

水性 UV 固化涂料用多羟甲基苯酚丙烯酸酯的合成

冀晓敏¹, 焦利勇^{1,2}, 柳雅军¹, 李琳琳¹, 马倩云¹

(1. 大连工业大学, 大连 116034; 2. 大连理工大学, 大连 116012)

摘要:以多羟甲基苯酚钠和丙烯酰氯为原料,合成了适用于水性 UV 固化涂料的多羟甲基苯酚丙烯酸酯,通过红外光谱表征了产物的化学结构。探讨了物料比、反应温度、反应时间和催化剂用量等因素对产物产率的影响,结果表明:当 $n(\text{多羟甲基苯酚钠}):n(\text{丙烯酰氯})=1:2$ 、反应温度为 $0\sim-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 2.5 h、催化剂四丁基溴化铵用量为 0.04%(占物料质量比)时,最有利于产物的合成;多羟甲基苯酚丙烯酸酯的水溶性及涂膜性能,也能较好地满足水性 UV 固化涂料的应用。

关键词:多羟甲基苯酚丙烯酸酯;水性;UV 固化;涂料

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)09-0062-04

Synthesis of Multi-hydroxymethyl-phenol Acrylate for Waterborne UV Curing Coating

Ji Xiao-min¹, Jiao Li-yong^{1,2}, Liu Ya-jun¹, Li Lin-lin¹, Ma Qian-yun¹

(1. Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China; 2. Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Multi-hydroxymethyl-phenol acrylate which is suitable for waterborne UV curing coating was synthesized by using multi-hydroxymethyl phenol sodium and acryloyl chloride as raw material. Chemical structure of the product was characterized by FT-IR. The relation between the production yield and material ratio, reaction temperature, reaction time and catalyst content was discussed. The results showed that the most favorable reaction condition is when $n(\text{multi-hydroxymethyl phenol sodium}):n(\text{acryloyl chloride})=1:2$, reaction temperature at $0\sim-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, reaction time 2.5 h, the content of tetrabutyl ammonium bromide 0.04%(accounting for materials quality ratio); water-soluble and film properties of the multi-hydroxymethyl-phenol acrylate can satisfy the application of waterborne UV curing coating.

Key words: multi-hydroxymethyl-phenol acrylate; waterborne; UV curing; coating

水性 UV 固化涂料是水性涂料和 UV 固化涂料技术的结合,突出了环保和高效的特点。目前,水性 UV 涂料在国内外的家具用清漆、塑料表面整饰以及印刷油墨等方面都得到一定的应用和推广。现用于水性 UV 固化涂料中的单体,如三丙二醇二丙烯酸酯 TPGDA、1,6-己二醇二丙烯酸酯 HDDA、邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯 PDDA、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 TMPTA 等,不仅生产成本低,而且工艺复杂,有的还带有一定毒性^[1-6]。

文中采用多羟甲基苯酚钠与丙烯酰氯为原料,合成适用于水性 UV 固化涂料的多羟甲基苯酚丙烯酸

酯单体,并力求简化生产工艺,降低生产成本,实现环境友好等目的。

1 实验

1.1 原理

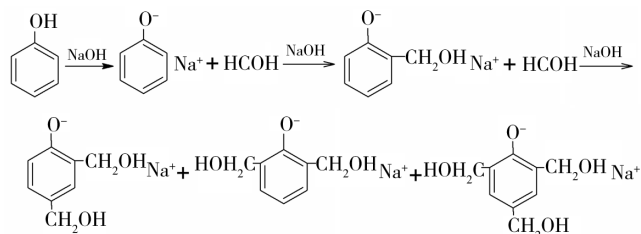
1.1.1 羟甲基化反应

苯酚和甲醛在缩合反应过程中,可得到多羟甲基苯酚中间产物。实验中,以氢氧化钠为碱性催化剂,苯酚先生成酚氧负离子,然后得到邻位和对位的单羟甲基苯酚钠;在甲醛过量的情况下,随着反应继续进

