

具有除甲醛功能的水性丙烯酸树脂的合成及其性能研究

王晓瑞^{1,2}, 余倩^{1,2*}, 郝志峰^{1,2}, 吴晗^{1,2}, 黄应敏³, 关雎⁴

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006;

2. 广东省高等学校清洁化学技术重点实验室, 广东 广州 510006;

3. 江门市卡托化工有限公司, 广东 江门 529152; 4. 广州能源检测研究院, 广东 广州 511447)

摘要: 针对室内游离甲醛的释放, 以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯为主要单体, 以偶氮二异丁腈为引发剂, 通过引入氨基, 采用自由基溶液聚合法和半连续滴加的方式合成出具有除甲醛功能的水性丙烯酸树脂。通过对树脂合成及树脂去除甲醛原理、树脂红外谱图、热失重等进行分析, 考察了氨基单体质量分数、引发剂的种类及质量分数、单体的滴加时间、反应温度、中和剂的种类及中和度等对树脂性能的影响。结果表明, 丙烯酰胺质量分数为 20%、AIBN 质量分数为 1%、滴加时间为 2.5 h、反应温度为 85℃、中和度为 100% 时, 得到的树脂甲醛净化率达到 71%, 并且有较好的涂膜性能。

关键词: 甲醛捕捉剂; 丙烯酸树脂; 氨基; 偶氮二异丁腈

中图分类号: TQ325.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)12-0096-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.12.023

Synthesis and performance of waterborne acrylic resin with function of removing formaldehyde

WANG Xiao-rui^{1,2}, YU Qian^{1,2*}, HAO Zhi-feng^{1,2}, WU Han^{1,2}, HUANG Ying-min³, GUAN Ju⁴

(1. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology,

Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Clean Chemistry Technology of Guangdong Higher

Education Institution, Guangzhou 510006, China; 3. Jiangmen Coto Chemical Co., Ltd., Jiangmen 529152, China;

4. Guangzhou Institute of Energy Testing, Guangzhou 511447, China)

Abstract: Aiming to solve the release problem of indoor free formaldehyde, a waterborne acrylic resin with function of removing formaldehyde is prepared through the free radical solution polymerization method and semi-continuous dropping manner by using methyl methacrylate and butyl acrylate as main monomers, taking azo isobutyronitrile (AIBN) as an initiator and adding amino group. The effects of the mass concentration of amino monomer, the type and dosage of initiator, the dropping time for monomers, reaction temperature, kinds of neutralizer and neutralization degree on the properties of the prepared resin are investigated in detail by analyzing the principle of resin synthesis, and the mechanism for resin to remove formaldehyde, the infrared spectra of prepared resin and thermogravimetric curves. The results indicate that the prepared waterborne acrylic resin can achieve a 71% purification rate against formaldehyde and also exhibits better coating performance when the mass fraction of acrylamide is 20%, that of AIBN is 1%, the dropping time lasts for 2.5 h, reaction temperature is at 85℃ and the neutralization degree is 100%.

Key words: formaldehyde scavenger; acrylic resin; amino group; azoisobutyronitrile

随着人们环保意识的不断加强以及国内外对环保相关标准要求的不断提高, 抗甲醛、低 VOC 及零 VOC 的涂料的开发势在必行^[1-11]。

采用溶液聚合法和半连续滴加的方式, 在水性丙烯酸树脂中引入反应甲醛的基团(氨基), 从而合成一种具有除甲醛功能的水性丙烯酸树脂, 探讨了氨基单体质量分数、引发剂的种类及质量分数、单体的加入方式、反应温度、中和剂的种类及中和度等对树脂性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(AR)、丙烯酸丁酯(AR)、丙烯酸(AR)、丙烯酰胺(AR)、异丙醇(AR)、偶氮二异丁腈(AR), 天津市大茂化学试剂厂生产; 丙烯酸羟丙酯(AR)、N,N-二甲基乙醇胺(AR), 阿拉丁生产。

自由基溶液聚合反应装置(250 mL 四口烧瓶、回流冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计、机械搅拌);

收稿日期: 2017-05-25

基金项目: 国家自然科学基金(21576054); 广东省科技计划项目(2016B020241003); 广州市质量技术监督局科技项目(2016kj24)

