

# 相反转法制备丙烯酸改性醇酸树脂乳液的研究

马珂珂,程相林\*,赵建宏,王建设,孙世昌,周鹏举,李蒙,王晨

(郑州大学化工学院,河南 郑州 450001)

**摘要:**为提高醇酸树脂性能,制备了干燥速率快、硬度高、低 VOCs 的乳液,采用相反转法制备丙烯酸改性醇酸树脂乳液,探究了乳化温度、碱加量、剪切速率等工艺条件对乳液稳定性及漆膜性能的影响。结果表明,在 *N,N*-二甲基甲酰胺质量为 5.3 g/(400 g 树脂)、乳化剂质量分数为 6%、乳化温度为 85℃、剪切速率为 5 000~7 000 r/min 时,制备的丙烯酸改性醇酸树脂乳液稳定性好,漆膜的干燥、耐水等性能均得到较大提高。

**关键词:**相反转法;丙烯酸改性醇酸树脂;乳液;稳定性;漆膜性能

中图分类号:TQ630.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)05-0186-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.05.038

## Preparation of acrylic modified alkyd resin emulsion by phase inversion method

MA Ke-ke, CHENG Xiang-lin\*, ZHAO Jian-hong, WANG Jian-she, SUN Shi-chang,  
ZHOU Peng-ju, LI Meng, WANG Chen

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In order to improve the performance of alkyd resin, the emulsion that can dry fast, has a high hardness and contains low VOCs is prepared, and used to make acrylic modified alkyd resin by phase inversion method. The influences of process conditions such as emulsification temperature, alkali dosage and shear rate on the stability and coating film performance of the emulsion are studied. It is shown that the prepared acrylic modified alkyd resin emulsion has a good stability, and can form the coating film with better drying and water resistance performance when the adding amount of *N,N*-dimethylformamide is 5.3 g per 400 g of resin, the mass fraction of emulsifier is 6%, emulsifying temperature is at 85℃ and shear rate is in the range of 5 000–7 000 rpm.

**Key words:** phase inversion; acrylic modified alkyd resin; emulsion; stability; characteristics of coating film

醇酸树脂具有原料来源广、附着力较强、色泽鲜亮等优点,在涂料行业中其市场份额约占 20%~30%。但存在硬度低、干燥慢,耐候性差等缺点。丙烯酸树脂具有较好的耐候性、耐腐蚀性、保色性等,对醇酸树脂进行改性制备的丙烯酸改性醇酸树脂(丙改醇树脂)具有较好的耐水性、耐候性、干燥性和耐腐蚀性等优点,克服了醇酸树脂硬度不够高的缺点,因此采用丙烯酸改性制备丙改醇树脂是提高醇酸树脂性能的一种常用方法。

水性涂料具有无毒、无污染等优点,符合国家环保政策,是涂料行业的研究热点和发展方向。目前,醇酸树脂涂料的水性化有内乳化法和外乳化法(相反转法)<sup>[1-2]</sup>。内乳化法通过向树脂中引入亲水基团并添加助溶剂实现其水性化,但存在水性化不彻底等问题(涂料中 VOCs 质量分数在 20%~30%),且成本较高;与内乳化法相比,相反转法制备的乳液既保留了溶剂型涂料的性能优势,又具有 VOCs 质量分数低、稳定性好、工艺简单和成本较低等优点,能够制备出真正的绿色环保水性醇酸涂料<sup>[2]</sup>。

因此,笔者采用相反转法制备丙改醇树脂乳液,考察碱和乳化剂加量、乳化温度、剪切速率等对乳液粒径、稳定性的影响,并对乳液性能进行分析,初步探讨其相反转过程。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

丙改醇树脂、乳化剂,自制;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,南京化学工业有限公司生产;二甲苯,国标级,淄博经贸公司生产;催干剂,工业级,深圳市吉田化工有限公司生产。

