

水分散性醇酸树脂的研究

Study on Water Dispersive Alkyd Resin

刘 峰, 王国建, 刘 琳

(同济大学 材料科学与工程学院, 上海 200092)

LIU Feng, WANG Guo-jian, LIU Lin

(School of Materials Science and Engineering,

Tongji University, Shanghai 200092, China)

摘要: 采用酯化法熔融聚合制得水分散性醇酸树脂, 提高了水分散性醇酸树脂的外观状态和稳定性。酯化反应的终点通过酸值测定来控制, 以 6mgKOH/g 最为适宜。使用不同的脂肪油合成了不同油度的水分散性醇酸树脂, 通过涂膜性能测试确定了最佳的脂肪油种类和最佳的油度值。结果表明: 由脱水蓖麻油制得的水分散性醇酸树脂的综合性能最好, 油度以 50% 最为合适。

关键词: 水分散性醇酸树脂; 油度; 酸值; 漆膜性能

中图分类号: TQ323.4+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2006)04-0012-04

Abstract: The water dispersive alkyd resin was prepared using the melting esterification polymerization. The appearance and stability of the water dispersive alkyd resin was improved. The end point of the esterification can be controlled by the acid value and 6mgKOH/g will be most proper. The water dispersive alkyd resins with different oil lengths were obtained using different fatty oils, and the proper kind of fatty oil and the proper oil length were determined by testing the properties of film. The results showed that the water dispersive alkyd resin made from synthenol has the best general properties and the most appropriate oil length is 50%.

Key words: water dispersive alkyd resin; oil length; acid value; properties of films

为了加强环境保护, 各国制定环境法规对使用的涂料中有机挥发物(VOC)含量提出了严格限制。由于醇酸树脂合成技术成熟, 原料易得, 成本较低, 涂膜综合性能良好, 是涂料用合成树脂中用量最大、用途最为广泛的品种之一。目前使用的醇酸树脂皆为溶剂型, 对环境污染十分严重。因此, 开发具有良好性能的水性醇酸树脂将会有广阔的应用前景^[1]。

目前有多种方法制备水性醇酸树脂^[2~5], 其中成盐法是较常用和有效的方法。但从实际应用效果看, 综合性能均未能达到溶剂型醇酸树脂的水平。本工作采用脂肪油、苯酐和三羟甲基丙烷(TMP)合成水分散性醇酸树脂, 并用偏苯三酸酐(TMA)提高其羧基含量, 最后用中和剂中和成盐, 得到水分散性醇酸树脂^[4,6,7]。对水分散性醇酸树脂的合成工艺、原料品种及配比等因素对涂膜最终性能的影响进行了讨论。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

脱水蓖麻油: 工业级, 内蒙古通辽化工有限公司;

蓖麻油: 工业级, 内蒙古通辽化工有限公司; 亚麻油: 工业级, 市售; 桐油: 农副产品, 产地江西; 改性氢化蓖麻油: 工业级, 良良化工有限公司; 邻苯二甲酸酐: 工业级, 台湾南亚化工公司; 三羟甲基丙烷: 工业级, 韩国进口; 偏苯三酸酐: 工业级, 市售; 乙二醇丁醚: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 三乙胺: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 催干剂: 工业级, 上海长风化工厂。

1.2 水分散性醇酸树脂的合成

表 1 为水分散性醇酸树脂的合成组分。按照表 1 的配比将脂肪油和多元醇加入装有搅拌器、冷凝管、温度计的四口烧瓶中, 在氮气的保护下搅拌, 并逐步升温至 180°C , 保温反应为 1h。加入苯酐并升温至 $220\sim 230^{\circ}\text{C}$, 酯化反应为 2~3h。然后, 在真空条件(真空度 0.03MPa)下反应 1h 左右, 至酸值 8mgKOH/g 以下。降温至 180°C , 加入 TMA, 反应至酸值 $40\sim 60\text{mgKOH/g}$ 之间时降温至 140°C 。加入助溶剂乙二醇丁醚和胺类中和剂, 搅拌下保温反应 30min, 按所需的固含量加入去离子水, 降温出料, 即得到水分散性醇酸树脂。

由图 1 可以看出,随着酯化反应的进行,酸值开始迅速下降,达到某一数值后则下降趋于缓慢。由图 1 可知,欲使树脂的聚合度达到 20 以上,酯化终点酸值 S 需要达到 6.0mg KOH/g 左右。实际的实验结果也验证了本工作的分析。

