

叔碳酸酯衍生物在涂料中的应用

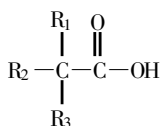
于翔, 孔红春*, 孙兰波 (天津四友公司, 300074)

摘要: 综述了叔碳酸缩水甘油酯和叔碳酸乙烯酯的特性及其在涂料中的应用。

关键词: 叔碳酸缩水甘油酯; 叔碳酸乙烯酯; 应用

1 前言

叔碳酸是 α - 碳上高度支链化的饱和一元脂肪酸, 其结构式如下:



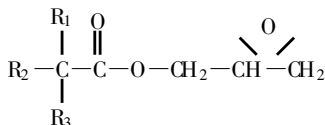
式中: R_1 、 R_2 、 R_3 为烷基取代基, 至少有一个取代基为甲基, 其余的取代基为直链或支链烷基。用于涂料的叔碳酸的碳原子数一般是 9、10、11。

叔碳酸是一种支链酸, 在常温下一般是液体, 而直链酸是固体, 两类酸的沸点接近, 支链酸与有机溶剂有很好的相容性。这在涂料生产中非常重要。叔碳酸的 α - C 高度支链化, 伸展的支链对羰基有强大的位阻效应, 提供其衍生物的耐水解、耐紫外线能力; 团状的烷烃结构提供其疏水性、溶剂相容性和低粘度。正是由于叔碳酸所特有的性质, 决定了叔碳酸缩水甘油酯、叔碳酸乙烯酯等下游产品的特殊用途, 引起人们的广泛关注。

2 叔碳酸缩水甘油酯及其应用

2.1 叔碳酸缩水甘油酯的特性

叔碳酸缩水甘油酯是叔碳酸的环氧丙醇酯, 其结构式如下:



叔碳酸缩水甘油酯具有低粘度、高沸点、气味淡等特点。其主要特性为: 环氧当量 244~ 256; 密度 (20 °C) 0.958~ 0.968 g/mL; 粘度 (25 °C) 0.71 cPa·s; 沸点范围 (5% ~ 95%, 体积分数) 251~ 278 °C; 蒸汽压 (37.8 °C)

899.9 Pa; 闪点 126 °C; 凝固点 < - 60 °C。

叔碳酸缩水甘油酯的环氧基有很强的反应性, 图 1 列出一些反应途径。对涂料用树脂最有用的反应路径一般与羟基、羧基和胺基有关。环氧基的反应性使之能在常温下插入聚酯、醇酸树脂、丙烯酸树脂中, 反应几乎是定量的, 副反应很少, 这种方式制备的树脂满足分子量分布窄和低粘度的设计要求。

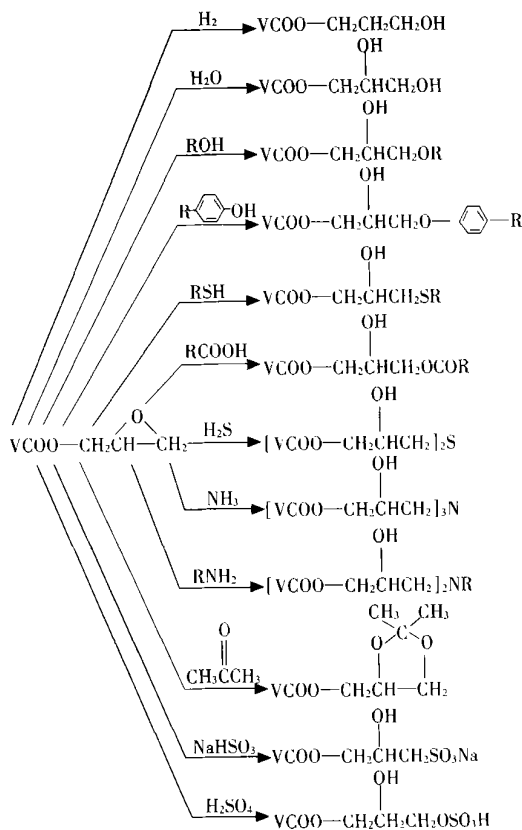


图 1 叔碳酸缩水甘油酯的反应性

2.2 应用

支链脂肪酸结构提供酯基水解稳定性, 叔碳酸基团的脂肪族特性提高树脂的耐候性, 悬挂的叔碳酸基团还能降低粘度, 增加颜料润湿性和内增塑作用。为

* 通讯联系人。

为了方便地将叔碳酸引入树脂,壳牌公司 1964 年推出叔碳酸缩水甘油酯 Cardura E-10。Cardura E-10 一直用于各类涂料用树脂的改性,如丙烯酸涂料,聚氨酯涂料,聚酯和醇酸涂料,阴极电泳涂料,硝基清漆,水稀释涂料,反应性稀释剂等。