反应釜, YK-1L 型,上海约迪机械设备有限公司生产;红外加热炉, HWJRL-2 型,上海科恒实业发展有限公司生产;电子天平, FAI2004A1 型,上海菁海仪器有限公司生产;低温恒温槽, DC-0506 型,上海衡平仪器仪表厂生产;剪切机, YK-2 型,上海约迪机械设备有限公司生产;注射泵, LSP01-1A 型,保定兰格恒流泵有限公司生产;光学显微镜, XPF-550C 型,上海蔡康光学仪器有限公司生产;

收稿日期:2020-06-03;修回日期:2021-03-05

作者简介:马珂珂(1994-),女,硕士研究生,研究方向为水性涂料,kekema1994@163.com;程相林(1975-),男,博士,讲师,研究方向为水性涂料,通讯联系人,exl8817@163.com。

pH计,PHS-3C型,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;激光粒度分析仪,WJL-628型,上海仪电物理光学仪器有限公司生产;光泽度仪,BK1568S型,四川毕克科技有限公司生产。

## 1.2 实验步骤

将丙改醇树脂 400 g 加热至流动状态,倒入乳化釜中,乳化釜外接循环恒温水浴,控制釜内温度,将定量碱和自制乳化剂加入釜内混合均匀,高速搅拌,控制滴水速度。在转相前加入催干剂,转相后降低转速,将剩余水全部加入到釜内,混合均匀,降温至 40℃ 以下即可出料。

## 2 性能检测

### 2.1 乳液性能的测试

乳液 pH 测定:取 10 g 乳液于小烧杯中,用精密 pH 计检测乳液(固含量为 50%) pH;乳液稳定性的测定:按照 GB/T 20623—2006《建筑涂料用乳液》中所述的方法进行测定;乳液粒径的测定:采用激光粒度仪测量粒径的变化;乳液形态测定:取少量样品用水稀释至载玻片上的乳液呈透明状态,然后在显微镜下进行测试。

### 2.2 涂膜测试

涂膜外观:按照 GB/T 1729—1979《涂膜颜色外观测定法》中所述的方法进行测定;光泽测定:按照 GB/T 1743—1979《涂膜光泽测定法》中所述的方法进行测定;涂膜硬度测定:按照 GB/T 1730—2007《色漆和清漆摆杆阻尼试验》中所述的方法进行测定;涂膜耐水性测定:按照 GB 1733—1993《漆膜耐水性测定法》中所述的方法进行测定;表干测定:按照 GB/T 1728—1979 乙法(指压法)测定涂膜表干时间;实干测定:按照 GB/T 1728—1979 甲法(压滤纸法)测试涂膜实干时间。

## 3 结果与讨论

### 3.1 乳化剂质量分数对乳液稳定性及涂膜性能的影响

采用相反转法制备乳液过程中,乳化剂的质量分数直接影响到乳液粒径的大小及分布,从而影响乳液的稳定<sup>[4]</sup>,结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,乳化剂质量分数低时,小液滴表面的表面活性剂分子数量较少,使形成液滴的界面膜强度较低,造成分散体系不稳定。在剪切力的作用下,小水滴之间互相发生碰撞形成大水滴几率增加。而较小的水滴还未及时融合成连续相就被包裹在丙改醇树脂分子

内,发生不完全转相,形成多重乳液水包油包水 w/O/W。制备的乳液粒径较大,分布较宽,稳定性较差。乳化剂质量分数高时,在搅拌时乳化剂分子可快速扩散到油水界面形成具有一定强度的界面膜,形成的小液滴之间排斥力较大,乳液具有较好的稳定性<sup>[5-6]</sup>。但当乳化剂质量分数过高时并不经济,且由于乳化剂具有亲水性会使乳液耐水性一定程度的降低。因此,在乳化剂质量分数为 6% 时,乳液稳定性、耐水性等性能均较好。

