

水性涂料用高分子分散剂的合成

余成, 朱宏*, 仲崇敏, 潘爱娣
(华南师范大学化学与环境学院, 广东广州 510631)

摘要: 以 4- 枯基酚和苯乙烯为原料, 酸性催化剂催化, 合成了一种酚类产物, 并用聚乙二醇 6000 与 TDI 反应生成预聚物, 再以酚类产物和预聚物为原料, 合成了一种水溶性高分子分散剂. 用 FTIR、MS 及 GPC 对合成产物进行了表征, 用表面张力仪对溶液的表面活性进行了测定. 对反应条件进行了研究, 结果显示, 当 $-NCO$ 和 $-OH$ 摩尔比值为 3:1 时, 可以得到具有合适分子量的分散剂.

关键词: 高分子分散剂; 酸性催化剂; 预聚物; 合成

中图分类号: TQ630.4+9 **文献标志码:** A

目前水性涂料工业中使用最广泛的高分子分散剂主要是阴离子型高分子表面活性剂和非离子型高分子表面活性剂. 阴离子型高分子表面活性剂由于会给涂料体系引入离子而易受体系内共存离子、pH 值、温度等环境的影响使水性涂料稳定性下降, 这也饱受人们诟病; 非离子型高分子表面活性剂不存在离子效应, 它对分散的颗粒选择性不强, 由于相对分子量大, 它可以依靠空间位阻进行稳定, 因此可用作分散稳定剂^[1]. 由于市场对涂料树脂价格低廉化的要求, 树脂公司往往选择价格低廉的苯乙烯作为单体之一. 因此国内外市场上希望得到一种既不会对涂料稳定性产生影响又能与价格低廉树脂相容的水性分散剂. 本研究的高分子分散剂即能满足这一要求, 它是非离子型高分子分散剂, 亲水部分为聚醚链段, 即聚乙二醇 6000 和 TDI 反应后的共聚组分, 亲油部分为 4- 枯基酚与苯乙烯合成的酚类产物. 本文先以 4- 枯基酚和苯乙烯为原料, 在酸性催化剂条件下合成了一种酚类产物, 然后用聚乙二醇 6000 与 TDI 反应生成预聚物, 再以酚类产物和预聚物为原料, 合成了一种水溶性高分子分散剂, 并用 FTIR、MS 及 GPC 等对合成产物进行了表征, 用表面张力仪对溶液的表面活性进行了测定.

1 实验部分

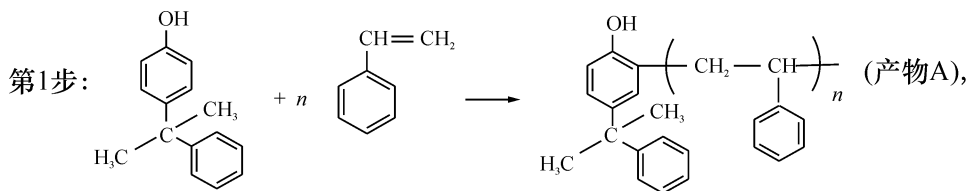
1.1 原料及设备

1.1.1 主要原料 苯乙烯: AR, 国药集团化学试剂有限公司; 4- 枯基酚: 工业品, 邹平铭兴化工公司; 酸性催化剂: AR, 国药集团化学试剂有限公司; 聚乙二醇 6000 AR, 上海晶纯试剂有限公司; TDI AR, 天津市大茂化学试剂厂; 二月桂酸二丁基锡: AR, 上海凌峰化学试剂公司生产; 乙酸丁酯: AR, 天津市大茂化学试剂厂.

1.1.2 设备 傅立叶红外光谱仪: Perkin Elmer instruments; 质谱仪: LCQ Deca XP Max system (Finnigan, USA); 凝胶渗透色谱仪: waters 1515; 表面张力仪: OCA 40 M KRO.