2.2.1 醇酸树脂中的应用

叔碳酸缩水甘油酯可制备酸值较低而粘度适宜的醇酸树脂,以提高产品的贮存稳定性和涂膜性能。由于叔碳酸缩水甘油酯在较低温度下极易反应,添加叔碳酸缩水甘油酯,可使酸值迅速降低,同时,树脂的粘度也降低。由于新产生的仲羟基受到支链结构的保护,采用这种工艺对耐水性没有不利的影 响。

用支链羧酸制备的醇酸树脂用于烘烤型磁漆,可以提高醇酸树脂漆的档次。

采用叔碳酸缩水甘油酯可以改进涂膜的柔韧性。先在 250℃ 下将甘油和苯酐反应,随后把所得的醇酸树脂按等摩尔比与苯酐及缩水甘油酯在 150℃ 下反应。所得树脂的烘烤涂膜的耐冲击性大为改善。性能比较见表 1。

表 1 两种醇酸氨基树脂涂料的性能比较

检测项目	二步法叔碳酸缩水甘油酯醇酸树脂/三聚氰胺甲醛树脂	市售三羟甲基丙烷月桂酸醇酸树脂/三聚氰胺甲醛树脂
	配比 80/20; 70/30	配比 80/20; 70/30
光泽/%	100; 100	94; 90
耐反冲击性/英寸·磅	35; 25	60; 25
布氏硬度	95; 115	90; 100
柔韧性/英寸	1/16; 1/8	1/16; 1/4
杯突值/mm	7.5; 6.4	7.1; 5.2
耐碱性*	8; 7	2; 5
耐醋酸性*	8; 8	1; 3

注: * -10= 优; 1= 极坏。

除了有优异的机械性能和耐化学品性以外,这类醇酸树脂磁漆还具有良好的光泽和过烘烤后的保光性。这类醇酸树脂可与多种市售的热固性丙烯酸树脂并用,以改善施工性能,具有较高的光泽和较好的附着力。此种树脂粘度低,适合配制高固体分的烘烤磁漆,从而使漆膜具有优越的流平性和丰满度,降低施工成本。

支链羧酸缩水甘油酯醇酸树脂和三聚氰胺甲醛树脂配成的白磁漆,同市售白汽车面漆在佛罗里达户外曝晒后的光泽对比显示出优良的保光性,见图 2。

2.2.2 丙烯酸树脂中的应用

汽车工业正面临降低挥发性有机化合物(VOC)排

放的压力。降低涂料 VOC 排放的发展方向有:粉末涂料、水性涂料和高固体分涂料。由于低温烘烤及设备的连续性,在汽车修补漆中最好使用高固体分涂料。

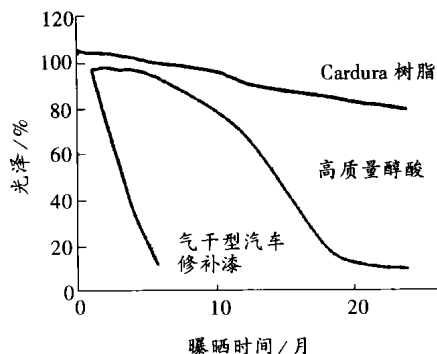


图 2 汽车面漆户外曝晒性能对比

叔碳酸缩水甘油酯可以广泛用于溶剂型汽车原厂漆和修补漆。引入叔碳酸缩水甘油酯的主要优点之一是可以降低所合成的树脂,特别是丙烯酸树脂和聚酯树脂的粘度,从而提高固体分,降低 VOC 排放量。在我国,叔碳酸缩水甘油酯在高固体分丙烯酸汽车漆中的应用技术较为成熟。

制备叔碳酸缩水甘油酯改性丙烯酸树脂的最佳路线为一步法工艺:在发生丙烯酸单体自由基聚合反应的同时,叔碳酸缩水甘油酯和丙烯酸单体的羧基官能团发生接枝反应。这一反应产生羟基,它可以和固化剂进行交联反应。

