

己内酯改性丙烯酸树脂的性能研究与应用

陈之善, 陈小龙, 梁伟健, 黎家强, 汤汉良

(清远高新华园科技协同创新研究院有限公司, 广东 清远 511517)

摘要: 通过溶液聚合的方法制备了己内酯改性丙烯酸树脂, 探究己内酯含量对双组分丙烯酸聚氨酯体系的反应速率和漆膜性能的影响。研究表明: 己内酯含量越多, 凝胶时间越短; 对漆膜的实干时间有影响, 但对表干时间影响不大。

关键词: 己内酯; 丙烯酸树脂; 凝胶时间

中图分类号: TQ633

文献标志码: A

文章编号: 1007-9548(2024)11-0010-05

Performance Research and Application of Caprolactone Modified Acrylic Resin

CHEN Zhi-shan, CHEN Xiao-long, LIANG Wei-jian, LI Jia-qiang, TANG Han-liang

(Qingyuan High-tech Huayuan Science and Technology Collaborative Innovation Research Institute Co., Ltd.,

Qingyuan 511517, Guangdong, China)

Abstract: The caprolactone modified acrylic resin was prepared by solution polymerization, to explore the effect of caprolactone content on the reaction rate and paint film properties of two-component acrylic polyurethane system. The study shows that: the more caprolactone content, the shorter the gel time; it has an impact on the dry time of paint film, but the surface dry time has little influence.

Key words: caprolactone; acrylic resin; gel time

0 引言

近年来,随着经济的发展,我国的机动车数量越来越多,截至2022年12月,其数量已达到了3.19亿辆。汽车涂料的使用量也在不断增加,汽车原厂漆所用比例最大,其次是汽车修补漆。因为车辆使用的环境多种多样,车辆在行驶时容易受到泥沙、碎石撞击和雨水冲刷等磨损情况^[1],涂层很容易被破坏,从而丧失防护能力,加速汽车零部件的腐蚀。为降低车辆的后期维护和维修成本,对车辆进行补漆是不可或缺的一环。

己内酯(CL)属于脂肪族聚酯^[2],常用于改性多元醇合成聚合物,具有良好的机械性能^[3-4]。与普通羟基丙烯酸树脂相比,己内酯改性丙烯酸树脂制备成的色漆具有更好的干性,这主要是因为:1)己内酯的羟基活

性较高,使得羟基丙烯酸树脂与异氰酸酯的交联固化速率加快^[5];2)己内酯作为软单体引入,增长了羟基丙烯酸酯的侧链,促使涂膜的柔韧性更好^[6]。另外,己内酯改性的树脂通常比未改性树脂溶液黏度低,能形成有更高固含量的产品。

高奎等^[7]引入PCL作为改性剂,试验结果表明:PCL改性后的羟基丙烯酸树脂的光泽度和耐冲击性都表现优异。徐阳^[8]使用己内酯为改性剂,将PCL柔性长碳链段引入EA树脂主链中,合成一系列改性环氧丙烯酸酯,研究结果表明:随着改性剂PCL含量的增加,体系黏度逐渐下降。伍贤方等^[9]研究表明:使用聚己内酯合成的丙烯酸聚氨酯体系具有低黏度、固化速度快、耐冲击性强、硬度高等优点。ICI公司和ZENECA公司有很多的专利^[10-11]报道了关于聚 ϵ -己内酯作为空间位阻稳定剂的颜料分散剂。

以上性质是在讨论己内酯对丙烯酸树脂进行改性时应该考虑的重要因素。国外这类结构的丙烯酸树脂已经实现了工业化,而国内在这方面的研究还不够成熟,所以把这种结构应用于修补漆的研究较少。本文主

收稿日期: 2024-03-18

基金项目: 清远市科技计划项目 210714094720882。

作者简介: 陈之善(1985—),男,硕士,工程师,主要从事高性能涂料用树脂的合成、环保高分子材料的合成等工作。E-mail: 474008214@qq.com。

