

萜烯邻苯二酚树脂-生漆共聚涂料研究 (I)

——萜烯邻苯二酚树脂-生漆共聚涂料的合成及性能研究*



LEI F H

雷福厚^{1,2}, 蓝虹云¹, 姚兴东¹, 莫群英¹, 安鑫南²

(1. 广西民族学院 化学与生态工程学院, 广西 南宁 530006;

2 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037)

摘 要: 以萜烯树脂、邻苯二酚为基本原料,在催化剂作用下合成萜烯邻苯二酚树脂;再将此树脂与生漆通过聚合反应生成萜烯邻苯二酚树脂-生漆共聚涂料,探讨了制备萜烯邻苯二酚树脂-生漆共聚涂料的工艺条件及各种性能,并测定了催化剂对共聚涂料膜性能的影响。实验结果表明,加入催化剂后缩短了萜烯邻苯二酚树脂-生漆共聚涂料的干燥时间,最佳条件下,反应时间可缩短 3 h 干燥时间可缩短 24 h 并改进了该涂料的膜附着力、硬度、厚度和耐汽油性等性能。讨论了萜烯邻苯二酚树脂与生漆的不同质量比和不同反应时间对此共聚涂料性能的影响,并进行了紫外光谱分析测试,结果表明生漆中的邻苯二酚和萜烯邻苯二酚树脂中的邻苯二酚都参与了聚合反应。得到最佳漆膜的条件为,用汽油作溶剂,按萜烯邻苯二酚树脂与生漆的质量比 1:4 加入总溶质 1% (质量分数)的催化剂,室温反应 5.5 h 涂膜后干燥 3 d。

关键词: 萜烯邻苯二酚树脂;生漆;涂料

中图分类号: TQ63 TQ351.472 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2005)02-0075-05

STUDY ON COPOLYMER COATING OF TERPENE-CATECHOL WITH RAW LACQUER (II)

——Study on Synthesis and Property of Copolymer Coating from Terpene-Catechol with Raw Lacquer

LEI Fu-hou^{1,2}, LAN Hong-yun¹, YAO Xing-dong¹, MO Qun-ying¹, AN Xin-nan²

(1. College of Chemistry and Ecological Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;

2 College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract The synthesis of terpene-catechol resin from terpene resin and catechol and copolymer coating based on the produced resin with raw lacquer were reported in this paper. The synthetic conditions and properties of the copolymer coating were studied. The effects of ratio of terpene-catechol resin and raw lacquer, catalyst, reaction time and solvent on the film properties of coating were discussed. The reaction time was shorten 3 h, drying time was shorten 1 d at catalyst dosage 1%, and properties of the copolymer coating were improved. UV analysis of the coating showed that the reaction between terpene-catechol resin and raw lacquer was a copolymerization reaction. The optimum condition of painted film was that terpene-catechol resin and raw lacquer (1:4) reacted for 5.5 h with catalyst (1%) in petrol solvent. Drying time of the film was 3 d after the coating was painted.

Key words terpene-catechol resin; raw lacquer; coating

生漆是人类已知的最古老的天然涂料。生漆的结构特点以及特殊的成膜机理,使其涂膜具有突出的耐久性、装饰性和防腐性能^[1-2]。科学工作者对生漆的成分、结构、漆酶催化反应机理、聚合成膜过

* 收稿日期: 2004-06-04

基金项目: 广西壮族自治区自然科学基金资助项目 (0342005-7); 广西民族学院重点资助项目; 广西民族学院硕士点基金资助项目
作者简介: 雷福厚 (1965-), 湖北建始人, 教授, 博士生, 从事天然产物的改性和开发研究。

程、化学改性等方面进行了系统研究,取得了许多令人瞩目的成就。生漆的主要成分为漆酚,漆酚是带有不饱和长碳链基的邻苯二酚,其中三烯漆酚约占 40%~70%,其次为单烯漆酚(约 15%)^[2]。研究表明,生漆涂料的质量与三烯漆酚和双烯漆酚的含量有较大关系,怎样模拟漆酚的特殊化学结构,得到价廉物美的新型涂料,是生漆化学工作者长期以来想解决的课题,作者曾在前文报道了萘烯邻苯二酚功能基树脂的分离提纯^[3],本文报道了萘烯邻苯二酚树脂与生漆在催化剂作用下发生共聚反应,得到膜性能与生漆类似的涂料。