2.3 不同脂肪油对水分散性醇酸树脂性能的影响

不同的脂肪油由于其脂肪链的长度、链上双键的位置和数量等的不同会对水分散性醇酸树脂的干性、成膜性以及膜的理化性能造成不同的影响。本工作采用亚麻油、蓖麻油、桐油、改性氢化蓖麻油和脱水蓖麻

油五种脂肪油合成水分散性醇酸树脂,其对树脂性能的影响如表 3 所示。

由表 3 可知,蓖麻油和脱水蓖麻油由于脂肪链的长度适中,用其制备的醇酸树脂的水分散性和成膜性均优于其他的脂肪油。亚麻油和桐油的纯度均较低,而且脂肪链中的双键数量较多,合成过程中易发生轻微交联,影响树脂的水稀释性,并对成膜性造成不利影响。因此,选用了成膜性较好的蓖麻油和脱水蓖麻油醇酸树脂,按 GB1727- 92 制取样板,进行涂膜的各种理化性能测试,结果如表 4 所示。由表 4 可知,用脱水

表 3 不同脂肪油对水分散性醇酸树脂性能的影响

Kind of fatty oil	Property of water dispersive alkyd resin			
	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$	Water dispersivity	Ability of film forming	Color of film
Castor oil	2.7	Good	Surface drying time: 6h; full drying time: 48h	Yellow
Flax oil	1.5	Delamination	Still viscous after 48h	Yellow
Tung oil	1.5	With some deposition	Unable to form film	
Hydrogenated castor oil		Undispersive	Unable to form film	
Synthenol	3.8	Good	Surface drying time: 2~ 3h; full drying time: < 36h	Light yellow

蓖麻油制得的水分散性醇酸树脂膜的外观、硬度和干性均比用蓖麻油制得要好。脱水蓖麻油是蓖麻油在高温下脂肪链上的羟基与邻位上的氢发生脱水反应的产物。其双键含量要多于蓖麻油,干性较好,在催干剂的

作用下更容易与空气中的氧作用而交联成膜。同时,它又保持了蓖麻油结构的大部分特征,使得水分散性醇酸树脂的水分散性较好,不易分层。因此,脱水蓖麻油是制备水分散性醇酸树脂较理想的脂肪油。

表 4 由蓖麻油和脱水蓖麻油制得的水分散性醇酸树脂涂膜性能比较

Kind of fatty oil	Appearance of film	Adhesion/ grade	Impact resistance /(kg · cm)	Flexibility/ mm	Pencil hardness	Resistance to water/ h
Castor oil	Some flat and glazed	2	50	$\phi=1$	B	72
Synthenol	Flat and glazed	2	50	$\phi=1$	H	72

2.4 油度对水分散性醇酸树脂性能的影响

在水分散性醇酸树脂中,油度 L 是表征不饱和油(如亚麻油、蓖麻油等)在所得树脂中的质量分数。根据 L 值的不同可以将水分散性醇酸树脂划分为短、中、长三种油度,其 L 值分别为 $35\% \sim 45\%$, $45\% \sim 55\%$, $55\% \sim 70\%$ 。油度是醇酸树脂中一个重要的参数。油度不同会影响水分散性醇酸树脂的干性及成膜后膜的理化性能。采用脱水蓖麻油为原料分别制得短油度、中油度和长油度的水分散性醇酸树脂,按照 GB1727- 92 制板,进行涂膜的各种理化性能测试,结果如表 5 所示。

从表 5 的数据可以看出,随着油度的升高,膜的表观状态、干性和附着力逐渐下降,而抗冲强度和硬度则

逐渐变优,抗弯折性和耐水性变化则不大。这是因为油度的不同会对醇酸树脂中亲水与亲油基团的比例产生影响。图 2 为不同油度的水分散性醇酸树脂的分子结构图。由图 2 可以看出,随着油度的增大,亲水性基团的相对比例下降,而亲油性基团的相对比例则在增加。因此水分散性醇酸树脂的水分散性变差。进而影响成膜后膜的表观质量。从另一方面看,油度增大导致树脂主链上 R 基数量增加,使得碳碳双键在空气中氧的作用下而交联时的空间位阻增大,影响干性,进而影响成膜后膜的致密程度,所以附着力下降。但是,油度的增加会增加树脂膜的丰满度,使得抗冲强度和硬度增大。综合考虑,选择油度为 50% 时较为合适。