作者简介: 王晓瑞(1991-), 男, 硕士研究生, 研究方向为催化材料及精细化工, rainwangxiaorui@163.com; 余倩(1964-), 女, 博士, 教授, 研究方向为催化材料及精细化工领域, 通讯联系人, yuqgdut@126.com。

EYEL4 搅拌机,上海爱朗仪器有限公司生产;RTC 水浴锅,德国 IKA 生产;QHQ 型漆膜铅笔法硬度计、QFZ 型漆膜附着力试验仪、QTY-32 漆膜圆柱弯曲试验器,天津永利达实验室设备有限公司生产;FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪,美国尼高力公司生产;Q500 热重分析仪,美国 TA 公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 具有除甲醛功能的水性丙烯酸树脂的制备

在装有搅拌器、冷凝管、温度计和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中加入 1/2 异丙醇、1/3 丙烯酸类单体、1/5 偶氮二异丁腈混合液,开动搅拌升温至回流,约 30 min 后,在 2.5 h 内滴加剩余混合物,继续保温反应 3 h。降温至 50℃,加入适量中和剂,继续搅拌反应 30 min 后,即得产物^[12-14]。

1.2.2 树脂的纯化

取 3 g 树脂样品,加入 5 mL 丙酮,搅拌使其溶胀,然后倾入 50 mL 环己烷中,静置分层,倾出上层环己烷,再加入 5 mL 丙酮溶胀后,倾入 50 mL 环己烷中,如此重复 3 次。将提纯物的共聚物于 35~40℃ 下真空干燥 7~8 h^[13]。

1.2.3 红外光谱图测试

将提纯样品用溴化钾压片,通过 FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司生产)测定。

1.2.4 热失重分析

采用 Q500 热重分析仪(美国 TA 公司生产)进行测试,温度范围为 30~600℃,升温速率为 20℃/min,气氛为 N₂。

1.2.5 甲醛净化效率的测定

甲醛降解实验在自制容积为 70 cm×50 cm×70 cm(245 L)反应器中进行。经大气采样器分别抽取不同时间间隔的反应器中的甲醛气体,用酚试剂吸收,并采用国家标准 GB/T 18204.26—2000《公共场所空气中甲醛的测量方法》测定树脂对甲醛气体的降解情况,从而计算出树脂甲醛净化率^[15]:

$$\eta = [(n_1 - n_2)/n_1] \times 100\%$$

式中: n_1 为甲醛起始浓度; n_2 为甲醛最终浓度。

1.2.6 黏度的测定

采用 SNB-2 数字式黏度计(上海尼润智能科技有限公司生产)于 25℃ 下进行测试。

1.2.7 树脂固含量的测定

根据《GB-175—79 涂料固体含量测定法》测试固含量。

1.2.8 单体的转化率

按 GB 1725—79(88) 进行测定。

1.2.9 涂膜性能的测定

涂膜的制备:用乙醇将马口铁片擦洗干净,涂膜厚度为 75 μm,150℃ 固化 30 min。

利用 QHQ 型涂膜铅笔划痕硬度仪,根据《GB/T 6739—1996 涂膜铅笔硬度测定法》测定涂膜硬度。根据《GB 1720—79(89)》标准测定涂膜附着力。根据《GB/T 1731—1993 漆膜柔韧性测定法》测定涂膜柔韧性。根据《GB-6753.3—86 涂料贮存稳定性试验方法》测试贮存稳定性。按照国家标准《GB/T 1733—93》测试漆膜耐水性。

(上接第 95 页)

