

分类号: O63
密 级: 公开

单位代码: 10363
学 号: 2210330143

题 目 : 生物质溶剂中粉末涂料用 GMA 型丙烯酸树脂的制备研究

TITLE: Research on the preparation of GMA acrylic resin for powder coatings in biomass solvent

学生姓名: 朱茜茜

校内导师: 沈显荣（副教授）

校外导师: 周志元

专 业: 材料与化工

研究方向: 高分子化学

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名： 陈茜

日期： 2024 年 6 月 2 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：陆燕

指导教师签名：沈国良

日期：2024 年 6 月 2 日

日期：2024 年 6 月 2 日

生物质溶剂中粉末涂料用 GMA 型丙烯酸树脂的制备研究

摘 要

粉末涂料用 GMA 型丙烯酸树脂因其结合了丙烯酸酯的高反应活性和环氧基团的多功能性而备受瞩目，常用于陶瓷、金属等基材的喷涂，透明型粉末用 GMA 型丙烯酸树脂是目前车轮胎用涂料的最好的选择。但目前 GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料主要是由自由基溶液聚合得到，在制备和喷涂过程中，残留溶剂的存在会释放少量挥发性有机物质（VOC），对环境造成一定的影响。随着粉末涂料行业的蓬勃发展，开发对环境更为友好的 GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料的趋势日益凸显，该类型的粉末涂料还具有十分广阔的应用前景。在本论文中，首次尝试以生物质 γ -戊内酯（GVL）、2-甲基四氢呋喃（2-MeTHF）为溶剂，分别使用一锅法、连续加料法等聚合方式合成 GMA 型丙烯酸树脂共聚物，以期达到市售粉末涂料的标准要求。主要的研究工作如下：

1. 考察反应条件的影响，首先采用更为简单的一锅法反应，探索了在生物质溶剂 GVL 及 2-MeTHF 中进行自由基聚合的可行性，在此基础上探究单体、反应温度、引发剂、链转移剂等因素对合成的丙烯酸树脂的分子量、分子量分布等各种性质的影响。最后选择甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）、甲基丙烯酸甲酯（MMA）、丙烯酸丁酯（BA）及苯乙烯（St）为聚合单体。在 120 °C 反应条件下，以 $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5$ 的聚合体系。使用 1.0 的过氧化（2-乙基己酸）叔丁酯（TBPO）为引发剂和 0.02 的正十二硫醇（DDM，与各单体的摩尔比）为链转移剂，可以得到外观透明、无交联聚合物的存在的丙烯酸树脂。利用核磁共振氢谱（ 1H NMR）对合成 GMA 型丙烯酸树脂进行表征，明确了一锅法制备 GMA 型丙烯酸树脂的可行性，确定了单体的比例以及引发剂的种类和聚合反应条

件。

2. 在一锅法研究的基础上, 改变加料方式, 使用连续加料法, 在生物质溶剂 GVL 及 2-MeTHF 中, 合成了粉末涂料用 GMA 型丙烯酸树脂。结果表明, 如使用常压滴加法制备的 GMA 型丙烯酸树脂的分子量达到 27000 g/mol, 与目标分子量差距较大, 不适以作为粉末涂料使用。因此使用高温高压滴加法进行制备, 确定了在高于 120 °C 时, 通过控制滴加速率, 反应时间等聚合参数, 可以调控丙烯酸树脂的结构, 得到分子量小于 10000 g/mol 左右, 分子量分布窄 (<1.7), 玻璃化转变温度高于 30 °C 的透明无凝胶颗粒的丙烯酸树脂。通过差示扫描量热仪 (DSC)、盐酸-丙酮法及 $^1\text{H NMR}$ 对聚合物进行了表征, 探讨了上述因素对聚合物结构的影响机理, 并探讨了所制树脂的玻璃化转变温度低于理论值的原因。上述结果证实了在上述生物质溶剂中以高温高压滴加法聚合生产丙烯酸树脂的可行性。

3. 将制备的 GMA 型丙烯酸树脂制成粉末涂料并测试其使用性能, 与市售粉末涂料用树脂相比较。主要考察外观、固化温度、附着力、流平性能及抗冲击性能等方面。发现以生物质溶剂 2-MeTHF、GVL 参与制备的粉末涂料除熔融粘度较低、流平性略差外, 基本已经达到了市售的标准。但以有机溶剂乙酸丁酯参与制备粉末涂料涂膜外观浑浊、流平性及抗冲击性能较差等现象。不同分子量树脂在固化温度、附着力及抗冲击性等方面与市售树脂的性能测试基本一致。其熔融粘度均与树脂的分子量呈正相关关系, 符合常规现象, 并影响涂料的流平行为。

关键词: 粉末涂料, GMA 型丙烯酸树脂, 生物质溶剂, 一锅法, 连续加料法

RESEARCH ON THE PREPARATION OF GMA ACRYLIC RESIN FOR POWDER COATINGS IN BIOMASS SOLVENT

ABSTRACT

GMA acrylic resin for powder coatings has attracted much attention due to its combination of the high reactivity of acrylate and the versatility of epoxy groups. It is often used in the spraying of ceramic, metal and other substrates. The GMA acrylic resin for transparent powder is the best choice for the coating of the wheel hub. However, at present, the GMA acrylic resin powder coatings are mainly obtained by free radical solution polymerization. During the preparation and spraying process, the presence of residual solvents will release a small amount of volatile organic compounds (VOC), which will have a certain impact on the environment. With the vigorous development of the powder coating industry, the trend of developing environmentally friendly GMA acrylic resin powder coatings has become increasingly prominent. This type of powder coatings also has a very broad application prospect. In this paper, we first tried to use biomass γ -valerolactone (GVL) and 2-methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) as solvents to synthesize GMA-type acrylic resin copolymers by one-pot method and continuous feeding method respectively, in order to meet the standard requirements of commercial powder coatings. The main research work is as follows :

1. A simpler one-pot reaction was used to explore the feasibility of free radical polymerization in biomass solvent GVL and 2-MeTHF. On this basis, the effects of monomer, reaction temperature, initiator, chain transfer agent and other factors on the molecular weight, molecular weight

distribution of the synthesized acrylic resin were investigated. Finally, glycidyl methacrylate (GMA), methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA) and styrene (St) were selected as polymerization monomers. The polymerization system was $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5$ at 120 °C. Acrylic resin with transparent appearance and no cross-linked polymer can be obtained by using 1.0 tert-butyl peroxide (TBPO) as initiator and 0.02 n-dodecanethiol (DDM, molar ratio to each monomer) as chain transfer agent. The synthesis of GMA acrylic resin was characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (1H NMR). The feasibility of one-pot preparation of GMA acrylic resin was clarified, and the ratio of monomers, the type of initiator and the polymerization reaction conditions were determined.

2. On the basis of one-pot method, the GMA acrylic resin for powder coatings was synthesized by changing the feeding method and using continuous feeding method in biomass solvent GVL and 2-MeTHF. The results show that the molecular weight of the GMA type acrylic resin prepared by the atmospheric pressure drop method reaches 270,00 g/mol, which is quite different from the target molecular weight and is not suitable for use as a powder coating. Therefore, the preparation was carried out by high temperature and high pressure drop method. It was determined that the structure of acrylic resin could be controlled by controlling the polymerization parameters such as dropping rate and retaining time when the temperature was higher than 120 °C. The transparent gel-free acrylic resin with molecular weight less than 10,000 g/mol, narrow molecular weight distribution (< 2.0) and glass transition temperature higher than 30 °C was obtained. The polymer was characterized by differential scanning calorimetry (DSC), hydrochloric acid-acetone method and 1H NMR. The influence mechanism of the above factors on the structure of the polymer was discussed, and the reason why the glass transition temperature of the prepared resin was lower than the theoretical value was

discussed. The above results confirmed the feasibility of producing acrylic resin by high temperature and high pressure dropwise polymerization in the above biomass solvent.

3. The prepared GMA acrylic resin was made into powder coatings and its performance was tested, which was compared with the commercially available resin for powder coatings. The appearance, curing temperature, adhesion, leveling performance and impact resistance were mainly investigated. It is found that the powder coatings prepared with biomass solvents 2-MeTHF and GVL have basically reached the commercial standard except for the low melting viscosity and slightly poor leveling. However, the organic solvent butyl acetate is involved in the preparation of powder coatings, and the appearance of the coating film is turbid, the leveling and impact resistance are poor. The curing temperature, adhesion and impact resistance of different molecular weight resins are basically the same as those of commercially available resins. The melt viscosity is positively correlated with the molecular weight of the resin, which is in line with the conventional phenomenon and affects the flow parallelism of the coating.

Qianqian Zhu (Materials and Chemicals Industry)

Supervised by Xianrong Shen

KEY WORDS: powder coating, GMA acrylic resin, biomass solvent, one-pot method, continuous dropping method

目录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 粉末涂料的简述.....	1
1.2.1 粉末涂料的发展历程	1
1.2.2 粉末涂料的分类与组成.....	2
1.3 丙烯酸树脂粉末涂料的简述	3
1.3.1 丙烯酸树脂粉末涂料的分类.....	4
1.3.2 GMA 型丙烯酸树脂的性能	6
1.3.3 GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料的研究现状	7
1.3.4 粉末涂料用树脂的聚合工艺.....	9
1.3.5 粉末涂料用树脂的聚合方法.....	11
1.3.6 高温自由基聚合对聚合产物的影响	12
1.4 生物质溶剂的简述.....	14
1.4.1 γ -戊内酯（GVL）的简述	15
1.4.2 2-甲基四氢呋喃的（2-MeTHF）的简述	15
1.5 本论文的选题意义及研究内容	16
第 2 章 生物质溶剂中 GMA 型丙烯酸树脂的一锅法制备	18
2.1 引言.....	18
2.2 实验部分	19
2.2.1 实验原料及仪器	19
2.2.2 GMA 型丙烯酸树脂的一锅法制备	20
2.2.3 GMA 型丙烯酸树脂的表征	20
2.3 结果与讨论	22
2.3.1 实验条件的探究	22
2.3.2 GMA 型丙烯酸树脂的结构表征.....	32
2.4 本章小结	33
第 3 章 生物质溶剂中 GMA 型丙烯酸树脂的连续加料法制备	35
3.1 引言.....	35
3.2 实验部分	35

3.2.1 实验原料及仪器	35
3.2.2 GMA 型丙烯酸树脂的连续加料法制备	35
3.3 结果与讨论	37
3.3.1 常压滴加法对 GMA 型丙烯酸树脂合成的影响	37
3.3.2 高温高压滴加法对 GMA 型丙烯酸树脂合成的影响	39
3.3.3 GMA 型丙烯酸树脂 Tg 低的原因探讨及其结构表征	44
3.4 本章小结	50
第 4 章 GMA 型丙烯酸粉末涂料的制备及性能研究	52
4.1 引言	52
4.2 实验部分	52
4.2.1 实验原料及仪器	52
4.2.2 粉末涂料的制备	53
4.2.3 涂膜性能测试	54
4.3 结果与讨论	56
4.3.1 不同溶剂下制备的 GMA 型丙烯酸树脂对涂膜性能影响	57
4.3.2 不同分子量的 GMA 型丙烯酸树脂对涂膜性能影响	58
4.4 本章小结	59
第 5 章 结论与展望	60
5.1 结论	60
5.2 展望	61
参考文献	63

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着人们对环境保护观念的逐步增强,对挥发性有机物质(VOC)排放标准限制的不断加严,这些因素都使得粉末涂料在众多涂料类型中崭露头角。不同于传统的溶剂型涂料与水性涂料,作为一种不含溶剂、以固体粉状形态直接应用于覆盖层的涂料^[1],粉末涂料在理论上不含挥发性的有机溶剂,同时由于储存稳定性好、不易发生燃烧和爆炸、易于运输,既节省了能源又无环境污染等问题,使得国家一直在大力支持粉末涂料的发展。此外,粉末涂料一次涂装的涂层厚度容易控制,涂厚在 50 至 500 μm 之间,可简化生产工序,适合自动化生产。喷溢的粉末还可以回收利用,使得总体的涂装效率可以达到 90%以上。相比于溶剂型涂料,粉末涂料在涂覆的过程中不易出现流挂等弊病,边角涂覆性良好,固化过程也不会产生橘皮、针孔和气泡等问题^[2]。

2021 年,我国粉末涂料产量已经占据全球粉末涂料总产量的 65%,位居全球粉末涂料行业第一^[3]。随着粉末涂料固化技术的不断创新,粉末涂料广泛应用于热敏基材、复合板等材料。由于其零 VOC 的特性,较多用于门窗、办公家具、厨卫等用品的涂敷。尤其在汽车领域深受青睐^[4]。

1.2 粉末涂料的简述

1.2.1 粉末涂料的发展历程

在 20 世纪 40 年代中期,以塑料粉末为主的粉末涂料问世于欧洲。为解决粉末涂料涂装困难等问题,1950 至 1953 年间,先后发明了火焰喷涂技术及流化床浸涂法。其中,流化床浸涂法使粉末涂料的防腐功能在实际生活中发挥了应用价值^[5]。20 世纪 60 年代,Shell 公司成功研制了环氧型粉末涂料,并提出了可用于连续生产粉末涂料的熔融挤出法。同一时期,Sames 公司发明了粉末静电喷涂装置。在静电引力的作用下,使带电粉末粒子直接涂覆在接地的金属器件上,该方法可大幅提高涂层的机械强度和防腐性能^[6]。静电粉末喷涂技术是目前粉末涂料工业涂装的主要方法之一,该涂装技术的问世也意味着粉末涂料的生产和应用即将进入工业化时代。20 世纪 70 年代,随着粉末涂料的制备和涂覆工艺的不断完

善,不仅制备出了丙烯酸酯类粉末涂料等其他类型的粉末涂料,还推出了熔融挤出、高速混合等生产方式及相应的生产设备,粉末涂料的静电喷涂技术进入了自动化时代。20 世纪 80 年代,随着欧美等国对 VOC 限制的不断加严,粉末涂料也凭借着绿色环保等优势发展迅猛,全球年增长率达 9%以上^[7]。此时,我国粉末涂料领域正处于关键发展阶段。21 世纪以来,我国粉末涂料领域产业链逐渐完整,生产制造、涂覆工艺设备国产化率逐年增高。据统计,2021 年我国热固性粉末涂料的销量约为 226 万吨,销量市场占有率与销售额市场占有率分别是 74.1% 和 63.8%,已远超欧美等发达国家。如今我国已经成为粉末涂料领域的生产大国^[8]。

1.2.2 粉末涂料的分类与组成

1.2.2.1 粉末涂料的分类

粉末涂料就其固化机理可分为热塑性及热固性粉末涂料两种。前者使用热塑性树脂为基料,可直接加热熔融、冷却固化成膜。在成膜过程中,热塑性粉末涂料的化学组分不发生变化。后者使用热固性树脂为基料,即含有特殊官能团的低聚物合成树脂。在其熔融时添加固化剂,可与特殊官能团交联形成三维网状结构,进而固化成膜^[9]。与热固性粉末涂料相比,热塑性粉末涂料的生产加工简单、价格便宜,但着色水平低,在金属表面的附着力较差。热固性粉末涂料的附着力、耐候性及流平性较好,防腐性和机械性能优异,一直是粉末涂料销售市场的主力军。

作为热塑性粉末涂料的一种,聚乙烯粉末以价格低廉、化学性能优异等优势被广泛用于建材、汽车零部件的涂装等方面。但聚乙烯涂层仍存在附着力差等问题,目前可以通过筛选聚合原料,改变聚乙烯粉末涂料的配方,以达到提高聚乙烯粉末涂料附着力的目的^[10]。聚氯乙烯具有较强的耐酸碱性和自熄性,常用于金属器材的涂装。但聚氯乙烯对热敏感,难以施工作业,常常采用共混或共聚方法提高聚氯乙烯粉末涂料的热稳定性^[11]。此外,热塑性粉末涂料还包括聚丙烯、饱和聚酯、聚酰胺等粉末涂料。

根据热固性粉末涂料的固化体系可分为五大类,分别是与多元酸固化,可能发生四种不同的固化反应的环氧树脂粉末涂料^[12];环氧基和聚酯树脂中的羧基发生交联固化成膜的环氧-聚酯树脂粉末涂料^[13];以聚酯/异氰脲酸三缩水甘油酯

(TGIC)为固化体系的聚酯树脂粉末涂料^[14]；羟基聚酯树脂和封闭型异氰酸酯形成固化体系的聚氨酯树脂粉末涂料^[15]；根据官能团的不同，具有多种固化体系的丙烯酸树脂粉末涂料^[16]。不同类型粉末涂料的性能优势具有一定差异。如环氧树脂粉末涂料的防腐性、抗冲击性能好，但耐候性较差。而环氧-聚酯树脂和聚酯树脂粉末涂料虽然改善了耐候性差的问题，但耐溶剂性和耐化学腐蚀性不够理想。聚氨酯树脂粉末涂料各方面性能较好，但在熔融固化成膜时会释放封闭剂，有较大的异味，污染环境。丙烯酸树脂粉末涂料具有优良的耐候性、保色性、耐污染性，金属附着力强、耐化学腐蚀性能优异。虽然价格略高，但其产量占粉末涂料市场总产量的份额很小^[17]，具有很大的发展潜力。

1.2.2.2 粉末涂料的组成

一般来说，热固性粉末涂料主要由树脂、固化剂、颜填料及助剂等四个部分组成^[18]。其中树脂是粉末涂料具有涂覆成膜功能的主要保证，也是占比最大的组成部分，重量约为 50%~90%，因此树脂的性能要求尤为重要，如树脂的熔融性能可以影响涂料涂膜的流平情况^[19]。树脂的分子量、玻璃化转变温度等可以影响粉末涂料的耐候性等^[20]。固化剂是帮助含有特殊官能团的热固性粉末涂料发生交联固化成膜的关键，也是影响其涂膜性质的主要因素。热塑性粉末涂料可以直接熔融成膜，无需固化剂。不同种类的粉末涂料所使用的固化剂也大有不同，如聚酯类粉末涂料最常用的固化剂是羟基烷基酰胺（HAA）^[21]，而丙烯酸酯类粉末涂料常用的是十二碳二酸（DDDA）^[22]。颜填料主要起到降低成本、装饰和提高涂膜的物理性能，如硬度、防锈功能、耐划伤性能及抗紫外线老化性能^[23]等。常见的颜填料有铁红、碳酸钙、滑石粉等。此外，为了减少粉末涂料在成膜过程中产生缺陷的情况，可以添加少量的助剂，例如流平剂可提高成膜的流平性，减少缩孔等弊病。但助剂的使用也有一定的限制，如光稳定剂对带有芳烃、醚键、含活泼氢叔碳原子等结构的树脂的抗老化效果并不理想；润湿剂对消除少量涂膜缩孔具有良好的效果，但针对均匀分布的大面积缩孔或斑纹时，其作用收效甚微。因此，助剂的添加不仅要考虑其与基料等其他组分的相容性，还要考虑造成成膜缺陷的具体原因^[24]。

1.3 丙烯酸树脂粉末涂料的简述

丙烯酸粉末涂料作为粉末涂料体系中至关重要的一员，其优越的性能和广泛

的应用领域一直备受关注。该涂料体系以其出色的耐化学性、硬度和耐候性而著称，为各类基材提供了坚实、持久的保护。

1.3.1 丙烯酸树脂粉末涂料的分类

丙烯酸树脂粉末涂料种类繁多，各具特色。首先，以热塑性丙烯酸树脂组成的粉末涂料如甲基丙烯酸甲酯，其耐候性和化学稳定性表现优异，尤其在户外环境下能够抵御紫外线、氧气和水蒸气等的侵蚀，具备良好的抗腐蚀性能和涂覆性，适用于建筑、汽车、家具等领域。其次，丙烯酸树脂共聚物粉末涂料是由丙烯酸树脂与其他单体共聚而成，可通过调控配比来改变涂料性能，例如可以增加柔韧性或提升耐化学性能等，具有更广泛的应用范围。功能性丙烯酸树脂粉末涂料则在丙烯酸树脂中添加特殊功能性单体，如抗紫外线、阻燃、抗静电等，以满足不同领域的个性化需求。UV 固化丙烯酸树脂粉末涂料含有紫外线固化剂，固化速度快，适用于需要高效涂装的电子产品等领域。最后，功能性涂层丙烯酸树脂粉末涂料通过添加功能性填料或添加剂，赋予涂层特殊功能，如抗菌、抗静电、阻燃等，为各种产品提供多样化的涂装解决方案。这些涂料类型因其灵活的选择性和广泛的应用前景而备受学术界的关注和持续研究。

