

汽车用高档丙烯酸树脂的合成与表征

鲁建民 刘亚康 金关泰

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 用于汽车高档粉末涂料的甲基丙烯酸缩水甘油酯类丙烯酸树脂可以将甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯四种单体采用传统的自由基溶液聚合方法合成。通过研究获得了最佳合成工艺,包括引发剂、溶剂、加料方式、聚合时间和后处理方法。对影响树脂性能的指标如共聚组成、分子量及分子量分布、软化点、玻璃化转变温度、环氧值、挥发份等各种因素,采用 GPC、DSC 等分析方法及其它化学方法进行了详细分析表征。

关键词: 丙烯酸树脂;自由基溶液聚合;甲基丙烯酸缩水甘油酯

中图分类号: TQ 630.1

引言

随着人类对环境问题的日益关注,无溶剂、省能源、低公害和高生产效率的粉末涂料得到了迅速发展。与传统的环氧、聚酯粉末涂料相比,丙烯酸粉末涂料具有优异的装饰性,可用于汽车透明面漆及金属表面等高档装饰领域^[1]。其中环氧型丙烯酸粉末涂料与羟基型和羧基型丙烯酸粉末涂料相比,具有优异的耐候性和贮存稳定性,因而一直是丙烯酸粉末涂料研究和开发的活跃领域。环氧型丙烯酸粉末涂料用树脂是以环氧型丙烯酸酯单体如丙烯酸缩水甘油酯(GA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为交联单体,再配以丙烯酸酯单体及乙烯基单体以二元、三元、多元共聚而制得。目前环氧型丙烯酸粉末涂料用树脂的合成已朝着低温或光固化的方向发展:韦特等人通过四元共聚合成环氧型丙烯酸树脂,再以溶液聚合方式引入含有丙烯酸酯基、烯丙基、乙烯基等不饱和基的若干侧链的接枝共聚物,该树脂可通过 UV 或 EB 辐照固化^[2];盐见泰清等人将 45%~60%的环氧型丙烯酸酯单体与苯乙烯系单体、甲基丙烯酸羟烷基酯单体共聚,得到溶解度参数在 11.0~11.6、玻璃化转变温度为 35~58 的环氧型丙烯酸树脂,可在 130℃ 下实现热固化^[3]。国内对环氧型丙烯酸树脂的研究较少,丁文广等人

将环氧型单体、丙烯酸酯单体、苯乙烯单体三元共聚制得一种低成本的粉末涂料用丙烯酸树脂^[4]。此外,还可将丙烯酸树脂与具有核壳结构的弹性体接枝物^[5]或含有羧基的微晶型聚酯^[6]共混以改善抗冲击性能。本文采用甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、GMA、甲基丙烯酸-羟乙酯(HEMA)四元共聚合成了同时含有环氧基和羟基的丙烯酸树脂,基于该树脂的粉末涂料具有优良的物理和机械性能。

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,北京医药公司采购供应站,减压蒸馏;丙烯酸乙酯(EA),化学纯,减压蒸馏;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),工业级,洛阳恒光化学有限公司,减压蒸馏;甲基丙烯酸-羟乙酯(HEMA),分析纯,国际精细化学品有限公司,英国南安普顿查尔斯工业区;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,北京化工厂;甲苯,分析纯,北京化工厂。

1.2 树脂合成

按配方(见表 1)将原料单体和引发剂混合均匀,加入液滴漏斗中。在装有搅拌器、回流冷凝器和滴液漏斗的三口烧瓶中加入溶剂,开动搅拌,升温至 110℃,待温度恒定后,匀速滴入溶有引发剂的原料单体,几小时后聚合反应结束,待反应液冷却至室温,将合成装置换成减压蒸馏装置,进行减压蒸馏以除去甲苯溶剂,即可制得丙烯酸树脂。

收稿日期: 2001-03-05

基金项目: 国家“九五”重点科技攻关项目(97-557-04-04)

