

水性聚酯树脂涂层制备及耐水解性研究

王文琦¹, 王瑞晓², 王孟娅¹, 崔国栋², 路建², 刘月涛^{1*}

(1. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042;

2. 黄河三角洲京博化工研究院有限公司, 山东 滨州 256500)

摘要:为改善水性聚酯树脂涂层耐水解性能,扩大其在卷材涂料中的应用,以三羟甲基丙烷和新戊二醇为多元醇,己二酸、邻苯二甲酸酐等为多元酸,引入马来酸酐、衣康酸、脱水蓖麻油酸为接枝交联剂,首先通过溶液聚合法合成不饱和聚酯树脂预聚体,之后采用成盐法引入丙烯酸等单体进行共聚,制备得到水性聚酯树脂。将其与氨基树脂经高温固化处理得到水性聚酯树脂涂层。实验系统探究了三羟甲基丙烷、己二酸用量,接枝交联剂种类及用量,以及树脂与氨基树脂固化比例对涂层耐水解性影响。结果表明,当三羟甲基丙烷用量为 16.7%、己二酸用量为 18.09%、接枝交联剂脱水蓖麻油酸用量为 7.46%、水性聚酯树脂与氨基树脂的固化比例为 3:1 时,水性聚酯树脂涂层耐水解性最优,其中耐水性优异(25℃、336 h)。

关键词:水性聚酯树脂;交联;脱水蓖麻油酸;耐水解性;氨基树脂

中图分类号:TQ633;TQ637

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)07-0203-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.035

Preparation and hydrolysis resistance of waterborne polyester resin coatings

WANG Wen-qi¹, WANG Rui-xiao², WANG Meng-ya¹, CUI Guo-dong², LU Jian², LIU Yue-tao^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Chambroad Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Binzhou 256500, China)

Abstract: In order to improve the hydrolysis resistance of waterborne polyester resin coatings and expand their application in coil coatings, trihydroxymethylpropane and neopentylene glycol are used as polyols, adipic acid, phthalic anhydride, etc. are polyacids, and maleic anhydride, itaconic acid, and dehydrated castor oil fatty acid are introduced as grafting crosslinkers. Initially, an unsaturated polyester resin prepolymer was synthesized via solution polymerization. Subsequently, acrylic acid and other monomers were incorporated through a salt-forming method for copolymerization, yielding a waterborne polyester resin. The resin was then thermally cured with an amino resin at elevated temperatures to produce a waterborne polyester coating. This study systematically investigated the effects of trimethylolpropane content, adipic acid dosage, type and amount of grafting crosslinkers, and the curing ratio between polyester resin and amino resin on the hydrolysis resistance of the coatings. The results showed that when the dosage of trihydroxymethylpropane was 16.7%, the dosage of adipic acid was 18.09%, the dosage of grafted crosslinker dehydrated ricinoleic acid was 7.46%, and the curing ratio of water-based polyester resin to amino resin was 3:1, the hydrolysis resistance of waterborne polyester resin coating was the best, and the water resistance was excellent (25℃, 336 h).

Key words: waterborne polyester resin; crosslinking; dehydrated castor oil acid; hydrolysis resistance; amino resin

涂料工业是可挥发性有机化合物(VOC)排放的主要来源之一,其排放量占总VOC挥发量的47%^[1]。相较于传统溶剂型涂料体系,水性涂料因其低VOC含量、阻燃性能以及降低健康危害风险,已成为环境友好型涂料的重要发展方向^[2]。在此背景下,水性涂料技术的研究对推动涂料行业向绿色化方向转型有重要意义。水性聚酯树脂因具有优异的耐候性、耐化学性和韧性,被广泛应用于涂料、粘合剂、纤维和纺织品加工等领域^[3]。其中在卷材涂料的应用中,材料需满足户外建筑、家电外壳及汽车涂饰等领域对长期耐潮湿环境稳定性的严格要求^[4]。然而,由于水性聚酯树脂分子结构中含有大量亲水性酯键,导致其在潮湿环境下易发生水解降解,进而引发涂层开裂、起泡等界面失效现象,严重

影响涂层的使用寿命和防护性能。因此提升水性聚酯树脂涂层的耐水解性,对于拓展其在卷材涂料领域应用有重要的科学与工程意义。

为了赋予聚酯树脂水溶性特性,目前主要采用成盐法和亲水单体改性法两种技术路线^[5]。在亲水单体改性法的研究中, Lu等^[6]以1,4-环己二醇、二甘醇、间苯二甲酸为单体,5-磺基间苯二甲酸单钠盐为亲水单体,通过酯化缩合反应成功合成水性磺酸酯聚酯(WSP),研究表明WSP在350℃下具有优异的消泡性能并仍表现出良好的热稳定性。然而亲水单体改性法在实际应用中有明显局限性:由于亲水单体与其他疏水性原料相容性较差,一般通过酯化反应改善体系相容性,但该方法操作过程复杂且反应温度较高,导致生产成本增加,难以实现规

