

水溶性丙烯酸海松酸聚酯的合成及性能研究*



谢 晖¹, 商士斌², 王定选²

(1. 南京化工大学化工学院, 江苏 南京 210005;

2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

XIE H

摘 要: 研究了丙烯酸海松酸与不同二元醇的缩聚反应; 讨论了不同反应条件对产物性能的影响。通过对产物性能的测试, 认为其可作为具有良好光泽及耐水性的水溶性树脂用于水性油墨, 同时产物耐热性能表明, 其具有良好的耐热性。

关键词: 丙烯酸海松酸; 水溶性聚酯

中图分类号: TQ 323

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2001)01-0051-05

随着人们对环保要求的不断提高, 水溶性树脂逐渐成为当今最受重视的合成高分子化合物之一, 在涂料、油墨、粘合剂、医药等工业中均得到了广泛应用^[1~2]。同时对水溶性树脂的性能提出了各种各样更高的要求。

丙烯酸海松酸具有稠合多脂环刚性结构, 虽然所合成的高分子聚合物具有较好的光泽及耐性, 但这种刚性结构将使聚合物弹性下降、柔顺性减小而影响其使用。在将丙烯酸海松酸引入到高分子聚合物结构单元中的同时, 可引入柔顺性较好的结构单元与之配合, 以弥补树脂在柔顺性等方面性能的不足。本文主要研究了丙烯酸海松酸与乙二醇、二甘醇和三甘醇等二元醇的缩聚反应, 讨论了原料配比、原料二醇、反应时间等因素对产物性能的影响。红外光谱表明, 所得产物主要为端羧基的水溶性丙烯酸海松酸聚酯。通过对产物的性能测试, 认为其可作为具有良好光泽及耐水性的水溶性树脂用于水性油墨, 同时通过对产物耐热性能的测试表明, 该水溶性树脂具有极好的耐热性。主要反应方程式见下页。

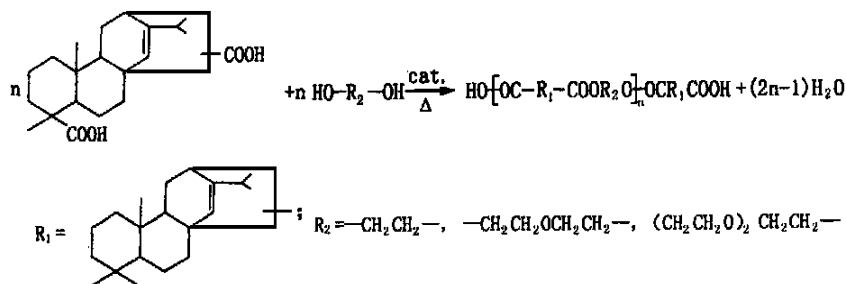
1 实验部分

1.1 主要原料、试剂及仪器

丙烯酸海松酸(自制)^[3], 白色晶体, 熔点 200~202 °C, 酸值 296.8 mg KOH/g, 纯度 98%; 乙二醇、二甘醇和三甘醇、醋酸乙酯等均为市售分析纯; KNAUER 型蒸汽渗透压(VPO)仪, 德国; Nicolet 550 型 FT-IR 红外光谱仪, 美国; NDF-79 型旋转式粘度仪, 上海; TAS-100 型热分析仪, 日本; 催化剂自制。

* 收稿日期: 1999-08-31

作者简介: 谢 晖(1970-), 男, 上海市人, 副研究员, 博士, 从事精细化工研究。



1.2 水溶性丙烯酸海松酸聚酯的合成

按原料配比将其置于带有搅拌、温度计、分馏柱的四口反应烧瓶中,缓慢升温至180℃左右出水,迅速将温度升至220℃,保温1h继续升温至240℃,升温的同时要严格控制分馏柱的顶部温度不超过100℃。当反应至酸值为100 mg KOH/g左右,停止反应,降温至120℃加入丁醇,继续降温到50~60℃,加入氨水中和,pH值控制在8.0~8.5左右出料备用。以乙二醇、二甘醇和三甘醇为原料所得的水溶性聚酯分别为PE1、PE2、PE3。

