

高分子与工业

苯乙烯和丙烯酸系改性醇酸树脂涂料

瞿金清, 涂伟萍, 杨卓如, 陈焕钦

(华南理工大学化工所, 广州 510640)

摘要:综述了苯乙烯和丙烯酸系改性醇酸树脂的研究进展, 介绍了该类树脂的合成、性能及应用, 讨论了该类树脂的优缺点, 预测了苯乙烯和丙烯酸系改性醇酸树脂涂料的发展趋势。

关键词:苯乙烯; 丙烯酸; 改性; 醇酸树脂

醇酸树脂合成技术成熟、原料易得、树脂涂膜的综合性能良好, 是涂料用合成树脂中用量最大、用途最广的品种之一。但醇酸树脂涂料存在一些明显的缺点: 涂膜干燥缓慢、硬度低、耐水性、耐腐蚀性差, 气干醇酸受日光照射易黄变, 户外耐候性不佳等。苯乙烯和丙烯酸改性醇酸树脂极大的克服了这些缺点, 它将聚苯乙烯、聚丙烯酸酯的快干性、高硬度、耐水性及耐候性等性能和醇酸树脂的柔韧性、颜料承载能力强及工艺简单等优点结合起来, 既可室温氧化干燥, 又能与氨基树脂或聚氨酯树脂交联成膜, 拓宽了醇酸树脂的应用领域, 因而具有广阔发展前景。Saxena^[1]综述了苯乙烯与油及醇酸树脂共聚的反应机理、制备技术、原材料、产品分析和应用等方面的研究; Seymour^[2]比较了几种苯乙烯共聚改性醇酸树脂的工艺和性能, 但有关苯乙烯改性醇酸树脂的其它方法报道较少, 目前尚未见到丙烯酸改性醇酸树脂的综述报道。本文较全面的综述了苯乙烯和丙烯酸改性醇酸树脂的合成机理、性能和应用, 分析了该类树脂涂料的优缺点, 并预测其发展趋势。

1 苯乙烯改性醇酸树脂

单纯用苯乙烯或以苯乙烯为主, 用少量丙烯酸酯类单体制备和改性醇酸树脂统称为苯乙烯改性醇酸树脂。低分子量的聚苯乙烯与醇酸树脂不能反应, 也不相容, 故不能简单的通过冷拼或热混来改性醇酸树脂, 只能通过化学改性的途径, 将聚苯乙烯的优异性能引入到醇酸涂膜中。苯乙烯改性醇酸树脂的基本方法有双键共聚法、官能化苯乙烯改性工艺及偶氮酯自引发聚合。

1.1 双键共聚法

苯乙烯容易与含共轭双键的植物油(氧化油和异构化油)、脂肪酸或醇酸树脂发生共聚反应, 与不含共轭双键的脂肪酸或醇酸树脂的共聚反应很慢, 较难形成透明的共聚物^[3], 可通过非共轭油的异构化或采用共轭油部分取代非共轭油合成醇酸树脂, 增加醇酸树脂共轭双键的含量, 来改善共聚产物的透明性。双键共聚法改性醇酸树脂的工艺有两种, 前苯乙烯化工艺和后苯乙烯化工艺。前苯乙烯化工艺是指先将合成醇酸树脂的原料油、脂肪酸或单甘油酯与苯乙烯共聚, 然后将共聚产物与多元醇和多元酸进行缩聚反应, 合成苯乙烯化醇酸树脂。后苯乙烯化工艺是指先合成基体醇酸树

作者简介:瞿金清(1970-), 男, 1997年毕业于华南理工大学化学工程专业, 1998年在本校化学工程研究所在职攻读博士学位, 现主要从事高性能涂料树脂的合成、改性与水性化研究。