收稿日期:2025-09-05;修回日期:2026-04-24

作者简介:王文琦(2002-),女,硕士生,研究方向为新型功能材料设计与合成,wenqiwang2025@163.com;刘月涛(1984-),男,博士,教授,研究方向为功能高分子材料,通讯联系人,yuetaoliu@qust.edu.cn。

模化生产^[7]。因此本实验选用成盐法制备水性聚酯树脂。王黎等^[8]采用丙烯酸接枝改性在聚酯分子链中引入亲水基团,之后加入 *N,N*-二甲基乙醇胺进行中和,所合成的丙烯酸改性聚酯具有优异的水稀释性和触变性。

为在聚酯树脂分子结构中引入双键,卷材涂料生产中通常选用成本更低廉的马来酸酐。马来酸酐作为一种双官能团单体,能够有效参与聚合反应,可以提高树脂的羧基(—COOH)含量,从而改善树脂的水溶性^[9]。然而,鉴于马来酸酐的粉尘及蒸气具有刺激性和毒性,近年来国内外研究者致力于探索以生物基原料代替马来酸酐合成水性聚酯树脂,并取得一定进展。何智瀚等^[10]以衣康酸、柠檬酸和1,6-己二醇为原料,通过熔融缩聚法合成了一系列衣康酸类生物基不饱和聚酯(PICH),并用其制备了生物基水性紫外线(UV)固化涂料。研究结果显示衣康酸与柠檬酸物质的量比为85:15时,所制备的涂层综合性能最优。Dutta等^[11]采用无溶剂合成路线,用植物油基二聚酸、甘油和柠檬酸一锅法合成全生物基水性聚酯。该合成的热固性材料不仅具备良好的耐化学老化和紫外线老化性能,还对尿素表现出较高的微生物降解性和控释能力。Echeverri等^[12]基于改性蓖麻油制备类不饱和聚酯树脂,并采用玻璃纤维进行改性。通过与商业材料对比研究发现,与纯聚合物相比,该复合材料的弯曲性能与冲击性能均有提升。

因此,本实验选用三羟甲基丙烷与新戊二醇为多元醇,己二酸、邻苯二甲酸酐等为多元酸,引入马来酸酐、衣康酸、脱水蓖麻油酸为接枝交联剂,通过溶液聚合法制备不饱和聚酯树脂预聚体,再与丙烯酸等单体共聚,加入三乙胺中和成盐,得到水性聚酯树脂。将其与氨基树脂高温固化得到水性聚酯树脂涂层。其中,三羟甲基丙烷可形成网状结构,己二酸具有长链疏水结构,优化水性聚酯树脂与氨基树脂固化比例能形成致密交联结构,上述因素均有利于提升涂层耐水解性。采用生物基原料脱水蓖麻油酸代替马来酸酐作为接枝交联剂,反应过程对环境友好。通过傅里叶红外光谱(FT-IR)、凝胶渗透色谱(GPC)等一系列测试,系统探究了三羟甲基丙烷、己二酸用量,接枝交联剂种类及其用量,水性聚酯树脂与氨基树脂固化比例对水性聚酯树脂涂层耐水解性的影响。本研究致力于通过环境友好型工艺合成耐水解水性聚酯树脂涂层,为其在卷材涂料领域应用进一步发展奠定基础。

1 实验原料与仪器

1.1 实验原料

己二酸(AD):分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;月桂酸:分析纯,安徽漆升科技有限公司;*N,N*-二甲基乙醇胺(DMEA):工业级,上海永正化工有限公司;乙二醇丁醚(BCS):分析纯,北京乐研科技股份有限公司;酚酞:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;碱液标准液,自制;去离子水,自制;六甲氧基甲基三聚氰胺树脂(CYMEL 303 LF):工业级,佛山市翁开尔贸易有限公司;水性白浆:浙江纳美新材料股份有限公司;270润湿剂、902W消泡剂、810消泡剂、104E消泡剂:迪高;衣康酸(IA);脱水蓖麻油酸(DCOA);间苯二甲酸(IPA);邻苯二甲酸酐;马来酸酐(MA);大豆油脂脂肪酸;三羟甲基丙烷(TMP);新戊二醇(NPG);单丁基氧化锡(TMG256);二甲苯;丙烯酸(AA);苯乙烯(St);甲基丙烯酸甲酯(MMA);丙烯酸正丁酯(BA);过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB);三乙胺(TEA);二乙二醇丁醚(DB);6395催干剂;甲基醚化高亚氨基三聚氰胺树脂(CYMEL 325)。

1.2 实验仪器

Nicolet IS50型红外光谱仪;BYK4563型光泽仪;斯托默粘度计;上海现代环境工程技术股份有限公司;电热鼓风干燥箱;101-1A型,天津市泰斯特仪器有限公司;凝胶渗透色谱仪(Malvern, Viscotek GPC)。

