

# 超低分子量羟基丙烯酸酯树脂合成方法研究

蔡文生<sup>1</sup>, 曹东林<sup>2</sup>

(1. 河北沧州大化集团, 河北 沧州 061000; 2. 河北工程大学理学院, 河北 邯郸 056038)

**摘要:**通过自由基聚合反应制备得到了羟基丙烯酸酯树脂,探讨了聚合时间、聚合温度、引发剂、反应溶剂等影响因素对分子质量、分子质量分布和固含量的影响。通过优化合成条件,制备得到了超低分子质量的羟基丙烯酸酯树脂,其数均相对分子质量小于4 000,分子质量分布 $\leq 3.0$ ,高固低黏特征显著。

**关键词:**羟基丙烯酸酯;分子质量;合成

中图分类号:TQ325.7

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)03-0046-03

## Synthesis of hydroxyl acrylate resin with lower molecular weight

CAI Wen-sheng<sup>1</sup>, CAO Dong-lin<sup>2</sup>

(1. Hebei Cangzhou Dahua Group Co., Ltd., Cangzhou 061000, China;

2. School of Science, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

**Abstract:** A kind of hydroxyl acrylate resin is synthesized by free radical polymerization. The effects of polymerization time, temperature, types of initiators, solvents on the molecular weight, PDI and solid content are studied. The hydroxyl acrylate resin with lower molecular weight ( $M_n \leq 4\ 000$ ,  $PDI \leq 3.0$ ) can be obtained under the optimal reaction condition, which has obviously low viscosity and high solid content.

**Key words:** hydroxyl acrylate; molecular weight; synthesis

高固低黏羟基丙烯酸树脂是一种重要的性能优异、环保型成膜树脂,由它制得的高固体分双组分丙烯酸聚氨酯涂料兼有聚氨酯和丙烯酸树脂的优点<sup>[1]</sup>,它还可以制备用于羟基丙烯酸酯高亮耐油漆<sup>[2]</sup>、水性丙烯酸汽车罩光清漆<sup>[3]</sup>、木器漆<sup>[4]</sup>,在此基础上进行改性还能得到热固性高固体分丙烯酸酯树脂<sup>[5]</sup>。关于羟基丙烯酸树脂制备方法的文献偶有报道<sup>[1,6-9]</sup>,但是详尽的关于分子质量和分子质量分布以及相关影响因素的研究尚未见公开,而且文献所报道的方法制备得到的树脂相对分子质量大多在10 000以上<sup>[7,10]</sup>,其高固低黏特性并不显著。笔者通过探讨影响分子质量和分子质量分布的各种因素,制备得到了超低分子量羟基丙烯酸酯树脂,其高固低黏特性显著。

## 1 实验方法

### 1.1 主要试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羟丙酯、过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、*N,N*-二甲基苯胺、十二硫醇(分子质量调节剂)、氮气、二甲苯、甲醇及常用有机溶剂等,均为市售分析纯。Waters 510/410型凝胶色谱分析仪(GPC),FA1104型电子天平,Avatar 370型红外光谱分析仪(FT-IR)。

### 1.2 低分子量羟基丙烯酸树脂合成

在反应器中加入溶剂、单体、引发剂、分子质量调节剂,在25~35℃下保温15~24 h。真空蒸馏去除低沸点溶剂,使树脂溶液的固含量控制在40%~50%。补加引发剂,使单体转化率升高至96%以上,进行深度聚合。最后进一步真空蒸馏以调节树脂溶液的固含量至合适范围。表1为合成过程中各组分的用量。

表1 合成过程中各组分的用量

原料	质量份
非官能性(甲基)丙烯酸酯	10~30
含羟基的(甲基)丙烯酸酯	2~30
乙烯类单体	1~20
引发剂	0.4~4
分子质量调节剂	0.1~10
低沸点溶剂	10~30
高沸点溶剂	10~30