脂,然后将基体树脂与苯乙烯共聚。后苯乙烯化工艺合成的改性树脂物理化学性能较好。在共聚过程中通常有如下反应同时反生:(1)在溶剂或催化剂的存在下,苯乙烯与植物油或脂肪酸中(桐油、脱水蓖麻油或其脂肪酸)的共轭双键发生 Diels-Alder 加成反应;(2)苯乙烯和非共轭的不饱和油类(亚麻油、豆油和红花油等)反应,共聚体是由过氧化物引发剂先引发脂肪酸链上的活性亚甲基,相继在脂肪酸链上增长苯乙烯链而形成的;(3)苯乙烯本身的自聚形成聚苯乙烯均聚物;(4)苯乙烯均聚物与含有共轭双键的脂肪酸共聚,将聚苯乙烯链接枝到醇酸分子上;(5)在引发剂存在的条件下,含有双键的植物油也发生一定程度的聚合。因此双键共聚法改性的醇酸树脂是由未改性的醇酸树脂、苯乙烯均聚物和苯乙烯接枝共聚物三者混合而成,树脂组分不均匀^[1],与其它树脂的相容性较差,对颜填料的湿润性能差,树脂涂膜的流平性和平整性差,外观不理想。若苯乙烯均聚物含量过高,会导致涂膜性脆,不耐冲击。另外,共聚物体系中残留未反应的苯乙烯单体致使其罐装寿命短,贮存稳定性差。为了得到优良的苯乙烯共聚产品,大量的研究者对共聚反应的工艺和原料进行了改进。Payne^[5]报道了 α 甲基苯乙烯和苯乙烯混合单体在萘烯溶剂的作用下合成性能良好的苯乙烯化醇酸树脂的研究。Seymour^[6]证明甲基苯乙烯可增大改性树脂在脂肪族溶剂中的溶解能力,同时可改善树脂涂膜的外观;用特丁基过氧化物作为引发剂可增加改性树脂中接枝共聚物的含量,改善树脂组分间的相容性。

1.2 官能化苯乙烯改性醇酸树脂

官能化聚苯乙烯改性醇酸树脂是指在聚苯乙烯分子上引入具有反应活性的基团,如氯、硫、硝基、羧基和羟基等,通过反应基团参与醇酸树脂合成过程中的缩聚反应,将聚苯乙烯链引入到醇酸分子上,官能化的聚苯乙烯作为扩链反应的中间体。在具有反应活性的基团中,羟基已成功的引入到聚苯乙烯链端,通常合成聚苯乙烯乙二醇(PG)^[7,8],通过与苯酐、亚麻油脂肪酸和松香等反应已验证其羟基具有较强的反应活性。PG参与合成醇酸树脂有两个作用,首先能提供羟基代替其它多元醇参与醇酸树脂的缩聚反应;其次长链的聚苯乙烯能提供醇酸树脂涂膜必要的硬度、优异的耐水性和耐化学腐蚀性能。另外,聚苯乙烯的羧基官能化也有报道,Pramod^[9]等用乙烯基马来海松酸酐(VMPA)与苯乙烯共聚,使聚苯乙烯羧酸化,并能代替苯酐合成醇酸树脂。Gunning^[10]报道了含有羧基的聚苯乙烯树脂(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)合成醇酸树脂的研究。官能化苯乙烯改性醇酸树脂的优点有:(1)原料油或脂肪酸的选择上有较大的自由度,可以不用含有共轭双键的油或脂肪酸;(2)可以在醇酸树脂分子中引入最大限度的聚苯乙烯链段,而不会影响树脂体系的透明性;(3)聚苯乙烯链以化学键结合到醇酸树脂分子上,其树脂组分均匀,树脂涂膜的耐酸、碱、盐及耐溶剂性能优异,随官能化聚苯乙烯含量增大,性能趋于变好;(4)聚苯乙烯的官能化拓宽改性醇酸树脂的原料选择途径,能够搭配生产出质优价廉的树脂产品。

1.3 偶氮酯自引发聚合

偶氮酯自引发聚合是将含有偶氮基的小分子物质如 4,4'-偶氮(4-腈基戊酰氯)即 ACPC 与植物油的醇解物^[11]或高羟值醇酸树脂即多元醇的羟基反应,生成聚偶氮酯,然后利用聚偶氮酯的热分解产生自由基,引发苯乙烯聚合得到醇酸树脂分子上含有聚苯乙烯的共聚物,反应的全过程如图1所示。苯乙烯化过程中不需外加引发剂,完全由偶氮酯分子上的偶氮基热引发聚合,因此称为偶氮酯自引发聚合。这种改性工艺的关键在于多元醇的羟基结构和羟值,伯羟基空间位阻较小,极易与 ACPC 反应引入偶氮基,而仲羟基则较难。苯乙烯化产物的粘度受多元醇羟值的影响较大,低羟值多元醇与 ACPC 反应引入的偶氮基浓度低,改性产物中聚苯乙烯链段含量低,产物分子量小,因而苯乙烯化产物粘度小;反之,高羟值多元醇的苯乙烯化产物粘度高,产物的凝胶渗透色谱(GPC)