2 实验方法

2.1 性能测试标准

2.1.1 酸值测定

聚酯树脂酸值测定按照GB/T 2895—2008的规定进行。滴定1 g的待测试样消耗的KOH质量即为试样的酸值,以mgKOH/g为单位。

2.1.2 傅里叶红外光谱测试

实验装置为FTIR-8300型傅里叶红外光谱仪。采用压片法制备树脂进行红外测试,测试范围:400~4 000 cm⁻¹。用傅里叶红外光谱仪对样品进行表征,通过吸收峰分析官能团的变化情况。

2.1.3 凝胶渗透色谱测试

利用凝胶渗透色谱仪(Malvern, Viscotek GPC)测定室温下树脂的相对分子质量及其分布指数,选用四氢呋喃(THF)为流动相,聚苯乙烯为校准样,流速1 mL/min。

2.1.4 水性聚酯树脂黏度测定

气泡时间法测量树脂黏度按ASTM D1725—12

(2019)规定进行。

2.1.5 涂层厚度测定

涂层厚度测定按 GB/T 13452.2—2008 的规定进行。

2.1.6 耐溶剂擦拭性测试

耐溶剂擦拭性测试按照 GB/T 23989—2009 中 B 法的规定进行,擦拭用溶剂为丁酮(MEK),在涂层同一区域进行往复擦拭,记录涂层被擦破时的次数。

2.1.7 铅笔硬度测试

铅笔硬度测试按照 GB/T 6739—2022 的规定进行。

2.1.8 抗冲击性能测试

抗冲击性能参照 GB/T 1732—1993 的规定进行。
反向冲击按照 GB/T 20624.2—2006 的规定进行。

2.1.9 T 弯性能测试

T 弯性能测试按照 GB/T 30791—2014 中 8.3.4 绕试板自身反复折叠的 T 弯试验(折叠法)的规定进行。

2.1.10 附着力等级测试

划格试验按 GB/T 9286—2021 的规定进行。

2.1.11 耐水性测试

耐水性测试按照 GB/T 1733—1993 的规定进行,

记录涂层出现起泡、脱落、生锈等现象的时间(h)。

2.2 水性聚酯树脂(WPR)的制备

在 1 000 mL 四口烧瓶中依次投入表 1 中原料单体,控制升温速率为 10℃/h,逐渐升温至 170℃,继续升至 220℃并保温反应,降温后加入 BCS,调整固含量,出料备用。

表 1 水性聚酯树脂合成配方

原料	质量分数/%	原料	质量分数/%
AD	13~20	二甲苯	4~5
邻苯二甲酸酐	5~14	BCS	22~24
月桂酸	6~11	AA	3.5~4
NPG	11~15	St	8~10
TMP	3~17	TBPB	1~1.2
TMG256	0.03	TEA	5~6
MA	0.5~1		

取一定量聚酯树脂预聚体投料至 1 000 mL 四口烧瓶中,缓慢升温至 140℃并保温。按照表 1 称取 AA、St 等单体和引发剂 TBPB,混合均匀后通过全自动加液装置匀速滴加至反应瓶。滴加完成后,保温 1 h,补加适量引发剂并保温 1 h,步骤重复 3 次,确保单体充分聚合。反应结束后,降温加入 TEA 进行中和成盐处理,得到水性聚酯树脂。其合成路线如图 1 所示。