1.2 基本原理

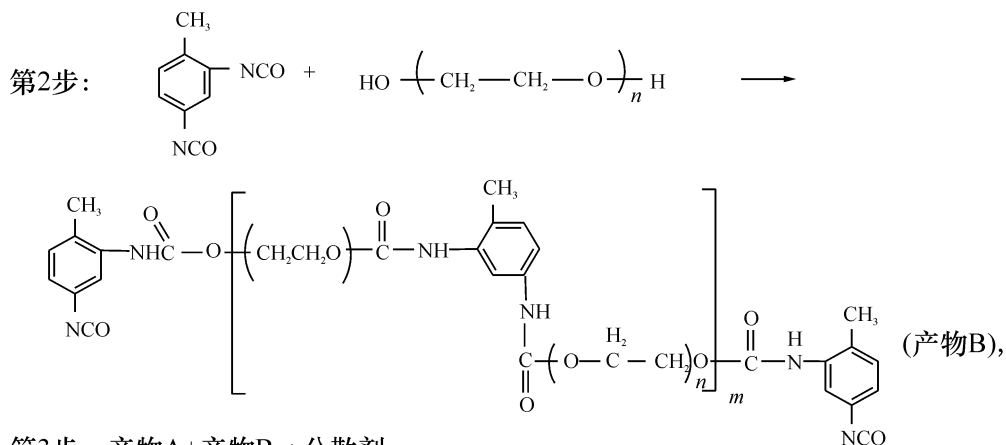
按照 Friedel-Crafts 反应, 本实验用 4- 枯基酚和苯乙烯为原料, 酸性催化剂为催化剂, 将苯乙烯链段接在 4- 枯基酚的邻位上形成酚类产物, 再通过过量的 TDI 和聚乙二醇 6000 反应生成端基含 NCO 的预聚物, 然后将过量的酚类产物和预聚物反应合成所需的高分子分散剂^[2-3]. 反应步骤如下:



收稿日期: 2009-12-24

作者简介: 余成 (1982-), 男, 湖北天门人, 华南师范大学 2007 级硕士研究生, Email: yu12cheng@163.com; 朱宏 (1964-), 福建南平人, 博士, 华南师范大学研究员, 主要研究方向: 精细化工和功能高分子材料, Email: zhuHong201@sina.com.

* 通讯作者



1.3 实验步骤

1.3.1 酚类产物的合成 在装有冷凝器、氮气进口、搅拌子、温度计和分液漏斗的四口烧瓶中,加入适量的 4- 枯基酚和酸性催化剂,升温到 90 ℃,在 N₂ 保护下滴加苯乙烯,3 h 内滴完,然后保温反应 4 h 水洗,蒸出水分即得产品.

1.3.2 分散剂的合成 取上述酚类产品一部分,热碱洗 2 遍,再水洗 10 遍,蒸出水分,得到合成分散剂的产物 A.取一定量聚乙二醇 6000 减压除水 3 h,得脱水后的聚乙二醇 6000 乙酸丁酯经 0.5 μm 分子筛除杂质.

在装有冷凝器、氮气进口、搅拌子、温度计和分液漏斗的四口烧瓶中,先加入一定量的乙酸丁酯和脱水后的聚乙二醇 6000^[4],升温到 80 ℃,N₂ 保护,加入 TDI 3 h 后,得到产物 B,再加入过量的产物 A 和 2 滴二月桂酸二丁基锡,升温到 110 ℃左右开始

反应^[5],4 h 后结束,蒸发除溶剂,得到所需产品.

1.3.3 产物的表征 用 MS 和 FTIR 对产物 A 进行了相对分子质量和羟基的表征,MS 中采用丙酮作溶剂,FTIR 采用溶液法,CCl₄ 作溶剂;用 GPC 对分散剂进行了相对分子质量的表征,GPC 测试中采用四氢呋喃作溶剂;并用 FTIR 对反应变化进行了表征,FTIR 采用液膜法;用 FTIR 对分散剂进行了表征,FTIR 采用 KBr 压片法;用表面张力仪通过悬滴法对分散剂溶液进行了测定.

