

长效型醇酸树脂研发及其应用

王彦博, 吉 芹, 程文朝, 苏岳雄
(西北永新涂料有限公司, 兰州 730046)

摘要: 首先通过筛选树脂合成原料中植物油酸、多元酸、多元醇以及催化剂的种类和加量, 对醇酸树脂进行改性。其次对石油树脂再进行改性, 通过化学接枝法将石油树脂接于醇酸树脂大分子上, 从而提高涂料耐人工老化性能和稳定性。制备的产品符合 GB/T 25251—2010《醇酸树脂涂料》中调合漆的各项指标。

关键词: 长效; 石油树脂; 醇酸树脂

中图分类号: TQ637 文献标志码: A 文章编号: 1007-9548(2024)07-0001-03

Development and Application of Long Acting Alkyd Resin

WANG Yan-bo, JI Qin, CHENG Wen-chao, SU Yue-xiong
(Northwest Yongxin Coating Co., Ltd., Lanzhou 730046, China)

Abstract: Firstly modified the alkyd resin by screening the types and dosages of vegetable oleic acids, polybasic acids, polyols and catalysts in the synthetic raw materials of resin, and then further modified the petroleum resin by grafting it to alkyd resin macromolecules with chemical grafting method, so as to improve the stability and artificial aging resistance of the coating. The prepared product conforms to various indicators of ready-mixed paint in GB/T 25251—2010 *Alkyd Resin Coatings*.

Key words: long acting; petroleum resin; alkyd resin

0 引言

醇酸树脂于 19 世纪中期由德国合成, 后由通用电气公司进行工业化生产, 醇酸涂料广泛应用于各种材料的装饰与保护。其施工便捷、施工环境简单、色彩丰富, 价格低廉, 被广泛应用于各种建筑材料, 深受专业施工人士认可。但醇酸涂料也有很多缺点, 如干燥较慢、贮存稳定性不佳、易泛黄、在严酷腐蚀环境中易起泡、脱落、变色等。想在基数很大的醇酸涂料中脱颖而出, 就需要克服一些明显缺陷, 做一种有特色的醇酸涂料产品。这就需要打破常规, 选择一些新颖的原材料, 或者对原料进行一些改性, 提高性能、突出特色。

1 试验部分

1.1 原料的选择

现用常规醇酸调合料的原料一般是豆油酸、苯酐、

季戊四醇、二甲苯等。豆油酸由精炼豆油时产生的皂脚或油脚经酸化裂解制得, 价格低廉, 原料易得, 供应可靠。苯酐在一定程度上可以提高分子链的支化程度, 也可以有效提高树脂的光泽、干性。而选择对苯二甲酸取代苯酐, 在保持邻苯二甲酸酐优点的基础上, 对苯二甲酸的更高热稳定性, 使得树脂分子结构更加稳定; 再加入花生烯酸替代部分豆油酸, 花生烯酸不饱和度相对豆油酸更低, 可以提高树脂的稳定性及抗老化性能; 最后加入自制的衣石树脂, 不仅可以进一步提高抗老化性能, 还能提高树脂的光泽和干性。

1.2 植物油酸的选择

通过配方设计提高醇酸树脂油度至 55%~60%, 降低树脂分子量, 增加脂肪酸侧链含量, 从而降低分子极性, 增强在烃类溶剂中的溶解性, 降低黏度, 减少溶剂的加入。植物油酸选用豆油酸与花生烯酸搭配使用, 使用传统半干性豆油酸(碘值在 130 g/(100 g)左右, 酸值在 200 mgKOH/g 左右), 保证树脂的干燥速度; 再引入部分花生烯酸(碘值在 90 g/(100 g)左右, 酸值在

收稿日期: 2023-10-08

作者简介: 王彦博(1988—), 男, 本科, 工程师, 主要从事树脂的研发及应用研究工作。E-mail: 61918874@qq.com。

180 mgKOH/g 左右),降低双键平均含量,提高产品的贮存稳定性及耐老化性能。豆油酸与花生烯酸不同比例对表干和耐人工加速老化性的影响见表 1。

表 1 豆油酸与花生烯酸比例对表干时间和耐人工加速老化性的影响

$m(\text{豆油酸})$: $m(\text{花生烯酸})$	表干时间/h	耐人工加速老化性
1:1	12.0	350 h 不起泡、剥落、开裂、粉化
2:1	10.0	330 h 不起泡、剥落、开裂、粉化
3:1	7.5	320 h 不起泡、剥落、开裂、粉化
4:1	5.0	310 h 不起泡、剥落、开裂、粉化
5:1	3.5	300 h 不起泡、剥落、开裂、粉化
6:1	3.5	260 h 不起泡、剥落、开裂、粉化

