

叔碳酸乙烯酯和叔碳酸缩水甘油酯在低VOC、环境友好型涂料中的应用研究

□ 孙兰波

(河北四友卓越科技有限公司, 河北保定 065700)

摘要: 可采取类似使用乙酸乙烯、二元醇、丙烯酸羟烷基酯和活性稀释剂的反应方式, 用叔碳酸酯制备叔碳聚合物, 并将叔碳基团的优异性能引入其中, 从而制备高性能的水性、高固体分、光固化和粉末等低VOC排放的环境友好型涂料。

关键词: 叔碳酸乙烯酯; 叔碳酸缩水甘油酯; 叔碳乳液; 叔碳树脂; 叔碳水性分散体树脂; 水性涂料; 高固体分涂料; 光固化涂料; 粉末涂料

中图分类号: TQ630.4

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2019)03-0066-09

Application Research of Vinyl Versatate and Glycidyl Versatate in Low VOC Environmentally Friendly Coatings

SUN Lan-bo

(Hebei Shield Excellence Technology Co., Ltd., Bazhou 065700, Hebei, China)

Abstract: The mode of reaction of vinyl acetate, diol, hydroxy alkyl acrylate and active dilutant can be adopted to prepare versatic polymer and introduce versatic groups' excellent properties, thus producing high-performance low VOC environmentally friendly waterborne, high solids, UV curing and powder coatings.

Key words: vinyl versatate, glycidyl versatate, versatic emulsion, versatic resin, versatic waterborne dispersant resin, waterborne coatings, high solids coatings, UV curing coatings, powder coatings

0 前言

叔碳酸乙烯酯和叔碳酸缩水甘油酯是重要的涂料单体, 特别适用于制备水性、高固体分或无溶剂、光固

化和粉末等低VOC排放的涂料。因其结构原因, 所制备的叔碳涂料不仅VOC排放低, 而且具备优异的耐受性、施工性和装饰性等。

收稿日期: 2019-02-25

作者简介: 孙兰波(1963-), 男(汉族), 天津人。硕士, 主要从事叔碳酸及其酯、叔碳乳液、叔碳树脂和叔碳涂料的研发。

基金项目: 国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0307305)

本文阐述了该两类叔碳单体在各种超低VOC、环境友好型涂料中应用的化学原理和方法。

1 叔碳酸酯的共同结构特征及其对提高涂料性能的贡献^[1]

叔碳酸酯是羧基 α 碳全部被烷基取代的饱和一元羧酸酯。如图1所示,从结构上看它由两部分组成,以R为代表的是可以参加反应的酯基,而在圆形部分是叔碳基。其共同的结构特征是该酯的羧基 α 碳被3个烷基取代,形成一个庞大的、多支化的、亲脂疏水的叔碳基团。

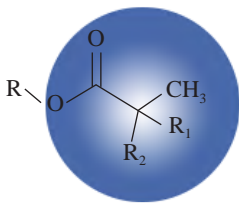


图1 叔碳酸酯结构
Fig. 1 Structure of Versate

叔碳酸酯通过共聚聚合可得到叔碳聚合物,其中的叔碳基团可在5个方面做出贡献,使之与众不同,可用于制备具有出色环境友好性、耐受性、装饰性和施工性的叔碳涂料。

1.1 叔碳基团提供“盾牌效应”

根据Newman六位法则,从叔碳酸的构象图(图2)中我们可以发现,叔碳酸相较于其他的羧酸,其叔碳基团对于羧基有最大的空间位阻,这导致了叔碳酸酯的酯键难以分解。

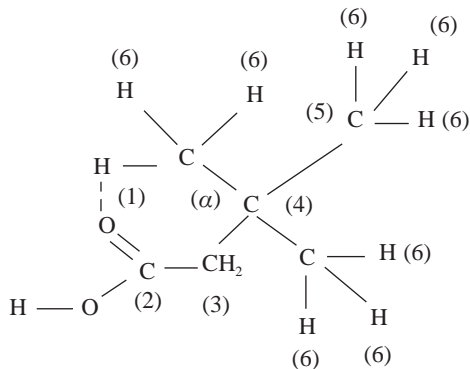


图2 叔碳酸构象图
Fig. 2 Image of Versate

叔碳基团的空间位阻不仅体现在对其自身酯基的保护上,它也可以为其相邻的单体上的易被分解的基团提供空间位阻,使其难以被分解,如图3构象图所

示,叔碳基团可以保护临近的乙酸乙烯单体的酯键不被分解。

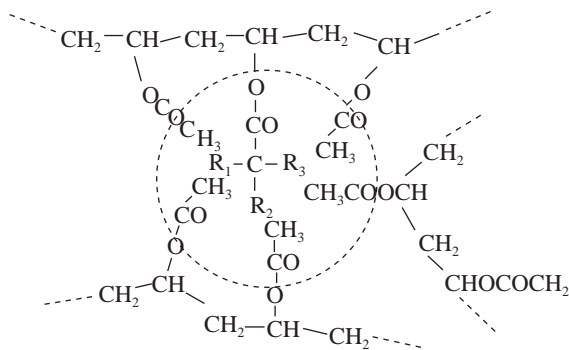


图3 叔碳基团构象图
Fig. 3 Image of Versatic Group

叔碳基团的大空间位阻保护自身,使聚合物中邻近化学键(包括交联化学键)免于分解,被称为“盾牌效应”(Shield Effect)^[2],叔碳基团就像盾牌一样保护所在的叔碳聚合物和叔碳涂料,显著提高它们的耐化学性和耐候性。

