

水性树脂改性的技术进展^{*}

张 诚 吕翠玉 苏 畅

姚海军

(浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地,杭州 310032) (仙居县鸿润涂料有限公司,仙居 317300)

摘要 介绍了水性涂料常用的水性聚氨酯、水性醇酸树脂、水性环氧树脂等3种水性树脂,详细阐述了目前该3种水性树脂研究较多的几种改性方法,并分别对其发展前景作了展望。

关键词 涂料 树脂 水性 改性 展望

传统溶剂型涂料在生产和使用过程中所释放的有机挥发性物质(VOC)已被列为城市主要污染源。VOC不仅污染环境,影响人体健康,而且破坏生态平衡,导致温室效应,进而危及人类生存。另外,溶剂型涂料的溶剂有75%来自于石油化工,随着国际能源的日益紧张,有机溶剂成本不断上升,为了节约资源,同时避免溶剂型涂料在生产和使用过程中大量VOC造成的环境污染,涂料工业向“绿色工业”转化已是刻不容缓。与此同时,各国纷纷制定环保法对涂料中的VOC含量进行严格限制,促进了低污染型涂料的快速发展^[1]。

在开发的各种环保型涂料中,水性涂料、粉末涂料及辐射固化涂料因其符合“4E”(Economy, Efficiency, Ecology, Energy)要求而备受关注。1999年世界涂料产量中,溶剂型涂料占57%,水性涂料为20%,高固体涂料占10%,粉末涂料为8%,辐射固化涂料为2%,其它为3%,而目前水性涂料的发展速度飞快,已经占到世界涂料总产量的30%。与其它涂料相比,水性涂料因具有来源方便、易于净化、低成本、低粘度、良好的涂布适应性、无毒性、无刺激、不燃性、对环境的相容性和保护性,以及节省资源、节约能源的优点,很快被市场接受,并逐渐发展扩大,目前成为“环境友好”涂料的主要发展方向,并将成为取代传统溶剂型涂料的主要产品,具有广阔的发展前景。

在水性涂料的开发和应用领域,工业发达国家投入了大量人力、物力。美国、德国等国家早已制定了相应的法律,严格限定VOC的排放量^[2]。如何在发挥水性涂料绿色环保的优势下,有效提高其稳定性及漆膜的物理、化学性能,使其综合性能达到或超过溶剂型涂料,是该领域研究的重点和难点。国外对水性涂料的研究自20世纪60年代开始,在发展前期,对于涂膜性能未强调全面达到或超过同类溶剂型涂料,而侧重于适应环保法规要求,强调实现水性化的稳定和施工问题等,而牺牲了其使用性能。但从20世纪80年代中、后期开始,国内外强调低污染化、高性能两个目标的结合研究。

水性树脂是水性涂料最重要的组成部分,是水性涂料的主要成膜物质,直接影响其综合性能,因此水性树脂的研究与开发具有重要的应用价值,目前研究较多的水性树脂包括水性聚氨酯树脂、水性醇酸树脂、水性环氧树脂和水性丙烯酸酯等。为进一步改进基体树脂的应用性能,人们已经进行

了大量的研究,笔者将围绕前3种研究较多的水性树脂的改性进行阐述。

1 聚氨酯的水性化研究

水性聚氨酯涂料具有耐磨、耐腐蚀、耐化学药品、硬度大、弹性好等优点,同时随着新的合成和交联技术的出现和发展,人们已经可以有效控制其组成和结构,使其成为发展最快的涂料品种之一^[3]。该材料已被广泛应用于木器漆、地板漆、金属防腐、汽车涂装、皮革涂饰等领域。

水性聚氨酯主要包括单组分水性聚氨酯、双组分水性聚氨酯两大类。单组分水性聚氨酯涂料交联度低,耐化学药品性和耐溶剂性不佳,硬度、表面光泽度较低,是应用最早的水性聚氨酯涂料。双组分水性聚氨酯体系是目前的研究热点^[4]。