表 1 乳化剂质量分数的影响

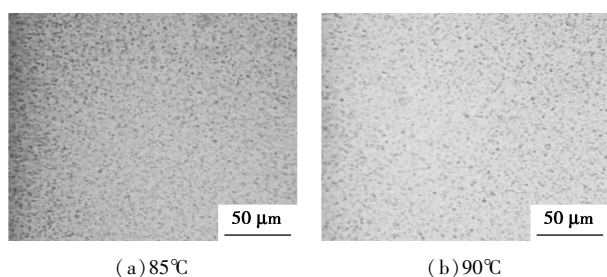
乳化剂质量分数/%	3	5	6	7
稀释稳定性	分层 3 mm	分层 1 mm	无异常	无异常
热贮存稳定性	分层 5 mm	分层 2 mm	无异常	无异常
Ca <sup>2+</sup> 稳定性	絮凝	无异常	无异常	无异常
机械稳定性	絮凝	絮凝	无异常	无异常
酸碱稳定性	破乳	无异常	无异常	无异常
冻融稳定性/次	1	2	5	5
耐水性/d	1.8	2	3	3
表干/h	3	4	5	5
实干/h	10	10	10	10

### 3.2 乳化温度对乳液稳定性及涂膜性能的影响

乳化温度对乳液稳定性及涂膜性能的影响如表 2 和图 1 所示。由表 2 和图 1 可知,85℃ 时乳液粒径小且分布均匀,稳定性好。在乳化温度较低时,丙改醇树脂的黏度较高,不利于水在树脂相中的均匀分散,转相时会有部分水进入到油相中形成了 w/O/W 型多重乳液;但是较高的温度会影响乳化剂的活性,使界面膜强度下降,容易出现小液滴聚集现象,同时分散相粒子所获得的动能不断增加,在剪切力的作用下,使得小液滴的碰撞几率增加,更容易凝聚成较大的液滴,导致分散相粒径变大且分布过宽<sup>[7]</sup>。从图 1 中还可以看出,乳液粒径在 85℃ 下的粒径更小,因此适宜的乳化温度为 85℃。

表 2 乳化温度的影响

温度/℃	80	85	90	95
稀释稳定性	分层 6 mm	无异常	无异常	分层 5 mm
热贮存稳定性	分层 3 mm	无异常	无异常	分层 2 mm
Ca <sup>2+</sup> 稳定性	絮凝	无异常	无异常	絮凝
机械稳定性	絮凝	无异常	无异常	沉淀
酸碱稳定性	稳定	无异常	无异常	絮凝
冻融稳定性	2 次	5 次	5 次	1 次
耐水性/d	3	3	3	1.5
表干/h	4	5	5	4
实干/h	10	10	10	10



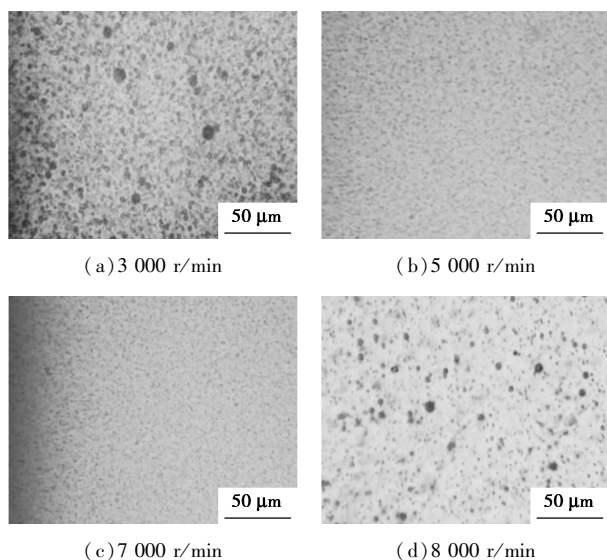
(a) 85°C (b) 90°C  
图 1 乳化温度对乳液粒径的影响

### 3.3 剪切速率对乳液稳定性及涂膜性能的影响

剪切速率对乳液稳定性及涂膜性能的影响如表 3、图 2 所示。由表 3、图 2 中可以看出,剪切速率为 5 000~7 000 r/min 时,乳液的稳定性好、粒径小。在剪切速率为 3 000 r/min 时,乳液粒径较大且分布不均匀,这是由于剪切速率较低,不能提供足够的能量,加入的水作为分散相不能均匀地分散到体系中,使体系混合不均匀,且此时两相界面之间的曲率较