叔碳酸缩水甘油酯的高沸程(250~280℃),使在 100~180℃ 的温度下进行反应而无须加压。用此法可以生产出具有狭窄分子量分布的低粘度产品。由于不含溶剂,降低了固体树脂单位体积的成本。

在丙烯酸树脂中引入叔碳酸缩水甘油酯,可以提高其与溶剂混溶性,降低树脂的粘度,同时改善耐酸性和室外耐候性。丙烯酸单体和 Cardura E-10 加成物中间体 ACE 的结构示意图见图 3。

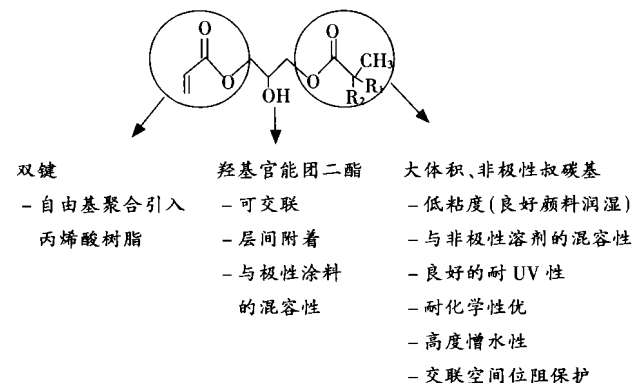


图 3 ACE 的结构示意图

从图 3 中可以很容易理解叔碳酸缩水甘油酯对树脂性能的改善。这是一种具有一个二酯、含一个大体积的非极性烷基和一个羟基官能团的结构, 所有这些成分使得树脂可以与极性、非极性涂料组分混溶。由于含叔碳结构, 提供了高的憎水性和低粘度。

降低树脂的分子量是降低树脂粘度的重要手段, 但是分子量降低将影响漆膜性能, 所以分子量的降低不是无限度, 对于给定的分子量, 引入叔碳酸缩水甘油酯可以进一步降低丙烯酸树脂的粘度, 如图 4 所示。

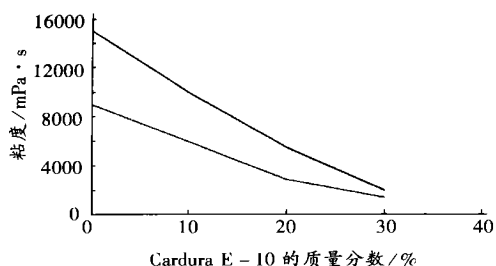


图 4 引入 Cardura E-10 对丙烯酸树脂粘度的影响

从图 4 可以看出, 分子量大的树脂粘度下降的幅度更大。下述三个原因会引起粘度的降低:

第一, 叔碳酸缩水甘油酯的大体积叔碳酸基团降低了聚合物/聚合物间的相互作用;

第二, 对分子量相同的树脂而言, 含叔碳酸缩水甘油酯的树脂链长更短, 结果减少了缠绕;

第三, 引入叔碳酸缩水甘油酯提高了树脂与溶剂的混溶性。

例如, 分子量为 4 000 的丙烯酸树脂中引入 25% 的叔碳酸缩水甘油酯, 使得适宜粘度的汽车修补清漆的 VOC 从 600 g/L 降至 480 g/L。叔碳酸缩水甘油酯和多元醇的醚加成物作为稀释剂, 可以将 VOC 进一步降低至 420 g/L 以下, 所用的多元醇是三羟甲基丙烷(TMP)和新戊二醇(NPG)。

大量基于 ACE 的丙烯酸树脂应用的专利报道表明它有较好的颜料润湿性, 较方便的接入羟基的方式, 较好的抗碱性和自洁性, 较好的层间附着性、光泽和低粘度。以此为基料的双组分丙烯酸酯汽车修补漆体系提供了非常接近原漆的效果, 这个体系在常温或稍微加温的条件下即可迅速固化达到很好的硬度、耐油性、光泽、耐候性。

2.2.3 环氧树脂中的应用

无溶剂环氧树脂漆的组成有环氧树脂、固化剂、活性稀释剂和辅助材料。活性稀释剂的种类很多, 毒

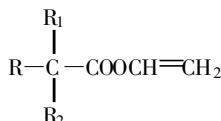
性较大, 价格较高。叔碳酸缩水甘油酯的单环反应性、高沸点和低粘度使其具备活性稀释剂的作用, 具有如下优点: 毒性小, 对人体皮肤几乎无刺激, 粘度小。在无溶剂环氧树脂漆中, 作为树脂的组成部分, 对漆膜的成膜性、保光性、耐碱性和耐水性有利。