分析证实这一结果,同时也检测出产物分子量分布较均匀,表明偶氮酯自引发聚合苯乙烯化产物组合较均匀。偶氮酯自引发聚合与共聚法相比,其改性树脂涂膜具有更好的耐水性和耐碱性,并且保持了常规苯乙烯化树脂的快干性及耐酸性好的优点。Erkal^[11]等还研究了在改性体系中加入烯丙基硫醇作为链转移剂的作用,证实了烯丙基硫醇能避免常用链转移剂引起分子交联形成的非均相苯乙烯化产物,缩短了接枝到多元醇分子上的聚苯乙烯链段的长度,降低产物分子量和粘度,提高了涂膜的附着力和柔韧性。Kabasakal^[12]采用相同的工艺研究了蓖麻油体系的苯乙烯化过程。偶氮酯自引发聚合工艺的优点如下:可以在无共轭双键油、脂肪酸或氧化油的存在下苯乙烯化醇酸树脂;苯乙烯化反应不需任何引发剂或催化剂;接枝活性点在多元醇分子骨架上,避免产生大量的聚苯乙烯均聚物。但偶氮酯自引发聚合工艺耗时长(20 h 左右),苯乙烯的转化率低(60%~75%),因此工业化生产有一定的限制。

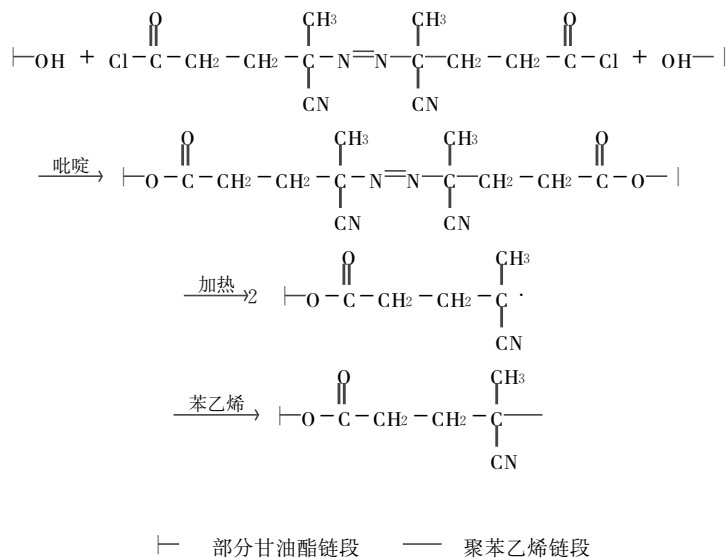


图 1 偶氮酯自引发聚合

2 丙烯酸改性醇酸树脂

丙烯酸改性醇酸可采用冷混拼用法,双键共聚法及利用两组分基团间的反应,分述如下。

2.1 冷混拼用

分子量较大的聚丙烯酸酯与醇酸树脂不易混容,即使加入分子量只有 7000~10000 的丙烯酸类聚合物,也要求与特殊的醇酸树脂配合。丙烯酸聚酯^[13]如季戊四醇三丙烯酸酯与中长油度气干醇酸树脂能很好的混容,可以提高醇酸树脂涂料的固体含量,改进涂膜的干率、硬度、耐水性及耐腐蚀性能。丙烯酸聚酯添加到氨基醇酸涂料体系中,能明显降低涂膜烘烤温度,提高涂膜硬度与光泽,并保持清漆漆膜弹性及冲击强度不受影响、磁漆漆膜的防护性能不变。含有丙烯酸缩水甘油酯^[14]的不饱和气干丙烯酸聚合物能增强丙烯酸树脂与中油长醇酸树脂的混容性,改善醇酸树脂涂膜的物理化学性能。Bakule^[15]研究了丙烯酸乳液与水溶性醇酸树脂混合体系的稳定性及涂膜性能,这种乳胶-水稀释混合体系涂膜的物理化学性能良好,而且能满足较低 VOC (Volatile Organic Compounds) 含量的要求。