通过改变聚氨酯分子骨架结构的方法,可制得不同物理形态的各种水性聚氨酯^[5]。其水性化方法通常可以分为两大类:外乳化法和内乳化法^[6]。

外乳化法是先制备一定分子量的聚氨酯预聚体或其溶液,在强烈搅拌下将其和外加的乳化剂分散于水中制成水性聚氨酯乳液。1953年杜邦公司采用此法合成了聚氨酯乳液,但所得乳液及膜的物理性能差、储存稳定性不好^[7]。目前此法实际应用中较少采用。

现在聚氨酯的水性化主要采用内乳化法。此法是在聚氨酯大分子链上引入亲水基团,如羧基、磺酸基等阴离子基团,羟基醚键、聚氧乙烯链等非离子基团。这些亲水基团都能与水作用,形成氢键或者直接生成水合离子使聚氨酯溶于水,并且这些亲水组分与多异氰酸酯具有良好的相容性。此法制备的乳液特点是粒径小,稳定性好。促使聚氨酯稳定分散在水介质中的亲水性基团,会引起水性聚氨酯成膜耐水性差且易吸水等问题,因此必须对水性聚氨酯在原料、配方、合成工艺、分散技术、成膜技术等方面不断改进。水性聚氨酯研究较多的三大改性方法是丙烯酸酯改性、有机硅改性、环氧树脂改性。

1.1 丙烯酸酯改性

与其它合成高分子树脂相比,丙烯酸酯具有优异的耐光

^{*} 浙江省科技计划重大专项(绿色化工技术)(2008C01SA870001)

收稿日期:2009-10-12

性、户外曝晒耐久性,较好的耐酸碱、耐腐蚀性,极好的柔韧性和极低的颜料反应性等突出优点^[8]。通过丙烯酸酯改性后的聚氨酯同时具有聚氨酯和丙烯酸酯的优异特性,还可以达到降低成本的目的。

利用已制备的聚氨酯水分散体与丙烯酸酯进行乳液聚合,生成具有核壳结构的体系是目前丙烯酸酯改性聚氨酯常用的方法。H. Kim 等^[9]用此法配制出了具有核壳结构的丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液,发现改性乳液的电势下降,并随着二羟甲基丙酸(DMPA)含量的增大而降幅愈大,这可能是只有部分丙烯酸酯单体包裹在聚氨酯乳胶粒中,表面的阴离子基团被丙烯酸酯类共聚物或者共聚物包埋。这是制备上述复合乳液存在的一个主要问题,即丙烯酸酯单体不能完全在聚氨酯乳胶粒中引发聚合。针对这一问题,人们做了大量工作,如 U. Ebenik 等^[10]研究了低聚多元醇相对分子质量对核壳结构复合乳液性质的影响,发现随着低聚多元醇相对分子质量的增加,聚氨酯与丙烯酸酯的相容性增强,从而能与更多的丙烯酸酯进行聚合,形成具有明显核壳结构的乳胶粒。同时在聚氨酯乳液的合成过程中引入了不饱和双键或—NH₂基团,使得聚氨酯末端与丙烯酸酯的侧链形成化学交联结构,提高了两相间的相容性。

制备新型聚氨酯与丙烯酸酯复合乳液的备受关注的方法是使两者形成互穿网络聚合物。例如 J. S. Lee 等^[11]合成出聚氨酯/丙烯酸酯核壳型、具有互穿网络结构的复合乳液。结果表明,该复合乳胶粒核壳间有大量化学键存在;核壳之间交联密度提高,涂膜的吸水率提高,乳液的综合性能较好。

