

松香改性生漆漆膜性能研究



SONG Xian-liang

宋先亮, 蒋建新, 谢建杰, 白 杨

(北京林业大学材料科学与技术学院; 林业生物质材料与能源教育部工程研究中心, 北京 100083)

摘 要: 研究了松香改性对生漆漆膜性能的影响。研究结果表明, 加入松香或乙醇溶解的松香均能改善生漆漆膜性能, 加入生漆质量 5% 的松香效果最佳。生漆与金属铁离子反应后, 再用 5% 松香改性, 漆膜性能显著提高, 干燥时间缩短为 53 h, 附着力为 4~5 级, 耐冲击力为 30 kg/cm, 硬度为 2H。红外光谱分析表明, 生漆中的漆酚和松香中的树脂酸发生酯化反应, 从而改善了漆膜特性。

关键词: 生漆; 松香; 金属离子; 改性; 漆膜

中图分类号: TQ351

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)06-0007-04

Study on the Film Properties of Lacquer Modified by Rosin

SONG Xian-liang, JIANG Jian-xin, XIE Jian-jie, BAI Yang

(College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University; Engineering Research Center of Forestry Biomass Materials and Bioenergy, Ministry of Education, Beijing 100083, China)

Abstract: Effect of adding rosin into raw lacquer on the film properties was studied. The result showed that the addition of rosin or its alcoholic solution can improved the film properties. The film properties are the best when rosin dosage is 5%. The film properties were improved significantly when 5% rosin was added into the reaction product of raw lacquer and Fe^{3+} , the drying time is shortened to 53 h, film adhesion is 4-5 level, impact resistance is less than 30 kg/cm, film hardness (by pencil test) is 2H. The result of IR showed that ester was obtained from the esterification of hydroxyl of the raw lacquer with the carboxyl of the rosin, which improves the film properties.

Key words: raw lacquer; rosin; metallic ion; modification; lacquer film

生漆的经济价值很高, 具有耐腐、耐磨、耐酸、耐溶剂、耐热、隔水和绝缘性好、富有光泽等特性, 是军工、工业设备、基本建设、手工艺品和民用家具等的优质涂料, 也是我国传统出口的重要物资之一, 并以量多质好著称于世^[1-2]。生漆漆液成膜坚硬而富有光泽, 是耐老化、耐酸、耐碱、耐水、耐高温、耐有机溶剂、耐磨, 绝缘性能优越的天然涂料, 俗称“涂料之王”。但生漆也存在一些缺点, 如对人体有严重的过敏毒性, 必须在特定的条件下(相对湿度不低于 80%, 20~30℃)才能干燥, 黏度大, 不易施工, 对金属附着力不好, 耐碱性差, 这些严重地限制了它的应用范围。所以, 对它进行改性显得十分必要^[3-4]。生漆中的主要成分漆酚是带有不饱和长侧链的邻苯二酚, 侧链和两个羟基均是使苯环活化的供电子基团, 使得在苯环上易进行亲电取代反应, 使漆酚与金属化合物先发生氧化还原反应和配位反应生成螯合物, 然后进一步聚合成为兼具螯合物特点和生漆固有性能的产物。此方法还可合成漆酚钛、铜、锡等不同价态的漆酚金属高聚物^[5-7]。松香是我国天然、价格低廉的林产品, 主要由树脂酸组成, 另有少量脂肪酸和中性物质。松香易溶于各种有机溶剂, 而且易成膜, 有光泽^[8]。从查阅的生漆改性的资料看, 目前未见有用松香对生漆改性的报道, 本实验目的是通过在生漆中添加松香或先用金属化合物与生漆进行反应然后添加松香, 利用松香中的羧基与漆酚中的部分羟基生成酯, 研究对生漆性能的影响, 为生漆改性研究或应用提供理论依据。

收稿日期: 2008-12-04

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划资助(2006BAD06B09); 北京市大学生科学研究与创业行动计划资助项目(无编号)

作者简介: 宋先亮(1969-), 男, 山东鄄城人, 副教授, 博士, 从事天然产物化学与利用研究; E-mail: hdmsxl@sohu.com。

1 实验部分

1.1 材料

原料:天然生漆,产地四川,取料时间为2006年5月;固体松香,1级,10 kg。

试剂:固体 FeCl_3 、固体 SbCl_3 、固体 SnCl_2 、无水乙醇等均为分析纯。

1.2 实验方法

在生漆中添加一定量的松香,或先用 FeCl_3 (SbCl_3 , SnCl_2) 与生漆(生漆与20%金属乙醇溶液质量比为5:1)80℃反应40 min后再添加一定量的松香,安上减压蒸馏装置,在50℃反应3 h得到改性生漆,然后采用刷涂法涂片,待溶剂挥发之后,于110℃烘箱中烘烤1.5 h。最后测定漆膜性质,得出加入松香最佳比例。

1.3 生漆性能测定

漆膜按照国家标准 GB 1727-1992 涂制,耐冲击力、附着力、干燥时间、硬度划痕分别按照国家标准 GB/T 1732-1993、JB/T 9832.2-1999、GB 1728-1979(1989)、GB/T 6739-1996 测定。

