

科研与开发

准水溶性光敏环氧酚醛树脂的合成

李世荣^{1,2} 喻克雄² 官仕龙² 官文超¹

(1. 华中科技大学材料学院, 武汉 430077; 2. 武汉化工学院化工系, 武汉 430073)

摘要:用二甲苯胺取代溴化季胺盐作催化剂、用甲苯部分取代二氧六环做溶剂合成了准水溶性丙烯酸改性光敏酚醛树脂。实验发现,含 31% (质量分数) 二氧六环的混合溶剂体系有利于反应的进行,当 $n(\text{环氧基}):n(\text{丙烯酸}):n(\text{羧基}) = 50:50:49$ 时,其树脂能溶于 1% 的碳酸钠溶液;当交联体系中活性稀释剂的碳碳双键数与树脂中碳碳双键数相近、 $m(\text{树脂}):m(\text{马来酸酐}) = 2.39:1$ 时,漆膜的性能最佳,可耐温 230℃ 并具有其他优良性能。

关键词:水溶性光敏树脂;环氧树脂;琥珀酸酐;合成

中图分类号:TQ323.1

文献标识码:A

Synthesis of pseudo water-soluble photosensitive epoxy-phenolic resin

LI Shi-rong^{1,2}, YU Ke-xiong², GUAN Shi-long², GUAN Wen-chao¹

(1. Faculty of Materials, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430077, China;

2. Department of Chemical Engineering, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Pseudo water-soluble photosensitive epoxy-phenolic resin was synthesized using N,N-dimethylaniline to replace quaternary ammonium bromide as catalyst and toluene to partially replace dioxane as solvent. Experiments show that mixed solvent with 31% dioxane is suitable to the synthesis and the resin can dissolve in 1% Na_2CO_3 solution when $n(\text{epoxy group}):n(\text{acrylic acid}):n(\text{carboxyl group}) = 50:50:49$. When the quantity of carbon-carbon double bond in cross-linking active diluent is close to that in resin and $m(\text{resin}):m(\text{maleic anhydride}) = 2.39:1$, the coating made of the resin has the best quality with heat-resistance up to 230℃ and other excellent properties.

Key words: pseudo water-soluble photosensitive resin; epoxy resin; succinic anhydride; synthesis

光敏酚醛环氧树脂是一类新型的交联后耐热、耐腐蚀的树脂,除了兼具一般酚醛环氧树脂的特性外,另一重要特点是能光固化交联,因而便于施工,在特种涂料行业具有十分重要的价值^[1],但迄今为止,在有限的研究中这类树脂仍然是以有机溶剂作为分散体系的,未能解决油漆成膜时有机溶剂对环境的污染问题^[2~6]。笔者曾对其改性制备了一种在 1% 的碳酸钠溶液中溶解的光敏丙烯酸酚醛环氧树脂^[7,8],该产品既能光照交联聚合也能以水作为分散介质。在此基础上进一步优化了工艺,降低成本,同时了解该类树脂的交联特性及其漆膜的性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

丙烯酸改性 F-44 树脂(AFEE),自制;甲苯,CP,上海化学试剂采购供应站;二甲苯胺,CP,北京市昌平石鹰化工厂;琥珀酸酐,CP,上海化学试剂公司;光敏促进剂乙基-对-二甲基胺基苯甲酸酯(EDAB),光敏剂异丙基硫杂蒽酮(ITX),美国倍合德国际有限公司;交联剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),比利时 UCB 化学公司;马来酸酐,AR,天津市化学试剂一厂。

1.2 碱溶性光敏酚醛环氧树脂(SAFEE)的制备

在带回流装置的圆底烧瓶中加入 48.0 g 质量

收稿日期:2002-02-03

基金项目:湖北省科技厅支持项目

作者简介:李世荣,男,1963 年生,在职博士生,教授;官文超,女,1941 年生,本科,教授,博导,主要从事性能水溶性高分子、纳米材料和摩擦化学方面的研究。

催化剂时,当二氧六环在混合溶剂中的体积分数从 31% 至 46% 变化时,琥珀酸酐在反应 3 h 后的转化率差别不大,但出于经济因素的考虑,建议采用二氧六环的体积分数为 31% 左右。二氧六环在混合溶剂中的体积分数太高时(58%)对二甲苯胺的催化反应不利,这与前面的实验结果是一致的。

表 2 溶剂的混合比对琥珀酸酐转化率的影响 %

二氧六环体积分分数/%	催化剂	时间/h					
		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
31	QAB	67.1	77.4	81.3	85.2	88.0	90.1
31	N,N-二甲基苯胺	45.4	71.2	89.0	94.3	95.0	95.7
46	QAB	70.3	78.2	86.1	89.7	91.2	92.6
46	N,N-二甲基苯胺	47.7	65.3	87.7	90.0	94.9	95.3
58	QAB	66.1	83.7	91.1	94.0		
58	N,N-二甲基苯胺	48.8	59.2	72.1	78.3	81.2	83.7

注:树脂在甲苯中的质量分数为 61.7%;投料比 $n(\text{环氧基}):n(\text{羧基}):n(\text{琥珀酸酐}) = 3:7:6$,琥珀酸酐质量分数为 22.5%。