乳液聚合的最大优点是涂膜在室温下干燥速度快,但由于未改性多异氰酸酯固化剂在乳液中的分散性较差,导致涂膜外观较差,且适用期短。研究表明,采用丙烯酸多元醇可以改善多元醇体系对多异氰酸酯固化剂的分散性,提高双组分水性聚氨酯涂料的性能。J. Hubrechts 等^[12]将丙烯酸复合多元醇接枝到聚氨酯分子链上,制得聚氨酯/丙烯酸复合多元醇分散体,以提高聚氨酯的耐水解性。Zhou Xinhua 等^[13]以六亚甲基二异氰酸酯缩二脲为固化剂,采用相转反法,用阴离子聚丙烯酸羟基树脂对其包覆并使之分散于水中,将憎水性的六亚甲基二异氰酸酯缩二脲不经特殊分散而直接用于制备双组分水性聚氨酯。分析表明,阴离子聚丙烯酸羟基树脂包覆六亚甲基二异氰酸酯缩二脲乳胶粒及双组分水性聚氨酯都具有明显的核壳结构。近年来,关于聚氨酯/丙烯酸复合分散体的研究有较多报道^[14-15]。

1.2 有机硅改性

有机硅具有较低的表面能,将其与水性聚氨酯共混,能提高聚氨酯耐高温、耐水、耐候和透气性等特性,在弥补聚氨酯耐候性不足的同时克服了有机硅力学性能差的缺点,其在涂料、血液相容性材料等方面有着巨大的应用前景,是一种有发展潜力的新型高分子材料^[16-17]。目前,有机硅改性聚氨酯主要可分为含羟基或氨基的硅氧烷树脂改性、乙烯基硅氧烷改性^[18]或者把环氧硅氧烷作为后交联剂引入到体系

中,形成环氧交联改性水性聚氨酯体系^[19]。

Zhu Xiaoli 等^[20]采用羟烷基封端的方法,合成了带有多羟烷基官能团的硅氧烷,并以其作为水性聚氨酯的扩链剂。

Chen Hong 等^[21]用氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷(AEAPS)扩链改性聚醚型水性聚氨酯,发现成膜后水与膜表面的接触角较低,涂膜表面的防水性能显著提高。这是因为 AEAPS 具有表面富集的取向,聚氨酯链段朝向内部,而有机硅链段保持低表面能性质,表面极性降低,从而增大了表面憎水性。

S. S. Pathak 等^[22]用有机硅改性水性聚氨酯,结果表明,改性后的水性聚氨酯的综合性能得到了很大的提高,并可以用来制备高性能的铝合金涂层。

1.3 环氧树脂改性

环氧树脂改性的水性聚氨酯具有固化速度快,形成的涂膜耐水、耐溶剂、力学性能好等优点,还可增加树脂本身对基材的剥离强度。

B. K. Kim 等^[23]以环氧丙醇为原料,采用预聚体混合法制备紫外光(UV)固化水性聚氨酯,涂膜的断裂伸长率超过200%。解决了100%UV固化体系发生交联使水性聚氨酯缺少柔韧性的问题。而且涂层具有高硬度、良好的耐溶剂性和较低的吸水率等特点。

为了得到更好的改性效果,人们开始用丙烯酸酯和环氧树脂共同改性聚氨酯。P. Randhir 等^[24]用丙烯酸酯接枝的高分子量环氧树脂与乙二胺反应制得相对分子质量较高的扩链剂,制得的改性水性聚氨酯涂膜具有较高的硬度和突出的抗冲击能力,力学性能得到改善。目前对环氧树脂改性水性聚氨酯还停留在单一的合成工艺上,研究范围较窄。

1.4 其它改性方法

美国 Olin 公司使用脲丁酮作内交联剂,得到了交联改性的水性聚氨酯,其力学性能和耐溶剂性得到改善。

Chang Weiping 等^[25]合成了一种水性聚氨酯/碳纳米管复合材料,这种水性聚氨酯乳液储存稳定,涂膜的耐热温度提高了26℃,拉伸强度提高了370%,拉伸弹性模量提高了170.6%。Zhao Caixia 等^[26]合成了一种水性聚氨酯/羟基磷石灰(HAP)纳米复合材料,该材料的热稳定性和力学性能都得到了很大的提高。

