

国内丙烯酸酯树脂研究概况

陈卫东¹ 张鹏云^{2*} 陈艳丽¹ 王栋³ 顾莉¹

(1. 甘肃有色冶金职业技术学院, 金昌 737100; 2. 甘肃省化工研究院, 兰州 730020;
3. 西北师范大学化学化工学院生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 兰州 730070)

摘要 简要介绍了丙烯酸酯树脂的用途、分类和聚合机理, 并对国内五种丙烯酸酯树脂的研究成果进行了综述。

关键词 聚合机理, 环氧丙烯酸酯树脂, 含氟丙烯酸酯树脂, 丙烯酸酯类吸附树脂

Research situation of domestic acrylate resins

Chen Weidong¹ Zhang Pengyun² Chen Yanli¹ Wang Dong³ Gu Li¹

(1. Gansu Vocation Technical College of Nonferrous Metallurgy, Jinchang 737100;

2. Gansu Research Institute of Chemical Industry, Lanzhou 730020;

3. Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer, Materials of Ministry,

Education College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract The application, classification and polymerization mechanism of acrylate resins were introduced, and the domestic five kinds of acrylate resins were discussed.

Key words polymerization mechanism, epoxy acrylate resin, fluoroacrylic resin, absorbing resin of acrylate

丙烯酸酯树脂是上世纪 60 年代后期开发的一种新型树脂, 具有稳定性高、光泽度好以及良好的耐候性、耐腐蚀性和耐污染性等特点; 另外还具有优异的低温性能、光学性能和粘附性。丙烯酸酯树脂主要用于制备透明板材、玻璃钢、塑料改性剂、油漆涂料和粘合剂等, 其粘接强度高于不饱和聚酯树脂与环氧树脂。目前, 丙烯酸酯树脂已广泛应用于飞机、汽车、工业部件、建筑材料和医用高分子材料等领域^[1-4]。

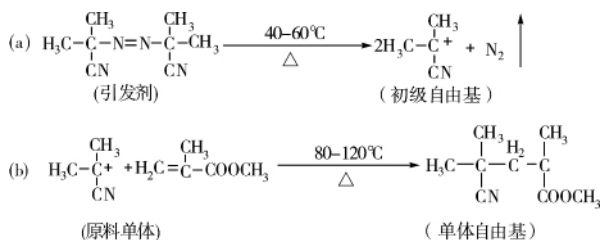
1 分类及聚合机理

丙烯酸酯树脂按其分子间的聚合方式的不同, 可分为均聚树脂和共聚树脂。均聚树脂是指只用一种原料单体聚合的产物; 而共聚树脂是用两种或两种以上的同系列或不同系列单体聚合而成。

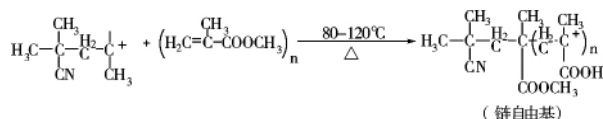
根据固化后树脂的性质变化, 又分为热塑性丙烯酸酯树脂和热固性丙烯酸酯树脂。前者固化后可溶、可熔, 结构中不含有交联固化活性基团, 后者则相反^[5]。

丙烯酸酯树脂的聚合过程可分为三个阶段: 单体自由基的引发、分子链的增长和聚合反应终止。

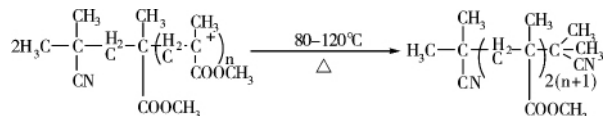
(1) 单体自由基的引发



(2) 分子链的增长



(3) 聚合反应终止



2 国内研究概况

要想获得具有优异性能的丙烯酸酯树脂, 必须从单体选择、玻璃化温度的设计、聚合温度的控制、以及引发剂的品种、用量等诸多方面综合考虑。本文重点介绍几种近几年国内丙烯酸酯树脂的研究成果及应用。

