

# 有机硅改性水性醇酸树脂的制备及性能研究

李鹏浩, 李培礼, 朱广军

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:**以甲基三乙氧基硅烷(MTES)、正硅酸四乙酯(TEOS)等为主要原料合成有机硅低聚物,以亚麻油、三羟甲基丙烷(TMP)、1,2,4-苯三酸酐(TMA)等为主要原料合成醇酸树脂,再用有机硅低聚物对醇酸树脂进行改性,最终得到有机硅改性水性醇酸树脂。利用FT-IR、TGA、GPC等手段对其进行结构表征和性能测试。确定有机硅低聚物的合成温度为50℃,醇酸烘烤漆合成温度为230℃,引入亲水扩链剂的温度为180℃,终点酸值控制在45~60 mg(KOH)/g为最佳。水性醇酸树脂的平均粒径为15.09 nm, PDI为0.265, 粒径分布集中存储稳定性好。有机硅的引入增强了固化涂膜的热稳定性,涂膜失重20%时的温度由322℃提高到357℃。失重50%时的温度由475℃提高到621℃。有机硅质量分数为12%时,制备的水溶性有机硅改性水性醇酸树脂的性能最优。

**关键词:**水性;有机硅;低聚物;醇酸树脂;烘烤漆

**中图分类号:** TQ637

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)04-0137-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.033

## Preparation and properties of waterborne silicone-modified alkyd baking paint

LI Peng-hao, LI Pei-li, ZHU Guang-jun

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Silicone oligomer is synthesized through the reaction between methyltriethoxysilane (MTES) and tetraethyl orthosilicate (TEOS). Waterborne alkyd resin is also prepared with linseed oil, trimethylolpropane (TMP) and trimellitic anhydride (TMA) as main raw materials. Then, the as-prepared silicone oligomer is used to modify alkyd resin to obtain silicone modified waterborne alkyd resin. FT-IR, DSC, TGA and GPC are employed to characterize the chemical structure of silicone modified waterborne alkyd resin. The resultant waterborne alkyd resin has an average particle size of 15.09 nm and PDI of 0.265 under the following conditions: 50 °C for synthesis of silicone oligomer, 230 °C for preparation of alkyd resin based baking paint, 180 °C for incorporation of hydrophilic chain extender and 45 – 60 mg KOH/g of acid value. The particle size distribution and storage stability of the obtained waterborne alkyd resin are excellent. The introduction of silicone greatly improves the thermal stability of the coating film. 20% Weight loss of the coating results in the increase of temperature from 322 °C to 357 °C, and 50% weight loss temperature causes the increase of temperature from 475 °C to 621 °C. The best performance of silicone-modified water-soluble alkyd baking paint can be achieved when 12% of silicone oligomer is added.

**Key words:** water-soluble; silicone; oligomer; alkyd resin; baking paint

水性醇酸树脂低VOC的特点较传统醇酸树脂更受到人们的青睐,因此,应用越来越广并开始取代部分溶剂型涂料。但水性醇酸树脂涂膜性能有明显不足<sup>[1]</sup>,如漆膜的干燥速度缓慢,硬度偏低,耐水性差,耐腐蚀性能差等<sup>[2]</sup>。而用具有优良性质的有机硅对水性醇酸树脂改性能使其热稳定性、耐腐蚀性等得到明显改善。Tapan Kanai等<sup>[3]</sup>以硅氧烷丙烯酸酯单体合成有机硅,并用合成的有机硅中间体改性大豆醇酸树脂,最终得到具有优良机械性能和良好耐候性的改性醇酸树脂,但未对其热稳定性进行研究。陈兴娟等<sup>[4]</sup>以几种氯硅烷为原料与水缩聚得到有机硅的预聚体,然后用合成的有机硅预聚