收稿日期: 2012-02-01

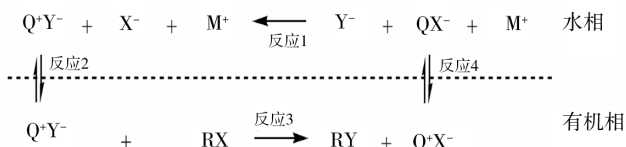
作者简介: 冀晓敏(1987—),女,山西人,大连工业大学硕士生,主攻水性 UV 油墨。

行,可得到 2,4-二羟甲基苯酚钠、2,6-二羟甲基苯酚钠和 2,4,6-三羟甲基苯酚钠等多羟甲基苯酚钠的混合物,统称为多羟甲基苯酚钠。反应方程如下:

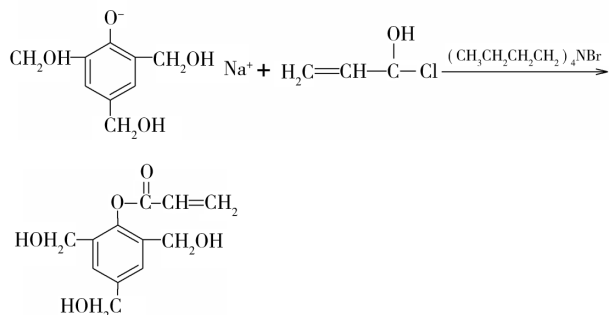


1.1.2 相转移催化反应

相转移催化反应中,离子型反应物往往溶于水相,有机底物溶于有机相中。水相中溶有离子 M^+ 和 Y^- ,有机相中溶有反应物 RX ,加入相转移催化剂(Q^+X^-)后,生成离子对 Q^+Y^- (反应 1);由于 Q^+ 在有机相中有良好的溶解性,把 Y^- 带入非极性 or 弱极性的有机相(反应 2); Q^+ 对 Y^- 作用较小,反应活性比水中强得多,与 RX 迅速反应生成产物 RY (反应 3); Q^+ 则与反应生成的负离子 X^- 以离子对 Q^+X^- 带入水相(反应 4),并又发生反应 1,如此循环往复^[7],反应机理如下所示:



实验选用四丁基溴化铵为相转移催化剂,以 2,4,6-三羟甲基苯酚钠与丙烯酰氯反应为例,反应方程式如下所示:



1.2 药品和设备

苯酚,沈阳经济开发区试剂厂;甲醛,天津市光复科技发展有限公司;氢氧化钠,华北地区特种化学试剂开发中心;三氯甲烷,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙烯酰氯,市售,分析纯;四丁基溴化铵,天津市福晨化学试剂厂。

Spectrum One-B 型傅里叶变换红外光谱仪,美

国铂金埃尔默公司;SHZ-D 型循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限公司;KM-UV750B 型 UV 紫外线光固干燥机,深圳市科精诚印刷机械制造有限公司;KGZ-1A 型光泽度仪,天津伟达试验机厂;ZUS-4 厚度仪,长春市小型试验机厂。

1.3 多羟甲基苯酚丙烯酸酯的合成

按苯酚与甲醛的物质的量之比为 1 : 1.5 称取适量苯酚于三口瓶中,在 50 °C 水浴中加热熔融,按苯酚质量的 6% 称量 NaOH 后加入 2/3,搅拌 20 min 后,加入甲醛总量的 80%,继续搅拌并升温至 60 °C;2 h 后加入剩余的甲醛和 NaOH,同时升温至 80 °C 左右,反应 1 h,制得多羟甲基苯酚钠。

将氯仿和丙烯酰氯按体积比 1 : 1 加入三口瓶中,搅拌,控制反应温度;称取一定质量的多羟甲基苯酚钠至烧杯中,加入催化剂四丁基溴化铵,待完全混溶后,缓慢加入到恒压滴液漏斗中;滴加完毕后继续搅拌,直到反应体系的颜色无明显变化,反应结束。将混合物静置于分液漏斗,然后取下层物质,并经减压蒸馏后可得产物。