Zhu Mingjie 等^[27]合成了含氟的聚氨酯分散体。研究发现,由于引入线性的含氟烷烃链,改性后的棉纤维具有更好的疏水性能,当含氟聚氨酯的质量分数为8%时,棉纤维具有超疏水性能。

水性双组分聚氨酯涂料存在着耐水性和耐化学药品性不足等问题,另外多异氰酸酯固化剂会带来一些刺激性或毒性。今后聚氨酯研究的重点将是对聚氨酯分子结构进行更好地设计,采用各种方法将具有特殊性能的分子链节引入聚氨酯分子中,例如纳米材料改性、植物油改性^[28]、蒙脱土改性^[29]、有机氟改性、酪蛋白改性^[30]等,以及开发新型高效亲水扩链剂、引入专用交联剂等手段以提高水性聚氨酯的综合

性能,水性聚氨酯的研究将朝着高性能和多功能方向发展。

2 醇酸树脂的水性化研究

水性醇酸树脂具有较好的光泽、柔韧性、附着力、对颜料的润湿性能及施工性能优异、涂层丰满等优点,而且其单体来源丰富、价格低、品种多、配方变化大、性能好,也是发展最早、产量最大的合成树脂。醇酸树脂的另一优点是基本不依赖于石油产品,因此醇酸树脂具有得天独厚的价格优势。目前已广泛应用于木器装饰涂料、铁道车辆、汽车涂料、船舶工业、建筑等领域。

成盐法是醇酸树脂水性化最常用的方法,目前成盐法已基本实现工业化。闫福安等^[31]用偏苯三酸酐提供亲水基团,采用成盐法一步合成自干水溶性醇酸树脂。该方法得到的漆膜性能和水溶性较为理想。但水性醇酸树脂往往存在着耐水性差、贮存稳定性差、涂膜硬度低等问题,为进一步提高水溶性醇酸树脂的综合性能,通常需对其进行改性,其中丙烯酸、有机硅和苯乙烯的改性效果显著。

2.1 丙烯酸改性

用丙烯酸改性水性醇酸能明显提高其耐水性、耐化学药品性及力学强度等性能。

E. Levine 等^[32]利用丙烯酸改性水性醇酸树脂,明显改善涂膜的光泽、干燥性、早期耐水性、流变性及与各种助剂的相互作用,缩短了干燥时间,提高了柔韧性,使得涂膜的综合性能得到提高。

水解稳定性差是醇酸树脂存在的一个主要问题,最近 E. Akbarinezhad 等^[33]通过向醇酸树脂中引入丙烯酸共聚物的方法,得到改性水性醇酸树脂,其在常温下 4 个月后,数值只增长了 23.5%,具有很好的稳定性。

P. Phaphant 等^[34]用甲基丙烯酸丁酯与马来酸酐进行自由基共聚,得到羧基官能团丙烯酸共聚物,再与改性后的棕榈油进行反应,改性后的水性醇酸树脂涂膜耐酸碱性能得到明显提高。

U. Pirta 等^[35]合成了用于水性木器胶粘剂的丙烯酸/醇酸树脂共聚物。研究表明,增加醇酸树脂的用量可以提高聚合速度。

2.2 有机硅改性

Sun Zhengguang 等^[36]研制了一种用有机硅改性的水性醇酸树脂,它具有与水溶性醇酸树脂类似的施工性能,而且干燥性能、耐候性、耐久性、耐热性和耐水解性都得到改善,还显示出优良的外观和耐水性。目前有机硅改性水性醇酸树脂也是研究的热点,改性后的水溶性醇酸树脂最突出的特点是优异的保光性和耐粉化。

2.3 苯乙烯改性

苯乙烯改性水性醇酸树脂具有粘接力强、耐水性好、干燥速度快等特点,但是耐溶剂性、稳定性较差。Qu Jinqing 等^[37]利用苯乙烯共聚改性水性醇酸树脂,提高了其耐溶剂、贮存稳定性等性能。苯乙烯改性水性醇酸的成本较低,扩大了改性醇酸树脂涂料的应用领域。

