

综述

耐磨型水性醇酸树脂的研究进展

鲍艳^{1,2}, 刘一帆^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 醇酸树脂具有丰满、光亮、附着力好、可生物降解等诸多优点, 广泛应用于车辆船舶、油漆涂料等行业。但醇酸树脂涂层耐久性较差, 在使用过程中易受外界摩擦应力使涂层的保护作用失效。因此, 如何对醇酸树脂涂层的机械性能进行增强, 使其在使用过程中不易遭到破坏依然是目前关注重点, 提高醇酸树脂涂层的耐磨性能至关重要。首先, 介绍了水性醇酸树脂的合成方法; 然后, 总结了合成工艺对水性醇酸树脂耐磨性能的影响; 接着, 综述了功能材料改性对水性醇酸树脂耐磨性能的影响。指出目前提升醇酸树脂涂层耐磨性能的主要方法是改进合成工艺以及利用功能材料对醇酸树脂进行改性, 从涂层强度、硬度、韧性等方面对醇酸树脂的性能进行提升。最后, 对耐磨型水性醇酸树脂今后的发展趋势进行了展望。

关键词: 水性醇酸树脂; 耐磨性能; 合成; 纳米粒子; 改性; 功能材料

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 10-1976-11

Research progress of abrasion resistant waterborne alkyd resins

BAO Yan^{1,2}, LIU Yifan^{1,2}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: The many advantages of alkyd resin, such as high-fullness, high-distinctness, good adhesion, biodegradability, has led to its wide use in industries of vehicle and ship, paint and coating etc. However, the alkyd resin-based coating is vulnerable to external friction stress in the process of use due to its poor durability, which makes the protective effect of the coating not lasting. Therefore, the current research is mainly focused on the mechanical property enhancement of alkyd resin coating, especially the wear resistance improvement, to avoid easy damage in the process of use. Herein, the synthesis methods of waterborne alkyd resin were firstly introduced, followed by summarization of the influence of synthesis conditions as well as functional material modification on the wear-resistance property of waterborne alkyd resin. It was pointed out that wear resistance improvement should be started from enhancement in the aspects of strength, hardness, toughness *via* synthesis process regulation and functional material modification. Finally, the development trend of wear-resistant waterborne alkyd resin was prospected.

Key words: waterborne alkyd resins; abrasion resistance; synthesis; nanoparticles; modification; functional materials

醇酸树脂作为发展最早、产量最大、价格低廉的合成树脂, 在 20 世纪 20 年代首次出现, 而到了 20 世纪 40 年代, 由于醇酸树脂表现出的两个显著特点, 很快取代了传统的油性树脂漆。第一个重要特点是可以使用相同的化学物质通过改变油度、醇

超量等因素开发具有不同性质且应用广泛的产品; 另一个重要特点是醇酸树脂具有与许多高分子聚合物良好的相容性, 如丙烯酸树脂、环氧树脂、酚醛树脂等, 可以对醇酸树脂改性使醇酸树脂快速成为性能优异的高分子聚合物, 应用于各种涂层材料。

收稿日期: 2022-03-25; 定用日期: 2022-05-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220271

基金项目: 国家自然科学基金 (22078188, 21878181)

作者简介: 鲍艳 (1981—), 女, 教授, E-mail: baoyan0611@126.com。

由于其所采用的合成原料可再生, 基本不依赖石油产业, 因此, 在环境问题日益凸显的今天具有得天独厚的优势。另外, 醇酸树脂成膜具有良好的柔韧性、附着力、耐候性等特点, 作为油漆、涂料等已广泛应用于建筑、木器、要求不高的金属防腐等的表面涂装。然而, 传统的醇酸树脂是以有机溶剂为介质制备而成, 有机溶剂的存在使原本环保性能优异的醇酸树脂易于产生可挥发性有机物 (VOC), 对环境带来严重危害。环境保护的压力使水性醇酸树脂的研究越来越深入。20 世纪 80 年代末, 研究者采用降低树脂黏度、增加剪切力的方法来制备醇酸树脂乳液; 20 世纪 90 年代, 研究者通过反相乳化、亲水改性等方式来增加醇酸树脂的水溶性; 21 世纪, 研究者从分子动力学的角度提出, 当醇酸树脂具有较低的相对分子质量与玻璃化转变温度时, 醇酸树脂的黏度较低, 完成反相乳化后会在固化干燥时形成连续的醇酸树脂薄膜, 可以保留醇酸树脂漆的优良性能, 且不含溶剂^[1]。

中国每年由于摩擦、磨损损失约 600 亿元, 每年因磨损造成的损失占国民生产总值的 4%。摩擦学在节能、环保及支撑新材料的发展中起到了不可替代的作用。醇酸树脂作为主要的成膜物质, 其涂膜较软、耐磨性能欠佳等缺点限制了其在更多领域中的应用。因此, 如何提高醇酸树脂的耐磨性能也是当今的一大需求。聚合物树脂的耐磨性能在很大程度上是由涂层的机械性能和在基体上的附着能力决定的。醇酸树脂中含有的大量极性基团能够与基体产生良好的附着力。而如何提升醇酸树脂涂层的机械性能是当今的研究重点。研究者通过改变制备过程的工艺参数和引入改性材料, 对醇酸树脂的耐磨性能进行了大量的研究。HADZICH 等^[2]采用亚麻籽油和甘油作为原料制备了不同的醇酸树脂, 研究了氧化交联时间对醇酸树脂薄膜热力学性能、机械性能和硬度的影响, 性能比工业级醇酸树脂有较大的提升; GUTOWSKI 等^[3]采用异氰酸酯 (MDI) 改性醇酸树脂, 增加了涂层交联密度, 制备出具有高强度、高抗压的合金铸件黏合剂, 固化后的抗压强度可达 10~12 MPa, 有效延长了醇酸树脂的使用时间; MIKKONEN 等^[4]以引入改性材料的方式, 利用木质纤维素增加其在醇酸树脂中的分散性制备出具有耐磨性能的硬质涂层。将其用于木材表面涂层可保护木器免受刮擦、磨损及化学腐蚀等。

基于此, 本文从优化工艺参数对水性醇酸树脂耐磨性能的影响及改性材料对水性醇酸树脂耐磨性能的提升两方面, 重点综述了提高水性醇酸树脂耐磨性能的方法及研究进展, 并对耐磨型水性醇酸树脂今后的发展趋势进行了展望, 以期为相关工作者提供借鉴与指导。

1 水性醇酸树脂的合成

醇酸树脂的制备实质上是利用脂肪酸改性不饱和和聚酯, 制备时发生的主要反应是多元醇的醇解反应以及多元醇和脂肪酸间的酯化反应^[5]。QIN 等^[6]将三羟甲基丙烷 (TMP) 与亚麻籽油 (LO) 在 180 °C 下进行醇解反应, 然后升温至 235 °C 引入间苯二甲酸 (IPA), 制备醇酸树脂 (AR), 再通过控制温度在聚合物链上引入亲水基团, 制备了水性醇酸树脂, 其制备过程如图 1 所示。按照制备原料的不同, 可分为脂肪酸法和醇解法。脂肪酸法是利用脂肪酸与多元醇、多元酸可互溶的优点, 向反应容器中一次性加入原料, 然后升温酯化来合成醇酸树脂; 醇解法是利用催化剂先将油脂和多元醇分解为不饱和脂肪酸甘油酯, 然后加入多元酸进行酯化反应。由于反应过程中有水生成, 因此, 在传统的醇酸树脂制备工艺中需采用有机溶剂以使生成的水不断被带出, 从而促进酯化反应过程不断向正向进行。为了实现醇酸树脂的水性化, 一般采取在反应结束后外加乳化剂乳化的方法 (外乳化法) 或在反应后期向醇酸树脂分子链上引入亲水性基团进行内乳化的方法 (内乳化法)。