萘烯树脂 $[(C_{10}H_{16})_n]$ 是利用松节油中的 α -蒎烯或 β -蒎烯,在催化剂的作用下,经阳离子聚合而得的线型聚合物。它有两类,一是 α -萘烯树脂,另一是 β -萘烯树脂。平均 M_w 650~1250 是一种优良的增粘剂,具有粘接力强,抗老化性能好,内聚力高,耐热、耐光、耐酸、耐碱,无臭、无毒等优良性能^[4-6]。萘烯树脂中还有双键,可以与邻苯二酚发生反应,特别是末端萘烯单元,在催化剂作用下容易与邻苯二酚发生傅-克反应,得到的产物萘烯邻苯二酚树脂中有一长链疏水基团和邻苯二酚亲水基团,长链结构中仍有未反应完的双键,与生漆的结构类似,这是萘烯邻苯二酚树脂能与生漆发生共聚反应的基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

萘烯树脂,广西桂林化工厂生产;邻苯二酚,上海试剂三厂,分析纯;汽油(120[#]);生漆,湖北利川出产;催化剂(自制);其余所用试剂均为化学纯。

Nicolet Magna R 550 () 红外光谱仪(美国);916 紫外可见分光光度计,澳大利亚 GBC 公司;WC-11b 精密数字温度温差仪,南京桑力电子设备厂。QFZ 型漆膜附着力试验仪、QHQ 型涂膜铅笔划痕硬度仪、QCJ 型漆膜冲击器及漆膜干燥测量仪,天津市材料实验机厂。

1.2 萘烯邻苯二酚树脂-生漆共聚涂料的制备

称取一定量的生漆溶于汽油中,得到生漆-汽油溶液;用萘烯邻苯二酚树脂与生漆以不同质量比混合,汽油作溶剂,加入一定量的催化剂,然后用电磁搅拌器搅拌,直到混合液变粘稠成膜,即可涂膜。从开始搅拌到涂膜所需的时间,即为萘烯邻苯二酚树脂与生漆共聚反应的时间。所制涂料用于涂膜的性能测试。

1.3 性能测试

按国标 GB 1720-79 用 QFZ 型漆膜附着力试验仪测涂膜的附着力;按国标 GB 1730-79 用 QHQ 型涂膜铅笔划痕硬度仪测漆膜的硬度;按国标 GB 1732-79 用 QCJ 型漆膜冲击器测漆的冲击力;按国标 GB 1734-79 测耐汽油性;按国标 GB 625-77 测耐酸性;按国标 GB 629-77 测耐碱性。

2 结果与讨论

2.1 漆膜溶剂的选择

分别用汽油、煤油、乙酸乙酯作溶剂,萘烯邻苯二酚树脂与生漆按一定配比进行反应聚合,当反应时间相同时,不同溶剂制得的涂料,漆膜的干燥时间、膜的性能不同。

用煤油做溶剂,萘烯邻苯二酚树脂、生漆、煤油按不同的质量配比,搅拌反应 24.5 h 后涂膜,反应时间长,出现粘稠,所涂的膜渗透不均匀、不光滑,有的基本不成膜,这说明用煤油作溶剂时所得到的涂料成膜不理想。用乙酸乙酯作为溶剂也不是很好,在所涂的膜表面会有许多固体小颗粒,光滑程度不好,这是由于共聚物在乙酸乙酯中溶解度太小,相容性太差,导致涂膜的各种性能不理想。在传统工艺中,甲苯是一种很好的溶剂,但其毒性大。用汽油作溶剂时,得到的萘烯邻苯二酚树脂与生漆共聚物涂料的漆膜色泽优、光滑平整、均匀,其硬度、附着力、受冲击力等性能较好,耐酸性、耐碱性和耐汽油性也比较好。因此,用汽油作为萘烯邻苯二酚树脂与生漆共聚反应溶剂综合性能较好。以下实验都用汽油作溶剂。

2.2 不同原料对比对漆膜性能的影响

称取一定量的生漆溶于汽油中, 得到生漆-汽油溶液; 与萜烯邻苯二酚树脂按不同质量比混合, 用汽油作溶剂, 用电磁搅拌器搅拌反应 10.5 和 23 h 取出涂料进行涂膜实验^[7], 结果列于表 1。

由表 1 可以看出, 反应 10.5 h 在萜烯邻苯二酚树脂与生漆的不同配比中生漆所占的比例越大, 其干燥时间越短, 这说明生漆的量越多, 聚合速度越快, 这是由于生漆中的漆酶和漆酚都有利于聚合反应。但是, 如果生漆比例太大, 就达不到降低生漆成本的目的。在树脂与生漆质量比 (以下同) 为 1:1、1:2 和 2:1 等配比的样品中, 萜烯邻苯二酚树脂所占的比例较大, 聚合时间较长, 漆膜粘性较大, 而且干燥时间也长, 其附着力、耐冲击力等性能都比 1:5 组分的差, 耐酸性、耐碱性和耐汽油性也差。由此得出, 按 1:5 聚合得到的萜烯邻苯二酚树脂与生漆共聚涂料的综合性能较好。但在硬度、颜色等方面需进一步改进。