体改性醇酸树脂,最终得到性能优良的有机硅改性醇酸树脂。Aigbodion等<sup>[5]</sup>以邻苯二甲酸酐、丙三醇和非洲蚕豆油为原料,二甲苯为恒沸溶剂,在230~250℃下进行醇解反应,制得醇酸树脂;然后与有机硅树脂进行缩聚反应,得到有机硅改性醇酸树脂,由其制成的涂料具有很好的光泽度和柔韧性,且成本降低,但耐热性性能和耐候性能一般。目前,用这种方法合成性能优异的有机硅改性水性醇酸烘烤漆的研究国内尚未有报道。

笔者利用接枝共聚的方法合成了有机硅改性水性醇酸树脂,并对产物进行表征。同时探讨了反应中几个关键的参数及有机硅的添加量对乳液、固化

涂膜性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

三羟甲基丙烷(TMP)、间苯二甲酸(IPA)、正硅酸四乙酯(TEOS)、丙二醇甲醚(PM),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;1,2,4-苯三酸酐(TMA)、甲基三乙氧基硅烷(MTES),分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司生产;一缩二乙二醇(DEG)、苯甲酸、*N,N*-二甲基乙醇胺,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产;二月桂酸二丁基锡,分析纯,上海久亿化学试剂有限公司生产;亚麻油,工业级,广州雅本贸易有限公司生产。

### 1.2 合成与制备

#### 1.2.1 有机硅低聚物的合成

取 20.14 mL TEOS 和 25.36 mL MTES 于四口烧瓶中,加入 12 mL 无水乙醇助溶,加入 5 mL 稀盐酸,采用饥饿加料法逐滴滴加去离子水 12.5 mL,50℃下反应 5 h,调节 pH 至 7~8,减压抽滤、浓缩后得到有机硅低聚物。

#### 1.2.2 醇酸树脂的合成

取 34.1 g 亚麻油、22.24 g TMP、1.5 g 催化剂二月桂酸二丁基锡于四口烧瓶中,油浴加热至 220℃,反应 30 min,降温至 180℃,加入 6.39 g DEG 和 20.4 g IPA,升温至 230℃继续反应至有大量水分产生时,再次降温至 180℃,加入 0.46 g 苯甲酸。每隔 0.5 h 测算 1 次酸值。酸值降至 10 mg(KOH)/g 时开始降温,温度降至 180℃,加入 15.49 g TMA 充分反应,直至酸值在 45~60 mg(KOH)/g,表明反应已经充分进行。

#### 1.2.3 水溶性有机硅改性醇酸树脂的制备

取配方量合成的有机硅低聚物和醇酸树脂并按比例混合。在 120℃条件下反应 3 h,加适量 15 mL PM 助溶。再加 *N,N*-二甲基乙醇胺进行中和,调节 pH 至 7~8。降温至 80℃,分次加入一定量去离子水调节至所需固含量。加速搅拌均匀后出料,即为有机硅改性水性醇酸树脂。

### 1.3 测试与表征

FT-IR 分析采用德国 Bruker 公司生产的 Vertex 70 型红外光谱仪,测定范围为 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ;TG 分析采用瑞士 Mettler-Toledo 公司 TGA/SDTA851e 型热重分析仪, $\text{N}_2$  气氛,升温速率 10℃/min,温度范围 50~800℃;DSC 分析采用瑞士 Mettler-Toledo 公司生产的 DSC823e 型差示扫描量热仪, $\text{N}_2$  气氛,升

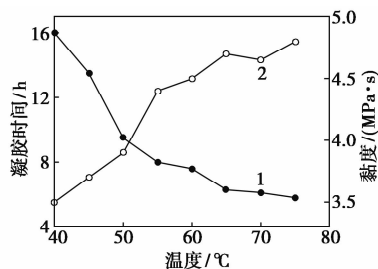
温速率为 10℃/min,温度范围为 -40~300℃;GPC 分析采用美国安捷伦 PL-GPC50 型凝胶渗透色谱仪;取少量样品用去离子水稀释 2 000 倍至透明后,采用英国马尔文 Zetasizer Nano ZS90 型激光粒度仪测定其粒径分布;黏度测定采用上海天平仪器厂生产的 NDJ-1 型旋转黏度计;将固化涂膜剪成 2 mm×1 mm 的小块儿,浸泡在 25℃水中 24 h 后取出,用滤纸揩干表层水,称其质量变化以测涂膜的吸水率;其他性能测试均按相应的国家标准。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件的选择