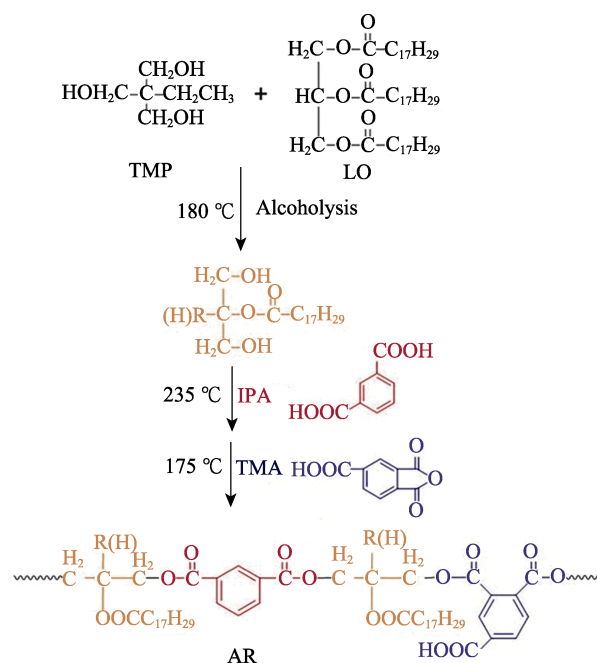


图 1 醇酸树脂制备流程示意图^[6]

Fig. 1 Flow chart of preparation of alkyd resins^[6]

外乳化法也称为相反转法, 其转变过程如图 2 所示^[7]。向醇酸树脂中加入水, 首先形成油包水 (W/O) 乳液, 随着水含量的增加, 油包水乳液逐渐转变成水包油包水 (O/W/O) 乳液, 当继续增加水含量, 并通过添加表面活性剂, 在剪切作用下, 乳液滴发生破裂, 并转变成水包油 (O/W) 乳液^[8]。

外乳化法工艺简单、操作方便、水性化比较彻底，较大幅度地保留了醇酸树脂原有的性能，成膜过程干燥速率快，成膜时的流平性和光泽度较好，但形成的乳液稳定性差，在长时间存放过程中易发生分层，均匀性较差，成膜后性能不佳。

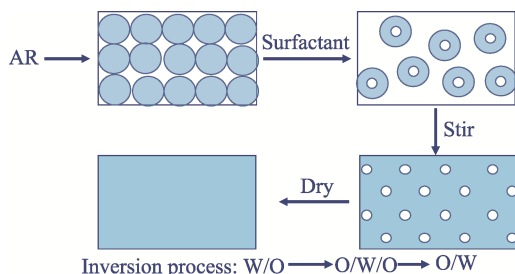


图 2 外乳化法形成水性醇酸树脂乳液的过程^[7]

Fig. 2 Formation of waterborne alkyd resins emulsion by external emulsification^[7]

按照引入亲水基团的不同，内乳化法可分为两性离子中间体法、非离子基团法和成盐法。两性离子中间体法是在醇酸树脂预聚体上通过共价键同时引入阳离子基团和阴离子基团^[9]，用于增加醇酸树脂的亲水基团，提高水溶性。该方法可避免胺或甲醛的逸出，但目前仍处于研究阶段。非离子基团法是将不带电的中性基团如羟基和醚基^[10]引入醇酸树脂分子链上，由于中性基团亲水性弱，需引入的基团数量较多，导致树脂耐水性不好、附着力差、贮存稳定性差。成盐法是指在醇酸树脂分子链上引入阴离子基团，如羧基、磺酸基等，或阳离子基团如氨基等，然后用碱或酸中和成盐，实现醇酸树脂的自乳化^[11-12]，通过成盐法制备的水性醇酸树脂具有附着力好、贮存稳定性好的优点，目前已基本实现工业化。与外乳化法相比，内乳化法具有乳胶粒粒径小、粒径分布窄、乳液稳定性好、流平性好、成膜致密、附着力好等优点。因此，内乳化法在醇酸树脂的水性化中备受关注。但内乳化法同样存在不能完全避免有机溶剂使用的缺点。为了彻底克服上述问题，采用特殊单体前期代替有机溶剂、后期参与反应引入亲水性基团，将是一种制备水性醇酸树脂的理想方法。

2 合成工艺对水性醇酸树脂耐磨性能的影响

2.1 原料对水性醇酸树脂耐磨性能的影响

醇酸树脂制备中采用的原料主要包括多元醇、多元酸、脂肪酸（油脂）以及各种助剂。脂肪酸按其不饱和程度可划分为干性油（如亚麻仁油、桐油、大麻油等）、半干性油（如豆油、棉籽油等）和不干性油（如蓖麻油、椰子油等）。干性油由于分子结构中含有大量的不饱和脂肪酸甘油酯，可以增加醇酸树脂分子链间的交联反应^[13]，因此，成膜后具有相

对较好的耐磨性能。并且脂肪酸的不饱和度越高，醇酸树脂的耐磨性能越好。常用的多元醇为三羟甲基丙烷、甘油和季戊四醇。其中，季戊四醇易形成二聚体和三聚体，活性高，常用于合成油度>60%的醇酸树脂，合成的醇酸树脂具有黏度大、固含量高等特点；甘油具有相对分子质量小、价格低廉等特点，可以合成低油度的醇酸树脂。在提升醇酸树脂耐磨性能方面，季戊四醇的反应位点比甘油多，因此，所制备的醇酸树脂耐磨性能更加优异。常用的多元酸为邻苯二甲酸酐和间苯二甲酸酐。由于间苯二甲酸酐在高温下不会环化，制备的醇酸树脂相对分子质量较大，耐磨性能更好；邻苯二甲酸酐熔点低，制备的醇酸树脂柔韧性、耐高温性和耐腐蚀性略差^[14]。原料的选择决定着醇酸树脂的结构，直接影响醇酸树脂的性能。通过选择原料来调控醇酸树脂的分子结构以提升醇酸树脂的耐磨性能是一种有效的方式。

2.2 油度对水性醇酸树脂耐磨性能的影响

油度为油脂或脂肪酸的质量占树脂总质量的百分比，代表醇酸树脂中柔性成分的含量，可以反映树脂的“软硬程度”^[15]。油度越小，所制备的醇酸树脂中的聚酯比例越高，醇酸树脂的交联密度越大，硬度越大。但油度过小，会导致体系黏度增大，易胶化，制备过程不易控制。如 GLENN 等^[16]以橡胶籽油、邻苯二甲酸酐和甘油为原料，分别制备了不同油度的醇酸树脂，其中油度为 55%的醇酸树脂各项性能最佳。当脂肪酸长链作为柔性链段时，油脂用量较多会降低醇酸树脂的硬度，增加了醇酸树脂的柔韧性^[17]。因此，在醇酸树脂制备的过程中，控制油度，即油脂或脂肪酸的添加量可以调节醇酸树脂的耐磨性能^[18]。