表 3 剪切速率的乳液稳定性及涂膜性能影响

剪切速率/ (r·min <sup>-1</sup> )	3000	4000	5000	6000	7000	8000
稀释稳定性/d	沉淀	分层 3 mm	无异常	无异常	无异常	分层 2 mm
热贮存稳定性/d	分层 4 mm	分层 2 mm	无异常	无异常	无异常	分层 2 mm
Ca <sup>2+</sup> 稳定性/d	絮凝	无异常	无异常	无异常	无异常	絮凝
机械稳定性	絮凝	絮凝	无异常	无异常	无异常	絮凝
酸碱稳定性	破乳	稳定	无异常	无异常	无异常	破乳
冻融稳定性/次	1	2	5	5	5	1
耐水性/d	2	2.5	3	3	3	2.5
表干/h	3	4	5	5	5	4
实干/h	10	10	10	10	10	10



(a) 3 000 r/min (b) 5 000 r/min  
(c) 7 000 r/min (d) 8 000 r/min  
图 2 剪切速率对乳液粒径的影响

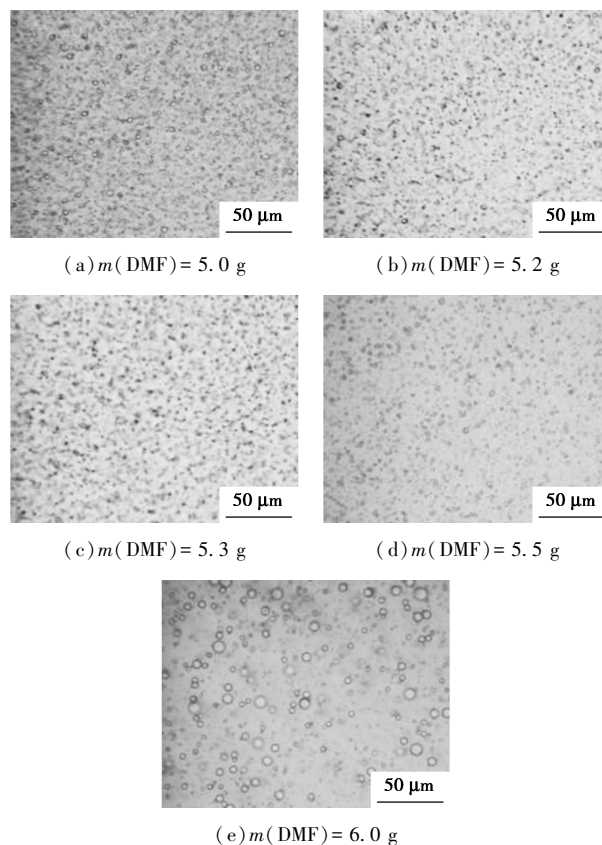
低,易发生相反转,但由于曲率较低导致乳液易变形,易形成多重乳液 w/O/W 相,所得乳液稳定性较差<sup>[8]</sup>。随着剪切速率的增加,加入的水在较高剪切能量下可迅速被分散成细小的液滴,体系中的乳化剂分子可快速地吸附在液滴表面<sup>[9-10]</sup>,此时,曲率较高且乳液比表面较大不容易变形,乳液稳定性较好,转相后乳液较稳定。但当剪切速率过大时,产生的剪切力较大,增大了乳液微粒碰撞聚合的机率,容易出现破乳现象,使乳液稳定性降低<sup>[11]</sup>,因此适宜的剪切速率为 5 000~7 000 r/min。

### 3.4 DMF 质量对乳化过程的影响

DMF 质量对丙烯酸改性醇酸树脂乳化的影响如表 4 及图 3 所示。

表 4 DMF 质量对丙烯酸改性醇酸树脂乳化的影响

m(DMF)/g	5	5.2	5.3	5.5	6	6.5
转相水质量/g	100	120	160	190	270	未转相
pH	5.6	6.5	6.8	7.2	8.5	—
闪锈情况	闪锈	轻微闪锈	不闪锈	不闪锈	不闪锈	—



