

研究简报

醇酸树脂热炼过程中分子量分布的研究*

张 泉 福**

(化工部涂料工业研究所)

涂料工业中醇酸树脂基料分子量分布的研究,通常采用萃取分级法和沉淀分级法^[1-5],近年来发展了高速凝胶色谱法^[6-11]。我们曾报道了高效 GPC 法测定醇酸树脂的分子量分布的方法^[12]。本文就醇酸树脂热炼过程产物作了物性表征和研究。

实验所测试样系取自 5 吨反应釜热炼生产中酯化过程各阶段和反应终点的产物。各品种醇酸树脂的配方见表 1。

表 1 若干典型醇酸树脂的配方

配比 原料	品种	A		B		C		D	
		重量比	当量比	重量比	当量比	重量比	当量比	重量比	当量比
豆油		39.12	0.134			60.24	0.206		
亚麻仁油				52.8	0.180				
厚亚麻仁油				14.70	0.474			62.00	0.212
甘油		20.78	0.670					12.20	0.394
季戊四醇						14.50	0.410		
苯二甲酸酐		40.10	0.542	32.50	0.439	28.76	0.389	25.80	0.349
总 计		100.00		100.00		100.00		100.00	
油度* (%)		41.1		55.0		60.2		64.0	
醇超量*		1.191		1.057		1.035		1.080	

* 油度(%)=(油用量/树脂理论产量)×100; ** 醇超量=羟基当量/羧基当量。

(1) 格氏管粘度(η_G)的测定:取用醇酸树脂漆基样选定的溶剂(醇酸 A:甲苯=1:1, 醇酸 B:松香水=1:1, 醇酸 C 或 D:甲苯=6:4),稀释后置格氏管中,在 25℃ 下测定。

(2) 高温粘度(η_H)的测定:用本所研制的 SXN 粘度测定仪^[14],测量头细管置于反应釜内,随时测定酯化温度(220℃)下釜内高浓度(~96%,二甲苯溶液)漆料的粘度。

(3) 酸价(AV)的测定:取醇酸树脂漆基样 1 克用甲苯-乙醇溶液稀释后,以 0.1 N KOH-乙醇溶液滴定,测得 KOH 毫克数/克漆基。按下式计算反应程度 P。

$$P(\%) = (\text{初始酸价} - \text{实测酸价}) / \text{初始酸价} \times 100$$

* 1983 年 1 月 31 日收到。

** 保振花参加了部分实验工作。

(4) M_n 的测定

试样在 40℃ 真空干燥恒重, 用 KNAUER 气相渗透压仪, 溶剂氯仿, 池温 37℃ 测定 M_n, VPO 。

(5) MWD 的测定

采用前文报道的高效 GPC 法测定试样的 $M_{w, GPC}$ 、 $M_{n, GPC}$ 、分散度 d 和分子量中 $M < 1300$, $1300 < M < 10^5$ 、 $M > 10^5$ 三个区段的百分含量。色谱条件为色谱柱: TSK G4000H₈ + G3000H₈ 串连。洗提剂氯仿 (AR), 流速 1.20 ml/min, 进样量约 3g/dl × 50 μl, 检测器: KNAUER UV/RI 双检测器, 柱温及池温 30℃, 色谱柱用窄分布聚苯乙烯标样标定, 分子量范围 100—370,000。理论板数 29800 块/米。GPC 数据用自行设计的程序^[15]在 TI-59 可编程序计算器上求得。

本文考察了醇酸脂合成中酯化各阶段的分子量及分子量分布的变化规律。图 1 为四种醇酸树脂中作为代表的醇酸树脂 A 酯化过程中的 GPC 图。图 2 为该四种树脂终点产物的 GPC 图。由图 1、2 可见, 在低分子量区, 其保留时间 t_r 为 30.08、29.59、28.06、27.41 和 26.60 分附近有一些小肩峰, 根据原料中植物油及其醇解产物的 GPC 谱图分析, 可推测它们分别对应于脂肪酸、单、二、三和四脂肪酸多元醇酯。随着酯化进行, 单脂肪酸多元醇酯峰迅速减小, 其它峰也趋于减小, 但最终还可见到未反应的油脂。在 $t_r \sim 15.8$ 分处出现的峰系醇酸树脂中分子量大于本柱系排斥极限部分的分子所致。在 $t_r \sim 33$ 分处为洗提剂氯仿峰。由纯二甲苯和苯酐的 GPC 图鉴定可知, $t_r \sim 32$ 分处有残留苯酐峰 (UV 254nm 吸收峰很强), 若试样未作真空脱溶剂处理 (如图 2B), 则在 $t_r \sim 32.5$ 分处有迴流溶剂二甲苯的峰。由 GPC 结果可看到由于反应终点仍有许多的低分子量成份存在, 因此产物的分子量分布很宽。

