

# 紫胶改性的研究\*

李绍家 刘凤书 杨海云 易鹏 邓疆

(中国林业科学研究院资源昆虫研究所)

**摘要** 本文介绍了用单宁酸、松香钙、草酸、脲醛树脂等物质对紫胶片进行改性的研究过程和结果。在大量试验的基础上,证明用单宁酸和松香钙对紫胶进行改性,能够提高其耐热性能和附着力;用脲醛树脂进行改性,能提高紫胶的耐腐蚀性能;用草酸改性,可以改善紫胶的颜色。研制出的改性紫胶漆膜,经盐雾试验,结果表明其耐盐雾腐蚀的能力提高了1.38倍。

**关键词** 改性紫胶;漆膜;紫胶片

紫胶是一种具有特殊性能的天然树脂,它的酒精或碱溶液的涂膜坚硬,具有光泽和韧性。将它涂饰在金属、木材、玻璃、橡胶板等表面粘着力强,使其具有抗酸、防潮、防锈、耐油等特点,电绝缘性和热塑性良好,对人无毒和刺激性等,是一种具有多种用途的天然树脂,广泛用于国防、电器、涂料、机械、橡胶、塑料、医药、制革、造纸、印刷、油墨和食品等工业部门<sup>[1]</sup>。但紫胶亦有弱点,如性脆,软化点低,抗水、抗热和抗化学品能力差,使它的用途在某些方面受到了限制<sup>[1]</sup>。为扩大紫胶产品的使用范围,以适应不同工业部门的特殊需要,多年来,国内外已经开始研究紫胶的改性。即在紫胶树脂中加入其它物质使其进行化学反应,得到具有特殊性能的改性紫胶,取得了很大成功。

我们调查了紫胶在金属表面作涂料的应用情况。据使用厂家反应,目前我国使用的国产甲级片胶颜色深,耐腐蚀性差,涂于金属制品表面后,影响其质量和外观色泽。为此,我们对紫胶进行了改性研究。通过进一步研究紫胶树脂的组成、理化性质,选择能改变紫胶树脂分子化学结构的有效物质作为改性材料,进而配成近百种配方,从中筛选出优异者。

研究结果得到的改性紫胶用于金属或非金属制品的涂覆,它具有蜡质低、附着力强、热乙醇不溶物低、干燥快以及颜色浅等优点,与甲级片漆相比,溶解速度快,漆液加热不稠,放置不结皮,涂膜耐盐雾性能提高1.38倍,使用厂家感到满意。

## 一、材料与方 法

### (一) 材料

1. 国产甲级片胶 系昆明虫胶厂出产,其颜色指数为18\*。
2. 国产脱色紫胶片 云南省耿马虫胶厂生产,颜色指数为3—5\*。

本文于1988年8月24日收到。

\* 本文经中国林科院资源昆虫研究所侯开卫副研究员审阅,有关试验得到国营东北机械制造厂张兴业副总工程师和王振兴、张秀、刘凤久等工程师的大力协助,在此一并致谢。

3. 化学试剂 单宁酸(工业纯,符合黔Q/HG 6-80)、草酸(工业纯,符合HG3-988-76)、尿醛树脂(符合NQ-20)、松香钙(酸值在100以下,软化点在100℃以上)、乙醇(工业纯,符合GB394-81)。

## (二) 方法

1. 改性紫胶的耐热试验 改性紫胶配方号: 111, 对照号: 0。111号配方: 甲级紫胶片9.92 g、单宁酸0.03 g、松香钙0.05 g、乙醇25.0 ml。将紫胶片、单宁酸、松香钙研细,混匀后溶解在乙醇中。

0号配方: 甲级紫胶片10.0 g、乙酸25.0 ml。将紫胶片研细并溶于乙醇中。

实验方法: 将111号、0号紫胶漆分别涂于3×6 cm的三块玻璃片上,涂膜均匀,厚薄一致。待膜干后,将其放在沸水中煮,记录漆膜破坏时间。

2. 改性紫胶涂膜的耐酸腐蚀试验 改性紫胶配方号: 111、118, 对照号: 0。111号与0号同前。118号配方: 甲级紫胶片9.89 g、单宁酸0.03 g、松香钙0.05 g、尿醛树脂0.03 g、乙醇25.0 ml。将上述各物质研细,混匀后溶于乙醇中。