参考文献

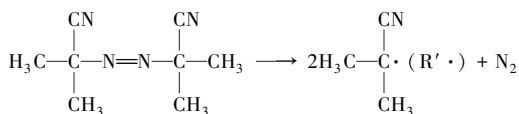
- [1] 李晓辉.冻胶段塞密封井筒油气强度研究[J].油田化学,2015,01:15-17.
- [2] 刘德基,廖锐全,张慢来,等.冻胶阀技术及应用[J].钻采工艺,2013,02:28-29+33+6-7.
- [3] Chen C,Lei Y,Liu D,et al.CNPC tuha oilfield.2012.Application of smart packer technology in underbalanced completion[R].SPE,155888,2012:1-11.
- [4] 陈芳,杨立军,马平平,等.冻胶阀全过程欠平衡钻井技术在马 207 井的应用[J].西部探矿工程,2010,09:97-99,101.
- [5] 崔国峰,李春吉,张红玲,等.井下冻胶阀技术在陈古 1C 井全过程欠平衡钻井中的应用[J].科学技术与工程,2013,23:6862-6865.
- [6] 程立,陈瞰瞰,张慢来,等.氧化/交联双重改性淀粉冻胶[J].石油钻采工艺,2015,03:106-109.
- [7] Vargas-Vasquez M S,Romero-Zeron B L,Macgregor R,et al.Monitoring the cross-linking of a HPAm/Cr(III) acetate polymer gel using ¹H-NMR,UV spectrophotometry,bottle testing,and rheology[J].International Journal of Polymer Analysis and Characterization,2007,12(5):339-357.
- [8] 史春华,于庆龙,赵晓非.耐高温型 CMC 冻胶堵水剂的性能研究[J].化工科技,2013,02:1-4.
- [9] 闫霜,杨隼,高玉军,等.一种聚合物弱凝胶深部调剖剂的研究[J].应用化工,2014,05:905-908.
- [10] Kosztin B,Palasthy G,Udavari F,et al.Field evaluation of iron hydroxide gel treatments,paper SPE 78351,presented at the SPE 13th european petroleum conference[C].Scotland,UK,29 October 2002.
- [11] 李金峰,孙以实,阮竹.丙烯酰胺与 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的共聚反应研究[J].高分子学报,1990,10(5):593-599.
- [12] 刘鹏飞,彭静,吴季兰.辐射交联制备改性 CMC 水凝胶的溶胀行为研究[J].高分子学报,2002,06:756-759.
- [13] 刘德基,尹玉川,陈超,等.冻胶阀[J].石油科技论坛,2012,04:61-62+67+76-77.
- [14] 何青,李雷,徐兵威,等.大牛地气田水平井同步破胶技术研究[J].重庆科技学院学报(自然科学版),2015,02:42-47. ■

2 结果与讨论

2.1 树脂合成机理探讨

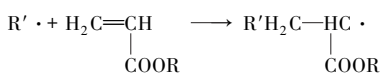
利用溶液聚合来合成水性丙烯酸树脂,其原理是:引发剂在高温下分解生成初级自由基,初级自由基活化丙烯酸酯类单体的碳碳不饱和双键,使碳碳不饱和双键断裂并相互连接,从而达到聚合的目的。

(1) 引发剂受热分解成初级自由基

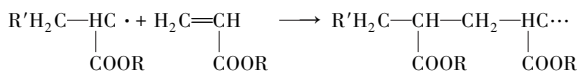


(2) 初级自由基引发单体

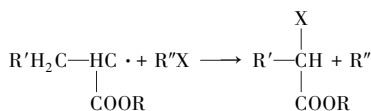
链引发:



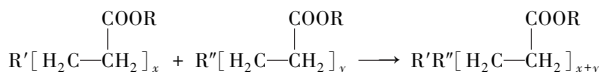
链增长:



链转移:

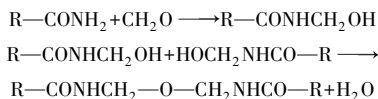


链终止:

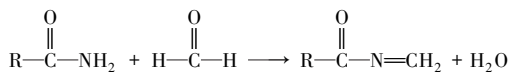


2.2 树脂去除甲醛的反应机理^[16-17]

