

水性醇酸树脂及涂料的研究和应用进展

许文彬, 凌晓斐, 赵亚丛, 梁延昌, 李晓娟, 徐祥麟

(双塔涂料科技有限公司, 河南 开封 475003)

摘要: 介绍了水性醇酸树脂合成和改性方法, 以及水性醇酸涂料应用中存在的问题和水性醇酸涂料的发展方向。

关键词: 水性醇酸树脂; 水性醇酸涂料; 改性; 进展

中图分类号: TQ633

文献标志码: B

文章编号: 1007-9548(2024)09-0036-03

Research and Application Progress of Waterborne Alkyd Resins and Waterborne Alkyd Coatings

XU Wen-bin, LING Xiao-fei, ZHAO Ya-cong, LIANG Yan-chang, LI Xiao-juan, XU Xiang-lin

(Shuangta Paint Technology Co., Ltd., Kaifeng 475003, Henan, China)

Abstract: This article introduces the synthesis and modification methods of waterborne alkyd resins, as well as the problems in the application of waterborne alkyd coatings and the development direction of waterborne alkyd coatings.

Key words: waterborne alkyd resins; waterborne alkyd coatings; modification; progress

0 引言

因醇酸树脂生产的原材料来源广泛, 技术成熟, 工艺相对简单, 各项性能较为均衡且价格具有竞争力, 所以溶剂型醇酸涂料一直在整个工业涂料的生产和使用中占据着较大的比例。传统的溶剂型醇酸涂料 VOC 含量较高, 施工过程中排放出大量的有机溶剂, 对环境和施工人员产生不良的影响。随着环保政策的趋严和职业健康安全意识的不断提高, 环保型涂料的研发和应用已经成为涂料与涂装行业发展的必然方向, 传统的溶剂型醇酸涂料也在向水性化方面进行转变, 新的研究和应用不断积累促进水性醇酸涂料的发展与成熟, 本文就水性醇酸树脂及涂料的研究和应用做一简要概述。

1 水性醇酸树脂

1.1 水性醇酸树脂的合成

水性醇酸树脂的合成方法有内乳化法和外乳化法, 内乳化法是在醇酸树脂合成阶段直接在分子链段

上引入亲水性基团得到水溶性醇酸树脂; 外乳化法是先传统的方法合成溶剂型醇酸树脂, 再在高速搅拌的情况下加入乳化剂和水, 通过相反转的方法合成醇酸树脂乳液, 用这两种方法合成的水性醇酸树脂各有特点, 如表 1 所列。一般情况下, 用内乳化法得到的醇酸树脂在水性介质中稳定性好, 漆膜光泽较高, 成本相对较低, 是目前水性醇酸树脂主要的合成方法; 用外乳化法制得的水性树脂干性较好, VOC 含量低, 成本相对偏高。

表 1 水性醇酸树脂制备方法对比

性能	内乳化法	外乳化法
稳定性	好	差
光泽	高	低
干性	慢	快
VOC	高	低
耐水性	差	好
成本	低	高

采用内乳化法合成水性醇酸树脂通常是在树脂分子的支链上引入羧基、磺酸基等能够中和成盐的亲水基团或者羟基、醚基等非离子型亲水基团。最常用的亲

收稿日期: 2023-12-26

作者简介: 许文彬(1985—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事汽车涂料的研发与应用工作。E-mail: 527414597@qq.com。

水性单体有偏苯三酸酐、二羟甲基丙酸等,周显宏等^[1]使用偏苯酸酐作为亲水单体制备水性醇酸树脂,两个羧基参与酯化反应构成主链结构,第三个羧基作为侧链经N,N-二甲基乙醇胺中和后成盐得到水性醇酸树脂。何立凡等^[2]使用二羟甲基丙酸作为亲水单体提供羧基、三乙胺中和成盐制备水性醇酸树脂,制备的水性醇酸树脂具有干燥速度快、保光性和耐腐蚀性好等特点。外乳化法主要是依靠乳化剂对醇酸树脂进行水性化,冯鹏程等^[3]使用两种不同类型乳化剂以1:1复配的方式制备水性醇酸树脂乳液,制备的水性醇酸乳液具有快干、耐水性和机械性能优异的特点。强志华等^[4]用十二烷基苯磺酸钠、阴离子乳化剂和OP-10三者复配的乳化剂通过相反转法制备了一种水性醇酸乳液,并研究了搅拌速率、加水速度、温度等因素对产物的影响,合成的水性醇酸乳液具有溶剂含量低、干燥快、流平性好和光泽高等优点。

