

双组分油醇酸树脂的合成及表征

王文学¹, 王玉珏¹, 曾雪琦¹, 房 乾², 王传兴^{1*}

(1. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 淄博临淄宽力塑料制品厂, 山东 淄博 255400)

摘要:以豆油、桐油、甘油和邻苯二甲酸酐为原料, LiOH 为催化剂, 采用醇解法制备醇酸树脂。通过 FT-IR 和 ¹HNMR 确定了产品的分子结构。结果表明, 催化剂质量分数为 0.05%、醇解温度为 230℃、醇解时间为 30 min、酯化温度为 170℃、酯化时间为 2 h、回流带水剂为 10~15 mL 时, 产品的性能最好; 催干剂质量分数为 0.4%、引发剂质量分数为 2%、固化温度为 80℃ 时, 膜性能较好。DSC 和 TG 分析结果表明, 醇酸树脂具有良好的热稳定性。

关键词:双组分油; 醇酸树脂; 合成; 热性能; 膜性能

中图分类号: TQ323.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)12-0156-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.033

Synthesis of alkyd resin by double-component oil and characterization

WANG Wen-xue¹, WANG Yu-jue¹, ZENG Xue-qi¹, FANG Qian², WANG Chuan-xing^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Zibo Linzi Kuanli Plastic Articles Plant, Zibo 255400, China)

Abstract: Alkyd resin is prepared through alcoholysis method by using soybean oil, tung oil, glycerol and phthalic anhydride as main materials, LiOH as catalyst. The molecular structure of the resin is determined by FT-IR and ¹H-NMR. The results show that the resin has the best performance when the amount of catalyst is 0.05 wt%, the alcoholysis temperature is at 230℃, the alcoholysis time is 30 min, the esterification temperature is at 170℃, the esterification time is 2 h, and the amount of refluxing water agent is 10~15 mL. The film shows a better performance when the amount of the drier is 0.4 wt%, the amount of the initiator is 2 wt%, and the curing temperature is at 80℃. It is known by DSC and TG that the alkyd resin has good thermal stability.

Key words: double-component oil; alkyd resin; synthesis; thermal properties; membrane properties

醇酸树脂是一种以植物油、多元酸和多元醇为原料的合成树脂^[1-2]。醇酸树脂的合成工艺^[3]通常有脂肪酸法^[4]、脂肪酸-油法^[5]、油稀释法^[6]和醇解法^[7-8]等。其中, 醇解法分为醇解反应和酯化反应两个过程, 由于工艺简单和仪器易操作等优点, 受到大家青睐。

大豆油作为半干性油, 合成的醇酸树脂性能较好, 但是豆油的碘值低且不含双键导致固化时间太长。桐油是一种干性油, 含有 2 个共轭双键, 且碘值高可很快固化, 但同时也很容易凝胶。通常用于合成醇酸树脂的多元醇有甘油、季戊四醇、新戊二醇等^[9], 多元酸有间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐等^[10], 其中邻苯二甲酸酐应用最为广泛^[11]。

笔者以豆油、桐油、甘油和邻苯二甲酸酐为原料, LiOH 为催化剂, 采用醇解法制备醇酸树脂。通

过 FT-IR 和 ¹HNMR 确定产品的分子结构; 运用 DSC、TG 和膜性能测试研究聚合物的热性能及机械性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

豆油, 工业级, 自榨; 桐油, 工业级, 安山桐油厂生产; 甘油, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 邻苯二甲酸酐, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; LiOH, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 二甲苯, 分析纯, 天津市北辰方正试剂厂生产。

智能磁力搅拌器, JRCL-DT 型, 上海予申仪器有限公司生产; 乌式黏度计, $\Phi 0.46$ mm, 上海申谊玻璃制品有限公司生产; 电热鼓风干燥箱, 101-0A 型, 天津市泰斯特仪器有限公司生产。