从表 1 可以看出,随着花生烯酸的占比增大,表干变慢,耐人工老化性能提高,为了达到两种指标的平衡,选择 $m(\text{豆油酸}):m(\text{花生烯酸})$ 在 5:1 左右。

1.3 多元酸的筛选

选用对苯二甲酸(总酸度>99%)替代传统邻苯二甲酸酐,对苯二甲酸是生产聚酯切片、化纤产品和其他重要化工产品的原料,广泛应用于聚酯纤维、聚酯薄膜、聚酯瓶、化纤、轻工、电子、建筑等国民经济的各个方面,价格低廉。对苯二甲酸制备的树脂比间苯二甲酸和邻苯二甲酸制备的有更好的热稳定性,合成的聚酯树脂力学性能和耐腐蚀性能有较大提高。并且生产对苯二甲酸的工艺决定其会含有微量的金属元素,对干燥速度也会有微小的提升。

1.4 石油树脂的改性(衣石树脂)

使用石油树脂、衣康酸、引发剂进行自由基聚合反应,将羧基接在石油树脂上,含有羧基的石油树脂可以与羟基反应,接在树脂大分子上。通过化学法将石油树脂引入树脂体系中,将石油树脂的高光泽等优异性能体现在该醇酸调合树脂上。对石油树脂进行衣康酸改性,进一步降低双键含量,解决石油树脂易粉化、脆性大及耐老化性不佳等缺点。而衣康酸及引发剂的用量对反应的接枝率有着直接影响,见图 1~2。

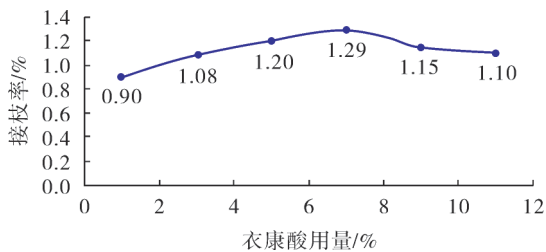


图 1 衣康酸用量对接枝率的影响

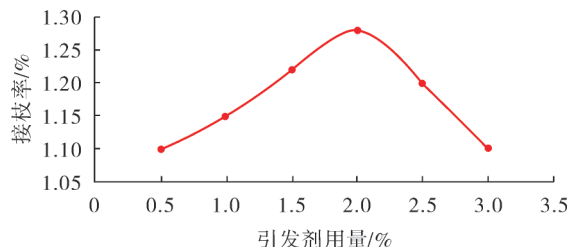


图 2 引发剂用量对接枝率的影响

从图 1~2 可以看出,衣康酸和引发剂加量对接枝率有直接的影响。在石油树脂与衣康酸反应过程中,衣康酸也会发生自聚反应。当衣康酸用量不断加大时,游离的衣康酸增多,衣康酸分子间更易发生自聚反应,降低了衣康酸和石油树脂之间的反应几率,从而降低了衣康酸和石油树脂的接枝率。而引发剂对接枝率也是有着先提高后降低的作用。当衣康酸用量占石油树脂用量的 7%、引发剂用量为 2% 时,接枝率最高,为最优加量。

工艺要点是先将石油树脂升温至 120 °C 进行熔化,再将衣康酸及过氧化二丁基醚加入,升温至 170 °C 反应 3 h 左右。

1.5 催化剂的选择

催化剂的加入可以提高生产效率,降低反应能耗,缩短反应时长,从而优化生产成本。催化剂用量对反应时间的影响见表 2。

表 2 催化剂用量对反应时间的影响

催化剂种类	催化剂加量/%	酯化反应时间/h
二丁基氧化锡	0.01	9.0
	0.03	7.0
	0.05	5.0
	0.07	4.5
	0.10	4.5
钛酸四丁酯	0.01	不反应
	0.03	8.0
	0.05	6.5
	0.07	5.0
	0.10	5.0
氧化锌	0.01	不反应
	0.03	9.0
	0.05	7.5
	0.10	6.5