要进行基础研究,了解己内酯对羟基丙烯酸树脂改性的影响因素,考察其对双组分丙烯酸聚氨酯体系的反应速率以及漆膜性能的影响。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

乙酸正丁酯(BAC)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸正丁酯(BMA)、苯乙烯(St)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、己内酯(CL)、丙烯酸(AA)、过氧化二叔丁基(DTBP),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;六亚甲基二异氰酸酯三聚体(N3300),工业级,科思创聚合物(中国)有限公司。

MTB3000D 电子分析天平,深圳市美孚电子有限公司;ZCF 5 L 反应釜,威海市正威机械设备有限公司;YZ15-13 蠕动恒流泵,慧宇伟业(北京)流体设备有限公司;DHG-9070A 电热鼓风干燥箱,上海齐欣科学仪器有限公司;DSC 3500 Sirius 示差量热扫描仪,耐驰科学仪器有限公司。

1.2 己内酯改性丙烯酸树脂的合成

1.2.1 不同含量己内酯改性丙烯酸树脂的合成配方

不同含量己内酯改性丙烯酸树脂合成配方如表 1 所列。

表 1 不同含量己内酯改性丙烯酸树脂合成配方 %

材料	7030	7030-1	7030-2	7030-3	7030-4
BAC	31.0	32.5	33.6	34.9	36.1
MMA	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7
St	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
HEMA	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4
BMA	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
AA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DTBP	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
CL	0	3.0	6.0	9.0	12.0

1.2.2 合成己内酯改性丙烯酸树脂的工艺

称量 BAC 作为底料置于 5 L 反应釜内,常压加热至 130 ℃左右,开始加压 0.3 MPa,至釜内温度升至 170 ℃。将已称量的 MMA、St、HEMA、BMA、AA、DTBP 于 2 L 烧杯中充分混合后,使用恒流泵将单体混合物在 3 h 内匀速滴加至反应釜中;滴完后立即补加剩余的 BAC 和 DTBP,使单体充分反应,并保温 150 min 后出料,获得透明黏性液体,记为 7030。改变单体的投料量,添加己内酯单体(质量分数为 3%、6%、9%、12%),以同样的工艺引入不同含量的己内酯链段,记为 7030-1、7030-2、7030-3、7030-4。

1.3 分析测试

1)黏度:采用 QSG 格式管测试黏度。

2)固含量:根据 GB/T 2793—1995 测定树脂的固含量。

3)转化率:单体的转化率的大小反映了聚合反应的程度,计算公式 $Y=X/X_0 \times 100\%$,式中: X 为实测固含量, X_0 为理论固含量。

4)玻璃化转变温度:根据 GB/T 27816—2011 测定玻璃化转变温度。

5)表干时间和实干时间:根据 GB/T 1728—2020 测试表干时间和实干时间。

6)硬度测试:根据 GB/T 6739—2006,使用 BGD 505 组合铅笔硬度计对漆膜进行硬度测试。

7)耐冲击测试:根据 GB/T 1732—1993,使用漆膜冲击器测试漆膜耐冲击强度。

8)光泽度测试:根据 GB 1743—1989 采用固定角度的光泽计来测试漆膜光泽度。

9)附着力测试:根据 GB/T 9286—1998 测试漆膜附着力。

2 结果与讨论

2.1 己内酯对丙烯酸树脂的影响

2.1.1 不同含量己内酯对丙烯酸树脂的黏度、酸值和羟值的影响

不同含量己内酯对丙烯酸树脂的黏度、酸值和羟值的影响如表 2 所列。

表 2 不同含量己内酯改性丙烯酸树脂的黏度、酸值和羟值

己内酯含量 /%	酸值 /($\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$)	黏度(25 ℃) /s	羟值 /($\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$)
0	6.06	68	3
3	5.08	39	3
6	4.72	23	3
9	4.55	18	3
12	5.00	14	3

