

漆酚醛缩聚物/丙烯酸树脂 IPN 涂料的制备及性能

林金火^{a*} 徐艳莲^a 陈钦慧^a 陈 玉^a 肖 鹏^b

(^a 福建师范大学高分子研究所 福州 350007; ^b 株洲时代新材料科技股份有限公司 株洲)

摘 要 用多羟基丙烯酸树脂(MPA)对漆酚缩甲醛(UFP)涂料进行改性,制备了兼具耐热和抗紫外性能的 UFP/MPA 互穿聚合物网络涂料,用 IR、TG-DSC、DMTA 等进行了结构表征和性能测试。结果表明,当 $m(\text{UFP}):m(\text{MPA})=5:2$ 时,UFP 与 MPA 相互交联、缠结,其涂膜既耐热又抗有机溶剂,光照 7 d 后仍兼具有 UFP 和聚丙烯酸酯的优良性能。硬度为 6 H、柔韧性为 1 mm、附着力为 1 级。

关键词 漆酚甲缩聚物,丙烯酸树脂,互穿聚合物网络,涂料

中图分类号 T0631

文献标识码 A

文章编号 1000-0518(2005)03-0255-04

目前,常用的涂料中少有既耐热又抗紫外线的涂料。有机硅树脂涂料和氟碳树脂涂料均具有优良的耐热性及耐候性,但单用有机硅树脂或氟碳树脂制成的涂料一般对底层附着力差,温度较高时漆膜的机械强度不好,价格也较贵,尤其是前者的耐有机溶剂性差,而后者需用特殊的涂装工艺^[1,2]。在我国已使用数千年历史的优质天然涂料——生漆,具有耐高温、耐磨耗、抗腐蚀等优异性能,但抗紫外性能欠佳^[3,4]。本文用多羟基丙烯酸树脂(MPA),对已在化工设备的防护中得到广泛应用的漆酚缩甲醛涂料(UFP)进行改性,制备了 UFP 与 MPA 的互穿聚合物网络(IPN)涂料,并对该涂膜进行了性能测试。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

漆酚用乙醇从湖北毛坝产生漆中提取,用松节油稀释至质量分数为 42.5%、37% 甲醛,化学纯 D65 型多羟基丙烯酸树脂(MPA),不挥发成分含量为 65%、羟基为 2.9%、酸价 9(KOH) mg/g。松节油为工业品。DMTA-IV 型动态热机械分析仪(美国流变科学仪器公司),测试频率 1 Hz,升温速率 2 °C/min,试样尺寸:长 2 cm,宽 6~7 mm,厚约 0.1 mm。德国 NETZSCH-Geratebau GmbH Thermal Analysis 热分析系统, N₂ 气氛,升温速率 10 °C/min,样品用量 5~6 mg;AVATMPA 360 型红外光谱仪(美国)。

1.2 试样的制备

将质量分数为 42.5% 的漆酚松节油溶液和 37% 甲醛按 1:1.2 的摩尔比加到附有搅拌器、温度计和分水器的三口瓶中,在体积分数约 1% 的氨水为催化剂的存在下于 80~90 °C 反应 45 min,加入一定比例的多羟基丙烯酸树脂,迅速升温至 140~145 °C,回流脱水至合适的粘度。

1.3 测试方法

将 $m(\text{UFP}):m(\text{MPA})$ 为 5:1、5:2、5:3、5:4 和 5:5 的试样涂布在洁净的玻璃片上,自然晾干后在 110 °C 分别烘烤 1、2、3 和 4 h,取下漆膜并称重(m_1)后,在乙酸丁酯中浸泡 3 h 频去溶液,不溶物再烘干并称重(m_2)。以 $m_1 - m_2$ 衡量涂膜的抗溶剂性能。