## 2 结果讨论

### 2.1 引发剂种类对丙烯酸酯树脂分子质量及固含量的影响

固含量为50%、测试格氏黏度时聚合物浓度(质量分数)为50.0%~50.2%,实验测得引发剂为

过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈和 *N,N*-二甲基苯胺时,相应聚合物溶液格氏黏度分别为 9.68、2.75、0.93 s。格氏黏度差别非常大,其分子质量相差很多。这 3 种引发剂得到的产品,固含量分别为 44.31%、42.85%、49.82%,而单体转化率分别为 89%、86%、99%。综合来看 *N,N*-二甲基苯胺引发聚合的丙烯酸酯树脂黏度小,分子质量小,单体转化率高,树脂固含量高,这实现了树脂的高固低黏。

## 2.2 不同聚合时间对树脂固含量的影响

溶剂采用甲醇、二甲苯,单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羟丙酯,引发剂为偶氮异丁腈,分子质量调节剂为十二硫醇,聚合条件为 65℃,氮气气氛。实验发现聚合时间不同所得树脂固含量不同,结果见图 1。丙烯酸树脂固含量随着聚合时间延长而增加,但时间延长到一定程度后,树脂固含量停止增加。此时全部单体几乎都转化为聚合物,接近体系的最大固含量。当聚合时间为 5 h 时,树脂固含量已接近最大,之后变化不大。

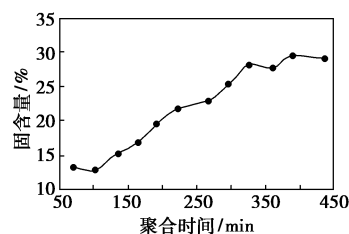


图 1 丙烯酸树脂固含量随聚合时间的变化

## 2.3 溶剂对分子质量的影响

对于同种聚合物来说,固含量相同时分子质量大的树脂黏度也大。实验中笔者为了探讨不同因素

对所合成树脂分子质量大小的影响,采用对比其格氏黏度的方法。表 2 列出了不同溶剂对所合成的丙烯酸酯树脂分子质量的影响(格氏黏度高说明所得树脂分子质量大)。

表 2 不同溶剂对所合成的丙烯酸酯树脂分子质量的影响

溶剂	二氯 甲烷	二甲苯	醋酸 丁酯	异丙醇	异丙苯	四氯 化碳	三氯 甲烷	丁醇
固含量/%	48.9	38.6	36.5	42.1	45.9	44.3	40.4	39.2
格氏黏度/s	0.98	10.76	9.84	5.68	1.31	1.07	0.81	9.23

在自由基聚合时,向溶剂的链转移往往导致分子质量降低。具有比较活泼氢原子或卤原子的溶剂,链转移常数一般较大。在本研究中二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳等含卤原子的溶剂,以及含有活泼氢的异丙苯链转移常数比较大,所得树脂分子质量低,格氏黏度低。

## 2.4 引发剂用量对丙烯酸酯树脂固含量的影响

表 3 列出了不同引发剂用量对丙烯酸酯树脂固含量的影响(聚合时间 3 h,设计聚合物固含量 50%)。随着引发剂用量的增加,丙烯酸酯树脂固含量逐渐增加。引发剂用量增加,则体系中自由基含量增多,引发链反应的活性中心数量就大,单体转化率就高,因此所得丙烯酸酯树脂的固含量增加。但是过高的引发剂用量会增加成本,提高树脂中引发剂残渣的含量,会降低树脂性能。

表 3 不同引发剂用量对丙烯酸酯树脂固含量的影响

引发剂用量/g	0.101	0.221	0.346	0.574	0.893	1.270
固含量/%	18.7	20.4	26.5	31.1	37.9	46.2

(上接第 45 页)

[6] 朱崇泉,吴艳俊,张弈华,曹庆先. 1,2,4-□二唑-苯氧烷基取代的异□唑衍生物、其制备方法和抗病毒应用:中国,1687060 [P]. 2005-10-26.