2.2 双键共聚法

丙烯酸类单体能与含有双键和共轭双键的植物油、脂肪酸或醇酸树脂共聚,共聚机理和苯乙烯与醇酸树脂的反应相同。利用共聚法合成丙烯酸改性醇酸树脂时,需调整单体间的均聚速率和单体与醇酸树脂接枝共聚速率之间的平衡,反应过程中均聚物生成速率过大,会影响接枝共聚速率从而较难获得透明的树脂。用丙烯腈可以增加丙烯酸酯与醇酸分子接枝共聚的趋势^[16]。共聚法制备丙烯酸改性醇酸树脂,丙烯酸单体与醇酸树脂的共聚速率比苯乙烯与醇酸树脂共聚速率小,因此在设计醇酸配方时,共轭双键油用量需相应提高,醇酸树脂的工作常数相应缩小,丙烯酸酯用量只需为改性树脂总固体含量的15%~25%(质量分数)便可获得显著的改性效果^[17]。丙烯酸改性反丁烯二酸椰子油醇酸树脂氨基烘漆,能保持涂膜的硬度与柔韧性的良好平衡,满足涂膜超强的抗划伤性、耐化学腐蚀性和耐候性以及高光泽高丰满度要求^[18]。将顺酐化的醇酸树脂代替丙烯酸羟基官能单体(HEA或HEMA)与丙烯酸酯类单体共聚^[19],合成聚氨酯汽车修补漆用基料,在初始光泽、鲜映度及干燥性能方面均优于丙烯酸聚氨酯汽车修补漆,其涂膜的耐腐蚀性、耐化学品性、耐候性与耐久性均与丙烯酸异氰酸酯体系相似,而耐氨性则优于丙烯酸-异氰酸酯漆。因此丙烯酸改性醇酸-聚氨酯漆更适合作汽车修补涂料。丙烯酸单体与脱水蓖麻油醇酸树脂共聚,将聚丙烯酸链接枝到脂肪酸链上的活性亚甲基上^[20],共聚后醇酸树脂的碘值保持不变,树脂涂膜的实干不受接枝反应程度的影响。通过甲基丙烯酸甲酯改性醇酸能提高树脂的玻璃化温度,改善树脂涂膜的干燥性能和机械性能,其最佳改性用量为30%~40%(质量分数),过多则会由于均聚物与改性树脂发生相分离而损害涂膜性能。

Nabuurs^[21]等研究丙烯酸类单体在醇酸乳液中的聚合规律。通过游离基的离域作用及游离基转移到醇酸树脂脂肪链的不饱和双键上,延迟了丙烯酸类单体的自聚速率,降低了体系中的丙烯酸均聚物的含量。调整丙烯酸单体种类及配比、醇酸分子结构及二者的比例可得到满足各种需求的树脂品种。采用这种方法合成的丙烯酸醇酸杂合体不同于丙烯酸和醇酸乳液的混合物,具有较低的最低成膜温度(MFFT),且不需加助溶剂就能形成良好的涂膜,其涂膜性能优于丙烯酸聚合物和醇酸树脂。Wang^[22]等通过乳液和微乳液聚合合成丙烯酸类单体(甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸)改性醇酸树脂。研究了反应速率、乳液粒径、接枝效率及涂膜性能等。结果表明微乳液聚合是首选工艺,反应稳定且没有凝结物的生成。

2.3 利用两组分基团间的反应

2.3.1 保留双键合成丙烯酸改性醇酸树脂 在合成丙烯酸改性醇酸树脂中,仍然保留丙烯酸的双键,以使其在漆膜固化过程中发挥作用,该法能生产高性能和高固体含量的涂料。保留丙烯酸酯双键改性醇酸树脂的方法有丙烯酸的烷基酯与醇酸树脂多元醇进行酯交换反应;丙烯酸缩水甘油酯与醇酸树脂的羧基反应;丙烯酸 β 羟丙酯先与异氰酸酯反应如TDI、HDI等,再将异氰酸酯封端的中间体与醇酸树脂的羟基反应;丙烯酸单体直接与醇酸树脂的羟基反应。项庆安、苏梅^[23]等研究了丙烯酸单体在适宜的催化剂、阻聚剂和溶剂的存在下,与高羟基醇酸树脂的直接酯化合成丙烯酸氨基烘漆,这种工艺能降低烘漆的烘烤温度,提高烘漆的机械性能特别是硬度。其缺陷在于丙烯酸单体的利用率低,一般在85%左右。张所信、张珍明^[24]等人采用同样的方法,利用丙烯酸单体和顺酐合成丙烯酸猪油醇酸树脂烘漆,改善了猪油醇酸树脂的性能。

