

# 天然木蜡油的配方研究

颜杰, 彭涛, 唐楷

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 64300)

**摘要:** 文章以桐油、松节油等植物油为原料进行预聚, 复配制备木蜡油。产品采用红外光谱, 金相显微镜等研究手段进行分析。试验结果表明: 物质基团的变化和反应的温度有关; 耐化学介质性能较好; 采用桐油与其它预聚原料的混合物的比例为: 1: 1、2: 1、3: 1 质量之比反应得到的产物, 在添加 0.5% 环烷酸钴的作用下表干时间缩短到 4h- 5h。

**关键词:** 木蜡油; 预聚; 分析

**中图分类号:** TQ 630.4

**文献标识码:** A

## 引言

天然涂料由于完全无毒、无害、健康的天然特性受到一部分人的欢迎, 并开始逐渐被用于户内外装饰、装修领域上<sup>[1]</sup>。2001 年, 欧洲“ENAV 组织(天然涂料工业协会)”成立, 签订了各种各样的协议并共同开发材料和制定行业标准。自此, 以木蜡油为代表的环保防腐涂料进入了快速发展通道, 市场份额逐年扩大, 是一种很有发展前景的新型涂料<sup>[2,3]</sup>。

木蜡油是以天然植物油和植物蜡为基料组成, 特别适用于对环保性、耐久性要求很高的装修领域。过去主要用于对环保要求高的儿童房、星级酒店、别墅、度假村和仿古建筑<sup>[4]</sup>等外墙装修上。近年来, 木蜡油配方<sup>[5-7]</sup>不断更新改进, 开始大举进入木器家具、儿童玩具及金属防腐涂饰领域。

所有品种的油漆和水性涂料都是在木材表面形成一层理化性能很强的漆膜, 漆膜将木材表面所有的孔隙都封闭起来, 彻底阻断木材表面与空气、水分的接触, 从而避免木材受到外界的侵蚀, 但是封闭性带来的副作用使木材不能自由呼吸, 时间久了易开裂, 漆膜易脱离, 尤其用于户外木质构造物耐候性差, 耐久性差。

木蜡油能完全渗入木材, 和有漆膜存在的传统油漆在外观上截然不同, 依靠其渗透成膜的特点, 表面呈开

放式纹理效果, 不同的木材能呈现不同的真实触感, 而且可以局部修复和翻新却不留痕迹; 能够长期保持木材的各种良好性能, 有效防止木材干裂, 使木材具有透气、干燥、防腐、防虫和阻燃等优良性能, 全面提升木材的使用品质。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及仪器

桐油(一级工业品); 蜂蜡(天津市科密欧化学试剂有限公司); 二甲基硅油(工业级); 蓖麻油(AR); 松节油(AR); 松香(AR); 硬脂酸(AR); 乙二醇丁醚(AR); 石油醚(60℃-90℃)(AR); 丁酮肟(AR); 环烷酸钴。

STA409 型综合热分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司); 傅立叶变换红外光谱仪(美国); 金相显微镜(日本 Nikon 公司); WHFS-0.5 型反应釜(威海自控反应釜有限公司); 涂-4 黏度杯; QHQ 型涂膜铅笔划痕硬度仪; QFZ 型漆膜附着力试验仪。

### 1.2 桐油预聚

先将桐油、蓖麻油、松节油和松香按比例混合均匀, 其中蓖麻油、松节油和松香的质量比为: 15: 18: 20 在烧杯中加热至 120℃-130℃, 除去其中的水分; 然后将处理完的混合物放入反应釜中, 通入氮气将空气排空, 再关闭反应釜各出口阀门, 恒温搅拌, 反应温度为 240℃

- 280℃, 反应时间 5h 当反应结束后, 取样进行 IR 测试。

### 1.3 木蜡油的成膜性能测试

先将预聚产物加热至 90℃ - 120℃, 再分别将松节油、乙二醇丁醚、硬脂酸、蜂蜡和二甲基硅油混合并加入至预聚产物中, 保持 90℃ - 120℃ 并搅拌均匀, 待混合物充分混合均匀后, 进行热过滤, 除去其中的不溶物, 过滤后澄清液体冷却至室温, 再将石油醚、催干剂和丁酮肟加入混合物中, 再次搅拌均匀, 涂布于 15cm × 15cm 的橡木上, 每隔一定时间观察涂膜干燥固化情况, 利用吹棉花测定并记录涂膜表干时间, 待实干后, 按国家涂料标准检验方法分别测定其附着力、硬度和黏度等性能。主要物料的质量比见表 1。