#### 2.1.1 有机硅低聚物合成温度的选择

以硅氧烷为原料合成有机硅低聚物,通过硅氧烷与水发生缩聚反应得到有机硅低聚物。该反应对于温度的要求是比较高的。有机硅低聚物合成过程中黏度和凝胶时间对应温度的变化曲线如图 1 所示。



1—凝胶时间;2—黏度

图 1 有机硅低聚物合成过程中黏度和凝胶时间对应温度的变化曲线

由图 1 可以看出,当反应温度为 40℃时,凝胶时间为 16 h,黏度为 6 mPa·s,此时温度较低,原料活化分子数目较少,反应缓慢,MTES、TEOS 和水不能完全充分地反应。而随着温度升高,当在 50℃下反应时,有机硅低聚物的凝胶时间为 8.5 h,黏度为 3.9 mPa·s,此时的凝胶时间和黏度都处在比较适宜的范围内。当温度继续升高达到 65℃时,此时温度较高体系中分子的平均动能增大,分子运动加快,从而增加了反应物分子碰撞的几率,而且反应温度升高会使更多的分子变成活化分子,单位时间分子碰撞几率增加,从而促进水解反应发生。研究中还发现,65℃时反应过程中已经开始出现部分凝胶小块。温度升高生成的硅树脂黏度增大,很容易导致凝胶发生。综合考虑两方面的因素,最终选择 50℃为有机硅低聚物的合成温度。

### 2.1.2 醇酸树脂合成温度的选择

分别取不同反应温度下的醇酸树脂进行 GPC 测试,结果如表 1 所示。

表 1 反应温度对醇酸树脂分子质量和分散指数的影响

温度/°C	210	220	230	240
Mn	963	1188	1436	2247
PDI	2.36	3.12	3.36	5.08

从表 1 中可以看出,随着温度的升高,Mn 逐渐增大,PDI 也逐渐增大,说明合成的醇酸树脂的分子质量不均一,分布范围较宽。同时,随着温度的升高,导致大量副反应的发生,使分子质量较小的产物的量增多,因此,综合温度对酸值、反应时间和分子质量分布的影响,最终设定反应温度为 230°C。而对于引入亲水基团时的反应温度,选择 180°C,因为在该温度下,偏苯三酸酐既可以很好地反应,同时又能避免大分子链之间过度增长,从而避免了反应过程中出现的树脂分子质量过大,甚至发生凝胶现象。

### 2.1.3 酸值的选择

醇酸树脂合成中酸值的大小是一个重要的参数。在酯化反应阶段,通过测量酸值估算反应的程度,从而避免分子质量过大导致凝胶的产生。酸值随时间的变化曲线如图 2 所示。

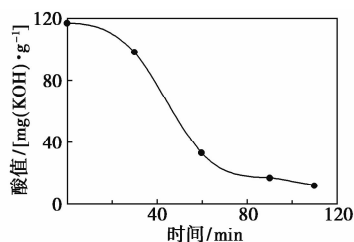
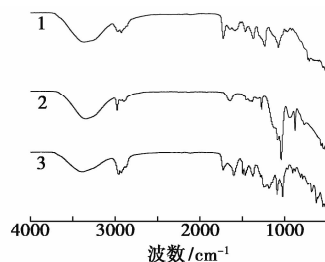


图 2 酸值随时间的变化关系

由图 2 可以看出,反应经过近 2 h,酸值由 120 mg(KOH)/g 左右降到 10 mg(KOH)/g 左右,表明反应已经充分进行。通过多次的比对研究发现,此处引入亲水基团偏苯三酸酐时酸值在 10 mg(KOH)/g 左右为最佳。加入偏苯三酸酐后的酯化反应终点的酸值大小同样对醇酸树脂的性能有较大影响,如果酸值过高,树脂终点酸值高,经氨中和后,与水的相容性好,漆膜光泽好,但酸值过高,相对来讲,树脂的相对分子质量偏小,树脂结构中亲水基团增多,耐水性变差<sup>[6]</sup>。所以,终点酸值控制在 45~60 mg(KOH)/g 为最佳。