丙烯酸树脂粉末涂料按照其特殊官能团的类型分类，主要分为以下三种：

(1) GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料

GMA 型丙烯酸树脂是由甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯等单体共聚生成；适当加入苯乙烯可提高耐水性，但苯乙烯的加入会使耐候性降低，也会使润湿性、互溶性变差，出现亮点。GMA 型丙烯酸树脂可与羧基聚酯树脂或十二联二酸等交联固化成膜。

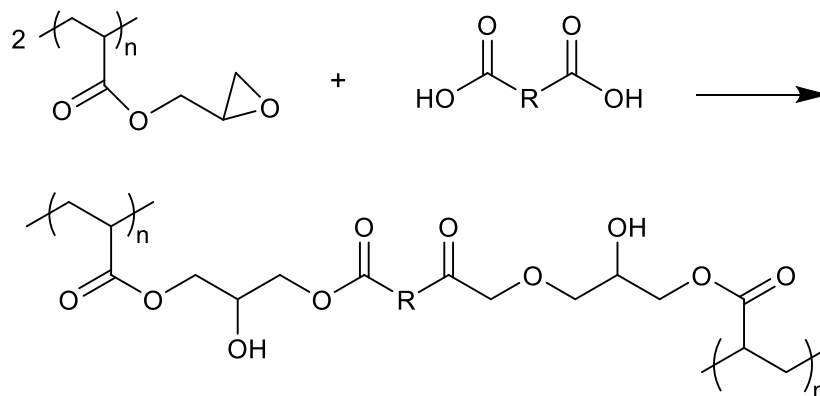


图 1-1 GMA 型丙烯酸树脂的固化过程

Fig.1-1 Curing process of GMA acrylic resin

Bochon I 等人^[25]在超临界二氧化碳中合成 GMA-MMA-St 作为粉末涂料的主要成分，并与固化剂十二联二酸和添加剂等其他组分混合在一起进行喷涂。Cañamero-Martínez P 等人^[26]在六种不同温度（50~100 °C）下，使用流变测量监测环氧官能团丙烯酸树脂的固化反应，特别是与丙烯酸丁酯的聚物，并在动态和等温条件下记录了其粘弹性的演变，M. Yabuta 等人^[27]利用湿法成功制造了环氧基聚丙烯酸酯树脂涂料。该树脂涂料由含环氧的丙烯酸树脂、聚羧酸复合固化剂、细交联树脂颗粒及液态树脂混合物组成，其具有良好的稳定性及外观。

（2）羧基型丙烯酸树脂粉末涂料

羧基型丙烯酸树脂是由丙烯酸、甲基丙烯酸等带羧基的丙烯酸单体共聚生成。具有较高的官能度（4~6），其涂层的耐溶剂性较好，硬度大。羧基型丙烯酸树脂可与环氧树脂或 TGIC 等交联固化成膜。

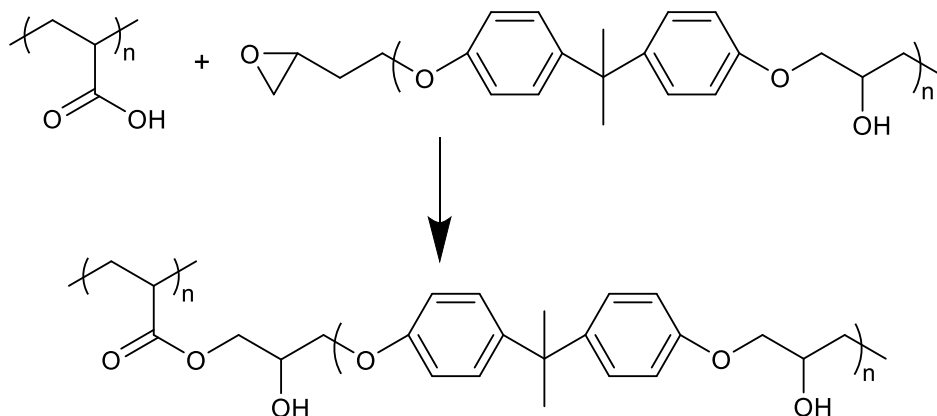


图 1-2 羧基型丙烯酸树脂的固化过程

Fig.1-2 Curing process of carboxyl acrylic resin

Zhou Z 等人^[28]以甲基丙烯酸甲酯（MMA）、甲基丙烯酸正丁酯（BMA）和甲基丙烯酸- β -羟丙酯（HPMA）自由基共聚制得含羟基丙烯酸树脂，并使制备的含羟基丙烯酸树脂与琥珀酸酐反应，制得含羧基的粉末涂料用丙烯酸树脂。发现树脂的酸值随琥珀酸酐用量的增加而增加，而其 Tg 值却降低。聂建华等人^[29]通过溶液聚合制备羧基丙烯酸树脂，添加部分助剂后，与稀碱溶液一同作为 3D 打印的原材料。

（3）羟基型丙烯酸树脂粉末涂料

羟基型丙烯酸树脂是由（甲基）丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟丙酯作单体组分与甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、苯乙烯等单体共聚生成。羟基型丙烯酸树

脂可用封闭异氰酸酯或氨基树脂等交联固化成膜。

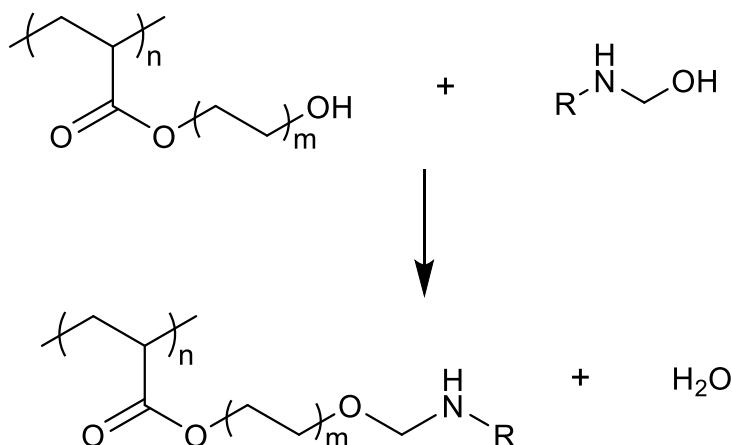


图 1-3 羟基型丙烯酸树脂的固化过程

Fig.1-3 Curing process of hydroxyl acrylic resin

李勇等人^[30]使制备得到环氧丙烯酸树脂与羧基反应接枝到聚酯分子链中，用以改善环氧丙烯酸树脂与聚酯的相容性，得到了丙烯酸改性的含羟基的聚酯树脂粉末涂料。经过喷涂固化，发现该改性的羟基聚酯树脂粉末涂料的涂层抗老、耐丁酮擦拭等性能较好。聂建华等人^[31]使甲基丙烯酸甲酯（MMA）、丙烯酸丁酯（BA）及甲基丙烯酸-β-羟乙酯（HEMA）在水溶液在共聚，得到了羟基丙烯酸树脂。该树脂可与聚乙烯醇复配作为可以用于 3D 打印的原料。该粉末涂料用羟基树脂可被打印成柔韧性较好的产品且各物理性质基本满足 3D 打印需求。

1.3.2 GMA 型丙烯酸树脂的性能

GMA 型丙烯酸粉末涂层在光泽度和清晰度方面展现出了非凡的优势，尤其是在透明涂层的应用中。其光滑细腻的表面效果以及高透明度，使得它在汽车透明涂层领域脱颖而出，成为众多汽车制造商和消费者的首选。随着现代工业对涂料性能要求的不断提高，GMA 型丙烯酸粉末涂层的研发与应用也面临着新的挑战 and 机遇。为了进一步优化涂层的性能，科研人员需要对涂料的配方、生产工艺以及应用领域进行深入研究。同时，通过与其他类型涂料的性能对比，可以更加全面地了解 GMA 型丙烯酸粉末涂层的优势和不足，为其在未来的发展指明方向。

（1）稳定性

丙烯酸树脂作为一种重要的聚合物材料，在工业和科学领域中具有广泛的应用。其稳定性是评价其实际应用价值的重要指标之一，主要包括耐候性、耐水解性、耐酸碱性、耐氧化剂性以及其它化学腐蚀性^[32-33]。GMA 型丙烯酸树脂以其

特殊的分子结构在稳定性方面表现出色。主链主要由稳定的 C-C 键构成, 这种结构使得树脂在各种环境条件下都能保持结构的完整性, 从而展现出良好的稳定性。这种稳定性使得 GMA 型丙烯酸树脂能够抵抗化学物质的侵蚀、热氧化以及紫外线照射, 保持其性能的持久性。例如甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 是 GMA 型丙烯酸树脂的主要单体之一, 其甲基的存在不仅增强了树脂的疏水性, 还提高了其耐化学腐蚀性和抗氧化性。这种结构特点使得 GMA 型丙烯酸树脂在潮湿、酸性或碱性环境中都能保持其性能的稳定。较高的交联密度和适宜的分子量分布可以提高树脂的机械性能和热稳定性, 使其在高温或外力作用下仍能保持良好的性能。

(2) 机械性能

GMA 型丙烯酸树脂的机械性能也是其在实际应用中备受关注的重要指标, 包括柔软性、硬度、拉伸强度、延伸性等方面。这些性能与其聚合物分子结构密切相关, 因此在科研领域, 探究聚合物分子结构与性能之间的关系一直是一个备受关注的热点^[34-35]。GMA 型丙烯酸树脂的机械性能与其分子结构之间存在着紧密的联系。该树脂中的 C-C 主链结构为其提供了基本的机械强度, 甲基丙烯酸缩水甘油酯单体中的甲基侧链不仅增强了树脂的疏水性, 还在一定程度上提高了其硬度和耐磨性。交联密度是影响树脂的强度和韧性的一个重要因素, 较高的交联密度意味着树脂分子间连接更为紧密, 从而提高了树脂的硬度和强度。然而, 过高的交联密度也可能导致树脂脆性增加, 从而降低了其韧性。此外, 分子量分布也对树脂的机械性能产生重要影响。大多数 GMA 型丙烯酸树脂含有 10% 至 50% 以上的甲基丙烯酸缩水甘油酯单体, 这导致丙烯酸树脂的环氧当量 (EEW) 在 300 至大于 1000 的范围内。它们的分子量 (M_n) 在 3000 g/mol 到高于 20000 g/mol 的范围内。这使得 GMA 型丙烯酸树脂能够在一个分子中携带低至 3~4 到高至 60 以上的环氧官能度, 这与在一个树脂分子中具有 2 个到多于 4 个环氧官能度的其他粉末涂料体系 (如环氧树脂或聚酯) 完全不同。适宜的分子量分布可以提高树脂的加工性能和机械性能, 而分子量过高或过低则可能导致相反的效果。因此, 在制备过程中需要精确控制分子量分布, 以确保树脂具有所需的机械性能。

1.3.3 GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料的研究现状

GMA 型丙烯酸粉末涂料作为一种环境友好型汽车涂料备受广泛关注和研究。其独特之处在于, 结合了丙烯酸酯的高反应活性和环氧基团的多功能性, 为涂料

行业带来了许多新的可能性^[36]。

近年来,研究人员一直致力于对 GMA 型丙烯酸粉末涂料进行多方面的改进,这包括新型树脂的设计、改进硬化剂和添加剂的应用等。这些改进旨在克服现有涂料流平性、耐候性不够理想等弱点,同时保持其优势,并拓展其应用范围。这种努力不仅仅局限于汽车应用领域,还涉及到低温固化、建筑等其他领域的应用^[37]。如 Zhang C^[38]等人在不使用有害溶剂的前提下,成功研发了基于聚偏氟乙烯(PVDF)的复合粉末涂料。采用挤出的方法,使 PVDF 与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)进行接枝,合成 PVDF-g-GMA 产物,并与不同含量的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)混合后喷涂到铝基板上。发现 PVDF-g-GMA/PMMA 粉末涂料具有优异的附着力和耐腐蚀性,尤其是当 PMMA 含量为 30 wt%时,PVDF-g-GMA 和 PMMA 具有良好的相容性。虽然实验制得的粉末涂料仍然存在对基材的附着力及对丙烯酸树脂的相容性低等问题,但该实验的开发具有改进性能特征的先进复合粉末涂料开辟了新的可能性。汪一波^[39]等人在丙烯酸羟乙酯(HEA)中引入羟基,并对 GMA 型丙烯酸树脂进行改性用以提高其附着力、耐冲击性等性能,合成了产率可达 99.3%的新型丙烯酸树脂。此外,王韶顺^[40]等人发现乙二醇二甲基丙烯酸酯(EM221)作为单体时,可以提高粉末涂料的耐候性,优化涂膜的耐丁酮擦拭性。当 EM221 单体用量为 1.0%时,其制备的粉末涂层可同时具有较高的流平抗、冲击性能及耐腐蚀性能。

与此同时,随着环保意识的提高,越来越多的研究者开始关注 GMA 型丙烯酸粉末涂料的环保性能。他们致力于开发低挥发性有机物(VOC)含量的涂料,以减少对环境的污染。同时,研究者还在探索如何提高涂料的固化效率,以降低能耗和生产成本。Pojnar K^[41]等人采用六氟磷酸三芳基铈作为光引发剂,与 GMA 的环氧基团发生反应。研究了基于低聚(甲基)丙烯酸树脂的紫外光固化粉末透明涂料的化学结构和辐射固化参数对粉末涂料性能的影响。发现紫外线固化粉末涂料的应用增加了相对于热固性涂料的优势,可以使用更低的温度并加快固化过程,降低固化过程的能耗。该方法可以应用于木材和中密度纤维板中,也是粉末涂料市场的一种新型固化方式。潘向东^[42]通过对 GMA 型丙烯酸树脂进行改性,结合二元羧酸固化剂,采用混合、熔融挤出、磨粉、过筛等工艺,成功研制出适用于塑料底材涂装的、可 120 °C低温固化环氧基丙烯酸粉末涂料。该涂料外观优良,附着力强,耐候性好,且能降低 VOC 排放,提高涂装环保性。Watson J^[43]等

人将受氨基甲酸叔丁酯保护的氨基酸衍生功能单体 (BOC-Gly-MA) 与具有环氧功能的 GMA 共聚, 形成新型多功能聚合物, 将其加工成粉末涂料, 用于研究表面丝状腐蚀铝基板。发现含 BOC-Gly-MA 的共聚物在酸性条件下, 可以释放碱性伯胺, 进而提高涂层的防腐性能。

GMA 型丙烯酸粉末涂料的研究现状呈现出蓬勃发展的态势, 其在制备工艺、性能优化和应用方面均取得了显著的进展。未来随着研究的深入和技术的创新, 这种涂料有望在更多领域得到应用和推广。

1.3.4 粉末涂料用树脂的聚合工艺

(1) 间歇法生产工艺 (一锅法)

间歇法生产工艺即一锅法 (以下统称为一锅法), 如图 1-1, 是指将所有原料同时添加到反应容器中, 通过后期补充引发剂, 并在相同的反应条件下进行反应。其反应釜如图 1-2 所示。该方法具有灵活性较高、投料简单、设备成本低等优点。但也存在很多不足之处, 如生产过程需补加引发剂、残留引发剂等问题; 引发效率可能相对较低; 聚合物分子量高、分子量分布宽; 反应时间过长 ($>3\text{ h}$), 反应后期随着聚合体系粘度增加, 易出现凝胶化效应; 对树脂后期的使用性能产生不利的影响等。

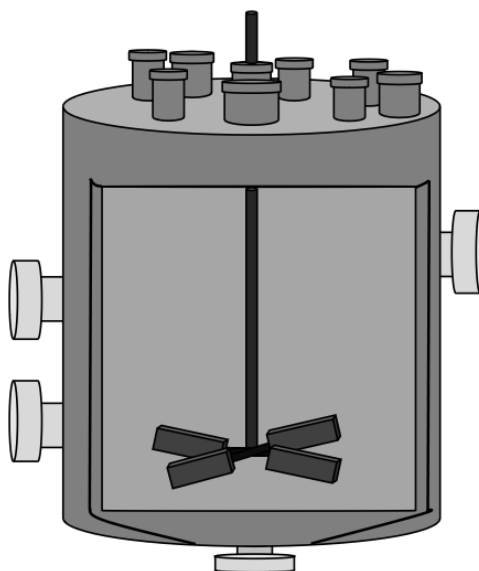


图 1-4 一锅法反应釜装置图

Fig. 1-4 One-pot reactor device diagram

近年来国内外研究者们采用一锅法进行了广泛的研究。例如 Li C^[44]等人使用一锅法将氧化柠檬烯与 CO_2 共聚, 得到带有聚碳酸柠檬烯酯 (PLC) 的粉末涂

料用树脂。在紫外线及光引发剂的存在下，利用硫醇-烯化学将带有 PLC 的涂料用聚碳酸酯成功固化。经测试发现涂层表现出良好的耐丙酮性、高铅笔硬度和中等摆锤硬度。此外，还具有较好的光泽、透明度及良好的耐久性和耐化学性。van Velthoven J L J 等人^[45]合成了粉末涂料用生物基聚酰胺树脂，使用异氰脲酸三缩水甘油酯 (TGIC) 固化并以溶剂型方法涂覆铝板。发现用 TGIC 固化的胺官能团树脂的网络形成充分，证明该生物基聚酰胺树脂是有望在粉末涂料应用中用作粘结剂树脂的材料。

(2) 连续法生产工艺 (连续加料法)

连续法生产工艺 (以下称统称为连续加料法) 与间隙法生产工艺相比，差别在于其反应液通过连续加料的方式进行。该方法具有转化率较高 ($>90\%$)、单体处于饥饿状态，分子量低，分子量分布较窄等优点。缺点在于生产效率较低、反应时间过长 ($>5\text{ h}$)，聚合物容易发黄，可能在后期出现凝胶现象等。与此同时，连续搅拌釜式反应器 (CSTR，如图 1-2 所示) 的发明解决了原始连续加料法的缺点，通过缩短物料停留时间 (12~30 min) 使其具备生产效率高、体系粘度低等优势。在反应过程中，聚合反应釜被反应液全部占据，避免了凝胶的出现。并且通过高温聚合可以得到分子量低，分子量分布窄的聚合产物。但还存在设备投资较大、实验室小试困难等不足之处。

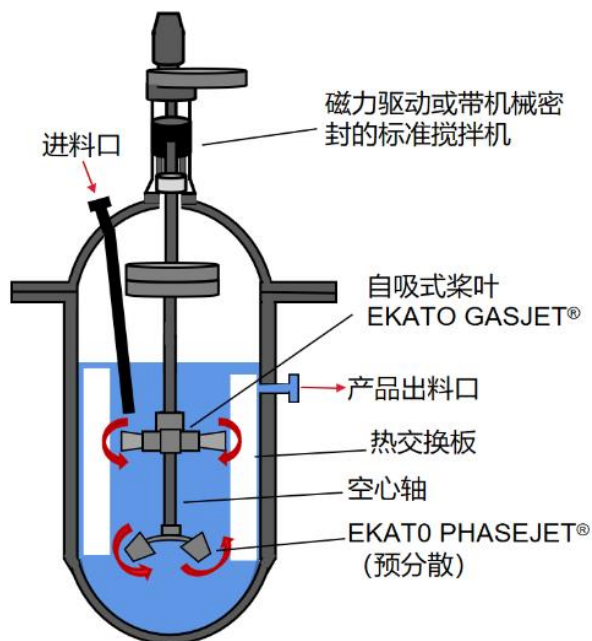


图 1-5 CSTR 反应装置图

Fig.1-5 CSTR reactor diagram

周韦明等^[46]利用连续加料法制备粉末涂料用端羧基含氟聚酯树脂。该方法通过自动化调节流量、温度、压力等方面的手段,对每个工艺段进行实时自动化控制和在线监测。用于稳定产品质量,降低物料副反应和反应过度的可能性。设备利用率高,设备投入低,实现了生产设备的小巧化,具有人员用量少,生产成本低,节约能源等优势。Vlahakis E 等人^[47]使用 CSTR 反应装置,制备双功能丙烯酸固体树脂和纳米添加剂的新型耐候性低光泽粉末涂料。在制备过程中提出线性降阶观测器及离散时间预测器,利用时间、温度来估计浓度实时值。将温度和摩尔浓度变成可实时访问的变量,用以调节聚合反应进程。该技术的提出作为新型高效加工技术的一部分,在粉末涂料的生产方面,满足了工厂想在短时间内,用较低成本对粉末涂料的质量进行改进的要求。