2 结果与讨论

2.1 酚类产物的 MS 和红外分析

以 4- 枯基酚和苯乙烯为原料,酸性催化剂催化,在 90 ℃下生成酚类产品,图 1 为酚类产物的质谱图,从图中可以看出,产物是数均分子量在 1 600

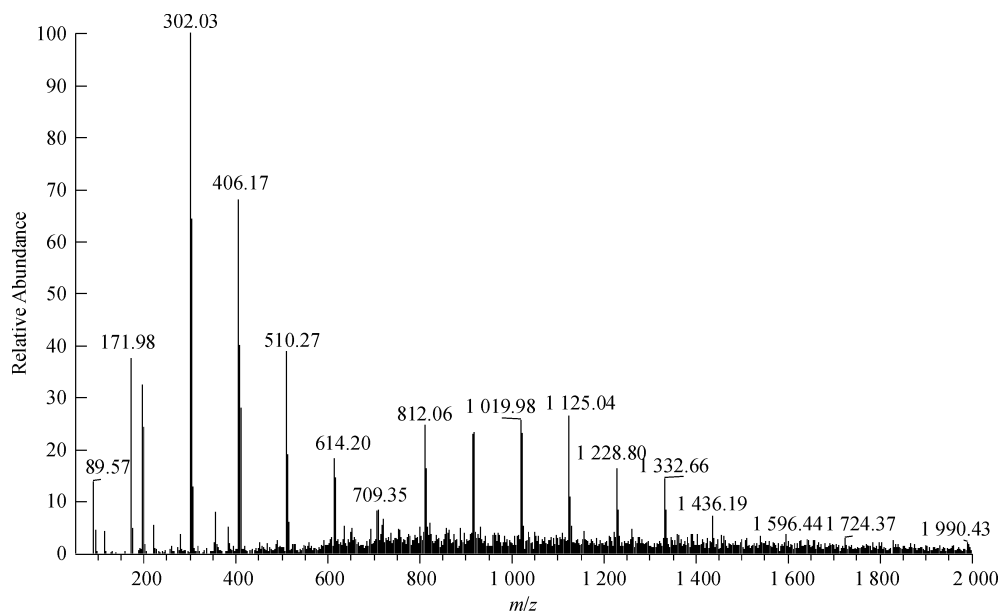


图 1 酚类产物的质谱图

Fig 1 MS diagram of the phenol product

以下的系列混合物,且低分子的响应信号比较强烈,说明酚类产品里含有未反应的原料、低分子的聚合物和较高相对分子质量的聚合物.酚类产品作为分散剂中的亲油基团,如果相对分子质量太小,会直接影响分散剂的亲油性,因此,在进行下一步反应前,

将酚类产品碱洗 2 遍,水洗 10 遍,用以除去其中的低分子部分,作为产物 A.图 2 为产物 A 的质谱图,从图看出相对分子质量在 500 以下的响应信号很弱,说明低分子物质基本不存在了,可以用来作下一步反应的原料.

