

丙烯酸系列化学品

高固含低黏度生物基氟碳树脂的合成及性能

周丽莎¹, 安桂磊¹, 黄百涛¹, 吴英魁¹, 陈博涵², 齐文^{1,2*}

(1. 广西民族大学 化学化工学院 林产化学与工程国家民委重点实验室 广西林产化学与工程重点实验室/协同创新中心, 广西 南宁 530006; 2. 大连理工大学, 辽宁 大连 116012)

摘要: 将生物基原料氢化松香醇与三乙胺、对羟基苯甲醚、丙烯酰氯反应制备了可聚合的丙烯酸氢化松香醇酯, 然后其与一系列丙烯酸及其衍生物通过共聚, 制备了高固含低黏度生物基氟碳树脂。结合分子动力学模拟, 分析了丙烯酸氢化松香醇酯降黏机理, 探究了生物基氟碳树脂成膜后的涂膜性能。结果表明, 随着丙烯酸氢化松香醇酯质量分数的增加, 改性氟碳树脂运动黏度降低; 当丙烯酸氢化松香醇酯质量分数为18.6%时, 改性氟碳树脂固含量为78.56%, 其运动黏度与石油树脂叔碳酸乙烯酯改性氟碳树脂相当, 远低于不含大体积侧基的改性氟碳树脂; 与叔碳酸乙烯酯相比, 丙烯酸氢化松香醇酯的空间体积更大, 侧基体积效应更明显, 分子间作用力小, 降黏效果好; 丙烯酸氢化松香醇酯改性氟碳涂膜硬度、附着力高于叔碳酸乙烯酯改性氟碳涂膜, 耐化学腐蚀性略低于叔碳酸乙烯酯改性氟碳涂膜。

关键词: 生物基氟碳树脂; 防腐涂料; 高固含量; 氢化松香; 丙烯酸系列化学品

中图分类号: TQ630.43; TQ320.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 05-1143-09

Synthesis and properties of biobased fluorocarbon resin with high solid content and low viscosity

ZHOU Lisha¹, AN Guilei¹, HUANG Baitao¹, WU Yingkui¹, CHEN Bohan², QI Wen^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, State Ethnic Affairs Commission, Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi Collaborative Innovation Center for Chemistry and Engineering of Forest Products, Nanning 530006, Guangxi, China; 2. Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China)

Abstract: Polymerizable hydroabietyl acrylate was prepared from the reaction of biomass raw material hydrogenated rosinol with triethylamine, *p*-hydroxyanisole and acryloyl chloride, and then copolymerized with a series of acrylates and their derivatives to obtain a bio-based fluorocarbon resin with high solid content and low viscosity. The viscosity reduction mechanism of hydroabietyl acrylate was analyzed by molecular dynamics simulation method. And the coating performance of bio-based fluorocarbon resin was further explored. The results indicated that the kinematic viscosity of modified fluorocarbon resin decreased with the increase of the mass fraction of hydroabietyl acrylate. When the mass fraction of hydroabietyl acrylate was 18.6%, the solid content of modified fluorocarbon resin was 78.56%, with its kinematic viscosity equivalent to that of fluorocarbon resin modified by vinyl neodecanoate but far lower than that of modified fluorocarbon resin without large volume side groups. Compared with petroleum resin vinyl neodecanoate, hydroabietyl acrylate exhibited larger space volume, more obvious side group volume effect, lower intermolecular interaction force and lower viscosity. In comparison to that modified by vinyl neodecanoate, fluorocarbon coating modified by hydroabietyl acrylate displayed higher hardness and adhesion, and slightly lower chemical corrosion resistance.

收稿日期: 2023-06-12; 定用日期: 2023-07-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230473

基金项目: 广西科技厅广西科技基地和人才专项(桂科 AD20297016); 广西高等学校千名中青年骨干教师培育计划项目; 广西民族大学2019年引进人才科研启动项目(2019KJQD11); 广西自然科学基金面上项目(桂科 2021JJA160107)

作者简介: 周丽莎(1995—), 女, 硕士生, E-mail: 631944255@qq.com。联系人: 齐文(1984—), 女, 副教授, E-mail: qiwen596@gxmzu.edu.cn。

Key words: biobased fluorocarbon resin; anticorrosive coatings; high solid content; hydrogenated rosin; acrylic series chemicals

氟碳树脂因其优异的耐老化性能, 在防腐涂料领域具有广泛的应用^[1-3]。随着绿色、低碳经济的发展, 溶剂型氟碳防腐涂料因其体系中含有较多溶剂, 挥发性有机化合物 (VOC) 含量较高, 应用受到限制^[4-5]。为降低溶剂型涂料中 VOC 的含量, 进一步改善溶剂型氟碳防腐涂料环保性, 开发高固含低黏度氟碳涂料成为重要途径之一^[6-7]。高固体分涂料降低黏度一般有以下两种方法: 一是使用活性稀释剂, 另一种是改性基料树脂。活性稀释剂可参与交联反应, 最终成为膜材料的一部分, 但它们往往与基料树脂的相容性不好, 容易引起组分分离, 最终造成涂膜光泽低, 膜软而不透明, 且耐化学性差; 此外, 也无法用活性稀释剂得到固含量高于 70% 的树脂^[8-11]。一般高固体分丙烯酸酯涂料固含量要求达到 70% 以上, 在常温喷涂黏度下相对分子质量 (简称分子量) 要求在 4000 以下^[12-13]。THOMAS 等^[14]采用叔碳酸乙烯酯 (VV-10) 作为聚合单体, 可降低树脂黏度, 为合成高固含低黏度氟碳树脂的研究提供了思路^[15]。

松香作为一种重要的生物质资源, 在涂料、油墨等涂层材料改性中得到了广泛的应用^[16-17]。松香分子结构式 (图 1a、c、e) 中含有大体积的刚性三元菲环及极性羧基, 可增加改性体系的硬度及附着力; 同时, 结构中的羧基具有反应活性, 可在松香结构的基础上引入可聚合基团, 进而将松香结构引入到大分子的侧链中, 达到改性目的^[18-20]。然而, 相关研究表明, 松香的引入虽然提高了体系的硬度, 但也使体系脆性增大; 结构中不饱和双键的存在使材料耐老化性能下降, 限制了松香的应用^[21-22]。

