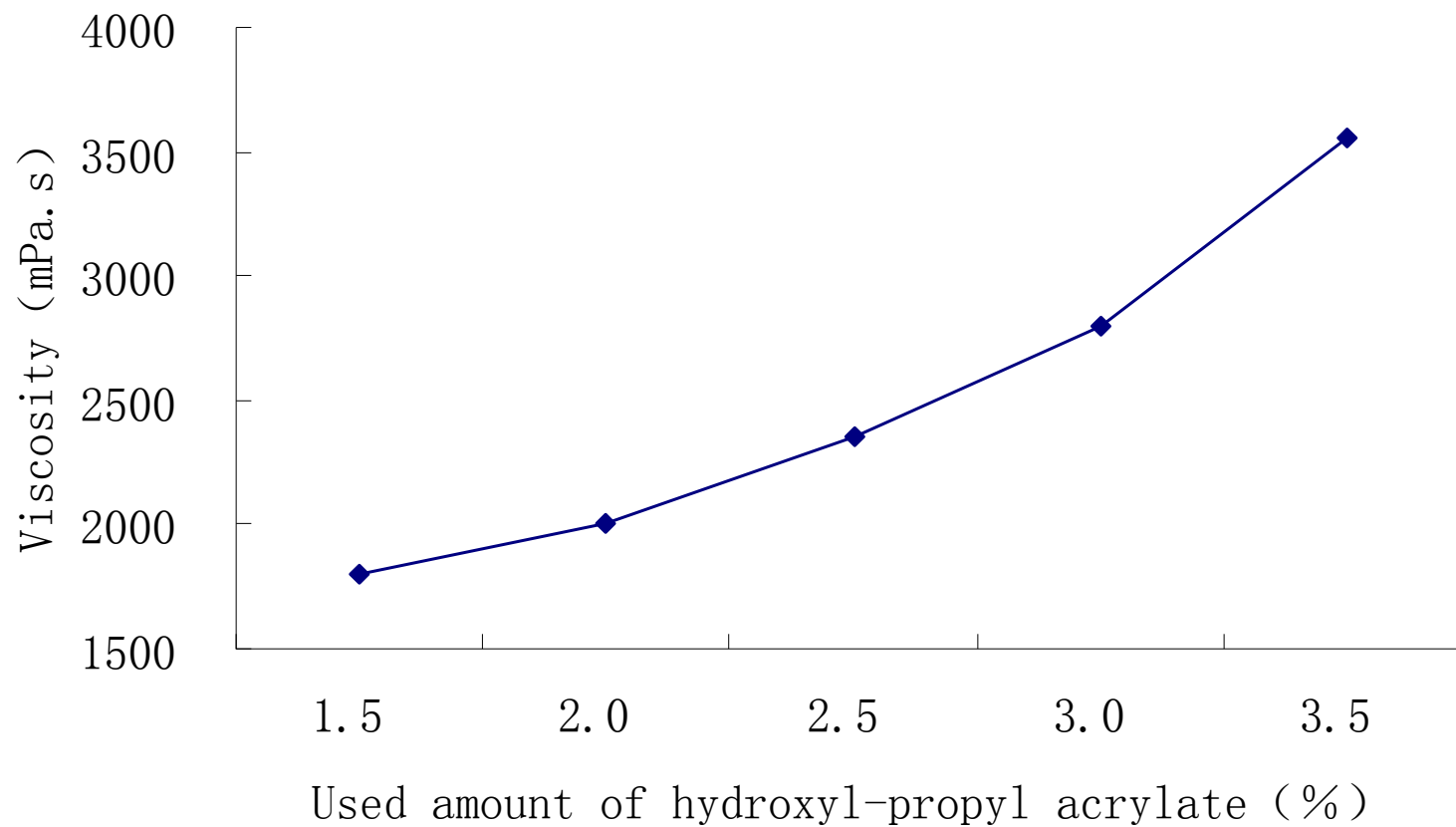


图2. 丙烯酸树脂粘度与羟基含量之间的关系

### 3) 固化时间与漆膜性能的关系

| 固化时间<br>min | 漆膜性能      |              |               |      |
|-------------|-----------|--------------|---------------|------|
|             | 附着力,<br>级 | 弯曲实验<br>, mm | 冲击强度<br>Kg.cm | 摆杆硬度 |
| 20          | 2         | 1            | 45            | 0.55 |
| 25          | 1         | 1            | 50            | 0.6  |
| 30          | 1         | 1~2          | 50            | 0.6  |
| 40          | 1         | 2            | 50            | 0.65 |
| 50          | 2         | 3            | 45            | 0.8  |