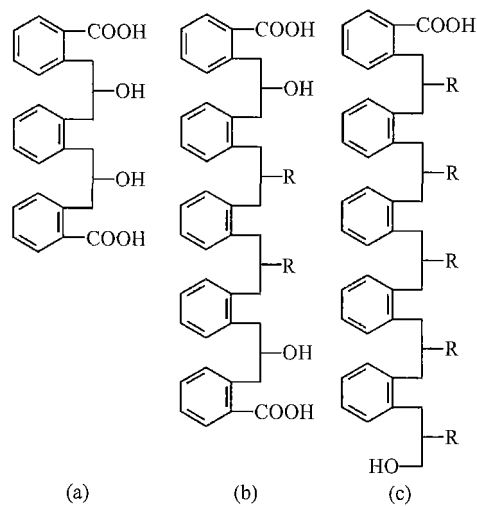


图2 不同油度的水分散性醇酸树脂的分子结构示意图
(a) 短油度; (b) 中油度; (c) 长油度

Fig. 2 Scheme of structure of the water dispersive alkyd resin with different oil length (a) short; (b) medium; (c) long

表5 不同油度的水分散性醇酸树脂涂膜性能的比较

Table 5 Influence of oil length on the properties of films of water dispersive alkydresin

Oil length/ %	40	50	60	70
Appearance of film	Flat and glazed	Flat and glazed	Few crinkle	Many crinkle
Surface drying time / h	2	2	3	4
Full drying time / h	12	12	20	24
Adhesion / grade	1	2	3	3
Impact resistance / (kg • cm)	< 50	< 50	50	50
Flexibility / mm	φ= 1	φ= 1	φ= 1	φ= 1
Pencil hardness	HB	HB	H	4H
Water resistance / h	72	72	72	72

表6 TMA 加入量对水分散性醇酸树脂性能的影响

Table 6 Influence of amounts of TMA on the properties of water dispersive alkydresin

Mass fraction TMA / %	Final acid value / (mgKOH • g ⁻¹)	Stability of water dispersive alkyd resin	Appearance of film
5	42	Few delamination	Shrinkage void
8	46	Stable, no delamination	Flat and glazed
10	52	Deposition	Shrinkage void and not flat

3 结论

(1) 传统的一步法制备醇酸树脂时反应物分层, 不能充分反应; 而且 TMP 易升华, 影响反应配比, 容易发生凝胶。改变加料顺序, 采用酯交换法制备醇酸树脂, 能够有效地改善反应物分层现象, 并防止 TMP 的升华, 避免凝胶, 提高了水分散性醇酸树脂的稳定性。

2.5 TMA 对水分散性醇酸树脂的影响

水分散性醇酸树脂酯化后需用 TMA 接枝, 以提高树脂的亲水性。实验表明, 水性醇酸树脂需要在反应终点时保持酸值 S 为 40~ 60mgKOH/g 才能保证良好的水分散性。TMA 的加入量及反应程度都会影响到最终树脂的酸值, 从而影响树脂的性能。因此本工作考察了 TMA 的不同加入量对树脂终点酸值以及水分散性醇酸树脂的性能, 结果如表 6 所示。

从表 6 中可以看出, TMA 加入量过少时, 酸值较小, 结果中和后高分子链上的亲水性基团数量较少, 树脂的水分散性能不好, 放置时间久了会分层, 而且由于亲水能力不够, 成膜时不能很好的流平, 结果膜表面出现缩孔。加入量过多时, TMA 很难反应完全, 结果中和后会有沉淀物, 结果成膜后也影响膜的表面能。综合表 6 结果可知, TMA 的加入量为 8% 时, 可得到水分散性能良好且成膜后膜性能良好的水分散性醇酸树脂。

(2) 得到性能良好的水分散性醇酸树脂, 需控制酯化终点酸值在 6mgKOH/g 左右。

(3) 在各种脂肪油中, 脱水蓖麻油制得的水分散性醇酸树脂干性最好, 理化性能最优。

(4) 油度对水分散性醇酸树脂的合成和膜的性能均有影响, 油度为 50% 时树脂的综合性能最好。

(5) TMA 的加入量对中和后水分散性醇酸树脂的亲水能力、稳定性和涂膜的性能均有影响, 加入量在 8% 时性能最好。

参考文献

[1] 瞿金清, 文秀芳, 杨卓如, 等. 水溶性醇酸树脂涂料的进展[J]. 化学工业与工程, 2001, 18(6): 372- 377.
[2] 陈实. 水溶性醇酸树脂漆的相关技术[J]. 中国涂料, 2000, 20(5): 31- 33.
[3] GATEWOOD B M, MORRIS N H, OLSEN C M. Evaluating water soluble soybean alkyd resins as printing binders[J]. American Dyestuff Reporter, 1997, 86(11): 15- 24.