氢化松香是经过加氢处理后的松香衍生物^[23], 其分子结构 (图 1b、d、f) 中既保留了可反应的羧基, 同时减少了 1~2 个双键, 分子结构空间体积大, 但其刚性得到了缓解。与松香相比, 氢化松香的耐老化性更为优异, 兼具硬和柔韧的特点^[24]。本文以氢化松香醇为原料, 制备可聚合氢化松香衍生物, 并以此为聚合单体, 与添加的甲基丙烯酸十二氟庚酯等单体通过半连续滴加法有望合成高固含低黏度生物基氟碳树脂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢化松香醇 (ABITOL-E), 美国伊士曼公司; 丙烯酰氯, 分析纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 叔碳酸乙烯酯 (VV-10), 工业级, 佛山今佳新材料科技有限公司; 六亚甲基二异氰酸酯 (HI 100 ap), 巴斯夫 (中国) 有限公司; 对羟基苯甲醚, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 三乙胺、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、巯基乙醇、二甲苯、乙酸丁酯等, 均为市售分析纯。

BGD506/2 铅笔硬度计、BGD500S 漆膜附着力测试仪, 广州标格达精密仪器有限公司; Nicolet iS 10 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司; 5977B 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; NDJ-5 涂-4 黏度计, 上海力辰邦西仪器科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 丙烯酸氢化松香醇酯的合成

将氢化松香醇 10 g (0.03 mol) 溶解在 20 g (0.03 mol) 四氢呋喃中, 然后置于三口烧瓶中, 同时加入 3.12 g (0.03 mol) 缚酸剂三乙胺和 0.0027 g (0.03 mol) 阻聚剂对羟基苯甲醚, 将 2.79 g (0.03 mol) 丙烯酰氯加入恒压滴液漏斗中, 并于 30 min 内滴入三口烧瓶中, 然后在 40 °C 下反应 5 h, 再升温至 60 °C 保温 2 h, 最后升温至 80 °C 保温 1 h, 结束反应后, 过滤反应混合物, 旋蒸滤液除去四氢呋喃, 后用二氯甲烷分液萃取下层样品再加入水洗掉杂质, 水层在上层, 样品在下层, 旋蒸掉有机溶剂, 得到浅黄色的液体即丙烯酸氢化松香醇酯, 产率为 77.9%, 其合成路线如下所示:

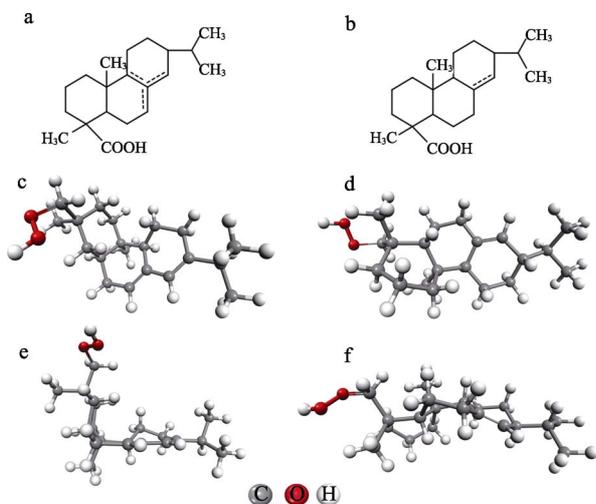
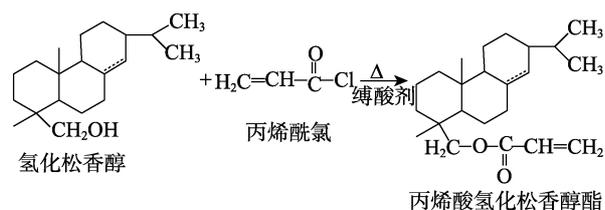


图 1 松香(a)与氢化松香(b)的分子结构式和松香(c、e)与氢化松香(d、f)的空间结构图

Fig. 1 Molecular structure of rosin (a) and hydrogenated rosin (b) and spatial structure diagram of rosin (c, e) and hydrogenated rosin (d, f)



1.2.2 氟碳树脂的合成

采用半连续滴加法合成丙烯酸氢化松香醇酯改性氟碳树脂(简称生物基改性氟碳树脂,下同)、VV-10 改性氟碳树脂以及不含大体积侧基的改性氟碳树脂(简称改性氟碳树脂,下同)。首先,将甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯及甲基丙烯酸十二氟庚酯单体按照质量比为 20.0 : 11.0 : 5.5 : 21.5 : 4.0 : 26.0 共混,再加入质量分数为 18.6%的丙烯酸氢化松香醇酯或 VV-10 或不加,配制总质量为 140.0 g 的单体组分。然后,将单体组分与 5.6 g 的引发剂(过氧化苯甲酸叔丁酯)和 2.8 g 的链转移剂(巯基乙醇)共混,备用。合成过程中采用溶剂半连续滴加工工艺^[25],称取 40 g 溶剂(二甲苯与乙酸丁酯质量比为 3 : 2)加到四口烧瓶中,升温至 110 °C,然后各原料(包括全部单体、引发剂和链转移剂)混合液质量的 15%加入四口烧瓶中,反应 0.5 h。再将剩余溶液在 3 h 内每 5 min 滴加 1 次,直到滴加完毕,然后保温 1 h,补充 4~5 滴引发剂以提高转化率,继续保温反应约 2 h,反应结束降温至 40 °C 出料,即得澄清透明黄色的高固体分改性氟碳树脂^[15]。

1.2.3 结构表征

气相色谱:色谱柱采用 Agilent HP-5 型毛细管柱,汽化室温度 265 °C,质谱检测器接口温度 250 °C,采用程序升温,60 °C 保持 2 min。以 20 °C/min 升温速率升温至 200 °C,继续以 10 °C/min 升温速率升到 280 °C。

红外光谱:将样品涂于 KBr 片表面,采用傅里叶变换红外光谱仪对合成的丙烯酸氢化松香醇酯及其改性氟碳树脂进行表征。

1.2.4 树脂物理性能表征

固含量根据 GB/T 1725—2007 测试。分子量根据 GB/T 27810—2011 测试。黏度根据 GB/T 1723—1993 采用涂-4 黏度计测定,并根据式(1)计算液体的运动黏度。为满足式(1)和(2)的测试黏度适用范围,根据树脂的实际固含量将 80 g 树脂均匀溶解在 56 g 溶剂中配成树脂溶液再进行测定。

$$t < 23 \text{ s 时, } t = 0.154 \mu + 11 \quad (1)$$

$$23 \text{ s} \leq t \leq 150 \text{ s 时, } t = 0.223 \mu + 6.0 \quad (2)$$

式中: t 为流出时间, s; μ 为运动黏度, mm^2/s 。

1.2.5 涂膜性能测试

涂膜干燥时间根据 GB/T 1728—2020 测定。冲击性根据 GB/T 1732—2020 测定。柔韧性根据 GB/T 1731—2020 标准测定。附着力根据 GB/T 5210—2006 采用拉开法测定。耐腐蚀性根据 HG/T 3792—2014 测定。

