

水溶性丙烯酸酯的制备与性能

曾国屏¹ 刘晓国² 吴保林³ 邹怀华³

(1.江西省科学院应用化学研究所,南昌 330096;2.清远市柯林达新材料有限公司,清远 513059;
3.南昌大学材料科学与工程学院,南昌 330031)

摘 要 以制备水溶性丙烯酸酯为目标,采用溶液聚合法,以甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)和丙烯酸(AA)为单体在溶剂中通过自由基共聚反应合成丙烯酸酯,再通过减压蒸馏脱除溶剂及未反应单体,最后加入浓氨水中和至 pH 为中性时来制得水溶性丙烯酸酯。通过改变溶剂的种类、AA 用量及引发剂种类和用量,筛选出制备水溶性丙烯酸酯的最佳反应条件:以异丙醇/正丁醇(体积比 1:1)作为溶剂,引发剂选择偶氮二异丁腈(AIBN),其用量为 5g,AA 用量为 15g。所制水溶性丙烯酸酯涂膜后的耐水性较差。在酯中加入 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570),用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)进行固化,对制备出的涂膜进行一系列性能测试和表征,发现涂膜耐水性得到明显改善,制得的水溶性丙烯酸酯综合性能良好,符合实际应用要求。

关键词 水性丙烯酸酯,制备,应用,性能

Preparation and property of water-soluble acrylate

Zeng Guoping¹ Liu Xiaoguo² Wu Baolin³ Zou Huaihua³

(1.Institute of Applied Chemistry,Jiangxi Academy of Sciences,Nanchang 330096;
2.Qingyuan City Kelinda New Materials Co.,Ltd.,Qingyuan 513059;
3.School of Materials Science and Engineering,Nanchang University,Nanchang 330031)

Abstract To prepare water-soluble acrylate,solution polymerization method was used to synthesize acrylate by free radical copolymerization reaction in the solvent with methacrylate(HEMA),methyl methacrylate(MMA),butyl acrylate(BA) and acrylic acid(AA) as monomers.The water-soluble acrylate was obtained by vacuum distillation to remove the solvent and the unreacted monomer,and finally by adding concentrated ammonia water and when until PH pH was neutral.By changing the type of solvent,the amount of AA and the type and amount of initiator,the best reaction conditions for the preparation of water-soluble acrylate were selected;isopropyl alcohol/n-butanol(volume ratio 1:1) was used as the solvent,and the initiator used azodiisobutyronitrile (AIBN),Its dosage was 5G and the amount of acrylic acid was 15g.For the prepared water-soluble acrylate,it was found that the coating had poor water resistance.By adding KH-570(γ -Methacryloxypropyl trimethoxysilane) to the resin and curing it with isophorone diisocyanate(IPDI). The properties of prepared coating were tested and characterized.It found that the water resistance of coating was significantly improved.The synthetic properties of water-soluble acrylate were good and met the practical application requirements.

Key words waterborne acrylate,preparation,application,performance

20 世纪 60 年代以来,水性涂料作为一种以水代替有机溶剂的涂料,具有节省资源和能源、制造成本低、施工方便、不污染环境的特点,能显著提高施工固化过程中的安全可靠,并保留溶剂型丙烯

酸酯涂料在机械性能、防护性能等方面的优点,因此得到迅速发展。水性涂料的发展和应用减少了有机溶剂对人体的危害和易于产生火灾的隐患^[1]。

近几年来,随着高分子材料制备工艺技术越来越

基金项目:江西省重点研发计划项目(20161BBE50097);江西省发明专利产业化重点项目(20161BBM26035);江西省科学院产学研合作项目(2016-YCXY-02);江西省科技成果转化类项目(20171BEI90004);江西省科学院重点科研项目(2018-YZD2-24)

作者简介:曾国屏(1963-),男,研究员,主要从事功能高分子及水性环保涂料合成与应用。

越成熟,众多高分子产品逐渐在人们的生产生活中普及开来,因此水溶性丙烯酸酯的研究就具有很大的发展前景和应用价值。目前我国对水性丙烯酸酯的开发还处在较低阶段,所以水性丙烯酸酯^[2]的研发与制备也就显得尤为重要。

本研究采用溶液聚合法制备水性丙烯酸酯,系统考察了反应溶剂种类、引发剂种类和用量以及丙烯酸酯用量对丙烯酸酯产物组成、产率、结构和物化性能的影响。对不同配方所制出的水性丙烯酸酯进行性能测试和红外表征以确定最佳的制备条件。对制得的涂膜进行固化,测试固化后的涂膜性能并进行红外表征,涂膜耐水性明显提高,制得的水溶性丙烯酸酯综合性能良好,符合实际应用的要求,具有较好的市场前景。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