2.3 准水溶性光敏树脂的性能及其漆膜配方优化

2.3.1 准水溶性光敏树脂的溶解性能

光敏酚醛树脂在同琥珀酸酐反应后(SAFEE)仍然是一类光敏性树脂,其光敏活性在光照 15 s 后转化率可达 60% 以上^[8]。大部分 SAFEE 树脂可溶于 5% 的碳酸钠溶液;由前所述反应机理可以看出,AFEE 树脂中有较大量未反应的羟基,而当体系中羟基的含量提高进而改性后羧基的含量随之提高时,改性树脂可在 1% 的碳酸钠溶液中溶解形成清澈透明的溶液;显然树脂在低浓度的碳酸钠溶液中溶解性能越好,越有利于保护环境、降低溶剂体系的成本。但是树脂在碱性溶液中的溶解并非光敏树脂改性的惟一目的,要实现改性光敏酚醛树脂的应用,就必须同时考虑以改性树脂制备的涂料的其他性能。表 3 中的数据表明,单从固化后涂料的附着力考虑, $n(\text{环氧基}):n(\text{丙烯酸}):n(\text{羧基}) = 3:7:5$ 以上的配方已不能满足涂料力学性能的需要。 $n(\text{环氧基}):n(\text{丙烯酸}):n(\text{羧基}) = 50:50:41$ 、 $50:50:35$ 配方的树脂又只能在碱性较强的溶液中溶解。综合考虑上述因素,以选用 $n(\text{环氧基}):n(\text{丙烯酸}):n(\text{羧基}) = 50:50:49$ 为宜。此类树脂既能在浓度较低的碳酸钠溶液中溶解,也能保证以此树脂制备的涂料具有优良的力学性能。实验还表明,以上样品在热交联后均具有优良的耐酸、耐碱及耐丙酮、耐甲苯性能。

表 3 羧基含量对树脂性能的影响

$n(\text{环氧基}):n(\text{丙烯酸}):n(\text{羧基})$	NaCO ₃ 质量分数/%		紫外交联后	热交联后
	1	5	附着力/级	附着力/级
30:70:69	可溶	3	1~2	
30:70:58	可溶	3	1	
30:70:50	可溶	3	1	
50:50:49	可溶	可溶	1	1
50:50:41		可溶	1	1
50:50:35		乳浊液	1	1
50:50:27		不可溶		

2.3.2 活性稀释剂 TMPTA 的用量对准水溶性光敏树脂漆膜性能的影响

由于准水溶性光敏树脂分子质量相对较大,按照自由基聚合的原理,显然单纯地改性树脂的自由基聚合不能或难于形成交联聚合物。为此,在该体系中混入具有 3 个双键的活性稀释剂 TMPTA 以促进交联聚合物的形成。但聚合物的性能与交联密度有关,为此,考察 TMPTA 的用量对准水溶性光敏树脂涂膜性能的影响,其实验结果见表 4。

表 4 活性稀释剂的用量对树脂成膜性能的影响

活性稀释剂 e=c 物质的量/mmol	紫外交联后漆膜硬度/H	紫外交联后附着力/级	紫外交联后耐热性/℃
0.97	4	2~3	120
1.94	4	2	140
2.90	4	1~2	150
3.88	4	1	170
4.86	4	2	150

注: $m(\text{ITX}):m(\text{EDAB}) = 2:3$, $V(\text{ITX}) + V(\text{EDAB}) = 1.07 \text{ ml}$;树脂组成 $n(\text{环氧基}):n(\text{丙烯酸}):n(\text{羧基}) = 50:50:49$,树脂溶液质量分数为 45%,树脂用量为 5 g,树脂中 C=C 双键含量为 3.9 mmol;紫外交联时间 30 s。

由表 3 中数据可看出, TMPTA 的用量过多或过少都不利于改善树脂漆膜的性能,而当 TMPTA 中的双键数接近于准水溶性光敏树脂中的双键数时漆膜的性能最佳,漆膜具有相对较好的附着力和耐热性。因此选取等双键量的 TMPTA 与改性胶配合。

2.3.3 马来酸酐用量对准水溶性光敏树脂漆膜性能的影响

从理论上讲,使用马来酸酐作为交联剂,用量可根据改性树脂中的环氧基团的数目、羟基的数目以及琥珀酸酐反应后产生的羧基的数目计算而得。但由于反应体系复杂,各种基团数目难于计算,树脂也可能并不是在两类基团精确相等时具有最佳的性能,因此采用优化质量比的办法寻找合适的马来酸

酐用量,其结果见表5。由表5可知,使用5g改性胶,当马来酸酐的用量从0.24g增加到1.88g,漆膜的力学性能、耐热性出现极大值。当马来酸酐的用量为0.94g时漆膜具有最好的力学性能和耐热性。针对 $n(\text{环氧基}):n(\text{丙烯酸}):n(\text{羧基})=50:50:49$ 的树脂而言,其质量比为 $m(\text{准水溶性光敏树脂}):m(\text{马来酸酐})=2.39:1$,此时漆膜的耐热性可达230℃。