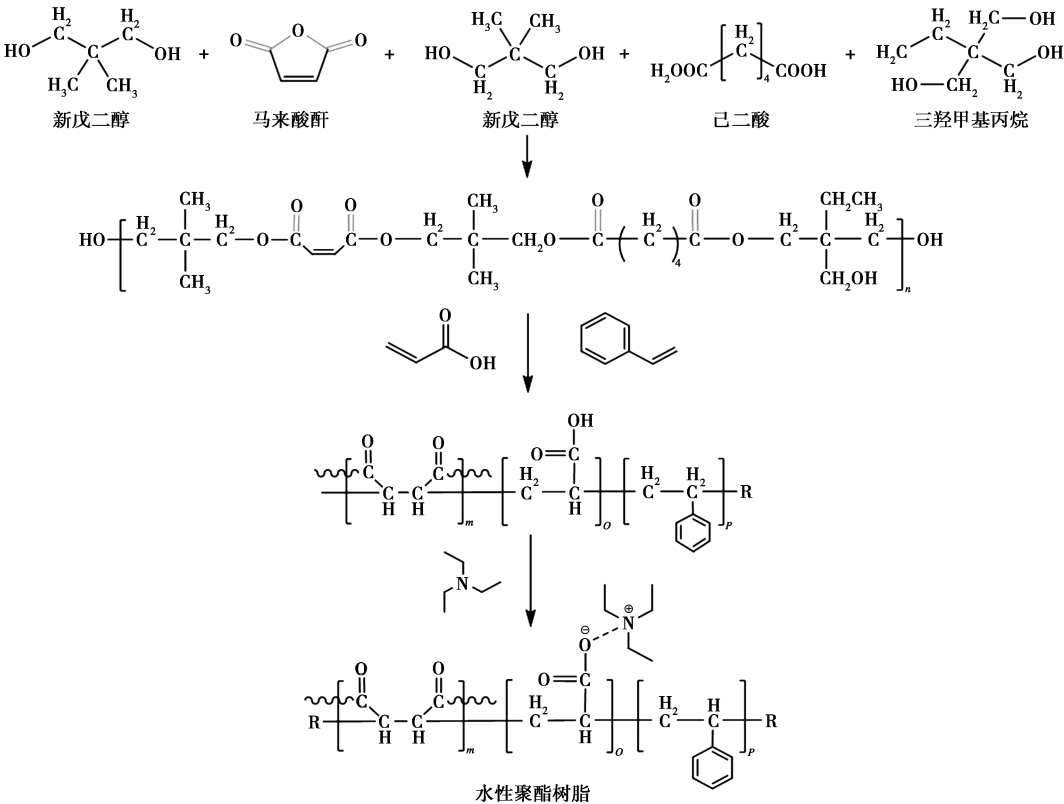


图 1 水性聚酯树脂合成路线

2.3 水性聚酯树脂涂层的制备

将制备的水性聚酯树脂和表2中的水性白浆、溶剂、助剂在搅拌机300 r/min的转速下混合均匀,之后按照水性聚酯树脂与氨基树脂质量比(2:1)~(5:1)的比例加入氨基树脂复合固化剂,其中CYMEL 303 LF与CYMEL 325混合质量比为7:3,以斯托默粘度计测定体系的斯托默黏度(KU值)。之后用线棒涂布器将涂料涂覆于打磨好的马口铁试板上,室温下流平1~3 min,置于300℃恒温烘箱中烘烤固化,厚度控制在5~7 μm,得到背面漆膜。按照2.1中标准对水性聚酯树脂涂层性能进行测试。

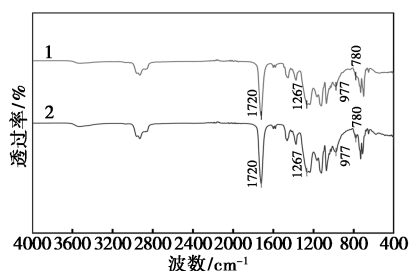
表2 制备水性聚酯树脂涂层原料

原料	质量/g	原料	质量/g
水性聚酯树脂	50~55	270 润湿剂	0.3~0.4
DMEA	0.6~0.9	104E 消泡剂	0.3~0.4
BCS	5~8	6395 催化剂	0.1~0.3
DB	4~6	CYMEL 303 LF	9~11
水	15~19	CYMEL 325	5~7
水性白浆	45~50		

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

合成的聚酯树脂预聚体与水性聚酯树脂红外光谱图如图2所示。在1720 cm⁻¹出现—COOC—中—CO—的特征吸收峰,表明产物不饱和聚酯中存在酯基,说明多元醇与多元酸发生反应形成了酯基;1620~1680 cm⁻¹的C=C双键的伸缩振动中没有吸收峰,表明双键已经完全反应,接枝交联剂马来酸酐成功为丙烯酸类单体提供了接枝位点,水性聚酯树脂预聚体与丙烯酸类单体发生自由基反应^[13];1267,977 cm⁻¹为聚酯结构中酯键C—O—C伸缩振动吸收峰,说明聚酯链中有醚化现象^[14]。综上所述,体系中多元醇与多元酸发生了酯化反应,并且丙烯酸类单体通过马来酸酐成功地接枝到了聚酯树脂预聚体上,从而实现了聚酯树脂水性化。



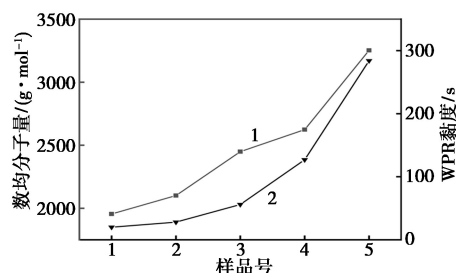
1—水性聚酯树脂红外光谱图;2—聚酯树脂预聚体红外光谱图

图2 聚酯树脂预聚体与水性聚酯树脂红外光谱图

3.2 多元醇对水性聚酯树脂涂层耐水解性影响

本实验中水性聚酯树脂的合成选用NPG和TMP。TMP分子结构中包含3个伯羟基,反应活性比仲羟基高,更易与多元酸中—COOH通过脱水缩合反应形成酯键,多官能团易使分子链交联形成三维网状结构,提升水性聚酯树脂涂层耐水解性。另外,TMP中由于存在乙基,在空间位阻上可以有效屏蔽相邻的酯基,进一步提高水性聚酯树脂涂层耐水解性。NPG分子结构也可以通过空间位阻效应提升涂层耐水解性,且NPG作为工业级原料,成本低,易获取,是聚酯树脂合成的常用原料。