使用叔碳酸缩水甘油酯稀释剂可降低胺基反应活性, 从而延长环氧树脂的贮存期, 经过 4 周贮存的粘度变化小。而使用酚、新戊醇类的缩水甘油醚稀释剂会产生早期凝胶。总而言之, 通过使用叔碳酸缩水甘油酯活性稀释剂, 人们能容易设计出单罐装环氧树脂粘合剂的配方。采用叔碳酸缩水甘油酯作为稀释剂, 由于叔碳酸支链的位阻作用, 能有效的防止涂膜遇光粉化的弊病。

3 叔碳酸乙烯酯及其应用

叔碳酸乙烯酯最早是壳牌公司开发的产品(商品名 Veova), 主要用途是与醋酸乙烯酯共聚制成乳液配制乳胶漆。这种乳胶漆在我国应用较少, 但是在欧洲却是极为普遍的产品, 叔醋乳液占西欧乳液市场的 27%。

叔碳酸乙烯酯的结构如下:



式中: R, R₁, R₂ 为烷基取代基, 至少有一个取代基为甲基, 其余的取代基为直链烷基或支链烷基。

由于叔碳酸乙烯酯上有三个支链而且其中至少有一个为大于 C₄ 的长链, 因此空间位阻特别大, 不仅自身难以水解, 而且对于邻近的基团也有屏蔽作用, 使整体抗水解性得到很大的改善, 如图 5 所示。据推测, 一个叔碳基团可以保护 2~3 个乙酸乙烯酯链节。

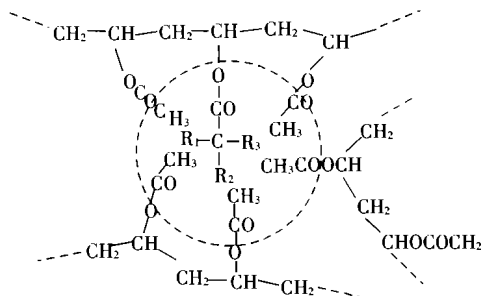


图 5 叔/醋乳液中叔碳基团对邻近的乙酸乙烯酯的保护作用

3.1 在乳胶漆中的应用

众所周知,叔碳酸乙烯酯最主要的用途是水性聚合物乳液的改性。与乙酸乙烯酯共聚可以配制成性能好、价格低的高质量乳胶漆,综合性能不低于纯丙乳液;与丙烯酸酯共聚,可以大大提高丙烯酸树脂的耐候性、耐碱性等。

在叔酯乳液中,由于叔碳酸乙烯酯中 α -碳原子上烷基的位阻效应,聚合物侧链上的酯基难于水解,可显著提高漆膜的耐碱性。

α -碳原子上的屏蔽作用,决定了叔碳酸乙烯酯及其共聚物乳液的抗氧化性及耐紫外线性能,从而可用作耐久性、保色性好的外用建筑乳胶漆。

新癸酸乙烯酯的 T_g 为 -3°C ,在非官能团乙烯单体中,其玻璃化温度是很低的一种,如采用适当的成膜助剂,其成膜温度可降低到 2.5°C 。因此可在冬季施工。

纯丙乳胶漆目前存在耐水解性、耐温变性较差等缺点,而叔酯乳液因叔碳酸的特殊结构,它在耐水解性、耐温变性及户外耐候性方面均优于纯丙乳液。早在20世纪60年代就有科学家对这两种乳液的性能作过对比,实验结果表明,在石棉水泥板上,叔酯乳液和纯丙乳液都表现出很好的耐碱性,但纯丙乳液抗粉化性较差。在无底漆的木板上纯丙乳液的抗粉化性更差。而支链羧酸结构对抗紫外线性能所起的重要作用显而易见,它表现为有良好的抗粉化性和抗开裂性的综合性能。涂有叔/丙乳液的砖的吸水率仅占未涂漆砖的2%,接近含有90%~95%VOC溶剂的市售硬脂酸铝、有机硅体系。

3.2 在水性氟碳涂料中的应用

作为高耐候性涂料,同时又能满足环保要求,水性氟碳涂料的研究开发有可能取代溶剂型氟树脂涂料,成为发达国家的重点涂料研究领域。目前,美国、日本和欧洲有不少产品问世,且已申请专利。大量的专利文献表明,叔碳酸乙烯酯是最适合合成水性氟碳涂料的单体。