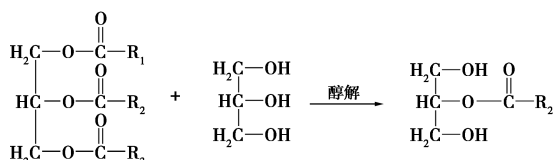
收稿日期: 2019-02-28; 修回日期: 2019-10-08

基金项目: 山东省重大科技创新工程项目(2017CXGC1104); 山东省自然科学基金(ZR2018MB034); 淄博市科学技术发展计划项目(2018kj060028)

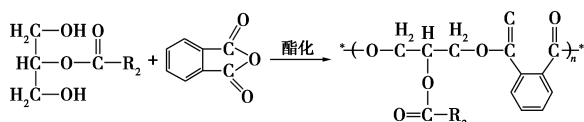
作者简介: 王文学(1995-), 女, 硕士研究生, 主要从事新型功能材料的设计与合成, 2191659359@qq.com; 王传兴(1978-), 男, 博士, 副教授, 主要从事水溶性高分子合成及应用、新型聚氨酯涂料的开发, 通讯联系人, wangchxstar@163.com。

1.2 醇酸树脂的合成

醇解反应:称取配方量的豆油、桐油和甘油,加入到四口烧瓶中。在保证 N_2 的氛围下,将温度调至 $210\sim 230^\circ\text{C}$,在温度 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 时加入适量的 LiOH 和对苯二酚进行醇解。醇解反应式为:



酯化反应:将配方量的邻苯二甲酸氢钾及适量二甲苯加入到四口烧瓶,并控制二甲苯回流的速度。当树脂的酸值与黏度都达到所要求,即可停止反应。酯化反应式为:



1.3 测试与表征

1.3.1 乙醇容忍度的测定

实验中用乙醇容忍度来确定醇解的终点。计算式为:

$$n = m/1 \quad (1)$$

式中: n 为乙醇容忍度; m 为乙醇溶液体积,mL。

1.3.2 酸值的测定

取2组试样于锥形瓶中,加入25 mL配好的甲苯乙醇混合溶液,然后摇动锥形瓶至树脂完全溶解,加入10滴酚酞,用 KOH 乙醇标准溶液滴定至溶液呈微红不褪色为止。酸值计算式为:

$$X = [(v_1 - v_2)c \times 56.1]/m \quad (2)$$

式中: X 为树脂酸值, $\text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$; v_1 为滴定 KOH 乙醇标准溶液用量,mL; v_2 为空白时 KOH 乙醇标准溶液用量,mL; c 为 KOH 乙醇标准溶液浓度,mol/L; m 为醇酸树脂质量,g。

1.3.3 黏度的测定

将溶剂置于乌式黏度计中,放于 30°C 的恒温水槽中预热10 min,溶剂流出时间记为 t_0 ,同样地,树脂溶液流出时间记为 t_1 。每组测5次,记录数据取平均值。黏度计算式分别为:

$$\eta_r = t/t_0 \quad (3)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (4)$$

$$[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)/c} \quad (5)$$

式中: η_r 为溶液黏度; η_{sp} 为增比黏度; $[\eta]$ 为特性黏数,mL/g。

1.3.4 FT-IR

FT-IR分析采用美国Thermo-Nicolet公司生产的acid valueatar-360型红外光谱仪,波数范围在 $450\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.5 $^1\text{H-NMR}$