表 1 主要物料的质量比

物料	质量比
预聚产物	60
松节油	10
乙二醇丁醚	5
环烷酸钴	0.5

### 1.4 木蜡油涂膜的热稳定性分析

待配制的木蜡油涂膜干燥固化后, 取样研碎, 进行 TG-DTA 热分析测试, 测试条件: 氮气气氛, 流量 50mL/min, 升温速度 10℃/min, 样品用量 4.8mg。

### 1.5 木蜡油涂膜的金相显微镜研究

取木料一块, 用砂纸打磨平整, 用笔画出检测部位, 对涂刷木蜡油前的图像及实干后的图像进行比较, 分析木蜡油对木料的渗透及保护性能。

### 1.6 木蜡油涂膜的测试指标

分别用国标 GB/T9755-2001、GB/T9274-1988 等检测木蜡油实干后的容器中状态、耐水性、耐酸性、耐碱性和耐洗刷性等性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 桐油预聚后的外观及性能

预聚后的成膜物质外观颜色为深红棕色的粘稠液体, 不溶于水, 可溶于二甲苯、丙酮、松节油和环己烷等溶剂, 但在正庚烷中的溶解度较小。

### 2.2 桐油预聚前后的 IR 分析

桐油预聚前的混合物溶液和预聚后产物的红外图谱如图 1 图 2 所示。

分别测定桐油预聚前后的红外吸收光谱, 桐油混合物预聚前的 IR 数据 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 为: 3012, 2926, 2855, 1745, 1461, 1377, 1240, 1163, 992, 965, 876, 726。桐油预聚后产物的 IR 数据 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 为: 3011, 2926, 2855, 1745, 1460, 1376, 1236, 1163, 1100, 991, 726。

由上述 IR 数据可知, 桐油预聚前后发生变化的红

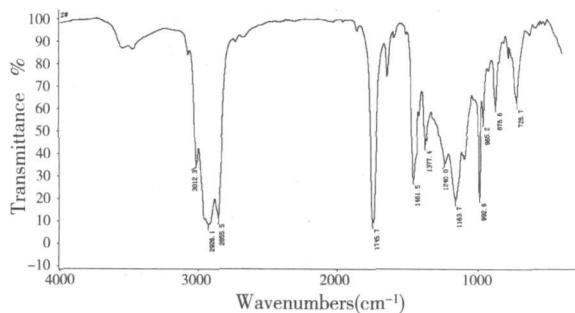


图 1 预聚前蓖麻油、桐油、松节油混合物的红外光谱图

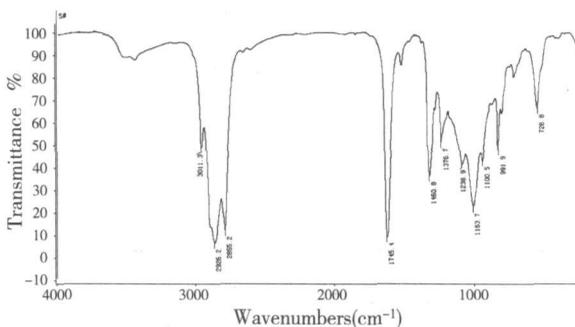


图 2 预聚后产物的红外光谱图

外吸收峰为:  $992\text{cm}^{-1}$  为共轭三键 C=C 伸缩振动,  $965\text{cm}^{-1}$  为共轭双键的 C=C 伸缩振动<sup>[8-9]</sup>,  $876.6\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$  中间的 C-C 伸缩振动, 其中, 在预聚后, 可发现  $992\text{cm}^{-1}$  的峰值变短,  $965\text{cm}^{-1}$  和  $876.6\text{cm}^{-1}$  的峰值已消失, 若反应温度增加到  $290\text{C}$  时, 则  $992\text{cm}^{-1}$  的峰值也消失, 由此说明,  $992\text{cm}^{-1}$  和  $876.6\text{cm}^{-1}$  的变化说明植物油已发生聚合, 而  $876.6\text{cm}^{-1}$  的变化则说明蓖麻油的羟基已脱水, 成脱水蓖麻油, 而后继续发生聚合反应, 因此, 基团的变化和反应的温度有关。