第一作者: 男,1971 年生,讲师,理学硕士

表 1 环氧型丙烯酸树脂的合成配方

Table 1 Synthesis formulation of GMA-type acrylic resin

共聚单体	w/ %
GMA	15 ~ 50
MMA	30 ~ 60
EA	0 ~ 15
HEMA	0 ~ 15

1.3 分析与表征

数均分子量及分子量分布在 Waters Model 150-C GPC 测定仪(日本 Waters 公司)上测定;玻璃化转变温度采用 Pekin Elmer DSC-2C 型热分析仪(美国 Pekin Elmer 公司)测定。软化点采用环球法^[7]测定。树脂环氧值采用盐酸丙酮法^[7]测定。挥发份按 HG2-741-72 方法测定。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸树脂的合成

由于本体聚合的反应体系粘度太大,反应难以控制,而乳液与悬浮聚合方法采用的水会使 GMA 中的环氧基开环,因此本文以有机溶剂为分散介质,采用溶液聚合的方法合成丙烯酸树脂,该方法工艺平稳,但对后处理要求较高。考虑到对分子量分布的影响和适当的反应速率,选择 BPO 为引发剂,为与之相匹配,以溶解度参数接近丙烯酸类树脂、价格低廉的甲苯作溶剂较为适宜。其它工艺条件的选择在表 1 所示合成配方范围内展开讨论。

2.1.1 加料方式 加料方式是指单体混合液连续滴加入反应瓶所用时间,加料方式不仅影响着各单体在分子链中的分布,还影响着树脂的分子量分布。不同滴加时间下所得树脂的分子量分布如表 2 所示。由表可见,当滴加时间达 2 h 以上时,单体和引发剂的进料量与消耗量相当,体系各组分浓度保持稳定值,分子量分布趋于 2.0 左右。对于粉末涂料而言,分子量分布在 2 左右是适合的,因此采用 2 ~ 2.5 h 的连续滴加方式。

表 2 加料方式对丙烯酸树脂分子量分布的影响

Table 2 Effect of feeding method on molecular weight distribution

滴加时间/h	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
一次加入	18.6
1.0	2.51
2.0	2.05
2.5	1.9

2.1.2 聚合时间 聚合时间的长短直接影响到单体的转化率,而未反应的残留在树脂中的单体将对粉末涂料的性能产生不利影响。通过测定不同反应时间下的转化率可得图 1,由图可见,当反应时间为 6 h,相应的转化率可达 96%。为了进一步使反应完全,可在反应后期补加 10% 的 BPO,可进一步提高转化率。

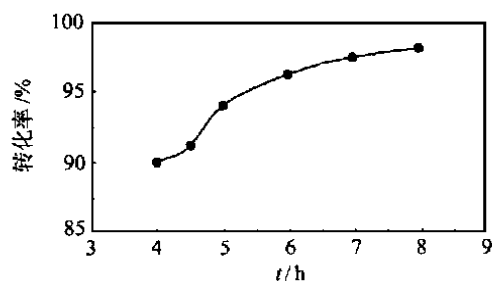


图 1 转化率与聚合时间的关系

Fig. 1 Relationship between conversion and copolymerization time

2.1.3 后处理 后处理是指脱除溶剂这一过程,树脂中残留溶剂和单体的多少直接影响树脂的玻璃化转变温度 T_g 、软化点 T_f 。挥发份是涂料用树脂的重要参数之一,一般挥发份不应大于 1.5%,否则会严重影响粉末涂料的储存性。通过仔细研究,得出不同后处理方法对挥发份的影响(见表 3)。

表 3 不同后处理条件下丙烯酸树脂的挥发份、 T_g 与 T_f Table 3 T_g , T_f and volatile content of acrylic resin by different post-treatment conditions

后处理 方法	样品 1			样品 2		
	挥发份/ %	$T_g/$	$T_f/$	挥发份/ %	$T_g/$	$T_f/$
1	14.10	—	75.2	25.27	—	66.7
2	5.71	43.61	115.3	0.52	53.52	117.7
3	0.92	64.76	135.8	0.02	54.5	122.3

注:样品 1 组成为 $w(\text{GMA}) = 35\%$, $\overline{M}_n = 10\,597$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.75$; 样品 2 组成为 $w(\text{GMA}) = 35\%$, $\overline{M}_n = 4\,317$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.05$; 方法 1 是指聚合结束后将溶剂在常压下蒸馏并进一步以水泵减压除去溶剂;方法 2 是在方法 1 的基础上用油泵进一步除去溶剂;方法 3 是在方法 1 的基础上将树脂置于真空干燥箱中减压除去溶剂。