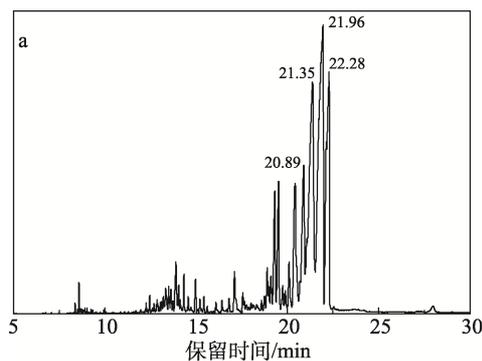
1.3 模拟方法

采用 Materials Studio 软件,首先构建各单体分子模型,根据分子结构式利用 Build Polymers 功能分别构建生物基改性氟碳树脂、VV-10 改性氟碳树脂、改性氟碳树脂,采用 Smart 算法对其进行结构优化,然后在 Amorphous Cell 模块中分别构建生物基改性氟碳树脂、VV-10 改性氟碳树脂和改性氟碳树脂的无定形分子模型。为了减小尺寸效应,且避免计算机的计算量太大,每个模型中均包含 3000~4000 个原子数,每个模型均构建 10 个构象,进行能量最小化处理,选取能量最低的构型进行迭代次数 5000 的结构优化,随后在 Forcite 模块中利用 Anneal 程序进行 5 个循环,温度梯度 50 K,经 300 K 升温到 600 K 再降温到 300 K 进行等温等压系综(NPT)的退火处理。退火结束后,首先在等温等容系综(NVT)进行 100 ps 的动力学计算以稳定系统,然后在 NPT 下进行 500 ps 的动力学计算,保存运动轨迹,计算各分子占有体积、自由体积分数及分子间相互作用力能。整个模拟过程中,温度为 298 K,压强 0.0001 GPa,选用 COMPASS II 力场、Anderson 控温器和 Berendsen 控压器,静电作用和范德华作用求和分别采用 Ewald 方法和 Atom-based 方法,非键截取半径取 15.5 Å,样条宽度取 1 Å,缓冲宽度取 0.5 Å (1 Å=0.1 nm,下同)。氢键能量使用 Dreiding 力场计算。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸氢化松香醇酯结构表征

图 2 为氢化松香醇及丙烯酸氢化松香醇酯的气相色谱图。



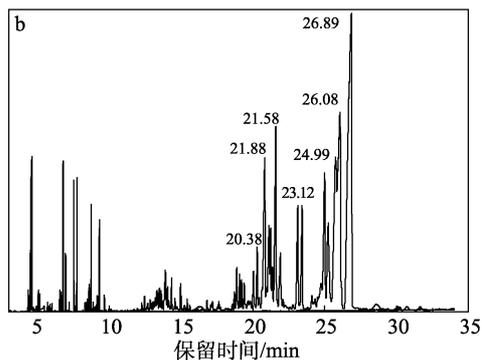


图 2 氢化松香醇(a)及丙烯酸氢化松香醇酯(b)的气相色谱图

Fig. 2 Gas chromatography diagrams of hydrogenated rosinol (a) and hydroabietyl acrylate (b)

由图 2 可见, 氢化松香醇(图 2a)的保留时间为 20~23 min, 丙烯酸氢化松香醇酯(图 2b)的保留时间为 23~27 min, 反应转化率约为 77.59%(通过积分峰面积计算)。

图 3 为氢化松香醇及丙烯酸氢化松香醇酯的 FTIR 谱图。

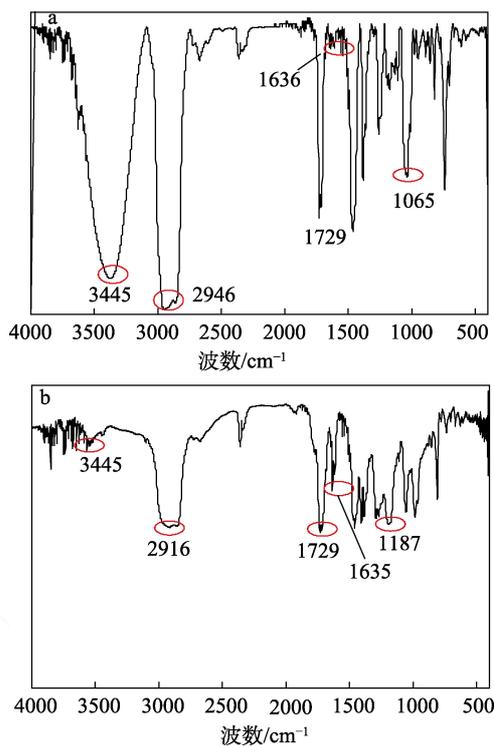


图 3 氢化松香醇(a)及丙烯酸氢化松香醇酯(b)的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of hydrogenated rosinol (a) and hydroabietyl acrylate (b)

由图 3a 可见, 氢化松香醇原料在 3445、2946、1636 和 1065 cm^{-1} 处有较强的吸收峰, 主要对应于羟基 O—H 键的伸缩振动、甲基 C—H 键的伸缩振动、双键 C=C 键的伸缩振动和羧基中 C—O 键的伸缩振动; 由图 3b 可见, 3445 cm^{-1} 处对应于 O—H

键的伸缩振动峰明显减弱, 同时在 1729、1187 cm^{-1} 处出现明显的酯基 C=O 键的伸缩振动吸收峰和 C—O—C 键伸缩振动吸收峰, 以及 1635 cm^{-1} 处明显的 C=C 键伸缩振动吸收峰, 说明氢化松香醇已与丙烯酰氯发生反应生成酯, 得到了可聚合的丙烯酸氢化松香醇酯单体。

2.2 改性氟碳树脂物理性能

2.2.1 黏度及分子量

图 4 为分别采用 VV-10 及丙烯酸氢化松香醇酯为单体制备的改性氟碳树脂的黏度随 2 种单体质量分数的变化曲线。由图 4 可见, 随 2 种单体质量分数的增加, 改性氟碳树脂运动黏度均呈下降趋势; 生物基改性氟碳树脂体系随单体质量分数的增加, 运动黏度下降趋势更为明显。

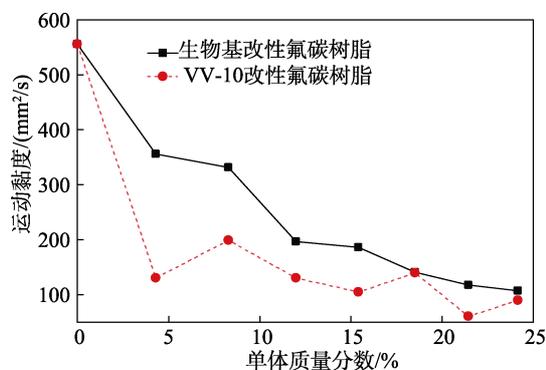


图 4 不同氟碳树脂体系单体质量分数-黏度曲线
Fig. 4 Momer mass fraction-viscosity curves of different fluorocarbon resin systems