(1) 在中性或碱性条件下,酰胺基和甲醛缩合生成“—CH₂—O—CH₂—”桥交联的大分子。



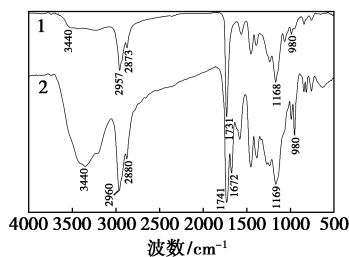
(2) 在弱酸条件下,酰胺和甲醛反应,脱去一分子水。



2.3 红外光谱分析

丙烯酰胺(AM)改性前后水性丙烯酸树脂红外光谱图如图 1 所示。由图 1 中谱线 1 可以看出,3 440 cm⁻¹处有吸收宽峰,为 OH 的伸缩振动;2 957、2 873 cm⁻¹处有强而尖的吸收峰,为饱和甲基、亚甲基的—C—H 伸缩振动;1 668 cm⁻¹为羟基的—C—O—C—对外伸缩振动吸收峰;1 630 cm⁻¹处的双键振动吸收峰及 990 cm⁻¹处的双键面外弯曲振动吸收峰消失,说明双键已经键合。同时,出现了

单体单元的特征吸收峰,证明了丙烯酸共聚物的存在。



1—AM 改性前;2—AM 改性后

图 1 AM 改性前后水性丙烯酸树脂红外光谱

由图 1 谱线 2 可以看出,3 440 cm⁻¹处有强吸收宽峰,为—N—H 和—OH 的伸缩振动(2 个峰互相加强);1 672 cm⁻¹有尖的吸收峰,为酰胺的—N—H 变形振动。证明目标基团酰胺已经接上,达到了水性丙烯酸树脂改性的目的。

吸收甲醛后的 AM 改性树脂红外光谱图如图 2 所示。

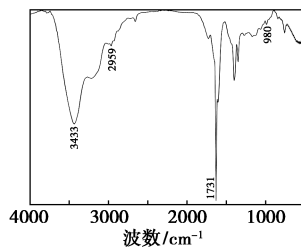


图 2 吸收甲醛后 AM 改性水性丙烯酸树脂红外光谱图

通过与图 1 中的谱线 2 比较发现,1 672 cm⁻¹处的—N—H 变形振动峰消失,证明 AM 改性后的水性丙烯酸树脂和甲醛发生了反应,使得—N—H 消失。

2.4 热失重分析

树脂的热稳定性变化情况如图 3 所示。由图 3 可以看出,从开始升温到 100℃,树脂大约失重 40%,主要是水分、溶剂和未反应单体的挥发;升温到 300℃,树脂大约失重 20%,主要是一些小分子和

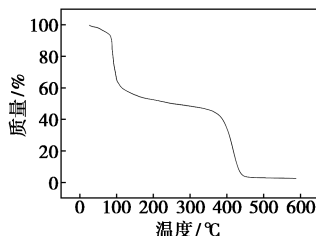
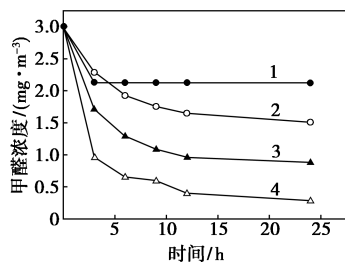


图 3 除甲醛水性丙烯酸树脂的热重图

部分未反应单体的挥发,树脂并未发生分解;350~420℃时,树脂快速分解,450℃分解完毕。由此可知,实验所合成的具有除甲醛功能的水性丙烯酸树脂具有较高的热稳定性。

2.5 AM的质量分数对树脂净化甲醛性能和黏度的影响

不同质量分数AM对树脂净化甲醛性能和黏度的影响如图4和表1所示。



1—0% AM;2—10% AM;3—20% AM;4—25% AM

图4 AM质量分数对树脂净化甲醛性能的影响

表1 AM质量分数对树脂性能的影响

AM质量分数/%	0	10	20	25
黏度/(mPa·s)	1425	4312	14516	17700
甲醛净化率/%	29	50	71	91

由图4及表1可以看出,改性前的树脂对甲醛的净化率的影响不明显,随着AM质量分数从0%增加到25%,树脂甲醛净化率从29%增加到91%,当AM质量分数为25%时,树脂甲醛净化率可以达到91%,最小甲醛质量浓度可以降到 0.2831 mg/m^3 ,但是树脂黏度很大,达到 $17700 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,不方便施工。综合考虑,AM质量分数为20%。