1.3.5 粉末涂料用树脂的聚合方法

粉末涂料用丙烯酸树脂的聚合方法主要以自由基聚合为主,包括溶液聚合、乳液聚合、本体聚合和悬浮聚合^[48]。其中,溶液聚合因其高度的实用性和广泛的应用领域,被公认为最常用的聚合手段,其主要是在溶液状态下进行的聚合反应,因此需要根据合成树脂自身的溶解特性选择相应的聚合溶剂。溶液聚合除了具有易控制聚合产物分子量,聚合副产物较少,产物纯度较高、支链较少等特点,还可以缓解聚合过程中的自动加速现象,提高反应的可控性^[49-50]。因此是用于制备粉末涂料用树脂最为合适的聚合方法之一。然而,溶液聚合也存在着聚合速率较慢、溶剂去除难度较大而导致的生产成本增加等缺点^[51]。Pojnar K 等人^[52]利用溶液聚合法合成了含氟烷基和羟基的丙烯酸树脂。发现含氟烷基的丙烯酸单体的加入可以提高丙烯酸单体的聚合反应速度,提高了树脂的粘度和玻璃化转变温度。氟烷基的存在会增加涂层的疏水性,使涂层可以在室外使用,保护涂膜底材表面免受潮湿或机械损坏等环境因素的影响。

乳液聚合与悬浮聚合虽然解决了溶解聚合中溶剂的去除问题,但其反应介质为水,使得制备的粉末涂料用树脂易残留乳化剂、分散剂等水溶性杂质,影响涂膜的使用性能。Yang G^[53]等人利用悬浮聚合,合成了含有环氧树脂的热塑性聚合物颗粒。该聚合物颗粒可在室温下与物体表面撞击,形成涂层。而本体聚合也可以跳过脱除溶剂的过程,直接得到固体产物,但其聚合产物粘度过高,不利于搅拌。并且在聚合反应过程中产生大量的热,容易造成爆聚,不易控制聚合反应过

程。此外还有其他方式可以直接合成粉末涂料，如 Flosbach C 等^[54]提出了在含有环糊精的水溶液中聚合得到聚丙烯酸酯粉末涂料树脂的一种新方法。利用环糊精的辅助聚合可以省略溶剂回收、树脂粉碎等步骤。Buinachev S 等人^[55]在 pH 为 3~8 的条件下，通过可控的双射流沉淀合成了 YSZ 粉体。其中，在 pH = 5 时获得的 YSZ 粉末具有较高的堆积密度和流动性，以及较窄的粒度分布比传统的热喷涂粉末。使用这种粉末可形成具有高附着力、均匀孔隙率和降低粗糙度的均匀涂层。

1.3.6 高温自由基聚合对聚合产物的影响

自由基聚合已广泛用于生产各种合成聚合物。如图 1-3 所示，聚合涉及三个主要（初级）反应：链引发、链增长和链终止^[56]。在引发反应中，引发剂通常是在 60 °C 以上的温度下产生自由基^[57-58]。在链增长反应中，自由基与单体碰撞发生连续加形成活性长链自由基；在终止反应中，不断增长的长链自由基相互反应形成稳定的聚合物链。乙烯基、亚乙烯基、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯是可参与自由基聚合的主要单体类型。除了主要反应之外，自由基聚合还会涉及到各种副反应。但其副反应发生的概率与反应程度较小。

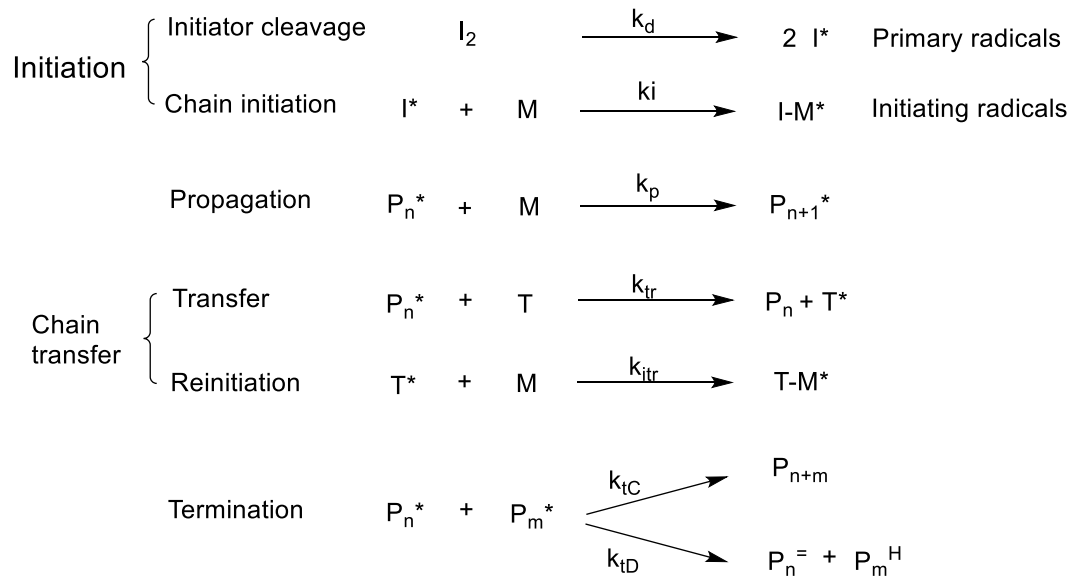


图 1-6 自由基聚合机理图

Fig. 1-6 Mechanism diagram of free radical polymerization

	<80 °C	80–180 °C	>180 °C
Methacrylate:			
Midchain radical formation (backbiting) and consumption (propagation and termination)	–	–	–
Macromonomer formation (β -scission of midchain radicals) and subsequent reaction	–	–	–
Self-initiation	–	–	X
Depropagation	–	X	X
Acrylate:			
Midchain radical formation (backbiting) and consumption (propagation and termination)	X	X	X
Macromonomer formation (β -scission of midchain radicals) and subsequent reaction	–	X	X
Self-initiation	–	–	X
Depropagation	–	–	–
Styrene:			
Midchain radical formation (backbiting) and consumption (propagation and termination)	–	–	X
Macromonomer formation (β -scission of midchain radicals) and subsequent reaction	–	–	X
Self-initiation	–	X	X
Depropagation	–	–	X

图 1-7 不同温度条件下甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯聚合体系的次级反应^[59]

Figs.1-7 Secondary reactions of methacrylate, acrylate and styrene polymerization systems at different temperatures

相比于自由基聚合而言，高温自由基聚合的反应温度通常在 140 °C 以上。其聚合产物具有分子量低、分子量分布窄、生产效率高及引发剂等助剂用量少等优势。在高温自由基聚合的条件下，其副反应统称为次级反应。如图 1-4 所示，次级反应强度一般随着聚合体系温度的升高而愈发明显，每种次级反应对聚合过程的影响程度取决于聚合单体类型、聚合温度和聚合介质类型等^[59]。

在高温自由基聚合反应中，甲基丙烯酸酯类单体的负增长；丙烯酸酯单体的副反应，如在分子内发生链转移、 β 断裂或与中链自由基发生加成反应等；在最终聚合产物含量较高的体系中，过氧化物引发剂分解产生的以氧为中心的自由基向聚合物发生转移等情况都会对高温自由基聚合反应速率及其聚合产物的分子量有很大影响^[60]。并且丙烯酸酯类聚合物侧链上的功能基团（如酯基）与主链上的自由基发生反应，使得聚合物链重新排列，形成环状结构或支链结构的现象，会导致最终聚合产量的减少。同时，聚合物支链结构的增多不仅会对其溶解性、熔点及玻璃转变温度等造成影响，还会增加聚合物形成凝胶的可能性。经过科研探究，这一现象可以通过添加正丁醇引入氢键或链转移剂（CTA），来降低聚合

物侧链与主链发生反应的概率以达到降低聚合物支化含量的目的^[61-62]。

此外, 高温条件下(通常为 140–350 °C)的自由基聚合可以在无需添加任何引发剂的情况下, 由单体或杂质自发引发聚合反应^[63]。溶剂效应在高温下也更为显著, Liang K 等人^[64]研究了 ST/HEMA 在 DMF 和二甲苯溶液中, 110 和 138 °C 下的高温半连续自由基共聚反应, 发现反应器中单体组成随温度和溶剂的耦合变化同共聚物与共聚单体组成的低转化动力学研究一致, 这主要是因为 HEMA 与自身和溶剂同时竞争与氢键发生键合作用导致的。ST/HEMA 共聚物分子量的增长主要是由于购买的 HEMA 单体中含有二甲基丙烯酸酯杂质, 该杂质在聚合体系中发生支化反应导致的, 这也证明了聚合物的支化程度受溶剂选择和温度的综合影响。

1.4 生物质溶剂的简述

生物质溶剂作为一种可再生资源对推动绿色化工和可持续发展具有重要意义, 其在工业、化学和生物领域的广泛应用不仅能够满足日常需求, 还有助于减少对化石能源的依赖和减少环境污染。随着科学技术的不断发展和环保意识的增强, 生物质溶剂未来将发挥更为重要的作用, 为人类创造更加美好的生活和工作环境。

目前, 溶剂被认为是实验室和工业过程中最重要的成分之一。其应用主要包括清洁、控制反应的选择性和温度、溶解反应组分以及产物的分离和纯化。当前研究领域使用最多的是有机溶剂, 虽然它是制造各种高性能产品的材料必不可少的物质, 但有机溶剂易对人体的组织和毒素代谢系统造成损害^[65]。而且大量使用有机溶剂还会造成严重的环境破坏问题, 因此减少有毒有机溶剂的消耗或用更安全的有机溶剂代替它们至关重要^[66]。

生物质溶剂一词来自可再生资源生产的溶剂, 其制造的主要方法包括植物油、碳水化合物的发酵和木材的蒸汽蒸馏^[67]。它的原料来自生物质, 如甘蔗渣、小麦秸秆、玉米秸秆和木材等。它最突出的特点是低毒性、可再生性和生物降解性^[68]。最常见的生物基溶剂有 γ -戊内酯、2-甲基四氢呋喃等。由于生物质溶剂的原料绿色无污染, 所以这些溶剂的分解产物对环境 and 人体相对友好, 可以减少对化石资源的依赖, 以及氧化碳和臭氧的排放。但是目前生物质溶剂仍存在生产成本高等问题。

1.4.1 γ -戊内酯（GVL）的简述

γ -戊内酯（GVL）是一种环状酯类化合物，难挥发，具有较好的溶解性和稳定性。可以从多种生物质废弃物中提取得到，如木质纤维、秸秆、玉米芯等。GVL 因其绿色、无毒的性质而受到人们的关注^[69]。同时，GVL 是一种存在于水果中的天然化学物质，可充当食品添加剂，增加食品的香味和口感。此外，GVL 还具有抗菌和抗真菌作用，常被用于医药产品中，如药用霜、口腔护理产品等。

Hermens J G H 等人^[70]使用自由基引发剂 ascaridole 和可持续溶剂 GVL 进行自由基聚合，得到高转化率的生物基聚合物。以相同方法，由 1,4-丁二醇合成生物基交联剂。与香草醛紫外光引发剂、甲氧基丁烯内酯和生物基交联剂固化，形成坚硬、透明的完全生物基涂层。Mousa M 等^[71]报道了 GVL 的衍生物 α -亚甲基- γ -丁内酯和 α -亚甲基- γ -戊内酯的自由基聚合。通过偶氮二异丁腈或过氧化月桂酰热引发聚合。结果表明：反应活性比存在差异，有时甚至达到聚合物表现出显著的组成漂移的程度，这通过评估的热性能得到证实。通过内酯和（甲基）丙烯酸酯的共聚实现了定制的 T_g 和更高的热稳定性。Laanesoo S 等人^[72]通过常规自由基引发进行聚合以获得相应的高分子量聚（芳基羧酸酯异山梨醇甲基丙烯酸酯）（PArIMA）。在 GVL 溶剂中评估聚合反应。该聚合物在 80 至 168 °C 的较宽范围内表现出高玻璃化转变温度，并且在高达 268 °C 的温度下保持热稳定性。此外，动态流变学实验表明聚合物对于熔融加工来说足够稳定。结构单元的可用性与聚合物的高稳定性相结合，使这些材料对于用作高性能塑料和涂料具有吸引力。

1.4.2 2-甲基四氢呋喃的（2-MeTHF）的简述

2-甲基四氢呋喃（2-MeTHF）是一种环氧化合物，通常是由 5-羟甲基糠醇（HMF）制备而成。近年来因其从生物质（如玉米芯、甘蔗渣等）中生产而备受关注^[73]。2-MeTHF 是一种非质子溶剂，其物理性质接近甲苯，能与 10.6% 的水形成共沸物，具有优异的溶解性和化学稳定性，并且其疏水性、高热值和高比重使其能够与高达 70% 的汽油混合^[74]。因此，2-MeTHF 可替代传统溶剂如四氢呋喃、甲苯乃至受管制的有机溶剂，如在有机金属试剂的反应中充当溶剂。此外，在农用化学工业中，2-MeTHF 也常被用作农药、除草剂和杀虫剂配方中的溶剂，用以促进活性成分的溶解和稳定，从而获得有效和稳定的杀虫除草配方^[75]

Englezou G 等人^[76]将一系列无金属和酶促 ROP 与 2-MeTHF 中的自由基和

受控 RAFT 聚合（单独和串联进行）相结合，以便轻松调整最终聚合物的化学和结构。经过简单的纯化后，两亲性聚合物被配制成纳米颗粒，并在三种模型细胞系中测试其细胞相容性，以评估其作为纳米药物的潜在聚合物赋形剂的应用。

Rana M M 等人^[77]发现了在生物基溶剂 2-MeTHF 中合成聚(N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAm) 微凝胶的新路线。2-MeTHF 作为聚合中链转移剂的作用可以通过在自由基聚合的链转移步骤期间从 2-MeTHF 的 C2 原子位置夺氢来解释。该路线比传统溶剂合成的碳足迹低得多，从而为环境和生物医学智能微凝胶的合成提供了更可持续的路线应用程序。

综上所述，生物质溶剂作为一种可再生资源在工业、化学和生物领域的广泛应用，不仅能够满足人们的日常需求，还能够减少对化石能源的依赖，减少环境污染。然而，生物基溶剂并不一定意味着绿色溶剂，需要考虑许多其他参数，如价格、稳定性、可回收性和稳定性。随着科学技术的不断发展和环保意识的增强，相信生物质溶剂将会在未来发挥更加重要的作用，为人类创造更加美好的生活和工作环境。

1.5 本论文的选题意义及研究内容

近年来，GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料因其具有较高的装饰性和耐候性能而发展迅速。但目前工业上粉末涂料用树脂的生产大多使用二甲苯、乙酸丁酯等有机溶剂，容易污染环境，不符合绿色化学的理念。同时在树脂中还是会出现溶剂的残留，对环境产生不利的影响。化石等不可再生资源日益枯竭的现状以及社会对绿色化学理念的强烈呼吁，使得用生物基资源代替石油衍生物等不可再生资源参与实际生产作业的探索不断增加。虽然目前生物质溶剂价格高于传统的溶剂，但是由于粉末涂料的制备过程中溶剂需要回收，所以我们认为生物质溶剂参与 GMA 型丙烯酸树脂不仅具有科学意义，还具有工业应用的潜能。

对此，本文主要使用溶液聚合的方式，在本课题组前期研究基础上，尝试使用对丙烯酸酯类聚合物，苯乙烯聚合物都具有良好溶解性能的物质溶剂 GVL 及 2-MeTHF 代替二甲苯、乙酸丁酯等有机溶剂参与聚合，以期得到满足市售标准的粉末涂料。并设想用一锅加料法代替传统连续加料的方式参与反应，这样既可以改善传统有机溶剂产生大量有毒有害物质、污染环境等问题，还能简化工艺，降低生产成本。还可以仿照目前工业聚合粉末涂料用 GMA 型丙烯酸树脂的聚合

工艺,查看用生物质溶剂代替传统石油基溶剂参与粉末涂料用 GMA 型丙烯酸树脂聚合的可行性,并对所得树脂进行涂膜性能测试。

具体研究内容如下:

(1) 使用一锅法,在生物质溶剂 2-甲基四氢呋喃、 γ -戊内酯中进行共聚反应,筛选最适合反应条件,探究引发剂、溶剂、温度、引发剂用量、链转移剂用量等对 GMA 型丙烯酸树脂的转化率、分子量及分子量分布的影响,以达到市售粉末涂料用树脂的相关要求。

(2) 模仿工业生产形式。使用连续加料法,在生物质溶剂 2-甲基四氢呋喃、 γ -戊内酯中进行共聚反应,筛选最适合反应条件,调整反应单体的配比,探究滴加时间、温度、溶剂等对 GMA 型丙烯酸树脂的转化率、分子量及分子量分布、玻璃化转变温度的影响,以期达到市售粉末涂料用树脂的相关要求。

(3) 对上述聚合得到的 GMA 型丙烯酸树脂进行涂膜性能测试。观察涂膜性能是否达到市售粉末涂料的标准,并探究其原因。

第2章 生物质溶剂中 GMA 型丙烯酸树脂的一锅法制备

2.1 引言

工业上常采用高温连续加料的方式生产粉末涂料用树脂。虽然此方法易于控制反应速率、减少副反应等优势，但其操作复杂、设备要求高，需要前期投入大量资金用于工厂的建设，成本较高。而一锅法可以有效的简化生产过程，通过将反应原料按比例一次性投入反应器中进行反应，待反应结束后，一次性卸出物料即可，剩余的单体和溶剂可以通过减压蒸馏的方式回收。该方法不仅减少了精密仪器的控制，降低生产成本，还适用于各种类型的反应，适用范围广。

目前，各大工厂普遍使用传统有机溶剂（如甲苯、二甲苯等）制备粉末涂料用树脂，但传统有机溶剂大多来源于石油衍生物，属于不可再生资源，并且在生产和产物后处理的过程中容易排出挥发性有毒有害气体，对绿色环境产生威胁。 γ -戊内酯（GVL）和 2-甲基四氢呋喃（2-MeTHF）可从纤维素中大量制备，作为生物质衍生的溶剂引起人们广泛的关注。其中，GVL 具有优良的生物相容性和生物可降解性，是极性非质子型溶剂的理想替代品^[78]。例如可以代替 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）参与聚苯乙烯和聚乙二醇基树脂的反应，得到较高纯度的肽^[79]。2-MeTHF 是一种重要的生物汽油燃料，可与汽油以任意比例互溶，具有优异的氧化和蒸汽压等性质，作为一种有前途的绿色溶剂，可以替代 THF^[80]。例如，将 2-MeTHF 作为有机溶剂的绿色替代品，应用于钨催化氨基羰基化反应^[81]。因此，可以使用 GVL 与 2-MeTHF 等生物质溶剂代替有机溶剂参与粉末涂料用树脂的制备。

本章主要研究在生物质溶剂 2-MeTHF、GVL 中，尝试采用一锅法制备得到可以达到市售的基本标准要求的、具有特殊官能团的粉末涂料用树脂。并与设计的目标粉末涂料用树脂的标准要求相比较，逐渐调整聚合反应条件，研究不同引发剂、不同溶剂、不同温度、不同引发剂和链转移剂用量等对聚合产物的转化率、分子量及分子量分布的影响，以期确定最佳反应条件。选择良好的后处理方式，避免环氧基开环等问题。为接下来调控共聚单体的比例，调整玻璃化转变温度并模拟工业聚合情况的实验提供确定的聚合反应条件。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料及仪器

实验所用原料见表 2-1

表 2-1 实验原料

Table 2-1 Experimental materials

材料	规格	生产厂家
苯乙烯 (St)	AR 99%	北京伊诺凯科技有限公司
甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	AR 99%	北京伊诺凯科技有限公司
丙烯酸正丁酯 (BA)	AR 99%	北京伊诺凯科技有限公司
甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA)	AR 99%	北京伊诺凯科技有限公司
γ -戊内酯 (GVL)	AR 98%	北京伊诺凯科技有限公司
2-甲基四氢呋喃 (2-MeTHF)	AR 99%	北京伊诺凯科技有限公司
丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA)	AR 99%	上海阿达玛斯试剂有限公司
二甲苯 (Xylene)	AR 99%	北京伊诺凯科技有限公司
乙酸丁酯 (Butyl acetate)	AR 99%	北京伊诺凯科技有限公司
四氢呋喃 (THF)	AR 99%	北京伊诺凯科技有限公司
盐酸		国药集团化学试剂有限公司
丙酮	AR 99%	国药集团化学试剂有限公司
1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷 (BTBPC)	80 wt. %	上海阿达玛斯试剂有限公司
过氧化苯甲酸叔丁酯 (TBPB)	98%	北京伊诺凯科技有限公司
2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧 基)己烷 (DHBP)	93%	北京伊诺凯科技有限公司
二叔丁基过氧化物 (DTBP)	98%	北京伊诺凯科技有限公司
过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯 (TBPO)	98%	上海麦克林生化科技股份有限公司
正十二硫醇 (DDM)	AR	广东翁江化学试剂有限公司