分子量是影响聚合物黏度的重要因素, 因此分别测定了不含大体积侧基结构的改性氟碳树脂、VV-10 及丙烯酸氢化松香醇酯质量分数为 18.6% 改性氟碳树脂的相对分子量及运动黏度, 如表 1 所示。由表 1 可见, 3 种改性氟碳树脂体系的数均分子量及重均分子量总体相差不大, 其中不含大体积侧基结构改性氟碳树脂分子量相较其他 2 种改性树脂更小; VV-10 改性氟碳树脂略高于生物基改性氟碳树脂。生物基改性氟碳树脂与 VV-10 改性氟碳树脂运动黏度相差不大, 二者运动黏度远小于不含大体积侧基结构改性氟碳树脂。

表 1 不同氟碳树脂体系相对分子量及运动黏度
Table 1 Relative molecular mass and kinematic viscosity of different fluorocarbon resin systems

树脂体系	数均分子量	重均分子量	Z 均分子量	运动黏度/ (mm^2/s)
改性氟碳树脂	4104	8239	12776	556
VV-10 改性氟碳树脂	5379	12901	22842	139
生物基改性氟碳树脂	5214	10825	17984	141

2.2.2 固含量及羟值

固含量对树脂体系有一定的影响。在3种氟碳树脂合成过程中,反应单体的总质量为140 g,溶剂总质量40 g,因此,所得氟碳树脂的理论固含量为77.78%。合成过程中由于部分溶剂损失,实测固含量(表2)较理论固含量偏大,其中不含大体积侧基结构改性氟碳树脂固含量偏大,为81.87%,而其余2种改性氟碳树脂固含量相差不大,为78.26%和78.56%。结合改性氟碳树脂体系运动黏度数据(表1)分析可知,3种氟碳树脂体系固含量基本一致,但运动黏度有较大差别,进一步说明改性氟碳树脂体系运动黏度可能与其中VV-10和丙烯酸氢化松香醇酯的含量有关,与固含量关系不大。

表2 不同氟碳树脂体系固含量及羟值

Table 2 Solid content and hydroxyl value of different fluorocarbon resin systems

树脂体系	实测固含量/%	羟值/(mg KOH/g)	理论固化剂用量
改性氟碳树脂	81.87	100	1 : 0.150
VV-10 改性氟碳树脂	78.26	70	1 : 0.105
生物基改性氟碳树脂	78.56	92	1 : 0.138

注:理论固化剂用量为氟碳树脂羟基与异氰酸酯固化剂的异氰酸酯基等物质的量反应时消耗的树脂与固化剂质量比。

3种氟碳树脂结构中都含有羟基,此羟基可以与异氰酸酯类固化剂反应使氟碳树脂在常温下发生固化形成涂膜。羟基的存在使得体系分子间相互作用可能存在氢键键合,通常羟基含量越高,分子间相互作用力越强,运动黏度越大。因此,实验测得3种氟碳树脂结构中羟基的含量,并根据测得的羟值,计算了理论固化剂用量,如表2所示。由表2可见,不含大体积侧基结构改性氟碳树脂羟值最大为100 mg KOH/g;其次是生物基改性氟碳树脂,其羟值为92 mg KOH/g;最后VV-10改性氟碳树脂,其羟值为70 mg KOH/g。结合改性氟碳树脂体系运动黏度数据(表1)分析可知,3种氟碳树脂运动黏度大小顺序与羟基含量顺序一致。尤其是生物基改性氟碳树脂羟值仅比不含大体积侧基结构改性氟碳树脂少8 mg KOH/g,但树脂运动黏度由556 mm²/s下降至141 mm²/s。这说明,丙烯酸氢化松香醇酯作为合成单体时形成的大空间体积侧基可能是影响改性氟碳树脂体系运动黏度的主要因素。

2.3 丙烯酸氢化松香醇酯降黏机理分子动力学分析

为进一步分析丙烯酸氢化松香醇酯作为反应单体时的降黏机理,采用分子动力学模拟,分别计算了VV-10及丙烯酸氢化松香醇酯单体的分子空间体积以及3种改性氟碳树脂的自由体积、占有体积和

分子间相互作用力情况,从空间体积效应及分子间力学效应两方面分析丙烯酸氢化松香醇酯分子结构对改性氟碳树脂运动黏度的影响。

2.3.1 单体分子空间体积

图5为VV-10及丙烯酸氢化松香醇酯两种单体的分子空间结构图。可见,与VV-10(图5a)相比,丙烯酸氢化松香醇酯(图5b)结构中含有3个六元环结构,其分子空间体积更大。通过计算得到VV-10的空间占有体积为276.7 Å³,丙烯酸氢化松香醇酯的空间占有体积为447.4 Å³,约为VV-10的1.6倍。

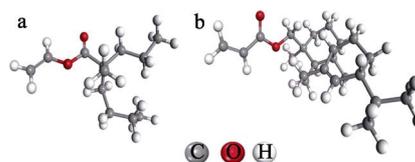


图5 VV-10(a)和丙烯酸氢化松香醇酯(b)单体分子空间结构图

Fig. 5 Monomeric molecular spatial structure diagram of VV-10 (a) and hydroabietylacrylate (b)

2.3.2 聚合物体系自由体积

图6为3种改性氟碳树脂的单条无规共聚物的分子链结构模型。可见,不含大体积侧基的改性氟碳树脂(图6a),其C—C主链外侧环绕着十二氟庚酯侧基及较小的甲基、甲酯基、羟基等侧基基团;而VV-10单体聚合后,新增空间体积相对较大的叔烷基结构作为侧基环绕分布在C—C主链外侧(图6b);相类似,丙烯酸氢化松香醇酯单体聚合后,新增氢化松香醇酯的结构作为侧基,环绕分布在C—C主链外侧(图6c),并且氢化松香醇酯侧基的空间体积明显大于叔烷基侧基。