2.6 引发剂质量分数对单体转化率的影响

引发剂的质量分数对单体转化率的影响如图5所示。从图5可以看出,当引发剂质量分数从0.5%增加到4%时,单体的转化率呈先增加后减小的趋势。这是由于反应过程中存在溶液的笼蔽效应导致引发单体转化率的降低。而且引发剂质量分数太大,聚合物分子质量太小,树脂颜色加深,树脂的综

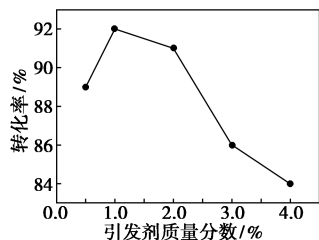


图5 AIBN质量分数对单体转化率的影响

合性能较差。所以选用引发剂最佳质量分数为1%。

2.7 单体滴加时间对树脂黏度的影响

采用半连续滴加的方式考察单体滴加时间对树脂黏度的影响,结果如图6所示。

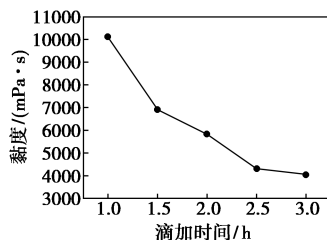


图6 滴加时间对聚合物黏度的影响

从图6中可以看出,随着滴加时间的延长,聚合物的黏度明显下降。滴加时间太短,烧瓶内的单体与引发剂来不及完全反应,从而积累到一定程度就会发生凝胶效应而导致发生爆聚,体系的黏度也由此而迅速上升。滴加时间延长,得到的聚合物分子质量较低,所以黏度也较低,但是会大大降低生产效率。综合各种因素,滴加时间控制2.5 h为好。

2.8 反应温度对树脂反应的影响

反应温度对树脂反应的影响如表2所示。从表2可以看出,温度太低单体的转化率较低,75℃时转化率为86%,树脂为橙黄色透明液体,故单体的残留味较大,而且黏度相对偏大,这是由于温度低,引发剂分解速率降低,产生大分子的可能性增多;温度达到82℃时,单体的转化率为89%,树脂为淡橙黄色透明液体,单体残留味较大,但是当温度达到85℃时,转化率达到92%,树脂为淡黄色透明液体,且黏度和单体残留气味小。综上所述,反应温度控制在85℃左右为最佳。

表2 反应温度对树脂反应的影响

反应温度/℃	单体转化率/%	黏度/(mPa·s)	单体气味	树脂外观
75	86	8487	大	橙黄色透明液体
82	89	4862	较大	淡橙黄色透明液体
85	92	4312	小	淡黄色透明液体

2.9 中和度对树脂水溶性、黏度及外观的影响

通常用的中和剂有三乙胺、氨水和 N,N -二甲基乙醇胺等,其中三乙胺、氨水气味较大且易挥发,所以选用 N,N -二甲基乙醇胺。中和度对树脂水溶性的影响如表3所示。

从表3可以看出,中和度为70%时,树脂的水溶性较差,树脂水溶液呈乳白色,黏度较小;当中和度

表 3 中和度对树脂水溶性等的影响

中和度/%	水溶性	水溶液外观	黏度/(mPa·s)
70	部分水溶	乳白色	3823
100	完全水溶	无色透明	4312
130	完全水溶	无色透明	6300

为 100% 时,树脂完全水溶,树脂水溶液呈无色透明,黏度适中;中和度为 130% 时,树脂水溶性很好,但是黏度明显增大,原因是由于碱增稠作用所致。因为 *N,N*-二甲基乙醇胺过量,体系处于碱性,由于中和反应和羧基电离而诱导出带电荷的 COO^- ,界面间相互排斥而伸展成直线状,形成伸展层。综合以上因素,中和度为 100% 为佳。

2.10 优选条件得到的树脂性能

合成具有除甲醛功能的水性丙烯酸树脂的最佳工艺条件:AM 质量分数为 20%,AIBN 质量分数为 1%,滴加时间为 2.5 h,反应温度为 85℃,中和度为 100%,得到的树脂性能如表 4 所示。

表 4 优选条件得到的树脂性能

项目	结果
黏度/(mPa·s)	14516
固含量/%	56
单体转化率/%	92
硬度	H
附着力/级	1
柔韧性/mm	10
耐水性	5 min 开始泛白,15 min 全部泛白,30 min 全部起皱
贮存稳定性	通过
甲醛净化率/%	71