2.3 酸值对水性醇酸树脂耐磨性能的影响

酸值为反应体系中脂肪酸残余羧基的含量。水性醇酸树脂在制备过程中需关注的酸值有两个：一是酯化反应结束后的酸值，被称为初酸值；二是引入亲水性基团后的酸值，被称为终酸值^[19]。初酸值与终酸值含义不同。初酸值越低，说明体系中酯化反应越完全，醇酸树脂主链的相对分子质量越高^[20]，醇酸树脂的耐磨性能越好。但如果初酸值过低，说明最终产物上残留的羟基较少，会导致引入的亲水性基团的数量较少，所得水性醇酸树脂的水溶性及稳定性均较差^[21]。终酸值越低，表明体系中残余的羧基越少，醇酸树脂与水的混溶性越差，成膜后机械性能越差，但耐水性较好^[22]。酸值为醇酸树脂分子链上结合位点的数量。为了提高水性醇酸树脂的耐磨性能，在其制备过程中应选择较低的初酸值，将酯化反应进行完全，提高醇酸树脂内部的交联程度，从而提升高醇酸树脂的密度；较高的终酸值将增加醇酸树脂水性化后的稳定性，从而提高醇酸树

脂成膜后的机械性能^[23]。

2.4 碘值和醇超量对水性醇酸树脂耐磨性能的影响

碘值为醇酸树脂分子链的不饱和程度。碘值越高代表醇酸树脂中双键含量越高,其在固化过程中,与氧气交联越迅速,交联程度越高,醇酸树脂的成膜硬度越高。如大豆油、蓖麻油等高碘值脂肪酸制备的醇酸树脂常用于对硬度要求较高的木材和家具等的涂饰。醇超量是指多元醇中羟基物质的量与多元酸中羧基物质的量的比值^[24]。通过调控醇超量可以调节体系黏度。随着醇超量的增大,醇酸树脂成膜的硬度会变差。这是因为,随着反应中羟基含量的增加,平均官能度降低,体系黏度减小,相对分子质量降低,同时带有苯环的羧基含量下降,体系中的刚性基团减少^[25],耐磨性能降低。

2.5 制备方法对水性醇酸树脂耐磨性能的影响

水性醇酸树脂的制备方法可分为脂肪酸法和醇解法。脂肪酸法是一次性将多元醇、多元酸、脂肪酸加入,形成均相体系并进行酯化。其工艺灵活可控、树脂干燥性能好、成膜较硬,但原料腐蚀性大,且脂肪酸易凝固,冬季不便使用。BÜYÜKYONGA 等^[26]采用脂肪酸法合成的 4 组分丙烯酸改性醇酸树脂,考察了其涂层表面的物理性能,结果表明,采用脂肪酸法制备的水性醇酸树脂涂料固含量的增加使醇酸树脂漆膜的硬度升高,同时耐磨性能表现出与硬度测试一致的结果,涂层的耐磨性能显著提升。

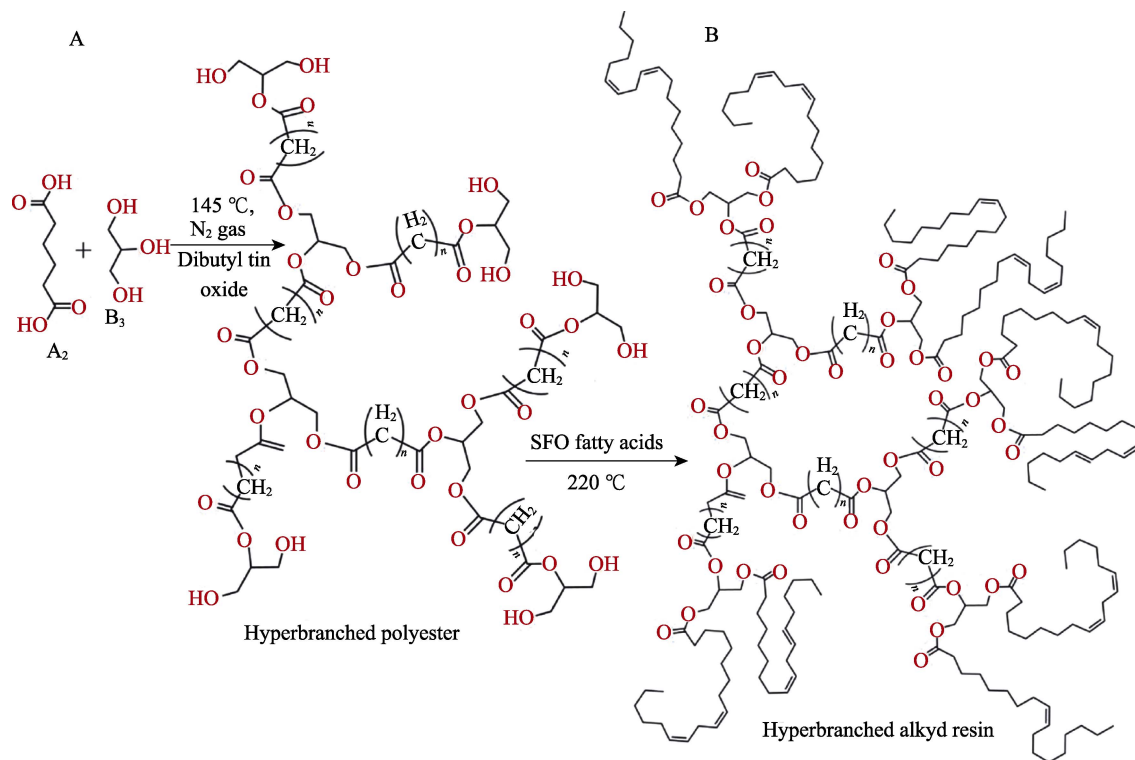
醇解法是利用多元醇将油脂醇解,然后与二元酸酯化形成均相体系,其成本较低,但树脂干燥性能差、成膜较软^[27]。综合比较,采用脂肪酸法制备的醇酸树脂分子结构复杂,成膜后机械性能好,耐磨性能也较好。

2.6 乳化方式对水性醇酸树脂耐磨性能的影响

乳化方式不同会导致醇酸树脂分子链间产生不同的交联度。例如:外乳化法对醇酸树脂分子链不产生任何影响。内乳化法由于在醇酸树脂分子链上引入了亲水性基团,亲水基的不同导致分子链间的作用力不同。其中,采用两性离子中间体法制备的水性醇酸树脂由于两性离子的存在^[28],从而影响了醇酸树脂的黏度和交联密度;采用成盐法可在分子链上嵌入刚性基团,如芳环结构等,提升涂层硬度,赋予涂层良好的耐磨性能^[29]。

2.7 水性醇酸树脂的超支化对耐磨性能的影响

聚合物的超支化是指将聚合物制备成高度支化的三维大分子,由于分子间不易缠结,因此,具有黏度低、流动性和成膜性好的优点,在醇酸树脂的合成中也得到了广泛关注^[30-32]。制备超支化醇酸树脂的关键是先合成一个超支化的聚酯多元醇,然后按照醇酸树脂的制备方法进行制备。例如,SELIM 等^[33]采用己二酸和甘油通过 A_2+B_3 的方式制备超支链聚酯(A),然后加入大豆油(SFO)脂肪酸进行缩聚反应,制备超支化醇酸树脂,其制备过程如图 3 所示。



A—超支化聚酯; B—向日葵油基超支化醇酸树脂

图 3 超支化醇酸树脂的制备过程图^[33]

Fig. 3 Flow chart of preparation of hyperbranched alkyd resins^[33]

