DOI:10.13531/j.cnki.china.coatings.2010.09.009

汽车无光军绿涂料的研制

□ 张世珍，孙春龙，李海燕，王 红，吴文格
(海洋化工研究院，山东青岛 266071)

摘要：阐述了汽车无光军绿涂料的配方组成及其制备方法。进行了树脂品种的选择及树脂合成，讨论了单体比例、官能单体对涂膜性能的影响，n(—NCO)/n(—OH)当量比、P/B比、消光剂用量等因素对涂料性能的影响，确定了较理想的配方组成及其制备工艺。

关键词：无光；军绿；汽车涂料
中图分类号：TQ630.7+1 **文献标识码：**A **文章编号：**1006-2556(2010)09-0047-05

Research on Matt Army Green Automobile Coatings

Zhang Shizhen, Sun Chunlong, Li Haiyan, Wang Hong, Wu Wenge
(Marine Chemical Research Institute, Qingdao 266071, Shandong Province)

Abstract: This paper introduces the composites and the preparation method of matt army green automobile coatings, and introduces the selection and synthesis of resin. It discusses the influence of monomer ratio and functional monomer on film performance and the influence of n(—NCO)/n(—OH) equivalence ratio, P/B ratio and amount of flatting agent on coatings performance, to determine suitable compositions and preparation technology.

Keywords:matt, army green, automobile coatings

0 前 言

汽车涂料是指平时涂装在车辆上用来保护、装饰、伪装车辆的覆盖材料。我国地域辽阔，汽车必须适应国内不同的地理、气候、环境等条件的要求，如：南方、北方、高原、沙漠、海岛等不同的地理条件；车辆大都存放在露天，严寒、高低温度气候条件差异大，尤其在湿热地区的南方及沿海岛屿常年遭受日晒、风吹、雨淋、风沙、盐雾等化学腐蚀环境对涂层的侵袭；行驶条件恶劣易使车辆涂层脱落、钢板腐蚀等。因此对汽车涂料提出了严格的要求。随着汽车技术的进步和发展，汽车涂层的重要性更加明显，而且对其性能要求也越来越严格。

汽车涂料是工业涂料中技术含量和附加值都比较高的品种，它代表了一个国家涂料工业的技术水平。全球涂料大公司的进驻给我国汽车涂料工业带来了生机和挑战。随着我国汽车涂料技术的发展，汽车涂料也得到了提高：由20世纪60年代的醇酸涂料发展到现在的丙烯酸聚氨酯、丙烯酸氨基等国际流行的先进汽车涂料；使用寿命也从2～3 a提高到10 a以上。修补用涂料由硝基涂料、醇酸涂料发展到现在的丙烯酸聚氨酯涂料。

本文研制出一种汽车用无光军绿涂料，该涂料具有优异的附着力、耐化学介质、耐盐雾、耐老化等性能，解决了低光泽和高防护性能的要求矛盾的问题。经过两次的实车试涂，经寒区和热区的检验，无褪色、粉化和明显失光的现象，满足了车辆涂装的需要。

1 试验部分

1.1 主要仪器、设备

四口烧瓶，三辊研磨分散机(SG-65型)，高速搅拌分散机(FJ-400)，色差仪(CR-10)。

1.2 羟基丙烯酸树脂的合成

1.2.1 单体配合比例(见表1)

表1 单体及其配合比例

原料名称	规格	w/%
苯乙烯	工业品，≥99%	15～40
(甲基)丙烯酸甲酯	工业品，≥99%	0～35
(甲基)丙烯酸乙酯	工业品，≥99%	0～20
(甲基)丙烯酸丁酯	工业品，≥99%	0～60
(甲基)丙烯酸羟乙酯	工业品，≥98%	0～30
(甲基)丙烯酸羟丙酯	工业品，≥98%	10～30
(甲基)丙烯酸	工业品，≥98%	0～2
过氧化苯甲酰	CP	2～5
偶氮二异丁腈	CP	0～2
甲苯、二甲苯	工业品	20～50
醋酸丁酯	工业品	20～50

