

有机硅改性丙烯酸树脂的合成研究

郭虹¹, 郭红永¹, 于清章², 王成^{3,4} (1. 沈阳化工学院, 沈阳 110142;
2. 大连裕祥科技集团有限公司, 辽宁大连 116033;
3. 中国科学院上海应用物理研究所放射性药物研究中心, 上海 201800;
4. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:利用有机硅单体对丙烯酸类树脂进行了化学改性;利用所改性的丙烯酸预聚物与锌盐反应,合成出丙烯酸锌树脂。探索了体系中不同质量分数的有机硅单体对树脂的单体转化率、黏度、固含量及用其制备的防污涂料性能的影响。并通过红外吸收光谱对所合成产物的进行了表征与分析。

关键词:有机硅;改性;自抛光;防污涂料;丙烯酸树脂

中图分类号:TQ 630.4 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-4312(2009)09-0035-04

Synthesis of Silicone Modified Acrylic Resin

Guo Hong¹, Guo Hongyong¹, Yu Qingzhang², Wang Cheng^{3,4}

(1. Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. Yu Xiang Dalian Science and Technology Group Co., Ltd., Dalian Liaoning 116033, China;

3. Research Center of Radiopharmaceuticals, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 4. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Acrylic resin was chemically modified by organic siloxane monomer, which was then reacted with zinc to form zinc acrylic resin. The aim is to find out the effects of different percentage of organic siloxane monomer on monomer's conversion rate, viscosity, solid content and antifouling paint performance. The products were characterized by IR.

Key Words: silicone; modified; self-polishing; antifouling paint; acrylic resin

0 引言

为了能更进一步开发海洋资源,我国相继建造了许多大型船舶、钻井平台和港湾设施等大型钢铁结构。这些钢铁材料处于比陆地严酷 5~6 倍^[1]的腐蚀和污损的海洋环境中,其中海洋生物的附着是船舶以及设备腐蚀的主要原因之一,通过涂装防污漆降低海洋生物的附着可以有效地防止腐蚀的发生。

船底防污漆按防污剂的毒性分为两类:一是有毒或者低毒的防污涂料;二为无毒类防污涂料。随着人们环保意识的不断增强,低表面能防污涂料在无毒防污涂料中的应用研究越来越受到人们的关注。

船用低表面能防污涂料主要分为有机硅系列和氟化物系列。前者显示出较好的防污效果,后者是目前表面能最低的材料。Robert,等^[2]的研究表明,虽然同为低表面能涂料,但含

氟和含硅防污涂料的防污机理有所不同。为了兼顾防污性能和涂层机械性能,通常采用有机硅或氟化物改性有机树脂,其中报道较多的是丙烯酸树脂。有机硅树脂中最主要的是聚硅氧烷类树脂,由于 Si—O 键的键能高、键角大、Si—O—Si 主链柔软^[3],侧链基团对主链起屏蔽作用,且不同的侧基基团可赋予有机硅大分子不同的性能,如引入长链烷基,可提高憎水性;引入乙烯基,可实现过氧化物引发交联聚合进而引入反应活性点,用于改性^[4-5],这些链结构的特殊性赋予有机硅聚合物许多优异的性能,如极低的玻璃化转变温度及低表面能等。而涂料防污能力主要归功于低表面能、低玻璃化转变温度,以及在水中的稳定性。一般认为,低表面能防污涂料的表面能只有在低于 25 mN/m 时,即涂料与液体的接触角大于 98°时具有很好的防污效果^[6-8]。Kawakami,等^[9]用有机硅和甲基丙烯酸甲酯共聚,合成了具有一定耐水性、耐污性等特性的有机硅涂料。邱俊英,等^[11]用氟醇和乙烯基硅氧烷为原料合成氟

[基金项目] 国家 863 引导项目课题编号 2004AA001520; 辽宁省自然科学基金项目编号 20050013; 沈阳化工学院博士科研启动基金项目编号 200813