$^1\text{H-NMR}$ 分析采用德国Bruker公司生产的acid value 500型核磁共振波谱仪。

1.3.6 凝胶色谱(GPC)分析

GPC分析采用Wates公司生产的Water-208型凝胶渗透色谱仪。

1.3.7 热性能测试

DSC分析采用德国NETZSCH公司生产的204 F1型差示扫描量热仪。TGA分析采用德国NETZSCH公司生产的STA 409 PC/PG型热重分析仪。

1.3.8 机械性能

硬度测试使用铅笔硬度计,并采用十字划痕法。漆膜的冲击性能测试参照GB/T 1732-93。附着性能测试参照GB/T 9286-1998。

1.3.9 耐水性

涂膜的耐水性测试参照GB 5209-85。

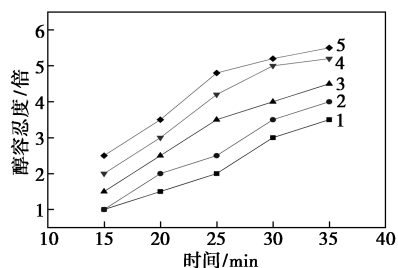
2 结果与讨论

2.1 合成醇酸树脂条件的选择

2.1.1 影响醇解反应的条件

(1) 醇解温度

醇解温度对乙醇容忍度的影响如图1所示。



1— 210°C ; 2— 215°C ; 3— 220°C ; 4— 225°C ; 5— 230°C

图1 醇解温度对乙醇容忍度的影响

由图1中可以看出,要达到同样的乙醇容忍度,醇解温度越高,所需时间越短。这是因为体系的反应温度越高,分子的运动加快,分子间碰撞的几率越高,越有利于反应物互相反应。但温度不易过高,因为多元醇之间会发生醚化及其他副反应。故适宜的体系温度为 $220\sim 230^\circ\text{C}$ 。

醇解温度对酸值和特性黏数的影响如图2

所示。

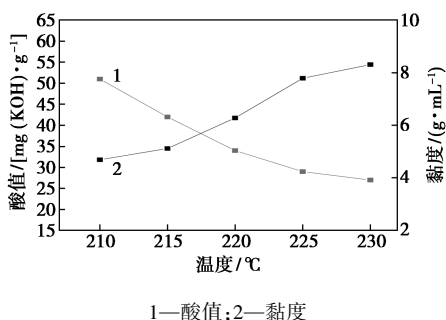


图 2 醇解温度对酸值和特性黏数的影响

由图 2 中可以看出,随着醇解温度的升高,产品的酸值不断减小,体系的特性黏数越大。这是因为醇解温度提高,醇解反应更彻底,产生的单甘油酯就越多,苯酐参与反应的羧基数越多,体系的酸值就越小。基团数反应生成的分子质量就越大,体系越黏稠。

(2) 催化剂

催化剂对醇解反应的影响如表 1 所示。

表 1 催化剂对醇解反应的影响

催化剂	时间/min	乙醇容忍度/倍
有	30	6
无	70	1

从表 1 中可以看出,加入催化剂,醇解反应 30 min 达到 6 倍乙醇容忍度;而不加入催化剂的反应多于 1 h 乙醇容忍度才达到 1 倍,醇解很慢,说明加入催化剂能够有效地加快醇解速度。

催化剂质量分数对乙醇容忍度的影响如图 3 所示。

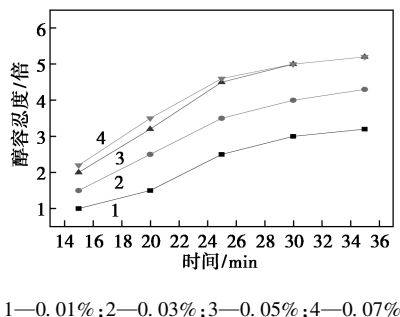


图 3 催化剂质量分数对乙醇容忍度的影响

由图 3 可以看出,随着催化剂质量分数由 0.01% 增加到 0.05%,醇容忍度随之增大,但是催化剂质量分数由 0.05% 增加 0.07% 时,在相同时间下乙醇容忍度变化不大,说明加入较多的催化剂,对提