由表 3 可见,由于后处理方法不同,挥发份也明显不同,从而直接影响 T_g 、 T_f 值,水泵减压蒸馏溶剂残留量最多,挥发份低,油泵减压蒸馏,效果好一些;最好的是真空烘箱干燥。挥发份较高,符合要求。此外,不同后处理方法对分子量分布亦有影响(表 4)。

表 4 不同后处理方法下的丙烯酸树脂分子量分布
Table 4 Molecular weight distributions of acrylic resin
by different post-treatment methods

后处理方法	t/min	$T/$	树脂分子量分布
1	30	140	1.82
2	30	180	2.92
3	150	140	2.05

注: t 为各处理方法中最后一步减压蒸馏持续时间; T 为减压蒸馏温度。

由表 4 可见,方法 2 处理所得树脂分子量分布较宽,这可能是由于在高温下持续时间太长,使得聚合物分子链断链所造成的,对树脂性能有不良影响。综合分析,后处理以方法 3 较为适宜。至于在工业上,可采用三级喷射泵除去溶剂,使挥发份达到要求,在后加工中采用双螺杆挤出机熔融挤出,以便进一步除去微量溶剂,并采用较低沸点的溶剂,如环氧树脂 E-12 的合成以苯为溶剂,可以脱除微量溶剂,已实现工业化。

2.2 丙烯酸树脂的表征

2.2.1 共聚组成 多元共聚物的组成与单体的竞聚率和浓度有关。将参与反应单体的共轭稳定量度 Q 值和极性量度 e 值(见表 5)代入 $Q-e$ 方程中计算,可得到如表 6 所示的各单体的竞聚率。由表可见,

表 5 原料单体的 Q 、 e 值

Table 5 $Q-e$ value of reactant monomers

单体	Q	e
MMA	0.74	0.40
GMA	0.85	0.10
EA	0.42	0.62
HEMA	0.8	0.2

表 6 原料单体竞聚率

Table 6 Reactivity ratios of reactant monomers

r_1	MMA ²	GMA ²	EA ²	HEMA ²
MMA ¹	—	0.72	0.495	1.13
GMA ¹	1.18	—	0.358	0.923
EA ¹	1.92	2.13	—	2.07
HEMA ¹	0.854	1.07	0.405	—

1—计算 r_1 值时选定的第一单体 M_1 ; 2—计算 r_1 值时选定的第二单体 M_2

各单体的竞聚率相差不大。且大多数在 1 以内,倾向于生成单体链节交替排列的结构,因此,四种单体是较易发生共聚的。此外,单体浓度可采用控制适当滴加速度的方法来稳定,以保证生成组成较为

均匀的共聚物。通过测定共聚物中环氧基团的含量(见 2.2.6),理论值与测定值相比较,发现二者相差不大,说明通过改变投料比即可控制共聚组成。

2.2.2 分子量 影响分子量的主要因素为引发剂用量与溶剂用量。引发剂用量对分子量的影响如表 7 所示。由表 7 可见,随着引发剂用量的增加,分子量逐渐降低,这符合一般自由基聚合反应规律。

表 7 引发剂用量对树脂性能的影响

Table 7 Effects of initiator concentration on acrylic resin performances

$w(\text{BPO})/\%$	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$T_f/$	$T_g/$
3.0	10 597	18 562	1.75	135.8	64.76
4.5	10 267	21 080	2.05	132.8	64.23
6.0	7 410	12 787	1.73	124.0	61.30
7.5	5 338	10 155	1.90	119.9	55.83
9.0	4 041	7 709	1.85	115.2	49.95
10.5	3 646	6 732	1.85	110.0	49.90

溶剂用量对分子量的影响如表 8 所示,由表可见,由于溶剂用量增大,自由基转移能力加强,故而使得树脂分子量有所降低。此外,温度对分子量有影响,但影响不大,温度上升 10 $^{\circ}\text{C}$, \overline{M}_n 约上升 500。滴加时间与单体配比基本对分子量无影响。

表 8 溶剂用量对树脂分子量及分子量分布的影响

Table 8 Effects of solvent content on molecular weight and its distribution of acrylic resins

$w(\text{甲苯})/\%$	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
35	6 545	3.19
45	5 745	2.12
55	4 984	2.74
65	5 206	2.50

