

研究论文

超支化聚酯的端基改性及其涂膜性能

王 勇¹, 朱延安², 瞿金清¹

(¹ 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640; ² 嘉宝莉化工集团股份有限公司, 广东 江门 529085)

摘要: 以三羟甲基丙烷为核多元醇, 二羟甲基丙酸为 AB₂ 型单体, 对甲苯磺酸为催化剂准一步法合成了第二代超支化聚酯 (HBP-0)。HBP-0 分别经己内酯和月桂酸改性得到改性超支化聚酯 (HBPs)。采用 FT-IR、¹H NMR 和 GPC 对 HBP-0 的结构和相对分子质量进行表征, 发现超支化聚酯的支化度为 0.43, 相对分子质量与理论相对分子质量比较接近, 相对分子质量分布系数只有 1.72。以甲苯二异氰酸酯加成物为交联剂, 考察了改性超支化聚酯交联涂膜性能, 结果表明, 3 种改性超支化聚酯的涂膜性能在光泽度、耐冲击性、附着力和柔韧性方面表现十分优异。其中 HBP-3 同时用己内酯和月桂酸改性具有最佳性能, 黏度最低为 7500 mPa·s, 涂膜表干 40 min, 且硬度达到 F。而单独用己内酯或月桂酸改性的 HBP-1 和 HBP-2 的相应数据分别为 7×10⁵ mPa·s、20 min 和 HB 及 17500 mPa·s、90 min 和 2B。

关键词: 超支化聚酯; 己内酯; 涂膜性能; 黏度

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.06.045

中图分类号: O 633.14

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2013) 06-2240-07

Modification of end groups of hyperbranched polyester and its film properties

WANG Yong¹, ZHU Yan'an², QU Jinqing¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ² Carpoly Chemical Group Co. Ltd., Jiangmen 529085, Guangdong, China)

Abstract: The second generation hyperbranched polyester (HBP-0) was synthesized by the pseudo-one step method with 2,2-bis (hydroxyl-methyl) propionic acid as AB₂ monomer, trimethylolpropane as core monomer and *p*-toluene sulfonic acid as catalyst. HBP-0 was modified with ϵ -caprolactone and lauric acid to prepare modified hyperbranched polyesters (HBP-1, HBP-2, and HBP-3). The structure and molecular weight of HBPs were characterized by FT-IR, ¹H NMR and GPC. HBP-0 was synthesized with 0.43 degree of branching and its molecular weight approached the theoretical value and distribution factor was 1.72. The film properties of modified HBPs cured by toluene diisocyanate adduct were studied, and the results showed that the modified HBPs displayed excellent film properties in the gross, impact resistance, adhesion and flexibility. HBP-3 modified by both ϵ -caprolactone and lauric acid exhibited the best properties, including lowest viscosity up to 7500 mPa·s, surface drying time of 40 min and pencil hardness of F. While the corresponding data of HBP-1 and HBP-2 modified only by ϵ -caprolactone or lauric acid were 7×10⁵ mPa·s, 20 min and HB; 17500 mPa·s, 90 min and 2B, respectively.

Key words: hyperbranched polyester; ϵ -caprolactone; film properties; viscosity

2012-09-20 收到初稿, 2013-01-09 收到修改稿。

Received date: 2012-09-20.