高醇解反应速率的影响并不是很大。但是当催化剂质量分数为 0.01% 和 0.03% 时,乙醇容忍度较小。综上,选择催化剂质量分数为 0.05%。

2.1.2 影响酯化反应的条件

(1) 酯化温度

酯化温度对酸值和特性黏数的影响如图 4 所示。

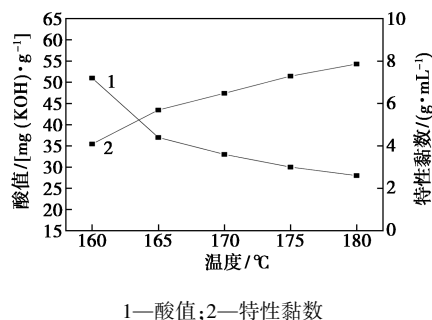


图 4 酯化温度对酸值和特性黏数的影响

从图 4 中可以看出,随着酯化温度的升高,酸值不断下降,从 170°C 升高到 180°C 时,酸值接近平稳。特性黏数随着酯化温度的提高不断增大,后期提高缓慢。但酯化温度上升到 180°C 时,苯酐出现结晶,树脂容易生凝胶,因此综合考虑,将酯化反应温度控制在 170~175°C 左右。

(2) 酯化时间

酯化时间对酸值的影响如图 5 所示。

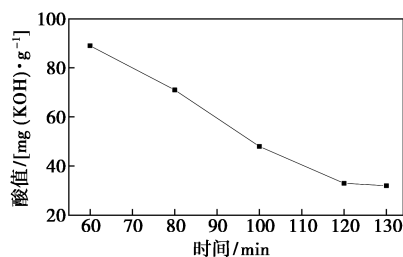


图 5 酯化时间对酸值的影响

由图 5 可以看出,反应进行至 60 min 左右,酸值偏高,说明反应程度比较低;反应到 100 min 时酸值下降较快,说明这一阶段反应程度较大,反应速率较快;继续反应至 130 min 时,酸值降至 32,且 120~130 min 酸值接近平稳,综合考虑,将酯化时间定为 120 min。

(3) N₂ 对酯化反应的影响

N₂ 对酯化反应的影响如表 2 所示。

由表 2 中可以看出,在无 N₂ 通入时,树脂很快出现凝胶现象。这是因为桐油中含 3 个共轭双键,而共轭双键在高温情况下极易发生氧化聚合。因此,

表2 N₂对酯化反应的影响

酯化反应/min	反应状态	
	N ₂	无 N ₂
10	无凝胶现象	无凝胶现象
20	无凝胶现象	出现凝胶现象
40	无凝胶现象	出现凝胶现象

为了避免凝胶现象的出现,在整个反应中要一直通入 N₂。

2.1.3 油度对树脂性能的影响

油度对树脂性能的影响如表3所示。

表3 油度对树脂性能的影响

油度/%	附着力/级	冲击强度/cm	铅笔硬度
40	1	50	H
45	1	50	HB
50	1	50	HB
55	2	50	B
60	2	50	B

由表3中可以看出,当油度增加时,冲击强度都通过了50 cm,但涂膜的附着力和硬度出现下降的现象。这是由于醇酸树脂中的脂肪酸基为柔性链段,苯酞聚酯为刚性片段,随着油度的增大,树脂所含的脂肪酸基就越多,柔性链段就越多,而产生的苯酞聚酯就越少,因此膜的附着力与硬度就越不好。

2.2 醇酸树脂涂膜性能的条件选择

2.2.1 引发剂

引发剂对醇酸树脂涂膜性能的影响如表4所示。

表4 引发剂对醇酸树脂涂膜性能的影响

引发剂质量分数/ %	表干时间/ h	实干时间/ h	铅笔 硬度	冲击强度/ cm
0.5	6	8	B	50
1.0	4.5	6.5	HB	50
1.5	4.2	6	HB	50
2.0	4	5.5	H	50
2.5	6	7.5	H	50
3.0	7	9	HB	50