NAIK 等^[34]利用大豆脂肪酸合成了大豆脂肪酸基超支化醇酸树脂,通过与异氰酸酯混合制备了高固含量的超支化聚合物,结果表明,通过大豆脂肪酸处理后制备的超支化醇酸树脂具有更大的交联密度、更加紧凑的空间结构,用作涂层时具有更好的耐磨效果,而且成膜后涂层表面光泽优于传统醇酸树脂。因此,通过调节合适的物质的量比及支化度是在保证表面光泽的前提下提升涂层硬度和耐磨性能的有效方法。JOVIČIĆ 等^[35]利用三羟甲基丙烷和二羟甲基丙酸合成超支化聚酯,然后利用蓖麻油作为脂肪酸对超支化聚酯进行了改性,蓖麻油脂肪酸中软链段的存在使超支化醇酸树脂的玻璃化转变温度降低。另外,蓖麻油脂肪酸中呈顺式结构的不饱和键使蓖麻油分子间的振动和弯曲比超支化聚合物中的其他部分更容易,从而提高了醇酸树脂的物理性能。尽管超支化醇酸树脂具有较好的性能,但其制备工艺较复杂、产品稳定性差。这是超支化聚合物研究者共同面临的问题^[36]。

综上所述,影响水性醇酸树脂耐磨性能的因素众多,原料的选择是从分子结构上对醇酸树脂进行调控,通过酯化反应和接枝反应改变醇酸树脂大分子的官能团、聚合度、相对分子质量等,进而提升醇酸树脂的性能;油度是通过改变醇酸树脂中柔性链段的含量,调节醇酸树脂成膜后的硬度,以提高醇酸树脂的耐磨性能;酸值是酯化反应完成程度的指标之一,也是后期醇酸树脂水性化程度的指标之一,决定着醇酸树脂的交联密度和水溶性,影响醇酸树脂成膜后的机械性能;碘值代表体系中不饱和键的数量,决定着涂层固化后的交联程度,影响涂层的硬度和耐磨性能;制备方法与乳化方式的改变也会对醇酸树脂的耐磨性能产生影响,但提升幅度较小。虽然各因素所带来的具体影响有所差异,但最终都会导致耐磨性能的变化。因此,在开发耐磨型水性醇酸树脂时应综合考虑各种因素所带来的影响,而非片面调整。

3 功能材料改性对水性醇酸树脂耐磨性能的影响

由上述影响水性醇酸树脂耐磨性能的诸多因素可知,通过调整工艺可以提升水性醇酸树脂的耐磨性能,但效果有限,难以符合现在涂料领域对醇酸树脂越来越高的要求。因此,在调整工艺的同时,采用具有优异耐磨性能的其他材料改性醇酸树脂成为当今涂料的一大发展趋势。现有常用于醇酸树脂改性材料主要包括丙烯酸树脂^[37]、聚氨酯^[38]、环氧树脂^[39]、纳米纤维素^[40]、无机纳米粒子等。

3.1 丙烯酸树脂改性对水性醇酸树脂耐磨性能的影响

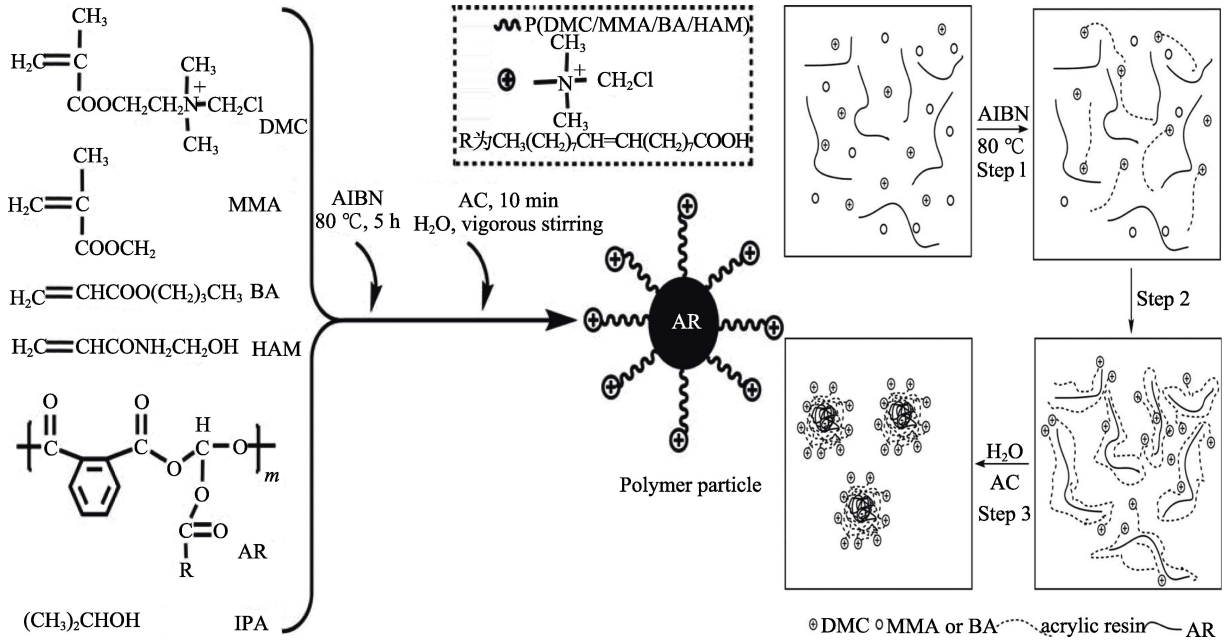
丙烯酸树脂由于容易水性化、性能优异、选择范围广,成为水性醇酸树脂的主要改性材料,其能够提高醇酸树脂水溶性、提高涂层硬度。HEISKANEN 等^[41]通过丙烯酸酯类单体(甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸)与不饱和醇酸树脂间的自由基乳液聚合,使醇酸树脂脂肪酸上的非共轭不饱和双键和丙烯酸酯类单体的双键发生共聚反应,制备了不同比例的醇酸-丙烯酸组分杂化乳液。SHUI 等^[42]将甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、羟甲基丙烯酰胺(HAN)与醇酸树脂及异丙醇(IPA)利用机械作用混合,然后发生相反转形成水包油乳液,通过静电排斥作用制备了稳定的阳离子聚丙烯酸酯杂化乳液,具体改性过程如图 4 所示。

结果表明,当醇酸树脂和丙烯酸树脂的质量比为 7:3 时,涂层表面光滑度最高,干燥速率最快。通过对不同质量比的醇酸-丙烯酸杂化乳液进行表征,可以观察到,丙烯酸树脂与醇酸树脂之间的协同作用使制得的醇酸-丙烯酸杂化乳液具有超越两者的优良性能,涂层表面光滑度更高。在耐磨机理中,表面越光滑意味着表面粗糙度越小,抗疲劳磨损能力越强。

DZICZKOWSKI 等^[43]探究了丙烯酸树脂和醇酸树脂间的接枝反应原理,发现对于油度<40%而>60%的醇酸树脂,丙烯酸树脂与醇酸树脂无论是在主链还是侧链上的双键间都不会发生接枝,且醇酸树脂与丙烯酸树脂质量比的改变会影响到杂化乳液的相对分子质量、酸值和稳定性等。从图 5 可以看出,随着丙烯酸用量的增加,涂层的抗冲击性呈现出先上升后下降的趋势。基于此,作者通过适当增加丙烯酸树脂用量来增强涂层的附着力,通过提升杂化乳液的相对分子质量,来增加涂层的黏度,提升涂层的硬度,进而对涂层的耐磨性能产生影响。