1.2 叔碳基团可以降低所在聚合物黏度

叔碳基团大的体积结构,降低了分子间的作用力(氢键,缠绕)从而降低了所在聚合物的黏度。其适合于制备高固体分、无溶剂型、水性分散体和光固化低VOC涂料。

此外,其低黏度可提供良好的颜填料润湿性和良好的流平性,从而提供良好的涂料外观。

1.3 叔碳基团可增强所在聚合物的刚性或柔性

随着叔碳酸酯的叔碳基团的总碳原子数和叔碳基团的支链化程度和结构不同,叔碳酸酯的单体的“软硬度”不同,可以增强所在聚合物的刚性或柔性。以叔碳酸乙烯酯为例,其不同单体有不同的玻璃化温度,特戊酸乙烯酯为86℃,新壬酸乙烯酯为70℃,新癸酸乙烯酯为-3℃,新十一酸乙烯酯为-40℃。

利用软壳硬核的叔碳乳液可以制备超低VOC、环境友好型涂料。利用硬壳软核的叔碳乳液可以制备抗粘连的涂料。此外,它们可因需求调节涂料的刚性和柔性。

1.4 叔碳基团可增强所在聚合物的疏水亲脂性

叔碳基团导致叔碳酸酯在水中溶解度比其他单体小得多^[3],如叔碳酸乙烯酯在20℃下100g水中的溶解度小于0.001g,这说明叔碳基团为其带来了极强的疏水亲脂性。叔碳基团极强的疏水亲脂性可以阻止极性化学物质对所在的聚合物渗透,提高其耐水性和耐化学性,同时也提高所在聚合物脂溶性。

1.5 叔碳基团可降低所在聚合物的表面张力

随着叔碳基团在聚合物中质量的增加,所在聚合物表面张力呈现下降趋势。在叔酯乳液中,如新癸酸乙烯酯占单体质量60%时,其表面张力仅为 26.6×10^{-5} N/cm,小于纯丙、VAE和苯丙乳液的表面张力,也小于PVC、PE和PP塑料的表面张力,这表明叔碳聚合物对于非极性基材有着非常强的附着力。

综上,叔碳酸酯的叔碳基团的结构特征,可为涂料带来卓越的性能。这些性能主要具体表现在优异的耐酸耐碱性、出色的户外耐受性、改进光泽度、改进颜填料润湿性、可制备高固体分树脂、增进对塑料附着力、极强疏水性、提高耐化学性等方面。

2 用叔碳酸酯制备叔碳聚合物的基本原理^[1]

叔碳酸酯单体因其自身的叔碳结构优势,在欧美、日本等国得到了广泛的应用,并且已有半个世纪之久。而在我国,因为此前其不能够国产需要进口,价格贵,供应不稳定,应用有限,因此即使业内人士对如何使用它制备聚合物和涂料也并不熟悉。

其实,只要有使用乙酸乙烯、二元醇、丙烯酸羟酯以及活性稀释剂(反应型溶剂)制备聚合物的经验,就很容易用叔碳酸酯来制备叔碳聚合物。

2.1 使用叔碳酸乙烯酯制备叔碳聚合物

可以像使用乙酸乙烯一样,使用叔碳酸乙烯酯来制备叔碳聚合物,叔碳酸乙烯酯也叫作三烷基乙酸乙烯酯,其结构如图4所示。

叔碳酸乙烯酯的竞聚率与乙酸乙烯基本相似,二者可以进行无规共聚。而且二者与丙烯酸酯、苯乙烯和乙烯等单体共聚的竞聚率情况也极为相似。因此,使用叔碳酸乙烯酯就可以如使用乙酸乙烯一样,与丙烯酸酯、乙烯等单体进行两元乃至多元共聚。其自由基聚合方式包括乳液聚合、溶液聚合和本体聚合,可得到乳液、水性分散体和树脂等叔碳聚合物。

需要指出的是,在乳液聚合的情况下,因为竞聚率相差太大,叔碳酸乙烯酯和乙酸乙烯一样难与苯乙烯

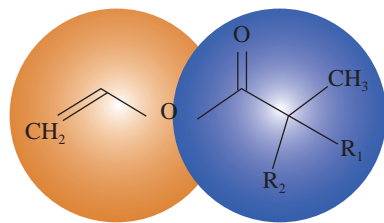


图4 叔碳酸乙烯酯的化学结构
Fig. 4 Chemical Structure of Vinyl Versatate

共聚,但是在溶液和本体聚合时叔碳酸乙烯酯可以与苯乙烯进行共聚。

叔碳酸乙烯酯与乙酸乙烯在结构上主要差距为其含有叔碳基团,叔碳基团的大空间位阻作用和强烈的疏水亲脂性使其在聚合时表现与乙酸乙烯有一些差别,如聚合的温度会有差别、难以均聚等。现在也有专利报道^[4],实现了叔碳酸乙烯酯的乳液均聚,叔碳酸乙烯酯的均聚物能够表现出更加卓越的性能。