实验所用仪器见表 2-2

表 2-2 实验仪器

Table 2-2 Experimental instruments

仪器名称	型号	生产厂家
凝胶渗透色谱仪	Alliance iS HPLC System	沃特世科技（上海）有限公司
示差扫描仪	DSC-25	美国 TA 仪器
核磁共振波谱仪	Ascend 500MHz	德国 Bruker 公司

2.2.2 GMA 型丙烯酸树脂的一锅法制备

首先对所有参与反应的单体和溶剂进行预处理。单体过中性氧化铝柱子以除去阻聚剂，然后在单体中加入烧制完成的分子筛以除去微量的水。

将一定比例的 MMA、GMA、St、BA 和溶剂的混合物放入耐压瓶中，氮气鼓泡 20 分钟后，快速加入引发剂及正十二硫醇（DDM 链转移剂）并拧紧耐压瓶，放入指定温度的油浴锅中反应 12 h。

反应结束后，取出 GMA 型丙烯酸树脂溶液通过减压蒸馏除去溶剂和未反应的单体。待减压蒸馏体系温度到达 180 °C 时停留 0.5~2 h，然后解除真空，趁热倒在搪瓷盘内，即可得到 GMA 型丙烯酸树脂。产物称重，通过计算得到产率。若减压蒸馏温度和时间控制较好，得到的 GMA 型丙烯酸树脂为透明的块状物，若温度过高透明树脂会微微发黄。

2.2.3 GMA 型丙烯酸树脂的表征

2.2.3.1 结构的表征

核磁共振（ ^1H NMR）是分析样品的结构和组成的主要方法之一。在核磁共振谱图中，各种原子核的共振信号呈现为不同的峰，峰的位置和强度提供了有关分子结构和环境的信息。

使用 Bruker 500 MHz 核磁共振仪进行 ^1H NMR 测试。用 600 μl 氘代氯仿（ CDCl_3 ）溶解 10~15 mg 的 GMA 型丙烯酸树脂于核磁管中，等待测试。

2.2.3.2 分子量及其分布的测定

凝胶渗透色谱仪（GPC）是常用于分析高分子量聚合物的方法。它是通过对比聚合物分子在不同孔径凝胶柱中的扩散速率来确定聚合物的分子量（ $M_{n,\text{GPC}}$ ）和分子量分布（ M_w/M_n ）

使用 Waters 凝胶渗透色谱仪并以聚苯乙烯标准套件为标准样品，测定 GMA

型丙烯酸树脂的分子量及分子量分布。取 1 mL 的色谱级四氢呋喃,用于溶解 3~5 mg 的聚合产物于 1.5 mL 的离心管中。静置一夜确保聚合产物溶解完全,并使用 3~5 mL 的无橡胶圈的一次性注射器取出聚合物溶液,通过疏水性聚四氟乙烯滤头,注入 1 mL 的进样瓶中。做好标记,放入样品盘中等待测试。

2.2.3.3 玻璃化转变温度的测定

差示扫描量热仪(DSC)通过测量样品与参比物的热量差异,通过比较样品和参比物的热量曲线,得到样品的热性质参数,如熔融温度、玻璃化转变温度等。使用美国 TA 的 DSC-25 热分析仪。取 5~10 mg 干燥完全的 GMA 型丙烯酸树脂放置于铝制坩埚中。升温范围为-50~150 °C,升温速率为 10 °C/min,氮气流速为 220 mL/min。共扫描两次,第一次扫描以消除热历史,取第二次的结果。

2.2.3.4 环氧当量的测定

环氧当量(EEW)是指含有一当量的环氧基团的环氧树脂的克重数。环氧当量决定了 GMA 型丙烯酸树脂在涂料成膜固化时所能提供的环氧基团的数量,影响涂料的固化速度、固化程度和交联密度。通常情况下,环氧树脂的环氧当量越高,其固化速度越快,固化程度越高,交联密度越高,增加涂膜的硬度、强度和耐热性等性能。环氧值指每 100 g 环氧树脂中含有的环氧基团的摩尔量,环氧当量与环氧值的计算关系为: $EEW = 100/\text{环氧值}$ 。本实验按照 GB/T 1677-1981 盐酸丙酮法测定 GMA 型丙烯酸树脂的环氧当量,具体步骤如下:

(1) 混合指示剂的配置

0.1%的甲酚红溶液:将 100 mg 甲酚红溶于 26 mL 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液中,然后移至 100 mL 容量瓶并用蒸馏水定容。

0.1%的百里香酚蓝溶液:将 100 mg 百里香酚蓝溶于 22 mL 0.01mol/L 的氢氧化钠溶液中,然后移至 100 mL 容量瓶并用蒸馏水定容。

将已配置好的 10 mL 甲酚红溶液和 30 mL 百里香酚蓝溶液混合均匀吧,并用 0.01 mol/L 的氢氧化钠或盐酸溶液调至中性。

(2) 盐酸-丙酮的配置

按体积比为 1:40 配置盐酸-丙酮溶液,现配现用。

(3) 测定步骤

用盐酸-丙酮溶液 20 mL 溶解 0.5~1.0 g GMA 型丙烯酸树脂(精确至 0.0002 g)于 250 mL 锥形瓶中,密封摇匀并在阴凉处静置 30 min,使式样完全反应。随

后滴加 5 滴混合指示剂于锥形瓶中，并用 0.15 mol/L NaOH 标液滴定至紫蓝色即可，同样的方法做空白试验进行对照。

环氧值的公式 (2-1)：

$$X = \frac{\left[V - \left(V_1 - \frac{V_2}{G} \times W \right) \right] N \times 0.016}{W} \times 100 \quad (2-1)$$

式中：X—GMA 型丙烯酸树脂的环氧值 (mol/100g)；

V—空白试样消耗 0.15 mol/L 氢氧化钠溶液体积 (mL)；

V₁—试样 GMA 型丙烯酸树脂消耗 0.15 mol/L 氢氧化钠溶液体积 (mL)；

V₂—GMA 型丙烯酸树脂测定酸值消耗氢氧化钠溶液体积 (mL)；

N—所用氢氧化钠溶液浓度 (mol/L)；

W—GMA 型丙烯酸树脂质量 (g)；

G—测定酸值时 GMA 型丙烯酸树脂质量 (g) 小于 0.5 时，忽略不计。

经测定发现 GMA 型丙烯酸树脂的酸值可忽略不计，故环氧值计算公式简化为公式 (2-2)：

$$X = \frac{[V - V_1] N \times 0.016}{W} \times 100 \quad (2-2)$$

式中：X—GMA 型丙烯酸树脂的环氧值 (mol/100g)；

V—空白试样消耗 0.15 mol/L 氢氧化钠溶液体积 (mL)；

V₁—试样 GMA 型丙烯酸树脂消耗 0.15 mol/L 氢氧化钠溶液体积 (mL)；

N—所用氢氧化钠溶液浓度 (mol/L)；

W—GMA 型丙烯酸树脂质量 (g)。

2.3 结果与讨论

2.3.1 实验条件的探究

2.3.1.1 单体的选择

丙烯酸树脂聚合物的合成常常使用三种不同功能类型的单体：硬单体、软单体以及功能性单体。一般硬单体的耐候性好于软单体，硬单体比例越高，树脂的玻璃化转变温度越高，涂膜的硬度越高，耐水性越好，但过量也会使得涂膜变脆，使粉末涂料成膜的抗冲击等性能下降，易发生开裂或破损。因此选择适宜的共聚单体及共聚单体比例对粉末涂料用丙烯酸树脂的合成具有重要的意义。基于目前

对丙烯酸树脂粉末涂料的调研,我们选择 MMA 作为主要硬单体,用以提高硬度、抗污染性、保色性、耐光耐热性、低温烘烤及抗湿性能。以 St 为次要硬单体,用以取代部分 MMA,降低成本。使粉末涂料具有抗清洁性、耐盐雾性,提高耐水抗湿性。以 BA 为软单体,用以提高柔韧性,促进成膜。以 GMA 为交联单体,引入交联点,优化硬度、耐化学药品性能并提高膜的附着力。

此外,我们购买了市售的 GMA 型丙烯酸树脂产品并测试其玻璃化转变温度、分子量、分子量分布及环氧当量等,如图 2-1 (a)、(b) 所示。

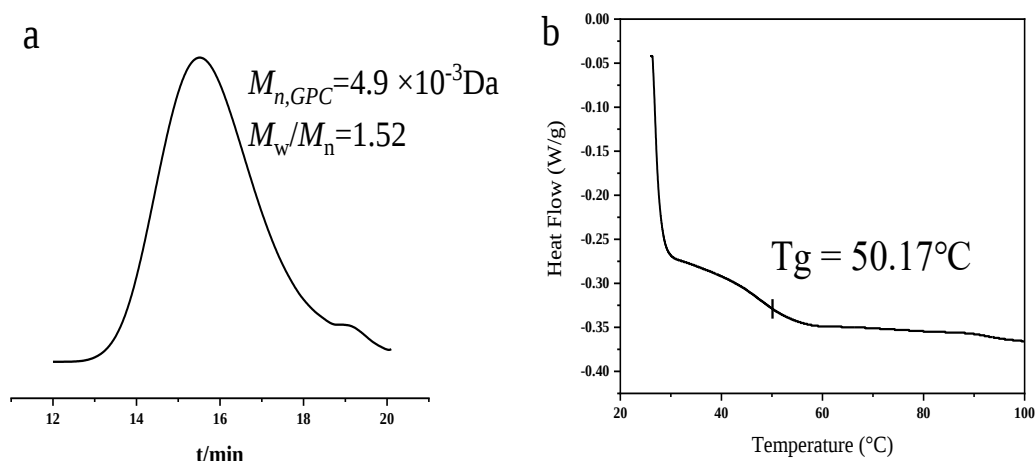


图 2-1 市售 GMA 型丙烯酸树脂的 GPC 曲线图 (a) 及 DSC 曲线图 (b)

Fig. 2-1 GPC curve (a) and DSC curve (b) of commercially available acrylic resin GMA type)

由图 2-19 (a)、(b) 可知,市售粉末涂料用树脂的 $M_{n, GPC} = 4900 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.52$, $T_g = 50.17^\circ \text{C}$ 。经盐酸-丙酮法测得市售粉末涂料用树脂的 $\text{EEW} = 570 \text{ g/eq}$ 。本文以此市售粉末涂料用树脂的相关数据为依据,经过调查并调整,如表 2-3 所示,作为本实验制备的 GMA 型丙烯酸树脂的市售目标,

表 2-3 本实验制备的 GMA 型丙烯酸树脂相关数据的目标

Table 2-3 Objectives of data related to GMA acrylic resin prepared in this experiment

性能	规格
$M_{n, GPC} (\times 10^{-3} \text{ g/mol})$	4.00~8.00
M_w/M_n	≤ 1.70
$T_g (^\circ \text{C})$	45.00~55.00
$\text{EEW} (\text{g/eq})$	510~600

由于 GMA 型丙烯酸树脂的 T_g 由共聚单体的种类和用量占比有关,参考上

述 GMA 型丙烯酸树脂关于 T_g 的目标参数, 根据 FOX 经验公式 (2-3) 计算目标 T_g 及各单体组分占比^[82], 如表 2-4 所示。

$$T_g = W_1 \times T_{g1} + W_2 \times T_{g2} + \cdots \cdots W_n \times T_{gn} \quad (2-3)$$

式中: T_g : 共聚物的玻璃化转变温度;

W_i : 单体的质量百分数;

T_{gi} : 单体对应的玻璃化转变温度。

表 2-4 自制 GMA 型丙烯酸树脂单体的配比 (质量百分数)

Table 2-4 The ratio of self-made GMA acrylic resin monomer (mass percentage)

组分	玻璃化转变温度 (°C)	百分比 (%)
MMA	115.00	34.00
St	100.00	15.00
BA	-56.00	22.50
GMA	41.00	28.50
理论计算 T_g (°C)		53.19

2.3.1.2 不同引发剂对 GMA 型丙烯酸树脂聚合的影响

用于合成丙烯酸树脂的引发剂种类繁多, 如过氧化苯甲酰 (BPO) 等过氧化物类引发剂、过硫酸铵等水溶性引发剂、偶氮二异丁腈等偶氮类引发剂等等。引发剂的选择可以直接影响聚合产物的性质, 如聚合物分子量及分子量分布等, 还会由于不同引发剂自身的特点, 如半衰期等因素影响聚合反应条件及聚合反应速率等。本实验选择 5 种不同半衰期的过氧化物引发剂参与反应, 引发剂详情如表 2-5 所示, 根据各个引发剂的半衰期及自加速分解温度情况^[83]。选择在 120 °C 的温度下进行共聚反应, 如表 2-6 所示, 探究在不同引发剂在生物溶剂中, St、MMA、BA 及 GMA 共聚得到的 GMA 型丙烯酸树脂的产率、分子量和分子量分布的影响。并筛选出最为适合共聚实验条件的引发剂。

表 2-5 不同引发剂的 10h 半衰期、自加速分解温度

Table 2-5 10h half-life and self-accelerating decomposition temperature of different initiators

过氧化物引发剂	10 小时半衰期 (°C)	自加速分解温度 (°C)
过氧化 (2-乙基己酸) 叔丁酯 (TBPO)	72	35
1,1-双 (叔丁基过氧基) 环己烷 (BTBPC)	94	70
过氧化苯甲酸叔丁酯 (TBPB)	103	65

续表 2-5

过氧化物引发剂	10 小时半衰期 ($^{\circ}\text{C}$)	自加速分解温度 ($^{\circ}\text{C}$)
2,5-二叔丁基过氧化-2,5-二甲基己烷 (DHBP)	115	80
二叔丁基过氧化物 (DTBP)	121	80

表 2-6 GMA 型丙烯酸树脂在不同引发剂下的共聚反应情况

Table 2-6 The copolymerization of GMA acrylic resin under different initiators

Entry	Initiator	Conv. (%)	$M_{n,\text{GPC}} (\times 10^{-3} \text{ g/mol})$	M_w/M_n
1	TBPO	46.68	8.70	1.50
2	BTBPC	53.78	12.60	1.63
3	TBPB	65.83	15.90	1.80
4	DHBP	86.69	20.00	2.30
5	DTBP	88.85	29.60	2.33

Reaction condition: $[\text{St}]_0/[\text{MMA}]_0/[\text{BA}]_0/[\text{GMA}]_0/[\text{Initiator}]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/1.0$, $t = 12 \text{ h}$, $T = 120^{\circ}\text{C}$, Solvent: 2-MeTHF

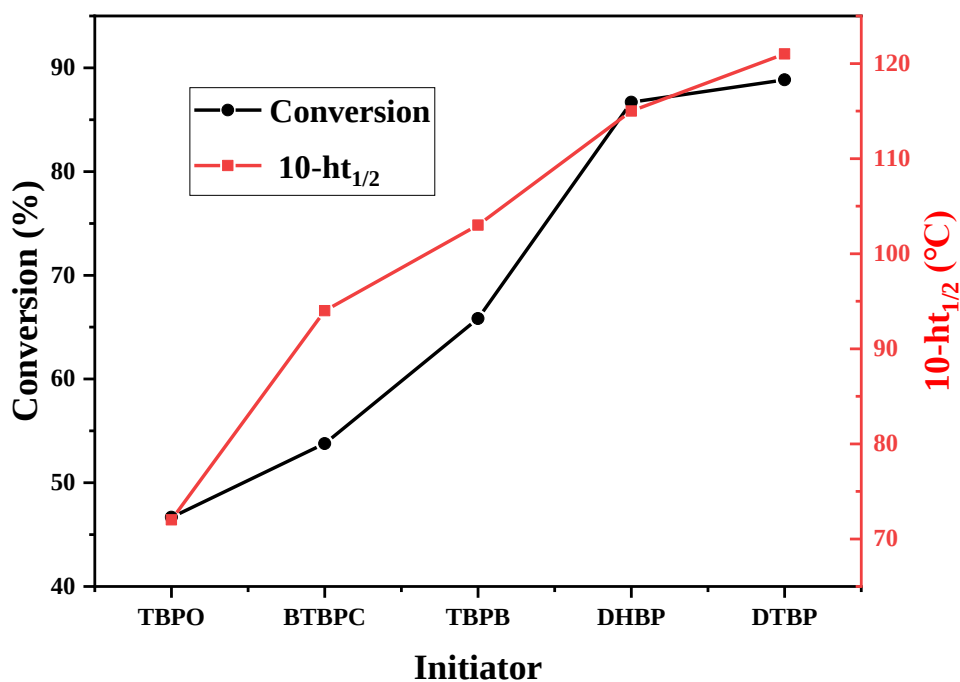


图 2-2 引发剂的半衰期与制备的 GMA 型丙烯酸树脂转化率的关系图

Fig.2-2 The relationship between the half-life of the initiator and the conversion rate of the prepared GMA type acrylic resin

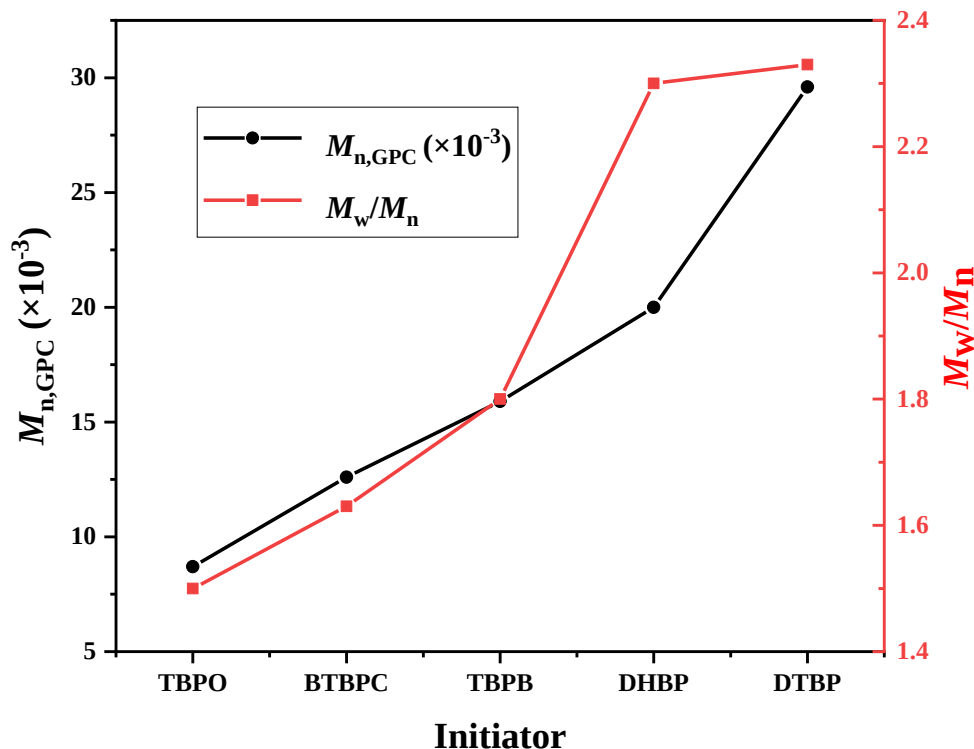


图 2-3 不同引发剂中，制备的 GMA 型丙烯酸树脂的分子量与分子量分布的关系图

Fig.2-3 The relationship between the molecular weight and molecular weight distribution of the prepared GMA type acrylic resin in different initiators.