除合成方法外,醇酸树脂合成所用的单体和单体配比是影响水性醇酸树脂及其涂料性能的主要因素。合成醇酸树脂使用到的主要单体为多元酸、多元醇和脂肪酸或植物油等,它们在分子链结构上对醇酸树脂的性能起着决定性作用,所以需要从源头上对单体的选择和组成进行设计,例如选择耐水性的单体、碘值高的干性油以及合适的油度和玻璃化温度等各种因素综合考虑进行水性醇酸树脂的分子设计和合成工艺设计。例如:江拥等^[5]合成了不同油度的水性醇酸树脂,并通过对比发现当树脂的油度为50%~56%时,漆膜具有较好的干燥性、耐久性和耐水性,用此树脂制备的水性醇酸防锈漆用于大型钢结构涂装具有优异的综合性能。杨敬霞等^[6]以对苯二甲酸为亲水性单体合成水性醇酸树脂,并研究了不同的单体以及占比对树脂成品各项性能的影响,以此为原料制备了性能优异的水性醇酸钢构防锈漆。王学克等^[7]以邻苯二酸酐、豆油和三羟甲基丙烷等为原料,研究了中和度、油度等参数对水性醇酸树脂性能的影响,并确定了合成中油度自干醇酸树脂的最佳合成条件。

1.2 水性醇酸树脂的改性

因为常规水性醇酸树脂的干性和耐水性等方面在涂料使用过程中显示出一些问题,许多研究者在水性醇酸树脂的改性方面进行尝试以克服其缺点,对于醇酸树脂的改性主要有物理混拼和化学改性两种方法。物理混拼即用水性醇酸树脂与另外一种或者多种水性树脂通过物理混合的方法进行性能改善,这种方法操作简便。就目前市场应用状态而言,因水性丙烯酸乳液有干燥速度快的优点,但防锈性能和丰满度欠佳,而水性醇酸树脂具有较好的外观和防闪锈性,所以两者混

拼能够取长补短,发挥综合优势。刘文杰等^[8]用水性醇酸树脂和丙烯酸乳液物理混拼的方法制备了一款钢结构用水性防腐涂料,并且在干性、耐水性、耐盐雾性和贮存稳定性等方面有着良好的表现。俞士国^[9]用水性醇酸树脂和丙烯酸乳液物理混拼的方法制备了一款水性钢结构涂料,研究表明当复配的乳液和树脂的比例为1:8时,漆膜各项性能达到最优。

虽然物理混拼在操作性方面较为便利,但是物理混拼后的体系普遍存在着相容性低、稳定性差的问题,并且在很多情况下并不能从根本上解决水性醇酸树脂存在的缺点,甚至还会出现混拼后综合性能下降的情况,所以化学改性成为水性醇酸树脂改性的一个重要的方向。

常见的水性醇酸树脂化学改性的方法有:丙烯酸改性法、环氧改性法、聚氨酯改性法和有机硅改性法等。王明晶等^[10]用丙烯酸法对醇酸树脂进行改性,第一步先用松香、苯酐、三羟甲基丙烷等合成醇酸树脂,第二步再用丙烯酸单体对上步骤产物进行接枝共聚,用改性后树脂制备的水性醇酸涂料具有干燥速度快、耐水与防腐性能优异的特点。用环氧树脂对醇酸树脂进行改性,可以提升醇酸树脂在附着力、干燥性能和耐化学品等方面的性能。王镇等^[11]用604环氧树脂对水性醇酸树脂进行改性,提高其在耐化学品性、耐酸性、耐盐雾性等多个方面的性能。文艳霞等^[12]首先合成了一种含有端羟基的溶剂型醇酸树脂,再用甲苯二异氰酸酯和二羟甲基丙酸对其进行改性,合成了一种使用聚氨酯改性的水性醇酸树脂,通过漆膜性能的测试评价了改性过程中原料配比对树脂性能的影响。贺楠男等^[13]用有机硅树脂对醇酸树脂进行化学改性,合成了具有自交联功能的水性有机硅改性醇酸树脂,随着分子中有机硅树脂含量的增加,漆膜的耐水性、硬度和热稳定性逐渐提高。

2 水性醇酸涂料常见问题

2.1 闪锈

闪锈是水性涂料在干燥过程中对金属基材的快速腐蚀,腐蚀产生的铁锈迁移至干燥漆膜表面形成斑点的一种现象,闪锈不仅会影响漆膜外观,而且还会破坏涂层与基材之间的附着力从而影响长久防腐性能。闪锈是水性醇酸涂料施工过程中一种常见的问题,尤其对于铸铁件或者焊缝部位,闪锈问题尤为突出。根据闪锈产生的机理,对于水性醇酸涂料可以从以下几个方面进行改善:首先,合理进行水性醇酸涂料配方设计,从树脂体系、防闪锈剂、助溶剂、pH和颜基比等多个方面进行综合的配方分析和评估可以显著降低闪锈发生的概率;其次,从涂料施工方面进行控制,喷涂方式、施

工膜厚、喷涂道数和闪干时间等因素直接影响着涂料水分挥发的速率,可以采用多遍喷涂的方式达到喷涂施工要求的干膜厚度,增加层间的闪干时间,避免一次成膜过厚;最后,控制施工环境的温度和湿度。