2.4 其它改性方法

使用偏苯三酸酐改性得到的水溶性醇酸树脂具有良好的水溶性、稳定性等优点,但存在涂膜硬度低的缺点,利用苯甲酸对其改性,可以明显提高涂膜硬度,并达到降低成本的目的。Chen Weiqing 等^[38]使用纳米氧化物改性水性醇酸树脂,得到的水性树脂涂料具有优异的耐酸碱性能,此外该涂料还具有抗菌性。

如何降低水溶性醇酸树脂涂料的施工粘度、进一步增强涂膜的耐腐蚀性、改善外观和降低成本、开发新的合成方法及制备具有特种功能的水性醇酸树脂等问题是水性醇酸树脂研究的主要方向。

3 环氧树脂的水性化研究

水性环氧树脂的主要特点是防腐性能优异、粘结性强、固化物稳定性好、力学性能高、电气绝缘性佳等,主要用于防腐涂料、汽车涂料、金属罐装涂料及电器、医疗器械等领域^[39]。目前环氧树脂水性化改性方法主要包括外乳化法和化学改性法。

3.1 外乳化法

借助于外加乳化剂作用并通过物理乳化的方法可以制得相应的水性环氧树脂,根据物理乳化方式的不同可以分为机械法、相反转法^[40]。顾国芳^[41]合成了一种多表面活性中心的聚合型乳化剂,该乳化剂结构中聚醚链段和环氧树脂链段是交替排列的,并采用卧式方式吸附于被乳化的环氧树脂表面,从而更有效地防止颗粒聚集,所得的水性环氧树脂非常稳定。E. C. Galgoci 等^[42]制得了含有亲水性基团聚氧乙烯链段的反应性环氧树脂乳化剂,该乳化剂还能与胺类固化剂反应形成交联网络结构,从而阻止了乳化剂向涂膜的表面迁移,所得的水性环氧树脂也具有很好的稳定性。新型乳化剂的合成,是外加乳化剂制得水性环氧树脂的研究重点。

3.2 化学改性法

目前,通常是在环氧树脂分子链中引入有亲水作用的分子链段或者加入亲水组分来制得水性环氧树脂^[43]。化学改性法是环氧树脂水性化技术的研究重点和热点。其分散相粒子约为几十到几百纳米,贮存稳定性好,可以根据需求用不同物质改性使环氧树脂获得不同的独特性能^[44]。用于将环氧树脂水性化的化学改性法分为醚化型、酯化型和接枝反应型三种。

Zhang Zhaoyi 等^[45]采用醚化型改性法,选取对氨基苯甲酸改性二官能度双酚 A 型环氧树脂,制备了稳定的水性环氧树脂。由于氨基很容易与环氧基发生反应,同时由于环氧树脂和固化剂的溶解度参数对涂料的成膜影响较大。为使环氧树脂和固化剂的溶解度参数相匹配,提高环氧树脂涂料的性能,固化剂需具有适当的疏水性,并与环氧树脂有很好的相容性,因此环氧树脂与固化剂的匹配有一定难度。针对这一问题, Zhou Jiling 等^[46]采用聚醚多元醇二缩水甘油醚(DGEPIG)、三乙烯四胺(TETA)及液体环氧树脂(EPON828)为原料,用二步扩链法制得一种新的非离子型自乳化水性环

氧固化剂, 该固化剂具有良好的乳化液体环氧树脂的功能。M. Srividhya 等^[47]以环氧硅烷作为活性添加剂、以胺基硅烷作为固化剂加入到环氧树脂中, 有机硅烷的引入可增加涂膜的耐水性和耐溶剂性, 环氧硅烷的加入可以为体系提供更多的交联。

D. A. Dubowik 等^[48]从改变树脂和固化剂的粒度分布出发, 发明了一种新的零 VOC 的双组分环氧树脂分散体。该体系呈现出 I 型和 II 型水性环氧树脂的优点, 尤其是在固化和干燥过程中, 它的耐雨能力极强, 且具有成本低等优点。