从表4中可以看出,随着引发剂质量分数从0.5%增加到2%,涂膜中化学键交联密度增加,固化

速度变快,硬度也由B增加到H;当引发剂质量分数继续增加到3%时,固化时间变长,涂膜的硬度由H下降HB,这是因为醇酸树脂的固化属于自动氧化,自动氧化属于游离基反应过程,游离基反应有3个阶段,其中第1阶段就是链引发,所以在固化过程中加入合适的引发剂可以促进氧化,缩短固化的时间。引发剂质量分数过多时,由于溶剂具有屏蔽作用,引发剂分解的初级自由基无法越过溶剂笼子,所以无法引发单体,导致引发效率降低。而涂膜硬度的下降是因为引发剂质量分数继续增加使树脂中链段的自由基数目增大,大分子的生成数量减小,导致了涂层机械性能下降。

2.2.2 催干剂对干燥时间及耐水性的影响

(1) 对干燥时间的影响

催干剂对干燥时间的影响如表5所示。

表5 催干剂对干燥时间的影响

w(催干剂)/%	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
表干时间/h	7	5	4	4	4.5	5
实干时间/h	9	7	5.5	6	6	7

从表5中可以看出,随着催干剂质量分数的增加膜的干燥时间缩短,但催干剂质量分数达到一定程度后,表干时间缩短不明显。醇酸树脂氧化成膜可分为3个阶段:诱导期、引发期和交联期。诱导期过程中氧气通过迁移溶解于漆膜中,然后扩散至树脂中不饱和双键处,此时的干燥速率主要取决于氧气的扩散速率。

(2) 对耐水性的影响

催干剂质量分数对耐水性的影响如图6所示。

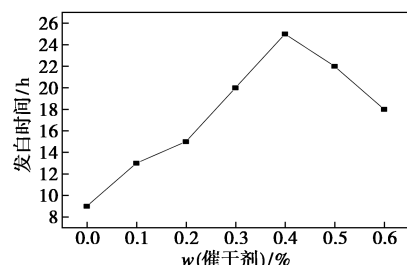


图6 催干剂质量分数对耐水性的影响

从图6中可以看出,随着催干剂质量分数的增加,涂膜的耐水性提高,催干剂质量分数为0.4%时涂膜的耐水性最好。催干剂用量过高,涂膜耐水性也会变差;催干剂用量过少,涂膜的交联程度小,耐

水性差。

2.2.3 固化温度对膜性能的影响

固化温度对膜性能的影响如表 6 所示。

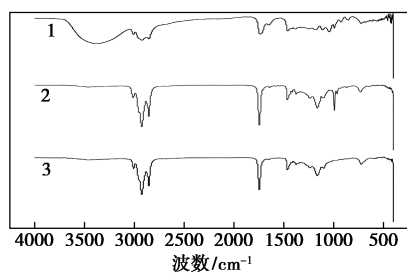
表 6 固化温度对膜性能的影响

固化温度/℃	25	45	65	85
附着力/级	2	2	1	1
冲击强度/cm	50	50	50	50
耐水时间/h	5	8	12	24
铅笔硬度	B	B	HB	H

由表 6 可以看出,当固化温度升高时,耐冲击性能变化不大,都通过了 50 cm,附着力等级增大,耐水性提高,铅笔硬度变大。这是因为当固化温度提高时,涂膜的交联密度变大,分子质量提高,反应更完全彻底,使得铅笔硬度更大、耐水性更好;同时涂膜结构中存在强极性基团羟基和酯基,吸电子基与金属底材容易形成氢键,能够增强附着力。

2.3 FT-IR 分析

原料及产品的 FT-IR 谱图如图 7 所示。



1—醇解产品;2—桐油;3—豆油

图 7 原料及产品的 FT-IR 谱图

从图 7 中可以看出,3 011 cm^{-1} 处是脂肪酸中烯烃的 C—H 伸缩峰,2 854~2 926 cm^{-1} 处为脂肪酸的 C—H 伸缩带,1 100~1 162 cm^{-1} 处是 C—O—C 的伸缩振动峰。3 377 cm^{-1} 处是醇解产物单甘油酯中的 OH 的伸缩振动峰,2 853 cm^{-1} 处是—CH₂ 对称伸缩吸收峰,1 736 cm^{-1} 处是—C=O 的伸缩吸收峰,1 647 cm^{-1} 处是 C=C 伸缩吸收峰,1 041~1 113 cm^{-1} 处是 C—O—C 伸缩吸收峰,综上,豆油与桐油都参与反应生成了单甘油酯,和预想的醇解产物结构一致。