2.2.3 分子量分布 分子量分布主要受到加料方式和后处理的影响,讨论见 2.1.1 和 2.1.3。将滴加速度控制在 1.5~2.5 h 之内,可得到分子量分布在 2 左右的丙烯酸树脂。溶剂用量的影响可参见表 8,随着溶剂用量的增大,分子量分布变窄。另外,引发剂用量的影响,可参见表 7。

2.2.4 软化点 软化点是非结晶高聚物从高弹态向粘流态转变的温度区,对于含缩水甘油酯的丙烯酸树脂是十分重要的质量指标,合成出软化点符合要求的树脂,可以提高粉末涂料固化时的流平性,减弱成膜后涂层的橘皮现象,有利于低温固化节约能源。

影响软化点的主要因素为引发剂、溶剂用量与后处理,前两者通过改变树脂分子量来影响 T_f ,相

互关系见表7。由表可见,分子量越大软化点越大,这是由于随着分子量增大,分子间作用力加大,同时高分子链空间缠绕加剧,分子链需要在较高温度下才能产生整体运动。

后处理对 T_f 的影响参见 2.1.3。另外,单体配方的变动基本不影响 T_f 值,实验结果见表9。

表9 GMA用量对 T_f 的影响

Table 9 Effect of GMA content on T_f

w (GMA)/ %	T_f
30	120.7
35	122.3
40	123.8
45	124.0

2.2.5 玻璃化转变温度 玻璃化转变温度的高低影响到粉末涂料的抗冲击性和贮存性, T_g 增加会提高粉末涂料的贮存性,但同时会使涂层变脆、变硬,从而使抗冲击性大大降低,因此,在实际应用时需采用平衡两种性能的适当的 T_g 值。影响 T_g 的首要因素为引发剂用量即分子量,分子量增加, T_g 增加(见表7),特别是分子量较低时,这种影响更明显,当分子量超过一定值后, T_g 不随分子量的增加而增加,这是因为在分子链的两头各有一个链端链段。这种链段只受一个单体单元的牵制,活动能力比两端受牵制的链段容易,分子量低,链端链段的比例越高, T_g 越低,分子量很大时,链端链段比例可忽略。故而 T_g 与分子量基本无关。对于本文合成的树脂,其分子量较小,因此可以通过改变分子量来调节 T_g 值。

影响丙烯酸树脂的另一个重要因素是单体配方,硬单体 GMA、MMA 的含量增加,树脂的 T_g 值就会增高,这种关系可用 Fox 公式^[8]来表示

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_i}{T_{gi}}$$

式中: T_g 是共聚物的玻璃化转变温度(K); T_{gi} 为参与聚合的各单体形成的均聚物的玻璃化转变温度(K); w_i 分别为各单体的质量分数。单体配比是调节树脂的另一个重要手段。

此外,后处理过程中溶剂残留过多,在受热时大分子链段运动有促进作用,从而使 T_g 下降,结果见 2.1.3,故需保证树脂的挥发份在 1.5% 以下,才可能使 T_g 实测值接近 Fox 公式计算值。分子量分布从理论上而言对 T_g 无影响,但由于分布加宽而使得向拐点(或中点)后移,导致 T_g 测定值变大。

2.2.6 环氧值 丙烯酸树脂涂膜的性能与交联密度密切相关,即与树脂中一半环氧基团的分布密度即每个分子链上的平均官能度(\bar{f})有关,结合粉末涂料配方中所采用的固化体系,将 \bar{f} 控制在 7~10 较为适宜,即 w(GMA)控制在 20%~45% 之间。平均官能度由环氧值 E 与数均分子量 \bar{M}_n 决定, $\bar{f} = E \times \bar{M}_n / 100$ 。 \bar{M}_n 的控制已有论述,对于环氧值的控制,主要由投料比决定。通过测定不同 GMA 用量下的环氧值(见表10),与理论值比较发现,实测值接近于理论值,因此采用调整单体配比的方法来控制环氧值。

表10 GMA用量对环氧值的影响

Table 10 Effect of GMA content on epoxy value

w (GMA)/ %	环氧值	
	理论值	实测值
30	0.173 9	0.175 4
35	0.190 8	0.194 2
40	0.198 4	0.202 0