## 2.2 FT-IR 分析

合成的醇酸树脂、有机硅低聚物和有机硅改性的醇酸烘烤漆的红外谱图如图 3 所示。



1—醇酸树脂;2—有机硅低聚物;  
3—有机硅质量分数为 12% 的改性醇酸树脂

图 3 样品的红外光谱谱图

由图 3 中谱线 1 可知,3 435  $\text{cm}^{-1}$  和 1 073.05  $\text{cm}^{-1}$  处为—OH 的伸缩振动吸收特征峰,表明反应体系中部分三羟甲基丙烷未反应;1 608.2  $\text{cm}^{-1}$  处为典型的苯环上 C=C 伸缩振动峰;1 462.37  $\text{cm}^{-1}$  和 1 382.6  $\text{cm}^{-1}$  处分别为甲基的面内摇摆振动吸收峰和剪式振动吸收峰;1 723.13、1 298.35  $\text{cm}^{-1}$  和 1 228.7  $\text{cm}^{-1}$  处分别为酯基内的 C=O 伸缩振动吸收峰和酯基中的—C—O 伸缩振动吸收峰。由图 3 中谱线 2 可知,3 350  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—OH 吸收峰,1 050  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为 Si—O—Si 的特征吸收峰,表明硅氧烷在有水的情况下发生了缩聚反应。由图 3 中谱线 3 可知,3 435、2 937.7  $\text{cm}^{-1}$  和 2 862  $\text{cm}^{-1}$  分别为—OH、—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub> 的特征吸收峰。1 160~1 025  $\text{cm}^{-1}$  处有复杂的多个重叠峰,这是 Si—O—Si 和 Si—O—C 特征吸收峰;由此表明,有机硅预聚体成功地接枝到了醇酸树脂分子链上,生成了水溶性有机硅改性醇酸树脂。

### 2.3 粒径分布

水溶性有机硅改性醇酸树脂的粒径分布如图 4 所示。

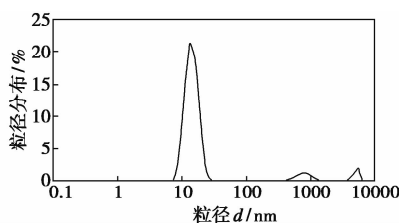


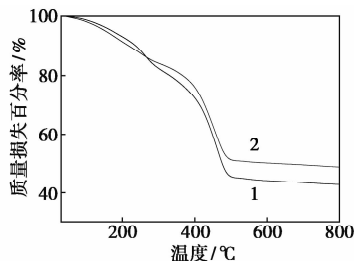
图 4 水性醇酸树脂粒径分布

由图 4 可以看出,制备的有机硅改性醇酸烘烤漆的平均粒径为 15.09 nm。该粒径处于胶体溶液 1~100 nm 的范围内,由此可知,制备的改性醇酸烘

烤漆分散性良好,得到的分散液稳定性良好,能够稳定存放。PDI 为 0.265 表示粒径相对集中,最后获得的粒径分布数据可以看到,89.3%的粒子分布在该粒径范围内。

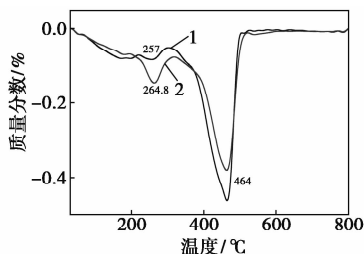
#### 2.4 有机硅改性醇酸烘烤漆固化涂膜性能

将有机硅引入到醇酸树脂中可以改善固化涂膜的热稳定性、耐水性等。这主要是因为 Si—C 键比 C—C 和 C—O 键具有更高的键能,且具有部分离子键的特征,破坏他需要更多的热量,有机硅改性醇酸烘烤漆在固化后能形成立体网状结构,生成类似无机硅酸盐结构的硅氧键<sup>[7-8]</sup>。基础醇酸树脂和有机硅改性醇酸烘烤漆的 TG 图和 DTG 图分别如图 5、图 6 所示。