表 1 不同原料比对漆膜性能的影响

Table 1 Effects of mass ratio of terpenecatechol resin and raw lacquer on coating film performances

反应时间 ¹⁾ /h time	$m_{\text{树脂}}:m_{\text{生漆}}$ $m_{\text{resin}}:m_{\text{lacquer}}$	干燥时间 /d drying time	颜色 color	附着力 /级 adhesion /grade	硬度 hardness	抗冲击力 /($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}$) impact resistance	耐碱性 ²⁾ alkali resistance	耐酸性 acid resistance	耐汽油性 ³⁾ petrol resistance
10.5	2:1	9.5	棕黄 brownish yellow	5	5H	7	脱漆 peel off	出汗 (2 d) sweat	脱漆 peel off
10.5	1:1	9	棕褐 brown	4	5H	10	脱漆 peel off	起皱 (3 d) corrugate	脱漆 peel off
10.5	1:2	11.5	黑褐 black- brown	7	4H	7	出汗 sweat	脱漆 (3 d) peel off	脱漆 peel off
10.5	1:3	10	黑褐 black- brown	3	B	12	出汗 sweat		起皱 corrugate
10.5	1:4	8	黑褐 black- brown	4	2H	12	起皱 corrugate		脱漆 peel off
10.5	1:5	8	黑褐 black- brown	2	H	13	微起皱 little corrugate	出汗 (3 d) sweat	
23	1:1	54	黑红 dark red	4	3H	20	脱漆 peel off	脱漆 (1 d) peel off	脱漆 peel off
23	1:2	31	棕红 brownish red	3	6H	15	出汗 sweat	脱漆 (3 d) peel off	脱漆 peel off
23	1:3	31	棕红 brownish red	3	6H	23	脱漆 peel off	脱漆 peel off	起皱 corrugate
23	1:4	36	棕红 brownish red	3	6H	21	脱漆 peel off	起皱 (3 d) corrugate	脱漆 peel off
23	1:5	25	棕红 brownish red	2	6H	22	脱漆 peel off	无变化 unchanged	出汗 sweat

1) 反应 10.5 h 漆膜的光泽和涂膜厚度除配比为 2:1 时为良好和较薄以外, 均为优和适中 The glossiness and thickness of the film are excellent and moderate except at the ratio of 2:1 (good and thin) for reacting 10.5 h; 反应 23 h 漆膜的光泽均为优, 涂膜厚度除配比 1:1 时较厚, 其它均适中 The glossiness are all excellent and the thickness are moderate except at the ratio of 1:1 (thicker) for reacting 23 h
2) 浸泡 26 h impregnate for 26 h; 3) 浸泡 24 h impregnate for 24 h 表 2、表 3 相同 same as in Tables 2-3

反应 23 h 后, 不同原料比对涂膜性能的影响差别减小, 按树脂与生漆的质量比 (下同) 1:3 和 1:4 配比的样品聚合得到的涂料漆膜在附着力、耐冲击力、硬度、光泽、厚度等方面明显改善; 1:2 配比的样品除耐冲击力以外, 其它性能也均有明显改善; 而按 1:5 制得的样品其综合性能均较好。

比较表 1 结果可知, 反应时间的长短对漆膜的各种性能影响很大。如果反应时间不够, 所得涂料不能成膜或是比较稀薄, 涂刷不方便; 但如果反应时间过长, 就会出现沉淀, 从而难以涂膜, 如果用溶剂再

次溶解, 所得到的漆膜的各种性能也不好。由表 1 可知, 反应时间短的涂料, 其漆膜干燥时间很短; 反应时间长, 干燥时间也长; 反应 23 h 各质量比的漆膜的各种性能相对于反应 10.5 h 的要好得多, 因此, 反应较理想的时间是在 23 h 左右, 具体时间还因原料组分配比的不同而有一定差异。但干燥时间却很长, 需要 25~32 d 才实干, 怎样缩短干燥时间, 需进一步解决。

2.3 催化剂对漆膜性能的影响

称取一定量的生漆溶于汽油中, 得到生漆-汽油溶液; 与萜烯邻苯二酚树脂按不同质量比混合, 用汽油作溶剂, 加入总溶质 1% (质量分数) 的催化剂, 用电磁搅拌器搅拌反应, 取出涂料进行涂膜实验^[8], 其结果列于表 2。