异丙醇、正丁醇,均为分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;丙烯酸丁酯(BA,分析纯)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA,化学纯)、甲基丙烯酸甲酯(MMA,分析纯)、丙烯酸(AA,分析纯)、偶氮二异丁腈(AIBN,分析纯),上海麦克林生化科技有限公司;过氧化苯甲酰(BPO,分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯固化剂(IPDI,工业品),德国拜尔公司;Ca(OH)₂溶液(12%)、去离子水(18MΩ·cm),自制。

旋转黏度计(NDJ-8S型),上海昌吉地质仪器有限公司;电热鼓风干燥器(101-1AB型),天津市泰斯特仪器有限公司;漆膜冲击器(QCJ型),天津永达利材料试验机有限公司;漆膜弹性试验器(QTX型),天津永达利材料试验机有限公司;漆膜铅笔划痕硬度仪(QHQ型),天津永达利材料试验机有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nexus-870型),美国 Nicolet 仪器公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S型),河南省予华仪器有限公司。

1.2 水性丙烯酸酯的合成

1.2.1 丙烯酸酯预聚体的制备

实验拟合成酯的数均分子量 $M_n = 4000$,羟值(OH) = 2.5mmol/g,通过设计配方^[3]为:32.53g HEMA、22.49g MMA、28.79g BA、15g AA, BPO及AIBN均为5g,溶剂用量均为100mL。

工艺过程:(1)按配方准确称量单体药品,取250mL烧杯混合所有单体和60%(wt,质量分数,下同)的引发剂,放在磁力搅拌器上搅拌40min。

(2)在搅拌进行时,准确称取100mL溶剂于四口烧瓶中,缓慢升温至溶剂回流温度[本实验异丙醇为溶剂时温度控制在78℃,正丁醇为溶剂时温度控制在95℃,异丙醇/正丁醇(体积比1:1,下同)作混合溶剂时温度^[4]控制在89℃]。(3)搅拌完成后,待溶剂回流2min,将烧杯中单体和引发剂的混合物倒于恒压漏斗中,缓慢滴加到四口烧瓶中,注意控制好搅拌桨的搅拌速率,保持反应温度在溶剂回流温度左右,2.5h内滴完。(4)滴加完毕后继续保温反应2.5h,每50min补加20%的引发剂,以提高单体的转化率。(5)待反应完成后,用瓶子收集反应产物并编号密封保存。

1.2.2 水溶性丙烯酸酯的制备

(1)取100g上述反应产物于四口烧瓶中,缓慢升温至40℃,在恒压滴液漏斗中加入80g蒸馏水,缓慢滴加到四口烧瓶中,约5min内滴完。(2)待蒸馏水滴完后,取5mL浓氨水加入到四口烧瓶中,开始升温搅拌,打开水泵,准备蒸馏。(3)当温度升至溶液沸点时,可看到有溶剂不断从冷凝管中流出,随着实验的进行要调节好搅拌器速率,等待至无明显溶剂流出时结束反应。(4)在四口烧瓶中加入浓氨水,搅拌均匀,测其pH,直至pH在7~8之间,收集产品装入瓶中并编号。

1.3 漆膜的制备

在50mL烧杯中加入5g水溶性丙烯酸酯、2.5g蒸馏水、0.5g消泡剂、0.5g Ca(OH)₂溶液和0.8g IPDI,混合均匀。裁剪合适大小的铁板,用砂纸打磨并冲洗干净。按GB 1727—92标准,采用刷涂法制备涂膜。用刷子蘸取适量固化后的水溶性丙烯酸酯于铁板上,快速均匀的沿纵横方向涂刷,使其成一层均匀的涂膜,不允许有空白或溢流现象。涂刷好的样板,在室温下放置24h即可完成涂膜的制备^[5]。

1.4 水溶性丙烯酸酯性能测试

目测水溶性丙烯酸酯的颜色、状态、均匀性和透明度等物理性能;依据GB 1725—79涂料固体含量测定法测定水溶性丙烯酸酯的固含量;采用稀释法测水溶性丙烯酸酯的黏度,取10g水溶性丙烯酸酯加入10g蒸馏水,搅拌混合均匀,选择2号转子,转速为12r/min,逐渐浸入被测液体,直到转子液面标志和液面相平为止,开启电机开关,转动变速旋钮,使转子在液体中旋转,待指针趋于稳定,读数^[6];依据GB/T 1728—1979测试水溶性丙烯酸酯的表干时间和实干时间;依据GB/T 6739—2006测试漆

膜硬度;依据 GB/T 9286—2006 测试漆膜附着力;依据 GB/T 1732—1993 测试漆膜耐冲击性;依据 GB/T 1731—1979 测试漆膜柔韧性;依据 HG 3856—2006 绝缘漆漆膜吸水率测定法测试漆膜耐吸水率;依据 GB/T 1733—1993 测试漆膜耐水性;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nexus-870 型,美国 Nicolet 仪器公司, KBr 压片)对制备好的酯样品进行测试,测试的波数范围 $4000\sim 500\text{cm}^{-1}$, 采样点数为 32,分辨率为 2cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 水性丙烯酸酯性能的影响因素