将涂布于马口铁片上的样品,自然干燥 7 d 或在 110 °C 烘烤 1 h 后,置于自制的全频灯光(模拟老化机,环境温度约 60 °C)下照射,每隔一段时间,按国家标准 GB/T1720-1979(1989)、GB/T1731-1993 和 GB/T6739-1996 测试涂膜的常规物理机械性能。

2 结果与讨论

2.1 UFP/MPA 涂膜的抗溶剂性能

生漆的主要成分漆酚是带有不饱和长碳链基($-\text{C}_{15}\text{H}_{27}$)的邻苯二酚^[5]。由漆酚与甲醛通过缩聚反

应而制得的 UFP,仍带有不饱和长碳链基和酚羟基,以及具有活性的羟甲基^[6]。在固化成膜过程中或在热作用下这些基团进一步发生交联反应,形成不溶的网状体型结构。丙烯酸树脂是多羟基聚合物,易溶于酯类有机溶剂。未固化成膜的 UFP 既具有芳香族化合物的特征,又类似于脂肪族化合物,因而与多种树脂有很好的相容性。但丙烯酸树脂易受酯类溶剂作用,当它与 UPF 形成 IPN 时,其含量受到一定的限制。在 IPN 中 MPA 分子链被 UFP 缠结和包裹,或互相交联,因此 MPA 不易被溶出。但当 MPA 含量增加到一定值后,不能完全被 UFP 的网状结构缠结、包裹或交联。未被包裹、缠结或交联的丙烯酸树脂将被乙酸丁酯溶解和洗脱,因而丙烯酸树脂含量高的涂膜的抗溶剂性能下降,如表 1 所列。表中可见,当 $m(\text{UFP}):m(\text{MPA}) \leq 5:2$ 时,在 110 ℃烘箱中分别烘烤 2、3 和 4 h 的涂膜的抗溶剂性能都明显下降。从表 1 还可以看出,延长固化时间,可提高涂膜的抗溶剂性能。这是因为 UFP 的—CH₂OH 与 MPA 的—OH 进一步发生交联反应,增强了包裹或缠结能力,从而提高了 UFP/MPA 的抗溶剂性能。

表 1 UFP/MPA 涂膜抗乙酸丁酯的溶解性
Table 1 The solubility of UFP/MPA coating film in butyl acetate(%)

Drying condition		$m(\text{UFP}):m(\text{MPA})$				
$t/^\circ\text{C}$	Time/h	5:1	5:2	5:3	5:4	5:5
110	1	20.63	26.43	37.13	38.90	46.30
110	2	10.46	16.67	35.30	37.26	43.36
110	3	3.68	9.27	17.77	25.35	27.40
110	4	2.76	7.88	17.53	25.20	27.25

2.2 UFP/MPA 涂膜的物理机械性能

常温固化和热固化的 UFP/MPA 膜的物理机械性能测试结果列于表 2。表中可见,UFP/MPA 膜仍具有 UFP 膜的常规物理机械性能,其固化成膜时间比 UFP 的短,并随着 MPA 含量的提高而缩短。

表 2 UFP/MPA 涂膜的物理机械性能
Table 2 The physico-mechanical properties of UFP/MPA coating film

$m(\text{UFP}):m(\text{MPA})$	Surface drying time/min	Hard drying time/h	Brightness/%	Adhesion/grade	Flexibility/mm	Pencil hardness
5:0	32	18.0	112(109)*	1(1)	1(1)	2H(3H)
5:1	25	14.0	108(106)	1(1)	1(1)	2H(3H)
5:2	25	13.0	105(105)	1(1)	1(1)	2H(3H)
5:3	20	13.0	110(110)	1(1)	1(1)	H(2H)
5:4	20	13.0	112(108)	1(1)	1(1)	H(2H)
5:5	15	11.0	111(108)	1(1)	1(1)	H(H)

* The coating film was cured at 110 ℃ for 1.0 h.