2.2 使用叔碳酸缩水甘油酯制备叔碳聚合物

可以像使用二元醇一样,使用叔碳酸缩水甘油酯来制备叔碳聚合物,叔碳酸缩水甘油酯的化学结构如图5所示。

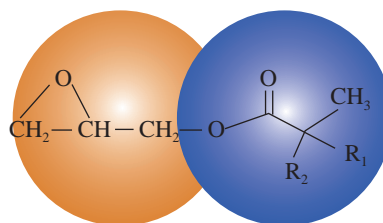


图5 叔碳酸缩水甘油酯的化学结构
Fig. 5 Chemical Structure of Glycidyl Versatate

如图6,叔碳缩水甘油酯通过环氧基与羧基、羟基和氨基等开环反应接入树脂中去。

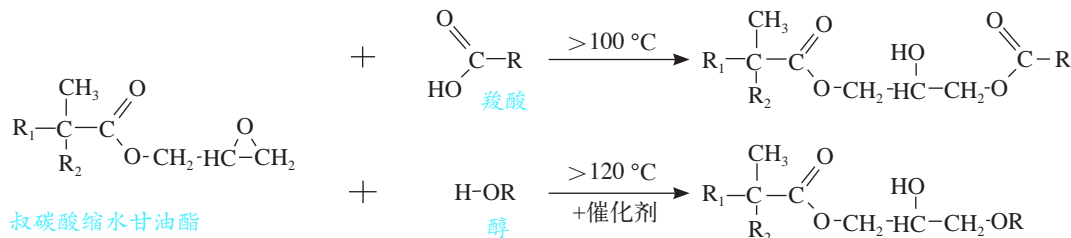


图6 叔碳酸缩水甘油酯嵌入丙烯酸树脂和聚酯树脂的反应
Fig. 6 Reaction Embedding Glycidyl Versatate into Acrylic Resin and Polyester Resin

接入的同时还产生1个羟基可用于交联、扩链、层间附着和与极性溶剂相混溶或增加对于极性底材和颜填料的附着力。叔碳酸缩水甘油酯因此可看作二元醇单体。

叔碳酸缩水甘油酯和羧基的反应的一个重要的功用是在制备醇酸树脂后期阶段加入后,可以快速降低其酸价得到产品。

2.3 使用叔碳酸缩水甘油酯制备叔碳聚合物

可以使用活性稀释剂一样,使用叔碳酸缩水甘油酯来制备叔碳聚合物。

叔碳酸缩水甘油酯有较低的黏度和较高的沸点,以新癸酸缩水甘油酯为例,其沸点为251~278 °C,在

25 °C时的黏度仅为7.13 mPa·s,可以当溶剂使用。并可通过环氧基开环反应接入到聚合物中,因此它还是一个活性稀释剂。它的一个典型的应用是作环氧树脂的活性稀释剂。

2.4 使用叔碳酸缩水甘油酯和(甲基)丙烯酸加成物制备叔碳聚合物

可以像使用丙烯酸羟基酯一样,使用叔碳酸缩水甘油酯和(甲基)丙烯酸的加成物来制备叔碳聚合物。如图7所示,(甲基)丙烯酸和叔碳酸缩水甘油酯可以制备一个加成物:这个加成物的玻璃化温度是0 °C,它可以与其他丙烯酸羟基酯一样采用乳液聚合、溶液聚合和本体聚合自由基聚合方式来制备叔碳聚合物。

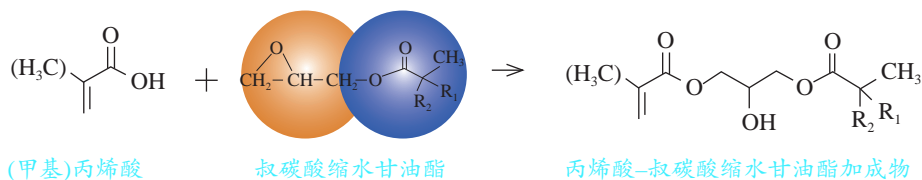


图7 (甲基)丙烯酸和叔碳酸缩水甘油酯制备加成物

Fig. 7 Addition Compound Prepared with Methacrylic Acid and Glycidyl Versate

由于该加成物既含有双键也含有羟基,因此其既可以用于光固化树脂的封端剂和活性稀释剂,也可为叔碳树脂提供交联点。

3 叔碳酸乙烯酯在低VOC、环境友好型涂料中的应用

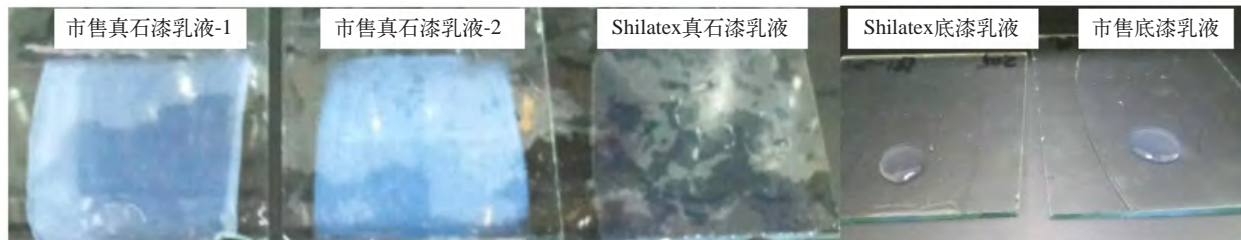
3.1 叔碳酸乙烯酯在水性建筑乳胶漆中的应用^[5-7]

叔碳酸乙烯与乙酸乙烯共聚乳液中,乙酸乙烯是硬单体,因成本较低起到降低总成本的作用,而叔碳酸乙烯则起到提高性能的作用。随着叔碳酸乙烯的含量增加,该乳液的耐碱性、耐水性和耐紫外线性都会相应地提高。事实证明,含有20%叔碳酸乙烯的叔醋