表 2 催化剂对漆膜性能的影响

Table 2 Effects of catalyst on coating film performances

$m_{\text{树脂}}/m_{\text{生漆}}$ $m_{\text{resin}}/m_{\text{lacquer}}$	反应时间/h reaction time	干燥时间/d drying time	颜色 color	光泽 glossiness	厚度 thickness	附着力/级 adhesion /grade	硬度 hardness	抗冲击力 ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}$) impact resistance	耐碱性 alkali resistance	耐酸性 acid resistance	耐汽油性 petrol resistance
1:1	30.0	10	棕 brown	优 excellent	适中 moderate	5	2H	17	脱漆 peel off	脱漆 peel off (1 d)	脱漆 peel off
1:2	23.0	10	黑褐 black brown	良 good	适中 moderate	3	2H	19	脱漆 peel off	脱漆 peel off (1 d)	脱漆 peel off
1:3	6.5	4	黑 black	优 excellent	适中 moderate	3	HB	19	出汗 sweat	脱漆 peel off (2 d)	脱漆 peel off
1:4	4.0	4	黑 black	优 excellent	薄 thin	3	H	18	出汗 sweat	出汗 sweat (2 d)	脱漆 peel off
1:5	4.0	4	黑褐 black brown	良 good	适中 moderate	1	4H	19	出汗 sweat	无变化 (3 d) unchanged	出汗 sweat

由表 2 与表 1 反应 23 h 比较可看出, 加入催化剂之后, 各种配比的共聚反应时间普遍缩短了, 配比为 1:4、1:5 的仅为未加催化剂时的六分之一, 配比为 1:3 是未加催化剂时的四分之一。而对于 1:1 和 1:2 来说, 加 1% 催化剂对其反应时间影响不大, 且干燥时间仍较长。但 1:5 涂料的涂膜综合性能较好; 其次是 1:4, 而且它们的附着力、耐酸性、耐碱性和耐汽油性都比不加催化剂好。所以, 加入催化剂缩短了干燥时间, 保持了涂料的各种性能。

2.4 相同气候条件下催化剂对漆膜性能的影响

由于催化剂对涂料的各种性能和干燥时间有明显影响, 同时由于气候条件对漆膜的性能影响也较大, 表 1 和表 2 所制得的涂料的干燥时间相差很多, 而所制得的涂料是在不同时间制备的, 是气候条件对涂料性能的影响, 还是催化剂对涂料性能的影响, 需要进一步探讨相同气候条件下催化剂对涂膜性能的影响情况。

称取 120 g 的生漆溶于 200 mL 汽油中, 得到生漆-汽油溶液; 按萜烯邻苯二酚树脂与生漆的不同质量比混合, 用汽油作溶剂, 每个质量比做 2 个样品, 其中一个样品加入总溶质 1% (质量分数) 的催化剂, 另一个不加。用电磁搅拌器搅拌, 直到混合液变粘稠, 取出涂料进行涂膜实验, 其结果列于表 3。

从表 3 可看出, 加催化剂之后, 两种配比的共聚反应时间都缩短了, 当质量比 1:2 混合搅拌反应 10 h, 取出涂料进行涂膜实验, 在各种影响因素都相同时, 加入催化剂的涂料其涂膜附着力、硬度、厚度、耐汽油性等性能比不加催化剂的明显好, 同时缩短了干燥时间。从表 3 中还可看出, 无论是 1:2 还是 1:4 的萜烯邻苯二酚树脂与生漆反应体系, 加入催化剂后, 出现凝胶的时间都缩短。1:2 的反应体系由 10 h 变为 7 h, 1:4 的反应体系由 7.5 h 变为 5.5 h, 这说明加入催化剂后, 加快了共聚反应速度。

由此可知, 加入催化剂后, 萜烯邻苯二酚树脂与生漆涂料的共聚反应时间可缩短, 且涂膜的各种性能明显增强。

表 3 相同气候条件下催化剂对漆膜性能的影响

Table 3 Effects of catalyst on coating film performances in same climate

$m_{\text{树脂}}/m_{\text{生漆}}$ $m_{\text{resin}}/m_{\text{lacquer}}$	反应时间/h reaction time	干燥时间/d drying time	颜色 color	光泽 glossiness	厚度 thickness	附着力/级 adhesion /grade	硬度 hardness	抗冲击力 $/(kg \cdot cm^{-1})$ impact resistance	耐碱性 alkali resistance	耐酸性 acid resistance	耐汽油性 petrol resistance
1:2	10	5	褐 brown	优 excellent	适中 moderate	4	H	20	脱漆 peel off	脱漆 peel off(1 d)	脱漆 peel off
1:2 ¹⁾	7	3	黑 black	优 excellent	适中 moderate	3	4H	20	脱漆 peel off	脱漆 peel off(3 d)	脱漆 peel off
1:4	7.5	4	黑 black	优 excellent	薄 thin	4	3H	20	出汗 sweat	无变化(3 d) unchanged	脱漆 peel off
1:4 ¹⁾	5.5	3	黑 black	优 excellent	适中 moderate	3	6H	20	出汗 sweat	无变化(3 d) unchanged	出汗 sweat