表5 马来酸酐用量对树脂成膜性能的影响

马来酸酐用量/g	紫外曝光时间/s	紫外交联后漆膜性能	热交联后漆膜附着力/级	热交联后耐热性/℃
0.24	30	硬	1	200
0.47	30	硬	1	220
0.94	45	高硬度	1	230
1.18	60	易碎	1	210
1.41	60	易碎	1~2	200
1.88	60	易碎	2	180

注: $m(\text{ITX}):m(\text{EDAB})=2:3$, $V(\text{ITX})+V(\text{EDAB})=1.07\text{ ml}$;树脂组成 $n(\text{环氧基}):n(\text{丙烯酸}):n(\text{羧基})=50:50:49$,树脂在溶液中的质量分数为45%,树脂用量为5g;漆膜硬度均为6H,紫外交联后硬度均为1级。

3 结论

(1)用二甲苯胺取代溴化季铵盐作催化剂、用甲苯部分取代二氧六环作溶剂成功合成了准水溶性丙烯酸改性光敏酚醛环氧树脂,其实验结果与用溴化季铵盐作催化剂、用二氧六环作溶剂时所得结果相似,但生产成本大大降低。

(2)考虑到阻聚剂、催化剂、琥珀酸酐的溶解性,不宜完全用甲苯取代二氧六环作溶剂,采用混合溶剂有利于反应的进行,亦能大幅度降低生产成本。混合溶剂的比例,以二氧六环的体积分数31%左右

为宜。

(3)合成的树脂能以质量分数1%的碳酸钠溶液作为分散介质。考虑到树脂综合性能的要求,其组成以 $n(\text{环氧基}):n(\text{丙烯酸}):n(\text{羧基})=50:50:49$ 为宜。该树脂在光照15s后双键反应程度达到60%以上,热交联后具有较好的附着力、耐溶剂性、耐热性。

(4)对于 $n(\text{环氧基}):n(\text{丙烯酸}):n(\text{羧基})=50:50:49$ 的改性树脂而言,活性稀释剂TMPA最佳用量为TMPA中碳碳双键量等于树脂中碳碳双键量。而马来酸酐最佳用量为 $m(\text{合成树脂的用量}):m(\text{马来酸酐})=2.39:1$ 。在该配方下,漆膜的耐热性达230℃,附着力为1级,硬度为6H,耐溶剂性、耐酸碱性能俱佳。

参考文献

- [1] Ivory N F. Photocurable resins[P]. UK Patent Application, GB 2273707. 1994-06-20
- [2] 李世荣,官仕龙. 光敏性酚醛环氧树脂的合成及性能[J]. 涂料工业, 2000(5): 6~9
- [3] 李世荣,官仕龙. 丙烯酸改性F-44树脂的合成工艺改进[J]. 湖北化工, 1999(6): 23~25
- [4] 李世荣,喻克雄. 丙烯酸型光敏酚醛环氧树脂合成条件的优化[J]. 现代化工, 2000(8): 46~48
- [5] 李世荣,官仕龙. 甲基丙烯酸改性F-44树脂的合成工艺及性能研究[J]. 武汉化工学院学报, 2000(2): 11~14
- [6] 李世荣,官仕龙. 含环氧基的甲基丙烯酸改性F-44树脂合成工艺改进[J]. 现代化工, 2000(3): 26~30
- [7] 李世荣,官仕龙. 涂料用水溶性光敏树脂的制备及性能[J]. 化学世界, 2001, 42(4): 181~183
- [8] Xie H Q, Tan X M, Guo J S. Synthesis and photosensitive properties of water soluble and photocrosslinkable polymers from epoxy phenolic resin[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2000, 283(10): 48~56

欢 迎 订 阅

《外商在华投资项目》2001年版

所收集的项目主要包括大型跨国公司2000年和2001年拟建、在建、完成的项目,也包括国内重点投资项目。项目内容包括投资方、投资地点、产品、产能、工艺、投资额、投产时间、项目状态等。定价58元/本。

《跨国化工公司研究资料汇编》2001年版

介绍国外跨国公司的发展历史、发展方向以及今后的战略重点,跨国公司在经营管理、技术开发方面的经验。包括的公司有杜邦、陶氏、巴斯夫、BP、拜耳、ICI、三菱、诺华等27家跨国公司。定价88元/本。

电话:(010)64444082 转 861/862/863 传真:(010)64444081

《每日国际化工快报》

每日通过电子邮件为您提供3000~5000字的动态信息。内容涵盖大型化工公司生产、经营、研发情况及主要国家地区的市场动态、化工行业发展态势。订阅价为每月200元,全年优惠价2000元,随时订阅、滚动计费,并可为您提供一周免费服务。

《每周国际农药信息》

每周通过电子邮件向您提供3000~5000字的动态信息。内容涵盖跨国农药公司经营、生产、新品上市情况以及主要国家农药法规、进展状况。订阅价为每月200元,全年优惠价2000元,随时订阅、滚动计费,并可为您提供一周免费服务。

地址:北京安外小关街53号《国际化工信息》编辑部(100029)