#### 4) 固化温度与漆膜性能关系

| 固化温度<br>°C, | 漆膜性能   |              |               |      |
|-------------|--------|--------------|---------------|------|
|             | 附着力, 级 | 弯曲实验<br>, mm | 冲击强度<br>Kg.cm | 摆杆硬度 |
| 120         | 1      | 1            | 50            | 0.55 |
| 130         | 1      | 1            | 50            | 0.6  |
| 140         | 1      | 1            | 50            | 0.6  |
| 150         | 1~2    | 2            | 40            | 0.7  |
| 160         | 2~3    | 3            | 35            | 0.8  |

## 5) 链转移剂的选择

| 链转移剂<br>(2%) | 树脂粘度<br>(mPa.s) | 漆膜性能*      |            |           |      |
|--------------|-----------------|------------|------------|-----------|------|
|              |                 | 附着力<br>(级) | 柔韧性,<br>mm | 冲击强度Kg.cm | 摆杆硬度 |
| I            | 1400            | 1~2        | 1          | 50        | ≥0.6 |
| II           | 700             | 1~2        | 1          | 50        | ≥0.6 |

## 6) 溶剂配比对涂料性能的影响

| 溶 剂    |    | 混合溶剂*1 | 混合溶剂2 | 混合溶剂3 | 混合溶剂4 |
|--------|----|--------|-------|-------|-------|
| 漆膜外观性能 | 流挂 | 4      | 5     | 5     | 5     |
|        | 气泡 | 3      | 4     | 4     | 5     |
|        | 鱼眼 | 4      | 5     | 5     | 5     |
|        | 针孔 | 1      | 3     | 4     | 5     |
| 总分**   |    | 12     | 17    | 18    | 20    |