由表 2 可知,随着己内酯含量的增加,合成羟基丙烯酸树脂的黏度逐渐降低,酸值均在 $(5 \pm 2) \text{ mgKOH/g}$ 以内。丙烯酸酯树脂的黏度与分子间缔合的程度和分子间作用力有关。改性的丙烯酸酯随着己内酯柔性链段含量的增加,羟基丙烯酸树脂侧链加长,分子间作用降低,导致树脂的黏度明显下降。因此,引入己内酯单体将有利于降低羟基丙烯酸树脂的黏度,这将有利于涂料的施工。

2.1.2 不同含量己内酯改性丙烯酸树脂的转化率

不同含量己内酯改性丙烯酸树脂的转化率如表 3 所列。

表3 不同含量己内酯改性丙烯酸树脂的转化率

己内酯含量/%	理论固含量/%	实际固含量/%	转化率/%
0	70	69.97	99.96
3	70	68.91	99.44
6	70	69.92	99.89
9	70	69.40	99.14
12	70	68.86	98.37

由表3可知,设计树脂的理论固含量为70%,但实际上,由于加入的己内酯的含量不同,反应的转化率存在一定的差异,树脂的实际固含量介于68%~70%之间,反应转化率无法达到100%。造成固含量损失的主要原因:1)由于在170℃下己内酯比较容易与羟基发生反应,但是存在小部分己内酯单体在共聚过程中未能引入到分子链上,使得反应效率无法达到100%;2)某些高沸点溶剂在烘烤时挥发,因此实际固含量与理论固含量存在一定偏差。

2.1.3 不同含量己内酯对丙烯酸树脂 T_g 的影响

不同含量己内酯对丙烯酸树脂 T_g 的影响如表4所列。

表4 不同含量己内酯对丙烯酸树脂 T_g 的影响

己内酯含量/%	$T_g/^\circ\text{C}$
0	45.2
3	34.8
6	26.2
9	23.1
12	18.8

由表4可知,与未改性的丙烯酸树脂相比,增加己内酯的加入量,与之对应的树脂的 T_g 降低。主要原因是己内酯是软单体,其能使得合成的树脂具有优异的柔韧性,随着己内酯柔性链段含量的增加,羟基丙烯酸树脂柔性侧链增长,较长的烷烃链可使分子柔韧性增加, T_g 降低。

2.2 丙烯酸聚氨酯体系的制备及性能研究

丙烯酸聚氨酯的制备及凝胶时间的测定。取10g羟基丙烯酸树脂,按 $n(\text{—NCO}):n(\text{—OH})=1.05:1$ 加入N3300,再加入BAC,稀释成固含量为50%,搅拌均匀。在试管中加入10g丙烯酸聚氨酯后塞上橡皮塞,把试管放在恒温水浴锅中,分别记录在25、40、60和80℃温度下树脂达到拉丝状态所需要时间,即为凝胶时间,其测试应用配方如表5所列。

2.2.1 反应活化能与指前因子

由于在固化过程中树脂体系达到凝胶点时,其化

学转化率一定,并且凝胶点与试验条件和反应温度无关。因此,可通过测定不同温度下的凝胶时间得出体系反应活化能。凝胶时间与温度应满足Arrhenius公式^[12-15]: $t_{\text{gel}}=A \exp(E_a/RT)$,将公式两边取对数可得: $\ln t_{\text{gel}}=\ln A + E_a/RT$ 。式中: t_{gel} 为凝胶时间, s; A 为指前因子; E_a 为表观活化能, J/mol; R 为摩尔气体常量, 8.314 J/(mol·K); T 为反应温度, K。由上式可知: $\ln t_{\text{gel}}$ 与 $1/RT$ 呈线性关系,斜率为 E_a ,截距为 A 的对数。