联系人: 瞿金清。第一作者: 王勇 (1988-), 男, 硕士研究生。

Corresponding author: Prof. QU Jinqing, cejqqu@scut.edu.cn

引言

超支化聚合物具有高度支化的分子结构赋予其低黏度、高溶解性和含有众多的活性端基官能团，在涂料、油墨、药物传输等领域具有广阔的应用前景，特别适合做高固体份和无溶剂涂料^[1-3]。可采用缩聚、加成聚合、开环聚合等反应制备超支化聚酯、聚醚、聚酰胺、聚氨酯、聚丙烯酸酯等，其中以超支化聚酯的研究居多^[4-5]。由于超支化聚酯在常温下黏度大甚至是固体，限制其在涂料中的应用。需对超支化聚酯进行改性以降低黏度和提高性能。常用改性方法主要是利用活性端羟基参与反应，引入刚性基团如苯环，官能基团如环氧基或双键，从而制备醇酸树脂、环氧树脂或UV固化树脂等。王延飞等^[6]以超支化聚酯为原料制备了改性醇酸树脂，以提高其与固化剂的相容性与涂膜透明性，但存在改性树脂的黏度高，不利于施工。Bat等^[7]以双季戊四醇为核单体合成了第二代超支化聚酯，然后以不饱和脂肪酸端基改性得到自干型超支化树脂，这种树脂成膜具有良好的柔韧性和附着力但硬度低，达不到涂料的应用要求。但上述改性会消耗大量的活性端羟基，较难适用于制备高性能双组分聚氨酯涂料。己内酯是一种黏度很低的物质，经羟基引发开环后仍然可以保留住羟基并且可以极大地增加柔韧性。Hong等^[8]将己内酯改性的超支化聚酯添加到环氧树脂中，发现涂膜的柔韧性和耐冲击性明显上升。Smet等^[9]将己内酯与二羟甲基丙酸反应合成出共聚超支化聚酯，相对于单独用二羟甲基丙酸合成超支化聚酯，共聚超支化聚酯的黏度明显降低并且涂膜柔韧性大大增加。本文在合成出第二代超支化聚酯的基础上首先用月桂酸改性降低黏度，然后用己内酯改性，在保留活性端羟基的同时，进一步降低黏度又提高性能。

1 实验部分

1.1 原料

2,2-二羟甲基丙酸(99%，DMPA)，三羟甲基丙烷(TMP)，己内酯，工业品，瑞典Perstorp公司；月桂酸，工业品，太平洋油脂化工有限公司；对甲苯磺酸(p-TSA)，分析纯，汕头市西陇化工厂；丙酮，分析纯，衡阳市凯信化学试剂有限公司；氢氧化钾，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；二月桂酸二丁基锡，分析纯，上海振品化工

有限公司；二甲苯、醋酸丁酯、醋酸乙酯、TDI加成物固化剂，一般工业品，由嘉宝莉化工集团股份有限公司提供。

1.2 分析与测试

FT-IR分析：采用美国PERKIN ELMER公司spectrum 2000傅里叶红外光谱仪进行红外分析。

¹H NMR分析：采用瑞士布鲁克AVANCE III400核磁共振仪对超支化聚酯进行结构分析，以氘代亚砷(DMSO-*d*₆)作溶剂。

分子量及其分布：在GPC系统(仪器：大连伊利特DG230-2脱气机，大连伊利特P230高压恒流泵，7725i进样器，日本SHOKO Scientific Shodex GPC KF805色谱柱，日本SHOKO Scientific Shodex RI-201H检测器)上进行聚合物的分子量及其分布的测定，以聚苯乙烯为标准，四氢呋喃为溶剂。

聚合物酸值测定：按GB/T 12008.5—89进行。

黏度测试：25℃下在美国BROOKFIELD黏度计上进行。

涂膜性能测试：分别按照GB/T 9754—2007、GB/T 6739—2006、GB/T 1731—1993、GB/T 20624.2—2006、GB/T 9286—1998和GB/T 4893.1—2005测试涂层的光泽、铅笔硬度、柔韧性、耐冲击性、附着力及耐化学品性，铅笔为上海中国铅笔一厂产的高级绘图铅笔，所用仪器均为天津市精科材料试验机厂生产。

1.3 超支化聚酯的合成

将DMPA(0.3 mol, 40.2 g)、TMP(0.1 mol, 13.4 g)、二甲苯(12.5 g)和催化剂*p*-TSA(0.2 g)加入带有搅拌桨、温度计和分水器的四口烧瓶中，氮气保护加热在140~150℃下回流至酸值为25 mg KOH·g⁻¹；再称取DMPA(0.6 mol, 80.4 g)、二甲苯(16 g)和*p*-TSA(0.4 g)加入四口烧瓶中，在140~150℃下回流反应2 h后，升温到180℃反应直至酸值到20 mg KOH·g⁻¹以下。旋蒸出二甲苯得到超支化聚酯。冷却得到浅黄色透明固体，配制成丙酮溶液，在甲苯中再沉淀得到纯化的超支化聚酯HBP-0，产率为89%。