2.3.2 单甘油酯法 Solomon^[25]首先提出用含羧基的丙烯酸共聚物与单甘油酯反应,以酸值控制缩聚反应程度。当反应达到一定程度后加入邻苯二甲酸酐和多元醇,进一步缩聚到终点,称此改性方法为单甘油酯法。Fletcher^[26]研究了共聚物与单甘油酯之间的缩聚程度对改性树脂底漆的抗碎

落性的影响,指出共聚物与单甘油酯之间的反应程度达到 80% 以上,能明显改善底漆的抗碎落性。Hopwood^[27]指出了采用单甘油酯法在醇酸树脂中引入 30% (质量分数) 以上 MMA-MAA 共聚物时,所制磁漆的漆膜性脆、挠曲性不好。探讨了两种增加丙烯酸系含量的方法,即一种是采用 MMA-MBA-丙烯酸胺的增塑聚合物与 30% (质量分数) 甲基丙烯酸酯类改性醇酸树脂进行掺合,这种方法可提供良好的漆膜性能,但涂膜的耐候性有所降低;另一种方法在原有含羧基共聚物中拼入增塑单体,保证全部丙烯酸系组分进入最终三维空间网状结构的漆膜中,采用这种方法可使丙烯酸系共聚物改性量高达 40% (质量分数)。Gunning^[10]比较了单甘油酯法和共聚法改性醇酸树脂的性能。指出两种工艺合成的树脂具有相似的表干性能,在实干性能方面,采用单甘油酯法合成的树脂,因树脂分子上含有大量的双键和 α 亚甲基,保证涂膜含有足够的可交联的反应活性点,所以比共聚法有较好的实干性能。另外用单甘油酯法制得的树脂对非极性溶剂具有较大的容忍度,说明其组分均匀,不存在大量的聚丙烯酸类均聚物。采用单甘油酯法改性醇酸树脂,羧基丙烯酸预聚物的分子量及分布和预聚物中羧基的浓度对合成改性树脂的性能影响很大,丙烯酸预聚物的分子量太大且分布不均匀,影响预聚物与醇酸树脂的反应性能,没有参加反应的预聚物与醇酸树脂的相容性差,直接影响改性树脂涂膜的外观及重涂性。羧基浓度过低^[28],预聚物中有较多的丙烯酸预聚物不含羧基,无法参加反应接枝到醇酸树脂分子上而游离存在,用常用醇酸树脂的溶剂(如 200# 溶剂油)不能溶解而出现分层与浑浊,即使使用较强溶解能力的溶剂能溶解,其涂膜的重涂性也差;羧基浓度过高,预聚物的反应官能度较大,反应工艺难以控制,易于胶化。另外,丙烯酸预聚物的合成工艺影响预聚物的分子结构及羧基的分布,因而也影响改性树脂的性能。单甘油酯法改性醇酸树脂可以在植物油醇解结束后加入丙烯酸预聚物,也可将植物油、多元醇和丙烯酸预聚物先进行醇解反应^[29],醇解过程中,丙烯酸预聚物的羧基已经同羟基先进行酯化反应,避免了与苯酐发生竞争反应。