2.1 环氧丙烯酸酯树脂

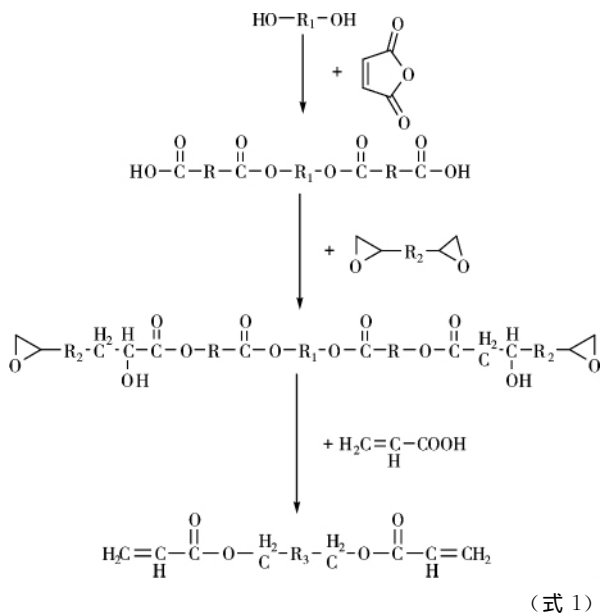
环氧丙烯酸酯树脂又称乙烯基酯树脂, 它不仅具有环氧树脂的优良特性, 而且在固化性和成型性方面更为出色。日本的昭和和高分子株式会社是最早实现产业化并取得成功的公司。由于环氧丙烯酸酯树脂被广泛应用于许多领域, 因此成为科学家研究的热点。

王孝科等^[6]通过聚丙二醇和顺丁烯二酸酐反应生成端基为羧基的长链大分子 P, 再同环氧树脂的环氧基进行开环反应, 生成以环氧基封端的半加成预聚物 Q, 最后再利用封端的环氧基与丙烯酸反应, 制得聚醚改性的柔性环氧丙烯酸酯。固化后该树脂韧性得到很大改善。反应机理如式 1:

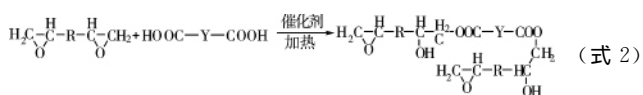
基金项目: 甘肃省教育厅“高等学校科研支持项目”(2013A-156)

作者简介: 陈卫东(1986—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 新型功能化合物的合成与应用开发。

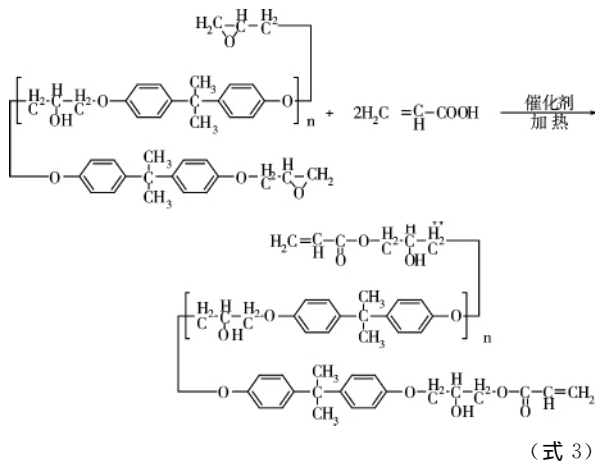
联系人: 张鹏云, 男, 高级工程师, 研究方向: 精细化工品合成。



中国化工建设总公司常州涂料化工研究院的顾斌^[7],通过环氧树脂与有机二元酸反应,将柔性链段引入环氧树脂主链中,合成改性环氧树脂,再经丙烯酸酯化制得具有光活性的环氧丙烯酸酯,显著提高了 UV 涂料的韧性。改性环氧树脂结构如式 2:

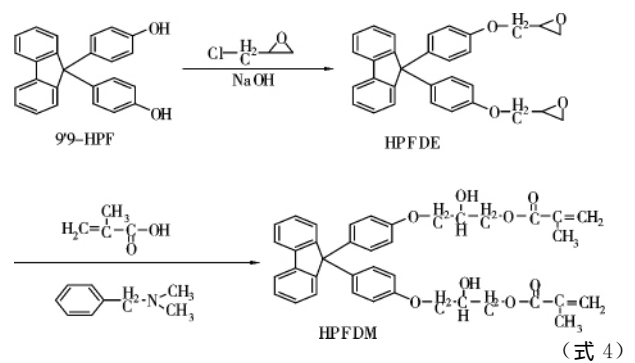


江苏三木集团的罗侃^[8]通才采用自主研发的新型催化剂,制备了低卤素、分子量分布均匀的特种环氧丙烯酸树脂。并研究了关键工艺参数。合成路线如式 3:



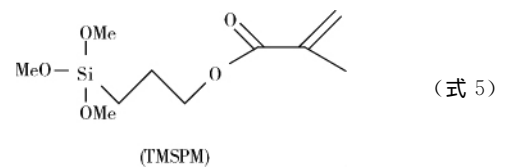
中山大学^[9]以 9,9'-二-(4-羟基-苯基)芴(99-HPF)为原料,用环氧氯丙烷将其环氧化后,再与甲基丙烯酸反应,合成了相对分子质量为 634 的双甲基丙烯酸酯类新单体 HPFDM,并以该单体为共聚单体制备了新型树脂基质根管封闭剂。结果表明,这种封闭剂在聚合收缩和水溶解性方面具有明显的优势。