1.4 超支化聚酯的改性

取上述合成的HBP-0和己内酯同时加入到带有搅拌桨、温度计和分水器的四口烧瓶中，以二月

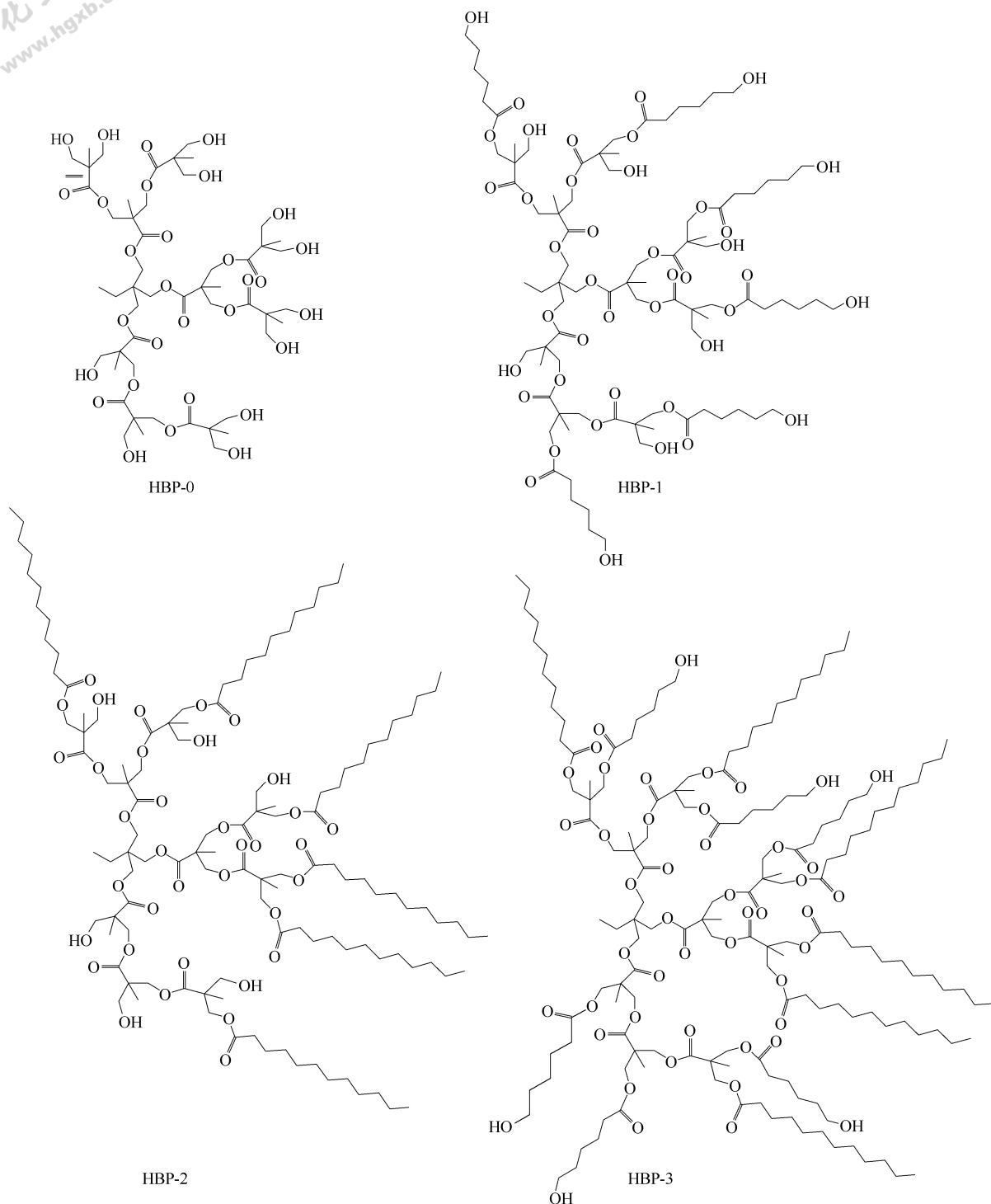


图 1 超支化聚酯的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of HBPs

桂酸二丁基锡为催化剂，通 N_2 保护下加热至 $180^\circ C$ 二甲苯回流反应 $2 h$ ^[8,10]。抽真空脱除回流溶剂，降温出料得到部分己内酯改性的超支化聚酯 HBP-1，产率为 98%。常温下测试黏度为 7×10^5 mPa · s。

取上述合成的 HBP-0 和月桂酸同时加入到带有搅拌桨、温度计和分水器的四口烧瓶中，以对甲苯磺酸为催化剂通 N_2 保护下加热至 $180^\circ C$ 二甲苯回流反应至酸值在 $15 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下^[11]。抽真空脱除回流溶剂，降温出料得到部分月桂酸改性