(a) m(DMF) = 5.0 g (b) m(DMF) = 5.2 g  
(c) m(DMF) = 5.3 g (d) m(DMF) = 5.5 g  
(e) m(DMF) = 6.0 g  
图 3 DMF 质量对丙改酸树脂乳液粒径的影响

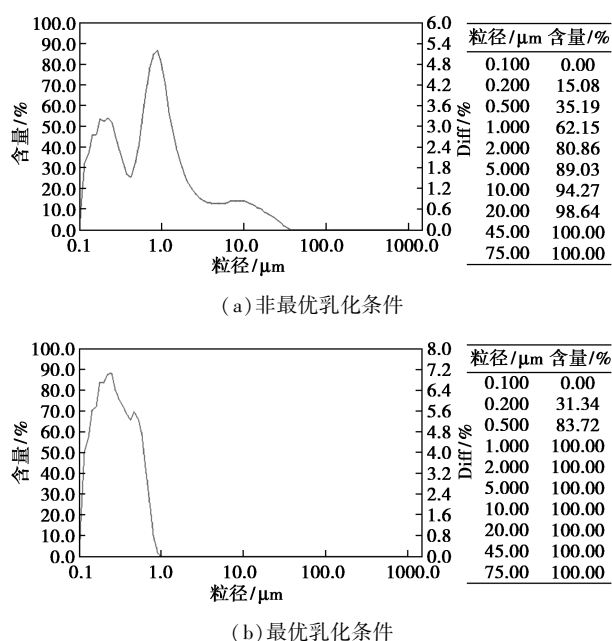
从表 4 和图 3 可以看出,DMF 质量为 5.3 g (400 g 纯树脂,下同)时,没有出现闪锈且乳液粒径较小。碱质量低于 5.3 g 时,乳液为弱酸性,容易与铁形成点状原电池发生电化学腐蚀,出现闪锈,而且

碱量越少(乳液 pH 越低)越严重。随着加碱质量的增加,转相时间延迟;当 DMF 质量达到 6.5 g 时,树脂不能乳化,这是由于过量碱与阴离子发生反应,使表面活性剂效果降低。当碱加入量过多时,乳液粒径较大,这是由于树脂亲水性的增加导致体系黏度降低,在搅拌时容易碰撞聚合,因此选择 DMF 质量为 5.3 g。

### 3.5 粒径对乳液稳定性及涂膜性能的影响

乳液粒径的大小及分布对乳液稀释稳定性、贮存稳定性、机械稳定性等均有显著影响。乳液的粒径越大,分布越宽,其稳定性越差,而且涂膜的表干主要通过乳液中水的挥发,小液滴慢慢靠近聚集,破乳流平形成紧密的膜,水分挥发通过液滴之间毛细通道来实现,乳液的粒径越大,液滴间的空隙越大,水分挥发的速率越快,则乳液破乳的速度越快,表干越快;而粒径小的乳液,分布比较紧密,液滴之间的空隙小,水分逸出速率慢,因此表干相对较慢。乳液的实干和溶剂型丙改醇树脂一样,主要是树脂分子中的碳碳双键在催干剂作用下与空气中的氧气发生氧化交联反应,同样的树脂以及加入同样的催干剂,干燥时间基本相同,所以乳液粒径的大小对乳液的性能起着至关重要的作用。

不同乳化条件下制备的丙改醇树脂乳液的粒径分布如图 4 所示。



注:最优乳化条件乳化剂质量分数为 6%,转速为 6 000 r/min,温度为 85℃。

图 4 不同乳化条件下制备的丙改醇树脂乳液的粒径分布

从图 4 可以看出,非最优条件制备的乳液粒径较大且分布较宽,其稀释稳定性、贮存稳定性、机械稳定性等都明显低于较优条件下制得的乳液,因此适宜的工艺条件为:乳化剂质量分数为 6%,转速为 6 000 r/min,温度为 85℃,碱的质量为 5.3 g。