根据文献报道,当羟值低于128 mgKOH/g时会导导致材料呈现较低的机械强度,当升高到178 mgKOH/g时,由于交联密度升高,会发生凝胶化现象^[15]。因此,本实验以目标羟值为139 mgKOH/g,设计5组变量实验探究TMP用量[W(TMP)]对水性聚酯树脂涂层耐水解性影响。图3中样品号1~5对应的W(TMP)分别为3.34%、6.68%、10.02%、13.36%、16.7%。实验发现当W(TMP)为3.34%和6.68%时,涂覆在马口铁的涂料发生破乳现象,无法形成涂层;当W(TMP)为20.04%时,聚酯树脂预聚体发生凝胶现象。当W(TMP)为10.02%、13.36%、16.7%时,涂层附着力等级均为0级,正/反冲击均为100 cm。结合表3及图3可知,随W(TMP)增大,体系黏度升高,数均分子量(M_n)由1955 g/mol升高至3252 g/mol,涂层耐水性和耐丁酮擦拭次数也呈递增趋势。结果表明,当W(TMP)为16.7%时,耐水解性最优:耐水性达168 h,耐丁酮擦拭次数达65次,铅笔硬度为3 H。这是由于涂层的网状交联结构屏蔽了酯键,因此涂层具有较好的耐水解性^[16]。当W(TMP)大于16.7%时,过度交联使体系黏度迅速上升发生凝胶现象;当W(TMP)小于10.02%时,交联密度较低,无法形成网状结构,大量的酯基裸露在外,发生水解,因此,涂层发生破乳现象。



1—WPR的数均分子量;2—WPR的黏度

图3 TMP对水性聚酯树脂黏度及分子量的影响

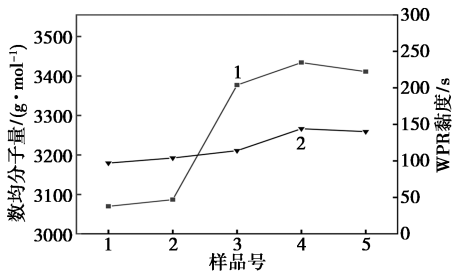
表 3 三羟甲基丙烷对水性聚酯树脂涂层耐水解性影响

项目	TMP 质量分数/%				
	3.34	6.68	10.02	13.36	16.7
涂料黏度/(KU)	59.4	66.3	66.0	82.0	95.0
T 弯/T	0	0	6	5	6
硬度/H	0	0	2	2	3
耐水性/h	0	0	24	96	168
耐丁酮擦拭/次	0	0	57	56	65

3.3 多元酸对水性聚酯树脂涂层耐水解性影响

根据 3.2 中实验结果,当 $W(\text{TMP})$ 为 16.7% 时,水性聚酯树脂涂层耐水解性优良,但 T 弯性能有待优化。这是因为 TMP 与 NPG 在反应过程中,形成高交联网状结构,限制了分子链段的运动,涂层柔韧性下降^[14]。AD 是耐水解性羧酸,分子结构中有 4 个连续亚甲基,形成非极性长链结构,分子链旋转角度大,可以提高涂层的柔韧性。另外,其两端—COOH 对称分布,形成酯键时,分子稳定性更好。因此,基于上述实验,本实验设计 5 组实验,样品编号为 1~5,分别对应 AD 的用量 [$W(\text{AD})$] 为 13.59%、15.09%、16.59%、18.09%、19.59%,旨在探究 $W(\text{AD})$ 对水性聚酯树脂涂层耐水解性影响,并改善涂层的 T 弯性能。

实验结果表明,涂层附着力等级均为 0 级,耐冲击性测试正冲击与反冲击均为 100 cm。分析图 4 及表 4 可知,当 $W(\text{AD})$ 为 18.09% 时,水性聚酯树脂



1—WPR 的数均分子量;2—WPR 的黏度

图 4 AD 对水性聚酯树脂黏度及分子量的影响

表 4 己二酸对水性聚酯树脂涂层耐水解性影响

项目	AD 质量分数/%				
	13.59	15.09	16.59	18.09	19.59
涂料黏度/(KU)	94.3	90.6	88.0	97.2	96.7
T 弯/T	5	4	5	5	5
硬度/H	2	1	2	2	2
耐水性/h	48	72	120	240	144
耐丁酮擦拭/次	54	56	55	75	62