2.3 UFP/MPA 涂膜的抗紫外线性能

UFP 和 UFP/MPA 涂膜光照 7 d 后的性能列于表 3。表中可见,光照 7 d 后,UFP 涂膜的柔韧性和附着力都有所降低,而 UFP/MPA 涂膜仍具有较好的柔韧性和附着力;当 $m(\text{UFP}):m(\text{MPA})$ 为 5:2 时,UFP/MPA 膜的附着力和柔韧性更好,且表现出较好的抗紫外线性能。丙烯酸树脂对光的主吸收峰处在太阳光谱范围之外,由它制成的涂膜具有优良的耐紫外光及户外老化的性能^[7]。

表 3 UFP/MPA 涂膜的抗紫外线性能(7 d)
Table 3 The resistance of UFP/MPA coating film to ultraviolet light*(7 d)

$m(\text{UFP}):m(\text{MPA})$	Flexibility/mm	Adhesion/grade	$m(\text{UFP}):m(\text{MPA})$	Flexibility/mm	Adhesion/grade
5:0	3	2	5:3	1	1
5:1	2	1	5:4	1	1
5:2	1	1	5:5	1	1

* Pencil hardness of the film 5H.

2.4 UFP/MPA 涂膜的热分析

UFP 和 $m(\text{UFP}):m(\text{MPA})$ 为 5:2 的涂膜在 105 ℃下烘烤 2 h 后的 DSC-TG 图谱见图 1。由 TG 谱线

可以看出,UFP 和 UFP/MPA 出现明显最大失重速率的温度分别为 400 和 370 ℃ ;当温度达 500 ℃ 时的累计质量损失分别约为 40% 和 70%,后者的质量损失比前者高 30%,与 UFP/MPA 中 MPA 的含量相近。可见,UFP/MPA 的耐热性低于 UFP,是由于其中含有耐热性较低的 MPA。干燥实验表明,常温固化 48 h 后,UFP 涂膜不溶不熔,而 MPA 涂膜的玻璃化温度仍低于 60 ℃ ,并可溶解于乙酸丁酯。由 DSC 谱线可以看出,105 ℃ 温度下烘烤 2 h 后的 UFP 和 UFP/MPA,在温度低于 400 ℃ 范围内曲线均比较平稳,表明 UFP 与 MPA 是完全相容的,且在烘烤过程中产生了交联反应,从而限制了 MPA 的分离。UFP 在 470 ℃ 处有放热峰,而 UFP/MPA 除在 420 ℃ 处有放热峰外,还分别在 460 和 490 ℃ 处有 2 个吸热峰。该放热峰可能是 UFP 和 UFP/MPA 在相应温度下进行热分解的同时,进一步聚合交联反应的结果。随着温度的升高,由热分解产生吸热峰。由此可见,UFP 与 MPA 具有很好的相容性,且其共混物 UFP/MPA 仍具有较好的耐热性。