### 3. 超支化丙烯酸树脂的性能

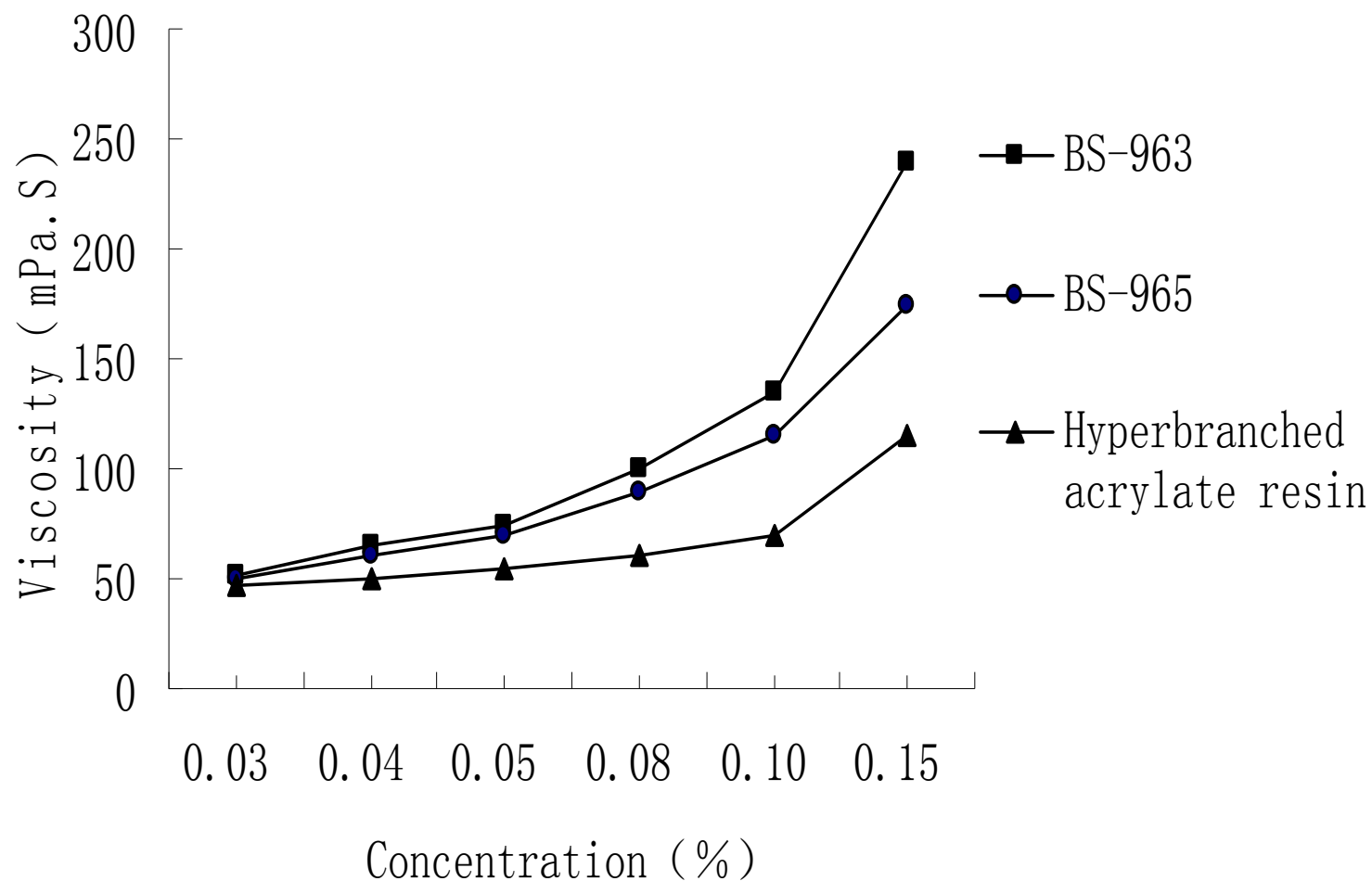


图3. 超支化丙烯酸树脂与常规丙烯酸树脂的粘度比较



**高固体份树脂**



**汽车涂料**



**良好的光泽<sup>39</sup>**

表1.高固体份汽车涂料与传统涂料（面漆）的对比

| 比较项目                    | 传统涂料   | 高固体份涂料 |
|-------------------------|--------|--------|
| 树脂固含量%                  | 55     | 80     |
| 树脂VOC含量%                | 45     | 20     |
| 粘度(格氏管, 25℃)            | 35-100 | 10-20  |
| 玻璃化转化温度(℃)              | 80     | 49.5   |
| 喷涂时固含量%（涂-4杯粘度20s, 25℃） | 42     | 55     |
| 每喷涂100g漆膜耗用的漆量 g        | 238    | 182    |
| 每喷涂100g漆膜排放的溶剂量 g       | 138    | 82     |
| 高固体份涂料节约的VOC量%          |        | 40     |
| 干燥温度, ℃                 | 160    | 140    |
| 干燥时间, min ≤             | 30~40  | 20~30  |



高固体农用车烘烤涂料的喷涂现场



王牌汽车整车喷涂现场



高固体农用车烘烤涂料喷涂的农用车车头

# 取得的成果

- 开发出了用于配制高固体份汽车烤漆的基础树脂，其固含量高于75%，VOC低于25%；
- 开发出了适用于农用车涂装用的高固体分烤漆，其技术指标达到合同要求。产品的性能指标达到同类产品的国家指标；
- 实现了以上产品的中试生产，形成了稳定的工艺路线；
- 提供了高固体分涂料的应用性能评价报告和施工技术方案；
- 就有关核心技术申请专利两项。

谢谢！