采用压力约 450~ 800MPa, 烧结温度为 1130℃, 保温为 30min, 采用吸热性气氛(由各种碳氢化合物气体与空气产生不完全燃烧之吸热反应, 分解成含氮、氢及一氧化碳混合气氛) 烧结。凝胶注模成形工艺制备的制品与普通粉末冶金方法制备的制品的性能比较见表 2。可以看出, 在相同材料成分的前提下,

采用凝胶注模成形的样品密度可以达到传统的粉末冶金工艺的样品密度, 而且烧结体具有较高的强度和硬度。凝胶注模成形工艺制备出的 Fe-Cu-C 合金零件可以达到普通粉末冶金工艺制备的零件水平。因此可以把凝胶注模成形工艺引入到粉末冶金中用来成形金属粉末。

表 2 两种成形工艺所得制品的性能比较
Table 2 Properties of samples made by gelcasting and powder metallurgy

	Density/(g·cm ⁻³)	Flexural strength/MPa	Tensile strength /MPa	Rockwell hardness(HRb)
Common P/M	≥6.8	≥800	≥340	≥60
Gelcasting	6.9	1080	365	65

3 结论

- (1) 经 1200℃流动氮气气氛, 1h 烧结, 得到相对密度为 90%, 抗弯强度为 365MPa, 抗拉强度为 1080MPa 的性能优良、且形状复杂的 Fe-Cu-C 合金制品。
- (2) 固相体积分数越大, 干燥时间越短, 干燥收缩越小; 铁粉粒度越大, 最大固相体积分数越小, 干燥收缩越大, 干燥速率越大。

参考文献

[1] NOVICH B E. Cost effective technology for high performance ceramic heat engine components[A]. YAN Dong-sheng, FU Xiren, SHI Chang-xu. 5th International Symposium on Ceramic Material and Component for Engines Singapore [C]. Singapore: Word Scientific, 1995. 846- 852.

[2] LANGE F F, VALAMAKANNI B V. Method for preparation of dense ceramic products [P]. USA Patent:5188780, 1993- 02- 03.

[3] BERGSTROM L. Method for forming ceramic powders by temperature induced flocculation [P]. USA Patent: 5340532, 1994- 08- 23.

[4] GRAULE T J, GAUCKLER L J, BAADER F H. Process for fabrication of ceramic green bodies by double layer compression[P]. Swiss Patent: 01096, 1993- 06- 01.

[5] OMATE O O, POLLINGER J P. Gelcasting and aqueous injection maddling for silicon nitride structural ceramics [A]. LANGE F F, 6th internal Research [C]. California: Laboratory at UCSB, 1997.

[6] JANNEY M A. Gelcasting a new way to form large near-net shape ceramic parts [J]. Mater Tech, 1994, 9(5- 6): 97- 105.

[7] YOUNG A C, OMATE O O. Gelcasting of alumina [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 74(3): 612- 618.

[8] ABBAS E N, HARN Y P, DRASKOVICH B S, et al. Physical model for the drying gelcast ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82: 513- 520.

[9] 马莒生. 精密合金及粉末冶金材料 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1980.

收稿日期: 2005-08-15; 修订日期: 2005-12-24
作者简介: 刘卫华(1976-), 女, 博士生, 主要从事凝胶注模成形工艺在粉末冶金中的应用研究, 联系地址: 北京科技大学粉末冶金研究所(100083)。

(上接第 15 页)

[4] 文秀芳, 苗昌华, 杨卓如, 等. 自干型水溶性醇酸树脂的实验研究 () [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1999, 27(9): 111- 116.

[5] KULIKOVA O A, INDEJKIN E A, MANEROV V B, et al. The effect of emulsification circumstances on the properties of alkyd emulsions[J]. Pigment and Resin Technology, 2000, (1): 10- 13.

[6] 刘毅, 阚成友, 刘德山. 自干型水溶性醇酸树脂的配方设计[J]. 化学建材, 2004, (1): 17- 20.

[7] 文秀芳, 杨卓如, 苗昌华, 等. 自干型水溶性醇酸树脂的实验研

究(I) ——合成工艺的研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1999, 27(6): 104- 108.

[8] 冯新德, 张鸿志, 林其凌. 饱和聚酯与缩聚反应[M]. 北京: 科学出版社, 1986.

收稿日期: 2005-10-25; 修订日期: 2005-12-12
作者简介: 刘峰(1981-), 男, 硕士研究生, 从事高分子材料方面研究, 联系地址: 同济大学工程试验馆 325 房间(200092)。