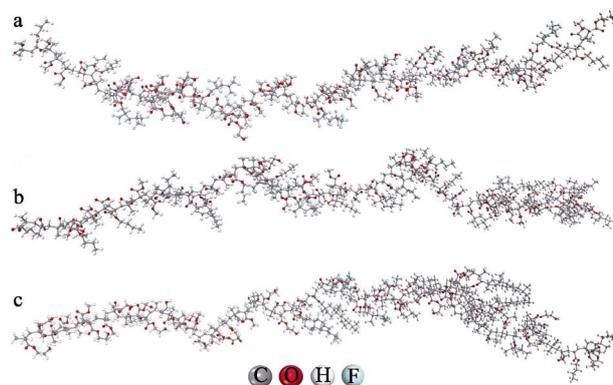


图6 改性氟碳树脂(a)、VV-10 改性氟碳树脂(b)和丙烯酸氢化松香醇酯改性氟碳树脂(c)聚合物分子空间结构模型

Fig. 6 Molecular spatial structure model of modified fluorocarbon resin (a), VV-10 modified fluorocarbon resin (b) and hydroabietyl acrylate modified fluorocarbon resin (c)

3 种改性氟碳树脂体系的自由体积和单条聚合物链平均占有体积如表 3 所示。由表 3 可知, 从自由体积及自由体积分数来看, 3 种改性氟碳树脂中不含大体积侧基结构改性氟碳树脂最大, 而 VV-10 改性氟碳树脂与生物基改性氟碳树脂自由体积及自由体积分数相差不大, 相对较小; 从单条分子链平均占有体积来看, 不含大体积侧基结构改性氟碳树脂的分子平均占有体积最小, VV-10 改性氟碳树脂与生物基改性氟碳树脂平均占有体积相差不大, 但二者明显大于改性氟碳树脂。由于 VV-10 改性氟碳树脂与生物基改性氟碳树脂中添加的 VV-10 与丙烯酸氢化松香醇酯单体质量分数相同, 根据丙烯酸氢化松香醇酯分子摩尔质量 (345 g/mol) 及 VV-10 分子摩尔质量 (198 g/mol) 计算, 合成共聚物中 VV-10 摩尔分数为 14.5%, 丙烯酸氢化松香醇酯的摩尔分数为 8.5%, 因此, 与 VV-10 相比, 丙烯酸氢化松香醇酯为单体合成聚合物的氢化松香酯侧基的体积效应更为明显。

表 3 不同氟碳树脂体系的自由体积与占有体积

Table 3 Free volume and occupied volume of different fluorocarbon resin systems

树脂体系	自由体积/ \AA^3	自由体积分数/%	单条链平均占有体积/ \AA^3
改性氟碳树脂	22148.9	42.6	9961.6
VV-10 改性氟碳树脂	8218.3	23.6	13293.3
生物基改性氟碳树脂	8494.2	24.7	12967.8

2.3.3 聚合物分子间相互作用力

分子间径向分布函数 [$g(r)$] 可以揭示非键原子间相互作用方式和本质, 其中氢键作用范围为 2.6~3.1 \AA , 范德华作用范围为 3.1~5.0 \AA 。图 7 为不同改性氟碳树脂分子间径向分布曲线及其二阶导数。如图 7a 所示, VV-10 改性氟碳树脂与生物基改性氟碳树脂的径向分布曲线非常接近, 二者与不含大侧基的改性氟碳树脂的分布曲线相差较大; 3 种改性氟碳树脂体系均在 3.1~5.0 \AA 范围内出现峰值, 这说明 3 种改性氟碳树脂的纯物质分子间的相互作用方式主要为范德华作用力。对 3 种改性氟碳树脂径向分布曲线进行二阶求导以后, 由图 7b~d 可见, 不含大侧基的改性氟碳树脂的峰值极大值出现在 2.6~3.1 \AA 范围, 而另外两种树脂峰值极大值出现在 3.1~5.0 \AA , 说明 3 种改性氟碳树脂中不含大侧基的改性氟碳树脂分子间氢键作用更强, 这与不含大侧基的改性氟碳树脂羟值最高 (表 2)、运动黏度较大 (表 1) 的实验数据相一致。因此, VV-10 与丙烯酸氢化松香醇酯作为聚合单体时, 形成的大体积侧基带来空间位阻效应可能具有降低分子间相互作用力的效果, 进而降低树脂运动黏度。

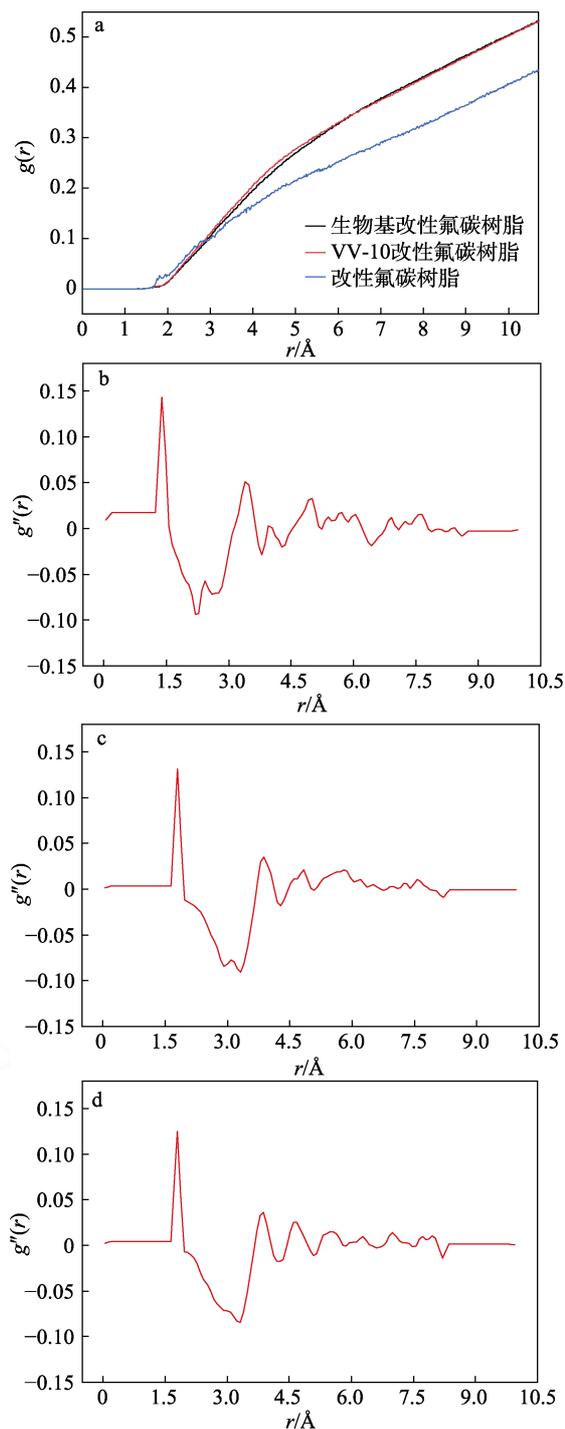


图 7 不同改性氟碳树脂分子间径向分布曲线(a)和改性氟碳树脂(b)、VV-10 改性氟碳树脂(c)、丙烯酸氢化松香醇酯改性氟碳树脂(d)径向分布曲线二阶导数
Fig. 7 Radial distribution curves of different modified fluorocarbon resins (a) and second derivative of radial distribution curves of modified fluorocarbon resin (b), VV-10 modified fluorocarbon resin (c), hydroabietyl acrylate modified fluorocarbon resin (d)