张玲^[10]用 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(TM SPM)作为无机与有机相间的偶联剂,通过溶胶-凝胶法合成了光固化环氧丙烯酸酯树脂的透明硬质杂化材料。由于无机与有机相间以共价键结合,使该杂化材料同时兼有柔韧性和刚性。



高相对分子质量双甲基丙烯酸酯单体的合成路线

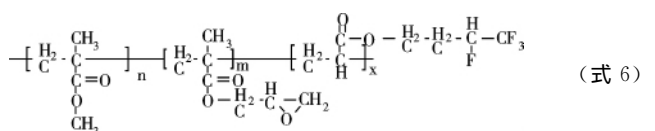
陈云传以柔性单体-己内酯改性丙烯酸酯替代通常的单官能团单体,合成出低黏度环氧丙烯酸酯树脂。研究中发现,柔性单体己内酯改性丙烯酸酯可以明显改善涂层的柔韧性,同时对涂膜的附着力也有一定的促进作用^[11]。华南理工大学的姜其斌研究了聚酯醚酯/环氧丙烯酸酯树脂同时互穿网络的合成,发现这种互穿网络结构对材料的力学和热学性能均有提高^[12]。



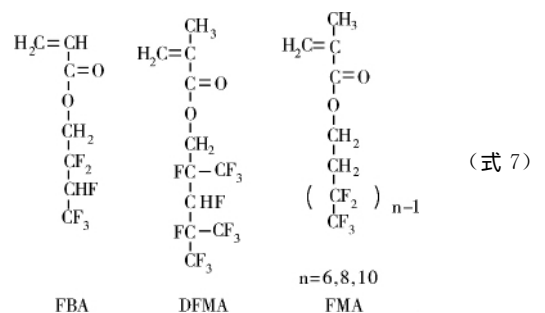
2.2 含氟丙烯酸酯树脂

含氟丙烯酸酯树脂是指在丙烯酸酯树脂当中含有 C-F 键结构的一类树脂。由于结构中含有电负性极强的氟原子,共价键键能大,形成的 C-F 键(485.3 kJ/mol⁻¹)非常稳定,且氟原子在碳骨架外层的排列十分紧密。因此含氟丙烯酸酯树脂表现出优异的化学稳定性、疏油性、耐候性和抗氧化性等优点。

钱金明采用溶液聚合,以甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸六氟丁酯(F6BA)为原料,合成了含氟环氧丙烯酸酯共聚物。并考察了氟单体含量对玻璃化转变温度、吸水率、共聚物膜的表面能、硬度以及耐酸碱性能的影响^[13]。共聚物结构如式 6:



华南理工大学分别以丙烯酸六氟丁酯(FBA),甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFMA)和甲基丙烯酸全氟烷基酯(FMA)3种不同氟碳链长的氟单体(式 7),合成了含氟丙烯酸酯树脂。并讨论了氟碳链长对树脂性能的影响^[14]。



rials Research, 1991, 24(2): 243-258.
 [6] Auer E, Freund A, Pietsch J, Tacke T. [J]. Appl Catal, 1998, 173 (225): 259-271.
 [7] 徐国斌. [J]. 活性炭, 1989, (2): 46.
 [8] Kodama M, Fujirua T, Esumi K, et al. [J]. Carbon, 1988, 26 (4): 595-598.
 [9] 何炳林, 于燕生, 钱庭宝, 等. [J]. 高分子通讯, 1984, 1(4):

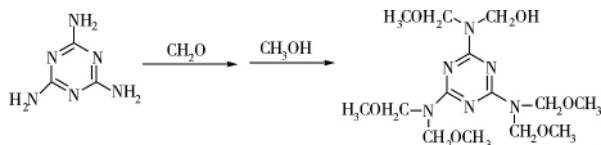
283-287.
 [10] Wang Qin, Liang Xiaoyi, Zhang Rui, et al. [J]. New Carbon Materials, 2009, 24(1): 56-60.
 [11] 司崇殿, 郭庆杰. [J]. 中国粉体技术, 2008, 14(5): 48-52.