的超支化聚酯 HBP-2, 产率为 95%, 黏度为 17500 mPa·s。

采用相似的方法, HBP-0 首先用月桂酸改性, 测酸值到 15 mg KOH·g⁻¹ 以下。然后加入己内酯进行改性剩余羟基得到超支化聚酯 HBP-3, 产率为 96%, 黏度为 7500 mPa·s。HBP-0 经己内酯改性把外围大量羟基分散开减少了氢键, 月桂酸改性又引入柔性链段进一步降低黏度。改性 HBP 的配方如表 1 所列。超支化聚酯改性前后的化学结构式如图 1 所示。

表 1 HBP-0 的改性配方

Table 1 Modification formula of HBP-0/g

Ingredient	HBP-1	HBP-2	HBP-3
HBP-0	100	100	100
ε-caprolactone	58	—	58
lauric acid	—	101	101

Note: “—” means no addition of this material.

2 结果与讨论

2.1 红外表征

超支化聚酯改性前和改性后的的红外谱图如图 2 所示。超支化聚酯的羟基都位于链的末端, 易形成分子内和分子间氢键, 使 HBP-0 在 3430.5 cm⁻¹ 附近出现强又宽的吸收峰。改性超支化聚酯 HBP-1 在这一位置的吸收峰变得更尖而窄, 这是由于己内酯的引入使得外围羟基更加分散而不那么容易形成氢键。而 HBP-2 和 HBP-3 由于月桂酸封端了部分羟基, 在这一位置表现的特征峰强度和宽度明显小了很多。在 2969.3 cm⁻¹ 和 2877.5 cm⁻¹ 处的吸收峰为—CH₃、—CH₂—伸缩振动峰,

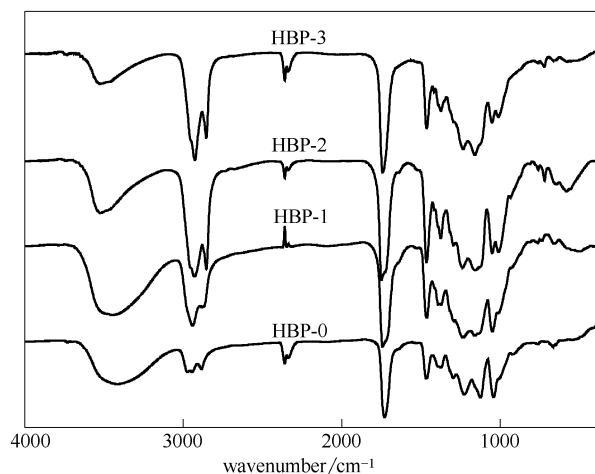


图 2 HBP 的红外谱图

Fig. 2 IR spectrum of HBPs

HBP-1、HBP-2 和 HBP-3 因分子外围存在长链烷基(己内酯和月桂酸中的烷基链), 这一位置的吸收峰要比没有分子内没有长链烷基的 HBP-0 要强。在 1732.4 cm⁻¹ 处的吸收峰是酯羰基的特征吸收峰, 而原料中羧基的特征吸收峰(1690 cm⁻¹) 则没有出现, 这表明羟基与羧基的确发生了酯化反应, 生成了超支化聚酯。

2.2 超支化聚酯的¹H NMR 分析

超支化聚酯 HBP-0 的¹H NMR 谱图如图 3(a) 所列, 其核磁共振峰(δ)的归属如下^[12-14]: 0.773~0.927 (—CH₃, H₉), 0.994~1.221 (—CH₃, H₂+H₅+H₇), 2.506 (DMSO-d₆), 3.319~3.681 (—CH₂OH, H₃), 3.758~3.956 (—CH₂OCO—, H₈), 3.978~4.338 (—CH₂OCO—, H₆), 4.656 [(—OH)_T, H₁], 4.965 [(—OH)_L, H₄]. 如图 3(b) 所示, 末端单元甲基(terminal-CH₃, 相对峰面积为 T)、线性单元甲基(linear-CH₃, 相对峰面积为 L)、支化单元甲基(dentritic-CH₃, 相对峰面积为 D) 中质子的共振峰分别在 1.021、1.077、1.172 处^[13-14]。