1.3 水溶性聚酯分子量的测定

产物的数均分子量测定采用蒸汽压渗透(VPO)法^[4],以联苯甲酰为基准,四氢呋喃为溶剂,在37℃下测定。

1.4 水溶性聚酯其它性能的测试

产物酸值按GB 1668-81进行测定;产物软化点在未进行胺化以前按GB 4507-84进行测定;产物粘度在室温下用NDJ-79型旋转粘度仪进行测定;产物耐热性能分析采用程序升温法进行TG的测定,升温范围50~700℃,升温速度为10℃/min,样品重2.00~3.00 mg;产物红外光谱均采用溴化钾压片法,利用美国Nicolet 550型FT-IR红外光谱仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 原料对比对产物性能的影响

在水溶性聚酯的合成过程中,二元酸与二元醇的配比是关键因素,通过改变原料配比关系,达到制得预期性能的水溶性聚酯。由于水溶性树脂要求聚酯末端以羧基封闭,酸值须大于90 mg KOH/g,因此在合成聚酯时应加入适当过量的多元酸才能制得性能合格的水溶性聚酯。为了比较不同原料对比对产物性能的影响,探讨了丙烯酸海松酸和二甘醇不同摩尔比所得产物的性质,实验结果如表1所示。其中反应温度为240℃,反应时间根据酸值而定,酸值须大于90 mg KOH/g才可出料。催化剂用量为总物料量的2%,真空度为绝压1.2 kPa。

由表1可以得出,随着醇、酸摩尔比的增加,产物的数均分子量(\bar{M}_n)、平均聚合度(\bar{DP})、粘度(η)、软化点均呈下降趋势。在缩聚反应中,二元醇(二甘醇)与二元酸(丙烯酸海松酸)的摩尔比对缩聚产物的分子量有极其重要的影响,同时也将影响到产物的平均聚合度、粘度和软化点。要得到较高分子量的产物应使醇、酸摩尔比尽可能接近1。由于水溶性聚酯要求产物以羧基封端,所以醇、酸摩尔比是非等当量的,应使酸摩尔数过量。根据缩聚反应的理论,原料摩尔比越接近1,产物分子量越大,平均聚合度越高,粘度也越大,软化点也

越高。表 1 中的数据变化符合缩聚反应的理论。作为水性油墨用树脂, 分子量过低将导致油墨附着力降低、不耐摩擦; 分子量过高将使得油墨体系粘度过大, 不适合印刷的上机要求, 同时, 为了提高油墨的光泽, 软化点应尽可能高。综合表 1 中的数据, 醇、酸摩尔比应在 11.14~11.16 之间为宜。

表 1 不同原料比对产物性能的影响

Table 1 Effect of different ratio of raw materials on products properties

醇酸(mol) dioacid	数均分子量 \bar{M}_n	平均聚合度 \bar{DP}	粘度 $[\eta]$ (mPa·s) viscosity	酸值(mg KOH/g) acid value	软化点(°C) soft. point
11.12	3523	7.66	1338	99.8	153.3
11.14	2867	6.23	1067	102.4	148.7
11.16	2339	5.08	840	101.5	144.5
11.18	1965	4.27	754	101.1	139.8
11.20	1537	3.34	598	100.9	132.3

2.2 原料二醇对产物性能的影响

为了比较不同原料二醇对产物性能的影响, 本文探讨了乙二醇、二甘醇和三甘醇在醇酸摩尔比为 11.14 时所得产物的性质, 实验结果如表 2 所示。其中反应温度为 240 °C, 反应时间根据羟值而定。催化剂用量为总物料量的 2%, 真空度为绝压 1.2 kPa。

表 2 原料二醇对产物性能的影响

Table 2 Effect of different diols on properties of products

二元醇 diols	数均分子量 \bar{M}_n	粘度 viscosity(mPa·s)	软化点 soft. point(°C)
乙二醇 glycol	2590	879	148.6
二甘醇 glycol ether	2867	1067	145.7