涂层耐水解性能最优,涂层的 T 弯性能也有一定程度的改善。当 $W(\text{AD})$ 过高时,亲水性基团—COOH 偏高,耐水解性下降;当 $W(\text{AD})$ 过低时,体系分子量偏小,耐水解性较差。

3.4 水性聚酯树脂与氨基树脂固化比例对涂层耐水解性的影响

制备水性聚酯树脂涂层常用的氨基树脂有 2 种:六甲氧基甲基三聚氰胺树脂(CYMEL 303 LF)和甲基醚化高亚氨基三聚氰胺树脂(CYMEL 325)。在氨基树脂与水性聚酯树脂固化反应时,甲醚化氨基树脂提升漆膜耐丁酮擦拭和硬度,而甲醚化氨基树脂中甲氧基可以与树脂中羟基反应,形成更紧密的网状结构,提高耐水解性^[17]。在本实验中,选用 CYMEL 303 LF 与 325 混合比例为 7:3,选用 270 为基材润湿剂。在实验中发现,消泡剂 810 与 902W 均会导致涂层出现缩孔现象,因此选用 104E 作为消泡剂。配制水性聚酯树脂与氨基树脂的固化比例分别为 2:1、3:1、4:1、5:1,将制备的涂料置于 300℃ 恒温烘箱中烘烤,对得到的涂层进行性能测试。如表 5 所示,当固化比例过大时,CYMEL 325 中的甲氧基甲基和亚氨基会发生自交联反应,这会影响网络交联结构和材料性能,导致涂层耐水性、耐丁酮擦拭性以及 T 弯性能变差^[18-19]。而当固化比例过小时,固化不完全,也影响涂层性能。因此,本实验选用水性聚酯树脂与氨基树脂最优固化比例为 3:1。

表 5 氨基树脂固化比例对涂层耐水解性影响

配对比例	2:1	3:1	4:1	5:1
硬度/H	2	2	2	1
耐冲击性(正/反)/cm	100/80	100/100	100/100	100/100
附着力/级	0	0	0	0
耐丁酮擦拭/次	60	74	57	55
耐水性/h	192	240	96	72
T 弯/T	6	5	5	6

3.5 接枝交联剂对水性聚酯树脂涂层耐水解性影响

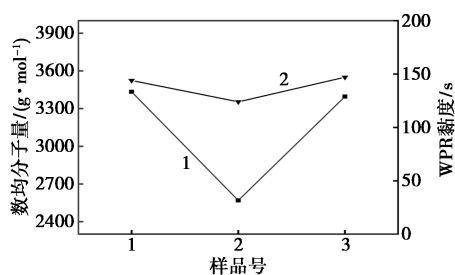
3.5.1 接枝交联剂种类对水性聚酯树脂涂层耐水解性影响

MA、IA、DCOA 3 种接枝交联剂均含有碳碳双键,可作为与丙烯酸单体接枝位点。本实验控制设计目标羟值为 139 mgKOH/g,选用 MA、IA、DCOA 做接枝交联剂,对应样品编号分别为 1、2、3,旨在探究其对水性聚酯树脂涂层耐水解性能影响。实验结果表明,涂层附着力等级均为 0 级,耐冲击性测试正

冲击与反冲击均为 100 cm。如表 6 所示,DCOA 体系耐水性达 336 h,与 MA、IA 体系相比更优,其余性能均可达到 MA 体系。这是由于 DCOA 分子长链疏水的结构减少了水分子与酯基的接触,共轭双键也有利于网状结构的形成,从而提升耐水解性。另外 DCOA 通过 Diels-Alder 反应也提高了体系—COOH 含量和涂层柔韧性^[20]。而 IA 为短链刚性分子,如图 5 所示,合成的水性聚酯树脂分子量低于 MA、DCOA 体系,耐水解性较差^[21]。因此,接枝交联剂 DCOA 可提升水性聚酯树脂涂层耐水解性,同时也解决传统马来酸酐有毒问题,但达到相同应用性能, $W(\text{DCOA})$ 更高。

表 6 接枝交联剂种类对水性聚酯树脂涂层耐水解性影响

项目	MA	IA	DCOA
硬度/H	2	3	3
T 弯/T	5	6	5
耐丁酮擦拭/次	75	55	70
耐水性/h	240	120	336



1—WPR 的数均分子量;2—WPR 的黏度

图 5 接枝交联剂种类对水性聚酯树脂黏度及分子量的影响

3.5.2 脱水蓖麻油酸用量对水性聚酯树脂涂层耐水解性影响

本实验设计 5 组实验,按照表 7 探究 DCOA 的用量 [$W(\text{DCOA})$] 对水性聚酯树脂涂层耐水解性影响。如表 7 所示,当 $W(\text{DCOA})$ 为 7.46% 时,体系耐水解性较好。当 $W(\text{DCOA})$ 过高时,由于空间位阻