1.2.2 制备工艺

将溶剂加入带有搅拌器、回流冷凝器、温度计和滴液漏斗的四口烧瓶中，升温至80～120 ℃开始滴加单体和引发剂，2～5 h滴加完毕，再分二次补加引发剂保温1～2 h。当黏度达到(7±0.5) s[格氏管(25±1) ℃]，转化率达96%以上时，停止反应降温，兑稀成固含量为50%±2%，过滤备用。

1.2.3 羟基丙烯酸树脂技术指标

产品外观：水白或微黄黏稠液体；

黏度：(2.5±0.5) s[格氏管(25±1) ℃]；

固体含量：50%±2%；

GPC分子量：M_n=10 000～15 000。

1.3 色漆的制备

1.3.1 色漆的基本配方(见表2)

1.3.2 色漆的制备工艺

按照表2色漆的基本配方(除固化剂外)，将各种原料混合后，砂磨机研磨分散2～3道，细度达到20 μm以下后检测调整，合格后过滤包装。

1.3.3 色漆的技术指标

颜色外观：军绿色；

固体含量：≥60%；

细度：≤20 μm；

光泽：≤10%。

2 试验结果和讨论

2.1 软、硬单体配合比例对涂膜性能的影响

上述试验以苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯为硬单体，

表2 色漆的基本配方

原料名称	规格	w/%
羟基丙烯酸树脂	NV=50%±2%，自制	40～60
炭黑	三菱	0～2
铁黄	拜耳	5～20
酞菁蓝	巴斯夫	0～5
钛白粉	石原	0～10
滑石粉	超细级	5～20
消光粉	德固赛	5～20
防沉助剂	BYK	0～1
分散剂	BYK	0～1
流平剂	BYK	0～1
消泡剂	BYK	0～1
耐划伤剂	BYK	0～1
脱水二甲苯	脱水	5～15
脱水醋酸丁酯	脱水	5～15
固化剂	拜耳N75	5～30

而以丙烯酸乙酯(丁酯)为软单体，表3结果表明：软/硬单体配比在近似相等的情况下，树脂的T_g值约在0 ℃，涂膜的弹性、冲击、附着力较好。随着硬单体用量的增加，T_g值也升高，弹性、冲击，附着力均下降，但硬度增加。一般来讲，苯乙烯用量在0～40%，甲基丙烯酸甲酯用量在0～30%，丙烯酸烷基酯作为软单体用量在20%～50%较合适。如果软单体超过50%时，树脂的T_g值低于0 ℃，涂膜干性差，硬度低。总之，在保证涂膜性能的前提下，要尽量减少(甲基)丙烯酸烷基酯的用量，以求降低成本，增加经济效益。

2.2 官能单体对涂膜性能的影响

官能单体以(甲基)丙烯酸羟乙(丙)酯为代表，随着官能单体用量增加，羟值增大，每个分子上带有的羟基数相应增加，它对涂膜性能影响如表4所示。一般来讲，羟基含量在2.6%～3.2%为宜，低于2.6%时交联度低，硬度小，耐污染性差，耐油性和耐久性相应下降。如果羟基含量超过4.2%时，双组分聚氨酯涂料的活性期短，交联密度大，弹性和耐冲击性能下降。此外，在保证涂膜性能的情况下，要尽量选择低羟树脂，以求降低异氰酸酯的用量，达到降低成本增加效益的目的。

这里还须指出另外一种带—COOH官能单体的(甲基)丙烯酸用量问题，虽然其用量较少，但对涂料性能有重要影响。(甲基)丙烯酸单体用量不宜超过2%，否则影响丙烯酸聚氨酯涂料的活性期，若超过2%，活性期仅30 min就成胶，失去了使用价值，而少量带羧基的官能单体可以降低树脂黏度，提高涂层对底材的附着力。