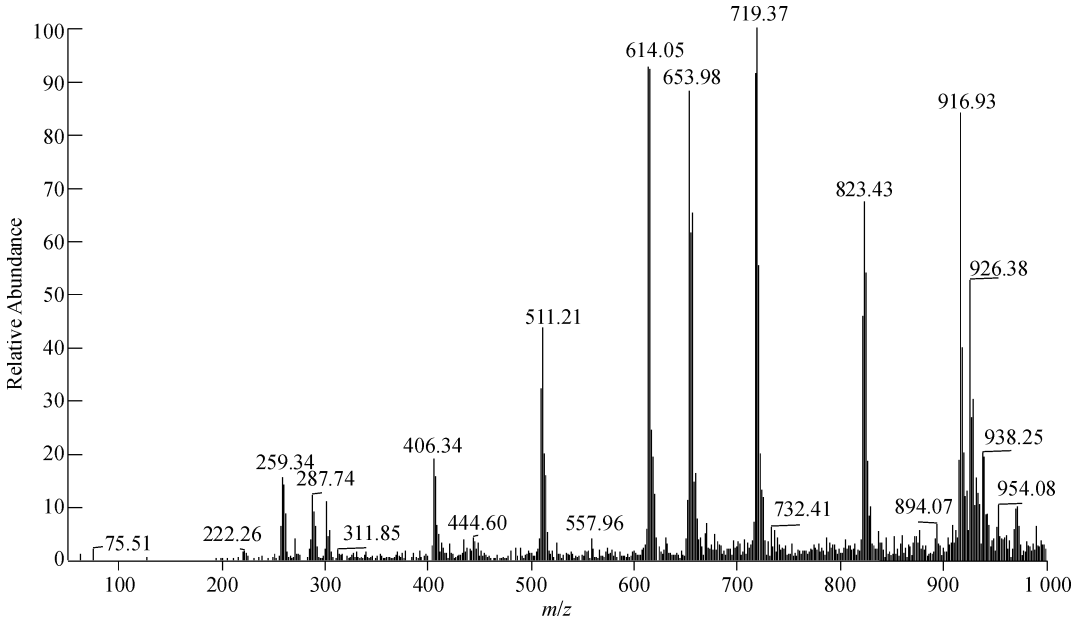


图 2 产物 A 的质谱图

Fig 2 MS diagram of the raw material II

图 3 为 4- 枯基酚和反应后的酚类产物的红外谱图.图 3 显示, $3\ 281\ \text{cm}^{-1}$ 处有一强吸收峰,该峰为 4- 枯基酚中的 O-H 伸缩振动吸收峰,反应后该 O-H 峰变为 $3\ 541\ \text{cm}^{-1}$,这是由于 4- 枯基酚接上苯乙烯后,基团的诱导效应和共轭效应导致羟基吸收频率发生位移,从而也证明了 4- 枯基酚已接上苯乙烯^[6].

用 TDI 和聚乙二醇 6000 中 -NCO 和 -OH 比例 (摩尔比,下同) 为 2:1、3:1、4:1 进行实验,TDI 和聚乙二醇 6000 在反应 3 h 后,取样进行红外测试,图 4 为 2:1 和 3:1 时的红外谱图.

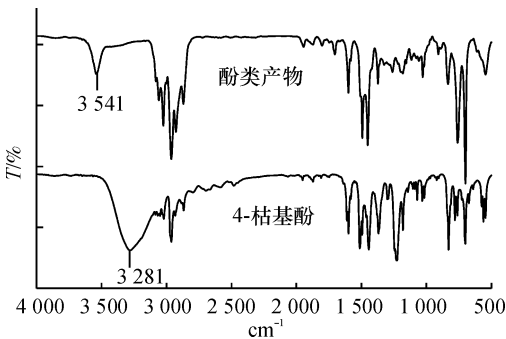


图 3 4- 枯基酚和酚类产物的红外图

Fig 3 FIRT diagram of p-Cumylphenol and the phenol product

2.2 TDI 和聚乙二醇 6000 中 -NCO 和 -OH 最佳比例的确定

由于反应过程中难免存在杂质和 TDI 反应,并且 TDI 自身也容易在加热状态下挥发.作者分别选

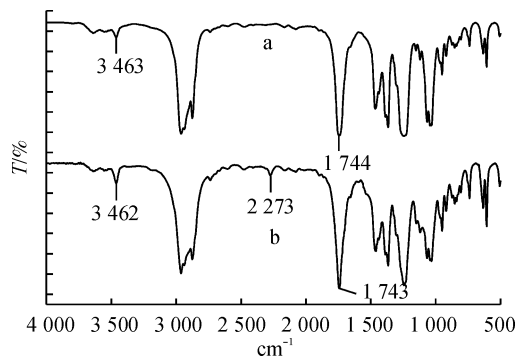


图 4 -NCO:-OH 分别为 2:1(a) 和 3:1(b) 时的红外图
Fig 4 FTIR diagram at -NCO:-OH = 2:1(a) and 3:1(b)

由图 4 显示, -NCO:-OH = 2:1 时,样品在 $2\ 200\sim 2\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 没有吸收峰,而在 $3\ 462\ \text{cm}^{-1}$ 处有一较强吸收峰;在 3:1 时 $2\ 273\ \text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰,在 $3\ 462\ \text{cm}^{-1}$ 处也有一较强吸收峰, $2\ 273\ \text{cm}^{-1}$ 处峰为 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, $3\ 462\ \text{cm}^{-1}$ 处为氨基甲酸酯中 N-H 的变形伸缩振动峰,从而证明 3:1 时样品中存在 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基团.2:1 时不存在

$\text{N}=\text{C}=\text{O}$. 并根据谱图中羰基吸收峰的位置在 1743 cm^{-1} 处而非在异氰酸酯二聚体羰基 $1770\sim 1783\text{ cm}^{-1}$ 处和异氰酸酯三聚体羰基 $1689\sim 1709\text{ cm}^{-1}$ 处,初步可以断定实验得到了预期产物^[7].