### 2.3 桐油预聚产物的成膜性能研究

分别取桐油与其它预聚原料的混合物的比例为: 1:1, 2:1 和 3:1 质量之比反应得到树脂样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup>, 不添加任何催干剂直接涂布于橡木上, 考察桐油预聚产物在常温条件下固化干燥成膜的性能, 实验结果见表 2。由表 2 可知, 桐油预聚需要较长时间才能干燥成膜, 因此在通常条件下较难自行干燥固化成膜。

表 2 桐油预聚产物的自干性能比较

涂膜性能	样品 1 <sup>#</sup>	样品 2 <sup>#</sup>	样品 3 <sup>#</sup>
涂-4 黏度杯, s	25.2	25.5	26.7
表干时间 /h	67	68	72
外观色泽	浅黄色, 无光	浅黄色, 无光	浅黄色, 无光
铅笔硬度	2B	2B	3B
附着力 级	2	2	2

## 2.4 配方木蜡油的催化固化成膜性能研究

将样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>按 1.3 的方法配成配方木蜡油,再向其中分别加入 0.5% 的环烷酸钴涂布于橡木上。研究了环烷酸钴对配方木蜡油催化固化干燥成膜的作用,所得配方木蜡油的涂膜性能实验结果见表 3。由表 3 可知,环烷酸钴可促进配方木蜡油的固化干燥成膜,涂膜干燥固化速度快,表干时间为 4h-5h 同时也表现出了良好的成膜性能。

表 3 桐油预聚产物的催化固化成膜性能

样品	涂膜性能				
	表干时间 /h	实干时间 /h	外观色泽	附着力级	铅笔硬度
样品 1 <sup>#</sup>	4	18	浅黄色、透明、色泽发亮	2	3B
样品 2 <sup>#</sup>	4	18	浅黄色、透明、色泽发亮	2	HB
样品 3 <sup>#</sup>	5	20	浅黄色、透明、色泽发亮	2	HB

## 2.5 配方木蜡油涂膜的热稳定性

将配方木蜡油涂布于马口铁板上,待涂膜固化干燥后,取样进行热分析测试,实验结果如图 3 所示。由图 3 可知,配方木蜡油涂膜失质量 10% 时,温度为 327°C;失质量 20% 时,温度为 368.3°C;失质量 50% 时,温度为 425°C。并且可以看出成膜后有三种物质在发生变化,通过失重质量曲线可以看出,368.3°C - 442.2°C 是由于桐油发生分解的温度区间;442.2°C - 463.0°C 是蓖麻油分解的温度区间;463°C - 500°C 为松香分解的温度区间。由此可见,木蜡油涂膜的热稳定性主要与 3 种原料的物质配比有很大关系。