2.3 GPC分子量大小的影响

表5所示GPC分子量大小的试验结果表明，产品

表3 单体配比对涂膜性能的影响

软单体/硬单体	T_g/℃	柔韧性/mm	耐冲击性/(kg·cm)	硬度	附着力/级
48/52	0	1	50	0.66	1
40/60	+3	1	50	0.72	1
30/70	+6	2	40	0.77	2
20/80	+15	3	30	0.80	3

注:硬度按照GB/T1730-93B法检测。下同。

表4 官能单体对涂膜性能的影响

*官能单体/%	羟值/%	—OH/每个分子	柔韧性/mm	耐冲击性/(kg·cm)	硬度
12.7	1.6	9.5	1	50	0.66
20.4	2.6	15.5	1	50	0.72
23.8	3.2	17	1	50	0.75
40	4.2	20	2	40	0.80

注:*官能单体占总单体量的质量分数。

的分子量控制在10 000～15 000较合适。如果低于10 000时,树脂的分子量分布相对比较宽,即分散系数较大,转化率也相应较低,另一方面,分子量太低,涂膜的物理化学性能下降。相反,分子量太大,黏度增大,附着力下降,与固化剂的相容性差,活性期短,不便于施工应用。

表5 GPC分子量的大小

编号	M_n	M_w	分散系数D	转化率/%
PU-1	10 634.0	42 621	4.00	96.00
PU-2	10 771.0	49 253	4.572	97.00
PU-3	9 465.6	51 579	5.449	95.10
PU-4	10 273.2	40 025	3.896	97.00
PU-5	14 281.0	54 107	3.788	97.80
PU-6	15 203.0	62 743	4.127	98.00

2.4 固化剂的选择及其用量的确定

该涂料要求具有优良的耐久性和装饰性,因此只能选择耐候性优良的脂肪族异氰酸酯及其三聚体作为固化剂。n(—NCO)/n(—OH)对涂膜性能的影响见表6。

表6结果表明:n(—NCO)/n(—OH)可以在很大范围内改变,主要取决于对涂膜的性能要求和使用目的,综合考虑,确定n(—NCO)/n(—OH)=1.0～1.2较合适。如果低于1.0时,涂膜硬度低,耐化学性差,若大于1.5时,涂料的使用期短,干性差,物理机械性能下降。

2.5 颜料的选择及P/B比对涂膜性能的影响

由于汽车涂料是一种高耐久性和高装饰性产品,对汽车涂料用颜料有如下要求:

(1)耐候性好:经过长期的日光曝晒不产生褪色、变色和粉化现象。

表6 *n*(—NCO)/*n*(—OH)对涂膜性能的影响

n(—NCO)/n(—OH)		0.8/1.0	1.0/1.0	1.2/1.0	1.5/1.0	1.8/1.0
干燥时间/h	表干	2.0	1.5	1.0	1.0	1.5
	实干	10	8	6	6	8
适应期/h		14	10	10	8	8
柔韧性/mm		1	1	1	2	2
耐冲击性/(kg·cm)		50	50	50	40	40
硬度		0.6	0.65	0.7	0.77	0.79
耐水性		+	+	+	+	+
耐油性		Δ	+	+	+	+
耐酸性		Δ	+	+	+	+
耐碱性		Δ	+	+	+	+

注:+:好, Δ:一般。

(2)耐化学品性好:对酸、碱、汽油、水要稳定,耐盐雾,耐湿热。

(3)不渗色:通常,随着烘烤温度的升高,颜料的渗色趋势增加,用于汽车涂料的颜料必须满足在80～160 ℃下不产生渗色的要求。

颜填料及消光剂的加入量对涂料性能的影响见表7。

表7 P/B比对涂膜性能的影响

P/B	干燥时间/h		柔韧性/mm	耐冲击性/(kg·cm)	附着力/级	硬度	光泽(60°)/%
	表干	实干					
0.4/1	0.6	6.5	1	50	1	0.66	14
0.6/1	0.5	6	1	50	1	0.67	8
0.8/1	0.5	4.5	1	50	1	0.67	6
1.0/1	0.5	4.5	1	50	1～2	0.66	4
1.2/1	0.45	4	2	45	1～2	0.67	3.5