表5 固含量50%的丙烯酸聚氨酯配方

产品	己内酯含量/%	树脂/g	N3300/g	乙酸正丁酯/g
7030	0	10	2.53	6.54
7030-1	3	10	2.42	6.21
7030-2	6	10	2.33	6.32
7030-3	9	10	2.24	6.12
7030-4	12	10	2.16	5.93

2.2.2 反应温度对聚氨酯丙烯酸体系凝胶时间的影响

反应温度对聚氨酯丙烯酸体系凝胶时间的影响如表6所列。

表6 不同反应温度对聚氨酯丙烯酸体系凝胶时间的影响

己内酯含量/%	反应温度/ $^\circ\text{C}$			
	25	40	60	80
0	103 560	35 400	10 380	3 714
3	86 040	28 890	8 220	3 326
6	80 580	27 600	7 740	2 940
9	75 810	24 870	7 380	2 649
12	64 320	21 330	6 540	2 190

由表6可知,同等温度条件下,随着己内酯的加入量的增加,该体系的凝胶时间缩短,说明该体系的固化反应速率明显加快,可施工操作时间减少。另外,同等己内酯改性丙烯酸树脂体系,反应温度从25℃到80℃,丙烯酸聚氨酯体系的凝胶时间大幅减少。由此可知,同等含量己内酯改性丙烯酸树脂体系,丙烯酸聚氨酯体系的凝胶时间与温度成反比。

2.2.3 不同含量己内酯单体对聚氨酯丙烯酸体系凝胶时间的影响

不同含量己内酯单体对聚氨酯丙烯酸体系凝胶时间的影响如图1所示。

己内酯改性丙烯酸聚氨酯体系的活化能与指前因子如表7所列。

从表7可知,对于丙烯酸聚氨酯体系来说,己内酯的加入量与 E_a 值的变化关系不大,但影响了体系的指

前因子。显然,随着己内酯的加入量增加,体系的凝胶时间降低,其指前因子也降低。可见,己内酯的加入未改变丙烯酸聚氨酯反应的机理,而是主要降低体系的指前因子,从而使得反应物分子的扩散速率及发生有效碰撞的几率提高。

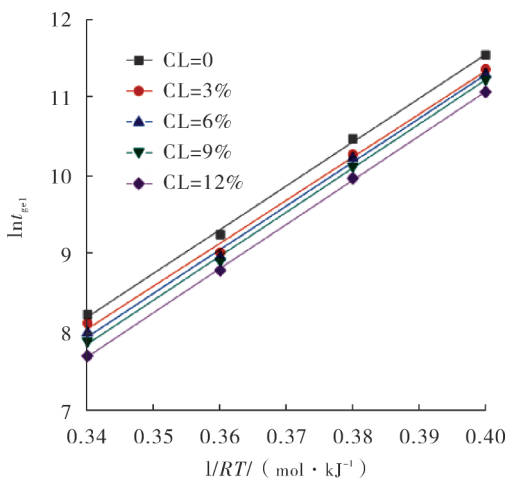


图1 丙烯酸聚氨酯体系凝胶时间的线性拟合

表7 己内酯改性丙烯酸聚氨酯体系的活化能与指前因子

产品	己内酯含量/%	E_a	$\ln A$	R^2
7030	0	56.06	-10.87	0.998
7030-1	3	55.08	-10.69	0.995
7030-2	6	56.02	-11.11	0.996
7030-3	9	56.39	-11.33	0.999
7030-4	12	56.61	-11.57	0.999

2.2.4 不同含量己内酯单体对聚氨酯丙烯酸体系性能的影响

不同含量己内酯单体对聚氨酯丙烯酸体系性能的影响如表8所列。

表8 聚氨酯涂料的性能表征

性能	7030	7030-1	7030-2	7030-3	7030-4
表干时间/min	29	29	29	27	28
实干时间/min	103	132	138	173	172
铅笔硬度(70℃,1h)	2H	2H	2H	2H	2H
铅笔硬度(24h)	2H	2H	2H	2H	2H
耐冲击性(正冲)/cm	50	50	50	50	50
耐冲击性(反冲)/cm	25	25	25	50	50
光泽度/%	94.00	94.00	94.00	98.07	96.60
附着力/级	0	0	0	0	0