1.4 红外光谱分析

将改性的生漆干燥粉碎,加入无水溴化钾研磨成细粉状,压片,测定其在4000~500 cm^{-1} 的吸收峰。

2 结果与讨论

2.1 加入松香对生漆改性的影响

2.1.1 天然生漆和松香的成膜性能 实验结果表明,生漆和松香均具有干燥成膜的性质,生漆成膜后为棕红色,干燥时间为97 h,附着力为7级,耐冲击力为5 kg/cm,硬度为B级;松香成膜后的颜色淡黄,干燥时间比生漆少2 h,附着力为7级,耐冲击力为5 kg/cm,硬度为HB级。结果显示生漆和松香的性能均处于评定等级的末端。

2.1.2 固体松香对生漆漆膜的影响 从表1可以看出,在生漆中加入松香,当松香加入量为生漆质量的5%时,生漆漆膜为棕红色,有光泽,干燥时间由97 h缩短为79 h,减少了约1/3的干燥时间,说明松香能明显改善漆膜的干燥速度。附着力等级由7级提高为6~7级;耐冲击力等级由5 kg/cm上升到15 kg/cm,增加了10 kg/cm;硬度也由B级上升到H级。但随着松香加入量的增加,生漆的干燥时间有所延长,附着力等级由6~7级下降到7级,漆膜的耐冲击力由15 kg/cm下降到10 kg/cm,而硬度由H级下降到HB级,因此选择松香添加量为生漆质量的5%。

表1 固体松香改性生漆成膜性质

Table 1 Film properties of raw lacquer modified by rosin

$m(\text{松香}):m(\text{生漆})$ $m(\text{rosin}):m(\text{lacquer})$	颜色 color	光泽 glossiness	干燥时间/h drying time	附着力/级 adhesion/grade	耐冲击力/($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}$) impact resistance	硬度 hardness
0:100	棕红 brownish red	无 no	97	7	5	B
5:100	棕红 brownish red	明显 excellent	79	6~7	15	H
10:100	棕红 brownish red	明显 excellent	80	6~7	15	H
15:100	棕红 brownish red	明显 excellent	84	7	10	HB
20:100	棕红 brownish red	明显 excellent	84	7	10	HB

2.1.3 乙醇溶解的松香对生漆改性的影响 从表2可以看出,在生漆中加入乙醇溶解的松香,当松香加入量为生漆质量5%时,生漆漆膜为棕红色,有光泽,干燥时间由97 h缩短为72 h;附着力等级也由以前的7级上升为6级;耐冲击力等级由5 kg/cm上升到15 kg/cm,增加了10 kg/cm;硬度也由B级上升到H级。比直接加入松香粉效果好一些,这可能是因为用乙醇溶解使松香分散均匀,易于反应。但随着松香量的增加(5%、10%、15%和20%),生漆的干燥时间有所延长,附着力等级由6级下降到6~7级,漆膜的耐冲击力由15 kg/cm下降到10 kg/cm,而划痕也由H级下降到HB级。综合分析,当松香量为生漆质量的5%时对生漆漆膜的改性效果最明显。

表 2 乙醇溶解松香改性生漆的成膜性质

Table 2 Film properties of raw lacquer modified by the alcoholic solution of rosin

$m(\text{松香}):m(\text{生漆})$ $m(\text{rosin}):m(\text{lacquer})$	颜色 color	光泽 glossiness	干燥时间/h drying time	附着力/级 adhesion/grade	耐冲击力/($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}$) impact resistance	硬度 hardness
0:100	棕红 brownish red	无 no	97	7	5	B
5:100	棕红 brownish red	明显 excellent	72	6	15	H
10:100	棕红 brownish red	明显 excellent	73	6	15	H
15:100	棕红 brownish red	明显 excellent	79	6~7	10	HB
20:100	棕红 brownish red	明显 excellent	79	6~7	10	HB

2.2 松香对生漆铁离子聚合物的改性

表 3 中的全部试样均为松香加入量占生漆质量的 5%,参与反应的铁离子试剂为 20% FeCl_3 乙醇溶解液。从表 3 可以看出,生漆经过金属铁离子改性后,生漆的颜色逐渐加深,更加透明富有光泽,成膜性能的各项指标均有显著提高,其干燥时间缩短为 76 h,附着力由 7 级提高到 6~7 级,耐冲击力增加了 5 kg/cm ,硬度等级由 B 提升为 HB。经过松香和金属铁离子改性后,又有了大幅度的提高,干燥时间缩短为 53 h,附着力由 7 级提高到 4~5 级,耐冲击力增加了 25 kg/cm ,划痕等级由 B 提升为 2H。

表 3 松香改性生漆铁聚合物的成膜性能

Table 3 Film properties of raw lacquer- Fe^{3+} polymer modified by rosin

原料 materials	颜色 color	光泽 glossiness	干燥时间/h drying time	附着力/级 adhesion/grade	耐冲击力/($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}$) impact resistance	硬度 hardness
生漆 lacquer	棕红 brownish red	无 no	97	7	5	B
漆酚铁化合物 lacquer- Fe^{3+} polymer	黑褐 black-brown	明显 excellent	76	6~7	10	HB
松香-漆酚铁化合物 lacquer- Fe^{3+} polymer modified by rosin	黑褐 black-brown	明显 excellent	53	4~5	30	2H