2.3.3 脂肪酸法 脂肪酸法是丙烯酸改性醇酸树脂的新方法,首先合成具有反应活性的丙烯酸预聚物,这种预聚物不仅含有羧基,而且含有羟基,既能和多元醇反应,又能和脂肪酸、多元酸反应。合成树脂的原料采用脂肪酸代替植物油,采用一步法工艺即丙烯酸预聚物与合成醇酸树脂的原料同时加入反应釜。配方设计方面也不同于单甘油酯法,丙烯酸预聚物以等质量代替干性油脂肪酸,而不是代替多元酸或多元醇。脂肪酸法合成丙烯酸改性水性醇酸树脂^[30]能明显改善树脂涂膜的性能,包括提高涂膜的光泽、缩短涂膜的干燥时间和增强树脂涂膜的早期耐水性能。丙烯酸预聚物的玻璃化温度对改性树脂涂膜的硬度影响较大,玻璃化温度高的丙烯酸预聚物能提高树脂涂膜的硬度,玻璃化温度低的丙烯酸预聚物能作为树脂涂膜的内增塑剂,可提高树脂涂膜的抗冲击性能和耐候性。丙烯酸预聚物的改性量对涂膜的早期耐水性、外观及涂膜冲击影响较大。采用脂肪酸法合成丙烯酸改性醇酸树脂与聚氨酯树脂交联^[31]可作为高档工业维护涂料。

3 苯乙烯和丙烯酸系改性醇酸树脂涂料的应用领域

苯乙烯改性醇酸树脂涂料,具备三大特点即粘接力强、耐水性好和干燥速度快。苯乙烯醇酸树脂底漆,能渗入底材内部,与底面牢固结合,因此苯乙烯醇酸树脂制造的清漆和底漆,成为各种高档漆及水性漆的优质封闭底漆。苯乙烯醇酸漆干燥速度快,可缩短施工周期,提高工效,广泛应用于各种室内金属机具、建筑构件。由于苯乙烯醇酸涂膜的耐水性好,使它一直是我国内河船舶漆首选产品。它的防潮防蚀性能在军事工业、炮弹贮存和保护涂料方面亦获得应用。高品质的苯乙烯改性醇

酸树脂涂料快干、耐磨、耐冲洗、耐久及耐老化等,可广泛应用于交通路标涂料。美国 Amoco 化学公司研制的 α 甲基苯乙烯改性醇酸树脂快干涂料成为一种性能优良的马路划线漆,已获得广泛应用。

丙烯酸醇酸涂料的特点是光泽高,一般在 90%~100%,实干时间 6h~8h,并且保色、保光性优于醇酸树脂,丙烯酸醇酸涂料性能良好且易刷涂施工,使它成为最佳民用漆品种。居室家具、室内建筑门窗量大面广,一直使用酚醛类和醇酸类漆,但它们却存在回粘性严重,易泛黄,不耐水等共同特点,而丙烯酸醇酸涂料恰好解决了这些问题,因此它是用民漆的升级换代产品;

汽车工业所用的面漆可采用丙烯酸改性醇酸氨基烘漆,这种面漆不仅具有丙烯酸氨基烘漆的抛光性、硬度和化学保护性能,而且具有醇酸氨基烘漆的流平性、外观鲜映度及丰满度等。在汽车修补漆方面,丙烯酸树脂与异氰酸酯的固化涂膜体系的柔韧性、交联密度及干燥时间等方面有一定的局限性,而用丙烯酸改性的羟基醇酸树脂与异氰酸酯固化能克服这些缺陷。

丙烯酸改性醇酸树脂广泛应用于户外大型钢结构及轮船等的装饰与保护,在经常受到紫外光、高湿度及海水等的侵蚀条件下,传统醇酸树脂涂料极易粉化、退色和失光。改性树脂弥补了醇酸树脂涂膜的耐候性及耐久性不足的缺陷,延长其使用寿命。

苯乙烯和丙烯酸改性醇酸树脂涂料还可应用于火车车厢涂料、纺织机构涂料及中高档溶剂型外墙涂料等。

4 发展趋势

苯乙烯和丙烯酸改性醇酸树脂涂料的发展趋势为高性能、高固体分含量、功能化、水性化。高性能指改性树脂在克服醇酸树脂缺陷的基础上,解决现有苯乙烯和丙烯酸改性树脂的外观、耐溶剂性、抗冲击性、重涂性及超强的耐候性等方面的不足,扩大其应用领域。高固体分含量和水性化是涂料发展的趋势,是环保法对涂料 VOC 含量严格限制的结果。提高改性树脂的固体含量,可以从分子结构入手,设计低分子量、具有高反应活性的官能化丙烯酸低聚物,同时结合使用部分高效溶剂;改性树脂的水性化一方面可采用乳液聚合方法合成丙烯酸醇酸树脂乳液,另一方面可采用脂肪酸法合成改性水溶性醇酸树脂,提高水性醇酸涂料的耐黄变性及干燥速度。功能化改性树脂的制造可在丙烯酸预聚物中引入官能基团(如引入卤素、磷等),将官能基团引入醇酸树脂分子上,合成阻燃、防水、防油和防霉杀菌等功能树脂。