由表8可知,随着加入己内酯含量的增加,丙烯酸

聚氨酯漆膜的表干时间控制在27~29 min范围内,表明己内酯含量的增加对于表干时间的影响不大。一般双组分漆膜的表干时间控制在20~30 min。

己内酯含量增加,实干时间增加,原因主要是树脂的 T_g 降低,树脂要在更高的温度下交联成膜,当室温超 T_g 时,才会呈现出软化状态,从而使漆膜的干燥时间升高。由于随着己内酯加入量增加,树脂的羟基活性大,羟基树脂与固化剂发生交联固化速率加快。

己内酯引入量增加不会改变丙烯酸聚氨酯漆膜的硬度和附着力,漆膜的铅笔硬度稳定在2H,附着力保持在0级,整体上呈现出稳定状态。己内酯引入量增加对于丙烯酸聚氨酯漆膜的光泽度会有一些影响,但影响不大。但其他机械性能表征可以看出,己内酯作为软单体进行引入,起到增塑作用,提升塑性和柔韧性,己内酯引入量为6%,漆膜耐冲击性反冲为25 cm,正冲为50 cm;己内酯引入量为9%,漆膜耐冲击性正冲和反冲都达到50 cm,这是由于漆膜塑性和柔韧性提升使得漆膜可承受的形变力增大。

3 结语

本文利用己内酯具有极好的柔韧性和空间位阻效应的两个特性,通过溶液聚合的方法制备一系列含有不同己内酯链段的改性丙烯酸酯树脂,并按照国家及行业标准对合成的改性丙烯酸树脂的性能进行测试,得出以下结论:

1)将不同含量的己内酯改性丙烯酸树脂的黏度、酸值、固含量、转化率以及玻璃化转变温度等参数进行确定。结果表明:加入己内酯的量增加,合成的丙烯酸的黏度和玻璃化转变温度降低;合成的产品的转化率在98%~99%,说明反应比较完全,符合丙烯酸树脂产品要求。

2)丙烯酸聚氨酯的制备及凝胶时间的研究表明:在一定温度下,己内酯改性后的丙烯酸聚氨酯体系的凝胶时间缩短,并且加入的己内酯含量越多,凝胶时间越短;丙烯酸聚氨酯体系的凝胶时间与温度成反比;己内酯的加入对于丙烯酸聚氨酯体系活化能的影响不明显,但其降低了指前因子,可见己内酯的作用主要体现在降低体系的指前因子上。

3)不同己内酯含量对丙烯酸聚氨酯漆膜性能的影响结果表明:己内酯的加入量对于漆膜的表干时间影响不大,但对实干时间有影响;己内酯含量增加,漆膜的柔韧性优异,提高了漆膜的耐冲击性,对制备高耐冲击汽车修补漆清漆有很大的应用前景。

参考文献:

[1] 朱晓亮,刘志刚,陈寿生,等.汽车修补漆用高抗冲丙烯酸

树脂的开发[J].广东化工,2021(15): 6-8.

[2] 于浩,刘朋飞,刘仁,等. ϵ -己内酯改性聚氨酯丙烯酸酯的制备及电子束固化涂料性能研究[J].影像科学与光化学,2020(1):1-8.

[3] Giaroli María Carolina, Redondo Franco Leonardo, Freitas Andréia M S, et al.Isothermal crystallization of poly (ϵ -caprolactone) PCL in three-armed copolymers [J]. Macromolecular Symposia,2022,406(1):2100504.

[4] 贾丽慧,余磊,刘安昌,等. ϵ -己内酯的合成新工艺[J].武汉化工学院学报,2006(4):22-23.