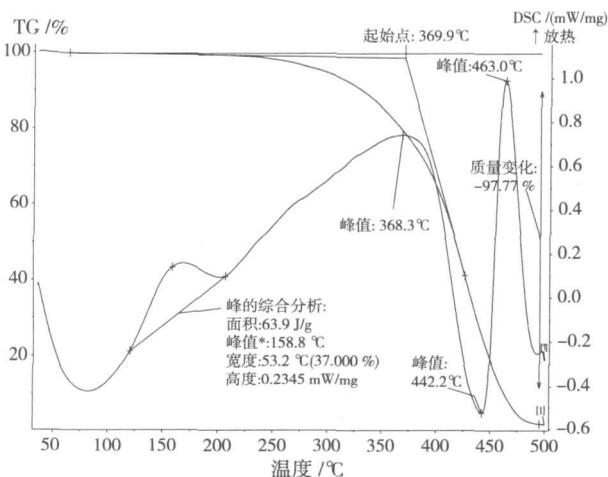


图 3 木蜡油配方涂膜的 TG-DSC 曲线

## 2.6 配方木蜡油涂膜的金相显微镜研究

按照 1.5 的方法涂布于橡木上,比较涂抹前后木料空隙上发生的变化,结果如图 4 所示。由图 4 的金相显

微镜照片可以清晰看出,木蜡油在使用前后的区别,图 4 左图可清晰地看出木料孔隙结构及排布情况,黄色且发亮的地方即为木料的空隙结构;通过图 4 右图可发现,在使用配方木蜡油后,木料的孔隙被木蜡油完全遮盖住了,形成了一层保护膜,图中凹陷的部位可看出,木蜡油顺木料孔隙渗到木料纤维内部,形成深度保护。

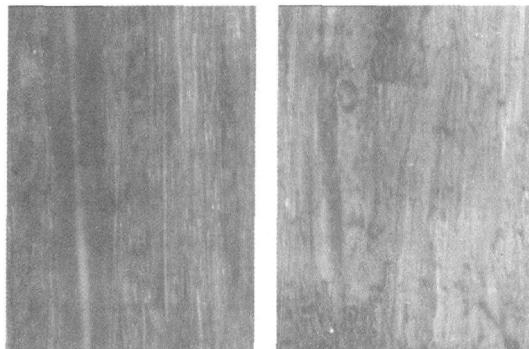


图 4 木板涂敷木蜡油配方前后的金相显微镜图

通过用金相显微镜拍木板的侧面照片,可以发现配方木蜡油对木料的渗透性,可微观表现其对木料的保护作用,结果如图 5 所示。通过图 5 可以清晰地观测到,配方木蜡油渗入到木料孔隙内部的状态,图 5 两图左下角的黑色部分为木料的边缘位置,从图 5 左图可看出,油是渗透到木料孔隙的内部,充满毛细孔隙,形成深度的保护层。而通过图 5 右图可发现,木蜡油并不是跟传统其它涂料一样,传统涂料在木料表面仅有很薄的一层,和木料融为一体,并不是形成一层厚而硬的膜进行木器防护,木蜡油是通过一层薄而软的透明薄膜,再加上渗入到木料内部的深度保护而进行木器防护的。

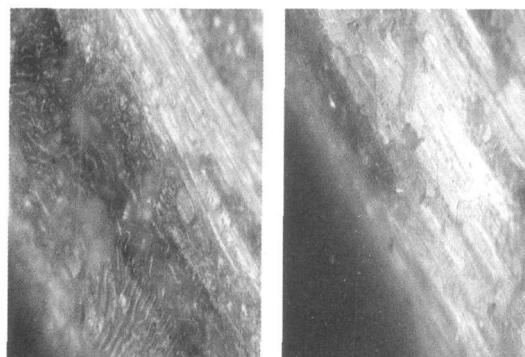


图 5 涂膜木板的侧面金相显微镜图

## 2.7 配方木蜡油涂膜的耐化学介质性能

在室温下将配方木蜡油涂膜样品分别于水中、5% NaOH 溶液、5% NaCl 溶液和 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡,考察涂膜的耐化学介质性能,结果见表 4。从表 4 可以看出,木蜡油清油本身就有很好的耐水性、耐酸性和耐盐

水性,但天然植物油主要由脂肪酸或酯组成,加之原料中的松香含有羧基,导致它自身抗碱性就很弱,遇到浓度在 5% 以上的碱液,清油所成的膜很快就发黄脱落。因此可以考虑添加蜡的量来提高木蜡油自身抗碱性差的特点,使其具备一定得抗碱能力。

表 4 配方木蜡油的耐化学介质性能

配方木蜡油	1号 玻璃板	2号 玻璃板	3号 玻璃板	4号 玻璃板
耐水性(三级水,96h)	无明显变化	/	/	/
耐盐水性(5% NaCl 48h)	/	无明显变化	/	/
耐碱性(5% NaOH, 48h)	/	/	发黄脱落	/
耐酸性(5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 48h)	/	/	/	无明显变化