用各自分散剂做水溶性实验,分别取少许样品溶于水,结果显示, $\text{—NCO}:\text{—OH}$ 为 2:1 时分散剂完全溶于水, 4:1 时分散剂不溶于水, 3:1 时有大部分样品溶于水. 初步分析, 2:1 时聚合物的链段由于没有油性基团, 所以水溶性好, 而 4:1 时, 大量过量的 TD I 和杂质反应生成相对分子质量较高的油性基团接在分散剂上, 导致水溶性不好, 3:1 时有少许过量的 TD I 和产物 A 反应, 所以有少量的不溶物存在.

文献[8]报道, 聚合物链至少要含有 65 个以上的碳原子, 才能起到有效的立体位阻作用, 分散剂链过短, 则与传统的表面活性剂相似, 不能提供足够的位阻斥力; 相对分子质量过大则会发生“架桥”效应. 对 3:1 时的分散剂进行 GPC 测试, 结果显示数均相对分子质量为 15 772 相对分子质量适中, 符合高分子分散剂的要求

因此, TD I 和聚乙二醇 6000 中 —NCO 和 —OH 的最佳比例为 3:1.

2.3 分散剂的红外分析和其溶液表面张力的测定

TD I 和聚乙二醇 6000 中 —NCO 和 —OH 按 3:1 进行反应生成预聚物后, 立即加入稍过量的碱洗后的酚类产物继续反应, 直至生成分散剂, 冷却至室温, 过滤除去溶有未反应酚类产物的溶剂, 得到分散剂, 取样进行红外测试, 如图 5 所示.

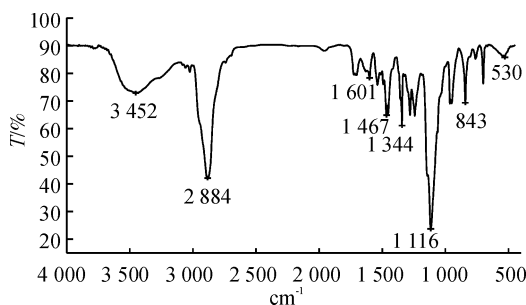


图 5 $\text{—NCO}:\text{—OH}=3:1$ 时分散剂红外图

Fig 5 FTIR diagram of the dispersant at $\text{—NCO}:\text{—OH}=3:1$

由图 5 可以看出, 2273 cm^{-1} 处峰消失, 由此得到, 异氰酸酯基已经反应完全, 说明碱洗后的酚类产物已接在分散剂上.

将上述分散剂配成不同浓度的溶液, 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时测试其表面张力, 如图 6 所示.

由图 6 可以看出, 表面张力随着溶液浓度的增加而下降. 浓度低时表面张力下降得较快. 浓度高时

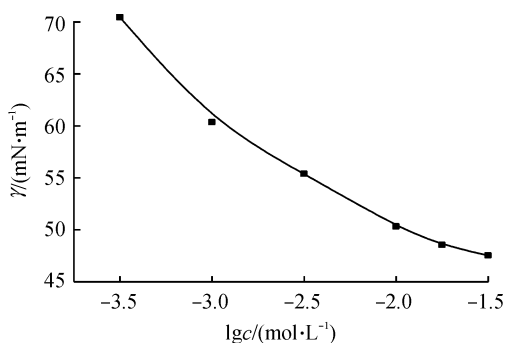


图 6 表面张力与浓度对数关系图

Fig 6 The diagram of surface tension versus logarithm concentration

下降的幅度明显变缓, 因为高分子分散剂在较低浓度时主要吸附于溶液表面, 当浓度增加时, 有更多疏水链段排列于溶液表面, 使表面张力下降幅度较大; 而由于高分子分散剂的疏水链段在溶液表面排列的紧密程度远远低于低分子分散剂, 所以当浓度达到临界胶束浓度后, 随着高分子分散剂浓度的增加, 溶液表面的疏水链段排列密度进一步加大, 表面张力进一步下降, 这一点与低分子表面活性剂不同^[9]. 这也从侧面印证了疏水链段已接在分散剂上.

3 结论

本实验采用 4- 枯基酚, 苯乙烯和聚乙二醇 6000 为原料, 经多步反应合成了水性聚氨酯涂料用的高分子分散剂, 同时发现, 当 —NCO 和 —OH 摩尔比值为 3:1 时, 得到了具有合适相对分子质量的分散剂.