### 3.6 乳液的性能测试

在较优乳化条件下制备出的乳液的性能检测结果如表 5 所示。由表 5 中可以看出,稳定性、耐水性、干燥速率等所有指标均超过国家标准。

表 5 适宜条件下制备的乳液性能

项目	指标	检测结果
稀释稳定性	3 d 分层 $\leq$ 5%	>3 d 不分层,无沉淀
热贮存稳定性	>7 d 不分层,无沉淀	>7 d 不分层,无沉淀
Ca <sup>2+</sup> 稳定性	>2 d 不分层,无沉淀	>2 d 不分层,无沉淀
机械稳定性	不破乳,无明显絮凝	不破乳,无明显絮凝
酸碱稳定性	无分层,不破乳	无分层,不破乳
冻融稳定性(3 次)	无结块,无絮凝	无结块,无絮凝
表干时间/h	$\leq$ 8	2
实干时间/h	$\leq$ 15	10
耐水性	$\geq$ 6 h	>72 h
60°光泽	—	85
硬度	0.2	0.35
D <sub>90</sub> /nm	—	567

### 3.7 相反转过程的分析

在适宜的乳化温度下,乳化剂和树脂搅拌混合均匀后,匀速向体系内加入水。在持续的剪切力作用下,乳化剂分子快速地扩散至水与树脂的界面,亲水端与水分子结合,亲油端则与树脂相结合形成界面膜,此时水含量较低,乳化剂分子与水分子之间形成的氢键使界面膜具有一定强度<sup>[11-12]</sup>,导致水滴间排斥力大于吸引力(范德华力等)<sup>[13]</sup>,水滴可均匀分散在树脂相中形成油包水结构(W/O)。但随着水的不断加入,水滴之间距离减小,范德华力等逐渐增加,当体系中水含量达到一定量时,水滴之间排斥力小于吸引力,出现相互碰撞而融合。随着小水滴数目不断增加,当达到一定临界值时,体系界面张力接近于 0,在剪切力作用下,液滴由于受力不均匀而开始变形,出现拉伸扭曲现象,使一部分分散相中的小水滴进入连续相,形成多重乳液油包水包油(o/W/O)。在剪切力的作用下液滴发生变形、直径增加、表面张力降低,表面出现凹陷,进而包裹连续相。通过显微镜对乳液进行观察发现,此时具有较大的

粒径,且粒径大小不均匀。随着不断向体系中加水,颗粒大、形状不规整的水滴不断地发生破碎,多重乳液中内部油相开始被排出,出现乳化剂分子与树脂界面张力大于乳化剂与水界面张力、曲率大于 0 的现象<sup>[14]</sup>。最终完全相反转,形成稳定的水包油相(O/W),即形成水性乳液。因此在相反转过程中,随着不断向体系中加入水,其转相过程:油包水相(W/O)→油包水包油(o/W/O)→水包油相(O/W)<sup>[15-17]</sup>,如图 5 所示。乳液的形成经历 2 次相界面的变换,最终形成稳定的乳液。

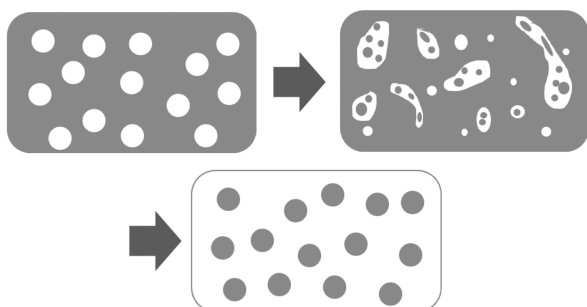


图 5 相反转机理图

#### 4 结论

相反转法制备丙烯酸改性醇酸树脂乳液的适宜的乳化工艺为:乳化剂质量分数为 6%、DMF 加量为 5.3 g/(400 g 树脂)、乳化温度为 85℃、剪切速率为 5 000~7 000 r/min,此时,制备的乳液粒径小、稳定性好、乳液性能优良,且漆膜的性能超过国家标准。