### 3 讨论

通过研究发现,木蜡油与其他涂料的最大不同是对木器的防护主要是通过渗透性渗透到木质纤维内部进行深层保护,而表面仅与木质纤维形成很薄的结合膜;此预聚、复配制备的木蜡油涂膜外观色泽好,具有较高的渗透性、附着力及优良的热稳定性和耐化学介质性能。配方在催干剂环烷酸钴的作用下,很容易起皱,因环烷酸钴催干性能很强烈,因此使气干型成膜物质最外层迅速干燥,而内部未干,表面的过快干燥,势必会引起很强的皱性,而表面干燥过快,也使底部不易干,选用以钙、锌等助催干剂与环烷酸钴配合使用或稀土催干剂可调节木蜡油成膜的实干效果。

### 4 结论

(1) 通过预聚、复配制备的木蜡油可使木料保持其原有的天然的木质纹理。

(2) 配方木蜡油中物质的变化通过失重质量可以看出, 368. 3℃ 是由于蓖麻油发生分解的温度; 442. 2℃ 是桐油分解完的温度; 463℃ 为松香分解完的温度。因此木蜡油涂膜的热稳定性主要与 3 种原料的物质配比有很大关系。

(3) 木蜡油在添加 0. 5% 环烷酸钴的作用下表干

时间与自然风干相比缩短 4h- 5h。通过选用钙、锌和钴复配的催干剂或稀土催干剂进行调节,可实现木蜡油更好的底干和实干效果。

(4) 木蜡油清油本身就有很好的耐水性、耐酸性和耐盐水性,但抗碱性就很弱因此可以考虑添加蜡的量来提高木蜡油自身抗碱性差的特点,使其具备一定得抗碱能力。

(5) 从木蜡油涂膜木板的金相图像中可以看出木质纹理及空隙被木蜡油所包覆及渗透填充,而并非在木料表面形成致密而坚硬的膜,与传统的油漆漆膜的封闭性有着很强的反差,因此木蜡油对木料能形成更好的防护,更适于木料的耐候性及其自由呼吸。

### 参考文献:

- [1] 江京辉. 木蜡油简介 [J]. 研究与开发, 2007, (10): 39-40
- [2] 黄坤, 夏建陵. 桐油及其衍生物的改性在高分子材料中的应用进展 [J]. 化工进展, 2008, 27(10): 1588-1592
- [3] 蒲侠, 张兴华, 童速玲, 等. 桐油改性的研究进展及应用前景 [J]. 林产化学与工业, 2003, 37(6): 41-46
- [4] 甄广全, 李婵娟. 古建维修中砖地面改性桐油钻生试验研究(一) [J]. 文物保护与考古科学, 2005, 1(17): 27-31
- [5] Henera M L. Crystallization Behavior of Hydrogenated Sunflower Seed Oil Kinetics and Polymorphism [J]. J Am. Oil Chem. Soc., 1994, 71: 1255-1260
- [6] Martini S, Añón M C. Determination of Wax Concentration in Sunflower Seed Oil [J]. J. Oil, 2000, 77: 1087-1092
- [7] Martini S, Añón M C. Crystallization of Sunflower Oil Waxes [J]. JAOCS, 2003, 6(80): 525-532
- [8] 李国锋, 胡克良, 黄允兰, 等. 桐油预聚物改性沥青 [J]. 应用化学, 2002, (6): 544-547
- [9] 艾军, 张志谦. 桐油改性酚醛树脂的结构及固化过程的研究 [J]. 材料科学与工艺, 1996, (4): 57-62

## Research on Formulas of Natural Wax Oil

YAN Jie, PENG Taa, TANG Kai

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract** The wax oil was prepared by prepolymerization and the method of compound with tung oil, turpentine oil and other plant oils. The product was analyzed by infrared spectrum and metalloscope. The results showed that the reaction temperature affected the changing of groups. The chemical media resistance of the wax oil was good. The ratio of tung oil to other materials is 1:1, 2:1 and 3:1. The time of surface drying decreased to 4h or 5h with 0.5% cobalt naphthenate.

**Key words** wax oil, prepolymerization, analysis