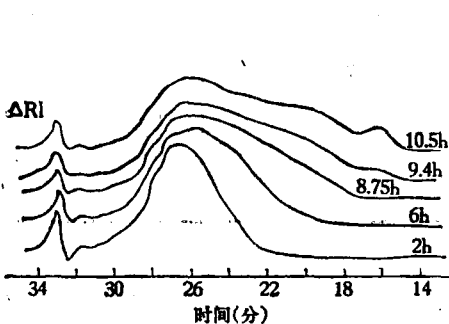


图 1 醇酸树脂 A 各阶段的 GPC 谱图

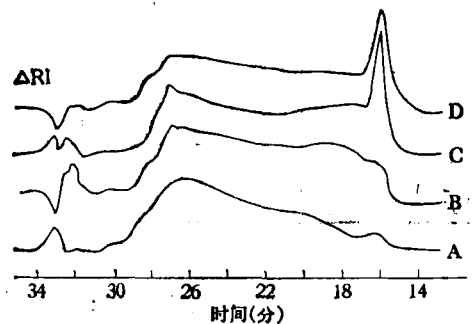


图 2 典型醇酸树脂产品的 GPC 谱图

以醇酸树脂 A 为代表探讨了其酯化过程中 MWD 和粘度、酸价及反应程度的关系, 实验结果见图 3。对一定的醇酸树脂配方, 分子量参数随酸价下降、反应程度增加而增大。在酯化反应前期, 酸价迅速下降、反应程度很快达 80% 以上, 而 M_w 、 M_n 和 d 及 η 随反应平稳增长, 酯化后期, η 和 M_w 急剧上升, d 也随之很快增大, GPC 谱图 $t_r \sim 15.8$ 分处可见 $M > 370,000$ 的高分子量产物生成。本实验表明, 在缩聚反应中 M_w 比 M_n 增长快得多, 凝胶点下分子量趋于无限大的是 M_w 而不是 M_n ^[12]。还可看到 η 随 M_w 的变

表 2 各类醇酸树脂的粘度和分子量关系式 $\eta = KM^\alpha$

		K	截距 $\log K$	斜率 α	相关系数 r	截距相对 标准误差	斜率相对 标准误差
醇酸树脂 A	$\log \eta_H \sim \log M_{W,GPC}$	0.324	-0.490	0.391	0.9983	0.076	0.024
	$\log \eta_G \sim \log M_{W,GPC}$	7.48×10^{-4}	-1.127	0.382	0.9939	0.066	0.050
	$\log \eta_H \sim \log M_{n,GPC}$	7.67×10^{-4}	-3.115	1.268	0.9739	0.128	0.095
	$\log \eta_G \sim \log M_{n,GPC}$	3.13×10^{-4}	-3.505	1.180	0.9814	0.097	0.088
醇酸树脂 B	$\log \eta_H \sim \log M_{W,GPC}$	1.47×10^{-2}	-1.834	0.688	0.9971	0.047	0.029
	$\log \eta_G \sim \log M_{W,GPC}$	1.62×10^{-3}	-2.790	0.760	0.9884	0.069	0.058
	$\log \eta_H \sim \log M_{n,GPC}$	2.5×10^{-9}	-8.606	2.783	0.9880	0.067	0.059
	$\log \eta_G \sim \log M_{n,GPC}$	7.64×10^{-11}	-10.117	3.032	0.9850	0.070	0.066
醇酸树脂 C	$\log \eta_H \sim \log M_{W,GPC}$	1.47×10^{-2}	-1.832	0.698	0.9738	0.183	0.105
	$\log \eta_G \sim \log M_{W,GPC}$	9.41×10^{-2}	-1.026	0.283	0.8441	0.361	0.284
	$\log \eta_H \sim \log M_{n,GPC}$	3.35×10^{-8}	-7.476	2.483	0.9540	0.166	0.141
	$\log \eta_G \sim \log M_{n,GPC}$	7.60×10^{-9}	-4.119	1.230	0.9266	0.193	0.182
醇酸树脂 D	$\log \eta_H \sim \log M_{W,GPC}$	9.95×10^{-3}	-2.001	0.747	0.9684	0.189	0.115
	$\log \eta_G \sim \log M_{W,GPC}$	2.50×10^{-2}	-1.603	0.442	0.9646	0.137	0.112
	$\log \eta_H \sim \log M_{n,GPC}$	1.95×10^{-9}	-8.709	2.934	0.9494	0.170	0.148
	$\log \eta_G \sim \log M_{n,GPC}$	2.21×10^{-6}	-5.656	1.761	0.9527	0.139	0.130

化更敏感,生产上以 η_G 控制反应终点。实质上反映了 M_w 的变化。比较不同配方醇酸树脂的结果表明,在近似的反应程度下,油度越短,羟基过量越大的(如 A)其分子量和分散度越小。