乳液就可制备高品质的内墙涂料,而含有30%叔碳酸乙烯的叔醋乳液制备的外墙涂料能够达到纯丙乳液的水平。

利用叔碳酸乙烯酯的内增塑性和刚性,可与乙酸乙烯和丙烯酸酯等单体核壳共聚,制备软硬核的叔碳乳液。该乳液制备的涂料因无需加入成膜助剂,其VOC含量趋近于零。也可制备硬壳软核的乳液,从而制备耐沾污涂料和弹性涂料。

由叔碳酸乙烯酯与丙烯酸酯共聚制备的叔丙乳液,具有非常优异的耐水性、耐紫外线性能和耐沾污性能。图8的Shilatex真石漆乳液为叔丙乳液。



注:三种真石漆乳液成膜泡水7 d后,Shilatex[®]没有显著发白。

•成膜后,滴水保持24 h;
•Shilatex[®]底漆乳液耐水性更强。

图8 叔丙乳液成膜效果

Fig. 8 Film Formation Effect of Versatic Acrylic Emulsion

图8的Shilatex底漆乳液为叔丙乳液,其粒度仅为60~80 nm,滴水24 h不泛白,与市售的底漆乳液相比

具有更细的粒度和更好的耐水性。

此外,鉴于叔丙乳液优异的疏水和耐碱性也非常

适合于制备JS涂料和防水涂料。

3.2 叔碳酸乙烯酯在可再分散乳胶粉中的应用^[8]

由于叔碳酸乙烯酯的盾牌效应,使得所制备的叔碳乳液具有非常强的抗碱性,并可用聚乙烯醇等保护胶体进行保护,特制适合制备在水泥砂浆强碱性环境下应用的可再分散乳胶粉。可再分散乳胶粉可用于制备外保温系统的抹面砂浆、粘结砂浆、腻子、瓷砖胶黏剂等。

有文献报道^[2],单体中含有20%以上叔碳酸乙烯酯的叔酯型可再分散乳胶粉在水泥砂浆中使用基本不分解,远优于有显著分解的VAE型可再分散乳胶粉。叔碳可再分散乳胶粉的耐碱性,是其显著的优势,因此在欧美得到广泛应用。

叔碳水粉涂料是由叔碳可再分散乳胶粉、颜填料和粉状助剂固体混合得到的涂料。自身是粉状,当使用时加入水,现场搅拌就得到了水性涂料。该类涂料VOC含量趋近于零,贮存和运输方便而且成本低,是非常有发展前景的一类环境友好型涂料。

3.3 叔碳酸乙烯酯在水性工业涂料中的应用^[9]

对涂料的一个基本要求是其能够赋予被涂底材耐水能力。由于乳液是涂料的基料,因此如何提高乳液聚合物的疏水性、有效阻隔水对基材的侵蚀,是乳液研究的一个永恒课题,这对水性工业涂料尤为重要。叔碳酸乙烯酯因为其较丙烯酸酯有更强的疏水亲脂性,因此叔丙乳液较纯丙乳液的性能有显著提高,叔丙乳液更适合作为水性工业涂料来使用。

乳液型水性金属防腐涂料对于基材附着力的要求很高,F. Decocq^[10]等发现叔碳酸乙烯酯对于金属表面有很好的附着力,制备了叔碳酸乙烯酯的含量为60%的叔丙乳液,研制成功性能优异的叔碳水性金属涂料。

目前,乳液型水性木器涂料的防潮性能亟待优化,Nathalie Havaux^[11]等利用叔碳酸乙烯的强疏水性,制备了含有30%叔碳酸乙烯、核壳共聚自交联叔丙乳液,研制成功性能优异的叔碳水性木器涂料。

由塑料特别是聚烯烃制备的汽车部件(如保险杠)、家具和其他物件,由于表面张力低,一般涂料很难与其牢固粘接。鉴于叔碳酸乙烯有降低表面张力的作用,Shell^[12]制备了叔碳酸乙烯占单体总量80%以上的叔丙乳液,研制成功了无需电晕处理、不含氯、性能优异的叔碳水性塑料涂料。

鉴于叔碳乳液的显著优势,叔碳酸乙烯酯在水性工业涂料领域的应用前景值得期待。

3.4 叔碳酸乙烯酯在粉末、水性分散体和光固化等低VOC、环境友好型涂料中的应用

叔碳酸乙烯酯可以与(甲基)丙烯酸酯以及苯乙烯

等,通过溶液聚合或者本体聚合来制备叔碳树脂。所得到的叔碳树脂,如果含有足够的羧酸基团,可以用合适的醇胺中和后,直接分散在水中,然后制备分散体型水性涂料。100%固体分的叔碳聚合物可以制成粉末涂料。叔碳酸乙烯酯也可以作为活性稀释剂,用于制备光固化涂料。

4 叔碳酸缩水甘油酯在高固体分、水性分散体和光固化涂料中的应用^[13]

使用低聚物成膜是高固体分、水性分散体和光固化涂料的共同特征。为了减少或根本不用溶剂从而降低涂料中的VOC,所使用的低聚物必须黏度很低。降低其黏度必须做到:①减小分子量;②使分子量分布应尽量窄;③保证每个分子具有2个以上的活性基团。力争做到在低黏度前提下,分子量尽量大,使用的固化剂量尽量少;每个低聚物都能与固化剂进行交联反应,尽量减少没有活性低聚物转化成为增塑剂或溶剂的量,从而保证涂膜性能和涂料应用性能能达到一般溶剂型热固性涂料的水平或更高。

4.1 高固体分或无溶剂涂料用叔碳低聚物

叔碳酸缩水甘油酯因其特有的低黏度、高沸点和因大空间位阻减少聚合物链之间纠缠和氢键作用从而降低树脂黏度的特点,可以制备此类理想的低聚物。加之它可以把叔碳基团的优异性能带入,提高了低聚物的性能,使其与其他单体相比更加出类拔萃。