由表 2 可以看出, 随着二元醇分子量的增加, 产物的数均分子量、粘度呈上升趋势, 而软化点却略有下降。这是由于随着原料二醇分子结构中醚键的增加, 使得聚合物的柔性增强, 从而导致了产物软化点的下降。从经济角度出发, 以二甘醇为原料较好。

2.3 反应时间对反应进程的影响

由于水溶性聚酯要求其酸值在 90~130 mg KOH/g 之间, 时间短、反应不完全, 产物酸值过高; 反应时间过长, 氧化脱羧反应加剧, 产物粘度过高造成产品无法使用。该反应可以用体系的酸值变化作为反应进程的检测手段。现以二甘醇为原料, 醇、酸摩尔比 11.14, 反应温度 240 °C, 催化剂用量为总物料量的 2% 的情况下, 其反应时间为 0、1.5、3、4.5、6、7.5、9 h 时, 其酸值分别为: 296.8、192.7、148.2、121.8、106.1、102.9、101.5 mg KOH/g。

由此可看出, 在反应初期, 酸值下降较快, 反应容易进行, 随着反应时间的延长, 酸值的下降变得十分缓慢, 当反应结束的时候, 酸值就稳定在一定的数值上, 此时可以认为反应已基本完成, 若再延长反应时间, 就会造成产物的粘度加大, 加剧氧化和脱羧反应。该现象的产生主要是由于丙烯酸海松酸分子结构中两个羧基反应活性的差异所造成的。仲碳上的羧基反应活性高, 先参加反应; 而叔碳上的羧基由于空间位阻的原因较难反应, 因此造成酸值开始下降得快, 随着反应时间的延长而趋向于平缓。对于以二甘醇为原料的聚酯, 反应时间应为 9 h 左右。

2.4 产物的红外光谱解析

以丙烯酸海松酸与不同的二元醇进行缩聚反应得水溶性聚酯 PE1、PE2、PE3, 各产物的红

外光谱归属见表 3。

表 3 产物的红外光谱归属(cm^{-1})

Table 3 IR spectra data of products

样品名 samples	$\nu_{\text{OH}(\text{COOH})}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	δ_{OH}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (醚 ether)
PE1	2631(宽 width)	1763	1193	1443, 1320	1640	1407	—
PE2	2589(宽 width)	1771	1207	1451, 1321	1643	1403	1137
PE3	2694(宽 width)	1735	1210	1447, 1325	1643	1399	1132

根据产物的红外光谱分析可以得出^[5], 2600、1700、1210 及 1400 cm^{-1} 左右诸峰说明产物中存在端羧基。由于在聚酯的合成过程中, 二元酸是过量的, 且原料醇也是两官能度, 因此产物中只存在羧基, 而没有 3500、1350 及 1072 cm^{-1} 左右的羟基特征吸收峰, 说明所有羟基均发生了酯化反应, 且反应较为彻底, 产物为端羧基的水溶性丙烯酸海松酸聚酯。同时, 从表 3 的数据还可以看出, 由于 PE1 原料二醇中无醚键, 而 PE2、PE3 原料二醇中有醚键存在, 因此 PE2、PE3 的红外光谱中在 1137 及 1132 cm^{-1} 处有强吸收峰, PE1 中则没有。

2.5 产物的热重分析

不同原料二醇所得产物的热重曲线如图 1 所示^[6]。其反应条件: 醇酸摩尔比为 1:1.14, 反应温度 240 $^{\circ}\text{C}$, 反应结束时的酸值为 95 mg KOH/g, 催化剂用量为总物料量的 2%。由图 1 可以看出, 以不同原料二醇所得产物均具有很好的耐热性能。PE1、PE2、PE3 水溶性聚合物的起始分解温度分别为 248、232 和 223 $^{\circ}\text{C}$ 。这主要是由于聚合物的分子结构中含有具有良好耐热性能的丙烯酸海松酸稠合多脂环刚性结构所致。同时, 通过热重曲线可以看出, 随着原料二醇分子量的增加, 产物的耐热性下降。这是由于原料二醇中醚键的增加所造成的。但醚键的存在可以改善产物的柔韧性, 对于其在水性油墨中的应用是十分有利的。