[7] Schering Co. Method for controlling plant growth; US, 3326658 [P]. 1967-06-20.

[8] Smith W E. Formylation of aromatic compounds with hexamethylenetetraamine and trifluoroacetic acid [J]. J Org Chem, 1972, 37 (24):3972-3973.

[9] Weisse L, Neunteufel R, Strutz H. Process for selective preparation of hydroxybenzaldehydes [J]; US 5395978 [P]. 1995-03-07.

[10] Boldron C, Gamez P, Tooke D M, et al. Copper-mediated selective oxidation of a C-H bond [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2005, 44: 3585-3587.

[11] 袁淑军,方海林,邱玉珠. 苯甲腈系列化合物的合成及其缓蚀性能的研究 [J]. 精细石油化工, 1997(2): 31-34.

[12] 孟艳秋,聂英龙,仇兴华,等. 对羟基苯甲腈合成的研究 [J]. 精

细石油化工, 1998(5): 40-41.

[13] 张志德,袁西福,陈玉琴,等. 对羟基苯甲腈合成方法的改进 [J]. 化学试剂, 2005, 27(3): 181-182.

[14] Sampath K H M, Subba R B V, Tripathi R P, et al. Efficient one-pot preparation of nitriles from aldehydes using *N*-methylpyrrolidone [J]. Synthesis, 1999(4): 586-587.

[15] Ciba-Geigy Co. (Ardsley, NY). Preparation of aromatic nitriles; US, 5349103 [P]. 1994-09-20.

[16] Sumitomo Chemical Co., Ltd (Osaka, JP). Process for producing nitriles; US, 4456562 [P]. 1984-06-26.

[17] Ciba Specialty Chemicals Co. (Tarrytown, NY). Preparation of aromatic nitriles; US, 5763638 [P]. 1998-06-09.

[18] Ciba-Geigy Co. (Tarrytown, NY). Process for preparing aromatic nitriles; US, 5618965 [P]. 1997-04-08.

[19] 黄祖良,韦柳斌,黄徽,等. 在微波辐射及相转移催化剂聚乙二醇-600 催化条件下无溶剂法制备大茴香腈的研究 [J]. 化学试剂, 2008, 30(9): 699-701. ■

## 2.5 聚合温度对丙烯酸酯树脂固含量的影响

表4列出了聚合温度对丙烯酸酯树脂固含量的影响,随着聚合温度的升高,体系的固含量逐渐升高,说明单体转化率逐渐升高。提高聚合温度可以提高单体转化率。

表4 聚合温度对丙烯酸酯树脂固含量的影响

聚合温度/℃	50	60	70	80	90
固含量/%	19.6	30.7	36.5	49.8	51.2

## 2.6 合成树脂的GPC和FI-IR测试

改变不同聚合条件,制备得到了不同分子质量的聚合物,见表5。红外光谱显示聚合物具有羟基、甲基、酯键特征吸收峰,分别位于3 508、2 957、1 730  $\text{cm}^{-1}$ 处。

表5 不同聚合条件下得到的聚合物的分子质量及分子质量分布

树脂	引发剂	$M_n / \times 10^3$	$M_w / \times 10^3$	$M_z / \times 10^3$	分子质量分布
A1	含DMA复合引发剂	3.2	7.9	16.1	2.4
A2	含DMA复合引发剂	2.9	9.0	17.6	3.0
A3	DMA-BPO	5.8	20.9	38.7	3.6
A4	DMA-BPO	6.7	24.4	47.4	3.6
B5	AIBN	11.0	21.9	35.2	1.9
B6	AIBN	14.7	30.8	50.3	2.1
B7	AIBN	14.6	30.1	47.8	2.0
B8	BPO	38.3	90.5	168.2	2.3