3.2 环氧树脂改性对水性醇酸树脂耐磨性能的影响

环氧树脂具有较好的热稳定性、优良的机械性能、低的 VOC、快的干燥速率等特性^[44],在改性醇酸树脂中得到了广泛应用。环氧树脂改性醇酸树脂的常用方法有两种:物理共混法和化学改性法。这两种方法相同之处均是对环氧树脂先进行酯化,然后对醇酸树脂进行改性。不同之处在于物理共混法中环氧树脂与醇酸树脂之间的相互作用较弱,化学改性法中环氧树脂与醇酸树脂之间存在强化学键。采用化学改性法对环氧树脂进行开环反应,接枝到醇酸树脂分子链上,以增强醇酸树脂涂层的耐磨性能^[45],如图 6 所示。



注: AIBN 为偶氮二异丁腈; AC 为乙酸。

图 4 聚丙烯酸酯改性醇酸树脂机理示意图^[42]

Fig. 4 Mechanism of polyacrylate modified alkyd resins^[42]

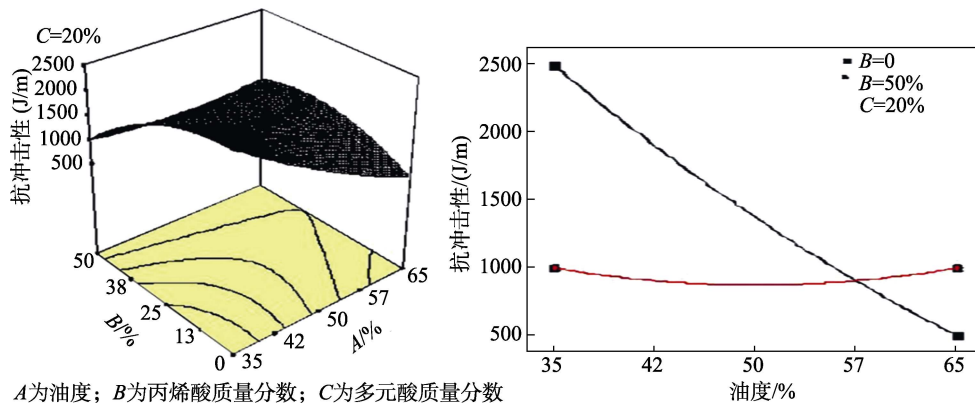


图 5 醇酸树脂涂层的抗冲击性相互作用图与 3D 图^[43]

Fig. 5 Impact resistance interaction diagram and 3D response diagram of alkyd resin coatings

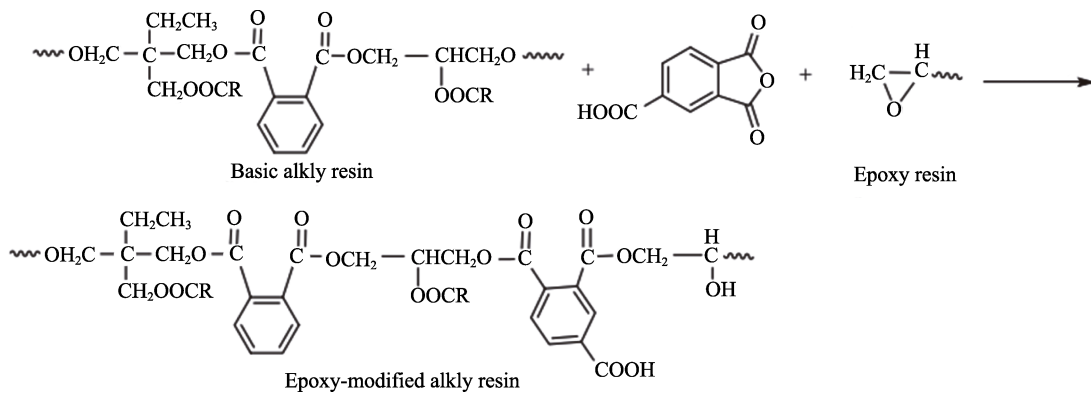


图 6 环氧树脂改性醇酸树脂机理示意图^[45]

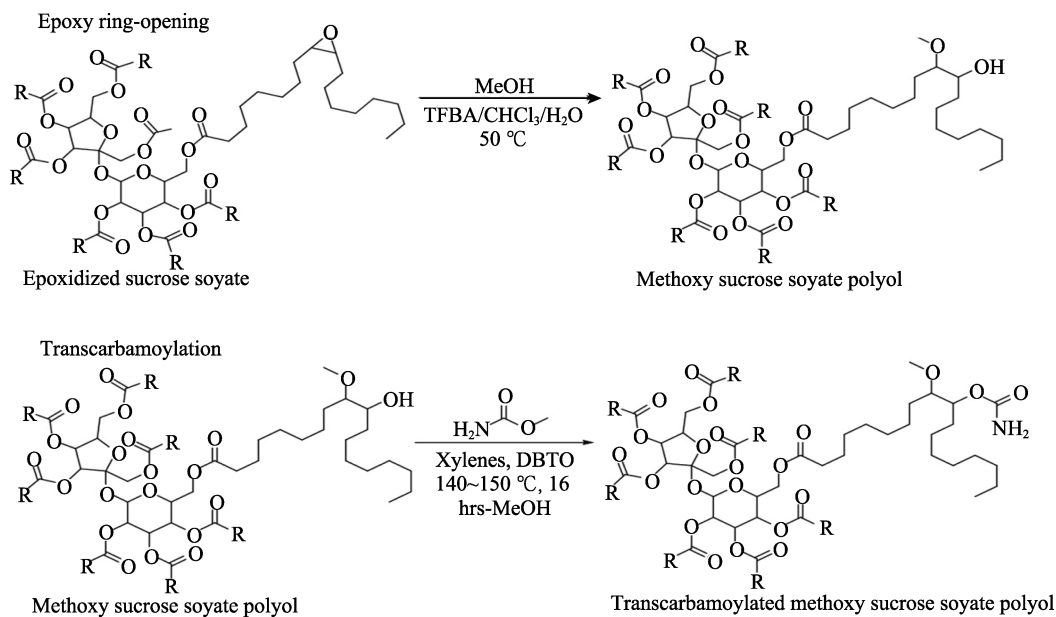
Fig. 6 Mechanism of epoxy resin modified alkyd resins^[45]

ASSANVO 等^[46]首先制备了蓖麻油基醇酸树脂, 然后加入环氧树脂, 以过氧化甲乙酮为引发剂,

聚酰胺为固化剂，利用醇酸树脂上的羟基与环氧树脂中的环氧基发生反应，结果表明，与一般醇酸树脂需在高温下的制备过程相比，环氧树脂的参与使醇酸树脂的制备过程可在一个要求较低的反应条件下进行，而且制备出的涂层机械性能良好、耐化学稳定性好，表现出高达 250 °C 的热稳定性。环氧树脂中的环氧基与水性醇酸树脂中的羟基之间产生交联作用，一方面可以减弱醇酸树脂分子间的作用力，产生增塑作用；另一方面可以增加树脂间的相容性，提升乳液的稳定性。基于此，作者通过协同环氧树脂与醇酸树脂的性能，最终制备了既有醇酸树脂的良好附着力，又有环氧树脂的良好机械性能，且耐磨性能得到极大提升的复合涂层。CAKIĆ 等^[47]将醇酸树脂与环氧树脂以及三聚氰胺进行了共混，考察了不同环氧树脂含量（以树脂固体的质量为基准，下同）对醇酸树脂混合物固化后的影响，制备了不同比例的醇酸树脂-环氧树脂-三聚氰胺复合涂层，发现当醇酸树脂-三聚氰胺比例一定时，复合涂层的力学性能随着环氧树脂含量的增加而提高，当环氧树脂含量为 5% 时，涂层的强度达到 109.2 s（突破涂层 1 μm 所用的时间），与未加入环氧树脂的涂层相比，提升了 41.82%。