1—醇酸树脂;2—12%有机硅改性醇酸树脂

图5 醇酸树脂及12%有机硅改性醇酸树脂的TG图



1—醇酸树脂;2—12%有机硅改性醇酸树脂

图6 醇酸树脂和12%有机硅改性醇酸树脂DTG图

由图5、图6可以看出两者在受热的情况下不同阶段质量损失情况,其分解一般可分为2个阶段:第1阶段为50~260℃,主要是水分,分子链中结合水和小分子的挥发所致;第2阶段为260~500℃,是主要的失重阶段,其主要原因是有机硅改性醇酸烘烤漆的主链降解所致。同时还可以得到如下信息:失重20%时的温度由322℃提高到357℃。失重50%时的温度由475℃提高到621℃;第1个最大失重温度由257℃提高到了264.8℃,而第2个最大失重温度两者几乎相同,都在464℃。由此可以看

到有机硅的加入延缓了醇酸树脂的分解,固化涂膜的热稳定性得到了极大提高。

### 3 结语

(1)用亚麻油、三羟甲基丙烷等原料分别合成了醇酸树脂和有机硅低聚物,再用有机硅低聚物改性醇酸树脂,通过红外光谱分析可知,最终获得有机硅改性水性醇酸树脂。

(2)探讨了反应中影响有机硅改性水性醇酸树脂性能的几个关键参数。最终选择的反应条件为:有机硅低聚物的合成温度为50℃,醇酸树脂合成的温度为230℃,引入亲水扩链剂的温度为180℃,终点酸值控制在45~60 mg(KOH)/g为最佳。有机硅改性水性醇酸树脂的合成温度为120℃。

(3)通过DSC、TGA、粒径分布等检测手段比较有机硅的加入量对醇酸树脂性能的影响,热重分析等数据证明,有机硅引入提高了醇酸烘烤漆涂膜的热稳定性,涂膜失重20%时的温度由322℃提高到357℃。失重50%时的温度由475℃提高到621℃。水性醇酸树脂的平均粒径为15.09 nm且PDI为0.265,粒径分布集中。有机硅质量分数为12%时,制备的有机硅改性水性醇酸树脂的性能最优。

### 参考文献

- [1] Monika G, Roque J M, Itxaso B, *et al.* A new strategy to improve alkyd/acrylic compatibilization in waterborne hybrid dispersions[J]. *Polymer*, 2010, 51: 5313 - 5317.
- [2] Heikaeen N, Jamasa S, Pajanen L, *et al.* Self-emulsifying binders for water-borne coating-synthesis and characteristic of maleated alkyd resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119: 209 - 218.
- [3] Tapan K, Mahato T K, Dharendra K. Synthesis and characterization of novel silicone acrylate-soya alkyd resin as binder for long life exterior coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 58: 259 - 264.
- [4] 陈兴娟. 室温固化有机硅改性醇酸瓷漆的研究[J]. *应用科技*, 2002, 29: 59 - 60.
- [5] Aigbodion A I, Okieimen F E. An investigation of the utilisation of African locustbean seed oil in the preparation of alkyd resins[J]. *Industrial Crops and Products*, 2001, 13: 29 - 34.
- [6] 李运涛, 刘沛, 薛融, 等. 亚麻油水溶性醇酸树脂的制备及性能研究[J]. *涂料工业*, 2012, 42(9): 36 - 39.
- [7] Ryuzo M, Ichihara T, Hanada C. Process for preparation of water-soluble silicone modified alkyd resin; US, 4069178 [P]. 1978 - 01 - 17.
- [8] Ebsworth E, MacDiarmid A G. *The Bond to Carbon* [M]. New York: Marcel Dekker, 1968: 144 - 147. ■