实验方法: 将111、118与0号紫胶漆分别涂于3.5×8.5 cm的三组供试马口铁皮上,涂膜均匀一致。待漆膜彻底干后,浸入5%盐酸中浸泡,观察漆膜破坏情况。

3. 改善漆膜颜色试验 将4份5 g甲级紫胶片粉碎后,分别溶于4份10 ml乙醇中,再分别加入0.1, 0.05, 0.02, 0.006 g草酸。混匀后分别涂于3.5×8.5 cm的四组供试马口铁板表面,凉干后观察其颜色。

4. 综合性试验 根据以上试验,将各改性物质同时对紫胶进行改性,配成的涂料作耐热、耐盐腐、耐酸腐和颜色等试验。

改性胶配方号: 134、138, 对照号: 0。134号配方: 甲级紫胶片9.86 g、松香钙0.05 g、单宁酸0.02 g、草酸0.02 g、尿醛树脂0.05 g、乙醇25.0 ml。138号配方: 脱色紫胶片9.86 g、松香钙0.05 g、单宁酸0.02 g、草酸0.02 g、尿醛树脂0.05 g、乙醇25.0 ml 分别将上两组配方混匀,研细,放60℃烘箱中30 min,不时搅拌,然后溶于乙醇中。0号配方同前。

将上述134号、138号、0号漆分别均匀地涂于5×9 cm的高碳钢金属表面,待漆膜干后四周用石蜡封口,用前面同样的方法作耐热、耐酸腐蚀试验,并加作耐盐腐蚀试验,即将试件浸入3%的NaCl水溶液中,观察漆膜破坏情况。

5. 盐雾、湿热试验 改性胶配方号: 138, 对照号: O<sub>1</sub>。O<sub>1</sub>号配方: 10 g脱色紫胶片溶于25 ml乙醇中。138号配方同前。试件制备方法同实验(4)。

盐雾试验: 按ANSI/ASTMB 117-73方法进行,温度控制在35±2℃,用5%NaCl水溶液连续喷雾,当试件生锈时,记录时间。

湿热试验: 按GB 1740-79方法进行。温度控制在40±2℃,湿度要求在95±2%,观察记录同盐雾试验。

表1 改性与不改性紫胶漆膜在沸水中破坏情况

配方号	漆膜开裂时间	漆膜掉光时间
111	120 min 漆膜不开裂	130 min 漆膜仍完好
0	30 s	2 min 10 s

## 二、试验结果

1. 耐热试验 改性(111号)与不改性(0号)紫胶漆膜的耐热试验结果如表1。

由表 1 可见，用单宁酸与松香钙改性的紫胶漆膜有良好的耐热性能，其耐热能力明显地优于对照。同时，本试验也显示了 111 号改性紫胶漆的附着力比对照显著提高。

2. 耐酸腐蚀试验 三组不同的紫胶漆膜经过 5% 盐酸腐蚀后，其破坏情况如表 2。

表 2 不同方法改性与不改性紫胶漆膜耐酸腐蚀能力对比

配方号	漆膜干燥时间 (h)	在 5% HCl 中浸泡时间 (h)	漆膜破坏情况
111	8	102	漆膜 1/2 面积被腐蚀并生锈。膜面无光泽
118	8	102	漆膜基本上不受腐蚀，不生锈，漆膜表面有光泽，光滑
0	8	102	漆膜表面生较多小泡，少量生锈，膜面无光泽

由表 2 可见，两种不同配方的改性紫胶漆膜耐 5% HCl 腐蚀能力亦不同，118 号所以具有较好的耐酸腐蚀性能，是由于加入了尿醛树脂的结果。

3. 改善漆膜颜色的试验 在紫胶酒精溶液中，加入不同量的草酸，其漆膜颜色亦不同(如表 3)。

表 3 在紫胶中加入不同草酸量与漆膜颜色比较

配 方	漆膜颜色	加入草酸量占紫胶量 的百分数 (%)
5 g 甲级紫胶片 + 10 ml 乙醇 + 0.1 g 草酸	暗黄色有泡	2
5 g 甲级紫胶片 + 10 ml 乙醇 + 0.05 g 草酸	土黄色较平滑	1
5 g 甲级紫胶片 + 10 ml 乙醇 + 0.02 g 草酸	金黄色光亮、平滑	0.4
5 g 甲级紫胶片 + 10 ml 乙醇 + 0.006 g 草酸	黑褐色较平滑	0.12
5 g 甲级紫胶片 + 10 ml 乙醇 + 0 g 草酸	黑色、较平滑	0