作者简介:郭虹(1960—),女,副教授,博士,主要研究方向为多酸催化剂和特种涂料制备。

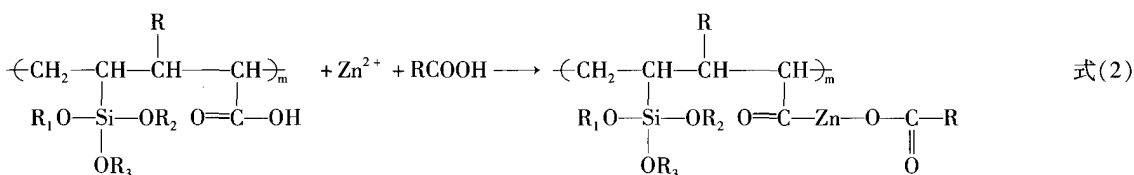
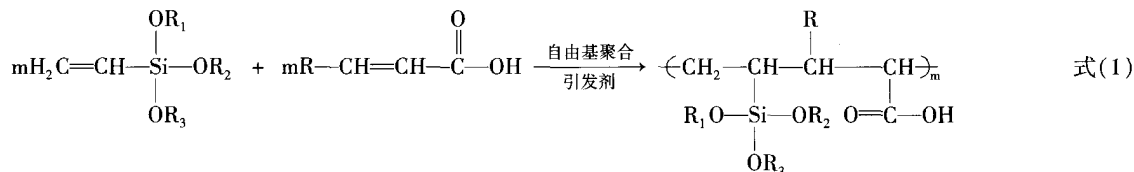
硅单体,然后与丙烯酸酯共聚制备了含氟硅的丙烯酸共聚物乳液,其乳胶膜对水的接触角达 110° 以上。

本文采用化学方法在丙烯酸树脂中接枝含硅化合物,探索了不同含量的含硅化合物对涂料性能的影响,并用锌盐代替有机锡及铜盐合成出防污涂料。

1 实验

1.1 原料及仪器

二甲苯、丁醇、氢氧化钾、无水乙醇:均为分析纯;丙烯酸及其酯类、锌盐、有机硅化合物:均为化学纯。



1.3 实验步骤

1.3.1 有机硅改性丙烯酸树脂预聚物的合成

取二甲苯和丁醇共 100 mL 放入 250 mL 四口瓶中,当恒温水浴温度达到 80°C 时开动搅拌装置,缓慢滴加含丙烯酸及其酯类单体、有机硅化合物及引发剂的混合液,并在 3 h 内滴完,得澄清透明的黏稠液体。

1.3.2 有机硅改性丙烯酸锌树脂的合成

利用前述改性树脂与锌盐在 $90\sim 120^\circ\text{C}$ 搅拌反应 2 h 得到微黄的黏稠液体。

2 实验结果与表征

2.1 目标产物的表征

将有机硅改性丙烯酸预聚物和改性丙烯酸锌树脂进行红外表征,所得结果如图 1、图 2 所示。

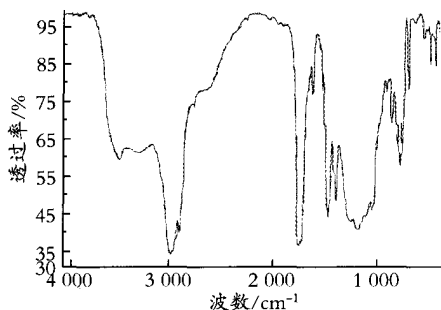


图 1 有机硅改性丙烯酸树脂的红外谱图
Fig. 1 FT-IR of silicone modified acrylic resin

由图 1 可知: 3445 cm^{-1} 为 O—H 的伸缩振动峰, 2960 cm^{-1} 为 C—H 的伸缩振动峰, 1733 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动峰。

NICOLET AVATAR2360 型红外光谱仪;DF2101S 恒温水浴;BS 224S 分析天平;WTY 型加热套;D28401 型多功能搅拌器;NDJ-8S 数字显示黏度计及涂膜性能的检测设备。

1.2 实验原理

丙烯酸类聚合物的合成利用的是自由基引发的聚合反应。

1.2.1 有机硅改性丙烯酸树脂预聚物的合成机理(式 1)

1.2.2 有机硅改性丙烯酸锌树脂的合成机理(式 2)

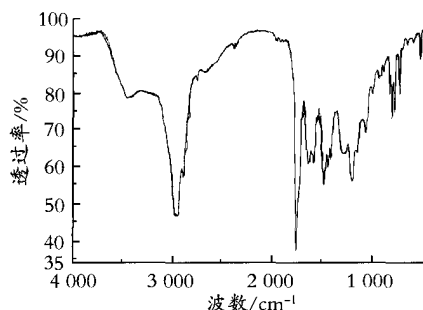


图 2 丙烯酸锌树脂的红外谱图

Fig. 2 FT-IR of zinc acrylic resin infrared spectrum

2874 cm^{-1} 左右为甲基的 C—H 伸缩振动峰; 1733 cm^{-1} 为羧酸酯的 C=O 伸缩振动峰,表征酯类化合物的存在; 1453 cm^{-1} 左右为亚甲基峰; 1384 cm^{-1} 为甲基伸缩振动峰; $1130\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 为 Si—O—C 的反对称伸缩振动峰, 1173 cm^{-1} 为羧酸酯的 C—O 伸缩振动峰;其中 1733 cm^{-1} 、 1173 cm^{-1} 为丙烯酸树脂的特征吸收峰。而在图 2 中 3257 cm^{-1} 出 O—H 的伸缩震动峰消失,说明羧酸的羟基与锌盐发生了反应。