醇酸树脂的 FT-IR 谱图如图 8 所示。

从图 8 中可以看出,1 599 cm^{-1} 及 1 580 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,说明分子中含有苯环,3 501 cm^{-1} 处是—OH 的特征吸收峰,2 924 cm^{-1} 处为—CH₃ 吸收峰,1 731 cm^{-1} 处为羰基伸缩振动吸收峰,1 262 cm^{-1}

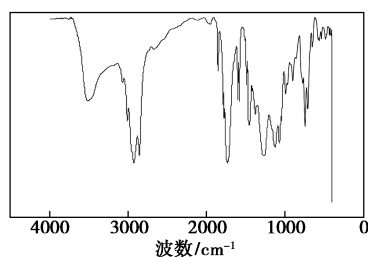


图 8 醇酸树脂的 FT-IR 谱图

处为碳氧键振动伸缩吸收峰,说明合成的聚合物生成了酯键,发生酯化反应,综上所述,合成的聚合物为醇酸树脂。

2.4 ¹H-NMR 分析

聚合物的 ¹H-NMR 谱图如图 9 所示。

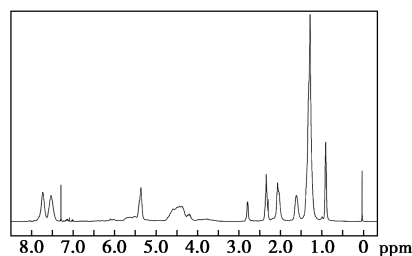


图 9 聚合物的 ¹H-NMR 谱图

由图 9 中可以看出, $\delta=7.30$ ppm 是溶剂 CDCl_3 的吸收峰, $\delta=7.45\sim 7.82$ ppm 是苯酚中芳环上的质子峰, $\delta=5.29\sim 5.48$ ppm 是不饱和脂肪酸中—CH₂—CH—CH₂ 两侧的质子峰, $\delta=4.19\sim 4.78$ ppm 是甘油脂肪酸中—CH₂—的质子峰, $\delta=2.75\sim 2.90$ ppm 是来自=CCH₂C=的质子峰,说明含有不饱和共轭双键,与原料桐油含有的不饱和共轭双键一致。 $\delta=1.58\sim 2.48$ ppm 是不饱和脂肪酸内部的—CH₂—的质子峰, $\delta=1.01\sim 1.50$ ppm 是不饱和脂肪酸中—CH₂—的质子峰, $\delta=0.83\sim 0.89$ ppm 是脂肪链终端—CH₃ 的质子峰,综上所述,根据质子峰的出现可以推断出,合成产物的结构与理想结构一致。

2.5 GPC 分析

分子质量随酸值的变化图如图 10 所示。

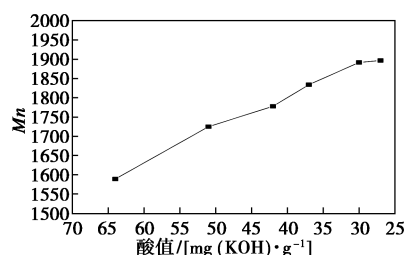
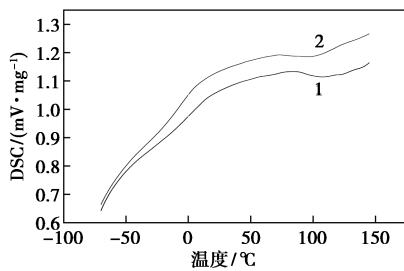


图 10 分子质量随酸值的变化图

从10中可以看出,随着树脂酸值的减小,数均分子量在不断的增大。这是因为酸值越小,说明酯化反应越完全,参与反应的羧基也就越多,剩余的小分子就越少,体系的黏度就会增大,从而体系的大分子物质越多,交联度增大,得到的聚合物分子量也就越大。