3.3 聚氨酯改性对水性醇酸树脂耐磨性能的影响

聚氨酯分子主链中含有许多氨基键，单独用作涂层原料时具有高硬度和优良的耐磨性能，可以起到良好的保护装饰作用。但作为聚氨酯制备原料的异氰酸酯工艺复杂、造价昂贵，在实际应用中多用于高端产品。SARAVARI 等^[48]采用蓖麻油与植物油进行酯交换反应，然后加入甲苯二异氰酸酯，使醇酸树脂中的羟基与异氰酸酯基反应形成氨基甲酸酯键，得到聚氨酯改性醇酸树脂，结果表明，与市售醇酸树脂相比，蓖麻油基聚氨酯改性醇酸树脂的相对分子质量较大、干燥时间较长、涂层较柔软，具有优异的附着力，而且其良好的柔韧性也为涂层提供了较好的抗冲击性能。当涂层经受磨损时，可以通过作用力的分散效果减轻涂层表面受到的直接冲击，涂层反复变形能力强，不易发生表面疲劳而导致形变脱落，即耐磨性能优异。SILBERT 等^[49]利用大豆酸酯制备了大豆多元醇基醇酸树脂，然后通过与环己烷二甲醛的交联制备了醇酸树脂与聚氨酯的复合涂层，大豆多元醇的制备流程如图 7 所示，结果表明，通过高温固化后的涂层铅笔硬度可达到 H 级，抗冲击性能提升了 25%。



注：TFBA 为 4-三氟甲基苯甲酸酐；DBTO 为氧化二丁基锡；16 hrs-MeOH 代表在甲醇（MeOH）中溶解 16 h。

图 7 大豆多元醇制备流程图^[49]

Fig. 7 Flow chart of preparation of soybean polyols^[49]

3.4 纳米粒子改性对水性醇酸树脂耐磨性能的影响

纳米粒子具有高的表面活性和大的比表面积，其在溶液中分散的形式有两种：一是物理共混，即通过机械作用均匀分散到溶液中，但由于仅通过机械作用分散到水性醇酸树脂涂料中，涂料的稳定性较差，易出现沉淀等现象，在实际应用中往往会造成不便；二是化学分散，即借助表面活性剂，通过

削弱分散介质的表面张力的方式来增强纳米粒子的分散性。在具体应用中，一般采用偶联剂一端的硅氧基与纳米粒子表面的羟基进行脱水缩合反应，偶联剂另一端的官能团与醇酸树脂中的基团发生共价反应，从而将醇酸树脂与纳米粒子交联在一起，共同形成三维网状结构，对涂层进行增强^[50]。研究表明，纳米颗粒增强的复合涂层可以通过填充涂层间

的空隙和空穴, 抵抗微裂纹的产生和扩展。其中纳米粒子、醇酸树脂以及两者之间所形成的界面间相互作用对涂层的机械性能和化学性能起着关键作用。首先, 纳米粒子和醇酸树脂之间的相互作用可能导致不同微结构的产生, 有效防止裂纹的快速扩展^[51]; 其次, 醇酸树脂和纳米粒子之间的相互作用也可以通过化学键或者大分子间物理相互作用的调节来进行改善^[52]; 最后, 涂层的增强效应也在很大程度上依赖于纳米粒子与醇酸树脂所形成的界面间的相区域^[53]。通常, 相区域具有比聚合物更大的刚度, 可以显著提升涂层的耐磨性能, 纳米 SiO₂ 改性醇酸树脂的机理如图 8 所示。

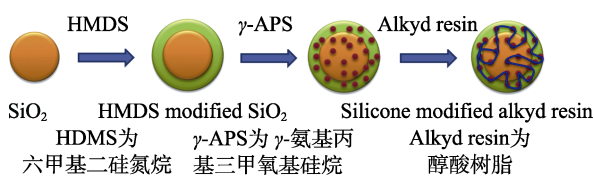


图 8 SiO₂ 纳米粒子改性醇酸树脂^[54]

Fig. 8 Modification of SiO₂ nanoparticles modified alkyd resins^[54]

在醇酸树脂的改性中, 最常见的纳米粒子主要有 SiO₂、TiO₂、ZnO、Al₂O₃ 等。研究发现, 纳米 SiO₂ 可以显著提高涂层的力学性能^[55], 其中纳米 SiO₂ 的颗粒形状和较高的固化温度对涂层的耐磨性能提升有着显著影响^[56]。MALAKI 等^[57]研究了气相法和沉淀法制备的纳米 SiO₂ 对涂层耐擦伤性和耐磨性能的增强作用, 结果表明, 纳米 SiO₂ 的添加可以显著提高涂层的力学性能, 同时发现由沉淀法纳米 SiO₂ 制备的涂层足够坚韧, 耐磨损性能优异, 造价也远低于气相法制备的纳米 SiO₂, 与纯聚合物涂层相比, 当纳米 SiO₂ 的添加量为单体总物质的量的 4%

时, 耐磨性能提升幅度 >300%。CARAMITU 等^[58]在聚合物涂层中引入纳米 TiO₂, 显著增强了涂料组分的分散性, 使涂料在成膜时可以分散得更加均匀, 成膜后物理性能更加优异。SELIM 等^[33]通过溶液浇铸法制备了含纳米 Al₂O₃ 单晶的醇酸树脂, Al₂O₃ 为层状结构, 由于其表面覆盖较多的活性羟基, 且羟基上氧孤对向外, 酸性条件下, 反应液中的 H⁺ 与羟基上的孤对氧结合, 形成水配体^[59], 因此, Al₂O₃ 在醇酸树脂溶液中分散性良好, 使树脂的整体稳定性增强, 涂层力学性能得到提升, 与纯聚合物树脂涂层相比, 添加纳米 Al₂O₃ 的涂层拉伸强度和杨氏模量分别增加约 60% 和 85%。

除上述改性方法外, 提高水性醇酸树脂的耐磨性能还可通过增加醇酸树脂体系中刚性基团的含量来实现。例如: GÜNDÜZ 等^[60]采用三聚氰胺作为核, 然后利用甲醛进行羟基化, 最后生成六羟甲基三聚氰胺。在复合涂料的制备过程中, 通过酯化反应与醇酸树脂进行交联, 且三聚氰胺中富含的 S-三嗪环刚性基团与醇酸树脂结合使醇酸树脂涂层的硬度及耐磨性能都得到较大幅度的提升。

改性材料对水性醇酸树脂耐磨性能的影响进行了总结, 见表 1。

综上所述, 可以通过多样化的改性方式, 从不同方面对醇酸树脂的耐磨性能进行提升。其中有机改性材料是通过改变醇酸树脂上的分子链结构, 链接具有不同功能的官能团, 以提升涂层硬度、韧性等, 从微观分子层面影响醇酸树脂的性能; 无机纳米粒子改性主要是利用纳米材料的微纳结构对涂层内部进行填充, 减少涂层磨损时微裂纹的产生, 同时发挥纳米材料优异的力学性能, 在涂层中均匀分布, 抵抗外界力对涂层表面产生的磨损。