2.2 有机硅含量对丙烯酸树脂性能的影响

2.2.1 有机硅含量对丙烯酸预聚物转化率的影响

考察了有机硅含量对有机硅改性丙烯酸树脂预聚物转化率的影响,实验结果如图 3 所示。

由图 3 可知,随着有机硅质量分数的增加单体转化率逐渐降低。这是由于有机硅化合物具有很低的表面能,因而疏水疏油性很强,大量的有机硅存在容易形成一个具有低表面能的膜从而阻止了反应的进行,降低了单体的转化率。

2.2.2 有机硅含量对丙烯酸预聚物黏度的影响

有机硅含量对丙烯酸预聚物黏度的影响如表 2 所示。

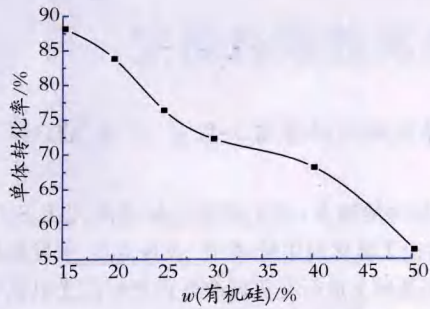


图3 有机硅质量分数与树脂预聚物的转化率的关系曲线

Fig. 3 Relation of organosilicon content and resin prepolymer conversion rate

表2 有机硅含量对黏度的影响

Table 2 The influence of silicone content on the viscosity

w(有机硅)/%	黏度/(Pa·s)
15	179.0
20	186.6
25	189.4
30	181.7
35	178.9
50	173.3

低有机硅含量合成的树脂分子链较短,黏度不高,随着有机硅含量的增加,树脂分子增长,黏度变大。当有机硅含量到达临界含量时单体转化率的降低导致树脂产率降低,体系的黏度降低。由表2可知适宜的有机硅质量分数为20%~25%。

2.2.3 有机硅含量对预聚物固体含量的影响

有机硅含量对预聚物固含量的影响见表3。

表3 有机硅含量对固含量的影响

Table 3 Effect of silicone content on solid content

w(有机硅)/%	预聚物固含量/%
15	33.52
20	33.18
25	32.57
30	29.79
35	31.77
50	29.50

由表3可以看出,有机硅含量的增加预聚物固体含量呈下降趋势,单体转化率下降,树脂的产率下降,从而树脂的固体含量下降。

2.2.4 有机硅含量对防污涂料基本物化性能的影响

利用前述有机硅含量不同的有机硅改性丙烯酸树脂为基料,按表4防污涂料配方制备出不同有机硅含量的防污涂料。所得涂料漆膜常规性能检测结果见表5。

表4 防污涂料配方

Table 4 Anti-fouling coatings formulation

物料	质量/g
清漆	44
填料	17
锌钡白	7
二甲苯	21
防污剂	11
合计	100

表5 涂料、漆膜常规性能检测结果

Table 5 Property of coatings film

性能	w(有机硅)/%							测试标准
	0	15	20	25	30	35	50	
细度/ μm	35	40	55	20	35	30	40	GB/T 1724—1979
表干时间/h, <	2	2	2	3	3	3	3	GB/T 1728—1979
实干时间/h, <	24	24	24	24	24	24	24	GB/T 6739—1986
铅笔硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	GB/T 1720—1979
附着力/级	2	2	2	2	2	2	2	GB/T 1731—1979
柔韧性/级	2	2	2	2	2	2	2	GB/T 1723—1979
黏度(涂-4)/s	88	75	81	89	104	93	79	GB/T 10834—1989
耐盐水性/96 h	无剥落 无锈点 无气泡	无剥落 无锈点 无气泡	无剥落 无锈点 无气泡	无剥落 无锈点 无气泡	无剥落 无锈点 无气泡	无剥落 无锈点 无气泡	无剥落 无锈点 无气泡	

从表5中可以看出,不同含量的有机硅涂料的黏度差别很大,但是硬度却没有太大变化。这是因为体系的黏度主要是与涂料中树脂含量的多少有关,由于体系内单体的转化率降低,造成树脂的含量降低从而影响了涂料的黏性;而硬度则受到树脂中软硬单体比例、以及配方中颜填料含量的影响,由于涂料树脂的合成并没有改变软硬单体的比例,故涂料的硬

度没有太大变化。综合各项测试结果,有机硅含量在20%时性能符合防污涂料漆膜基本性能要求。进一步的涂料防污性能试验正在进行中。

值得一提的是,在有机硅丙烯酸预聚物的合成过程中要确保整个实验体系无水,以防有机硅在有水存在的情况下水解自聚成微凝胶。
(下转第42页)