#### 参考文献

- [1] 朱琴,易昌凤,徐祖顺,等.水性醇酸树脂的合成及改性研究进展[J].中国涂料,2015,30:11-16.
- [2] 强志华,程相林,赵建宏,等.相反转法制备醇酸树脂乳液[J].涂料工业,2019,49(5):22-27.
- [3] 金永香,连海兰.环氧树脂的相反转乳化技术研究进展[J].涂料工业,2018,48(9):70-76.
- [4] 周子鹤,涂伟萍,杨卓如,等.丙烯酸改性醇酸树脂的研制[J].化学工程师,2000,1:5-7.
- [5] 刘国杰.醇酸树脂涂料[M].北京:化学工业出版社,2015:600-601.
- [6] 朱洪洲,田春玲,何丽红,等.非离子型水性环氧树脂乳液的研制及性能研究[J].化工新型材料,2016,(11):226-228.
- [7] 陈强.水性环氧乳液与水性固化剂的制备研究[D].天津:天津大学,2007.
- [8] Yang Z Z, Xu Y Z, Zhao D L, et al. Preparation of waterborne dispersions of epoxy resin by the phase-inversion emulsification technique. 2. Theoretical consideration of the phase-inversion process [J]. Colloid & Polymer Science, 2000, 278(11): 1103-1108.
- [9] 王进,杜宗良,李瑞霞,等.环氧树脂水基分散体系的相反转乳化[J].功能高分子学报,2000,13(2):141-144.
- [10] Isabel M, Noelia Z, Eric T, et al. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 2. effect of the stirring intensity on the dynamic inversion frontier [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 57-61.
- [11] Perazzo A, Preziosi V, Guido S. Phase inversion emulsification: Current understanding and applications [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 222: 581-599.
- [12] Noelia Z, Eric T, Isabel M, et al. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 1. effect of the water-to-oil ratio rate of change on the dynamic inversion frontier [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42: 50-56.
- [13] 杨振忠,赵得禄,许元泽,等.环氧树脂相反转乳化过程相态发展研究[J].高等学校化学学报,1999,5:809-813.
- [14] Strey R. Phase behavior and interfacial curvature in water-oil-surfactant systems [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1996, 1: 402-41.
- [15] Eric T, Isabel M, Noelia Z, et al. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 3. conditions for triggering the dynamic inversion and application to industrial processes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42: 4311-4318.
- [16] 程文,王宇,鲁锦伟.相反转工艺对环氧乳液稳定性的影响[J].电镀与涂饰,2017,36(18):976-980.
- [17] 周立新,叶楚平,杨卓如.影响环氧树脂 E-44 相反转乳化的因素[J].应用化学,2009,26(8):939-943. ■
- [8] Yao R S, Hu H J, Deng S S, et al. Structure and saccharification of rice straw pretreated with sulfur trioxide micro-thermal explosion collaborative dilutes alkali [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(10): 6340-6343.
- [9] 李风和.基于三氧化硫微热爆法预处理稻草秸秆的过程和优化研究[D].合肥:合肥工业大学,2012.
- [10] 黄丽丹,徐长卿.中丹皮酚含量测定方法研究[J].安徽医药,2008,12(7):599-600.
- [11] 高丽丽,朱文娟,罗晓健.水蒸气蒸馏法提取丹皮酚工艺研究[J].中国医学创新,2009,6(14):18-19.
- [12] 邵作敏.牡丹皮中丹皮酚提取工艺优化及药理作用的研究[D].合肥:安徽农业大学,2014.
- [13] 朱传喜.基于 SO<sub>3</sub> 微热爆预处理小麦秸秆的工艺及机理研究[D].合肥:合肥工业大学,2014.
- [14] 邵作敏,修效友,汪维云.牡丹皮中丹皮酚提取工艺优化研究[J].安徽农业大学学报,2015,42(2):299-304.
- [15] Malaka M S, Naidoo K, Kabuba J. Extraction of siphonochilus aethiopicus essential oil by steam distillation [J]. Chemical Engineering Communications, 2017, 204(7): 1-7. ■

(上接第 185 页)