[5] 解德良,姜标,杨昌正.羧基酸引发 ϵ -己内酯开环聚合的研究[J].高分子学报,2000(5):532-537.

[6] 支剑,聂俊,何勇.聚己内酯三元醇型双固化聚氨酯丙烯酸酯的合成及其固化膜性能研究[J].涂料工业,2010(3):10-13.

[7] 高奎.高光高抗冲击性丙烯酸分散体的制备及其在氨基烤漆中的应用[D].南昌:江西科技师范大学,2022.

[8] 徐阳. ϵ -己内酯改性环氧丙烯酸酯的制备及其应用研究[D].无锡:江南大学,2020.

[9] 伍贤方,姚永平.聚己内酯型聚氨酯丙烯酸酯的合成及应用[J].广东化工,2013(21): 56-57.

[10] David J R,Alan K M.Caprolactone polymers for suture coating:DE3666668[P].1989-12-07.

[11] S U Shiyarabii, D D Jiyamiorukoukii.Manufacture of copolymer of glycolide with epsilon-caprolactone:JPH03269013[P].1991-11-29.

[12] Ogawa Hiroshi,Okoshi Atsushi,Tanaka Kazuo.Process for producing purified epsilon -caprolactone:US5994565 [P].1999-11-30.

[13] 张旭锋,余金光,乌云其其格,等.基于松香酸酐的环氧树脂体系固化动力学及 TTT 图绘制[J].高分子学报,2017(3): 542-548.

[14] W A A Twej.Temperature influence of the gelation process of tetraethylorthosilicate using sol-gel technique [J]. Iraqi Journal of Science,2009,1(50):43-49.

[15] A M Yousefi,B J Love.Probing the temperature sensitivity of induction time in latent cure epoxy resins[J].Polymer International,2013,62(10):1451-1456. ◆

(上接第 6 页)

3.1 化铣保护涂料的施工工艺

在施工之前使用气动搅拌或手动搅拌的方式对涂料进行搅拌使其混合均匀,搅拌过程应该中低速搅拌,不可高速搅拌。现场的温度控制在 12~38 ℃,相对湿度控制在 75%以下,喷涂设备正常使用时控制表显压力在 0.4~0.5 MPa,喷涂时喷枪的喷嘴距离底材的垂直距离保持在 30~50 cm,推荐相邻两枪之间有 50%~75%的重叠区域,以得到厚度均匀的胶膜。起枪和停枪的位置应超出工件边缘至少 75%的喷枪幅宽,以保证工件边缘处的胶膜有足够的厚度。

3.2 快干型修补胶的施工工艺

在施工之前对涂料进行搅拌使其混合均匀,使用软毛刷将快干型修补胶均匀涂覆在化铣胶膜存在缺陷的区域,推荐刷涂 2~3 道以达到较好的修补及保护作用。

3.3 线密封剂的施工工艺

在施工之前对涂料进行搅拌使其混合均匀,使用毛笔将线密封剂沿刻型线方向均匀涂覆。若采用手工刻型线缝则刷涂两道,若采用激光刻型则刷涂三道,可以起到较好的密封作用,同时不影响化铣工序的正常进行。

参考文献:

[1] 吴明霞,于建龙,李清材,等.化学铣切保护涂料体系材料对化铣槽液性能影响研究[J].现代涂料与涂装,2024(4):11-13.

[2] 李清材,韩敏,于建龙,等.新型化学铣切临时保护可剥性涂料[J].现代涂料与涂装,2014(9):12-15.

[3] 李庆春.TA12 钛合金深度化铣工艺及铣后性能研究 [D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017.

[4] 曹怀志.一次性刻线在多台阶化铣中的应用研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2020.

[5] 吴建云.铝合金超精密化学铣切加工工艺研究[D].南昌:南昌航空大学,2019. ◆