Liu Fuchang 等^[49]用亚麻油酸等酯化环氧树脂, 再将产物与马来酸酐反应, 引入极性基; 或者将亚麻油酸先与马来酸酐反应, 所得中间产物与环氧树脂发生酯化反应, 然后中和产物中未反应的羧基; 也可以将酯化的环氧树脂与丙烯酸单体进行自由基共聚, 然后用碱中和可得到水性环氧树脂。J. L. Massigil 等^[50]用磷酸与环氧树脂中的环氧基、仲羟基发生酯化反应制得水性环氧树脂。但由于结构中的酯键容易水解, 涂膜的耐水性大大降低。为避免这一缺点, Ma Chengyin 等^[51]用 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 为单体, 在引发剂的作用下使单体与环氧树脂接枝共聚, 得到不易水解的水性环氧树脂。目前已采用接枝反应逐渐取代酯化反应方法改性环氧树脂, 在我国, 接枝反应改性研究已趋于成熟。

M. D. Soucek 等^[52]合成了一种固化产物的交联度很高的核壳式的脂环族水性环氧树脂, 其具有很高的耐热性、耐候性和良好的电性能。

由于水性环氧树脂的环境友好性, 毫无疑问将成为相关领域的主流产品^[53]。目前国内对环氧树脂的水性化研究已趋于成熟, 水性环氧树脂在我国大规模产业化应用将很快实现, 高性能水性环氧树脂的开发仍然是今后的研究重点。

4 结语

随着环保意识的日益强化, 高性能与环境友好是涂料发展的必然趋势, 因此水性树脂的水性化具有十分重要的意义。水性树脂的生产和应用已得到迅速发展, 同时随着新的合成方法的不断出现, 改性技术的日益完善, 水性树脂的研究与开发前景必将十分广阔。

参考文献

[1] Kim J H, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 179(1): 71 - 78.

[2] Karl L N. Progress in Organic Coating, 1997, 32: 131 - 136.

[3] 赵金榜. 现代涂料与涂装, 2000(2): 35 - 37.

[4] Wicks D A, et al. Progress in Organic Coatings, 2002, 44: 161 - 183.

[5] Chen Guannan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63(12): 1 - 6.

[6] 李绍雄, 等. 聚氨酯树脂[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1992: 551.

[7] 华捷. 精细与专用化学品, 1999(7): 5 - 7.

[8] Enrico F, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46: 4891 - 4899.

[9] Kim H, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 207: 169 - 176.

[10] Ebenik U, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 233: 51 - 62.

[11] Lee J S, et al. Colloid Polymer Science, 2001, 279: 959 - 965.

[12] Hubrechts J, et al. Progress in Organic Coating, 2000, 38: 67 - 77.

[13] Zhou Xinhua, et al. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(1): 99 - 104.

[14] Son S H, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 133(3): 295 - 301.

[15] Ley D A, et al. Progress in Organic Coatings, 1999(35): 109 - 116.

[16] Janusz L. Progress in Organic Coatings, 1996(27): 123 - 131.

[17] Torro-Palau Ana M, et al. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2001, 21(1): 1 - 9.

[18] 李海燕, 等. 化工进展, 2003, 22(11): 1196 - 1199.

[19] 王浩, 等. 化学建材, 2006, 22(4): 1 - 2.

[20] Zhu Xiaoli, et al. European Polymer Journal, 2005, 4(9): 1993 - 2001.

[21] Chen Hong, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(2): 295 - 301.

[22] Pathak S S, et al. Progress in Organic Coatings, 2009, 65(2): 206 - 221.

[23] Kim B K, et al. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(2): 194 - 200.

[24] Randhir P, et al. Polymer International, 2005, 54: 488 - 494.

[25] Chang Weiping, et al. Composites Science and Technology, 2005, 65: 1703 - 1710.

[26] Zhao Caixia, et al. European Polymer Journal, 2008, 44(7): 1988 - 1995.