2.6 DSC 分析

树脂的DSC分析结果如图11所示。



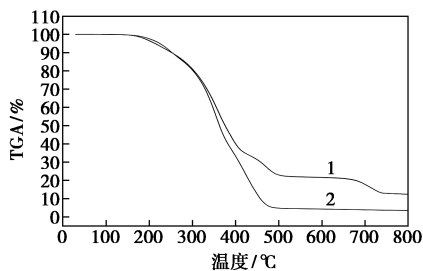
1—含填料树脂;2—不含填料树脂

图11 树脂的DSC分析图

由图11可以看出,其中含填料树脂的玻璃化转变温度(T_g)为2.3°C,不含填料树脂的 T_g 为-5.0°C,因此,含填料的树脂的 T_g 高于不含填料树脂,填料增加了涂膜的机械性能,提高了 T_g ,增强了树脂的稳定性。

2.7 TG 分析

树脂的TG曲线如图12所示。



1—含填料树脂;2—不含填料树脂

图12 树脂的TG曲线

从图12中可以看出,2个样品在350°C之前失重曲线趋势基本一致,最开始含填料树脂失重7.91%和不含填料树脂失重12.7%是溶剂的挥发,然后是树脂的分解,含填料树脂分解在220°C左右,失重50.8%,不含填料树脂分解在250°C,失重50.39%,含有填料的树脂最初分解温度较低是由于填料对树脂固化及结构产生了影响,因此有填料的树脂的耐热性能更好。

3 结论

以豆油、桐油、甘油和邻苯二甲酸酐为原料,采用醇解法制备醇酸树脂。通过FT-IR和 $^1\text{H-NMR}$ 确定产品的分子结构为醇酸树脂。实验表明,催化剂质量分数为0.05%、醇解温度为230°C、醇解时间为30 min、酯化温度为170°C、酯化时间为2 h、带水剂用量为10~15 mL时,产品的性能最好;催干剂质量分数为0.4%、引发剂质量分数为2%、固化温度为80°C时,膜的硬度为H,附着力为1级,耐冲击性能50 cm,耐水性24 h不发白,膜性能较好。通过DSC和TG测试可知,醇酸树脂具有良好的热稳定性。

参考文献

- [1] 瞿金清,文秀芳,杨卓如,等.水溶性醇酸树脂涂料的进展[J].化学工业与工程,2001,18(6):372-377.
- [2] 舒友,林红卫.涂料配方设计与制备[M].成都:西南交通大学出版社,2014.
- [3] Murillo E A, Vallejo P P, López B L. Synthesis and characterization of hyperbranched alkyd resins based on tall oil fatty acids[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 69(3): 235-240.
- [4] 赵超.水溶性醇酸树脂制备的研究[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2010.
- [5] Soucek M D, Salata R R. Alkyd resin synthesis [M]. Germany: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [6] Zhang Cheng, Lu Cuiyu, Gu Zhuowei, et al. Study on synthesis of modified waterborne alkyd resin and its application[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2011, 39(5): 473-478.
- [7] Dolui S K, Sharma S, Das D, et al. Synthesis and characterization of jatropha curcas oil-based alkyd resins and their blends with epoxy resin[J]. Journal of Renewable Materials, 2015, 3(2): 151-159.
- [8] 董维维.醇酸树脂的合成及改性研究[D].武汉:武汉理工大学,2013.
- [9] 肖娴.水性丙烯酸改性醇酸树脂涂料的合成和性能研究[D].北京:北京化工大学,2010.
- [10] Patel V C, Varughese J, Krishnamoorthy P A, et al. Synthesis of alkyd resin from jatropha and rapeseed oils and their applications in electrical insulation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 107(3): 1724-1729.
- [11] Kumar M N S, Yaakob Z, Maimunah S, et al. Synthesis of alkyd resin from non-edible jatropha seed oil[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(4): 539-544. ■