参考文献:

- [1] 丁奋. 水性涂料用非离子型聚氨酯分散剂 [J]. 上海涂料, 2005, 43(4): 1-5
- [2] 井藤康裕, 古田刚志, 山本祐介, 等. 水分散性浆状涂料: 中国专利, 200480037108 2 [P]. 2004-12-10
- [3] KINISHI Selective process for preparing 2,4- or 3,6-di-substituted phenol compounds US Patent 4950810 [P]. 1990-08-21.
- [4] 范兆荣, 刘运学, 谷亚新, 等. 新型单组分聚氨酯防水涂料的研制 [J]. 辽宁化工, 2004, 33(4): 187-188
FAN Zhaorong, LIU Yunxue, GU Yaxin, et al. Study on new type monocomponent polyurethane waterproof coating [J]. Liaoning Chemical Industry 2004, 33(4): 187-188
- [5] 丛树枫, 喻露如. 聚氨酯涂料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [6] 安德森, R J 本戴尔, D J 古兰德沃特, P W. 有机波谱分析 [M]. 唐川江, 译. 北京: 中国纺织出版社, 2007

STUDY OF THE PROCESS OF EMULSION POLYMERIZATION TO PREPARE AMINO-SILICONE EMULSION AND MICRO-EMULSION

XU Zhiyuan¹, CHENG Wen^{*}, CHENG Jianhua², XIE Peizhen³, ZHANG Peng³

(1 School of Chemistry and Environment South China Normal University, Guangzhou 510631, China

2 South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

3 Guangzhou No.1 Fine Chemical Institute, Guangzhou 510640, China)

Abstract Amino-silicone emulsion of particle diameter of 10~45 μm and micro-emulsion of particle diameter of 10~35 nm, amino value of 0.15~0.3 mmol/g, pH value of 6.0~7.0 were prepared by the emulsion polymerization method with D_4 , N- β -aminoethyl- γ -aminopropylmethyl dimethoxy silane etc. as raw material. The established favorable conditions to prepare the emulsion are reaction temperature 70~80 $^{\circ}\text{C}$, reducing the amount of initial water phase, high-speed stirring and improving the dropping speed of oil phase. The established favorable conditions to prepare micro-emulsion are reaction temperature 80~90 $^{\circ}\text{C}$, high-speed stirring and prolonging the dropping time of oil phase. The effect of the process condition variation on the conversion rate and light transmittance has been studied, and the amino-silicone demulsified from the emulsion (micro-emulsion) was characterized by R spectrum. The result shows that amino-silicone emulsion and micro-emulsion can be prepared only by changing the process conditions.

Key words emulsion polymerization process; emulsion; micro-emulsion

【责任编辑 庄晓琼】

(上接第 70 页)

[7] 董阳, 金勇, 魏德卿, 等. 一种可聚合聚氨酯高分子表面活性剂的合成 [J]. 精细化工, 2004, 21(9): 658-661

DONG Yang, JIN Yong, WEI Deqing et al. Synthesis of a kind of polymerizable macromolecular surfactant [J]. Fine Chemicals, 2004, 21(9): 658-661.

[8] 马立志. 水性涂料高分子分散剂的合成与性能研究

[D]. 北京: 北京化工大学, 2003.

[9] 廖波, 郑朝晖, 丁小斌, 等. 反应型聚氨酯表面活性剂的制备及性能 [J]. 精细化工, 2008, 25(8): 742-745.

LIAO Bo, ZHENG Zhaohui, DING Xiaobin, et al. Synthesis and properties of novel reactive nonionic polyurethane surfactant [J]. Fine Chemicals, 2008, 25(8): 742-745.

SYNTHESIS OF THE POLYMERIC DISPERSANT ON WATERBORONE COATING

YU Cheng, ZHU Hong^{*}, ZHONG Chongjin, PAN Aili

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

Abstract A phenol product was synthesized with 4-cumylphenol and styrene as raw materials, acid catalyst as catalyst, and a prepolymer was produced by the reaction of PEG-6000 with TDJ, then the phenol product was reacted with the prepolymer to synthesize the aqueous polymeric dispersant. The synthesized product was characterized by FTIR, MS and GPC, and the surface tension of its solution was measured by surface tensiometer. The condition of synthesizing the dispersant was examined. It was found that the polymeric dispersant with the suitable molecular weight could be produced when the mole ratio of $-\text{NCO} : -\text{OH}$ was 3:1.

Key words polymeric dispersant; acid catalyst; prepolymer; synthesis

【责任编辑 成文】