1) 加入质量分数 1% 的催化剂 1% of the catalysts added

2.5 萘烯邻苯二酚树脂-生漆共聚涂料的紫外光谱分析

将上述涂膜综合性能较好的膜板做 UV 光谱分析, 即将表 1 中反应 23 h 树脂与生漆的质量比为 1:5 的膜板, 以及相同条件下但另加 1% 催化剂的膜板, 分别刮少量的萘烯邻苯二酚树脂-生漆共聚涂料溶于无水乙醇中, 并稀释到一定浓度后, 分别作紫外光谱检测。其结果表明, 萘烯邻苯二酚树脂与生漆按 1:5 混合反应后涂膜, 固体物的无水乙醇溶液的紫外光谱在 208、225 和 275 nm 处有吸收峰, 208 nm 处是双键的特征吸收峰; 225 nm 处是共轭双键的吸收峰^[9], 与原料生漆相比, 此吸收峰已明显减弱, 证明生漆中的共轭双键大部分参加了聚合反应, 在 275 nm 处是苯环的吸收峰。添加 1% 催化剂与不加催化剂相比, 208 nm 处的吸收峰明显增强, 在 225 nm 处共轭双键的吸收峰变弱, 而苯环的吸收峰已经左移, 由 275 nm 处移往 265 nm 左右。说明在催化剂作用下, 生漆中的共轭双键绝大部分参加了聚合反应, 同时邻苯二酚参加了聚合反应, 苯环结构变为醌式结构, 证明无论生漆中的邻苯二酚还是萘烯邻苯二酚树脂中的邻苯二酚都参与了聚合反应^[9]。

3 结论

3.1 由萘烯树脂和邻苯二酚为原料合成得到的萘烯邻苯二酚树脂可用于生漆涂料的添加组分, 萘烯邻苯二酚树脂与生漆可发生共聚反应。

3.2 加入催化剂可以明显加快萘烯邻苯二酚树脂-生漆共聚涂料的干燥时间, 漆膜的性能明显增强。生漆中的共轭双键和邻苯二酚基团都参加了聚合反应, 生漆与萘烯邻苯二酚树脂中的聚合反应是共聚反应。

3.3 萘烯邻苯二酚树脂-生漆共聚涂料的较佳反应条件为: 萘烯邻苯二酚树脂与生漆的质量比为 1:4 或 1:5 在质量分数 1% 的催化剂作用下, 室温反应 5.5 h 涂膜后干燥 3 d 可得到性能较好的漆膜。

参考文献:

- [1] 张飞龙. 生漆成膜过程控制技术的研究 [J]. 中国生漆, 2001, 20(3): 1-4
- [2] 贺近格, 李启基. 林产化学工业全书 (第二卷) [M]. 北京: 中国林业出版社, 2001 1537-1640.
- [3] 雷福厚, 蓝虹云, 姚兴东, 等. 萘烯邻苯二酚树脂-生漆共聚涂料研究 (I)——萘烯邻苯二酚功能基树脂的提纯 [J]. 林产化学与工业, 2005, 25(1): 53-55.
- [4] 蔡智慧, 程芝, 安鑫南. β -萘烯树脂的研制及生产性试验 [J]. 林产化学与工业, 1994, 14(1): 101-108
- [5] ELENA V, IRINA B, NIKOLAY K. Colloid-chemical properties of polymeric complexes based on polycarboxylic acids and polyacrylamide [J]. Materials Research Innovations, 2003, 7(5): 322-326.
- [6] ENCARNACAO A C, FLORES A, MOTA S J. Polymerisation of pinenes using vanadium oxide supported on activated carbon [J]. Catalysis Today, 2003, 78(1): 197-202.
- [7] 商士斌, 谢晖, 黄焕, 等. 松香和桐油改性氨基聚酯树脂烘漆性能研究 [J]. 林产化学与工业, 2001, 21(2): 1-4.
- [8] 邓光辉, 石晓红, 蓝虹云, 等. 催化剂对氨基环氧树脂阴极电泳漆的影响 [J]. 林产化学与工业, 2001, 21(2): 62-66
- [9] 陈耀祖. 有机分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1984.