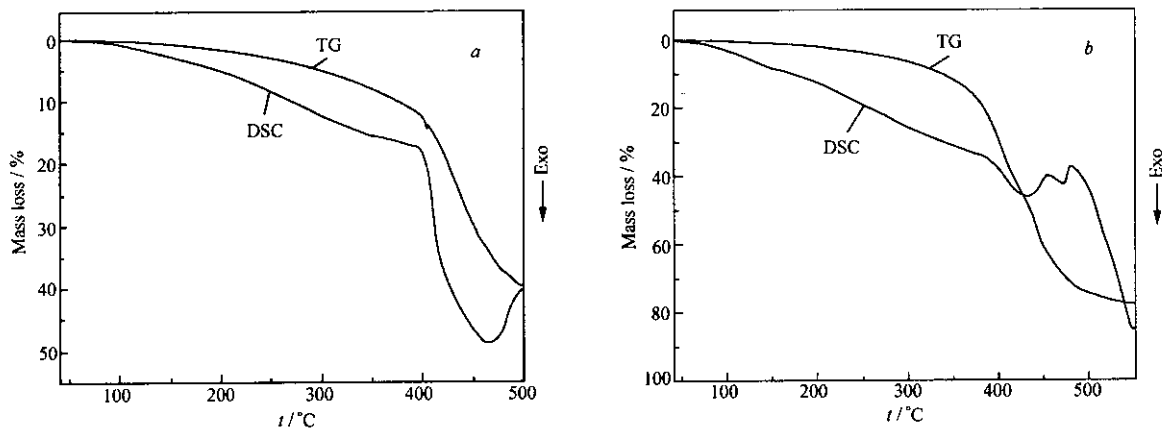


图 1 UFP 和 UFP/MPA 的 DSC-TG 谱图

Fig. 1 DSC-TG traces of (a) UFP and (b) UFP/MPA

2.5 UFP/MPA 涂膜的动态力学分析

图 2 是 $m(\text{UFP}):m(\text{MPA})$ 分别为 5:0、5:1 和 5:2 的 UFP/MPA 涂膜的动态热机械曲线。从内耗与温度关系($\text{tg}\delta-t$)曲线可观察到,UFP(图 2a) 在 133.7 ℃ 出现转变峰,而图 2b 中的 UFP/MPA 转变峰向低温方向移动至 71 ℃。由于 MPA 的玻璃化转变温度较低(约 45 ℃),随着 MPA 含量的增加,UFP/MPA 的转变峰更趋于低温(图 2c)。此外,图中未出现 2 个转变峰,说明 UFP/MPA 为均相体系。从动态模量与温度关系($E'-t$)曲线可以看出,在较低温度时 UFP/MPA 的模量明显低于 UFP。这主要是 UFP/MPA 中含有低模量的丙烯酸树脂。但当温度高于 100 ℃ 后, E' 快速增大 至 300 ℃ 后,UFP/MPA 的模量接近于 UFP(10 MPa 以上)。这说明随着温度的升高,UFP/MPA 中 UFP 的 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 与 MPA 的 $-\text{OH}$ 发生交

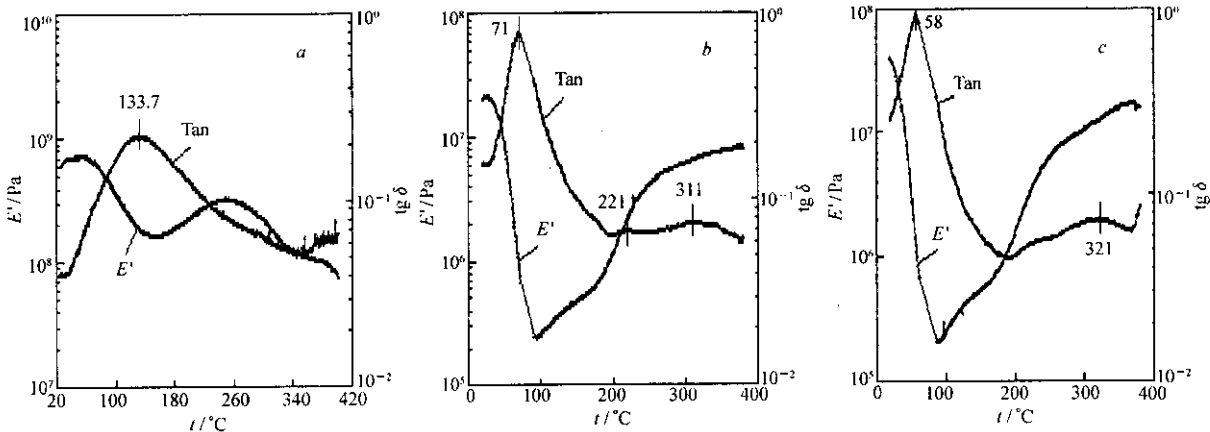


图 2 UFP/MPA 涂膜的动态热机械谱图

Fig. 2 DMTA curves of UFP/MPA coating
 $m(\text{UFP}):m(\text{MPA})$ a. 5:0 ; b. 5:1 ; c. 5:2