从表7结果来看,随着P/B的增加,涂料的干燥时间缩短,而物理机械性能却没有明显下降,仅附着力略有下降,在P/B达0.6时即降到10%以下的无光效果了。

2.6 消光剂的选择及消光剂用量对光泽的影响

对传统涂料的消光研究表明:有效地消光或降低光泽依赖于涂层表面形成细微的粗糙表面,涂层要形成细微的粗糙表面必须具备两个条件:一是湿膜中存在大量的粒径适宜的消光剂颗粒;二是涂膜干燥过程中产生体积收缩。如果其中有一个条件不能满足或不充分满足,那么消光将是困难的。

微米级的多孔性二氧化硅因其易添加和分散而被广泛地用作消光剂。无光涂料,正因为要求无光,利用了二氧化硅的多孔性和涂膜的收缩性,所以在形成涂膜时,膜的表面不像亮光涂料那样是连续而致密的,这样带来的问题是涂膜的渗透性增加,从而使得涂膜的耐化学性能降低。低光泽和防护性能这对矛盾是该涂料的技术关键和研究难点。配方中消光剂的用量太多,首先是成本问题,同时在技术上也会造成极大的麻烦。

随着消光剂用量的增加,涂料的黏度也相应提高,甚至黏度高得无法施工。此外,涂料中的无机物颗粒太多也会影响涂膜的物理机械性能和耐化学性,为了避免因消光剂用量太高而引起对涂料和涂膜性能的不良影响,应选用消光效率高的消光剂。一是选择孔隙率高的消光剂,二是选择可以接受的最粗粒径的消光剂,以便形成微细粗糙的表面结构。通常选择平均粒径粗至11 μm的高孔隙率(1.8～2.0 mL/g)的消光剂。从基料树脂方面考虑,选用哑光型的树脂也是降低消光剂用量的途径之一。光泽度与消光剂用量的关系见图1。

由图1可以看出,随着消光剂用量的增加,涂膜的光泽几乎是直线下降,当消光剂用量达某一极限值后,光泽度的下降则非常缓慢。

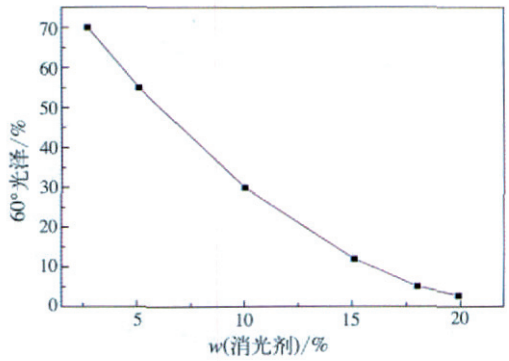

图1 光泽度与消光剂用量的关系

2.7 色差的控制

该涂料的另一个技术关键是涂膜的色差要小,产生色差的原因是多方面的:涂料本身或色板色差,底材不同形成的色差,涂膜厚度不同、喷涂、固化方式不同,干燥速度不同都是产生色差的因素,因此从涂料制造着手就要求有较小的色差范围,即ΔE≤1。面漆调色系统是一个立体的颜色体系,调色系统的设计以现代色度学理论的最新成就为依据,把感性化、视觉化的颜色以数字化的形式表现出来——色差仪的应用。