表 2-6，图 2-2 及图 2-3 显示了不同半衰期的引发剂对聚合反应的产率、分子量及分子量分布的影响。由图 2-2、2-3 发现在 120 °C 的反应条件下，GMA 型丙烯酸树脂的产率、分子量及分子量分布均随着引发剂半衰期的逐渐递增而增加。这是由于 $10\text{-}t_{1/2}$ 越高的引发剂，分解温度较高，体系中自由基浓度较低，链终止反应几率较低，因此可以在长时间内持续引发聚合反应。同时由于双基终止和链转移的几率较低，能够得到较高分子量的聚合链。在同一反应温度下，随着引发剂半衰期的增大，产率不断提高，不断得到分子量高、分子量分布宽的聚合物。其中引发剂 TBPO ($M_{n, GPC} = 8700 \text{ g/mol}$) 参与反应得到的聚合物分子量与目标分子量 ($M_n = 4000 \sim 8000 \text{ g/mol}$) 最为接近，虽然聚合产率不高，但后期可以继续调整其他反应条件，以达到较高的转化率。因此后续的实验探究过程选择 TBPO 为制备 GMA 型丙烯酸树脂的引发剂。

2.3.1.3 引发剂用量对 GMA 型丙烯酸树脂聚合的影响

在研究 MMA、BA、St 及 GMA 在生物质溶剂 2-MeTHF、GVL 中的共聚反应中，在 100 °C 的反应条件下，以 2-MeTHF 为溶剂、TBPO 为引发剂进行实验

反应并探究引发剂用量对聚合反应的影响。

表 2-7 GMA 型丙烯酸树脂在不同引发剂用量下的共聚反应情况

Entry	TBPO (molar ratio)	Conv. (%)	$M_{n, GPC} (\times 10^{-3} \text{ g/mol})$	M_w/M_n
1	0.5	87.00	15.40	1.57
2	0.7	81.67	12.10	1.54
3	1.0	78.67	9.50	1.52
4	1.5	53.67	7.70	1.56
5	2.0	46.00	6.90	1.60

Reaction condition: $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[DDM]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/0.02$, $t = 12 \text{ h}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, Solvent: 2-MeTHF

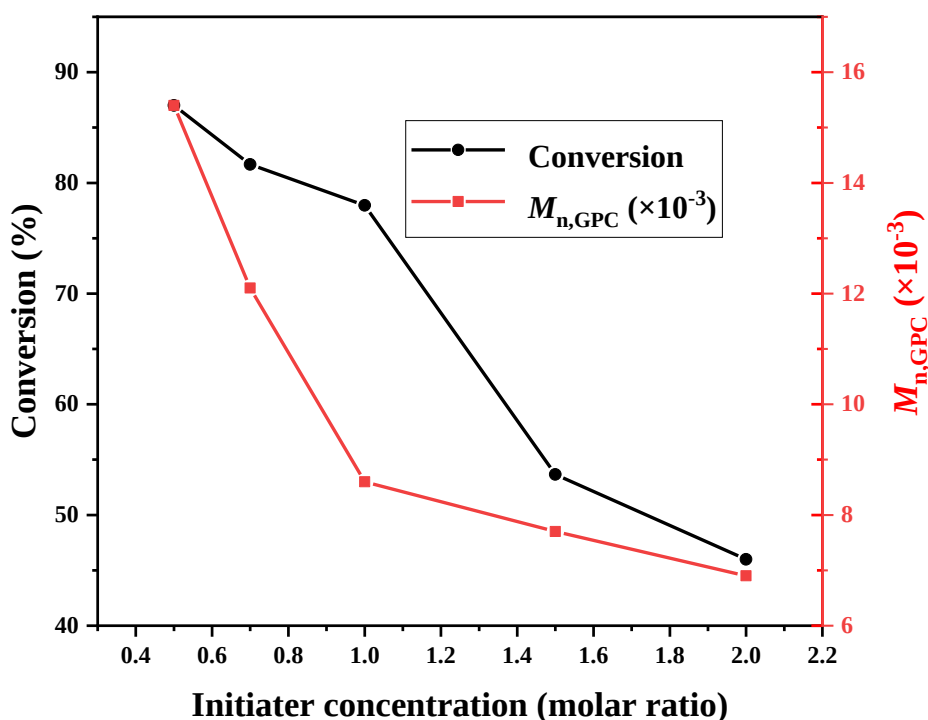


图 2-4 不同引发剂用量下，制备的 GMA 型丙烯酸树脂的产率与分子量分布的关系图

Fig.2-4 The relationship between the yield and the molecular weight distribution of the prepared GMA type acrylic resin under different initiator dosage.

表 2-7 与图 2-4 显示了不同 TBPO 摩尔比时，聚合反应的产率、分子量及分子量分布情况。由图 2-4 中看出，TBPO 的摩尔比从 0.5 增大到 2.0，GMA 型丙烯酸树脂聚合物的产率及分子量总体呈下降趋势。这是由于随着引发剂浓度的增加，增加了体系中的自由基浓度，低分子量聚合物易发生链终止反应，使得产率降低。同时由于自由基浓度过高，发生链转移几率增大，使得共聚物分子量减小。结合实验结果与目标分子量的要求，发现 TBPO 摩尔比为 1.0 时 ($M_{n, GPC} = 9500$

g/mol)，聚合物的分子量接近目标分子量 ($M_n = 4000 \sim 8000$ g/mol)，因此选择摩尔比为 1 的引发剂用量用于后续实验条件的探索。

2.3.1.4 链转移剂用量对 GMA 型丙烯酸树脂聚合的影响

链转移剂正十二硫醇 (DDM) 在聚合反应中主要作为链转移剂使用，使得链增长自由基发生转移，用来调节聚合物分子量及分子量分布。在 100 °C 的反应条件下，以 2-MeTHF 为溶剂、DDM 为链转移剂，探究 DDM 的用量在 MMA、BA、St 及 GMA 的共聚反应中的影响。

表 2-8 GMA 型丙烯酸树脂在不同链转移剂下用量下的共聚反应情况

Table 2-8 The copolymerization reaction of GMA acrylic resin under different chain transfer agents

Entry	DDM (molar ratio)	Conv. (%)	$M_{n, GPC}$ ($\times 10^{-3}$ g/mol)	M_w/M_n
1	/	58.62	10.20	1.59
2	0.01	58.13	10.60	1.50
3	0.02	78.67	9.50	1.52
4	0.04	60.00	9.10	1.49
5	0.06	58.33	9.30	1.42
6	0.08	52.33	9.50	1.41
7	0.10	55.00	9.00	1.39

Reaction condition: $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/1.0$, $t = 12$ h, $T = 100$ °C, Solvent: 2-MeTHF

表 2-8 显示了不同 DDM 摩尔比时，聚合反应的产率、分子量及分子量分布情况。随着反应体系中 DDM 用量的逐渐增多，聚合产率呈先增加后降低的过程（产率由 58.62% 增至 78.67%，又降至 55%）。当 DDM 的用量为 0.02（与单体的摩尔比）时，GMA 型丙烯酸树脂的产率最高，可达 78.67%。而聚合物分子量与分子量分布总体上呈下降趋势，最终分别稳定在 9000 g/mol 和 1.40 左右。这是由于 DDM 与聚合链上的自由基反应，使聚合链发生链终止，进而影响了聚合物的分子量。并且 DDM 的加入可以使聚合物的分子量分布更加均匀。结合实验结果与目标分子量 ($M_n = 4000 \sim 8000$ g/mol) 的要求，选择链转移剂的用量为 0.02（与单体的摩尔比， $M_{n, GPC} = 9500$ g/mol）用于后续实验条件的不断优化。

2.3.1.5 不同溶剂对 GMA 型丙烯酸树脂聚合的影响

本实验主要探讨的是在生物质溶剂中，是否可以合成可达到市售粉末涂料用树脂相关标准要求的 GMA 型丙烯酸树脂。使用两种生物质溶剂（2-MeTHF、GVL）及三种常用于制备粉末涂料用树脂的传统有机溶剂丙二醇甲醚乙酸酯

(PGMEA)、二甲苯 (Xylene)、乙酸丁酯 (Butyl acetate) 参与实验。在 100 °C 的反应条件下, 探究不同溶剂对聚合得到的 GMA 型丙烯酸树脂的产率、分子量和分子量分布情况进行对比, 如表 2-9 所示。

表 2-9 GMA 型丙烯酸树脂在不同溶剂下的共聚反应情况

Table 2-9 The copolymerization of GMA acrylic resin in different solvents

Entry	Solvent	Conv. (%)	$M_{n,GPC} (\times 10^{-3})$	M_w/M_n
1	2-MeTHF	78.67	9.50	1.52
2	GVL	63.31	10.20	1.54
3	PGMEA	89.00	11.30	1.67
4	Butyl acetate	89.33	11.90	1.68
5	Xylene	86.64	8.60	1.68

Reaction condition: $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/1.0/0.02$, $t = 12$ h, $T = 100$ °C

表 2-9 显示了不同溶剂对聚合反应的产率、分子量及分子量分布的影响。在不同溶剂中制得的 GMA 型丙烯酸树脂化学性质, 与溶剂本身的性质(如极性等)有很大的关系。由表 2-9 可以看出与传统有机溶剂相比, 在生物质溶剂 2-MeTHF 及 GVL 中制备得到的 GMA 型丙烯酸树脂的产率及分子量分布较小(以 2-MeTHF 为溶剂的产率 78.67%, $M_w/M_n = 1.56$; 以 GVL 为溶剂的产率 63.31%, $M_w/M_n = 1.54$), 这可能是由于生物质溶剂的强极性促进了引发剂的快速分解, 使自由基浓度变高, 发生链终止的几率增加, 进而导致聚合物的产率及分子量分布变小。以传统有机溶剂(丙二醇甲醚乙酸酯、乙酸丁酯、二甲苯)参与制备 GMA 型丙烯酸树脂的产率、分子量及分子量分布大都稳定在产率为 87%、 $M_{n,GPC} = 11000$ g/mol, $M_w/M_n = 1.68$ 。经对比发现, 虽然 GMA 型丙烯酸树脂在生物质溶剂 2-MeTHF 的产率略少(产率为 78.67%), 但其分子量分布较窄($M_w/M_n = 1.56$), 并且其分子量($M_{n,GPC} = 9500$ g/mol)与目标分子量($M_n = 4000 \sim 8000$ g/mol)较为相近, 证明可以使用生物质溶剂替代传统的有机溶剂参与粉末涂料用树脂的聚合反应实验, 初步说明了生物质溶剂参与粉末涂料用树脂聚合实验的可行性。

2.3.1.6 不同温度对 GMA 型丙烯酸树脂聚合的影响

由以上小节得出以 2-MeTHF 为溶剂、TBPO、DDM 分别为反应引发剂和链转移剂的聚合条件, 并以此条件探究不同温度对 GMA 型丙烯酸树脂的产率、分子量和分子量分布的影响。

表 2-10 GMA 型丙烯酸树脂在不同反应温度下的共聚反应情况

Table 2-10 The copolymerization of GMA type acrylic resin at different reaction temperatures

Entry	T (°C)	Conv. (%)	$M_{n, GPC} (\times 10^{-3} \text{ g/mol})$	M_w/M_n
1	80	87.26	17.40	1.55
2	100	78.67	9.50	1.52
3	120	71.33	7.30	1.45
4	140	67.33	7.10	1.41

Reaction condition: $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/1.0/0.02$
 $t = 12 \text{ h}$, Solvent: 2-MeTHF

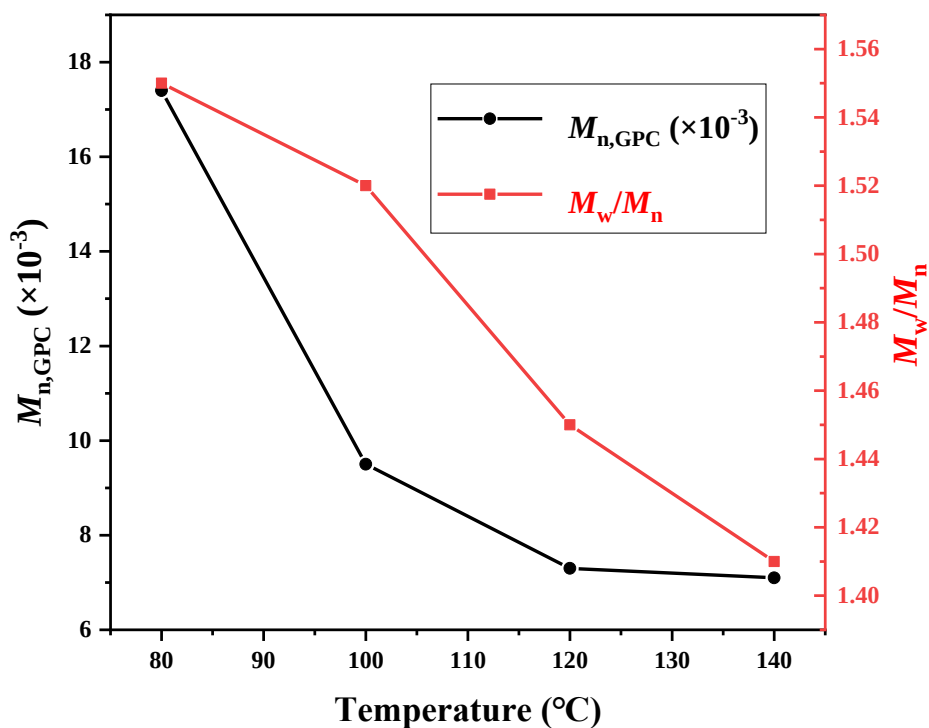


图 2-5 不同温度下，制备的 GMA 型丙烯酸树脂的分子量与分子量分布的关系图

Fig.2-5 The relationship between molecular weight and molecular weight distribution of the prepared GMA type acrylic resin at different temperatures.

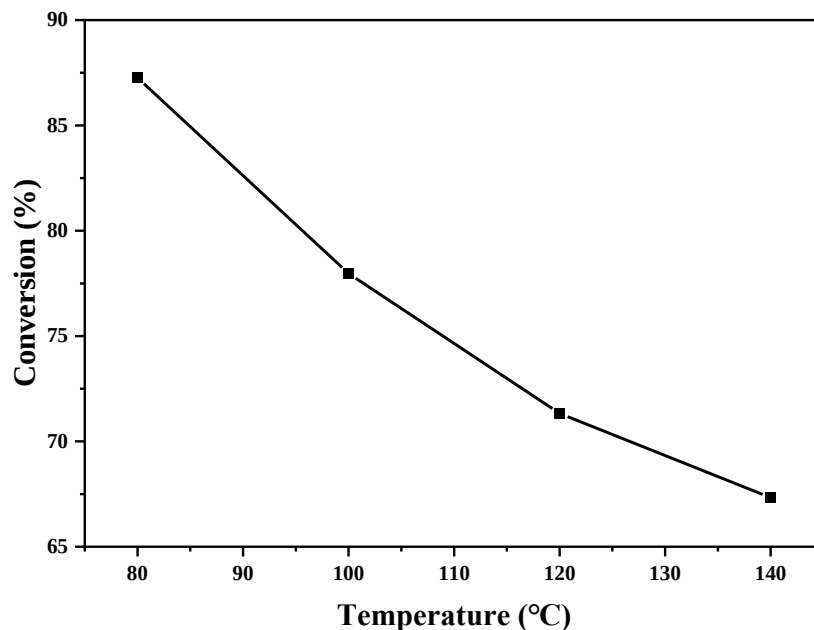


图 2-6 制备的 GMA 型丙烯酸树脂的产率与不同反应温度的关系图

Fig.2-6 The relationship between the yield of GMA acrylic resin and different reaction temperatures.

表 2-10、图 2-5 与图 2-6 显示了不同温度对聚合反应的产率、分子量及分子量分布情况。可以看出自制的 GMA 型丙烯酸树脂的产率、分子量及分子量分布均随着温度的升高而下降的趋势。造成这种现象的原因可能有以下两个方面：

(1) 在高温条件下，会发生引发剂的分解加快以及聚合物链易于终止和转移，导致产率降低，聚合物分子量下降。

(2) 由于 2-MeTHF 溶剂的沸点较低（80 °C），在高温下易汽化，使反应瓶内充满压力。因此在高温下的一锅法聚合中，自由基溶液聚合变成了高温“高压”自由基溶液聚合。依据高温高压自由基聚合产物具有分子量低、分子量分布窄等特点，因此制备的 GMA 型丙烯酸树脂分子量及分子量分布均随着温度的升高而下降。

其中在 $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，虽然制备的 GMA 型丙烯酸树脂的产率依旧略低（产率为 71.33%），但其分子量分布较窄（ $M_w/M_n = 1.45$ ）并且其分子量（ $M_{n,\text{GPC}} = 7300\text{ g/mol}$ ）达到目标分子量（ $M_n = 4000\sim 8000\text{ g/mol}$ ）的要求。因此，优选 120 °C 作为探究生物物质溶剂参与粉末涂料用树脂聚合实验可行性的反应温度。

2.3.2 GMA 型丙烯酸树脂的结构表征

本研究利用核磁共振波谱仪,对目前所做实验的分子量及分子量分布等相关数据做比较,筛选出最为符合最终实验目的的聚合条件: $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 12\text{h}$, $[\text{St}]_0/[\text{MMA}]_0/[\text{BA}]_0/[\text{GMA}]_0/[\text{TBPO}]_0/[\text{DDM}]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/1.0/0.02$, Solvent: 2-MeTHF, 并对该聚合条件所得的 GMA 型丙烯酸酯树脂的结构进行了表征。如下图 2-7 所示。

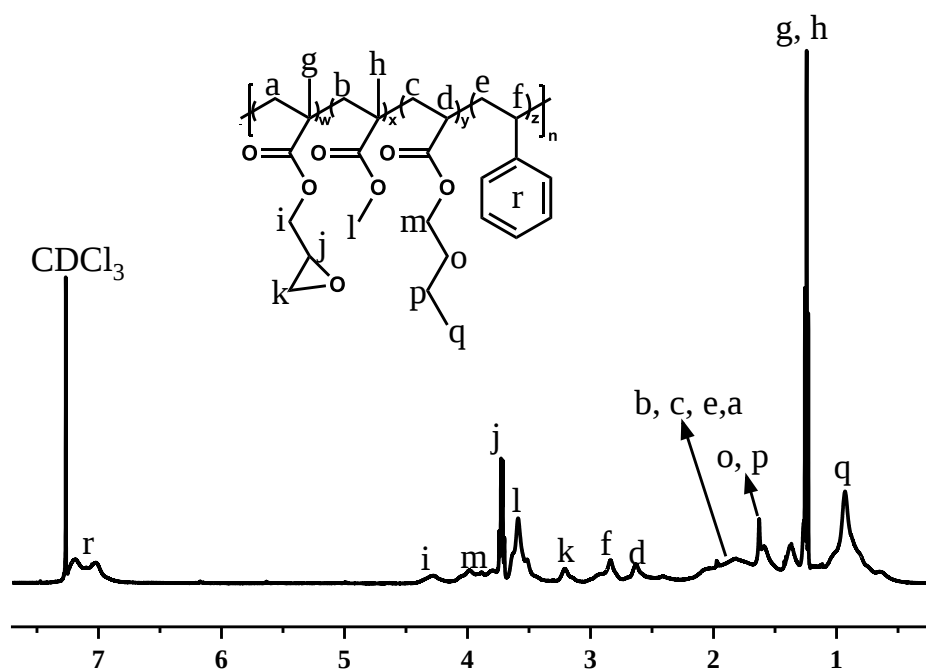


图 2-7 制备的 GMA 型丙烯酸树脂的核磁图

Fig.2-7 The NMR of the prepared GMA type acrylic resin.