为进一步表征 3 种改性氟碳树脂体系各自分子间的相互作用力情况, 分别计算了 3 种改性氟碳树脂体系的静电作用能、范德华作用能、氢键作用能, 结果如表 4 所示。由表 4 可见, 3 种改性氟碳树脂体系中

不含大侧基的改性氟碳树脂,其分子间的静电作用能、范德华作用能和氢键作用能绝对值最大,而VV-10改性氟碳树脂与生物基改性氟碳树脂相差不大,在静电作用能和氢键作用能方面明显小于不含大侧基的改性氟碳树脂。这一趋势与不同改性氟碳树脂体系的运动黏度大小(表1)趋势一致。说明丙烯酸氢化松香醇酯作为聚合单体时,氢化松香醇酯侧基的空间效应,可有效降低分子间相互作用力,降低氟碳树脂的运动黏度。

表4 不同氟碳树脂体系中分子间相互作用力

Table 4 Intermolecular interaction forces in different fluorocarbon resin systems

树脂体系	静电作用能/ (kJ/mol)	范德华作用 能/(kJ/mol)	氢键作用能/ (kJ/mol)
改性氟碳树脂	-239.74	-656.41	-129.71
VV-10 改性氟碳树脂	-113.74	-502.01	-75.42
生物基改性氟碳树脂	-119.63	-438.26	-72.81

2.4 改性氟碳树脂涂膜性能

3种改性氟碳树脂结构中均含有羟基,可以与异氰酸酯固化剂按照质量比在常温下固化成涂料,可应用于海洋防腐。因此,根据HG/T 3792—2014《交联型氟树脂涂料》的方法分别表征了3种改性氟碳树脂涂膜的干燥时间、机械性能及防腐性能。

2.4.1 干燥时间

表5为3种改性氟碳树脂涂膜干燥时间。

表5 不同氟碳树脂体系涂膜干燥时间

Table 5 Coating drying time of different fluorocarbon resin systems

树脂体系	树脂与固化剂 质量比	表干 时间/min	实干 时间/h
改性氟碳树脂	1:0.187	7.0	6.8
VV-10 改性氟碳树脂	1:0.131	4.0	5.0
生物基改性氟碳树脂	1:0.172	4.0	2.0

注:以六亚甲基二异氰酸酯为固化剂,固化剂用量为理论固化剂用量的1.25倍。

由表5可见,生物基改性氟碳树脂与VV-10改性氟碳树脂的表干时间比改性氟碳树脂更短,4.0 min漆膜表面就已经不黏手,达到了表干。生物基改性氟碳树脂实干时间最短,2.0 h就可以达到实干。这

可能是由于生物基改性氟碳树脂与VV-10改性氟碳树脂的运动黏度较低,有利于固化剂分子在体系中的运动,提高固化反应速度。

2.4.2 涂膜机械性能

表6为3种改性氟碳树脂涂膜硬度、柔韧性、冲击及附着力等机械性能数据。

表6 不同氟碳树脂体系涂膜机械性能

Table 6 Coating mechanical properties of different fluorocarbon resin systems

树脂体系	硬度/H	柔韧性/mm	冲击/cm	附着力/MPa
改性氟碳树脂	1	0.5	100	5.71
VV-10 改性氟碳树脂	2	0.5	100	5.67
生物基改性氟碳树脂	3	0.5	100	7.57

由表6可见,3种改性氟碳树脂涂膜的柔韧性和抗冲击性较好,经0.5 mm弯曲、100 cm高度冲击,漆膜表面均未见破坏。而生物基改性氟碳树脂涂膜的硬度可以达到3H,高于VV-10改性氟碳树脂及改性氟碳树脂涂膜的硬度。3种改性氟碳树脂涂膜中生物基改性氟碳树脂涂膜的附着力也最大,可达7.57 MPa,与VV-10改性氟碳树脂及改性氟碳树脂涂膜相比,有较大幅度的提升。可见,丙烯酸氢化松香醇酯单体的加入有效提升了氟碳树脂涂膜的硬度及附着力,起到了增强机械性能的效果。

2.4.3 涂膜防腐性能

将3种改性氟碳树脂涂膜涂覆在马口铁板表面,经养护后进行封边,并在不同的腐蚀环境〔水、质量浓度50 g/L的 H_2SO_4 、饱和 $Ca(OH)_2$ 、质量浓度3.4 g/L的NaCl水溶液和人工海水〕中浸泡,每隔24 h观察涂膜表面情况。表7为3种改性氟碳树脂涂膜表面首次出现锈点的时间。由表7可知,改性氟碳树脂、VV-10改性氟碳树脂、生物基改性氟碳树脂涂膜在水中腐蚀的时间分别为1 d出现锈点、3 d明显失光、2 d起泡且生锈;在酸中时,这三者腐蚀情况分别为3 d起泡且轻微失光,3 d涂层中间起泡且轻微锈点,2 d起泡且伴有锈点;在碱中,三者腐蚀情况分别为3 d轻微锈蚀,2 d锈蚀,1 d明显失光;在盐中,三者腐蚀情况分别为2 d轻微失光,1 d出现锈点,1 d出现锈点;在人工海水中,三者腐蚀情况分别为2 d有锈点,4 d轻微锈点,1 d出现失光。

表7 不同氟碳树脂体系涂膜初次出现腐蚀的时间

Table 7 Time when corrosion first occurring in coatings of different fluorocarbon resin systems

树脂体系	改性氟碳树脂涂膜	VV-10 改性氟碳树脂涂膜	生物基改性氟碳树脂涂膜
耐水性/d (破坏形态)	1 (锈点)	3 (明显失光)	2 (起泡且生锈)
耐酸性/d (破坏形态)	3 (起泡且轻微失光)	3 (起泡且轻微锈点)	2 (起泡且伴有锈点)
耐碱性/d (破坏形态)	3 (轻微锈蚀)	2 (锈蚀)	1 (明显失光)
耐盐性/d (破坏形态)	2 (轻微失光)	1 (锈点)	1 (锈点)
耐人工海水性/d (破坏形态)	2 (锈点)	4 (轻微锈点)	1 (失光)

