

基于金刚烷和二苯甲酮修饰的醇酸树脂漆的制备及其性能研究

许海洲¹, 孙亮亮², 孙振龙²

¹聊城市生态环境局, 山东 聊城

²山东齐鲁漆业有限公司, 山东 聊城

收稿日期: 2023年8月8日; 录用日期: 2023年9月1日; 发布日期: 2023年9月8日

摘要

通过对醇酸树脂进行改性, 在侧链引入刚性的苯环, 提高了漆膜的硬度, 同时刚性基团的引入可以提高树脂漆的干燥速度, 侧链的醚键可以增大了漆膜的韧性, 同时利用金刚烷和二苯甲酮对醇酸树脂进行改性, 从而提高醇酸树脂漆的耐候性和化学稳定性, 经过改性, 制备的醇酸树脂漆表干速度快, 漆膜硬度高, 韧性好, 具有良好的应用前景。

关键词

醇酸树脂, 改性, 漆膜

Preparation and Properties of Alkyd Resin Paint Modified by Adamantane and Benzophenone

Haizhou Xu¹, Liangliang Sun², Zhenlong Sun²

¹Liaocheng Ecological Environment Bureau, Liaocheng Shandong

²Shandong Qilu Paint Industry Co., Ltd., Liaocheng Shandong

Received: Aug. 8th, 2023; accepted: Sep. 1st, 2023; published: Sep. 8th, 2023

Abstract

By modifying alkyd resin, rigid benzene ring is introduced into its side chain to improve the hardness of the paint film. Meanwhile, the introduction of rigid groups can improve the drying speed of

the resin paint, and the ether chain of the side chain can increase the toughness of the paint film. At the same time, adamantane and benzophenone are used to modify the alkyd resin, can improve the weather resistance and chemical stability of the alkyd resin paint. The prepared alkyd resin paint has high surface drying speed, high film hardness and good toughness, and has a good application prospect.

Keywords

Alkyd Resin, Modification, Paint Film

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

醇酸树脂漆以多元醇、多元酸和干性植物油制成的醇酸树脂为主要成膜物质的一类涂料称为醇酸树脂漆[1]。此类漆施工性能好,还可利用醇酸树脂与其他树脂混溶性好的特点,拼配成多种各具特色的涂料产品,以满足不同需要,因此被广泛用于建筑、桥梁、船舶、车辆、仪器、仪表等的涂饰[2] [3] [4]。

醇酸树脂漆干燥后能形成高度网状结构,不易老化,具有耐候性好,光泽持久,漆膜附着力好,柔韧坚固,耐摩擦特点。干性油和半干性醇酸树脂漆都可以通过脂肪酸上饱和双键的自动氧化诱导聚合作用使漆膜干燥的。干性油醇酸树脂不饱和双键数目更多,所以干性好,硬度高,保光性好,但保色性差,易黄变,耐候性较差,而且原材料成本高,目前产量和销量都偏少;半干性油醇酸树脂漆变黄性较小,保色性和耐候性更好,综合性能更好,也可做氨基烤漆或双组份聚氨酯漆,但是干性不如干性醇酸树脂漆。理论上,在保持醇酸树脂漆性能充分发挥的前提下,提高其干燥速度,一方面可以减少等待时间,提高施工效率;另一方面,较快的干燥速度方便器具打磨修饰及堆叠。因此如何保持醇酸树脂漆优点的同时,改进其干燥性能成为亟待解决的问题。

本研究通过对醇酸树脂进行改性,在其侧链引入金刚烷和二苯甲酮,刚性苯环的引入加快了醇酸树脂漆的干燥速度,同时提高了醇酸树脂漆的耐候性和化学稳定性,从而使制备的醇酸树脂漆具有较快的干燥速度,漆膜硬度高,韧性好,具有良好的应用前景。

2. 实验部分

2.1. 原材料

消泡剂 BYK-066N,二甲苯,流平剂 Flowsuper 2377,催干剂异辛酸稀土,亚麻油酸,三羟基甲基丙烷,邻苯二甲酸酐,间苯三酚,叔丁基二甲基氯硅烷,咪唑,二氯甲烷,三乙二醇单对甲苯磺酸酯,碳酸钠,乙腈,4-羟基-二苯甲酮,四氢呋喃,三苯基膦,偶氮二甲酸二异丙酯,四正丁基氟化铵,3-羟基-1-金刚烷乙酸。

2.2. 改性醇酸树脂的制备

配方:

原材料	质量分数(%)
不饱和脂肪酸	10~15

多元醇	15~20
二苯甲酮金刚烷衍生物	30~40
邻苯二甲酸酐	25~35
二甲苯	35~45

在氮气保护下,将二苯甲酮金刚烷衍生物,三羟基甲基丙烷、亚麻油酸、邻苯二甲酸酐和二甲苯按照原料配比加入到反应器中,加热至 155℃反应 2.5 h,继续升温至 200℃,保温反应至酸值为 10~12 mg-KOH/g,结束反应,降温至 140℃以下,加入二甲苯兑稀,得到改性醇酸树脂。

2.2.1. 二苯甲酮金刚烷衍生物的制备

1) 将 100 g 间苯三酚、110 g 叔丁基二甲基氯硅烷和 45 g 咪唑加入到四氢呋喃中,搅拌溶解后,室温下反应 14 h,反应结束后,减压蒸馏去除四氢呋喃,加入水,再加入二氯甲烷萃取 3 次,合并有机相,最后减压蒸馏去除溶剂,得到酚羟基被保护的间苯三酚;

2) 将 100 g 酚羟基被保护的间苯三酚、280 g 三乙二醇单对甲苯磺酸酯和 70 g 碳酸钠加入到乙腈中,加热回流反应 14 h,反应结束后,过滤,所得滤液减压蒸馏去除乙腈,得到固体,向所得固体中加入 120 g 4-羟基-二苯甲酮和四氢呋喃,再加入 140 g 三苯基膦和 120 g 偶氮二甲酸二异丙酯,30℃下反应 7 h,反应结束后减压蒸馏去除四氢呋喃,所得残留物加入二氯甲烷后抽滤,所得滤液加入水萃取 3 次,最后减压蒸馏去除溶剂,得到酚羟基被保护的二苯甲酮衍生物;

3) 将 100 g 酚羟基被保护的二苯甲酮衍生物和 75 g 四正丁基氟化铵加入二氯甲烷中,室温下搅拌反应 12 h,反应结束后减压蒸馏去除溶剂,所得残留物加入二氯甲烷和水,分出有机相,所得有机相减压蒸馏去除溶剂得到酚羟基脱保护的二苯甲酮衍生物;

4) 将 100 g 3-羟基-1-金刚烷乙酸和 370 g 酚羟基脱保护的二苯甲酮衍生物加入到四氢呋喃中,再加入 150 g 三苯基膦和 120 g 偶氮二甲酸二异丙酯,35℃下反应 7 h,反应结束后减压蒸馏去除四氢呋喃,所得残留物加入二氯甲烷后抽滤,所得滤液加入水萃取 3 次,最后减压蒸馏去除溶剂,得到二苯甲酮金刚烷衍生物。

2.2.2. 改性醇酸树脂的制备

分别将二苯甲酮金刚烷衍生物、三羟基甲基丙烷、亚麻油酸、邻苯二甲酸酐和二甲苯按照表 1 中的投料量加入到反应器中,加热至 155℃反应 2.5 h,继续升温至 200℃,保温反应至酸值为 10 mg-KOH/g,结束反应,降温至 140℃以下,加入二甲苯兑稀,得到改性醇酸树脂 1~6。

Table 1. Preparation of different modified alkyd resin

表 1. 不同改性醇酸树脂的制备

组别	1	2	3	4	5	6
二苯甲酮金刚烷衍生物/g	30	35	40	35	30	30
三羟基甲基丙烷/g	15	18	20	15	18	20
亚麻油酸/g	10	12	15	10	12	15
邻苯二甲酸酐/g	25	30	35	25	30	35
二甲苯/g	5	5	10	5	5	10
兑稀二甲苯/g	30	35	35	30	35	35

由表 1 可以看出,改性醇酸树脂 4 与改性醇酸树脂 1 的不同在于二苯甲酮金刚烷衍生物的投料量不同;改性醇酸树脂 5 与改性醇酸树脂 2 制备过程中二苯甲酮金刚烷衍生物的投料量不同;改性醇酸树脂

6 与改性醇酸树脂 3 制备过程中二苯甲酮金刚烷衍生物的投料量不同。我们通过调控不同原料的投料量得到了改性醇酸树脂 1~6, 并将其用于醇酸树脂漆的制备。

2.3. 基于金刚烷和二苯甲酮修饰的醇酸树脂漆的制备

配方:

原材料	质量分数(%)
改性醇酸树脂	60
消泡剂	0.3
二甲苯	25
流平剂	0.5
催干剂	0.3

将改性醇酸树脂, 消泡剂, 溶剂, 流平剂和催干剂按照配方量依次投入混合器, 混合搅拌 0.5 h, 得到基于金刚烷和二苯甲酮修饰的醇酸树脂漆。

3. 结果与讨论

本实验多元醇选择三羟基甲基丙烷[5], 因为三羟基甲基丙烷分子中含有 3 个伯羟基, 三羟基甲基丙烷合成的醇酸树脂具有更好的抗水解性、抗氧化稳定性、耐碱性和热稳定性, 此外还具有色泽鲜艳、保色力强、耐热及快干的优点; 不饱和脂肪酸选择亚麻油酸, 因为亚麻油酸属于干性油, 双键数大于 6, 双键数目越多, 制备的漆膜在催干剂的作用下, 可在空气中进一步发生氧化聚合, 从而提高漆膜的干燥速度[6]。

我们分别将得到的改性醇酸树脂 1~6 制备得到基于金刚烷和二苯甲酮修饰的醇酸树脂漆 1~6, 然后按照 GB/T 1727-92 中的漆膜刮涂法制备成漆膜, 按照 GB/T 25251-2010 醇酸树脂涂料方法中提供的方法对醇酸树脂漆 1~6 进行性能检测, 其检测结果见表 2。

Table 2. The influences of modified alkyd resin on the performances of film

表 2. 不同改性醇酸树脂对漆膜性能的影响

组别	1	2	3	4	5	6
原漆颜色/号	7	6	7	6	6	6
粘度, 6 号/秒	65	67	68	64	67	67
漆膜外观	合格	合格	合格	合格	合格	合格
表干时间/min	30	23	25	28	25	28
实干时间/h	5.1	4.3	4.6	4.9	4.6	5.0
铅笔硬度/H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
附着力/级	1	0	0	0	0	1
耐碱性	72 h 无异常	72 h 无异常	72 h 无异常	72 h 无异常	72 h 无异常	72 h 无异常
耐酸性	120 h 无异常	120 h 无异常	120 h 无异常	120 h 无异常	120 h 无异常	120 h 无异常
耐人工气候老化 200 h	漆膜完整	漆膜完整	漆膜完整	漆膜完整	漆膜完整	漆膜完整

由表 2 的结果可以看出, 用改性醇酸树脂制备的基于金刚烷和二苯甲酮修饰的醇酸树脂漆具有较快的表干和实干时间, 漆膜硬度大, 附着力好, 同时具有优异的耐溶剂和耐候性。其中利用改性醇酸树脂

2 制备得到的醇酸树脂漆性能最优,这说明在改性醇酸树脂制备过程中适当的增加二苯甲酮金刚烷衍生物投料量会加快醇酸树脂漆的干燥时间。

金刚烷衍生物具有优异的耐热剂、耐溶剂和化学稳定性,二苯甲酮是一种光稳定剂,能吸收阳光及荧光光源中的紫外线部分,而本身又不发生变化,从而可以保护醇酸树脂漆免受由紫外线照射导致的光氧化降解,因此提高了醇酸树脂漆的耐光性,本实验利用金刚烷和二苯甲酮对醇酸树脂改性,在其侧链引用刚性的苯环,提高了漆膜的硬度,同时刚性基团的引入还可以提高漆膜的干燥速度,侧链的醚链增大了漆膜的韧性,所以基于金刚烷和二苯甲酮修饰的醇酸树脂漆具有较快的干燥时间,硬度大,附着力好,耐候性和耐溶剂性能优异。

4. 结论

1) 通过对醇酸树脂进行改性,在侧链引入刚性的苯环,提高了漆膜的硬度,同时刚性基团的引入可以提高树脂漆的干燥速度,侧链的醚链可以增大了漆膜的韧性。

2) 利用金刚烷和二苯甲酮对醇酸树脂进行改性,增大了醇酸树脂的耐热性、耐溶剂性、耐光性和化学稳定性。

3) 通过控制改性醇酸树脂制备过程中各原料的投料量,制备了 6 种醇酸树脂漆,经过漆膜性能测试,结果表明,这 6 种醇酸树脂漆均具有较快的干燥速度,漆膜硬度高,附着力好,同时具有优良的耐溶剂性和耐候性,足以满足生产中的使用需求。

参考文献

- [1] 涂纪冰. 醇酸树脂漆[J]. 化工技术经济, 1995(3): 51-52.
- [2] 刘登良. 涂料工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [3] 姜英涛, 张仁德. 涂料工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [4] 王其超, 张新书, 刘红. 铁路车辆用水性厚浆醇酸树脂漆的研制[J]. 涂料工业, 2002, 32(6): 4-5.
- [5] 李相权. 高释放性净味快干醇酸树脂的研究[J]. 上海涂料, 2014, 52(2): 11-14.
- [6] 邹晋东. 亚麻油生产醇酸树脂漆醇解催化剂的改进[J]. 化学与粘合, 2001(3): 131-132.