2.3 乙醇溶解松香对生漆金属聚合物的改性

松香加入量均为生漆质量的 5%,改性生漆性质见表 4。

表 4 乙醇溶解松香改性生漆金属聚合物

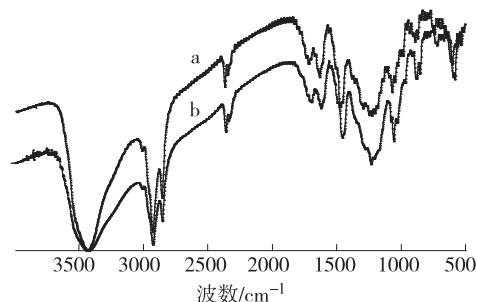
Table 4 Raw lacquer-metal polymer modified by alcoholic solution of rosin

金属化合物 metal compounds	颜色 color	光泽 glossiness	干燥时间/h drying time	附着力/级 adhesion/grade	耐冲击力/($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}$) impact resistance	硬度 hardness
FeCl_3	黑褐 black-brown	明显 excellent	53	4~5	30	2H
SnCl_2	棕褐 brown	明显 excellent	58	3~4	30	H
SbCl_3	棕褐 brown	明显 excellent	59	5~6	25	2H

从表 4 可以看出,在 FeCl_3 (SbCl_3 、 SnCl_2) 改性后的生漆中添加 5% 的乙醇溶解的松香,生漆的颜色均加深,富有光泽; FeCl_3 的干燥时间最短, SnCl_2 次之, SbCl_3 最差,耐冲击力 FeCl_3 和 SnCl_2 均比 SbCl_3 好; SnCl_2 、 FeCl_3 和 SbCl_3 的附着力等级从 3~4 级逐级递减;硬度均较好,为 2H 级或 H 级;说明金属离子不同,漆膜改性的效果也不同。

2.4 红外光谱分析

从图 1 中可以看出,在 1730 cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{C=O}}$ 的吸收峰,在 1210 cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 吸收峰,这 2 个吸收峰是酯的特征吸收峰。酯的特征吸收峰的出现,表明是生漆中的漆酚和松香中的树脂酸发生酯化反应,因为松香的量很少,酯的峰很弱,生漆中还含有很强的羟基吸收峰,表明还含有较多的未反

图 1 乙醇溶解松香改性生漆 FeCl_3 聚合物 (a) 及 SnCl_2 聚合物 (b) 的红外光谱Fig.1 IR spectra of raw lacquer- FeCl_3 (a) and raw lacquer- SnCl_2 (b) modified by alcoholic solution of rosin

应的羟基。

3 结论

3.1 加入松香或乙醇溶解的松香均能改善生漆漆膜性能,当松香加入量为生漆质量的5%时,生漆漆膜为棕红色,有光泽,干燥时间由97 h缩短为79 h,附着力等级也由7级提高为6~7级;耐冲击力由5 kg/cm上升到15 kg/cm;硬度由B级上升到H级。

3.2 生漆经过金属铁离子改性后,再加入松香,成膜性能的各项指标均有显著提高,干燥时间缩短为53 h,附着力由7级提高到4~5级,耐冲击力增加了25 kg/cm,硬度由B级提升为2H。

3.3 红外分析结果表明,生漆中的漆酚和松香中的树脂酸发生了酯化反应,从而改善了漆膜特性。

参考文献:

- [1] 赵一庆,薄颖生. 生漆及漆树文献综述——生漆及漆树资源[J]. 陕西林业科技,2003(1):55-62.
- [2] 周光龙. 浅谈生漆质量及其保证[J]. 中国生漆,1991,10(4):8-10.
- [3] LU R, HARIGAYA S, ISHIMURA T, et al. Development of a fast drying lacquer based on raw lacquer sap[J]. Progress in Organic Coatings, 2004,51(3):238-243.
- [4] NIIMURA N, MIYAKOSHI T. Structural study of oriental lacquer films during the hardening process[J]. Talanta,2006,70(1):146-152.
- [5] 胡炳环,林金火,徐艳莲. 生漆改性研究及漆酚金属高聚物[J]. 中国生漆,2000,19(3):1-7.
- [6] 刘灿培,高佳辉,林金火,等. 漆酚-铁化物对有机硅聚合物性能的影响[J]. 中国生漆,2004,23(2):8-13.
- [7] 李林,赵喜萍,魏朔南. 漆酚金属高聚物防腐涂料的研究进展[J]. 中国生漆,2007,26(1):54-56.
- [8] 宋湛谦. 松香的精细化工利用(1). 松香的组成与性质[J]. 林产化工通讯,2002,36(4):29-33.

本刊信息

收录证书

《林产化学与工业》编辑部:

贵刊自 2009 年 月已被我社《中国学术期刊文摘(中文版)》收录为源期刊(期限两年)。

特发此证。

中国科协科技导报社
2009 年 8 月