从表 2 可以看出,二丁基氧化锡相较其他两种催化剂,在反应速率上有明显优势。随催化剂用量增大,反应时间缩短;但催化剂加量过多,对反应时间影响

越来越小,且成本更高。因此,二丁基氧化锡用量在0.05%左右为最优。

1.6 树脂配方及工艺要点

树脂配方见表3。

表3 树脂配方

原料名称	用量/%
豆油酸	32~37
花生烯酸	8~12
对苯二甲酸	15~20
甘油	10~15
二丁基氧化锡	0.03~0.07
衣石树脂	5~10
二甲苯	20~25
合计	100

树脂采用两步法合成,第一步为常规酯化反应,在醇酸树脂合成过程中,通过对酸值、黏度的检测,达到中控指标后加入衣石树脂后进行第二步酯化反应。反应温度控制在250℃左右,反应过程中保持正常回流,至黏度、酸值合格后降温兑稀。

1.7 树脂检测结果

树脂的各项性能检测结果见表4。

表4 树脂各项性能检测结果

项目	指标	检测结果 (热贮前)	检测结果 (50℃热贮1周)
外观	透明液体, 无机械杂质	符合	符合
颜色	≤10 [#]	9 [#]	9 [#]
黏度(格式管)/s	12~18	14.6	15.1
酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	≤8	5.48	5.70
固体含量/%	70±2	70.28	70.53
细度/μm	≤30	20	20

从表4可以看出,树脂各项指标合格且贮存稳定。

2 调合漆性能及施工

2.1 调合漆性能检测

将树脂配制成调合漆后进行性能检测,检测结果见表5。

从表5可以看出,调合漆的干性、光泽、硬度等性能均有优势,尤其在耐介质性能、耐人工加速老化性能等方面优势更明显。

2.2 配套及重涂性能验证

涂料在施工时底漆涂装一般为1~2道,面漆为2道。重涂性以白、铁红调合漆面漆为例说明,结果见表6;配套性以灰防锈底漆白或铁红醇酸调合漆面漆为例进行试验验证,结果见表7。

表5 调合漆性能检测结果

项目	检测指标	本项目产品
表干时间/h	≤8	3.5
实干时间/h	≤24	18
光泽(60°)/%	商定	90
摆杆硬度	≥0.20	0.35
耐水性	8 h 无异常	72 h 无异常
耐酸性(10 g/L H ₂ SO ₄)	24 h 无异常	120 h 无异常
耐盐水(3%NaCl)		96 h 无异常
耐挥发性油	4 h 无异常	24 h 无异常
不挥发物含量/%	≥50	68
耐人工加速老化性	200 h 不起泡、剥落、 开裂、粉化、失光 ≤3级,变色≤2级	300 h 不起泡、剥落、 开裂、粉化、失光 2级,变色2级
VOC含量/(g·L ⁻¹)	≤500	300
耐盐雾性(复合涂层)		144 h 未剥落, 未出现红锈

表6 醇酸涂料重涂性试验结果

时间间隔/h	白醇酸调合漆	灰干钢构防锈底漆
1	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑
2	漆膜出现微溶、轻起皱	漆膜出现微溶、轻起皱
3	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑
5	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑
8	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑
16	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑
24	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑
48	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑

表7 醇酸涂料配套性试验结果

时间间隔/h	底漆:灰防锈底漆	
	面漆:白醇酸调合漆	面漆:铁红醇酸调合漆
1	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑
2	漆膜出现微溶、轻起皱	漆膜出现微溶、轻起皱
3	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑
5	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑
7	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑
16	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑
24	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑
48	漆膜平整、光滑	漆膜平整、光滑

经过验证,产品间的配套性能良好,重涂性能在漆膜涂装后2h左右易出现漆膜微皱现象,3h后其余各时间段漆膜外观均正常,个别时间段漆膜微皱现象在自干性醇酸树脂涂料中普遍存在。(下转第6页)