表 1 改性材料对水性醇酸树脂耐磨性能的影响

Table 1 Effect of modified materials on abrasion resistance of waterborne alkyd resins

改性材料	优点	对水性醇酸树脂耐磨性能的影响
有机物	丙烯酸树脂	易水性化、性能优异、选择范围广
	环氧树脂	机械性能良好、挥发性有机化合物低、干燥速率快
	聚氨酯树脂	具有高硬度和优良的耐磨性能
纳米粒子	SiO ₂	力学性能优异
	TiO ₂	分散性良好
	Al ₂ O ₃	分散性良好
		提升乳液相对分子质量, 增加体系黏度, 提升涂层硬度
		良好附着协同机械性能, 提升复合涂层耐磨性能
		涂层较柔软, 具有良好的柔韧性, 提高涂层抗冲击性能
		制备的涂层坚韧, 耐磨损性能优异
		分散性增强, 物理性能优异
		含有较多活性羟基, 分散性、稳定性良好, 力学性能提升

4 结束语与展望

综上所述, 影响水性醇酸树脂耐磨性能的因素众多, 如醇酸树脂乳液的制备方法、制备原料、改性材料种类、制备过程中的酸值及油度等。中国已

经处于成熟期, 且醇酸树脂涂料产量在行业总产量中占很大的比例, 但仅依靠改善合成原料、优化合成工艺, 仍不能解决所有问题。因此, 在制备水性醇酸树脂的过程中, 应根据产品性能要求综合考虑制备过程中各种因素所带来的影响, 对涂料行业而

言,醇酸树脂漆具有较大的发展空间。此外,随着合成原料选择性的增加、合成工艺的改进、改性方法的更新,醇酸树脂的性能在未来也将更加优异。在涂料领域,通过提升醇酸树脂的性能并利用改性材料等对醇酸树脂进行高效改性,从而提高水性醇酸树脂的物理机械性能,并探索其在其他领域的应用以及制备过程中所涉及的机理。磨损是材料失效的主要形式之一,会造成能源和原材料的大量消耗,根据数据统计,超过 30%能源都消耗于各种生产过程中的摩擦与磨损,而其中因物料磨损造成的损失占整个磨损损失的 50%以上。而中国大多数企业科研创新实力不够,缺乏产品核心竞争力,一般仅在国内销售,很难进入国际市场,国际市场占有率较低。因此,加大涂料行业的科研投入力度,重视新材料技术的引进与消化至关重要。

未来醇酸树脂的发展将主要集中在以下 5 个方面:(1)寻找更多可用于醇酸树脂合成的优异原料,增加原料来源。如今国际上越来越多的科研工作者将目光转向一些生物废弃物,将其作为原料来制备醇酸树脂,既可以减轻废弃物对环境的污染,又可以增加醇酸树脂的原料来源,降低产品的使用价格;(2)开拓更多其他新材料对醇酸树脂进行改性,增加改性材料的种类。如 $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ ^[61]、聚苯胺^[62]、 ZnO ^[63-64]、石墨烯^[65-66]、纳米纤维素^[67]等,利用改性材料不同的性能来协同提升醇酸树脂的理化特性,通过利用不同的改性材料,提升醇酸树脂的性能,以期取代部分价格昂贵的涂料,将醇酸树脂物美价廉的特性充分发挥;(3)扩大醇酸树脂的使用范围,使其在生活中应用得更加普遍。如作为农药载体^[68],利用醇酸树脂附着性优异的特点增加农药在农作物表面的附着力;在造纸行业^[69],将醇酸树脂涂层光泽度良好的特点应用于纸张上,既增加了纸张表面的光滑度,又提升了纸张的韧性。目前,醇酸树脂在皮革涂饰剂方面没有显著的研究结果,但作者大胆分析,皮革行业由于自身的高价值及高投入的特点,会更倾向于寻找更低价格且具有同样优异性能的涂饰剂。而通过对醇酸树脂进行改性,以达到预期效果,会是一个有效途径;已有研究者通过电纺技术制备醇酸树脂耐磨型超疏水涂层^[70],结果表明,醇酸树脂在涂层自修复方面也有着较大的潜力;(4)针对醇酸树脂反应体系复杂、反应过程难以控制等问题,继续探究醇酸树脂的制备过程及改性机理等关键科学问题;(5)进一步提升水性醇酸树脂的耐磨性能。当今超过 90%的技术设备、家用工具和建筑设施等都会用防护涂料覆盖,而醇酸树脂作为最主要的成膜物质之一,更是被广泛应

用于各个领域,提升醇酸树脂的耐磨性能,不仅可以扩大产品的使用范围,还可以延长产品的使用寿命。

参考文献:

- [1] IFIJEN I H, MALIKI M, ODIACHI I J, *et al.* Review on solvents based alkyd resins and water borne alkyd resins: Impacts of modification on their coating properties[J]. *Chemistry Africa*, 2022, 5: 211-225.
- [2] HADZICH A, GROSS G A, LEIMBACH M, *et al.* Characterization of *Plukenetia volubilis* L. fatty acid-based alkyd resins[J]. *Polymer Testing*, 2019, 82: 106296.
- [3] GUTOWSKI W V S, BŁĘDZKI A K. Fast-setting permeable alkyd/polyester composites: Moulding sands[J]. *Polymers*, 2021, 13(24): 4836.
- [4] MIKKONEN K S, KIRJORANTA S, XU C L, *et al.* Environmentally-compatible alkyd paints stabilized by wood hemicelluloses[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 133: 212-220.
- [5] GOVORIN A S, KONOVALOV N P, GUBANOV N D. Study in fatty acids of tall oils and their products of esterification by the method of IR spectrometry for analytical control of preparation of esters[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 1942(1): 012018.
- [6] QIN H, ZHOU X T, GU D F, *et al.* Preparation and characterization of a novel waterborne lambda-cyhalothrin/alkyd nanoemulsion[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(38): 10587-10594.
- [7] HOFLAND A D. Alkyd resins: From down and out to alive and kicking[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 73(4): 274-282.
- [8] CALDERON E A, SADTLER V, MARCHAL P, *et al.* Preparation of highly concentrated bitumen emulsions by catastrophic phase inversion: Follow-up of the emulsification process[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2014, 458: 25-31.
- [9] PATHAN S, AHMAD S. Synthesis, characterization and the effect of the s-triazine ring on physico-mechanical and electrochemical corrosion resistance performance of waterborne castor oil alkyd[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(45): 14227.
- [10] UZOH C F, OBODO N J, ONUKWULI O D. Exploring the effect of styrene and anhydride ratio on the coating properties of non-drying vegetable oil based alkyd resin[J]. *Journal of King Saud University Engineering Sciences*, 2016, 30(1): 12-21.
- [11] BENITHA V S, JEYASUBRAMANIAN K, HIKKU G S. Investigation of anti-corrosion ability of nano mixed metal oxide pigment dispersed alkyd coating and its optimization for A36 steel[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 721: 563-576.
- [12] MISHRA V K, PATEL K I. Synthesis and characterization of soya fatty acid-based self-emulsifiable alkyds[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2015, 36(7/9): 1036-1046.
- [13] OMOWANLE J, AYO G, HABILA J. Preparation and comparative analysis of neem and dehydrated castor seed oil alkyd resin paint coatings[J]. *Tropical Journal of Natural Product Research*, 2018, 2(9): 460-465.
- [14] FEI G Q, SUN L Y, WANG H H, *et al.* Rational design of phosphorylated poly(vinyl alcohol) grafted polyaniline for waterborne bio-based alkyd nanocomposites with high performance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 140: 105484.
- [15] HADZICH A, FLORES S, CAPRARI J, *et al.* Study of zinc tannates prepared with Tara powder (*Caesalpinia spinosa*) as anticorrosive pigments in alkyd paints and wash primer formulations[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 117(85): 35-46.
- [16] GLENN A, JENSEN A T, MACHADO F. *Salvia hispanica* L. (chia) oil as a potential renewable raw material for the production of air-dry alkyd resins[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(12): 6186-6197.
- [17] UZOH C F, MBONU O F, ONUKWULI O D. Investigating the optimum