[27] Zhu Mingjie, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(3): 1911 - 1915.

[28] Lu Yongshang, et al. Biomacromolecules, 2007(8): 3108 - 3114.

[29] Lee H T, et al. Macromolecules, 2006, 39: 6133 - 6141.

[30] Wang Niangui. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(13): 3336 - 3342.

[31] 闫福安, 等. 涂料工业, 2004, 34(8): 27 - 29.

[32] Levine E, et al. Journal of Coatings Technology, 1998, 51(657): 35 - 48.

[33] Akbarinezhad E, et al. Progress in Organic Coatings, 2009, 65(2): 217 - 221.

[34] Phapant P, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(4): 1170 - 1175.

[35] Pirita U, et al. Progress in Organic Coatings, 2008, 63(1): 92 - 99.

[36] Sun Zhengguang, et al. Organosilicon Material, 2000, 14(4): 21 - 24.

[37] Qu Jingqing, et al. Surface Technology, 2001, 30(6): 30 - 33.

[38] Chen Weiqing, et al. Jiangsu Chemical Industry, 2003, 31(6): 30 - 32.

- [39] Hideaki K, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81 (1) : 128 - 133.
- [40] Watanabe Y, et al. Polymer Engineering and Science, 1993, 33 (5) : 253 - 259.
- [41] 顾国芳. 一种水性环氧树脂涂料及其制备方法: 中国, CN1415680[P]. 2003-05-07.
- [42] Galgoci E C, et al. Journal of Coatings Technology, 1999, 71 (891) : 45 - 52.
- [43] De Wet-Roos D et al. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(8) : 1 347 - 1 360.
- [44] Hideyuki I, et al. Journal of Polymer Science, 1996, 34: 217 - 225.
- [45] Zhang Zhaoyi, et al. European Polymer Journal, 2001, 37: 1 207 - 1 211.
- [46] Zhou Jiling, et al. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, 20 (1) : 94 - 99.
- [47] Srividhya M, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005, 206: 2 501 - 2 511.
- [48] Dubowik D A, et al. Surface Coatings International, 2001, 84(A3) : 126 - 132.
- [49] Liu Fuchang, et al. Epoxy polyester, its emulsion and its preparation as well as water-base coatings containing the emulsion: USA, 7005474[P]. 2006-02-28.
- [50] Massigil J L, et al. Coating Technology, 1990, 62(781) : 31 - 39.
- [51] Ma Chengyin, et al. Journal of Wuhan University of Technology——Materials Science Edition, 2007, 12 (4) : 649 - 652.
- [52] Soucek M D, et al. Journal of Coatings technology, 2001, 73 (921) : 117 - 125.
- [53] Klein D H, et al. Progress in Organic Coatings, 1997, 32: 119 - 125.

DEVELOPMENT ON MODIFICATION TECHNOLOGY OF WATERBORNE RESINS

Zhang Cheng, L ü Cuiyu, Su Chang

(State Key Laboratory Breeding Base for Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Yao Haijun

(Xianju Hongrun Coating Co. Ltd., Xianju 317300, China)

ABSTRACT Three waterborne resins often used in waterborne coatings, such as waterborne polyurethane, waterborne epoxy resin and waterborne alkyd resin are presented. The recent development of chemical modification of the three waterborne resins is summarized and the hydrating technology on waterborne resin is prospected.

KEYWORDS waterborne coatings, resin, waterborne, modification, prospect

优惠销售 2000 ~2009 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2009 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 10 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》,优惠价 260 元/套,单册价格如下:

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,50 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,45 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 343 页,40 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 346 页,含中国工程塑料工业“十一五”发展规划,35 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 338 页,30 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 337 页,25 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105 篇,正文 373 页,20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》,论文 80 篇,正文 270 页,20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘,优惠价 170 元/盒。

本光盘除收录上述 10 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2000 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位:山东济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031

电话:(0531) 85878057 85878223 85878278

传真:(0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>