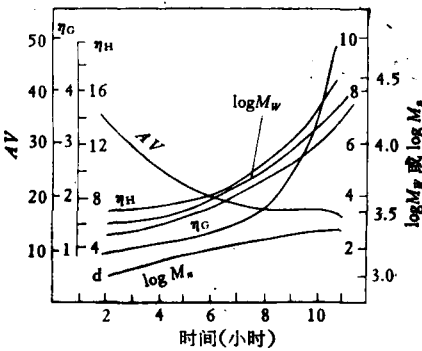


图 3 醇酸树脂 A 酯化中 $\lg M_w$ 、 $\lg M_n$ 、 η 、 d 、和 AV 随时间的变化

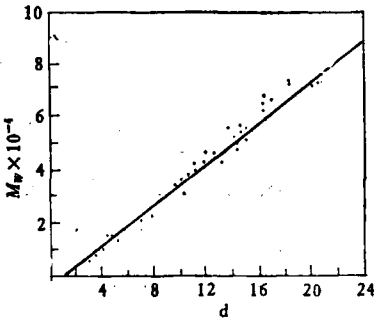


图 4 各种醇酸树脂的 M_w - d 的关系

本文提出了醇酸树脂的粘度和分子量的关系式。按 $\lg \eta$ 对 $\lg M$ 分别作线性回归分析得到

$$\eta = KM^\alpha$$

其系数 K 和 α 如表 2 所见。结果表明,醇酸树脂的这二种 η 与 M 之间有类似 Mark-Houwink 方程的关系,而对不同类型醇酸树脂,随油度增长而分子量增加,该关系式中的 K 值减小, α 值增大。这些关系式可作为一定分子量范围内 η 和 M 联系的近似内插公式,

表 3 不同油度醇酸树脂分子量分布的比较

范 围 油 度	分 布 d	重 量 分 数 (%)		
		$M < 1300$	$1300 < M < 10^5$	$M > 10^5$
短 油	< 11	14—20	69—81	2—10
中 油	10—15	7—17	67—80	9—17
长 油	> 15	7—12	65—70	20—26

可根据 η 估测各类醇酸树脂的平均分子量值。而采用本所研制的 SXN-1 型粘度仪测定釜内高温高浓度的 η_H ，较格氏管法测定 η_G 更及时准确。

本文还考察了醇酸树脂分子量分布对分子量的依赖性。所得结果经归纳分析得到表 3。并以 $M_{w,GPC}$ 对 d 作图如图 4。它们显示出醇酸树脂的分子量分布很宽，其反应终点产物的分子量随油度增加而增大，分布也加宽。由实验数据求得图 4 中 M_w 对 d 的线性回归方程为

$$M_{w,GPC} = -6404.7 + 4005.1d$$

其相关系数 $r = 0.9399$ ，说明 M_w 对 d 的线性关系良好。由此揭示了以植物油醇解法制备的醇酸树脂的分子量分布宽度为其反应停止时的平均分子量所确定，因此在设定平均分子量下。要通过组成和制备条件的改变，来制备分子量分布宽度不同的醇酸树脂的可能性很小。对醇酸树脂分子量分布的研究，为设计新配方、确定新工艺是有益的。

致谢：本所一室赵子良等同志进行粘度测定，谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Ivanfi, J., *Farbe u. Lack*, 1964, 7(6), 426.
- [2] Ivanfi, J., *Plastik Kautschuk*, 1966, 13(11), 861.
- [3] 永田工等, 色材, 1965, 38(2), 58.
- [4] Solomon, D. H., *J. Oil Col. Chem. Asso.*, 1965, 48, 282.
- [5] Neises, H., *Farbe u. Lack*, 1971, 77(9), 850.
- [6] Lesnini, D. G., *J. Paint Tech.*, 1966, 38(500), 498.
- [7] Batosiewick, R. L., *ibid.*, 1967, 39(504), 28.
- [8] Rybicka, S. W., *J. Chromatog. Sci.*, 1971, 9(7), 424.
- [9] Christensen, G., *ibid.*, 1974, 12(2), 59.
- [10] Walz, G., *J. Oil Col. Chem. Asso.*, 1977, 60(1), 11.
- [11] 张泉福, 涂料工业, 1982, (6), 45.
- [12] 张泉福, 中国化学会凝胶色谱讨论会论文集, 桂林, 1981, 6.
- [13] Christensen, G., *Official Digest*, 1964, 36(468), 28.
- [14] 赵子良等, 涂料工业, 1983, (4), 45.
- [15] 张泉福, 合成橡胶工业, 1984, (1), 47.

STUDY OF THE MWD OF THE ALKYD RESINS DURING COOKING

Zhang Quanfu

(Paint and Coatings Industry Research Institute of the Ministry of Chemical Industry)

ABSTRACT

The samples of some typical alkyd resins with various oil lengths and formulations, which are the products in different stages of esterification during the manufacture of alkyd resin, were characterized by HPGPC, VPO, wet analysis, Gardner's tube viscosity and high temperature viscosity.

It has been shown that the increase of M_w is much faster than that of M_n and the MWD broaden gradually. The M_n Value predicated in theory is larger than that measured by VPO. The η_{sp} of the high concentration solution of the alkyd resins at high temp. are correlated to the M_w by the Mark-Houwink equation. For the alkyd resin end-products, which was synthesized by the alcoholysis of vegetable oil, with various oil lengths and formulations, the order of polydispersity index d is as follow: short oil length < medium oil length < long oil length, and there is a good linear relation between M_w and d .