2.2.7 挥发份、色相与熔融指数 后处理方法研究(见 2.1.3)表明,采用油泵减压法除溶剂可使丙烯酸树脂挥发份在 1.5% 以下。立足于国内原料,以溶剂蒸气覆盖保护聚合体系防止氧化,并采用较低温度下的后处理可使色相控制在 2 以下。在分子量指标范围内,熔融指数仍处于 5~30 之间。

3 结 论

以 BPO 为引发剂, MMA、EA、GMA、HEMA 为单体,在甲苯沸点温度下以连续滴加方式反应 6 h 以上,再经常减压蒸馏和真空烘箱干燥,可合成 GMA 类丙烯酸树脂。通过调节引发剂用量、溶剂用量、单体配比和采用适当的后处理方法,可以控制 \bar{M}_n 与 \bar{M}_w / \bar{M}_n 、 T_f 与 T_g 以及交联密度,使基于该树脂制得的粉末涂料有优异的综合性能。

参 考 文 献

- [1] 沟口光幸. クアリアル树脂粉体涂料. 涂装と涂料, 1997 (2): 45~48
- [2] 韦特 F.M. 用作汽车制造业面漆的粉末涂料的树脂以及涂有面漆的汽车底材. 中国专利, CN1082083A. 1994-02-16
- [3] 盐见泰清, 上中章三, 筒井晃一. 粉体涂料组成物. 日本专利, 平 7-179789. 1995-07-18
- [4] 丁文广, 石 宁, 赵玉庭, 等. 新型丙烯酸粉末涂料及制

- 备方法. 中国专利, CN1123302A. 1996-05-29
- [5] 布施谷善郎, 藤田义博, 石野元淳. 耐冲击粉体涂料组合物. 日本专利, 平 7-188587. 1995-07-25
- [6] Deker O H, Tarnosk C P. Impact-resistant acrylic powder coatings. 欧洲专利, EP0685541A1. 1995-05-31
- [7] 任友直, 张秀梅. 涂料工业用原材料技术标准手册. 北京: 化学工业出版社, 1992. 179 ~ 180
- [8] 吴和融, 王彬芳. 高分子物理学. 上海: 华东化工学院出版社, 1990. 154

Synthesis and characterization of superior acrylic resin for automobile

LU Jian-min LIU Ya-kang JIN Guan-tai

(College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The superior glycidyl methacrylate (GMA)-type acrylic resin for automobile can be prepared by the conventional free radical solution polymerization, using methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate (EA), GMA, and hydroxyethyl methacrylate (HEMA) as monomers. An optimal synthesis technology was obtained, including initiator, solvent, temperature, feeding method, polymerization time and post-treatment method. Various factors influencing the characteristics of the resin, e. g., copolymer composition, molecular weight and its distribution, softening point, glass-transition temperature, epoxy value, and volatile content, were analyzed in detail by various analytical methods, e. g., GPC, DSC, as well as chemical methods.

Key words: acrylic resin; free radical polymerization; glycidyl methacrylate

(上接第 26 页)

参 考 文 献

- [1] 崔正刚, 殷福珊. 微乳化技术及应用. 北京: 中国轻工业出版社, 1999
- [2] 张 强, 汪晓东, 金日光. 油酸/氨水-醇-汽油-水微乳体系似三元相图的分析. 北京化工大学学报, 2001, 28 (2): 37 ~ 39
- [3] 李干佐, 王秀文, 舒延凌, 等. 醇对微乳液形成热力学函数的影响. 石油学报, 1988, 9(4): 77
- [4] Gerbacia W, Rosano H L. Microemulsions: formation and stabilization. J Colloid and Interface Science, 1973, 44(2): 242

Thermodynamic functions in the course of forming oleic acid/ammonia-fuel oil-alcohol-water microemulsion system

ZHANG Qiang WANG Xiao-dong JIN Ri-guang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The thermodynamic functions of forming oleic acid/ammonia-fuel oil-alcohol-water microemulsion system were investigated. It was found that the standard free energy G_s was related to the kinds of alcohol and fuel oil, content of fuel oil and environmental temperature. In the course of forming microemulsion, the standard free energy G_s of alcohol diffusing from continuous oil phase to boundary surface is negative, standard enthalpy $H_s = 0$, and G_s was contributed by standard entropy S_s .

Key words: oleic acid/ammonia; fuel oil; alcohol; microemulsion; thermodynamic function