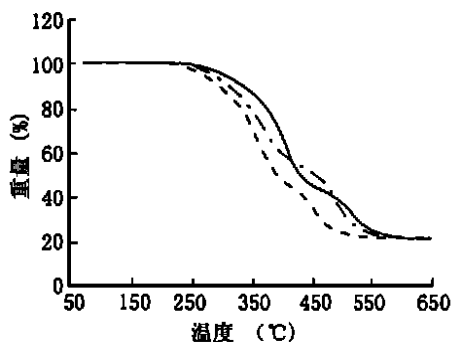


图 1 不同产物的热重曲线

Fig. 1 TG curves of different products

— PE1; - - - PE2; ··· PE3

3 结论

3.1 研究了丙烯酸海松酸与乙二醇、二甘醇和三甘醇等二元醇的缩聚反应, 讨论了原料配比、原料二醇、反应时间等因素对产物性能的影响。随着醇、酸摩尔比的增加, 产物的数均分子量(\bar{M}_n)、平均聚合度(\bar{D}_P)、粘度(η)、软化点均呈下降趋势, 醇、酸的适宜摩尔比为 1:1.14~1.16 之间。随着二元醇分子量的增加, 产物的数均分子量、粘度呈上升趋势, 而软化点却略有下降。

3.2 根据产物 PE1、PE2、PE3 的红外光谱数据得出, 丙烯酸海松酸与不同原料二醇在催化剂存在下发生了缩聚反应, 生成了具有一定聚合度、粘度及分子量且以羧基封端的水溶性聚酯。

3.3 通过对在一定反应条件下得到的聚酯的热分析得出: 产物 PE1、PE2、PE3 的起始分解

温度分别为 248、232 和 223 °C。证明它们均具有良好的耐热性。产物 PE1、PE2、PE3 均为新化合物, 国内外未见文献报道。

参考文献:

- [1] 严瑞植, 等. 水溶性聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
 [2] ROBERT L D. Handbook of Water-Soluble Gums and Resin[M]. New York: Pergamon Press, 1980.
 [3] 谢 晖. [D]. 南京林业大学博士学位论文, 南京, 1997.
 [4] 北京大学化学系高分子化学教研室. 高分子物理实验[M]. 北京: 北京大学出版社, 1983.
 [5] 谢晶曦, 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
 [6] ANTONIN B. 热分析[M]. 刘振海, 等译. 北京: 国防工业出版社, 1982.

STUDY ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE ACRYLPIMARIC ACID POLYESTER

XIE Hui¹, SHANG Shubin², WANG Dingxuan²

(1. *Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210005, China*; 2. *Research Institute of Chemical Processing and Utilization of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China*)

Abstract: Condensation reaction between acrylpimmaric acid and different diols was studied. The effects of different reaction conditions on properties of product were discussed. It was found through property analysis of product that water-soluble polyester had good glossiness and water resistance. It could be used in water-soluble ink as water-soluble resin. Furthermore, it had good thermostability according to thermal analysis.

Key words: acrylpimmaric acid; water-soluble polyester

下 期 要 目

- | | |
|-------------------------|------------------------------|
| 改性松香类水溶性醇酸树脂的合成与性能研究 | 松香酰谷氨酸的合成及性质 |
| 马鹿花化学成分研究初探 | 漆酚高档家具漆的研究 |
| 麦草碱木质素烷基化反应的研究 | 丙烯腈/木粉接枝共聚物的合成及其水解物的吸附特性研究 |
| 催干剂对氨基环氧树脂阴极电泳漆的影响 | 雪岭云杉针叶叶绿素-胡萝卜素软膏不皂化物质化学组成的研究 |
| 木棉花红色素的提取及性质研究 | 化学降解对杨木 APMP 浆白度稳定性的影响 (英文) |
| 脱羧腰果壳液在涂料中的应用 | 浅谈木质资源的综合利用途径(综述) |
| 15000 t/d 造纸废水处理工程的工业运行 | 木质素的电化学氧化 |
| 茶皂素提取与精制方法的研究 | |
| 木材染色研究 | |
| 新型环氧树脂 TEG-99 的合成与性能研究 | |