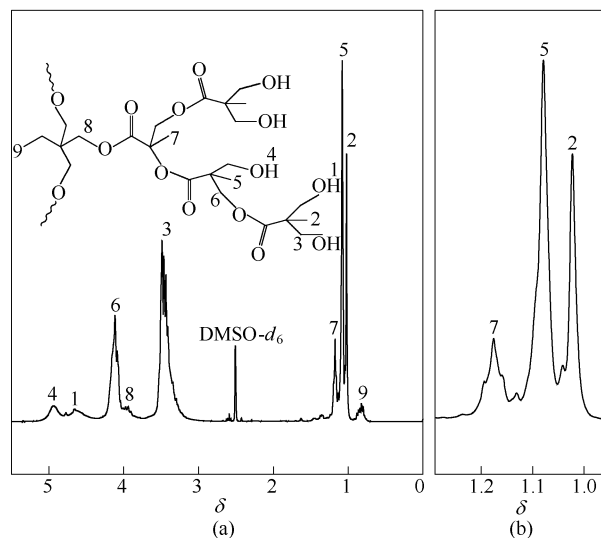


图 3 HBP-0 的¹H NMR 谱图及甲基放大部分谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectrum (a) and magnification of methyl region (b) of HBP-0

支化度是考察超支化聚合物结构非常重要的一个指标, 可以根据¹H NMR 的相对峰面积来计算它们的支化度。超支化聚合物的支化度主要有两种表达方式^[14]

$$DB_{\text{Fréchet}} = \frac{D+T}{D+L+T} \quad (1)$$

$$DB_{\text{Frey}} = \frac{2D}{2D+L} \quad (2)$$

根据图 3(b) 中各单元的相对峰面积可得到超支化聚酯的 $DB_{Fréchet}$ 为 0.49, DB_{Frey} 为 0.43。

图 4 所示是 HBP-1、HBP-2 和 HBP-3 的 1H NMR 谱图。相对于图 3, 可以看到: 3.221 ~ 3.569 处 $-CH_2OH$ 分裂为 (H2) 和 (H9) 两个峰, 2.194 ~ 2.327 处出现了 ($-OCOCH_2-$, H5) 的共振峰, 1.431 ~ 1.617 处 ($-CH_2CH_2CH_2-$, H3) 烷基链亚甲基峰^[10,15]。这些特征峰的出现说明己内酯已经连接上超支化聚酯, 但同时己内酯有部分进行自聚。

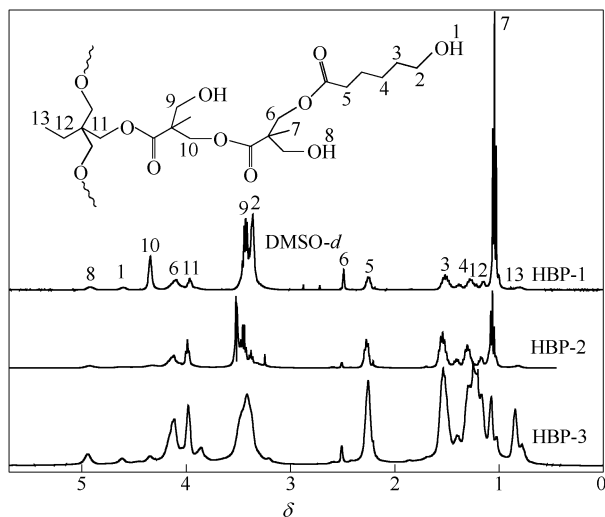


图 4 HBP 的 1H NMR 谱图

Fig. 4 1H NMR spectrum of HBPs

2.3 超支化聚酯凝胶色谱图 (GPC)

超支化聚合物的 GPC 谱图如图 5 所示, 它们的相对分子质量及其分布数据列于表 2。从 GPC 谱图可以看到, 谱图只含一个峰, 这说明合成的 HBP 中不存在其他小分子量物质, 反应体系均一, 没有反应物残留。HBP-0、HBP-2 和 HBP-3 的数均分子量 (M_n)/重均分子量 (M_w) 分别为 921/1589、1992/3218 和 2231/3973, 这与它们的理论相对分子质量 (分别为 1178、2270 和 2950) 是很接近的。HBP-0 是由 TMP 与 DMPA 按照 1 : 3 : 6 的反应制成的第二代 HBP, 因而理论相对分子质量计算得到 1178。HBP-0 理论上外围有 12 个羟基,