图 8 为 3 种改性氟碳树脂涂层耐水 3 d、耐酸 3 d、耐碱 3 d、耐盐 2 d、耐人工海水 4 d 时涂层照片。对比图 8 可见,耐水 3 d 腐蚀情况,生物基改性氟碳树脂涂层最轻,改性氟碳树脂涂层最重;耐酸 3 d 腐蚀情况,VV-10 改性氟碳树脂涂层最轻,改性氟碳树脂涂层最重;耐碱 3 d 腐蚀情况,生物基改性氟碳树脂涂层最重,其他两种树脂涂层腐蚀情况相当;耐盐 2 d 腐蚀情况,3 种树脂涂层情况相当;耐人工海水 4 d 腐蚀情况,生物基改性氟碳树脂涂层相对严重,改性氟碳树脂涂层及 VV-10 改性氟碳树脂涂层较轻。

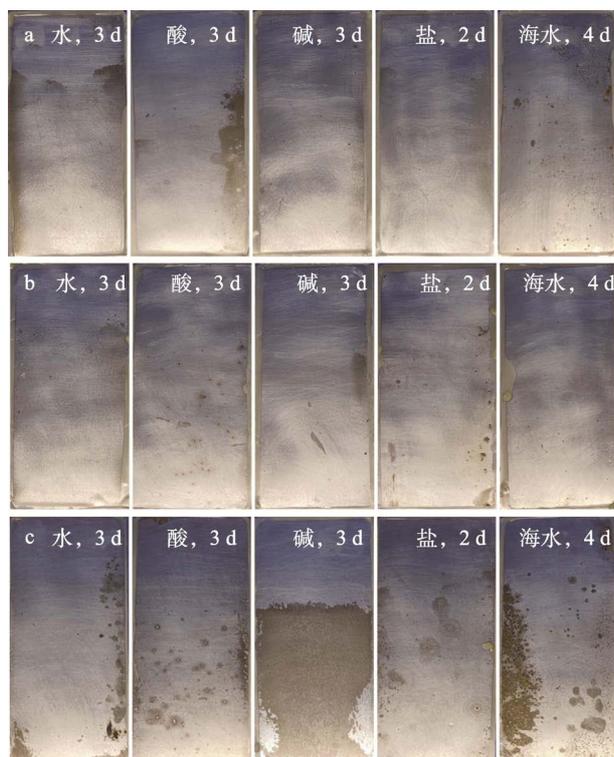


图 8 改性氟碳树脂(a)、VV-10 改性氟碳树脂(b)和生物基改性氟碳树脂(c)涂层首次出现腐蚀的照片

Fig. 8 Photographs of corrosion for the first time in coated resin of modified fluorocarbon resin coating (a), VV-10 modified fluorocarbon coating (b) and bio-based modified fluorocarbon coating (c)

在不同腐蚀环境浸泡 10 d 的 3 种改性氟碳树脂涂层形貌如图 9 所示。

由图 9 可见,浸泡 10 d 后,VV-10 改性氟碳树脂涂膜在盐、人工海水环境中,腐蚀情况最轻;而生物基改性树脂涂膜耐水及耐酸环境中,腐蚀情况相对较轻,耐碱、盐最差;但不含大侧基改性氟碳树脂涂膜在水、碱、盐、人工海水环境中,腐蚀情况均较重。可见,综合上述的各种物理性能和化学表征,生物基改性氟碳树脂作为海洋防腐涂料具有潜在的应用前景。

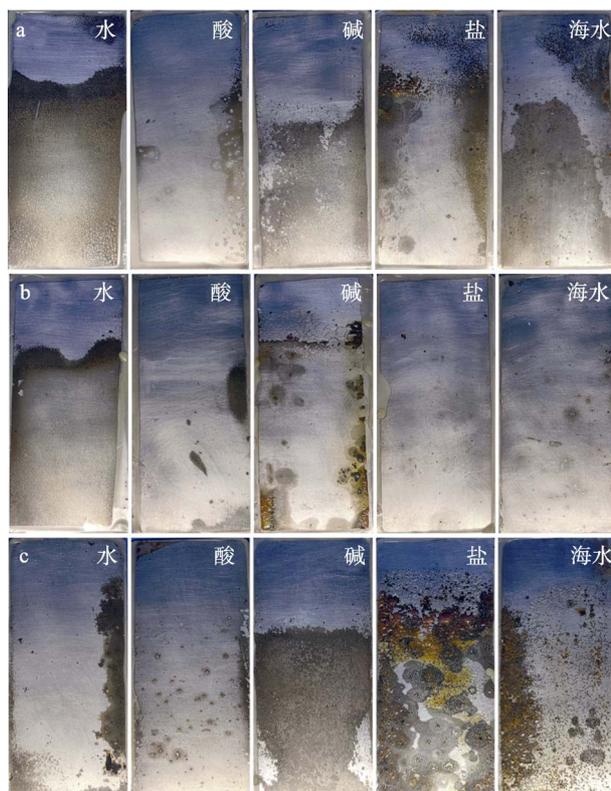


图 9 改性氟碳树脂(a)、VV-10 改性氟碳树脂(b)和生物基改性氟碳树脂(c)涂层浸泡 10 d 的腐蚀照片

Fig. 9 Corrosion photos of modified fluorocarbon resin coating (a), VV-10 modified fluorocarbon coating (b) and bio-based modified fluorocarbon coating (c) soaked for 10 d

3 结论

采用生物基原料氢化松香醇合成了丙烯酸氢化松香醇酯单体,并进一步合成了高固含低黏度的丙烯酸氢化松香醇酯改性氟碳树脂,与石油基原料 VV-10 对比,探究了丙烯酸氢化松香醇酯改性氟碳树脂的运动黏度、降黏机理及涂膜的机械性能与防腐性能,研究结果表明:

(1) 随丙烯酸氢化松香醇酯单体质量分数的增加,改性氟碳树脂运动黏度降低,当丙烯酸氢化松香醇酯单体质量分数为 18.6% 时,生物基改性氟碳树脂固含量为 78.56%,其运动黏度与叔碳酸乙烯酯单体改性氟碳树脂相当,远低于不含大体积侧基的改性氟碳树脂。

(2) 与石油树脂叔碳酸乙烯酯相比,丙烯酸氢化松香醇酯单体空间体积较大,空间效应更明显,使分子间相互作用力减小,降黏效果较好。

(3) 丙烯酸氢化松香醇酯改性氟碳涂料体系运动黏度低、干燥时间短,涂膜硬度为 3H、附着力为 7.57 MPa,高于叔碳酸乙烯酯改性氟碳涂料,涂膜耐腐蚀性略低于 VV-10 改性氟碳树脂。

参考文献:

- [1] ZHOU S F, ZHANG Y, CHEN J L, *et al.* Wear and corrosion resistance of fluorocarbon/epoxy blended coatings nanofilled by mechanically peeled few-layer fluorinated graphene[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 20(20): 2369-2384.
- [2] GAO J, WANG R, HANG Z, *et al.* Effect of membrane structure of waterborne coatings on the transport process of corrosive medium[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 124: 8-15.
- [3] EL-BINDARY A, KIWAAN H, SHOAIR A G, *et al.* Synthesis and characterization of hyperbranched silane-modified alkyd as a polymer for environmentally friendly low VOC polyurethane coatings[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2019, 49(2): 102-109.
- [4] WANG C, HAN Y, WANG W, *et al.* Polyvinyl chloride/epoxy double layer powder coating enhances coating adhesion and anticorrosion protection of substrate[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 158: 106335.
- [5] NAMEER S, DELTIN T, SUNDELL P E, *et al.* Bio-based multifunctional fatty acid methyl esters as reactive diluents in coil coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 105277.
- [6] THOMAS J, SINGH V, JAIN R. Synthesis and characterization of solvent free acrylic copolymer for polyurethane coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 145: 105677.
- [7] JOSEPH R. High-solids, low-VOC, solvent-based coatings[J]. *Metal Finishing*, 2010, 108(11/12): 78-89.
- [8] MUIZEHELT W J, HUBRT J C, NIELEN M W F, *et al.* Crosslink mechanisms of high-solids alkyd resins in the presence of reactive diluents[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 40(1/2/3/4): 121-130.
- [9] RENZ H, BRUCHMANN B. Pathways targeting solvent-free PUR coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 43(1/2/3): 32-40.
- [10] XIA Y Z (夏宇正), YU Q (虞倩), SHI S X (石淑先), *et al.* Preparation and performance of high solid content, low viscosity, ultra-water-resistant acrylic pressure sensitive adhesive[J]. *Chinese Adhesives (中国胶粘剂)*, 2021, 30(5): 14-20.
- [11] ZHOU T (周通), CAO X F (曹学飞), YANG S (杨昇), *et al.* Preparation and application of low viscosity and high solid content polyvinyl acetate emulsion adhesive[J]. *Forest Products Industry (林产工业)*, 2023, 60(3): 1-7.
- [12] CHIPLUNKAR P P, PRATAP A P. Utilization of sunflower acid oil for synthesis of alkyd resin[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 93: 61-67.
- [13] ZHAO H B, LI AW, GU J H, *et al.* Sol-gel preparation technology and new catalytic materials IV. Preparation of palladium composite film by new electroless plating process[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 18(6): 449-453.
- [14] THOMAS R R, ANTON D R, GRAHAMZHAO W F, *et al.* Preparation and surface properties of containing fluorinated monomers[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(10): 2883-2890.
- [15] ZHAO Z (赵贞), YAN F A (闫福安). Synthesis and properties of high solids fluorohydroxyacrylate resin[J]. *China Coatings (中国涂料)*, 2014, 29(12): 25-30.
- [16] LIU G F, WU G M, CHEN J, *et al.* Synthesis, modification and properties of rosin-based non-isocyanate polyurethanes coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 461-467.
- [17] KUGLER S, OSSOWICZ P, MALARCZYK-MATUSIAK K, *et al.* Advances in rosin-based chemicals: The latest recipes, applications and future trends[J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1651.
- [18] SON F, JIA P Y, XIA H Y, *et al.* Rosin-derived poly(vinyl chloride) plasticizer: Synthesis, structure, and properties[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2019, 7(9): 180-186.
- [19] XIE W D, YAN Q I, FU H Q. Study on novel rosin-based polyurethane reactive hot melt adhesive[J]. *Polymer for Advanced Technologies*, 2021, 32(11): 4415-4423.
- [20] LI T T, LIU X Q, JIANG Y H, *et al.* Bio-based shape memory epoxy resin synthesized from rosin acid[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2016, 25(11): 957-965.
- [21] PATHAK Y V, DORLE A K. Evaluation of pentaerythritol (rosin) estergum as coating materials[J]. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 1986, 12(11/12/13): 2217-2229.
- [22] LU Y J, ZHAO Z D, BI L W, *et al.* Preparation and polymerization of isopimaric acid derivatives[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(31): 47817.
- [23] LIU P, LIU X M, SABURI T, *et al.* Thermal stability evaluation of resin acids and rosin modified resins[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(45): 29102-29109.
- [24] WANG J F (王基夫), WU H (吴红), LIN M T (林明涛), *et al.* Synthesis and characterization of hydroabietyl acrylate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2009, 26(6): 599-604.
- [25] ALBERNAZ A F, AQUILANTI V, BARRETO P R P, *et al.* Interactions of hydrogen molecules with halogen-containing diatomics from Ab initio calculations: Spherical-harmonics representation and characterization of the intermolecular potentials[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(27): 5315-5324.
- [10] ARBATAN T, ZHANG L, FANG X, *et al.* Cellulose nanofibers as binder for fabrication of superhydrophobic paper[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210: 74-79.
- [11] ARBATAN T, FANG X, SHEN W. Superhydrophobic and oleophilic calcium carbonate powder as a selective oil sorbent with potential use in oil spill clean-ups[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(2): 787-791.
- [12] NAKAGAITO A N, YANO H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure[J]. *Applied Physics A*, 2005, 80(1): 155-159.
- [13] NOWAK T, MAZELA B, OLEJNIK K, *et al.* Starch-silane structure and its influence on the hydrophobic properties of paper[J]. *Molecules*, 2022, 27(10): 3136.
- [14] CHEN H, WANG B, LI J, *et al.* High-strength and super-hydrophobic multilayered paper based on nano-silica coating and micro-fibrillated cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 288: 119371.
- [15] KIM S H. Fabrication of superhydrophobic surfaces[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2008, 22(3/4): 235-250.
- [16] YANG H, DENG Y. Preparation and physical properties of superhydrophobic papers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 325(2): 588-593.
- [17] LI X W (李晓望), LI Y D (李煜东), WANG X (王鑫), *et al.* Analysis of the current status of cellulose-based superhydrophobic materials [J]. *Biomass Chemical Engineering (生物质化学工程)*, 2022, 56(1): 67-74.
- [18] ZHANG Q (张琦), JING Y (景宜), BAO K (包康), *et al.* Preparation and application of chitosan quaternary ammonium salt cross-linked amide copolymers[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2355-2363.
- [19] OZGUR S M, OKSMAN K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(3/4): 908-914.
- [20] YANG S (杨硕), ZHANG W M (张文梦), CHEN D Y (陈栋阳). Superhydrophobic spray paper of polyfluorenyl ether ketone and its properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 749-756.

(上接第 1126 页)