3 结论

(1) 以丙烯酸酯类单体、丙烯酸丁酯和丙烯酰胺反应,采用自由基溶液聚合法和半连续滴加的方式合成了具有除甲醛功能的水性丙烯酸树脂。

(2) 通过 FT-IR 分析表明,AM 改性后丙烯酸树脂在 1672 cm^{-1} 有尖的吸收峰,为酰胺的—N—H 变形振动,证明目标基团酰胺已经接上,生成了目标产物;吸收甲醛后的 AM 改性水性丙烯酸树脂在 1672 cm^{-1} 处的—N—H 变形振动峰消失,证明 AM 改性后的水性丙烯酸树脂和甲醛发生了反应,使得—N—H 消失。

(3) 合成具有除甲醛功能的水性丙烯酸树脂的

最佳工艺条件:AM 质量分数为 20%,AIBN 质量分数为 1%,滴加时间为 2.5 h,反应温度为 85℃,中和度为 100%,此时,得到的树脂甲醛净化率为 71%,单体转化率为 92%,并且有较好的涂膜性能。

参考文献

- [1] 张晓娜,高艳明,张瑞.水性醇酸树脂及其丙烯酸改性体的研究进展[J].上海涂料,2010,(8):31-34.
- [2] 曹欣祥,陈上芳,曹力.水性丙烯酸树脂的改性研究进展[J].粘接,2009,(5):71-75.
- [3] 张奇,辛秀兰.油墨用水性丙烯酸树脂的研究进展[J].北京工商大学学报(自然科学版),2005,(2):13-16.
- [4] Liu C, Fu Y B, Zheng J Y. Synthesis and properties of acrylic emulsion with core-shell structure in antifouling paints[C]//Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2009, 79: 537-540.
- [5] Sun J, Fang H, Wang H, et al. Waterborne epoxy-modified polyurethane-acrylate dispersions with nano-sized core-shell structure particles: Synthesis, characterization, and their coating film properties [J]. Journal of Polymer Engineering, 2017, 37: 113-123.
- [6] Yu J, Pan H, Zhou X. Preparation of waterborne phosphated acrylate-epoxy hybrid dispersions and their application as coil coating primer [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2014, 11(3): 361-369.
- [7] 张换换,刘浪浪,刘军海.甲醛捕捉剂的研究热点和发展方向[J].中国环保产业,2010,01:51-54.
- [8] Huang S, Wei W, Weschler L B, et al. Indoor formaldehyde concentrations in urban China: Preliminary study of some important influencing factors [J]. Science of The Total Environment, 2017, 590: 394-405.
- [9] Qiao J, Chang J, Wang H, et al. Determination of formaldehyde with a platinum-palladium-graphene nanocomposite glassy carbon electrode [J]. Analytical Letters, 2017, 50(1): 80-90.
- [10] Zhou J, Qin L, Xiao W, et al. Oriented growth of layered-MnO₂ nanosheets over α-MnO₂ nanotubes for enhanced room-temperature HCHO oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207: 233-243.
- [11] 柳海兰.甲醛捕捉剂的研究进展[J].科技信息,2012,36:571.
- [12] 曹力,曹欣祥,王正平,等.水性丙烯酸树脂的制备及其水溶性研究[J].粘接,2006,(5):7-9.
- [13] 钟强锋.水性丙烯酸树脂的合成及其改性的研究[D].广州:广东工业大学,2007.
- [14] 来水利,王晶丽,李文韬,等.水性羟基丙烯酸树脂的合成及其性能研究[J].热固性树脂,2016,(1):1-5.
- [15] 莘建忠,陈荣华.具有净醛功能的醇酸树脂的研究[J].涂料技术与文摘,2016,(10):22-25.
- [16] 兰云军,李景梅,徐学诚,等.丙烯酰胺——甲醛交联改性机理的新探索[J].皮革科技,1989,(12):3-6.
- [17] 周永香,程凤侠,等.含氨基聚合物游离甲醛捕获剂的合成[J].中国皮革,2006,(11):27-31,33. ■