联反应,形成不溶不熔的网状体型结构,导致 E' 增大。

2.6 UFP/MPA 涂膜的红外光谱分析

UFP、MPA 和 $m(\text{UFP}):m(\text{MPA})=5:2$ 的样品主要红外光谱特征吸收列于表 5。UFP 在 $3\,370\sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$ 和 MPA 在 $3\,350\sim 3\,625\text{ cm}^{-1}$ 均出现—OH 功能基伸缩振动吸收峰,在 $1\,330\sim 1\,380\text{ cm}^{-1}$ 均出现了羟基的面内弯曲振动吸收峰 $\gamma_{\text{O-H}}$ 。在 UFP/MPA 中,UFP 的—CH₂OH 与 MPA 的—OH 伸缩振动吸收峰明显减弱,并在 $1\,330\sim 1\,380\text{ cm}^{-1}$ 范围观察不到明显的 $\gamma_{\text{O-H}}$ 吸收峰。此外,UFP 和 MPA 在 $1\,030\sim 1\,150\text{ cm}^{-1}$ 范围都存在 C—O 伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{C-O}}$,但 UFP/MPA 在此范围的 C—O 伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{C-O}}$ 明显增强。这表明 UFP 与 MPA 的—OH 发生了反应并生成醚键。由此可见,UFP/MPA 中 UFP 与 MPA 由化学交联而形成了互穿网络结构。

表 5 UFP 和 UFP/MPA 涂膜的红外光谱主要吸收峰 (σ/cm^{-1})

Sample	$\nu_{\text{O-H}}$	$\gamma_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-O}}$
UFP	$3\,370\sim 3\,600(\text{s})$	$1\,340\sim 1\,370(\text{m})$	$1\,030\sim 1\,050(\text{m})$
MPA	$3\,350\sim 3\,625(\text{s})$	$1\,330\sim 1\,380(\text{m})$	$1\,030\sim 1\,070(\text{m})$
UFP/MPA coating($m(\text{UFP}):m(\text{MPA})=5:2$)	$3\,400\sim 3\,500(\text{m})$	$1\,330\sim 1\,370(\text{w})$	$1\,050\sim 1\,150(\text{s})$

参 考 文 献

1 SUN Zheng-Guang(孙争光),ZHU Jie(朱杰),HUANG Shi-Qiang(黄世强). *Silicone Mater*(有机硅材料)[J],2000,14(4) 21

2 ZHONG Wei-Min(钟为民). *Paint Coat Ind*(涂料工业)[J],2002,(11) 28

3 CAI Fen(蔡奋). *Chemistry of Raw Lacquer*(生漆化学)[M]. Guiyang(贵阳):Guizhou People Press(贵州人民出版社),1986 382

4 CHEN Qin-Hui(陈钦慧),LIN Jin-Huo(林金火). *J Chin Lacq*(中国生漆)[J],2001,20(2) 1

5 HUANG Zhao-Geng(黄照庚),QIU Feng(邱峰),QIAN Bao-Gong(钱保功). *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报)[J],1987,8(2) 187

6 LIN Jin-Huo(林金火),HU Bing-Huan(胡炳环),CHEN Wen-Ding(陈文定). *J Chin Lacq*(中国生漆)[J],1992,11(2) 1

7 YU Zhao-Nian(虞兆年). *Paint and Coating Technology*(涂料工艺)[M]. Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),1996 1

Preparation and Property of
Polyurushiol-polyacrylate INP Coating

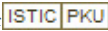
LIN Jin-Huo^{a*}, XU Yan-Lian^a, CHEN Qin-Hui^a, CHEN Yu^a, XIAO Peng^b
(^a*Institute of Polymer Science,Fujian Normal University,Fuzhou 350007*;
^b*Zhuzhou Times New Material Technology Co.,Ltd.,Zhuzhou*)