1.4 FT-IR 红外测试

采用红外光谱仪,对多羟甲基苯酚钠和多羟甲基苯酚丙烯酸酯进行化学结构分析。测试方法为溴化钾压片法,测试范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

1.5 水溶性测试

将合成产物多羟苯酚甲基丙烯酸酯加入盛有 100 g 去离子水的烧杯中,常温溶解 10 min,然后计算溶解率。

1.6 涂膜性能测试

固化时间按 GB/T 1728—1979(1988)测试,涂膜厚度按 GB/T 1764—1979(1989)测试,涂膜硬度按 GB/T 6739—1996 测试,涂膜附着力按 GB/T 9286—1988 测试,涂膜光泽按 GB/T 1743—1979(1989)进行测试^[8]。

2 结果和讨论

2.1 FT-IR

多羟甲基苯酚钠和多羟甲基苯酚丙烯酸酯的红外测试结果见图 1。多羟甲基苯酚钠谱图中,3 368 cm^{-1} 处是—OH 伸缩振动吸收峰;2 909 cm^{-1} 处是 C—H 伸缩振动吸收峰;1 600,1 477 cm^{-1} 处是苯环骨架振动吸收峰;1 251 为苯环中 C—O 伸缩振动吸

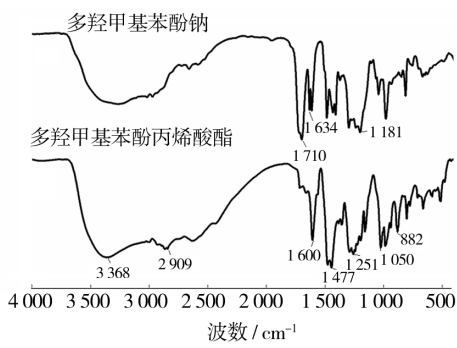


图1 多羟甲基苯酚钠和多羟甲基苯酚丙烯酸酯红外谱图对比

Fig. 1 Comparison of infrared spectrum between multi-hydroxymethyl phenol sodium and multihydroxymethyl acrylate

收峰;1 050 cm^{-1} 处是—OH 弯曲振动吸收峰;882 cm^{-1} 是C—H 弯曲振动吸收峰^[9]。

多羟甲基苯酚丙烯酸酯的谱图中,1 710 cm^{-1} 处是C=O 伸缩振动吸收峰,1 634 cm^{-1} 处是C=C 伸缩振动吸收峰,1 181 cm^{-1} 处为C—O 伸缩振动吸收峰,其它特征峰与多羟甲基苯酚钠基本相同,这说明实验实现了预期产物的合成。

2.2 影响多羟甲基苯酚丙烯酸酯产率的因素

2.2.1 物料比

以多羟甲基苯酚钠与丙烯酰氯反应的物质的量的比值的理论值(1 : 1)为参考,温度在0 ~ -5 $^{\circ}\text{C}$ 之间,反应时间为2 h,物质的量之比分别为1 : 1,1 : 1.5,1 : 2,1 : 2.5,1 : 3下,考察物质的量之比与产物产率的关系,实验结果见图2。

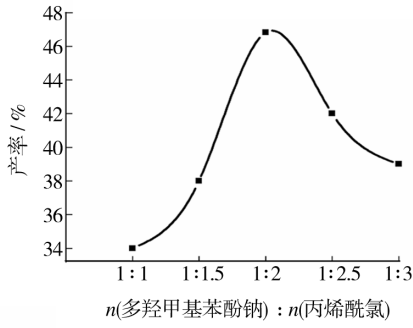


图2 物料比对产物产率的影响

Fig. 2 Relationship between mole ratio and the yield of product

从图2中可知,随着 $n(\text{多羟甲基苯酚钠}) : n(\text{丙烯酰氯})$ 的增加,产物的产率也随之增加,当物质的量之比为1 : 2时,产物的产率达到最高;此后随着物质的量之比的增加,产物的产率迅速下降。主要原因是