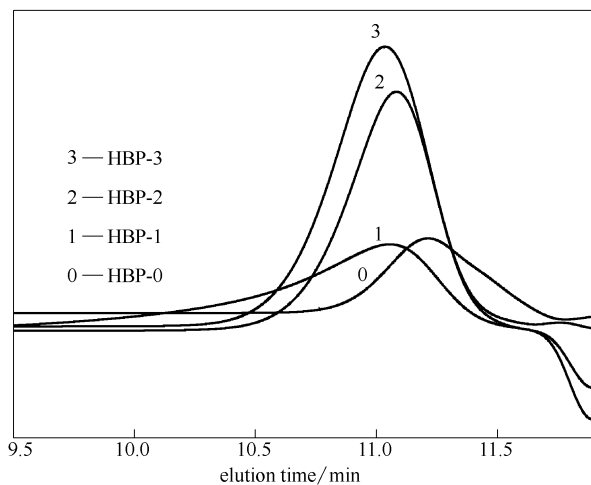


图 5 HBP 的 GPC 谱图

Fig. 5 GPC profile of HBPs

己内酯或月桂酸改性 6 个之后相对分子质量为 1754 和 2270, 同时改性则为 2950。Hanselmann 等^[16] 提出在理想情况下超支化聚合物的相对分子质量分布为: $M_w/M_n = 1 + 1/f$ (f 为核分子的官能度)。由本实验合成的 HBP-0 的相对分子质量分布理论值为 1.33 ($f=3$), 实测分别为: 1.72, 体系醚化、环化等副反应的存在导致分子生长不统一而相对分子质量分布加宽。HBP-1 相对分子质量比理论相对分子质量要大并且分布较宽达到 2.83, 这可能是由于部分己内酯聚集在一起开环形成了长链结构甚至是醚化造成相对分子质量急剧增大, 这也从另一方面证明了己内酯已经成功连接上超支化聚酯。而 HBP-2 用月桂酸单独改性时分子量分布系数小很多, HBP-3 则居于两者之间。

2.4 改性超支化聚酯的涂膜性质

HBP-0 用丙酮溶解, HBP-1、HBP-2 和 HBP-3 分别以醋酸乙酯溶解后, 以甲苯二异氰酸酯/三羟甲基丙烷 (TDI/TMP) 的加成物为固化剂, NCO/OH 摩尔比为 1.05 : 1 制备涂膜, 常温下干燥 2 d, 采用 FT-IR 测试涂膜中 2270 cm^{-1} 处的 NCO 基团基本消失后, 测定漆膜性能如表 3 所示。改性超支化聚酯的性能相对于未改性的超支化聚酯在柔韧性和耐冲击性上改善明显, 另外涂膜都具有

表 2 HBP 的相对分子质量及其分布测试结果

Table 2 GPC results of HBPs

HBPs	M_{theory}	M_n	M_w	M_p	M_z	PDI
HBP-0	1178	921	1589	1349	2508	1.72
HBP-1	1754	2880	8150	2525	36233	2.83
HBP-2	2270	1992	3218	2271	5151	1.61
HBP-3	2950	2231	3973	2718	9215	1.78

表3 超支化聚酯的涂膜性能
Table 3 Film properties of HBPs

HBPs	Surface drying time/min	Gloss(60°)	Impact resistance/cm	Pencil hardness	Adhesion/grade	Flexibility/mm
HBP-0	15	89	30	HB	1	6
HBP-1	20	93	50	HB	1	1
HBP-2	90	90	50	2B	1	1
HBP-3	40	91	50	F	1	1

Note: Gloss(60°) means test angle of glossmeter is 60°.

优异的耐酸、碱等化学品性能。单独己内酯改性时保留了全部羟基,与固化剂反应具有更多的交联点和活性羟基,表干较快且最终交联密度高、硬度高。单独月桂酸改性时封端了部分羟基并且月桂酸对剩余的羟基具有遮盖作用,导致表干时间大大延长而硬度也明显降低。己内酯和月桂酸同时改性时,涂膜具有合理的干燥时间并且涂膜有高硬度,更重要的是黏度进一步降低,更有利于制备高固体含量或无溶剂涂料。