由图 2-7 所示,制备的 GMA 型丙烯酸树脂的核磁图 0.70~1.10 ppm (peak q) 处的强烈信号峰是来自 MMA 上的甲基 ($-\text{CH}_3$) 的质子共振峰; 1.67~1.46 ppm (peak o, p) 处的信号峰是来自 MMA 上的亚甲基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 的质子共振峰; 而 $\delta = 2.64\text{ ppm}$ (peak d) 处的信号峰对应树脂分子主链与 MMA 相连的 H 的质子共振峰; $\delta = 2.84\text{ ppm}$ (peak f) 处的信号峰对应树脂分子主链与 St 相连的 H 的质子共振峰; 3.20~3.13 ppm (peak k) 是来自 GMA 环氧基团中仲碳上 ($-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$) 的 H 的质子共振峰, 3.84~3.72 ppm (peak j) 来自 GMA 环氧基团中叔碳 ($-\text{O}-\text{CH}-\text{C}-$) 上所对应 H 的质子共振峰; 3.60~3.45 ppm (peak l) 处强烈

的化学位移峰对应 MMA 中甲氧基($-\text{O}-\text{CH}_3$)的质子共振峰; 4.10~3.95 ppm (peak m) 处的信号峰是来自 BA 中丁氧基 ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) 质子共振峰; 7.32~6.82 ppm (peak r) 处的信号峰是来自 St 上芳香族的 H 的质子共振峰。由图 2-7 可知, $\delta = 5.40$ ppm 和 $\delta = 5.70$ ppm 处均没有出现明显的饱和双键的 H 的质子共振峰, 表明 St、MMA、BA 及 GMA 这四种聚合的单体均参与到共聚反应中。由以上核磁可知, 在生物质溶剂中, 使用一锅法可以成功制备出较为符合目标分子量及分子量分布 ($M_n = 4000 \sim 8000$ g/mol, $M_w/M_n \leq 1.70$) 的 GMA 型丙烯酸树脂 (产率为 71.33%, $M_w/M_n = 1.45$, $M_{n,\text{GPC}} = 7300$ g/mol)。

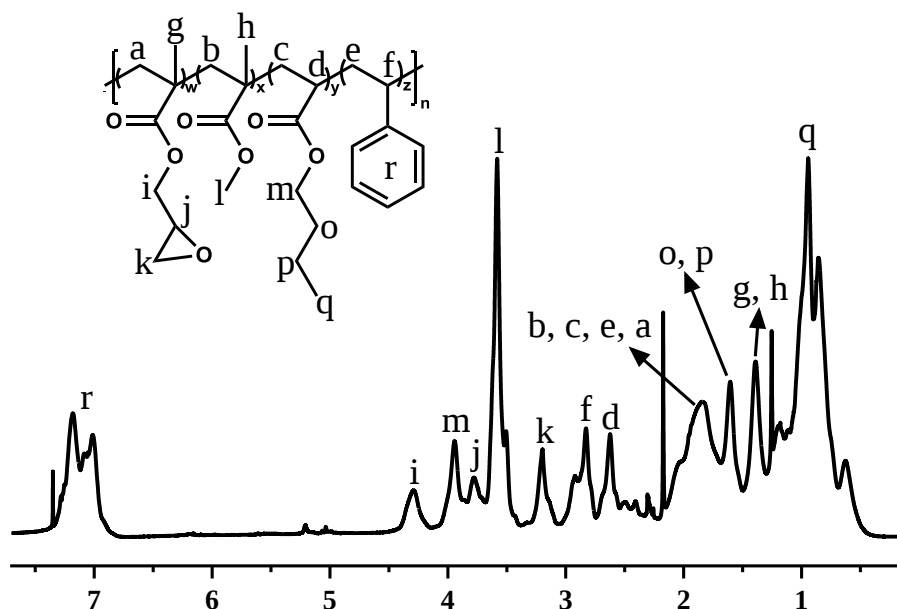


图 2-8 市售的 GMA 型丙烯酸树脂的核磁图

Fig.2-8 NMR spectra of commercially available GMA type acrylic resin

图 2-8 是市售 GMA 型丙烯酸树脂产品的 ^1H NMR 谱图, 该图与图 2-7 相比, 各主要质子峰的化学位移基本相同, 但 St 和 GMA 质子峰的峰面积有一些差距, 说明了共聚单体 St 和 GMA 单体的插入率较低, 在后续的实验探究优化过程中应着重优化这一现象。

2.4 本章小结

本章运用了一锅法, 在生物质溶剂 GVL 及 2-MeTHF 中, 通过 FOX 公式调整一定比例的 MMA、BA、St 及 GMA 单体进行共聚, 制备粉末涂料用 GMA 型

丙烯酸树脂。探究了 MMA、BA、St 及 GMA 的共聚条件，研究了引发剂、引发剂用量、链转移剂用量、溶剂、温度等对 GMA 型丙烯酸树脂的产率、分子量及分子量分布的影响；通过核磁对合成的 GMA 型丙烯酸树脂进行表征，确定了聚合单体在共聚反应中接入树脂的情况。

(1) 根据单体特性及 FOX 公式，选择具有一定比例（单体重量百分比）的 GMA (28.5%)、MMA (34.0%)、St (15.0%)、BA (22.5%) 为合成单体。设计聚合理论玻璃化转变温度 (53.19 °C)，并使用一锅法，在生物质溶剂中进行聚合。

(2) 证明了在生物质溶剂 (2-MeTHF、GVL) 中制备粉末涂料用树脂的可行性，探究了引发剂及其用量、链转移剂用量等因素对 GMA 型丙烯酸树脂的产率、分子量及分子量分布的影响。确定了在生物质溶剂 2-MeTHF 中，反应温度为 120 °C；引发剂及用量分别为 TBPO 和 1 (与各单体的摩尔比)；链转移剂 DDM 用量为 0.02 (与各单体的摩尔比) 的反应条件。得到产率为 71.33%， $M_w/M_n = 1.45$ ， $M_{n, GPC} = 7300 \text{ g/mol}$ 的 GMA 型丙烯酸树脂。

(3) 利用核磁对合成 GMA 型丙烯酸树脂进行表征，并与市售 GMA 型丙烯酸树脂进行对比。确定了制备的 GMA 型丙烯酸树脂是由 MMA、BA、St 和 GMA 组成的无规共聚物。通过核磁氢谱图虽然证明了在生物质溶剂中使用一锅聚合法的可行性。但制备的 GMA 型丙烯酸树脂的共聚单体 (St 和 GMA) 插入率较低，与理论聚合情况差距较大，因此还应继续探索实验。

第3章 生物质溶剂中 GMA 型丙烯酸树脂的连续加料法制备

3.1 引言

工业上制备粉末涂料用树脂常常使用连续加料的方式,该方法可以控制聚合物结构,聚合速率、提高反应效率、避免凝胶效应出现等优势。其中,单体总以较低浓度、较慢速率连续的添加到反应装置中,用以保证聚合反应的持续进行。上一章节尝试使用一锅法在生物质溶剂中制备 GMA 型丙烯酸树脂,然而得到的 GMA 丙烯酸树脂仍存在分子量较大,产率不高等问题。因此决定模仿工业生产粉末涂料用树脂的方式,使用连续加料法在生物质溶剂中生产 GMA 型丙烯酸树脂。本实验尝试了两种加料方式,即常压滴加法 and 高温高压滴加法并分别应用于制备过程。

本章主要研究在生物质溶剂 2-MeTHF、GVL 中,采用连续加料法制备具有环氧官能团的、可达到市售相关标准的粉末涂料用树脂。并与设计的目标粉末涂料用树脂的标准要求相比较,继续调整聚合反应条件,探究滴加时间、温度、溶剂等对 GMA 型丙烯酸树脂的转化率、分子量及分子量分布、玻璃化转变温度的影响,以期达到市售粉末涂料用树脂的相关要求。为接下来测试自制的 GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料的性能做准备,也为生产出具有良好性能的自制 GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料而调整聚合反应条件。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料及仪器

同第二章 2.2.1

3.2.2 GMA 型丙烯酸树脂的连续加料法制备

各个单体的前处理与实验过程同第二章 2.2.2。

(1) 常压滴加法:

取 500mL 的四口烧瓶并加入部分反应溶剂,安装好磁力搅拌器、球形冷凝管及恒压滴液漏斗,实验装置如图 3-1。实验全程持续通入氮气保护并升高温度

至 120 °C 恒定后，将一定比例的 MMA、GMA、St、BA 和部分溶剂的混合物经氮气鼓泡 20 min 后放入恒压滴液漏斗中，调整滴加速度。匀速滴加 2 h 后，继续反应 1 h，补加 10% 的引发剂后，再继续反应 2 h 即可。

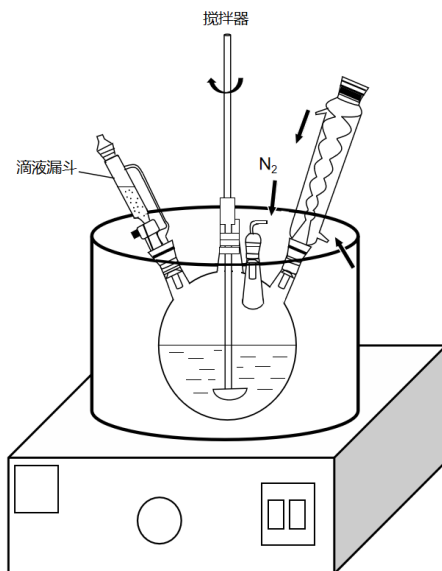


图 3-1 常压滴加法聚合的实验装置图

Fig.3-1 Experimental device diagram of atmospheric pressure dropwise polymerization

(2) 高温高压滴加法：

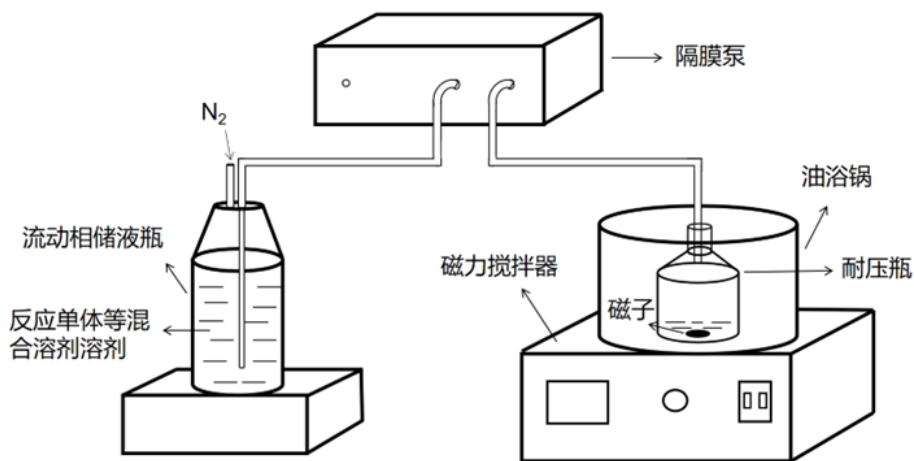


图 3-2 高温高压滴加法聚合的实验装置图

Fig. 3-2 The experimental device diagram of high temperature and high pressure drop addition polymerization

将一定比例的 MMA、GMA、St、BA 和部分溶剂的混合物放入流动相储液瓶中，氮气鼓泡 40 min 后，用玻璃注射器注入一定摩尔比的引发剂及链转移剂混合液，并快速插入与隔膜泵相连的聚四氟乙烯吸液管，将聚四氟乙烯吸液管放

置于单体混合溶液的液面以下，保证流动相储液瓶密闭。同时，将剩余溶剂及磁子放入耐压瓶中，氮气鼓泡 20 min 后，快速与隔膜泵的出液口连接，并放置于 120 °C 的油浴锅内并搅拌，实验装置如图 3-2 所示。随后打开隔膜泵，并设置流速和最大压力，将流动相储液瓶内液体于 2 h 滴完后，反应 1 h，补加 10% 的引发剂后，继续反应 2 h 即可。

后处理方法与第二章 2.2.2 相同。

本实验使用的隔膜泵为北京温分分析仪器技术开发有限公司生产的凝胶色谱仪改造而成，用于控制聚合反应中的滴加流速及最大压力。

制得的粉末涂料用 GMA 型丙烯酸树脂的结构、玻璃化转变温度、环氧当量、分子量及其分布的测试与第二章 2.2.3 相同。

3.3 结果与讨论

3.3.1 常压滴加法对 GMA 型丙烯酸树脂合成的影响

常压滴加共聚是一种常见的聚合工艺，其反应温度低于溶剂和单体的沸点。此外，常压滴加法可以控制体系中的自由基浓度，具有提高单体的转化率的特点。本小节将单体和引发剂以滴加的方式添加到反应瓶中，使用氮气保护并在常压条件下进行聚合反应。

3.3.1.1 在常压滴加法下不同滴加时间对 GMA 型丙烯酸树脂合成的影响

选择生物质溶剂 2-MeTHF 的沸点温度（80 °C）作为常压滴加实验的聚合反应温度，为使聚合反应完全，设定保温时间为 3 h。如下表 3-1，使用常压滴加的方式，以 2-MeTHF 为溶剂，探究滴加时间对 MMA、BA、St 及 GMA 的共聚反应的影响。

表 3-1 在常压滴加法中 GMA 型丙烯酸树脂在不同滴加时间下的共聚反应情况

Table 3-1 The copolymerization of GMA type acrylic resin under different dropping time in atmospheric pressure dropping method

Entry	Time (h)	Conv. (%)	$M_{n,GPC}$ ($\times 10^{-3}$ g/mol)	M_w/M_n
1	1	87.50	26.60	1.62
2	2	88.17	26.30	1.61
3	3	86.67	21.90	1.59
4	4	88.83	24.80	1.61
5	5	89.33	27.10	1.63

Reaction condition: $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/1.0/0.02$, Retaining time: 3 h, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, Solvent: 2-MeTHF

表 3-1 显示了不同滴加时间对聚合反应的产率、分子量及分子量分布的影响。随着反应体系中单体滴加时间的逐渐延长,发现单体滴加时间对反应聚合物的产率和分子量分布的影响不大, 聚合物产率及分子量分布一般稳定在 88%和 1.60 左右。然而在该条件下, 聚合物的分子量都超过了 20000 g/mol, 与目标分子量 ($M_n = 4000 \sim 8000$ g/mol) 差距过大。这也表明在较低的温度下如果连续添加单体和引发剂, 反而使得聚合体系中的自由基浓度较低, 难以出现链终止和链转移等副反应, 聚合物链可以持续增长, 得到的聚合物分子量较高。

3.3.1.1 常压滴加法下不同溶剂对 GMA 型丙烯酸树脂合成的影响

在 80 °C、滴加时间 2 h、保温时间 3 h 的条件下, 考察三种不同的溶剂(GVL、2-MeTHF 及二甲苯) 对共聚反应的影响, 结果如表 3-2 所示。

表 3-2 在常压滴加法中 GMA 型丙烯酸树脂在不同溶剂中的共聚反应情况

Table 3-2 The copolymerization of GMA type acrylic resin in different solvents in atmospheric pressure dropping method

Entry	Solvent	Conv. (%)	$M_{n,GPC} (\times 10^{-3} \text{ g/mol})$	M_w/M_n
1	GVL	83.50	32.60	1.63
2	Xylene	92.17	22.10	1.63
3	2-MeTHF	88.17	26.30	1.61

Reaction condition: $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/1.0/0.02$, Dripping time: 2 h, Retaining time: 3 h, T = 80 °C

表 3-2 显示了不同溶剂对聚合反应的产率、分子量及分子量分布的影响。发现在不同溶剂下对所得聚合物的分子量分布的影响不大, 分子量分布基本稳定在 1.62 左右。其中以二甲苯为溶剂的实验产率可达到 90%以上。

不同溶剂参与的常压滴加实验中, 所得的分子量与目标分子量仍有很大的差距, 说明在常压滴加实验中, 反应溶剂不是导致聚合物拥有较大分子量的主要原因, 而是由常压滴加实验本身反应温度低的原因导致的。常压滴加法是在常压下连续供应单体参与聚合的聚合方式, 其可以有效地控制反应速率, 减少副反应的发生, 从而降低了聚合物链转移或 β -断链情况的出现。但实验发现该方法也更加容易形成分子量较大的聚合物。由此可知, 常压滴加法由于受到溶剂与单体沸点的限制, 并不是制备低分子量 GMA 型丙烯酸树脂的最佳方式, 因此不再尝试使用该方法制备可与市售粉末涂料用树脂各项性能相匹敌的 GMA 型丙烯酸树脂。

3.3.2 高温高压滴加法对 GMA 型丙烯酸树脂合成的影响

本章有关高温高压连续加料法的实验都是使用特殊隔膜泵完成的,即北京温分分析仪器技术开发有限公司生产的凝胶色谱仪改造成可以控制微量流速、显示聚合压力的隔膜泵,参与到高温高压滴加聚合实验。

3.3.2.1 高温高压滴加法下不同保温时间、滴加时间对 GMA 型丙烯酸树脂合成的影响

本小节采用第二章探索得到的实验条件进行实验。考虑到 2-MeTHF 沸点 (80 °C) 较低,因此优先使用具有较高沸点的生物质 GVL (沸点为 207 °C) 作为反应溶剂并进行实验探究。此外暂定滴加时间为 2 h,在 120 °C 的反应条件下,探究保温时间对 GMA 型丙烯酸树脂聚合情况的影响。

表 3-3 在高温高压滴加法中 GMA 型丙烯酸树脂在不同保温时间下的共聚反应情况

Table 3-3 The copolymerization of GMA type acrylic resin at different holding time in high temperature and high pressure dropwise addition method

Entry	Time (h)	Conv. (%)	$M_{n,GPC} (\times 10^{-3} \text{ g/mol})$	M_w/M_n
1	1	90.00	9.10	1.56
2	2	93.78	10.00	1.53
3	3	90.42	8.60	1.49
5	4	93.50	9.80	1.50

Reaction condition: $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/1.0/0.02$, Dripping time: 2 h, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Solvent: GVL

根据表 3-3 可知,不同反应时间对 GMA 型丙烯酸树脂的产率、分子量及分子量分布影响不大,其产率、分子量及分子量分布基本保持在 90%、9000 g/mol 及 1.50 左右。这是因为高温高压条件下,自由基分解较快,在滴加过程中,自由基已经被消耗,因此保温时间对聚合反应影响不大。因此考虑到时间的成本,选择 1 小时作为高温高压滴加法的保温时间。

同样使用生物质 GVL 为反应溶剂,在保温时间 1 h、120 °C 的反应条件下,探究滴加时间对 GMA 型丙烯酸树脂聚合情况的影响。

表 3-4 在高温高压滴加法中 GMA 型丙烯酸树脂在不同滴加时间下的共聚反应情况

Table 3-4 The copolymerization of GMA type acrylic resin at different dropping time in high temperature and high pressure dropping method

Entry	Time (h)	Conv. (%)	$M_{n,GPC} (\times 10^{-3} \text{ g/mol})$	M_w/M_n
1	1	93.40	9.70	1.63

续表 3-4

Entry	Time (h)	Conv. (%)	$M_{n, GPC} (\times 10^{-3} \text{ g/mol})$	M_w/M_n
2	2	90.42	8.90	1.49
3	3	90.74	8.60	1.54
5	4	92.67	6.70	1.62

Reaction condition: $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/1.0/0.02$,
Retaining time: 1 h, $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, Solvent: GVL

由于单体种类不同, 其单体的聚合活性也各不相同。根据表 3-4 发现, 不同滴加时间对聚合的产率及分子量分布基本无影响, 稳定在 90% 及 1.50 左右。而聚合物的分子量随滴加时间的延长而逐渐减小, 由于是同体积的反应单体和溶剂的混合物, 改变其滴加时间即改变其滴加速率。因此也可以说聚合物的分子量随着滴加速率的下降而逐渐减小。这主要是因为单体和溶剂混合物随着滴加时间的延长而逐渐进入反应体系中进行反应。当滴加速度较慢时, 反应体系中的单体浓度较低, 使得聚合链增长的速度变慢, 发生链转移的几率增加, 导致形成的聚合物分子量较低。

3.3.2.2 高温高压滴加法下不同温度对 GMA 型丙烯酸树脂合成的影响

参考 3.3.2.1 高温高压滴加法下不同反应时间和滴加时间对 GMA 型丙烯酸树脂合成的影响的情况, 选择滴加时间为 2 h、保温时间为 1 h 作为高温高压滴加实验的首要滴加和反应时间。使用生物质溶剂 2-MeTHF 作为反应溶剂, 探究不同温度对 GMA 型丙烯酸树脂合成的影响, 结果如表 3-5 所示。

表 3-5 在高温高压滴加法中 GMA 型丙烯酸树脂在不同温度下的共聚反应情况

Table 3-5 The copolymerization of GMA type acrylic resin at different temperatures in high temperature and high pressure dropwise addition method

Entry	T ($^{\circ}\text{C}$)	Conv. (%)	$M_{n, GPC} (\times 10^{-3} \text{ g/mol})$	M_w/M_n
1	100	87.78	8.90	1.47
2	120	89.11	5.60	1.41
3	140	92.44	4.00	1.40
4	160	94.44	3.70	1.38

Reaction condition: $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/1.0/0.02$,
Dripping time: 2 h, Retaining time: 1 h, Solvent: 2-MeTHF

由表 3-5 可知, 发现温度的高低对聚合产物的分子量分布无影响, 分子量分布基本保持在 1.40 左右。随着聚合反应温度的上升, GMA 型丙烯酸树脂的产率逐渐增加至 94.44%, 但其分子量逐渐降低至 3700 g/mol。这是因为在高温条件下, 使聚合体系内的自引发作用增强, 导致 GMA 型丙烯酸树脂的产率增加^[84]。

同时，聚合温度的增加还会增加链转移的速率，导致分子量的降低。

由实验结果得到，120 °C是高温高压滴定法制备 GMA 型丙烯酸树脂的最佳反应温度，该温度下聚合物产量较多（产率为 89.11%），且得到的 GMA 型丙烯酸树脂的分子量及分子量分布（ $M_{n,GPC}=5600\text{ g/mol}$, $M_w/M_n=1.41$ ）最为接近本实验制备粉末涂料用树脂的目标分子量和分子量分布（ $M_n=4000\sim 8000\text{ g/mol}$, $M_w/M_n\leq 1.70$ ）。