4.1.1 叔碳聚酯多元醇低聚物

叔碳酸缩水甘油酯与多元酸(酐)和多元醇缩聚,通过分子设计和逐步反应可定制得到分子量小和分子量分布几乎单一并且具有端羟基的叔碳聚酯多元醇低聚物,见图9。

用叔碳酸缩水甘油酯制备如图10的叔碳三元醇,可制备叔碳聚酯三元醇。

4.1.2 叔碳星型聚酯低聚物

由六氢苯酐、季戊四醇和叔碳酸缩水甘油酯(物质的量比3:1:3)连续开环合成,可以以定制的方式来制备低黏度、高性能的叔碳星型聚酯低聚物,见图11。

4.1.3 叔碳超支化低聚物

用树枝状超支化聚酯BoltornTM H20(B-OH)与叔碳酸缩水甘油酯(E10P)进行阳离子开环接枝聚合反应合成了星型超支化聚合物B-PE10P^[14-15],见图12。

4.1.4 叔碳聚丙烯酸多元醇低聚物

通过自由基聚合来制备理想的聚丙烯酸多元醇要比上述缩聚反应难得多。

降低聚丙烯酸多元醇的分子量和窄分子量分布从而降低黏度的方法,需要在聚合过程中增加溶剂或提高反应温度。对于一般溶剂而言,增加部分最后

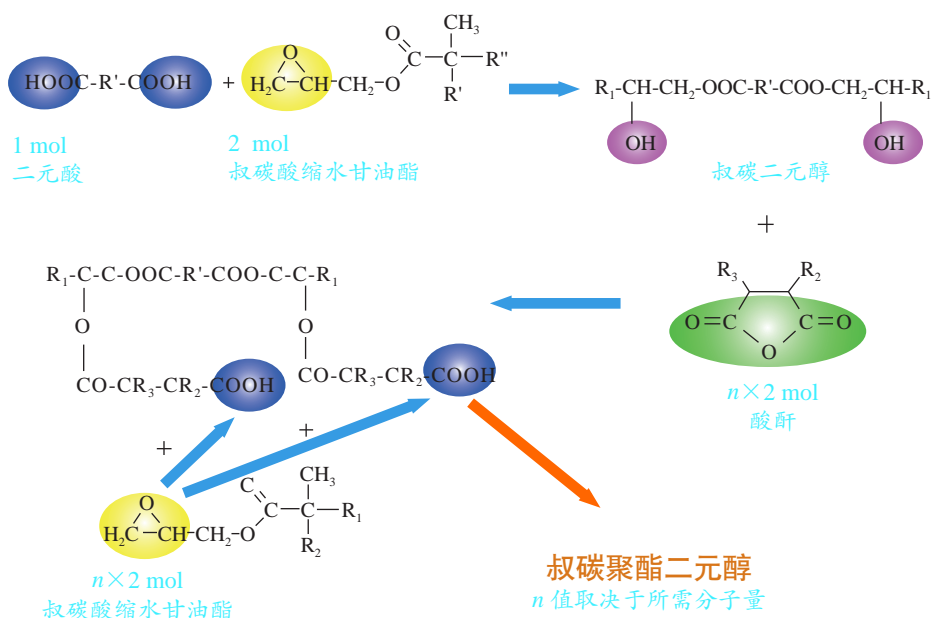


图9 叔碳聚酯多元醇低聚物的反应过程

Fig. 9 Reaction Process of Versatic Polyester Polyol Oligomer

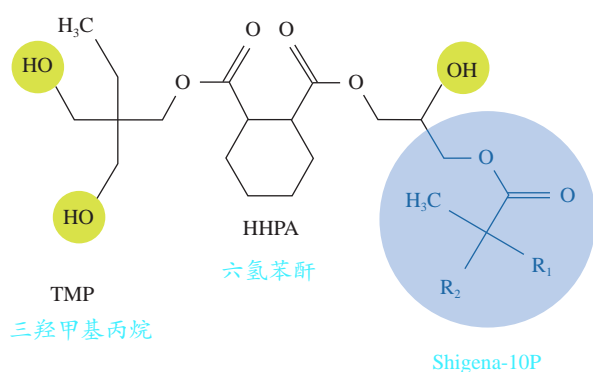


图10 叔碳聚酯三元醇的反应过程

Fig. 10 Reaction Process of Versatic Polyester Triol

需要被蒸发掉,这会加大成本并有环保排放问题;提升反应温度有上限,不能超过所用溶剂的沸点,否则就得进行昂贵和危险的加压反应。

鉴于叔碳酸缩水甘油酯的沸点在250 °C以上,而尤其是反应型溶剂,高温下聚合、增大溶剂量都不是问题,因此可制备分子量低、分布窄的、低黏度的低聚物,见图13。

在上述反应过程中,用叔碳活性稀释剂作为溶剂可进一步降低树脂的黏度。该活性稀释剂是叔碳酸缩水甘油酯与三羟甲基丙烷、新戊二醇单二羟甲基丙酸等反应产物。