Abstract The urushiol-formaldehyde polymer(UFP) coating was modified with multihydroxyl polyacrylate(MPA) to prepare the interpenetrating polymer network(IPN) of UFP/MPA. The structure and mechanical property of the IPNs were examined by IR,TG/DSC and DMTA. The results show that the IPN was formed by the cross-linking and entanglement of UFP and MPA at $m(\text{UFP}):m(\text{MPA})=5:2$ and exhibited the characteristic of both UFP and MPA coatings , *i. e.* , heat resistance and solvent resistance with pencil hardness of 6H , adhesion of 1 grade and flexibility(1 mm) after irradiation with ultraviolet light for 7 days.

Keywords urushiol-formaldehyde polymer,polyacrylate,interpenetrating polymer network,coating

作者：[林金火](#)，[徐艳莲](#)，[陈钦慧](#)，[陈玉](#)，[肖鹏](#)，[LIN Jin-Huo](#)，[XU Yan-Lian](#)，[CHEN Qin-Hui](#)，[CHEN Yu](#)，[XIAO Peng](#)

作者单位：[林金火](#)，[徐艳莲](#)，[陈钦慧](#)，[陈玉](#)，[LIN Jin-Huo](#)，[XU Yan-Lian](#)，[CHEN Qin-Hui](#)，[CHEN Yu](#)（福建师范大学高分子研究所，福州，350007），[肖鹏](#)，[XIAO Peng](#)（株洲时代新材料科技股份有限公司，株洲）

刊名：[应用化学](#) 

英文刊名：[CHINESE JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY](#)

年，卷(期)：2005, 22 (3)

被引用次数：13次

参考文献(7条)

1. [孙争光](#)，[朱杰](#)，[黄世强](#) [有机硅涂料研究进展](#) [期刊论文] - [有机硅材料](#) 2000 (4)
2. [钟为民](#) [氟碳涂料涂装及其涂装线设计](#) [期刊论文] - [涂料工业](#) 2002 (11)
3. [蔡奋](#) [生漆化学](#) 1986
4. [陈钦慧](#)，[林金火](#) [漆酚甲醛缩聚物/醇酸树脂IPN的研究](#) [期刊论文] - [中国生漆](#) 2001 (2)
5. [黄照庚](#) [2D-NMR研究中国生漆漆酚结构](#) [期刊论文] - [高等学校化学学报](#) 1987 (2)
6. [林金火](#)，[胡炳环](#)，[陈文定](#) [漆酚缩甲醛铁黑推光漆的研究](#) [期刊论文] - [中国生漆](#) 1992 (2)
7. [虞兆年](#) [涂料工艺](#) 1996

本文读者也读过(8条)