3.3.2.3 高温高压滴加法下不同溶剂对 GMA 型丙烯酸树脂合成的影响

根据上述实验结果，我们优选 120 °C作为探究不同溶剂对合成 GMA 型丙烯酸树脂影响的反应温度，如表 3-6 所示。

表 3-6 在高温高压滴加法中 GMA 型丙烯酸树脂在不同溶剂中的共聚反应情况

Table 3-6 Copolymerization of GMA type acrylic resin in different solvents in high temperature and high pressure dropwise addition method

Entry	Solvent	Conv. (%)	$M_{n,GPC} (\times 10^{-3}\text{ g/mol})$	M_w/M_n	Pressure (kg/cm ²)
1	GVL	90.42	8.90	1.49	2
2	PGMEA	92.00	7.50	1.49	4
3	Butyl acetate	90.89	8.20	1.51	4
4	Xylene	92.89	6.40	1.50	4
5	2-MeTHF	89.11	5.60	1.41	6

Reaction condition: $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/1.0/0.02$, Dripping time: 2 h, Retaining time: 1 h, T = 120 °C

由表 3-6 可知，不同溶剂反应时的压力也略有差异。如 GVL 的沸点较高为 207 °C，在 120 °C反应条件下仅有少量单体（MMA 沸点为 101 °C）提供反应瓶内的压强，所以以 GVL 为反应溶剂的聚合实验中，其耐压瓶内压力仅 2 kg。而 2-MeTHF 的沸点最低为 80 °C，在 120 °C的实验条件下，其耐压瓶内压强可达到 6 kg。同样丙二醇甲醚乙酸酯、二甲苯及乙酸丁酯的沸点较为相近，分别为 125 °C、140 °C和 146 °C，其反应瓶内压强均为 4 kg。这主要是不同沸点的溶剂在同一温度下显现出的差异。

此外，可以看出在高温高压滴定实验中，无论使用哪种溶剂，聚合物的产量绝大部分都能达到 90%以上。并且在高温高压滴加条件下制备的 GMA 型丙烯酸树脂的分子量普遍在 10000 g/mol 以下，分子量分布集中在 1.50 左右，比常压滴加反应条件下得到的分子量及分子量分布（ $M_{n,GPC}=26600\text{ g/mol}$, $M_w/M_n=1.63$ ）更小、更窄。其中，以生物物质溶剂 2-MeTHF 条件下制备的 GMA 型丙烯酸树脂

的分子量最小 ($M_{n, GPC} = 5600 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.41$, Pressure = 6 kg/cm^2)。这是因为通过高压增加分子之间的碰撞频率, 间接促进了链转移的发生。但也不排除在以上溶剂中, 2-MeTHF 具有较强的链转移能力。以生物质 2-MeTHF 及 GVL 为溶剂制备的粉末涂料用树脂的产量、分子量及分子量分布均符合粉末涂料用树脂的市售要求, 进一步证明了生物质溶剂 2-MeTHF 及 GVL 用于制备 GMA 型丙烯酸树脂的可行性。其中以生物质 2-MeTHF 为聚合反应溶剂可以得到与市售粉末涂料用树脂化学性质最为相近的 GMA 型丙烯酸树脂。

3.3.2.4 高温高压滴加法下不同溶剂对 GMA 型丙烯酸树脂的 Tg 和 EEW 的影响情况

自制的 GMA 型丙烯酸树脂的 Tg 和 EEW 与其聚合单体的种类、组成比例及有着密不可分的关系。硬单体与软单体的比例决定 Tg 的大小, GMA 在总单体质量的占比, 决定 EEW 的大小。根据目前本实验使用的单体组成、配方 (参考表 2-4) 和本实验开展前设计的粉末涂料用树脂的相关化学性质的市售目标 (参考表 2-3), 可以得到实验设置的理论 Tg 为 $53.19 \text{ }^\circ\text{C}$, 实验设置的目标 Tg 为 $45\sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$, 目标 EEW 为 $510\sim 600 \text{ g/eq}$ 。

对 3.3.2.4 高温高压滴加法下不同溶剂对 GMA 型丙烯酸树脂合成的影响的相关实验 (即在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 滴加时间和保温时间分别为 2 h 和 1 h 的反应条件下, 在不同溶剂中制备得到的 GMA 型丙烯酸树脂), 测定其 Tg 和 EEW, 结果如表 3-7 所示。

表 3-7 在高温高压滴加法中 GMA 型丙烯酸树脂在不同溶剂中共聚反应的 Tg 和 EEW 情况
Table 3-7 The Tg and EEW of copolymerization of GMA type acrylic resin in different solvents in high temperature and high pressure dropwise addition method were studied.

Entry	Solvent	Tg ($^\circ\text{C}$)	EEW (g/eq)
1	GVL	38.91	515
2	PGMEA	36.83	555
3	Butyl acetate	38.18	586
4	Xylene	31.53	530
5	2-MeTHF	38.78	531

Reaction condition: $[\text{St}]_0/[\text{MMA}]_0/[\text{BA}]_0/[\text{GMA}]_0/[\text{TBPO}]_0/[\text{DDM}]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/1.0/0.02$,
Dripping time: 2 h, Retaining time: 1 h, T = $120 \text{ }^\circ\text{C}$

由表 3-7 可以得到, 不同溶剂制备 GMA 型丙烯酸树脂的 EEW 测试结果均符合市售目标 EEW ($510\sim 600 \text{ g/eq}$) 的要求, 但所有制备得到的 GMA 型丙烯酸

树脂的 T_g 均未达到市售目标 T_g ($45\sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的要求。可能与第二章发现的 St 等单体在插入率较低相似, 使得实际 T_g 与理论计算值有所偏差。

根据以上分析, 对聚合体系做出优化:

对聚合单体的组成占比 (占总单体质量的比例) 进行调整。由于测试 EEW 的结果符合目标 EEW 的要求及硬单体插入率低等现状, 保持单体组成中 GMA 与 St 的比例不变, 仅通过减少软单体 BA、增加硬单体 MMA 的比例的方式提高理论 T_g 的数值, 减少实际聚合体系带来的影响。

3.3.2.5 聚合单体配方的调控及其在不同溶剂下对 GMA 型丙烯酸树脂的影响

表 3-8 自制 GMA 型丙烯酸树脂单体经调控后的配比 (质量百分数)

Table 3-8 The ratio of self-made GMA acrylic resin monomer after regulation (mass percentage)

组分	玻璃化转变温度 ($^{\circ}\text{C}$)	百分比 (%)	百分比* (%)
MMA	115.00	37.00	34.00
St	100.00	15.00	15.00
BA	-56.00	19.50	22.50
GMA	41.00	28.50	28.50
理论计算 T_g ($^{\circ}\text{C}$)		58.32	53.19

*未经调控的聚合单体配比

表 3-8 是通过调控后得到的最新的聚合单体组分配比情况。根据 FOX 公式, 采用提高聚合体系中硬单体, 降低软单体的比例用以提高共聚制备的 GMA 型丙烯酸树脂的 T_g , 其中由于 EEW 的测试结果符合实验目标的要求, 因此不改变 GMA 的用量比例。此次调控后的 GMA 型丙烯酸树脂的单体比例配方还侧重于考虑聚合产物的使用性能情况, 因此虽然 MMA 与 St 都属于硬单体, 都可用于提供树脂的硬度和耐候性。但也要控制其用量, 避免因过量导致涂膜变脆、开裂或破损等情况发生。通过将 MMA 用量由 34% 增加至 37%, 将 BA 用量由 22.5% 降低至 19.5%, 使得 GMA 型丙烯酸树脂的理论 T_g 为 $58.32\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

使用调控后的聚合单体配比, 在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 滴加时间和保温时间分别为 2 h 和 1 h 的反应条件下, 在不同溶剂中制备的 GMA 型丙烯酸树脂的情况如图 3-9 所示。

表 3-9 经单体配方调控后, GMA 型丙烯酸树脂在不同溶剂中的共聚反应的情况

Table 3-9 The copolymerization of GMA type acrylic resin in different solvents after monomer formulation control

Entry	Solvent	Conv. (%)	$M_{n,GPC}$ ($\times 10^{-3}$ g/mol)	M_w/M_n	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	Tg* ($^{\circ}\text{C}$)
1	GVL	85.56	9.70	1.65	43.90	38.91
2	2-MeTHF	79.78	6.10	1.45	40.62	38.78
3	Butyl acetate	91.35	8.70	1.69	40.65	38.18
4	Xylene	92.86	7.70	1.63	39.05	31.53
5	PGMEA	82.80	7.80	1.45	31.68	36.83

Reaction condition: $[\text{St}]_0/[\text{MMA}]_0/[\text{BA}]_0/[\text{GMA}]_0/[\text{TBPO}]_0/[\text{DDM}]_0 = 6.0/15.8/6.5/8.5/1.0/0.02$,
Dripping time: 2 h, Retaining time: 1 h, $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$

* $[\text{St}]_0/[\text{MMA}]_0/[\text{BA}]_0/[\text{GMA}]_0/[\text{TBPO}]_0/[\text{DDM}]_0 = 6.0/14.5/7.5/8.5/1.0/0.02$

由表 3-9 可知, 经调控后 (MMA 用量由 34%增加至 37%, 将 BA 用量由 22.5%降低至 19.5%, 使得 GMA 型丙烯酸树脂的理论 Tg 为 $58.32\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。)发现, 在不同溶剂中制备的 GMA 型丙烯酸树脂的 Tg 相较于未调控前的 Tg 均有一定的升高 (如 GVL 溶剂下的原始 Tg 为 $38.91\text{ }^{\circ}\text{C}$, 调控后 Tg 为 $43.90\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2-MeTHF 溶剂下的原始 Tg 为 $38.78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 调控后 Tg 为 $40.62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等)。但仍未达到市售目标 Tg 的要求。并且由于理论 Tg 与实际测试 Tg 相差过大 (理论 Tg = $58.32\text{ }^{\circ}\text{C}$, 实际测得最大 Tg = $43.9\text{ }^{\circ}\text{C}$), 因此考虑是否是聚合过程中的其他因素导致制备的 GMA 型丙烯酸树脂 Tg 较低。

发现其产率、分子量及分子量分布均发生变化。其中, 以 GVL 为溶剂的聚合产率下降较少 (产率由 90.42%降至 85.56%), 而分子量及分子量分布均有增加 ($M_{n,GPC}$ 和 M_w/M_n 分布由 8900 g/mol 和 1.49 增至 9700 g/mol 和 1.65)。以 2-MeTHF 为溶剂的聚合产率明显下降 (产率由 89.11%降至 79.78%), 但其分子量及分子量分布基本稳定在 6000 g/mol 和 1.4 左右。这与生物质溶剂 2-MeTHF 自身的化学性质有关, 如 2-MeTHF 具有较强的链转移能力, 导致聚合物产量降低。其中, 以生物质 2-MeTHF 为溶剂制备的 GMA 型丙烯酸树脂的分子量最低, 这主要是因为 2-MeTHF 中存在活泼的甲基, 在聚合过程中, 活性自由基或聚合物链向 2-MeTHF 上的甲基发生链转移, 导致聚合物的分子量降低^[85]。

3.3.3 GMA 型丙烯酸树脂 Tg 低的原因探讨及其结构表征

通过对目前所有实验结果的观察, 合理猜测自制的 GMA 型丙烯酸树脂 Tg

低的原因并针对于以下猜测进行实验探究：

(1) 在聚合过程中，聚合物链末端从原本的聚合物链上脱离，并与溶剂分子发生相互作用，使聚合物链向溶剂发生链转移。

(2) 在聚合过程中，产生低分子量聚合物，即聚合物样品中含有较短长度的聚合物链。不同长度的聚合物链在性能表现上也有一定差异，例如力学性能、热性能等。而较短的聚合物链，其分子间的相互作用也较弱，也可以导致聚合产物 T_g 的降低。

(3) St 与 MMA 等硬单体在实际参与共聚的过程中，参与聚合的插入率低，导致聚合产物的 T_g 低。

3.3.3.1 不同聚合温度对 GMA 型丙烯酸树脂的 T_g 的影响情况

使用生物溶剂 2-MeTHF 在不同温度下制备 GMA 型丙烯酸树脂，并测试其产率、分子量、分子量分布及玻璃化转变温度，结果如表 3-10 所示。

表 3-10 在 2-MeTHF 溶剂中，GMA 型丙烯酸树脂在不同温度下的共聚反应情况

Table 3-10 The copolymerization of GMA type acrylic resin at different temperatures in 2-MeTHF

solvent was studied					
Entry	T (°C)	Conv. (%)	$M_{n, GPC} (\times 10^{-3} \text{ g/mol})$	M_w/M_n	$T_g (\text{°C})$
1	120	79.78	6.10	1.45	40.62
2	140	83.60	4.90	1.42	32.97
3	160	85.43	4.40	1.40	25.81

Reaction condition: $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0 = 6.0/15.8/6.5/8.5/1.0/0.02$,
Dripping time: 2 h, Retaining time: 1 h, Solvent: 2-MeTHF

由表 3-10 可知，GMA 型丙烯酸树脂的产率随着反应温度的升高而增大（产率由 79.78% 增至 85.43%），其分子量随着反应温度的升高而变得更小（ $M_{n, GPC}$ 由 6100 g/mol 降至 4400 g/mol），而分子量分布基本不变（稳定在 1.4 左右），这些现象都符合高温自由基聚合的特征。其中 T_g 随着反应温度的升高而降低，考虑到是否是生物溶剂 2-MeTHF 造成的结果，于是继续使用生物溶剂 GVL 和传统有机溶剂乙酸丁酯在不同反应温度的实验进行验证。

表 3-11 在 GVL 溶剂中, GMA 型丙烯酸树脂在不同温度下的共聚反应情况

Table 3-11 The copolymerization of GMA type acrylic resin in GVL solvent at different temperatures was studied.

Entry	T (°C)	Conv. (%)	$M_{n,GPC}$ ($\times 10^{-3}$ g/mol)	M_w/M_n	Tg (°C)
1	120	85.56	9.70	1.65	43.90
2	140	91.33	7.30	1.63	38.46
3	160	93.56	5.40	1.60	27.79

Reaction condition: $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0 = 6.0/15.8/6.5/8.5/1.0/0.02$,
Dripping time: 2 h, Retaining time: 1 h, Solvent: GVL

表 3-12 在乙酸丁酯中, GMA 型丙烯酸树脂在不同温度下的共聚反应情况

Table 3-12 The copolymerization of GMA type acrylic resin in butyl acetate at different temperatures

Entry	T (°C)	Conv. (%)	$M_{n,GPC}$ ($\times 10^{-3}$ g/mol)	M_w/M_n	Tg (°C)
1	120	90.89	8.70	1.69	40.65
2	140	93.33	7.00	1.53	36.26
3	160	94.78	4.70	1.52	23.98

Reaction condition: $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0 = 6.0/15.8/6.5/8.5/1.0/0.02$,
Dripping time: 2 h, Retaining time: 1 h, Solvent: Butyl acetate

同样,由表 3-10、表 3-11 与表 3-12 可知,无论是哪一种溶剂,制备的 GMA 型丙烯酸树脂的产率、分子量及分子量分布的变化情况均都符合高温连续自由基聚合的特征:产率随着反应温度的升高而增大(以 GVL 为溶剂的产率由 85.56% 增至 93.56%,以乙酸丁酯为溶剂的产率由 90.89% 增至 94.78%),其分子量随着反应温度的升高而变得更小(以 GVL 为溶剂的 $M_{n,GPC}$ 由 9700 g/mol 降至 5400 g/mol,以乙酸丁酯为溶剂的 $M_{n,GPC}$ 由 8700 g/mol 降至 4700 g/mol),而分子量分布基本不变(以 GVL 和乙酸丁酯为溶剂的 M_w/M_n 均稳定在 1.6 左右)。同样, T_g 也随着反应温度的升高而降低。因此得出, GMA 型丙烯酸树脂的 T_g 随温度的升高而降低的与溶剂的种类无关,聚合过程中向溶剂发生链转移也不是导致 GMA 型丙烯酸树脂 T_g 低的主要原因。并且目前以生物溶剂 GVL 作为聚合反应溶剂,可以得到目前较高的 T_g 为 43.90 °C。此外,还发现不同分子量的 GMA 型丙烯酸树脂的 T_g 也有所不同,相关研究表明 T_g 会随着分子量的降低而减小,因此侧重探究分子量对 T_g 的影响^[86]。

3.3.3.2 低分子量聚合物对 GMA 型丙烯酸树脂的 T_g 的影响情况

通过上述探讨得出溶剂不是造成 GMA 型丙烯酸树脂 T_g 低的主要原因。于

是在查看上述实验结果的过程中发现, 制备的 GMA 型丙烯酸树脂的 GPC 曲线在后方有拖尾的现象。拖尾现象可能是因为聚合物样品中存在低分子量聚合物, 即聚合物样品中含有较短的聚合物链。由于聚合物链的长短不仅决定其分子量, 还决定其在凝胶柱中移动的快慢。因此, 当存在较短的聚合物链时, 会使得检测器处的信号出现拖尾现象。于是猜测是否是由于聚合过程中产生的低分子量聚合物导致 GMA 型丙烯酸树脂的 T_g 变低。以在生物质溶剂 GVL 中, 于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 滴加时间和保温时间分别为 2 h 和 1 h 的反应条件下制备的 GMA 型丙烯酸树脂为实验对象, 结果如图 3-3 所示。

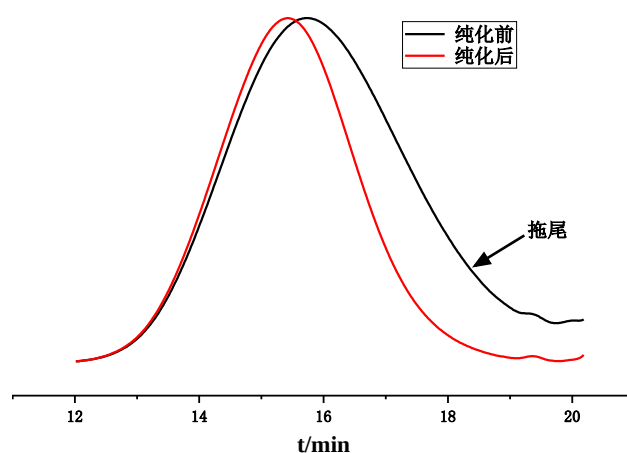


图 3-3 制备的 GMA 型丙烯酸树脂纯化前后的 GPC 图

Fig.3-3.GPC diagram of GMA acrylic resin before and after purification

表 3-13 GMA 型丙烯酸树脂纯化前后的产率、分子量、分子量分布及玻璃化转变温度对比

Table 3 Comparison of yield, molecular weight, molecular weight distribution and glass transition

temperature of GMA acrylic resin before and after purification				
Entry	Conv. (%)	$M_{n,GPC} (\times 10^{-3} \text{ g/mol})$	M_w/M_n	$T_g (^{\circ}\text{C})$
1	91.33	7.30	1.63	38.46
2*	/	10.70	1.42	49.23

Reaction condition: $[\text{St}]_0/[\text{MMA}]_0/[\text{BA}]_0/[\text{GMA}]_0/[\text{TBPO}]_0/[\text{DDM}]_0 = 6.0/15.8/6.5/8.5/1.0/0.02$,
Dripping time: 2 h, Retaining time: 1 h, $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, Solvent: GVL

*经过重新溶解沉淀后的纯化样品

由图 3-3 可以看出未纯化样品的 GPC 曲线末端有明显的拖尾现象, 说明制备的 GMA 型丙烯酸树脂中存在低分子量聚合物。与纯化后样品的 GPC 曲线对比, 发现经纯化后的 GPC 曲线末端的拖尾消失了, 说明对制备的 GMA 型丙烯酸树脂重新溶解沉淀可以除去树脂中较短的聚合物链, 即低分子量聚合物。从表

3-13 可知,纯化后的 GMA 型丙烯酸树脂的分子量和 T_g 从 7300 g/mol 和 38.46 °C 分别提高到 10700 g/mol 和 49.23 °C, 分子量分布变窄。该现象进一步说明了纯化步骤除去了 GMA 型丙烯酸树脂中的低分子量聚合物。也进一步佐证了制备 GMA 型丙烯酸树脂的共聚实验过程中, 存在聚合不均匀的现象。因此, 制备的 GMA 型丙烯酸树脂 T_g 低的情况与聚合过程中产生的低分子量聚合物有关。如何避免聚合过程中产生低分子量聚合物的方法仍在探索中。