可见，在 5 g 甲级紫胶片中加入 0.02 g 草酸所配成的改性紫胶漆颜色最好，亦即加入的草酸量占紫胶重量的 0.4% 左右为最适宜，过高或过低都达不到改善颜色之目的。

4. 综合性试验 134、138 与 0 号漆膜经耐酸、耐盐、耐热试验的结果如表 4。

表 4 不同漆膜的耐热、耐腐蚀性能比较

配方号	3% NaCl 浸 42.5 h	沸水煮 2 min	5% HCl 浸 10 h
134	$\frac{4}{5}$ 面积生锈	变红色，漆膜脱落较多	漆膜表面麻点较多
138	$\frac{1}{4}$ 面积生锈	变黄色，漆膜完好，但光泽性差	漆膜基本完好
0	$\frac{4}{5}$ 强的面积生锈	变红色，漆膜大部分脱落	漆膜大部分脱落

134 号、138 号是用相同的改性物质分别对甲级紫胶片、脱色紫胶片进行改性而配制的改性紫胶漆。从表 4 可知，不同的紫胶片经过同种物质的改性所得改性胶其性能亦各异，脱色紫胶片经改性后明显地优于甲级片胶(即 138 号优于 134 号)。

5. 盐雾、湿热试验 138 号与 0<sub>1</sub> 号漆涂于金属试件，经盐雾与湿热试验结果如表 5

所示。

试验结果表明, 138号改性紫胶漆耐盐雾腐蚀性能明显地优于对照, 其耐盐雾时间较对照延长了1.38倍。

经测定, 138号改性紫胶理化指标完全符合Ly规定。

表5 盐雾、湿热试验结果比较

配方号	盐雾试验	湿热试验
138	喷雾31 h试件开始生锈	73 h后, 漆膜有裂纹
0 <sub>1</sub>	喷雾13 h试件开始生锈	73 h后, 漆膜有裂纹

### 三、初步结论

1. 用单宁酸与松香钙对紫胶进行改性, 能够提高其耐热性能和附着力。试验证明: 加入紫胶量的0.3%的单宁酸、0.5%的松香钙, 即可使改性的紫胶漆耐热性能和附着力大大提高。用尿醛树脂改性的紫胶, 其耐腐能力也显著提高。

上述结果的机理为: 紫胶树脂分子中含有羧基、羟基、酯基与醛基等官能团, 因而决定了它具有一定的化学活泼性<sup>[2]</sup>, 容易发生各种化学反应。加入单宁酸、松香钙、尿醛树脂等物质与这些活性基团发生反应后, 增大了紫胶树脂的分子量; 另外, 在改性过程中, 适当的加热也促进了紫胶分子间的聚合反应, 羟基与羧基通过半缩醛生成了线性大分子, 从而使改性的紫胶具有良好的耐热、耐腐蚀等性能。

2. 用草酸改性紫胶树脂, 制成的改性紫胶漆涂于钢铁制品表面后, 其漆膜具有颜色浅、光亮等优点。

紫胶的酒精漆(0号)涂于钢铁器具表面后, 漆膜会逐渐变黑。这是由于紫胶与铁离子生成黑色络合物所致。当加入草酸后, 它便与黑色络合物重新生成无色络合物, 从而使漆膜颜色变浅。

### 参 考 文 献

- [1] 南京林产工业学院, 1982, 天然树脂生产工艺学, 中国林业出版社, 340。  
 [2] 中国农林科学院科技情报研究所, 1975, 国外紫胶技术, 科学出版社, 118。  
 [3] Bose, P. K. et al., 1963, Chemistry of Lac, Indian Lac, 1-225.

## STUDY ON THE MODIFICATION OF SHELLAC

Li Shaojia Liu fengshu Yang Haiyun Yi Peng Deng Jiang

(The Research Institute of Economic Insects CAF)

**Abstract** The paper deals with the research on the modification of shellac by the utilization of tannic acid, rosinate calcium, oxalic acid and ureaformaldehyde resin. Through a lot of tests, the results have shown that the heat resistance and adhesive force of shellac were enhanced by adding tannic acid and rosinate calcium; that the corrosion resistance of shellac was increased by adding ureaformaldehyde resin; that the colour of shellac was improved by adding oxalic acid. The result of "salt-fog" experiment has shown that the corrosion resistance of coat of lac paint was increased by 1.38 times.

**Key words** modified lac; coat of shellac paint; shellac