- 究[J]. 天津大学学报,2006,39(B06):193-197.
- [7] ASLAMAZOVA T R. Emulsifier-free latexes and polymers on their base[J]. Progress in Organic Coatings,1995,25:109-167.
- [8] 彭慧,杨婷婷,廖启金,等.离子型共聚单体参与下的全氟丙烯酸酯无皂乳液共聚[J].应用化学,2005,22(2):188-194.
- [9] 范昕,张晓东.无皂硅丙乳液的制备[J].有机硅材料,2003,17(4):6-8.
- [10] 张洪涛,谭必恩,胡芳,等.氧化还原低温引发苯乙烯/丙烯酸丁酯细乳液聚合粒度分析和成核机理的研究[J].高等学校化学学报,2000,21(1):156-159.
- [11] 游波,钱峰.氧化还原引发核/壳乳液的制备及其在水性涂料中的应用[J].涂料工业,2000,30(1):1-5.
- [12] CHENG-CHIEN WANG, JEN-FENG KUO, CHUH-YUNG CHEN. Polymerization of styrene initiated by a novel initiator sodium formaldehyde sulfoxylate and sodium lauryl sulfate [J]. European Polymer Journal,2000,36(5):965-974.
- [13] XINGSHOU PANG, GUOXIANG CHEN, SHULAI LU. Morphology and thermodynamic analysis of composite polymer particles prepared by soap-free emulsion polymerization in the presence of poly(methylmethacrylate) and polystyrene as biseeds[J]. J of Appl Poly Sci, 2004,92:2 675-2 680.

收稿日期 2009-03-20

(上接第37页)

3 结 语

(1)对有机硅改性丙烯酸树脂进行的单因素实验结果表明,随着有机硅含量的增加单体转化率下降从而树脂的产率下降,固体含量也随之下降。

(2)对防污涂料进行的性能检测结果表明,有机硅含量20%时性能满足防污涂料漆膜基本理化性能要求。

参考文献

- [1] 战凤昌.国外海洋涂料的发展[J].涂料工业,1989,18(1):34-37.
- [2] ROBERT R F, BRADY J R. A fracture mechanical analysis of fouling release from nontoxic antifouling coatings[J]. Progress in Organic Coatings,2001,43(1-3):188-192.
- [3] 何腾云,罗正鸿,蔺春国,等.海洋防污涂料的研究进展[J].涂料工业,2007,37(5):59-62.
- [4] 周宁琳.有机硅聚合物导论[M].北京:科学出版社,2000.
- [5] 辛松民,王一璐.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [6] 郑群锁.低表面能防污涂料的进展[J].材料开发与应用,2001,16(1):51-53.
- [7] 边蕴静.低表面能防污涂料的防污特性理论分析[J].中国涂料,2000(5):36-39.
- [8] 田军,薛群基.低表面能涂层材料降低海洋生物污损的研究[J].环境科学,1997,18(2):40-42.
- [9] KAWAKAMI Y, MIKI Y, TSUDA T, et al. Comb-like polymers and graft copolymers from macromers[J]. Polymer Bulletin,1982,10(5-6):215-222.
- [10] 邱俊英,程艳铃,郭小丽,等.有机硅改性丙烯酸酯共聚物乳液的研究[J].涂料工业,2008,38(8):37-39.

收稿日期 2009-06-18(修改稿)

钛白粉的应用技术培训班将于10月开办

由国家化工行业生产力促进中心钛白分中心和钛白行业专家组联合主办的《钛白粉应用技术培训班》将于2009年10月中旬在江苏省常州市举行。

经过50余年、特别是自1998年以来的快速发展,中国钛白工业无论是产品质量、生产工艺和装备水平都已取得巨大的进步,产能和产量也稳居全球第二位。但是与国际先进水平、特别是与世界钛白生产第一强国美国相比,还存在诸多明显与不足。钛白粉的应用技术的提高和推广已受到生产企业和下游应用领域的广泛关注,这是钛白工业进一步提高品质和档次、充分发挥产品特性、创立品牌效应、做大做强的必由之路。

本次培训班主要内容:钛白粉的技术指标与涂料工业的关联;钛白粉的粒径(粒径分布)和形貌与颜料性能和应用性能的影响;涂料的基本成分和钛白粉在其中的作用;钛白粉在汽车涂料、卷材涂料、塑料涂料等溶剂型涂料中的应用及品质要求;钛白粉在建筑涂料中的应用及品质要求;钛白粉在与其密切相关的水性工业涂料、粉末涂料中的应用及品质要求;钛白粉在涂料中应用性能的检测及方法等。

本次培训班的授课专家均为钛白和涂料界的资深知名人士。学员对象为钛白制造企业和涂料生产企业的工程技术和检验人员。通过应用技术培训班,下游企业和技术人员可根据本企业产品类型和特点正确选择钛白颜料;钛白粉制造企业则可根据自身工艺条件和产品特色向用户推荐并指导合理使用。

联系人:吴桂香;电话:0519-83972335;传真:0519-83299525。