重要的体系是三氟氯乙烯/叔碳酸乙烯酯共聚物体系(简称叔/氟体系),最好是采用核-壳共聚物。例如,Sawada合成的水分散核/壳氟共聚物中,核层为三氟氯乙烯-丙烯酸-Veova 9共聚物(T_g 为 68°C),壳层为三氟氯乙烯、丙烯酸、己酸乙烯酯共聚物(T_g 为 11°C),其中,核/壳比为10/1,该分散体形成的涂膜显示出良好的耐沾污性、耐水性和耐候性。

国内报道的含氟涂料用三氟氯乙烯、脂肪酸乙烯酯、脂肪族烯醇和脂肪族烯酸聚合而成。水性氟涂料中,亲水单体常用乙酸乙烯酯,但是,它与三氟氯乙烯采取无规共聚的方式聚合,乙烯酯之间的聚合必然降低氟树脂的性能。而叔碳酸乙烯酯由于空间位阻的影响,CTFE(三氟氯乙烯)-Veova的聚合比Veova-Veova的聚合有利,所以比使用乙酸乙烯酯交替聚合的倾向强。溶剂型CTFE/VAc氟碳树脂性能不及CTFE/EVE(乙醚)氟碳树脂的主要因素之一是前者的交替聚合不严格。

如前所述,叔碳酸乙烯酯作为氟碳树脂聚合物的亲水单体,它的水解稳定性比常用的乙酸乙烯酯高100倍以上,并对相邻的链节有保护作用,因此,对氟碳涂料性能的负面影响比乙酸乙烯酯单体小得多。

核的玻璃化温度(T_g)不低于 40°C ,否则,将降低耐沾污性,如果在高温季节涂层变软并且会粘尘。壳的 T_g 为 $-10\sim 30^\circ\text{C}$,如果 T_g 高于 30°C ,将损害成膜性;如果 T_g 低于 -10°C ,将降低耐沾污性。选择适当的单体种类和比率,以便使聚合物的 T_g 在以上范围内。

4 结 语

将乙烯基、缩水甘油基引入叔碳酸,使之能方便的引入涂料用树脂中,从而提高涂料的性能。我们试图探讨叔碳酸的支链结构对涂料性能的贡献,当然,要得到进一步量化和全面的结论还需要大量的实验数据和理论来完善。

参考文献

- [1] Modern Paint and Coatings, 1993, (10): 120~126.
- [2] 现代涂料工艺新技术.
- [3] 美国专利5081168.
- [4] Progress in Organic Coatings, 2000, (38): 163~173.
- [5] J.P.T., 1969, (530): 222~233.
- [6] Polym. Paint. Colour J., 1990, 180.
- [7] 欧洲专利0675182.
- [8] 日本专利公开 平06-56942
- [9] 日本专利公开 平06-56944

收稿日期 2002-07-09

联系人地址 天津市河西区气象台路99号

《给水排水》编辑部

电子邮箱 tjshield@public.tpt.tj.cn

Preparation and Characterization of Acrylate/ Nano- SiO₂ Compound Emulsion/ XIONG Mingna, WU Limin, ZHOU Shuxue et al // *TULIAO GONGYE*. - 2002, 32(11). - 1~ 3

An acrylate/ Nano- SiO₂ compound emulsion, by use of in situ polymerization, high shearing disperse blending, and ball mill dispersing methods, has been prepared, which is characterized with instron, DMA, UV- VIS spectrometer, and TEM for its mechanical and optical properties.

Study on Core- Shell Structure Organic Siloxane Modified Polyacrylate Emulsion/ ZHANG Xinya, QU Jinqin, LAN Renhua et al // *TULIAO GONGYE*. - 2002, 32(11). - 4~ 6

A core- shell structure organic siloxane modified polyacrylate latex was prepared by seed emulsion polymerization. The effects of functional monomers such as organic siloxane, methacrylic acid (MMA) and hydroxy- ethyl methacrylic acid (HEMA), emulsifier and initiator on polymerization process and the performances of core- shell structure polymer have been discussed.