表 7 DCOA 对水性聚酯树脂涂层耐水解性影响

项目	DCOA 质量分数/%				
	1.46	3.46	5.46	7.46	9.46
WPR 黏度/s	99	120	135	147	137
T 弯/T	6	5	5	5	5
硬度/H	2	2	2	3	2
耐水性/h	120	144	240	336	288
耐丁酮擦拭/次	60	57	61	70	67

的影响,会阻碍丙烯酸等单体到达接枝位点,导致反应不完全,并且体系亲水基团的含量上升,这导致了涂层耐水解性下降。当 $W(\text{DCOA})$ 过低时,体系在接枝交联时无法形成致密的保护网包裹酯基,因而耐水解性下降,并且水性聚酯树脂与氨基树脂进行固化反应程度不足,耐丁酮擦拭性能较差。

4 结论

本实验控制目标酸值为 139 mgKOH/g,以 TMP、NPG 为多元醇,AD 为主要多元酸,选用生物基原料 DCOA 代替 MA 作为接枝交联剂,通过溶液聚合法合成聚酯树脂预聚体,进而采用成盐法,加入丙烯酸等单体自由基共聚,并经 TEA 中和,合成了 WPR。将其与氨基树脂经高温固化形成涂层,系统探究了体系 TMP、AD 用量,接枝交联剂种类及用量,以及 WPR 与氨基树脂固化比例对涂层耐水解性影响。结果表明,当 TMP 用量为 16.7%、AD 用量为 18.09%、DCOA 用量为 7.46%、WPR 与氨基树脂的固化比例为 3:1 时,水性聚酯树脂涂层表现出最优的耐水解性能,其中耐水性优异 (25℃、336 h)。

参考文献

- [1] 李瑞琦.高羟基含量自乳化聚酯的制备及其改性聚丙烯酸酯的研究[D].武汉:武汉大学,2019.
- [2] Xia Y, Yang X, Gong D, et al. Preparation and characterization of waterborne alkyd-amino baking coatings based on waste polyethylene terephthalate[J]. Royal Society Open Science, 2020, 7(1): 191447.
- [3] Chek Y, Ang D. Progress of bio-based coatings in waterborne system: Synthesis routes and monomers from renewable resources[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 188: 108190.
- [4] Dehchshmei I, Moghadam P, Marjani A, et al. Synthesis and characterization of eco-friendly waterborne polyester-urethane-phosphorus resin for industrial coil coatings[J]. Polymer Science, Series A, 2021, 63(6): 690–704.
- [5] 许洋, 闫福安, 叶琪. 磷酸盐型水性聚酯-丙烯酸树脂杂化体的合成研究[J]. 涂层与防护, 2021, 42(5): 19–25.
- [6] Lu W, Lv T, Lin X, et al. Synthesis and characterization of waterborne sulfonate polyesters[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2023, 224(12): 2300023.
- [7] Yu H, Yin S, Fu H, et al. Research and prospect of acrylic polyester resin synthesis process[J]. ACS Omega, 2025, 10(8): 7478–7484.
- [8] 王黎, 闫福安. 羟基型水性聚酯-丙烯酸树脂杂化体的合成研究[J]. 中国涂料, 2019, 34(4): 40–45.
- [9] Büyükyonga Ö, Akçetin N, Acar I, et al. Synthesis of four-component acrylic-modified water-reducible alkyd resin: Investigation of dilution ratio effect on film properties and thermal behaviors[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2017, 14(1): 117–128.

(下转第 215 页)