4.1.5 叔碳星型聚酯杂化的叔碳聚丙烯酸多元醇

用星型聚酯作为溶剂进行4.1.4的反应,得到更低

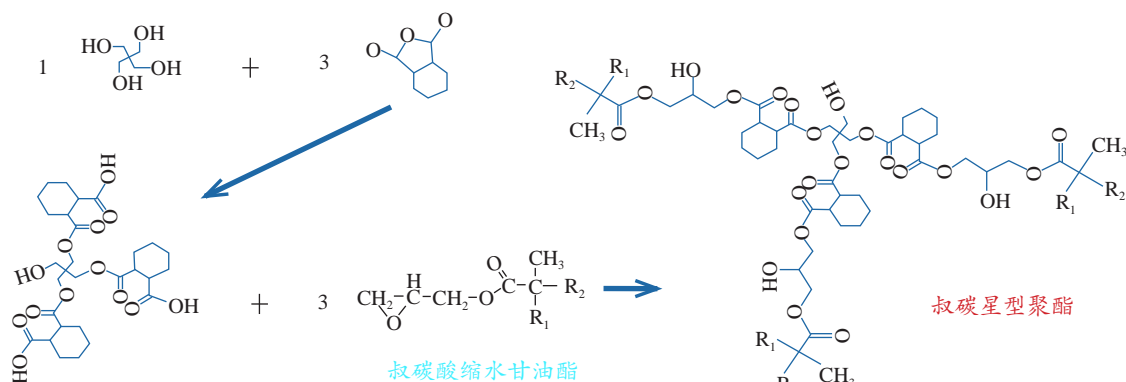


图11 叔碳星型聚酯低聚物的反应过程

Fig. 11 Reaction Process of Star Polyester Oligomer

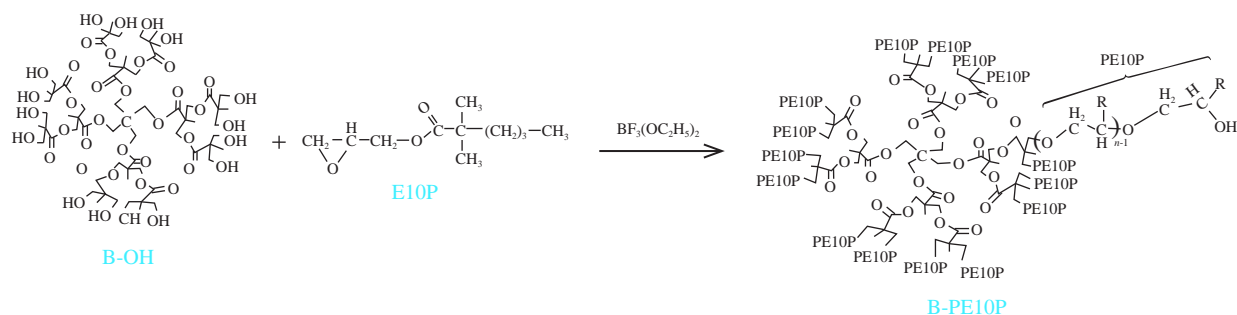


图12 星型超支化聚合物的反应过程

Fig. 12 Reaction Process of Star Hyperbranched Polymer

黏度的杂化低聚物,并使聚酯树脂的成膜光滑、丰满而少瑕疵,丙烯酸树脂的硬度、优异的光泽、耐酸性以及防止多层涂料的脱层,其和叔碳的五大贡献综合在一起,性能更好。

4.1.6 叔碳超支化聚醚杂化的聚丙烯酸多元醇

用超支化聚醚作为溶剂进行4.1.4的反应,得到杂化低聚物黏度更低。该超支化物可有效地提高了涂膜的综合性能,涂膜的耐碱、耐酸、耐盐雾、耐水和耐汽油等性能有明显提高。

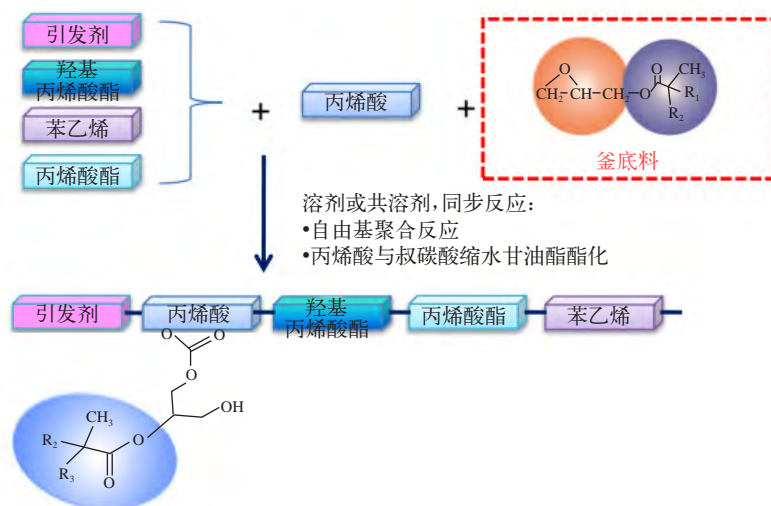


图13 叔碳聚丙烯酸多元醇低聚物的反应过程

Fig. 13 Reaction Process of Versatic Polyacrylic Polyol Oligomer

4.1.7 叔碳聚氨酯多元醇低聚物

使用叔碳聚酯二元醇与异氰酸酯可以通过分子

设计以逐步反应的方式,定制低黏度的叔碳聚氨酯多元醇低聚物,如图14所示。

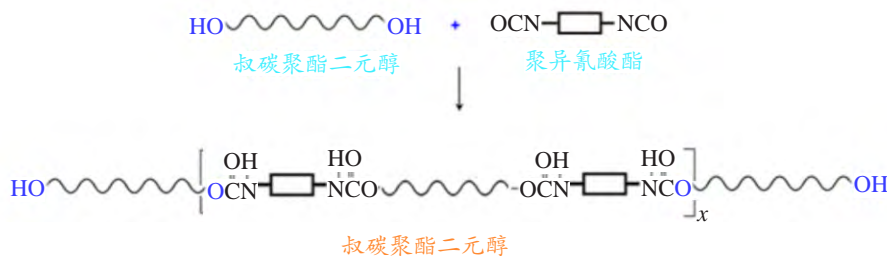


图14 使用叔碳聚酯二元醇与异氰酸酯定制低黏度的叔碳聚氨酯多元醇低聚物

Fig. 14 Low-viscosity Versatic Polyurethane Polyol Oligomer Customized with Versatic Polyester Diol and Isocyanate