此反应属于可逆反应,最初随着丙烯酰氯的增加,利于反应的正向进行;随着丙烯酰氯的继续增加,其发生自聚的机率也增加,副反应产物增多,导致产物的产率下降。

2.2.2 反应温度

由于丙烯酰氯沸点低、易挥发且化学活性较高,反应温度较高时会导致副反应发生^[10-11],所以实验在反应物物质的量之比为1 : 2,反应时间2 h时,选取反应温度为0 $^{\circ}\text{C}$,0 ~ -5 $^{\circ}\text{C}$,0 ~ 5 $^{\circ}\text{C}$,考察反应温度对产率的影响,实验结果见图3。

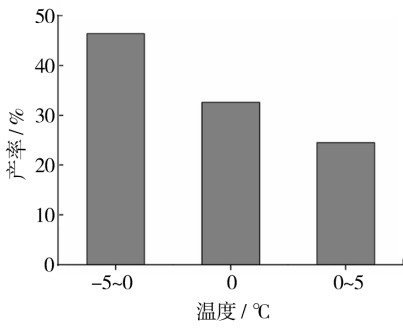


图3 反应温度对产物产率的影响

Fig. 3 Relationship between reaction temperature and the yield of product

从图3可知,随着反应温度的升高,产物产率逐渐降低。反应温度在0 ~ -5 $^{\circ}\text{C}$ 之间时,得到产物的产率最高。由于反应温度低,所以也会影响酯化反应的进程,得到产物的产率也就不高,但有利于降低酰化等副反应的发生。

2.2.3 反应时间

实验中,在物质的量之比为1 : 2,反应温度为0 ~ -5 $^{\circ}\text{C}$,选取反应时间在1.5,2,2.5,3 h,考察其对产物产率的影响,实验结果见图4。

从图4中可知,随着反应时间的增加,产物的产率随之增加;当反应时间达到2.5 h后产物的产率达到最佳。这也体现了酯化反应为可逆反应的特点,随着时间的增加,反应逐渐趋于平衡,产率不再增多。

2.2.4 相转移催化剂用量

相转移催化剂的作用是使水相中的离子结合,利用自身对有机溶剂的亲和性,将水相中的反应物转移到有机相中,促使反应发生。实验中分别选取催化剂四丁基溴化铵用量(占物料质量比)为0.02%,0.03%,0.04%,0.05%,0.06%,反应物物质的量之比为1 : 2,反应温度为0 ~ -5 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为2 h,

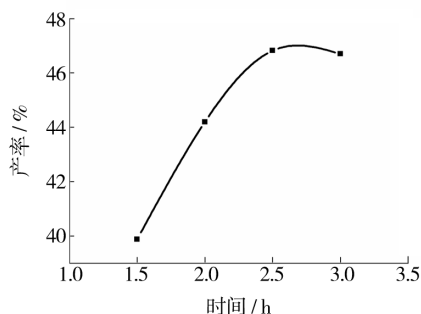


图4 反应时间对产物产率的影响

Fig. 4 Relationship between reaction time and the yield of product

考察催化剂对产率的影响,实验结果见图5。

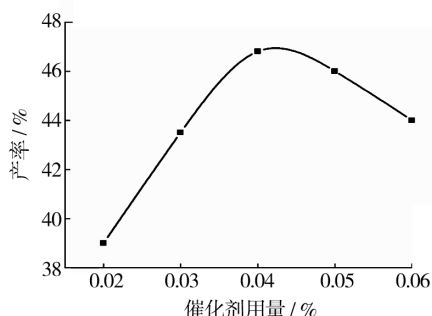


图5 催化剂用量对产物产率的影响

Fig. 5 Relationship between content of catalyst and the yield of product

从图5中可知,随着催化剂用量的增加,产物的产率也不断增加,当催化剂用量为0.04%时,产率为最佳。随着催化剂用量的增加,水相中离子向有机相中转移反应加快,产率增大;当水相中催化剂用量较多时,受到有机相中化学反应速率的限制,整个相转移催化反应的速率不再随催化剂用量的增大而继续加快,因此催化剂用量达到0.04%后产率不再增加^[12-13]。