1. [隋忠海](#)，[吕龙云](#)，[王坤](#)，[阴世华](#)，[田文彬](#) [工程农业机械表面防腐涂料的研制](#) [会议论文] - 2009
2. [刘建桂](#)，[林金火](#)，[陈钦慧](#)，[徐艳莲](#)，[肖鹏](#)，[LIU Jian-gui](#)，[LIN Jin-Huo](#)，[CHEN Qin-Hui](#)，[XU Yan-Lian](#)，[XIAO Peng](#) [漆酚铁聚合物-醇酸树脂互穿聚合物网络涂料的研究](#) [期刊论文] - [林产化学与工业](#) 2005, 25 (2)
3. [邵会菊](#)，[胡智](#)，[薛斌](#)，[秦舒浩](#)，[于杰](#) [氟树脂改性漆酚复合涂料的老化性能研究](#) [会议论文] - 2010
4. [陈钦慧](#)，[林金火](#)，[Chen Qinhui](#)，[Lin Jinhuo](#) [漆酚甲醛缩聚物/醇酸树脂IPN的研究](#) [期刊论文] - [中国生漆](#) 2001 (2)
5. [杨春海](#) [漆酚铝高分子修饰碳糊电极用于溶出伏安法测定痕量银](#) [期刊论文] - [应用化学](#) 2003, 20 (6)
6. [邵会菊](#)，[徐艳莲](#)，[胡炳环](#)，[SHAO Hui-ju](#)，[XU Yan-lian](#)，[HU Bing-huan](#) [一种疏水性生漆膜的性能研究](#) [期刊论文] - [福建师范大学学报（自然科学版）](#) 2009, 25 (1)
7. [曹优明](#) [直接乳化法制备荧光涂料的研究](#) [期刊论文] - [四川师范大学学报\(自然科学版\)](#) 2001, 24 (2)
8. [邵会菊](#)，[胡智](#)，[薛斌](#)，[秦舒浩](#)，[于杰](#)，[Shao Huiju](#)，[Hu Zhi](#)，[Xue Bin](#)，[Qin Shuhao](#)，[Yu Jie](#) [氟树脂改性漆酚复合涂料的老化性能研究](#) [期刊论文] - [化工新型材料](#) 2010, 38 (z1)

引证文献(13条)

1. [徐景文](#)，[林金火](#) [天然生漆/丙烯酸树脂IPN涂料的制备与性能](#) [期刊论文] - [广州化学](#) 2007 (04)
2. [林金火](#)，[刘建桂](#) [漆酚醛缩聚物/丙烯酸树脂/TiO2复合涂料的制备及性能](#) [期刊论文] - [高分子材料科学与工程](#) 2008 (02)
3. [姚焕英](#) [PSt/PBA/PMMA三元互穿绿色涂料的研制](#) [期刊论文] - [化学与黏合](#) 2008 (05)
4. [姚焕英](#) [PSt/PBA/PMMA三元互穿绿色涂料的研制](#) [期刊论文] - [江西科学](#) 2008 (04)
5. [李文安](#) [PSt/PBA/PMMA LIPN涂料的制备](#) [期刊论文] - [应用化工](#) 2007 (06)
6. [孙祥玲](#)，[吴国民](#)，[孔振武](#) [生漆改性及其应用进展](#) [期刊论文] - [生物质化学工程](#) 2014 (02)
7. [刘小英](#)，[吴巧梅](#)，[陈团](#) [腰果酚缩甲醛己二胺/环氧树脂的研究](#) [期刊论文] - [泉州师范学院学报](#) 2012 (06)
8. [刘小英](#)，[曾炜](#)，[张海强](#) [蓖麻油改性酚醛树脂及其涂膜的研究](#) [期刊论文] - [漳州师范学院学报（自然科学版）](#)

9. [腰果酚醛胺聚合物的制备及其性能测试](#)[期刊论文]-[华侨大学学报（自然科学版）](#) 2013(01)
10. [郑燕玉](#) [天然生漆的水基化及其复合体系的研究](#)[学位论文]博士 2008
11. [马东](#) [高分子胶粘剂及聚己内酯/羟基磷灰石纳米复合材料的制备与表征](#)[学位论文]硕士 2007
12. [夏建荣](#) [紫外光引发漆酚聚合反应及其复合材料的研究](#)[学位论文]硕士 2008
13. [骆小伟](#) [丙烯酸酯与不饱和聚酯互穿网络聚合物研究](#)[学位论文]硕士 2008

引用本文格式: [林金火](#). [徐艳莲](#). [陈钦慧](#). [陈玉](#). [肖鹏](#). [LIN Jin-Huo](#). [XU Yan-Lian](#). [CHEN Qin-Hui](#). [CHEN Yu](#). [XIAO Peng](#) [漆酚醛缩聚物/丙烯酸树脂IPN涂料的制备及性能](#)[期刊论文]-[应用化学](#) 2005(3)