聚氨酯二元醇低聚物,因存在严重的分子间氢键,其固体分较低。叔碳的加入,因叔碳基团的空间位阻减少了氢键作用,降低了黏度,可提高涂料固含量。

4.2 水性涂料用叔碳低聚物水性分散体^[9]

4.2.1 叔碳聚酯多元醇水性分散体

以前述制备高固体分叔碳聚酯多元醇、星型叔碳

聚酯多元醇低聚物的方式,制备含磺酸盐官能团如:间苯二甲酸-5-磺酸钠(5-SSIPA)^[16]等亲水单体的低黏度低聚物,再将其分散在水中就可以制备叔碳聚酯水性分散体。

4.2.2 叔碳聚丙烯酸多元醇水性分散体

以前述制备高固体分叔碳聚丙烯酸多元醇、叔碳聚酯或聚酯杂化聚丙烯酸多元醇低聚物相同的方式,制备含羧基亲水单体的低黏度的低聚物,再将其用醇胺中和,然后分散在水中就可以制备叔碳聚丙烯酸多元醇水性分散体。

4.2.3 叔碳聚氨酯水性分散体

利用叔碳聚酯二元醇、三元醇,2,2-二羟甲基丙酸等与二异氰酸酯反应,因为羧基反应比羟基慢得多,而羟甲基丙酸中的羧基可保留下来,得到含有羧基和一定量羟基的聚氨酯。加三级胺可使羧基成盐,分散到水中得到叔碳聚氨酯水性分散体。

也可以先在丙酮中由叔碳聚酯二元醇和二异氰酸

酯聚合制备端基异氰酸酯的聚氨酯,然后用含磺酸盐基的二元胺扩链得到高分子量聚合物,用水稀释聚合物并将丙酮蒸馏除去,得到叔碳聚氨酯水性分散体。

4.2.4 叔碳环氧树脂水性分散体

低分子量环氧树脂可与多胺和叔碳酸缩水甘油酯反应来制备低黏度的低聚物。该低聚物具有的羟基可用于交联反应,具有的胺基可以用乳酸中和后使该低聚物分散在水中,得到叔碳环氧树脂水性分散体。该分散体可制备水性环氧涂料,特别是阴极电泳涂料。

4.3 光固化涂料用叔碳低聚物

4.3.1 光固化叔碳聚酯型低聚物

首先可以通过分子设计和逐步反应,定制低黏度、端基二元酸的叔碳聚酯,然后用此叔碳聚酯二元酸与封端剂(丙烯酸和叔碳酸缩水甘油酯加成物)反应,便可得到低黏度的光固化叔碳聚酯型低聚物,见图15。

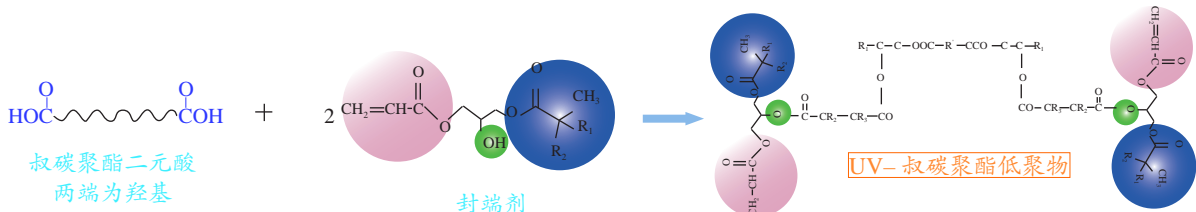


图15 光固化叔碳聚酯型低聚物的反应过程

Fig. 15 Reaction Process of UV Curing Versatic Polyester Oligomer

4.3.2 光固化叔碳聚氨酯低聚物

先用叔碳聚酯二元醇与二异氰酸酯反应制备端基异氰酸基的低聚物,后用封端剂(丙烯酸和叔碳酸缩

水甘油酯加成物)与之反应,可得低黏度的光固化叔碳聚酯型低聚物,见图16。

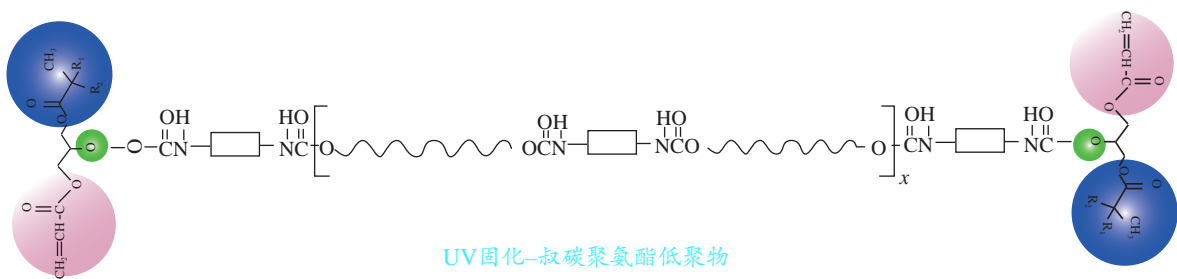


图16 光固化叔碳聚氨酯低聚物的反应过程

Fig. 16 Reaction Process of UV Curing Versatic Polyurethane Oligomer

4.3.3 光固化叔碳环氧树脂低聚物

将低分子量的环氧树脂溶解在叔碳酸缩水甘油酯中和丙烯酸进行酯化反应,得到端基丙烯酸的环氧树脂,和光固化稀释剂、叔碳酸缩水甘油酯和丙烯酸加成物,共同形成光固化叔碳环氧树脂低聚物。