收稿日期: 2012-08-23

修稿日期: 2012-09-21

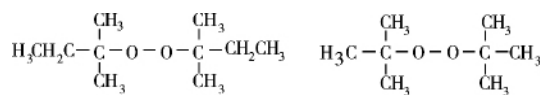
(上接第 26 页)

叶鑫通过溶液聚合反应, 采用 AIBN 和 BPO 做引发剂合成了羟基丙烯酸酯树脂。并用丙烯酸环氧酯改性, 用甲醚化三聚氰胺甲醛树脂固化羟基丙烯酸酯树脂。当丙烯酸环氧酯为单体总量的 5% 时, 得到了化学性能和机械性能优良的氨基丙烯酸树脂清漆^[29]。



(式 12)

朱文强采用溶液聚合, 引发剂和单体采用混合均匀滴加的方式, 成功研制出 75% 高固含量、低黏度的羟基丙烯酸酯树脂。实验中采用二叔戊基过氧化物 (DTAP) 作为引发剂^[30]。



(式 13)

3 结语

丙烯酸酯树脂作为一种功能性材料, 具有重要的使用价值和广阔的应用前景。开发综合性能强, 环境友好型的丙烯酸酯树脂必将成为研究的方向, 同时还应该不断探索丙烯酸酯树脂在其他领域的应用。

参考文献

[1] 金铭, 孙哲, 陆丹. [J]. 化学工程与装备, 2011, (2): 61-62.
 [2] 陈立军, 陈丽琼, 张欣宇, 杨建, 李荣先. [J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(9): 11-14.
 [3] 施中信. [J]. 今日科技, 1995, (5): 11-12.
 [4] 苑文英, 田呈祥. [J]. 化工新型材料, 2000, 28(8): 29-31.
 [5] 陈钢. [J]. 沈阳化工, 1989, (2): 33-38.
 [6] 王孝科, 田敦. [J]. 海涂料, 2008, 46(2): 6-10.
 [7] 顾斌, 王坚. [J]. 科学实验, 2002, (5): 13-15.
 [8] 罗侃, 曹磊. [J]. 中国涂料, 2011, 26(9): 18-22.

[9] 林正梅, 凌均荣, 刘芳, 何经纬, 贾德民. [J]. 中山大学学报(自然科学版), 2007, 46(2): 49-54.
 [10] 张玲, 曾兆华, 杨建文, 陈用烈. [J]. 应用化学, 2001, 18(11): 873-876.
 [11] 陈云传, 刘晓亚, 熊万斌, 陈明清, 等. [J]. 材料保护, 2003, 36 (11): 21-23.
 [12] 姜其斌, 吴壁耀. [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 135-138.
 [14] 王希波. 含氟丙烯酸酯树脂的合成及在油水分离材料中的应用 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010-06-10.
 [15] 潘莉莎, 徐鼎, 林强, 李嘉诚, 等. [J]. 化工新型材料, 2011, 39 (3): 54-57.

[16] 杨世芳, 祝媛媛, 徐卫敏, 陈沛智. [J]. 化工生产与技术, 2009, 16(1): 11-13.
 [17] 朱东, 刘长亮, 曹亚成. 一种用于金属基材的烘烤型自交联含氟丙烯酸酯树脂: CN, 101942057 A[P]. 2011-01-12.
 [18] 杨维本, 李爱民, 张全兴. [J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26 (5): 816-819.
 [19] 杜桂丽, 王通. [J]. 应用化工, 2003, 32(1): 36-38.
 [20] 高锦章, 李兴发, 李岩, 马得莉, 等. [J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2011, 47(2): 59-63.
 [21] 魏徵, 王源升, 余红伟, 文庆珍. [J]. 弹性体, 2011, 21(1): 19-23.
 [22] 官鹏, 胡松启. [J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(10): 33-36.
 [23] 方月娥, 何向阳, 唐钢. 一种丙烯酸酯聚合物高吸油树脂及其制备方法和用途: CN 101967212 A[P]. 2011-02-09.
 [24] 王海波, 唐有根, 刘小平, 余奕奕. [J]. 合成化学, 2009, 17(6): 750-751.
 [25] 万成龙, 贺建芸. [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2010, 37(5): 93-97.
 [26] 陈岚, 陈义锋, 朱传方, 万婷, 等. [J]. 粘接, 2004, 25(2): 16-18.
 [27] 曹逸辰. 水性丙烯酸酯树脂的相反转法制备及性能研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2011-05-21.
 [28] 王国建, 王艳春, 刘琳, 杨柳. [J]. 上海涂料, 2006, 44(6): 5-9.
 [29] 叶鑫, 张力, 石光, 刘石军. [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2009, (1): 81-84.
 [30] 朱文强, 胡孝勇, 张泽民, 张银钟, 等. [J]. 粘接, 2011, 32(10): 54-57.

收稿日期: 2012-08-14