- unsaturated fatty acid content and oil length for auto-oxidative drying of palm-stearin-based alkyd resin[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 71-80.
- [18] CHIPLUNKAR P P, PRATAP A P. Utilization of sunflower acid oil for synthesis of alkyd resin[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 93: 61-67.
- [19] GÓMEZ C, INCIARTE H, OROZCO L M, *et al.* Interesterification and blending with sacha inchi oil as strategies to improve the drying properties of castor oil[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 162: 106572.
- [20] DEBOER J W, WESENHAGEN P V, WENKER E C M, *et al.* The quest for cobalt-free alkyd paint driers[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(21): 3581-3591.
- [21] SOUCEK M D, SALATA R R. Alkyd resin synthesis[J]. *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, 2014, 7128(89): 131-143.
- [22] MA Y M, LEI R, YANG X F, *et al.* Eco-friendly waterborne alkyd resin from polyethylene terephthalate waste[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, 28(3): 1083-1094.
- [23] FLORES S, FLORES A, CALDERÓN C, *et al.* Synthesis and characterization of sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) oil-based alkyd resin[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 105289.
- [24] WALTHER S, STREHMEL B, STREHMEL V, *et al.* Functionalization of an alkyd resin with (meth)acrylate groups for photoinitiated polymerization[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 125: 316-324.
- [25] CAKI S M, RISTI I S, VLADISLAV J M, *et al.* Ir-change and colour changes of long-oil air drying alkyd paints as a result of UV irradiation[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 73(4): 401-408.
- [26] BÜYÜKYONGA Ö N, AKGÜN 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.
- [27] DONG W W (董维维). Synthesis and modification of alkyd resins[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology (武汉理工大学), 2013.
- [28] PIERLOT C, ONTIVEROS J F, ROYER M, *et al.* Emulsification of viscous alkyd resin by catastrophic phase inversion with nonionic surfactant[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2018, 536: 113-124.
- [29] RÄMÄNEN P, MAUNU S L. Structure of tall oil fatty acid-based alkyd resins and alkyd-acrylic copolymers studied by NMR spectroscopy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(2): 361-368.
- [30] MURILLO E A, PERCINO J, LÓPEZ B L. Colloidal, morphological, thermal, rheological, and film properties of waterborne hyperbranched alkyd-acrylic resins[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019, 16(5): 1223-1232.
- [31] DEHBARI N, TAVAKOLI J, KHATRAO S S, *et al.* *In situ* polymerized hyperbranched polymer reinforced poly(acrylic acid) hydrogels[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1(10): 1995-2004.
- [32] WANG F, LIU L Z, ZHANG X R, *et al.* Hyperbranched unsaturated polyester resin for application in impregnation coatings[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2016, 26(1): 1-9.
- [33] SELIM M S, YANG H, FENG L Y, *et al.* Ceramic hyperbranched alkyd/ γ -Al₂O₃ nanorods composite as a surface coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 120: 217-227.
- [34] NAIK R B, MALVANKAR N G, MAHATO T K, *et al.* Novel moisture-cured hyperbranched urethane alkyd resin for coating application[J]. *Journal of Coatings Technology & Research*, 2014, 11(4): 575-586.
- [35] JOVIČIĆ M, RADIČEVIĆ R, PAVLIČEVIĆ J, *et al.* Synthesis and characterization of ricinoleic acid based hyperbranched alkyds for coating application[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148: 105832.
- [36] ZHENG Y C, LI S P, WENG Z L, *et al.* Hyperbranched polymers: Advances from synthesis to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 46(32): 4091-4130.
- [37] OUYANG S M, LIN Z C, CAO L Y, *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.
- [38] CHARDON F, DENIS M, NEGRELL C, *et al.* Hybrid alkyds, the glowing route to reach cutting-edge properties?[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151(4): 106025.
- [39] ATAEI S, KHORASANI S N, TORKAMAN R, *et al.* Self-healing performance of an epoxy coating containing microencapsulated alkyd resin based on coconut oil[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 120: 160-166.
- [40] HUANG Y H, FENG Q M, YE C Y, *et al.* Incorporation of lignocellulose nanofibrils and bark extractives in water-based coatings for improved wood protection[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 138: 105210.
- [41] HEISKANEN N, JÄMSÄ S, PAAJANEN L, *et al.* Synthesis and performance of alkyd-acrylic hybrid binders[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 67(3): 329-338.
- [42] SHUI X J, SHEN Y D, FEI G Q, *et al.* The effect of nonionic monomer HAM on properties of cationic surfactant-free acrylic/alkyd hybrid emulsion[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(5/6): 41406.
- [43] DZICZKOWSKI J, SOUCEK M D. Factors influencing the stability and film properties of acrylic/alkyd water-reducible hybrid systems using a response surface technique[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 73(4): 330-343.
- [44] PATIL D M, PHALAK G A, MHASKE S T. Synthesis of bio-based epoxy resin from gallic acid with various epoxy equivalent weights and its effects on coating properties[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2017, 14(2): 355-365.
- [45] MA Y M, LEI R, JIANG Y J. Synthesis and characteristics of zanthoxylum bungeanum seed oil-based alkyd resin modified by epoxy resin and their blends with HMMM[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77(9): 4697-4711.
- [46] ASSANVO E F, PRONOB G P, DOLUI S K, *et al.* Synthesis, characterization, and performance characteristics of alkyd resins based on *Ricinodendron heudelotii* oil and their blending with epoxy resins[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 65: 293-302.
- [47] CAKIĆ S M, RISTIĆ I S, JAŠO V M, *et al.* Investigation of the curing kinetics of alkyd-melamine-epoxy resin system[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 73(4): 415-424.
- [48] SARAVARI O, PRADITVATANAKIT S. Preparation and properties of urethane alkyd based on a castor oil/jatropha oil mixture[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(4): 698-704.
- [49] SILBERT S D, SERUM E M, LASCALA J, *et al.* Biobased, nonisocyanate, 2k polyurethane coatings produced from polycarbamate and dialdehyde cross-linking[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(24): 19621-19630.
- [50] SELIM M S, WANG F Q, YANG H, *et al.* Hyperbranched alkyd/magnetite-silica nanocomposite as a coating material[J]. *Materials & Design*, 2017, 135: 173-183.
- [51] JEYASUBRAMANIAN K, BENITHA V S, PARKAVI V. Nano iron oxide dispersed alkyd coating as an efficient anticorrosive coating for industrial structures[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 76-85.
- [52] LI J, ECCO L, AHNIYAZ A, *et al.* Probing electrochemical mechanism of polyaniline and CeO₂ nanoparticles in alkyd coating with *in-situ* electrochemical-AFM and IRAS[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 399-408.
- [53] ZARE Y, LEE S W. Theoretical characterization of interphase properties in polymer nanocomposites[J]. *Colloid and polymer science*, 2017, 295(9): 1535-1540.