2.3 多羟甲基苯酚丙烯酸酯性能测试

2.3.1 水溶性测试

多羟甲基苯酚丙烯酸酯分子结构中含有羟甲基($-\text{CH}_2-\text{OH}$)基团,有较强水溶性,对其溶解率的测定结果如下:在常温下多羟甲基苯酚丙烯酸酯在水中的溶解率达到100%,且溶解时间在10 min之内,具有较好的水溶性。

2.3.2 涂膜测试

对多羟甲基苯酚丙烯酸酯进行涂膜性能测试,结

果如下:固化时间为30 s;涂膜外观光滑、平整;涂膜厚度为20 μm ;涂膜硬度为2B;涂膜附着力等级为0~1;涂膜光泽为102。

多羟甲基苯酚丙烯酸酯涂膜外观光滑平整,附着力良好^[14],固化速度快,涂膜性能良好,与水性UV固化涂料的应用要求相符合。

3 结论

1) 以多羟甲基苯酚钠和丙烯酰氯为原料合成了多羟甲基苯酚丙烯酸酯。经红外光谱表征,多羟甲基苯酚丙烯酸酯分子结构中含有 $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{C}=\text{C}$ 以及反应生成的 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 等特征官能团。

2) 实验中,通过考察反应物物质的量之比、反应温度、反应时间、催化剂用量等因素对产物产率的影响,得出当 n (多羟甲基苯酚钠): n (丙烯酰氯)为1:2、反应温度在0~5 $^{\circ}\text{C}$ 之间、反应时间为2.5 h、四丁基溴化铵用量为0.04%时,反应条件最有利于多羟甲基苯酚丙烯酸酯的合成。

3) 合成的产物多羟甲基苯酚丙烯酸酯具有较好的水溶性,在常温下溶解10 min,溶解率为100%。多羟甲基苯酚丙烯酸酯的涂膜性能良好,涂膜外观光滑平整,涂膜硬度为2B、附着力为0~1级、光泽为102,固化速度快,能够满足水性UV固化涂料的应用要求。

参考文献:

- [1] 张正健. 基于钢管标识用UV油墨的研制[J]. 包装工程, 2011, 32(3): 25-27.
ZHANG Zheng-jian. Development of UV Ink for Steel Pipe Marking[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(3): 25-27.
- [2] 王韬. 水性UV涂料的研究进展[J]. 广州化工, 2009, 37(4): 23-38.
WANG Tao. Research Progress in Waterborne UV Coatings[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2009, 37(4): 23-38.
- [3] NIXON G. Radiation Curable Coatings—a new Coatings Process to Consider[C]//Proceedings of the 36th Annual Technical Conference, USA: Dallas, 1993. (余不详)
- [4] ANNE Lise, TROUTIER Thuilliez. Exfoliation and Liquid Crystal Phase Formation of Layered Double Hydroxide into Waterborne Polyurethane Coatings[J]. Soft Matter, 2011(7): 4242-4251.

(下转第69页)