注:DMA为N,N-二甲基苯胺;AIBN为偶氮二异丁腈;BPO为过氧化苯甲酰。

## 3 结语

利用含DMA的油溶性氧化-还原复合引发剂,笔者开发出了一种低温(35~45℃)溶液聚合工艺,可以制备得到相对分子质量 $M_n$ 为3 000,分子质量分布小于3.0的高固低黏丙烯酸酯树脂。固含量为80%时,其格氏黏度仅为2 s,高固低黏特性十分突出。

## 参考文献

- [1] 张军科,王久芬,赵娇娇,等.高固体分羟基丙烯酸树脂的合成[J].合成化学,2007,15(1):60-64.
- [2] 周荣华.羟基丙烯酸酯高亮耐油清漆的研制[J].中国涂料,2008,23(6):53-55.
- [3] 包春磊,阮伟明,何振永,等.水性丙烯酸酯汽车涂料制备及其漆膜性能研究[J].热固性树脂,2008,23(1):18-21.
- [4] 陈俊,闫福安,陈少双.水性羟基丙烯酸树脂合成及木器漆研制[J].现代涂料与涂装,2009,12(3):17-20.
- [5] 叶鑫,张力,石光,等.热固性高固体分丙烯酸酯树脂的合成和改性研究[J].华南师范大学学报:自然科学版,2009,1:81-85.
- [6] 赵晶丽,罗卫平.羟基丙烯酸树脂制备及其应用[J].山西化工,2002,22(3):21-23.
- [7] 王小玉,唐霞,吕鑫,等.高固体分低黏度羟基丙烯酸树脂的制备[J].化学与生物工程,2007,24(12):25-27.
- [8] 方冉,陈延辉,高敬民.高固体分羟基丙烯酸树脂[J].上海涂料,2002,40(3):5-9.
- [9] 金祝年,郑绍成.高耐候性、高固体份、低黏度羟基丙烯酸树脂的合成研究[J].浙江化工,2004,35(4):19-20.
- [10] 杨庆荣,李丹娜,张普玉.新型高固体分丙烯酸树脂合成与应用研究[J].河南教育学院学报:自然科学版,2004,13(4):46-47. ■

## 赢创工业在沪扩建罗曼克斯油品添加剂技术中心

赢创工业集团早在2005年就成立了罗曼克斯油品添加剂上海技术中心,最近该技术中心成功地完成了扩建。扩建后的技术中心在规模上翻了一番,不但强化了技术团队,并引进了更多的先进设备。新扩建的技术中心将为中国乃至亚洲的客户具备国际标准的技术支持,量身定制的产品解决方案,样品测试及技术培训等服务;藉此巩固赢创油品添加剂业务线为中国地区客户提供优质解决方案的市场定位。赢创油品添加剂业务线总监 Norbert Westenholt 先生强调了技术中心扩建的重要意义:“我们设定的战略目标旨在覆盖全球,以实现燃油效率、成本效益、为客户量身定制解决方案及确保全球供应链安全,并提供卓越的产品技术和广泛的技术支持。技术中心的扩建传递了我们在本地区强化业务发展的明确信息,也进一步证明了我们

对客户的承诺。通过今天的扩建仪式,赢创表明了其在亚洲地区加强技术、服务客户的承诺”。

润滑油行业正在不断地变革当中,但同时也面临着诸如燃油经济性、日趋严格的规范及低粘度润滑油等主要挑战。多年来,赢创努力不懈地应对这些挑战。作为一家高性能润滑油及石油炼制添加剂供应商,赢创致力于为客户提供快捷、先进的技术解决方案,以帮助其应对润滑油产品配方中的各种挑战。几年前,赢创油品添加剂业务线在中国广泛推广微型旋转黏度指标(MRV TP-1),此后成为中国国家标准之一。如今,于罗曼克斯油品添加剂上海技术中心新安装的KRL是我们的另一贡献;因为此装置是测量油品剪切稳定性的重要工具,对于现代化汽车动力传送设备及工业油品的性能应用要求是必不可少的。(何圆圆)