参考文献:

- [1] Saxena R, Saxena M S. Paintindia, 1990, 40(9):43.
- [2] Seymour R B, Storey R F. European Coatings Journal, 1990, 10:5.
- [3] Shukla M C, Vasishtha A K. J Oil & Colour Chemists Assoc, 1985, 3:71~75.
- [4] Gupta J B, Saxena M S, Vasishtha A K. Paintindia, 1980, 30(7):13.
- [5] Payne H F. Organic Coating Technology, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 1954, 311.
- [6] Seymour R B, Storey R F, Omelia A. Polymer Mater Sci Eng, 1988, 59:1144.
- [7] Pasari S, Chandra S. Pigment and Resin Technology, 1979, 8(5):12.
- [8] Agarwala S. Journal of Coatings Technology, 1983, 55(706):43.
- [9] Pramod K. Pain & resin, 1992, 64(4):23.
- [10] Gunning R, Solomon D H. J Oil & Colour Chem Assoc, 1964, 47:319.
- [11] Erkal F S, Erciye A T, Yagci Y. Journal of Coatings Technology, 1993, 65(827):37.

- [12] Kabasakal O S, Guner F S, Arslan A et al. Journal of Coatings Technology, 1996, 68(860) :57.
- [13] 刘国杰. 涂料工业, 1984, 4:50.
- [14] Wit J. The Ninth International Conference in Organic Coatings Science and Technology, New York, 1984.
- [15] Bakule R D, Deldonno T A. Journal of Water Borne Coatings, 1984, 7(1) :2~9.
- [16] Mayo F R, Gould C W. Journal of the Americal Oil Chemists' Society, 1964, 41:25~29.
- [17] 徐伟良. 涂料技术, 1996, 4:23.
- [18] Kovacs L, Charlesworth D. J Oil & Colour Chem Assoc, 1963, 46:47~50.
- [19] 李美兰, 译. 涂料技术, 1997, 4:41~46.
- [20] Majumdar S, Kumar D, Nirvan Y P S. Journal of Coatings Technology, 1998, 70(879) :27~33.
- [21] Nabuurs T, Baijards R A, German A L. The 20th International Conference in Organic Coatings Science and Technology, Athens, 1994.
- [22] Wang S T, Schork F J, Poehlein G W et al. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(12) :2069~2076.
- [23] 项庆安, 苏梅, 张玲. 涂料工业, 1987, 6:11~15.
- [24] 张所信, 江龙法, 刘敬忠, 等. 涂料工业, 1991, 1:14~17.
- [25] Solomon D H. J Oil & Colour Chem Assoc, 1962, 45:88~94.
- [26] Fletcher J R, Kelly D P, Solomon D H. J Oil & Colour Chem Assoc, 1963, 46:127~131.
- [27] Hopwood J J, Pallaghy C, Solomon D H. J Oil & Colour Chem Assoc, 1964, 47:289~296.
- [28] 罗道胜. 福建化工, 1998, 2:13~16.
- [29] 张所信. 涂料工业, 1987, 3:6~9.
- [30] Levine E, Kuzma J. Journal of Coatings Technology, 1998, 51(657) :35~48.
- [31] Patel P N, Raval D A, Mannari V M. International Journal of Polymeric Materials, 1998, 39(3~4) :213~225.

Development of Alkyd Resin Modified With Styrene and Acrylics

QU Jin-qing, TU Wei-ping, YANG Zhuo-ru, CHEN Huan-qin

(*Institute of Chemical Engineering of SCUT, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: Recent advances on styrene and acrylic modified-alkyd resin are reviewed in detailed, the syntheses, properties and applications of modified alkyd resin are introduced. Advantages and disadvantages of modified resin are discussed and the possible trend of this resin is pointed out.

Key words: Styrene; Acrylic; Modified; Alkyd resin