Study on the Sacrificial Waterborne Epoxy Corrosion Protective Coatings/ YANG Ruiying, WAN Pingyu, LIU Xiaoguang et al // *TULIAO GONGYE*. - 2002, 32(11). - 9~ 12

A waterborne epoxy resin emulsion has been prepared with introduction of carboxyl group into epoxy resin by ring open when attacked by p- amino benzoic acid and incorporation of safety emulsifier and active dispersant. The sacrificial waterborne epoxy corrosion protective coatings has been formulated by use of the prepared emulsion and flake aluminum and zinc pigments.

Study on Versate Modified Polyester Overprinting Coatings/ LI Zhongjun // *TULIAO GONGYE*. - 2002, 32(11). - 12~ 14

An overprinting coatings has been developed based on high solid polyester prepared with versatic acid, and methylated melamine resin. The influence of incorporation level of versate on film performance was studied, showing that when the addition level of versate ranges between 3% ~ 5%, the film will have better impact strength, excellent adhesion, and chemical resistance.

Application of High Performance High- Chlorinated Polyethylene Resin in Marine Coatings/ WANG Yuehui, FAN Yikan // *TULIAO GONGYE*. - 2002, 32(11). - 15~ 16

Incorporation of high performance high- chlorinated polyethylene resin in marine coatings can improve the weatherability and overall properties of marine coatings.

Development of High - Temperature Resistant Coatings for Flexible Graphite/ HU Zhirong, LI Yupin, XIAO Hanning et al // *TULIAO GONGYE*. - 2002, 32(11). - 16~ 18

This article has described the surface characteristics of flexible graphite and the requirement for its coatings. The high- temperature resistant coatings based on this inorganic binder as film- former has a long- term heat resistance at temperature up to 250 °C, short- term heat resistance at temperature over 300 °C.

Application of Nano- Silica in High Solid Polyester/ Polyurethane Coatings/ ZHOU Shuxue, WU Limin // *TULIAO GONGYE*. - 2002, 32

(11). - 19~ 21

A polyester polyurethane/ Nano - SiO₂ compound coatings has been prepared by use of direct blending method, which is characterized with FTIR, TEM, pendulum hardness tester, electronic scanning probe microscope, instron, and UV- VIS spectrometer for the chemical structure, mechanical and optical properties of the film. It has shown, experimentally, that most of the nano- SiO₂ are dispersed in the coatings film as Nano- particles. The influence of incorporation level on the performance of compound coatings film was discussed.

Development of High Temperature and Thermal Insulating Coatings/ ZHAO Jihua // *TULIAO GONGYE*. - 2002, 32(11). - 22~ 24

With the knowledge of principles of heat resistance and thermal insulation, a high temperature and thermal insulating coatings has been developed. The functions of the ingredients in the formulation was discussed.

Technological Design of Painting Production Line for Railway Locomotives/ WAN Yong // *TULIAO GONGYE*. - 2002, 32(11). - 24~ 27

This article has described, taking the construction project of painting production line in Zhuzhou Electric Locomotive Manufacturer as example, the technological design process of painting line for railway locomotives.

Initiation of Environmentally- Friendly Coatings and Construction of Healthy Houses/ HUANG Zhiyong // *TULIAO GONGYE*. - 2002, 32(11). - 32~ 33

This article has described the existing traditional solvent- based wood coatings for interior decoration and their toxicity and pollution, and proposed that the high solid and waterborne systems will be the best choice of the development.

Development Progress of Aqueous 2K Polyurethane Coatings/ QU Jinqing, LI Yongjin, CHEN Huanqin // *TULIAO GONGYE*. - 2002, 32(11). - 34~ 37

This article has reviewed the latest progress of the composition, performance and applications of aqueous polyurethane coatings, discussed the influence of side- reactions on the film forming, pot life, and film appearance of the aqueous 2K polyurethane coatings, and indicated the development trend of aqueous polyurethane coatings.

Application of Versate Derivatives in Coatings Industry/ YU Xiang, KONG Hongchun, SUN Lanbo // *TULIAO GONGYE*. - 2002, 32(11). - 38~ 41

It has reviewed the characteristics of Cardura E and VeoVa and their application in coatings formulation.

Discussion of Determination Methods of VOC in Waterborne Coatings/ ZHANG Xintang, WANG Shu, CHENG Xiumin et al // *TULIAO GONGYE*. - 2002, 32(11). - 42~ 44

This article has described the determination methods of water by distillation, and of VOC by differential calculation and investigated the accuracy and precision of the method. It has shown that the method is easy and applicable, accurate and reliable.