5 叔碳酸缩水甘油酯在粉末涂料中的应用

利用前述的方法可以将叔碳酸缩水甘油酯接入

到环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂和聚丙烯树脂中去,从而制备相应的粉末涂料树脂。

6 结语

总之,叔碳酸酯可以和任何类型的单体合作来制备叔碳聚酯,并将叔碳基团的结构特殊优势功效引入其中,从而显著提高各种类型树脂及其涂料的成膜性能和应用性能。

参考文献

- [1] 于翔,孔红春,孙兰波.叔碳酸酯衍生物在涂料中的应用[J].涂料工业,2002,32(11):38-41,50
- [2] GOMES C E M, PELLEGRINO O, FERNANDES M. Influence of Vinyl Acetate-versatic Vinylester Copolymer on the Microstructural Characteristic of Cement Pastes[J]. Materials Research,2005,8(1):51-56
- [3] BASSETT D R. Hydrophobic Coatings from Emulsion Polymers[J]. Journal of Coatings Technology,2001,73(912):43-55
- [4] 陶氏环球技术公司.疏水单体的乳液聚合:中国,200580035276.2[P]. 2007-09-19
- [5] 周新华,涂伟萍,夏正斌.叔碳酸乙烯酯改性乙酸乙烯酯乳液的制备[J].粘接,2003,24(6):25-27
- [6] 朱延安,张心亚,陈焕钦.叔碳酸乙烯酯改性乙酸乙烯酯乳液的研制[J].粘接,2004,25(1):4-7
- [7] 李学琼,谭海萍.醋酸乙烯酯与叔碳酸乙烯酯共聚乳液(VV乳液)的研制[J].贵州化工,2010,35(5):1-2,12
- [8] 张小伟,雷自强,罗策,等.叔碳酸乙烯酯改性聚乙酸乙烯酯乳液的制备研究[J].西北师范大学学报:自然科学版,2008,44(4):75-80
- [9] 孙兰波.叔碳酸乙烯酯和叔碳酸缩水甘油酯在水性工业涂料中的应用[J].现代涂料与涂装,2017,20(5):12-17,52
- [10] DECOCQ F, SLINCKX M, NOOTENS C. A New Technology for Environmentally Friendly UV-resistant Water-borne Anticorrosion Paints[J]. Journal of Protective Coatings & Linings,2001,18(6):48-56
- [11] SIMAL F, HAVAUX N, VANAKEN D. Exterior Wood Coatings[J]. Paint & Coating Industry,2010(10)
- [12] SHELL. Coating Compositions for Polyalkylene Polymers,WO:0129117A1[P]
- [13] 洪啸吟,冯汉保.涂料化学[M].北京:科学出版社,2001
- [14] 张育波,包春磊,王炼石,等.星形超支化聚酯改性丙烯酸酯树脂的制备及其水性涂料性能研究 第一部分——星形超支化聚合物的合成及其影响因素[J].电镀与涂饰,2012,31(8):57-61
- [15] 张育波,包春磊,王炼石,等.星形超支化聚酯改性丙烯酸酯树脂的制备及其水性涂料性能研究 第二部分——星形超支化聚酯改性丙烯酸酯水性涂料性能研究[J].电镀与涂饰,2012,31(9):55-58
- [16] 任娜娜,胡哲辉,刘志平,等.新型聚酯多元醇水分散体的制备[J].涂料工业,2011,41(8):22-26

中国涂料
CHINA COATINGS

(上接第49页)

参考文献

- [1] 闫福安.水性树脂与水性涂料[M].北京:化学工业出版社,2010
- [2] LEE S W, LEE Y H, PARK H, et al. Effect of Total Acrylic/fluorinated Acrylic Monomer Contents on the Properties of Waterborne Polyurethane/acrylic Hybrid Emulsions[J]. Macromolecular Research,2013,21(6):709-718
- [3] 叶少英,陈淑华.水性纳米改性苯丙防锈底漆的研制[J].中国涂料,2008,23(4):44-46
- [4] 徐晶.环氧改性苯丙防锈乳液的合成与应用[D].大连:大连工业大学,2011
- [5] 刘运学,唐元亮,范兆荣,等.环氧树脂改性丙烯酸酯乳液的制备与性能研究[J].中国胶粘剂,2016(11):18-21,38
- [6] 郭文录,吕秀波,国晓军,等.功能单体改性苯丙乳液的合成研究[J].合成材料老化与应用,2009,38(1):25-27
- [7] 刘继承,胡剑青,王锋,等.耐水性室温自交联核壳结构丙烯酸酯乳液的合成及表征[J].新型建筑材料,2010,37(1):70-74
- [8] PETZOLD G, DUTSCHK V, MENDE M, et al. Interaction of Cationic Surfactant and Anionic Polyelectrolytes in Mixed Aqueous Solutions[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects,2008,319(1):43-50

中国涂料
CHINA COATINGS