- [3] 韩其文,杜仕国. 温湿度对黑药吸湿性与解潮性的影响[J]. 火炸药学报,1997(2):29-32.
HAN Qi-wen, DU Shi-guo. Effect of Temperature and Humidity to Moisture-Absorption and Deliquescence of Black Powder[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,1997(2): 29-32.
- [4] 曹营军,杜仕国,韩其文. 火药性能对膛压及初速的影响研究[J]. 火炸药学报,2002(1):7-11.
CAO Ying-jun, DU Shi-guo, HAN Qi-wen. The Research on Propellant Preformance Effect to Chamber Press and Initial Velocity[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2002(1):7-11.
- [5] 李良春,葛强,齐艳平. 改进包装进一步提高军用光学仪器贮运的防护性能[J]. 包装工程,2003,24(3):86-90.
LI Liang-chun, GE Qiang, QI Yan-ping. Packaging Improved to Improve Protective Properties of Military Optical Instruments Storage and Transportation[J]. Packaging Engineering,2003,24(3):86-90.
- [6] 侯国艳,冀志江,王静,等. 调湿材料的国内外研究概况[J]. 材料导报,2008,22(8):78-82.
HOU Guo-yan, JI Zhi-jiang, WANG Jing, et al. Domestic and Abroad Research Status of Humidity-control Materials[J]. Materials Review,2008,22(8):78-82.
- [7] 万国顺,蒋磊,李志广,等. 聚丙烯酸/丙烯酰胺恒湿树脂的制备及其性能研究[C]//第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集(第4分册). 2010年.(余不详)
WAN Guo-shun, JIANG Lei, LI Zhi-guang, et al. Research on Synthesis and Property of Poly(acrylic acid-acrylamide) Humidity Constant Resin[C]//The 7th National Conference on Functional Materials and Applications Symposium, 2010.
- [8] 黄红军,蒋磊,万国顺,等. 多孔聚氨酯-聚丙烯酸/丙烯酰胺复合材料的恒湿性能研究[J]. 化工新型材料,2012(1):20-23.
HUANG Hong-jun, JIANG Lei, WAN Guo-shun, et al. Study on Humidity Constant Property of Spongy Polyurethan-Poly(acrylic acid-co-acrylamide) Composite Material[J]. New Chemical Materials,2012(1):20-23.
- [9] ARUNDEL A V, STERLING E M, BIGGIN J H, et al. Indirect Health Effects of Relative Humidity in Indoor Environments[J]. Environment Health Perspectives, 1986,65:351.
- ~~~~~
- (上接第65页)
- [5] 魏燕彦. 乳液型紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯的涂膜性能及其影响因素[J]. 涂料工业,2007,37(5):30-33.
WEI Yan-yan. The Coating Properties of Waterborne UV-Curable Polyurethane Acrylate and Influencing Factors[J]. Paint & Coatings Industry,2007,37(5):30-33.
- [6] 庄宏清,肖华. UV固化水性环氧树脂的合成研究[J]. 热固性树脂,2008,23(3):14-18.
ZHUANG Hong-qing, Xiao Hua. Synthesis of UV Curing Waterborne Epoxy Resin[J]. Thermosetting Resin, 2008,23(3):14-18.
- [7] 赵地顺. 相转移催化原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
ZHAO Di-shun. Phase Transfer Catalysis Principles and Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [8] 中国国家标准汇编[G]. 北京:中国标准出版社,2009.(余不详)
China National Standards[G]. Beijing: China Standards Press,2009.(余不详)
- [9] 刘建学. 实用近红外光谱分析技术[M]. 上海:科学出版社,2007.
LIU Jian-xue. The Utility of Near Infrared Spectral Analysis Technology[M]. Shanghai: Science Press,2007.
- [10] 王沛熹. 丙烯酰氯的应用及开发[J]. 精细化工原料及中间体,2005(11):34-35.
Wang Pei-xi. Application and Development Of Acryloyl Chloride[J]. Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates,2005(11):34-35.
- [11] 程耀波. 一种含氟丙烯酸酯单体的合成与表征[J]. 精细化工,2009,26(4):395-398.
CHENG Yao-bo. Synthesis and Characterization of a Fluorinated Acrylate Monomer[J]. Fine Chemicals, 2009,26(4):395-398.
- [12] 李刚. 采用相转移催化法制备苯二甲酰亚胺基甲基聚苯乙烯[J]. 高等学校化学学报,2007,28(4):783-788.
LI Gang. Synthesis of Phthalimido Methyl Polystyrene Using Chloromethylated Polystyrene as Start Substance-via Phase-transfer Catalysis[J]. Chemical Journal of Chinese Universities,2007,28(4):783-788.
- [13] XIAO Liang-zhao. Phase Transfer Catalyst Supported, Room-temperature Biphasic Synthesis: a Facile Approach to the Synthesis of Coordination Polymers[J]. Dalton Trans,2012(41):4320-4323.
- [14] 问双双. 表面施胶剂对油墨附着力的影响探究[J]. 包装工程,2011,32(1):33-35.
WEN Shuang-shuang. Influence of Surface Sizing Agent on Adhesion of Ink[J]. Packaging Engineering,2011,32(1):33-35.