3 结论

超支化聚酯的支化度为 0.4~0.5,相对分子质量与理论相对分子质量比较接近,相对分子质量分布系数只有 1.72,这说明 HBP-0 有较为完整的超支化结构。改性超支化聚酯在光泽度、耐冲击性、附着力和柔韧性方面表现十分优异。HBP-1 单独己内酯改性时表干较快且硬度高,但是黏度达到 7×10^5 mPa·s。HBP-2 单独月桂酸改性时表干时间大大延长而硬度也降低很多,黏度则只有 17500 mPa·s。HBP-3 己内酯和月桂酸同时改性时,涂膜具有合理的干燥时间并且涂膜有高硬度,黏度仅有 7500 mPa·s,非常有利于制备高固体含量或无溶剂涂料。

References

[1] Gao Kaiyuan (高开元), Zhang Aibo (张爱波), Luan Jingfan (栾静繁). Research progress and applications of hyperbranched polymer [J]. *Journal of Material Science and Engineering* (材料科学与工程学报), 2010, **28** (1): 152-155

[2] Tomalia D A. Birth of a new macromolecular architecture; dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic polymer chemistry [J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, **30**: 294-324

[3] Ikladios N E, Mansour S H, Rozik N N, Dirnberger K, Eisenbach C D. New aliphatic hyperbranched polyester polyols based on 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl) cyanuric acid

as a core [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, **46**: 5568-5579

[4] Tong Shenyi (童身毅), Kou Yuxia (寇玉霞), Liu Xintai (刘新泰), Zeng Guangming (曾光明), Wen Jinsong (温晋嵩). Preparation and properties of amphiphilic hyperbranched poly(ester-amide)[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2006, **57** (2): 457-460

[5] Luo Yunjun (罗运军), Xia Min (夏敏), Wang Xingyuan (王兴元). Hyperbranched Polyester (超支化聚酯)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009

[6] Wang Yanfei (王延飞), Shen Benxian (沈本贤), Zeng Qingjian (曾庆健), Jing Hongde (荆红德). Study on the properties of hyperbranched polymer modified alkyd resin [J]. *Shanghai Coatings* (上海涂料), 2006, **44** (4): 1-3

[7] Bat Erhan, Gunduz Gungor, Duygu Kisakurek, Idris M Akhmedov. Synthesis and characterizat on of hyper-branched and air drying fatty acid based resins [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, **55**: 330-336

[8] Hong Xiaoyin, Chen Qidao, Zhang Yuemei, Liu Guangrong. Synthesis and characterization of a hyperbranched polyol with long flexible chains and its application in cationic UV curing [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **77**: 1353-1356

[9] Smet Mario, Gottschalk Casten, Skaria Sunny, Frey Holger. Aliphatic hyperbranched copolyesters by combination of ROP and AB₂-polycondensation [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005, **206**: 2421-2428

[10] Hua Chong, Peng Songming, Dong Changming. Synthesis and characterization of linear-dendron-like poly(ε-caprolactone)-b-poly(ethylene oxide) copolymers via the combination of ring-opening polymerization and click chemistry [J]. *Macromolecules*, 2008, **41**: 6686-6695

[11] Edwin A M, Pedro P V, Betty L L. Effect of tall oil fatty acids content on the properties of novel hyperbranched alkyd resins [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **120**: 3151-3158

[12] Pion F, Kishore K J, Shaik A, Ramanuj N, Raju K V S N. Preparation and characterization of waterborne hyperbranched polyurethane-urea and their hybrid coatings [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,

- 2010, **49** (10): 4517-4527
- [13] Ema Zagar, Majda Zijon. Aliphatic polyester based on 2,2-bis(methylol) propionic acid-determination of structure, solution and bulk properties [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**: 53-88
- [14] Jena K, Raju K V S N, Prathab B, Aminabhavi T M. Hyperbranched polyesters: synthesis, characterization, and molecular simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, **111**: 8801-8811
- [15] Adam Kowalski, Jan Libiszowski, Tadeusz Biela, Marek Cypryk, Andrzej Duda, Stanislaw Penczek. Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin (II) octoate polymerization of ϵ -caprolactone and L, L-lactide co-initiated with primary amines [J]. *Macromolecules*, 2005, **38**: 8170-8176
- [16] Hanselmann R, Holter D, Frey H. Hyperbranched polymers prepared *via* the core-dilution/slow addition technique: computer simulation of molecular weight distribution and degree of branching [J]. *Macromolecules*, 1998, **31** (12): 3790-3801