2.2 耐水性

因为在水性醇酸树脂中引入了亲水的成分,所以水性醇酸涂料的耐水性比传统溶剂型产品略差,而被涂物在施工后露天贮存和转运的过程中,对雨水的耐水性直接影响着产品的应用。耐水性差的涂料会出现起泡、返锈、甚至脱落的情况,而耐水性能优异的涂料则能够更好地适应市场的需求。水性醇酸涂料的耐水性更多地需要从树脂的选择和配方的设计两个方面进行改善,例如:合理控制水性醇酸树脂中亲水基团的含量,引入耐水解的单体,或者在配方中添加硅氧烷等不同类型交联剂以提升水性醇酸涂料的耐水性。

2.3 干燥速度

干燥速度直接影响施工的节奏和效率,影响水性醇酸涂料干燥速度的因素主要也是配方、施工和环境这三个主要的方面。配方影响的因素有树脂种类和含量、催干剂、助溶剂和颜基比等;施工的因素主要为膜厚、喷涂遍数和层间闪干时间;环境方面的主要影响因素为温度、湿度和风速。

3 水性醇酸涂料展望

为克服水性醇酸涂料在干性和耐水性等方面的弱点,对水性醇酸树脂进行化学改性的研究将会更加广泛,并且从用一种树脂对其改性逐渐发展为通过多种树脂共同对其进行化学改性,以弥补不同方面的缺陷并集合多种优点。

采用更多的生物基原料或者废物利用,一方面桐油、大豆油、腰果壳油和松香等天然物质为原材料的生物基材料在水性醇酸树脂和涂料中的研究和应用将会更加深入与广泛,例如用腰果壳油制得的水性醇酸树脂涂料具备优异的性能,另一方面利用地沟油等生活和工业废料进行水性醇酸涂料的研制,从而利废环保,降低水性醇酸涂料产品的成本。

水性醇酸涂料的固化主要靠水分的挥发以及脂肪酸中不饱和双键吸收氧气进行氧化交联,因为水的挥发速率低于大部分的常用溶剂,并且氧气在水中的溶解度和渗透率也低于其在溶剂中的溶解度,双重原因造成水性醇酸涂料的干燥速度较慢,所以水性醇酸涂料催干剂的研究成为提升水性醇酸涂料干燥速度的一个重要途径,并且随着欧盟对环烷酸盐、异辛酸盐和重金属钴类催干剂限制使用的提出,新葵酸盐类和有机铁类等环保型催干剂将成为水性醇酸涂料研究和应用的另一个重要方面。

4 结语

水性醇酸涂料因原料来源的广泛性、施工的便捷性以及成本的优势等原因使其必将会在整个涂料的发展中继续发挥举足轻重的作用,并且随着水性醇酸树脂合成以及改性技术的逐步成熟,颜料和助剂不断发展,以及水性醇酸涂料配方设计和应用经验的积累,将更有利于水性醇酸涂料的广泛应用。

参考文献:

- [1] 周显宏,袁腾,赵韬,等.自干型水性醇酸树脂的合成研究[J].热固性树脂,2014,29(4):1-6.
- [2] 何立凡,程星光,王海侨,等.磷酸酯改性水性醇酸树脂的合成及性能研究[J].涂料工业,2011,41(12):22-25.
- [3] 冯鹏程,程楠,汪凌云,等.快干醇酸乳液的合成及其性能研究[J].中国涂料,2018,33(1):56-60.
- [4] 强志华,程相林,赵建宏,等.相反转法制备醇酸树脂乳液[J].涂料工业,2019,49(5):22-27.
- [5] 江拥.钢结构专用水性醇酸防锈漆配方设计因素分析[J].涂料工业,2016,44(10):21-25.
- [6] 杨敬霞,史芳沅,董天宁,等.低成本水性醇酸树脂的制备及应用[J].现代涂料与涂装,2018,21(12):15-17.
- [7] 王学克,王迪,王子豪.改性中油度自干水性醇酸树脂的制备[J].现代涂料与涂装,2019,22(7):5-7.
- [8] 刘文杰,陈森,官慧.钢结构用水性轻防腐涂料制备[J].电镀与涂饰,39(16):1119-1123.
- [9] 俞士国.浅谈水性钢结构漆配方设计要素[J].涂料技术与文摘,2017,38(12):10-14.
- [10] 王明晶,李永文,张新宇,等.水性丙烯酸改进醇酸防腐涂料的研究[J].中国涂料,2017,32(3):57-60.
- [11] 王镇,甘世鹏,黄慧予.环氧改性水性醇酸树脂的制备及其清漆性能的研究[J].上海涂料,2022,60(3):58-60.
- [12] 文艳霞,闫福安.水性醇酸树脂及其聚氨酯改性的研究[J].中国涂料,2007,22(1):25-28.
- [13] 贺楠男,王华林,王启明,等.硅树脂改性桐油醇酸树脂水性绝缘漆的研究[J].涂料工业,2010,40(6):39-43. ◆



欢迎关注

《现代涂料与涂装》微信公众号