- [5] De Oliveira R P, Benvenuti J, Espinosa D C R. A review of the current progress in recycling technologies for gallium and rare earth elements from light-emitting diodes [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 145: 111090.
- [6] Qi H, Gong N, Zhang S Q, *et al.* Research progress on the enrichment of gallium in bauxite [J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 160: 105609.
- [7] 余金杰, 陈其慎, 毕珉峰, 等. 中国镓锗资源的矿床类型划分、空间分布和开发利用现状 [J]. *地质学报*, 2025, 99 (4): 1073–1084.
- [8] Frenzel M, Ketris M P, Seifert T, *et al.* On the current and future availability of gallium [J]. *Resources Policy*, 2016, 47: 38–50.
- [9] 邵留国, 李漪瑶, 蓝婷婷. 伴生机制下中国镓资源可持续供给和铝减排协同发展路径研究 [J]. *中南大学学报 (社会科学版)*, 2025, 31 (3): 138–153.
- [10] 黄蒙蒙, 李宏煦, 刘召波. 不同二次资源中镓提取方法的研究进展 [J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8 (1): 21–28.
- [11] 武秋杰, 吕振福, 曹进成, 等. 国内外镓资源分布供需及镓产业链发展现状研究 [J]. *矿产综合利用*, 2021, (5): 38–44.
- [12] 张云峰, 郭昭华, 池君洲, 等. 金属镓的资源分布情况及应用现状 [J]. *中国煤炭*, 2014, 40 (S1): 36–38.
- [13] 敦妍冉, 荆海鹏, 洛桑才仁, 等. 全球镓矿资源分布、供需及消费趋势研究 [J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39 (5): 9–15.
- [14] 刘麦, 李伊兰, 张睿, 等. 全球镓资源现状及供需形势 [J]. *国土资源情报*, 2020, (10): 50–54.
- [15] Qu L, Li L, Wu Y, *et al.* A review of the current state of research on gallium recovery from Bayer liquor [J]. *Journal of Metals*, 2024, 76 (10): 6084–6098.
- [16] Gladyshev S, Akcil A, Abdalvaliev R, *et al.* Kinetic study of gallium electrochemical reduction in alkaline solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 140: 95–101.
- [17] Chung Y, Lee C. Electrochemistry of gallium [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 4 (1): 1–18.
- [18] De Castro T N, De Lucena M H, Dantas A A. Gallium extraction by microemulsions [J]. *Talanta*, 2002, 56 (6): 1089–1097.
- [19] Puvvada G V K. Liquid-liquid extraction of gallium from Bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants [J]. *Hydrometallurgy*, 1999, 52 (1): 9–19.
- [20] Li T, Gu H, Liu Y. Fundamental study of niobium extraction from sulfuric acid system by TBP [J]. *Materials Research and Application*, 2015, 9: 172–177.
- [21] 刘军深, 杨子超. CL-P204 萃淋树脂吸萃铟 (Ⅲ) 的性能的机理 [J]. *应用化学*, 1998, 15 (4): 71–73.
- [22] 刘建, 闫英桃, 胡小玲. CL-TBP 萃淋树脂吸附镓的性能及应用研究 [J]. *稀有金属*, 2000, 24 (2): 157.
- [23] 王耐冬, 马家驷, 徐晓华, 等. 大孔膦酸树脂吸附镓的研究 [J]. *浙江大学学报 (理学版)*, 1986, (4): 456.
- [24] 高文华, 张于天, 高丰, 等. 偕胺肟化 D301 树脂的制备及其对镓的吸附性能研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41 (12): 136–139.
- [25] Riveros P A. Recovery of gallium from Bayer liquors with an amidoxime resin [J]. *Hydrometallurgy*, 1990, 25 (1): 1–18.
- [26] 刘馥瑶, 王雪莲, 石敏感, 等. D314 树脂的 SEA 改性及其对镓离子的吸附性能研究 [J]. *功能材料*, 2025, 56 (5): 5128–5134.
- [27] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156 (1): 2–10. ■

(上接第 208 页)

- [10] 何智瀚, 杨泞源, 刘华溪, 等. 基于衣康酸的新型生物基水性 UV 固化涂料的制备与性能研究 [J]. *涂料工业*, 2022, 52 (9): 11–16, 23.
- [11] Dutta G, Karak N. One-pot synthesis of bio-based waterborne polyester as UV-resistant biodegradable sustainable material with controlled release attributes [J]. *ACS Omega*, 2018, 3 (12): 16812–16822.
- [12] Echeverri D, Inciarte H, Gómez C, *et al.* Development of glass fiber/unsaturated polyester-like resins based on modified castor oil [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2022, 31 (5): 595–604.
- [13] Yan Z, Wang S, Bi J, *et al.* Strengthening waterborne acrylic resin modified with trimethylolpropane triacrylate and compositing with carbon nanotubes for enhanced anticorrosion [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5 (3): 2116–2130.
- [14] 崔建东. 有机硅改性水性聚酯树脂的制备与性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- [15] Jana T, Koley T, Dhar T. Effect of branching in hyperbranched alkyd on the performance of alkyd polyurethane coating [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135 (9): 45835.
- [16] Sorce F, Ngo S, Lowe C, *et al.* The effect of structure-property relationships on the formability of pigmented polyester coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 154: 106198.
- [17] 冯鹏程, 冯俊, 张扬. 汽车中涂用水性丙烯酸改性聚酯树脂的合成及其性能 [J]. *中国涂料*, 2020, 35 (5): 31–36, 60.
- [18] Ouyang S, Lin Z, Cao L, *et al.* Preparation of excellent-water-resistance water-borne alkyd/acrylic hybrid coatings with varied maleic anhydride content [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 161: 106537.
- [19] 单天泽. 拉链头用水性氨基烤漆的制备及性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2023.
- [20] Choe Y, Kim S, Jang J, *et al.* Synthesis and characteristics of water-based, rosin-modified, polymerized oil based on dehydrated castor oil acid and zinc resinate [J]. *RSC Advances*, 2025, 15 (3): 1690–1697.
- [21] Farmer T, Castle R, Clark J, *et al.* Synthesis of unsaturated polyester resins from various bio-derived platform molecules [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2015, 16 (7): 14912–14932. ■