2.1.1 溶剂

本实验采用溶液聚合法^[7]合成漆膜,溶剂直接影响着反应过程^[8]的黏度,不同溶剂对黏度的影响不同。本实验选用醇类溶剂来完成聚合反应,在反应温度及单体含量一致、引发剂均为 BPO、其他条件一致的情况下,考察溶剂种类对水性丙烯酸酯性能的影响,结果见表 1。

表 1 溶剂种类对水性丙烯酸酯性能的影响

酯的性能	外观	固含量/ %	黏度/ (mPa·s)	pH
异丙醇	黄色透明溶液	60.63	720	7~8
正丁醇	极浅黄色透明溶液	56.65	554	7~8
异丙醇/正丁醇	浅黄色透明溶液	60.21	444	7~8

由表可知,3 种溶剂制得的丙烯酸酯固含量相差不大,但用混合溶剂制得的酯黏度更低,实验更好操作。

2.1.2 引发剂

引发剂^[9]即影响着反应速率又影响着聚合度,不同的引发剂引发效率不同,因此引发剂的选择尤为重要。本实验以 BPO 和 AIBN 为引发剂,其用量均为 5g,在单体含量一致、溶剂均为异丙醇/正丁醇的混合溶剂、其他条件一致的情况下,比较不同引发剂制备的水溶性丙烯酸酯性能的差异,结果见表 2。

表 2 引发剂种类对水性丙烯酸酯性能的影响

引发剂	外观	固含量/%	黏度/(mPa·s)	pH
BPO	浅黄色透明溶液	60.21	444	7~8
AIBN	白色透明溶液	61.32	440	7~8

由表可知,两种引发剂制得的水溶性丙烯酸酯

性能差异不大,考虑到 BPO 在引发聚合反应时会发生链转移反应,影响其性能,所以采用 AIBN 为引发剂。进一步考察 AIBN 用量对水性丙烯酸酯固含量的影响,结果见图 1。

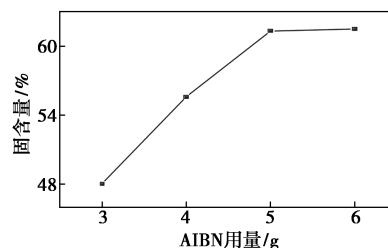


图 1 AIBN 用量对水性丙烯酸酯固含量的影响

由图可知,在 AIBN 用量达到 5g 时反应物就已反应完全。

2.1.3 AA 含量

AA 含量对水性丙烯酸酯性能的影响非常大,一方面,必须均匀地加入足够量的一COOH 使丙烯酸酯获得水溶性;另一方面,一COOH 的引入量也会直接影响固化后涂膜的性能。因此一COOH 的引入量须在满足水溶性的前提下加以控制^[10]。实验选用 AIBN 为引发剂,其他单体及反应条件不变的情况下,考察 AA 含量对水性丙烯酸酯性能的影响,结果见表 3。

表 3 AA 含量对水性丙烯酸酯性能的影响

AA 含量/g	液体状态	水稀释情况
5	乳白色液体	用水稀释后有白色絮状物
10	乳白色半透明液体	可用水稀释
15	浅黄色透明液体	对水无限稀释
20	极浅黄色透明液体	对水无限稀释

由表可知,在 AA 含量达到 15g 时水性丙烯酸酯就具备良好的水溶性。

综上,确定最佳反应条件为:异丙醇/正丁醇(体积比 1:1)为溶剂,引发剂选择 AIBN,其用量为 5g,AA 用量为 15g。最佳反应条件下所制备的水溶性丙烯酸酯的稳定储存黏度在 $400\sim 800\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间,固含量约为 60%,羟基含量为 2.5mmol/g 。

2.2 FT-IR 分析

图 2 为水溶性丙烯酸酯的 FT-IR 谱图。由图可知, 3467cm^{-1} 处为一OH 的特征峰, 2958cm^{-1} 处为一CH₂ 的特征峰, 1718cm^{-1} 处为羧酸 C=O 的吸收峰, 1448 处为一CH₃ 的特征峰,由此可见,4 种单体 MMA、BA、HEMA 和 AA 均已反应。