选取Lab坐标作为该涂料的色彩坐标。

参照:Δa:-绿 —— +红

Δb:-蓝 —— +黄

ΔL:黑 —— +白

根据Δa、Δb、ΔL的数据偏向,来调整颜料的量,制成ΔE≤1的涂料。

2.8 汽车无光军绿标准涂料的性能(见表8)

3 结 论

由羟基丙烯酸树脂为基料,配合以颜填料、消光剂、助剂等制备的汽车无光军绿涂料,经过两次的实车试涂,经寒区和热区的检验,无褪色、粉化和明显

表8 汽车无光军绿涂料性能

序号	项目	指标	检测方法
1	涂膜颜色及外观	军绿色 平整无光	目测
2	光泽(60°)/%	≤10	GB/T9754-88
3	柔韧性/mm	≤2	GB/T1731-93
4	耐冲击性/(kg·cm)	≥40	GB/T1732-93
5	附着力/级	≤2	GB/T1720-89
6	硬度	≥0.5	GB/T1730-93B法
7	耐汽油性(浸入90#汽油中4 h)	无变化	GB/T1734-93甲法
8	耐酸性(浸入0.05 mL/L H_2SO_4溶液中24 h)	无变化	GB/T9274-88丙法
9	耐水性[浸入(50±2) ℃水中14 d]	无变化	GB/T1733-93甲法
10	耐碱性[浸入(55±2) ℃的1 mol/L NaOH溶液中4 h]	无变化	GB/T9274-88甲法
11	耐温变性(8个周期)	无变化	[(60±2 ℃/1 h)—室温—(-40±2 ℃/1 h)—室温]为一个周期
12	耐湿热(168 h)/级	1	GB/T1740-89
13	耐盐雾(750 h,单向锈蚀)/mm	≤2	GB/T1771-91
14	耐自然气候曝晒(24个月)	粉化轻微	GB/T9276-1998

失光的现象,满足了车辆涂装的需要。该涂料不仅用于铝合金,也可用于其他有色金属,如推广应用到现有装备上,可将涂装周期延长一倍以上,降低维修成本,提高经济效益。

收稿日期 2010-03-01

(上接第46页)

期更短[6]。

2.5 —NCO组分(固化剂)对活化期的影响

MDI比TDI反应活性高,这是影响活化期的关键因素。目前,市场上以MDI合成的固化剂产品主要有以下几种类别:

(1)(冬用型)纯MDI聚合物。表干快,活化期短,贮存性适中。由于其活化期和贮存性只能在冬季有一定程度应用,干膜性能不能完全替代纯TDI产品,用于底漆有一定优势。

(2)(改性)纯MDI聚合物。合成MDI固化剂时,选用特殊原料和工艺,进行接枝改性,适当降低MDI活性,以接近TDI固化剂活化期。

(3)TDI/MDI聚合物。有游离TDI,做的较好的厂家能在活化期干性等方面接近TDI产品的性能,并达到游离TDI的国家标准。

3 结 语

笔者从溶剂型MDI双组分聚氨酯涂料的应用试验方面对其活化期及影响因素进行了探讨,并提出了PU双组分涂料活化期的测试方法。溶剂型双组分聚氨酯木器涂料生产和使用者可以从中得到一些借鉴,对监控及改善活化期、指导生产有一定意义。

参考文献

[1] 王大全.精细化工辞典[M].北京:化学工业出版社,1998:649

[2] ISO 2884-1 Paints and varnishes-Determination of viscosity using rotary viscometers

[3] ISO 9514-2005 Paints and varnishes-Determination of the pot life of multicomponent coating systems-Preparation and conditioning of samples and guidelines for testing

[4] 丛树枫,喻露如.聚氨酯涂料[M].北京:化学工业出版社,1997:74-100

[5] 杨新宏.用于PU家具漆中快干型醇酸树脂的研制.广州化工,2000,28(3):19-21

[6] 石亮,等.聚氨酯丙烯酸酯涂料的性能研究.涂料工业,2010(3):41-45

收稿日期 2010-06-03