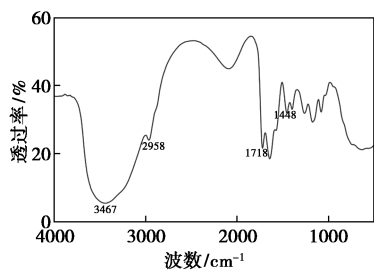


图2 水溶性丙烯酸酯的 FT-IR 谱图

2.3 水溶性丙烯酸酯的应用研究

将水溶性丙烯酸酯与 IPDI 配合,对制备出的涂膜进行性能测试,结果见表 4。由表可知,水溶性丙烯酸酯的铅笔硬度、柔韧性和冲击强度较好,但其耐水性能较差,需对其进行改性以达到实际使用要求。

表4 涂膜的性能表征

外观	铅笔硬度 强度	冲击/ cm	柔韧性/ mm	吸水性/ %	耐水性
无色透明 涂膜	H	20	5	20	涂膜变白并伴有 少量脱落现象

图 3 为聚氨酯涂膜的 FT-IR 谱图。由图可知, 2258cm^{-1} 处有一峰,说明有一 NCO 残余。 3370cm^{-1} 处有宽大的峰,这是 N—H 的伸缩振动, 1733cm^{-1} 处有 C=O 峰,说明通过固化生成了聚氨酯,表示水溶性丙烯酸酯已固化完全。

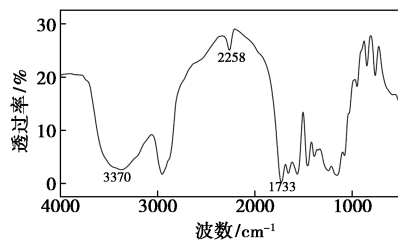


图3 涂膜的 FT-IR 谱图

为改善涂膜的耐水性^[11-12],在制备水性丙烯酸酯的过程中,加入 5g 硅烷偶联剂 KH-570,将其与 IPDI 配合,发现制备出的涂膜吸水性降为 5%,涂膜少量变白,几乎无脱落现象,耐水性能得到改善(见表 5)。因此,本实验制备出的聚氨酯涂膜综合性能良好,符合实际应用要求。

表5 水溶性丙烯酸酯的改性

表干/min	实干/h	附着力/级	硬度
45~55	≤8	≤1	≥H
冲击强度/cm	柔韧性/mm	吸水性/%	耐水性/(23℃,240h)
≥50	≤5	≥5	无异常

3 结语

采用溶液聚合法,通过单体在溶剂中的自由基共聚合来制备水溶性丙烯酸酯,对影响反应的各种因素进行分析,最终确定了最佳合成条件。FT-IR 结果显示几种单体均已反应。实验最终合成的水溶性丙烯酸酯为白色透明液体,羟值为 2.5mmol/g ,固含量在 60% 左右,pH 在 7~8 左右,对水无限稀释。

为研究水溶性丙烯酸酯的应用情况,采用 IPDI 对其进行固化并制成涂膜,对固化后的聚氨酯涂膜进行一系列的性能测试,其铅笔硬度、柔韧性和冲击强度较好,但其耐水性能较差,实验采用 KH-570 对水溶性丙烯酸酯进行改性。改性后的聚氨酯涂膜其耐水性能极佳,综合性能良好,符合具体应用要求。

参考文献

- [1] 刘沛.水溶性丙烯酸酯制备及性能研究[D].西安:陕西科技大学,2013.
- [2] 唐春花.水性涂料用丙烯酸酯的制备[D].西安:陕西科技大学,2014.
- [3] 徐然.水性丙烯酸酯的设计合成及应用[D].长沙:湖南大学,2014.
- [4] 韩哲文.高分子科学教程[M].上海:华东理工大学出版社,2011,152-153.
- [5] 葛攀峰,任强,卞建华,等.含氟嵌段丙烯酸酯聚合物/环氧树脂自分层涂料的制备与性能[J].涂料工业,2018,48(4):1-8.
- [6] 杨秀珍.旋转黏度计 NDJ-8S 使用标准操作规程[R].广州:广州科玛生物科技有限公司,2014.
- [7] Ge Z, Luo Y. Synthesis and characterization of siloxanemodified two-component waterborne polyurethane[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(11): 1522-1526.
- [8] Zhang F A, Yu C L. Application of a silicone-modified acrylic emulsion in two-component waterborne polyurethane coating[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2007, 4(3): 289-294.
- [9] 张心亚,魏霞,陈焕钦.水性涂料的最新研究进展[J].涂料工业,2009,39(12):17-23,27.
- [10] 曹力,曹欣祥,王正平,等.水性丙烯酸酯的制备及其水溶性研究[J].粘接,2006,27(5):7-9.
- [11] 王海侨,张琳,何立凡,等.硅烷偶联剂改性水性油墨用丙烯酸乳液[J].化工新型材料,2010,38(6):108-111.
- [12] 侯婧莉,沈一丁,王海花,等.苯胺-对苯二胺共聚物改性水性聚氨酯-丙烯酸酯涂层的制备及防腐性能研究[J].功能材料,2017,48(1):1078-1083.