3.3.3.3 各单体参与 GMA 型丙烯酸树脂聚合的情况

本章利用核磁共振波谱仪, 对目前所做实验的分子量及分子量分布等相关数据做比较, 筛选出最为符合最终实验目的的聚合条件(Dripping time: 2 h, Retaining time: 1 h, $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0 = 6.0/15.8/6.5/8.5/1.0/0.02$, $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, Solvent: GVL), 并对该聚合条件所得的 GMA 型丙烯酸酯树脂的结构进行了表征。如下图 3-4 所示。

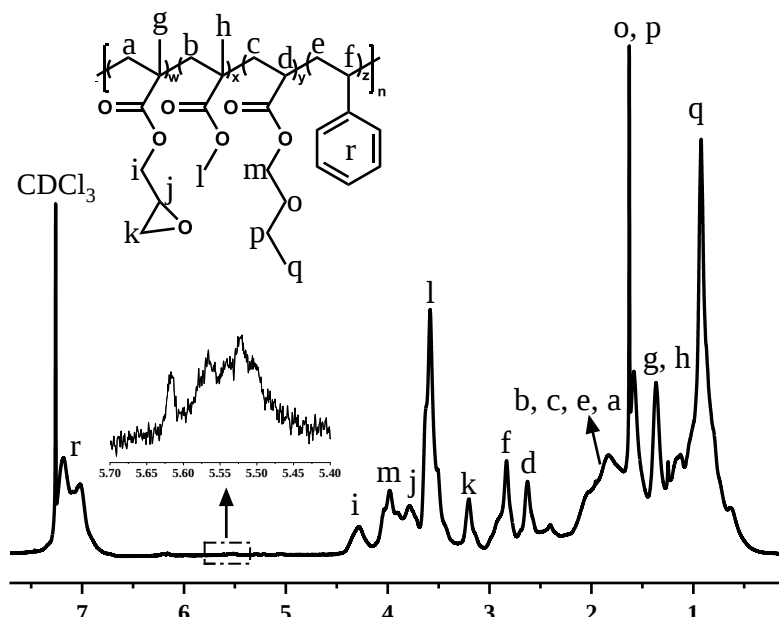


图 3-4 高温高压滴加法制备的 GMA 型丙烯酸树脂的核磁图

Fig.3-4 NMR spectra of GMA type acrylic resin prepared by high temperature and high pressure dropwise addition method

图 3-4 显示 0.70~1.10 ppm (peak q) 处的强烈信号峰是来自 MMA 上的甲基 ($-\text{CH}_3$) 的质子共振峰; 1.44~1.28 ppm (peak g, h) 处的信号峰对应树脂分子主链上的甲基 ($-\text{CH}_3$) 的质子共振峰; 1.67~1.46 ppm (peak o, p) 处的信号峰是来自 MMA 上的亚甲基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 的质子共振峰; 2.20~1.70 ppm (peak

a, b, c, e) 处的信号峰对应树脂分子主链上的亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的质子共振峰; 而 $\delta = 2.64 \text{ ppm}$ (peak d) 处的信号峰对应树脂分子主链与 MMA 相连的 H 的质子共振峰; $\delta = 2.84 \text{ ppm}$ (peak f) 处的信号峰对应树脂分子主链与 St 相连的 H 的质子共振峰; $3.20 \sim 3.13 \text{ ppm}$ (peak k) 是来自 GMA 环氧基团中仲碳上 ($-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$) 的 H 的质子共振峰, $3.84 \sim 3.72 \text{ ppm}$ (peak j) 是来自 GMA 环氧基团中叔碳 ($-\text{O}-\text{CH}-\text{C}-$) 上所对应氢质子共振峰; $3.60 \sim 3.45 \text{ ppm}$ (peak l) 处强烈的化学位移峰对应 MMA 中甲氧基 ($-\text{O}-\text{CH}_3$) 的质子共振峰; $4.10 \sim 3.95 \text{ ppm}$ (peak m) 处的信号峰是来自 BA 中丁氧基 ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) 质子共振峰; $7.32 \sim 6.82 \text{ ppm}$ (peak r) 处的信号峰是来自 St 上芳香族的共轭双键的质子共振峰。其中, $\delta = 5.40 \text{ ppm}$ 和 $\delta = 5.70 \text{ ppm}$ 处几乎没有出现明显的不饱和双键的氢质子化学位移峰, 表明 St、MMA、BA 及 GMA 这四种聚合的单体均参与到共聚反应中。由以上核磁可知, 在生物质溶剂中, 使用连续加料法可以成功制备出较为符合目标分子量、分子量分布、环氧当量及玻璃化转变温度 ($M_n = 4000 \sim 8000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n \leq 1.70$, $\text{EEW} = 510 \sim 600 \text{ g/eq}$, $T_g = 45 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$) 的 GMA 型丙烯酸树脂 ($T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, 生物质溶剂 GVL 中制备的 GMA 型丙烯酸树脂产率 85.56% , $M_w/M_n = 1.65$, $M_{n,\text{GPC}} = 9700 \text{ g/mol}$, $\text{EEW} = 515 \text{ g/eq}$, $T_g = 43.90 \text{ }^\circ\text{C}$)。

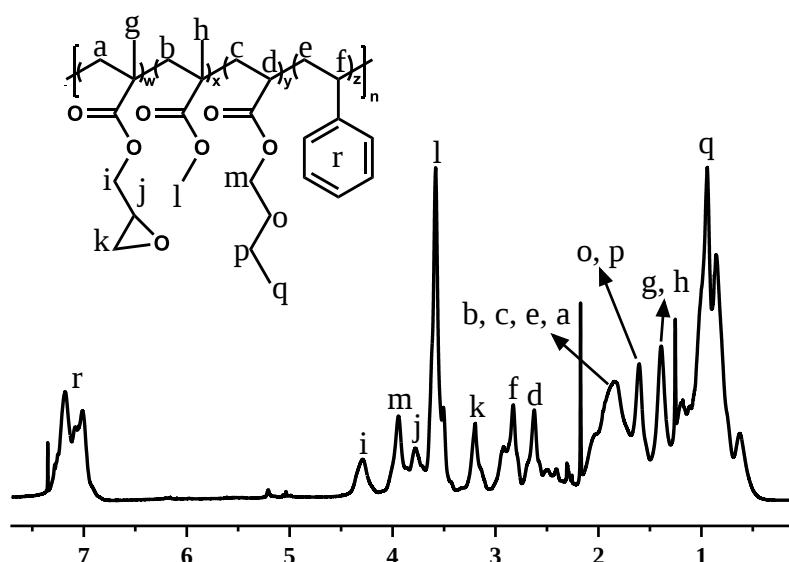


图 3-5 市售 GMA 型丙烯酸树脂的核磁图

Fig.3-5 NMR spectra of commercially available GMA type acrylic resin

图 3-5 是市售 GMA 型丙烯酸树脂的 ^1H NMR 谱图, 该图与图 3-4 相比, 各主要质子峰的化学位移基本相同, 质子峰的形状及峰面积差别较小。说明高温高压滴加法可以改善 GMA 型丙烯酸树脂的 St 与 GMA 等单体的插入率。进一步说明了在生物质溶剂中, 使用连续加料法制备 GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料的可行性。

3.4 本章小结

本章运用了连续加料法, 在生物质溶剂 GVL 及 2-MeTHF 中, 使用 MMA、BA、St 及 GMA 等单体制备粉末涂料用 GMA 型丙烯酸树脂。探究了 MMA、BA、St 及 GMA 的滴加时间与反应时间; 研究了常压滴加法 and 高温高压滴加法对 GMA 型丙烯酸树脂的产率、分子量及分子量分布的影响。通过制备的 GMA 型丙烯酸树脂的 T_g 调控共聚单体的配比情况, 通过核磁对合成的 GMA 型丙烯酸树脂进行表征, 确定了聚合单体在共聚反应中插入率的情况。

(1) 常压滴加法制备的 GMA 型丙烯酸树脂的分子量较大, 达到 27000 g/mol, 与目标分子量差距较大, 不适以作为粉末涂料使用, 因此不再以此方法继续探究实验。

(2) 高温高压滴加法制备 GMA 型丙烯酸树脂, 探究了滴加时间、反应时间、不同温度、不同溶剂等因素对 GMA 型丙烯酸树脂的产率、分子量及分子量分布的影响, 确定了最佳滴加时间和保温时间分别为 2 h 和 1 h; 最佳生物质反应溶剂为 GVL; 反应温度为 120 °C 等反应条件。探究了不同溶剂对制备的 GMA 型丙烯酸树脂的 T_g 和 EEW 的影响, 发现聚合产物的 T_g 较低, 最高仅达 38.91 °C (以 GVL 为反应溶剂)。于是调控聚合单体的配比为 GMA (28.5%)、MMA (37%)、St (15%)、BA (19.5%), 得到聚合物理论 T_g 为 58.32 °C。经调控后制备的 GMA 型丙烯酸树脂的 T_g 最高达 43.90 °C (以 GVL 为反应溶剂), 高于室温, 具有良好的稳定性。

(3) 并通过不同聚合温度、不同溶剂及重新纯化聚合物等实验逐步探究 GMA 型丙烯酸树脂 T_g 偏低的原因。发现溶剂不是导致聚合产物 T_g 偏低的主要原因, 在聚合过程中产生的低分子量聚合物, 才是导致聚合产物 T_g 偏低的主要原因之一。利用核磁对合成的 GMA 型丙烯酸树脂进行表征, 与市售 GMA 型丙烯酸树脂相比, 制备的 GMA 型丙烯酸树脂的单体共聚情况基本相同。发现高温

高压滴加法可以改善 GMA 型丙烯酸树脂的 St 与 GMA 等单体的插入率。说明硬单体的插入率是影响 GMA 型丙烯酸树脂 T_g 较低的原因之一。该实验证明了在生物溶剂中，使用高温高压滴加法聚合的可行性，制备的 GMA 型丙烯酸树脂的 T_g 与预期的实验目的相差较小，但仍具有优化空间。

第 4 章 GMA 型丙烯酸粉末涂料的制备及性能研究

4.1 引言

涂膜的性能测试是涂料工业中不可或缺的一环，它直接关系到涂层的质量、使用寿命以及最终产品的市场竞争力。通过对涂膜性能的全面测试，可以深入了解涂料的各项性能指标，为涂料的研发、生产和应用提供有力的技术支持。涂膜性能测试涵盖了多个方面，包括附着力、冲击性能、流平性能、硬度、耐磨性、耐候性等等。每一项性能测试都有其独特的意义和方法，能够反映涂膜在不同环境和使用条件下的表现。通过科学的测试方法和手段，可以准确评估涂膜的性能优劣，为涂料的选择和应用提供可靠的依据。在涂膜性能测试过程中，需要综合考虑涂料的配方、生产工艺、底材类型以及使用环境等多种因素。不同的涂料类型和底材特性会对涂膜的性能产生不同的影响，因此需要根据具体情况选择合适的测试方法和标准。同时，还需要注意测试条件的控制，确保测试结果的准确性和可靠性。通过对涂膜性能的全面测试，可以为涂料的生产和应用提供有力的保障。一方面，可以帮助生产厂家优化涂料配方和生产工艺，提高涂料的性能和质量；另一方面，可以为终端用户提供合适的涂料选择和使用建议，确保涂层能够满足使用要求并延长使用寿命。

因此，涂膜的性能测试是涂料工业中至关重要的一环，其对于促进涂料技术的发展、提高产品质量和推动行业进步具有重要意义。在未来的发展中，涂膜性能测试将继续发挥重要作用，为涂料工业的可持续发展提供有力支持。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料及仪器

实验所用原料见表 4-1

表 4-1 实验原料

Table 4-1 Experimental materials

材料	规格	生产厂家
GMA 型丙烯酸树脂	——	自制
十二烷二酸	工业级	山东国化化学有限公司

续表 4-1

材料	规格	生产厂家
K7566	工业级	六安捷通达新材料有限公司
安息香	工业级	广东翁江化学试剂有限公司
丙酮	试剂级	国药集团化学试剂有限公司

实验所用仪器见表 2-2

表 4-2 实验仪器

Table 4-2 Experimental instruments

仪器名称	型号	生产厂家
凝胶渗透色谱仪	Alliance iS HPLC System	沃特世科技（上海）有限公司
示差扫描仪	DSC-25	美国 TA 仪器
研磨机	LYF-07	烟台凌宇机械有限公司
静电喷涂设备	OptiFlex Pro C	金马涂装（上海）有限公司
热气流干燥箱	Binder FD115	宾德连接器（南京）有限公司
双螺杆挤出机	SLJ-32	烟台凌宇机械有限公司
漆膜冲击仪器	BGD 302 型	标格达精密仪器（广州）有限公司

4.2.2 粉末涂料的制备

将制备的 GMA 型丙烯酸树脂用研磨机打磨成粉状。使 GMA 型丙烯酸树脂粉末与颜填料，固化剂、流平剂等其他助剂按配比混合均匀后，在 100 °C 下经双螺杆挤出机熔融挤出，冷却后压片，粉碎后过筛即可，流程如图 4-1 所示。

分别用丙酮和砂纸对底材的除油除锈后，置于鼓风干燥箱中烘烤 2 min，使用设置好参数的静电喷涂装置将制得的 GMA 型丙烯酸粉末涂料喷涂至已经处理好的底材上，并置于鼓风干燥箱中固化，取出并放置于室温 24 h 后测试涂膜性能。

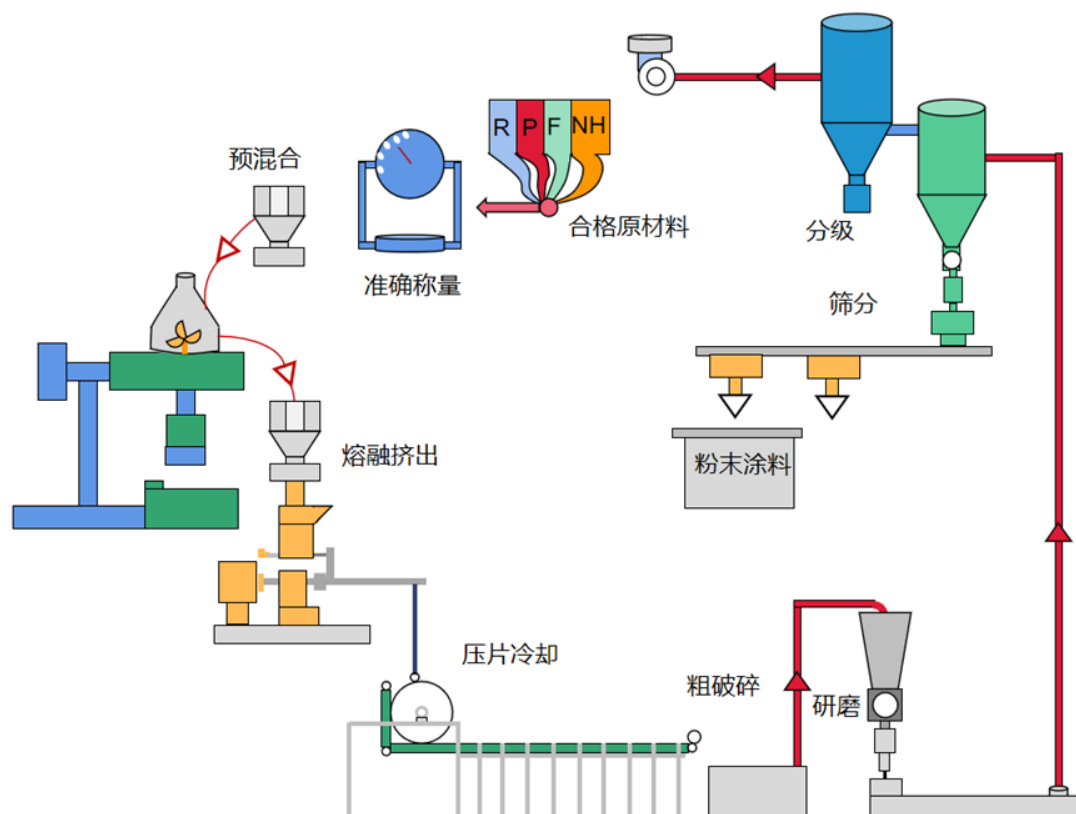


图 4-1 GMA 型丙烯酸树脂制备成粉末涂料成品的合成图

Fig. 4-1 Synthetic route of powder coating finished product prepared by GMA acrylic resin

4.2.3 涂膜性能测试

4.2.3.1 外观

对漆膜外观的评价是一项至关重要的实验环节。为确保评价的准确性和科学性，主要采用了目测法作为主要的评价方法。通过细致的观察，检查漆膜表面是否存在橘皮或气孔等缺陷。这些缺陷不仅会影响漆膜的美观度，还可能影响其使用性能和耐久性。进一步观察漆膜表面的平整度。平整度是衡量漆膜质量的重要指标之一，它直接影响到漆膜的光泽度和反光效果。通过观察漆膜表面的微小起伏和凹凸，可以初步判断其平整度的优劣。

4.2.3.2 附着力

涂膜附着力是指涂膜与被涂物表面之间牢固结合的能力，是评估涂层质量的重要指标之一。附着力好的涂膜能够牢固地附着在底材上，不易脱落或剥离，从而保证涂层的持久性和保护效果。涂膜的附着力测试主要有划格法（百格法）、方法、拉开法及划圈法等。本实验以 GB/T 9286-2021 百格法测定附着力，即在涂膜表面用刀或划格器划出一定间距的格子，然后用胶带贴在形成的格子中心，

平稳地扯离胶带，观察漆膜脱落的情况，并根据脱落情况来评估涂膜与基材的结合程度。这种方法常用于塑料或金属等材质表面涂装工艺完成后的附着力测试。

4.2.3.3 固化温度

涂膜的固化温度是指涂料在形成涂膜过程中所需的温度条件。固化温度对于涂料的固化速度和固化效果具有决定性的影响。常见的漆膜固化温度范围因涂料类型和应用场景的不同而有所差异。涂膜的固化温度测试方法有差示扫描量热法、动态力学分析法、热气流法等。将样品置于预设温度的热气流中，观察样品表面的变化来确定固化温度。本实验以热气流法测定固化温度，设置热气流的温度和流量（温度范围 140~200 °C，流量为 2~3 m³/h），将干燥的、已经均匀涂覆过的待测粉末涂料的试样板置于热气流干燥箱，观察试样板表面的涂层，并记录开始出现涂层流动或发生变化的温度，即为固化温度。该方法可以快速获取固化温度，但需要注意严格控制实验条件，以确保测定的准确性。

4.2.3.4 流平性能

涂膜的流平性能是评估涂料施工后其涂膜表面平整度和光滑度的重要指标。它涉及到涂料在涂敷后能否在表面上均匀流动和扩散，从而形成一个平整、光滑、均匀的涂膜。良好的流平性能有助于消除表面缺陷，如刷痕、辊痕或橘皮效应，这些缺陷会对涂层的外观和性能产生负面影响。而流平性太好，涂膜则容易产生流挂、流痕等缺陷。涂膜的流平性能测试方法主要包括刷涂法、刮涂法、喷涂法、倾斜平面测试法及流挂仪测试法等。本实验以倾斜平面法来测试。将粉末涂料均匀的涂覆在试样板，将其置于固定角度（通常 5~10°）的倾斜架上并观察涂层在倾斜架上的流动情况。通常情况下，涂层会在烘烤过程中自行流动并形成平整的表面。倾斜试验法是一种简单有效的测试方法，可以快速评估粉末涂料的流平性能。根据美国 PCI 的流平效果评级标准板进行流平评级。

4.2.3.5 冲击性能

涂膜的冲击性能，也被称为耐冲击性，是指涂于底材上的涂膜在经受高速率的重力作用下发生快速变形而不出现开裂或从金属底材上脱落的能力。这一性能表现了被试涂膜的柔韧性和对底材的附着力。涂膜的冲击性能测试是评估涂膜质量的重要步骤，通常使用冲击试验仪来进行。本实验采用标格达漆膜冲击器 BGD 302 型，以 GB/T 1732-1993 测定。观察漆膜正反冲出现裂痕、皱纹、剥落等现象，进行评定。

4.2.3.6 胶化时间

粉末涂料的胶化时间主要反映涂料的固化性能和适用性，如胶化时间短，涂料固化速度越快，对于该粉末涂料的生产效率的要求就越高。相反，胶化时间越长，器涂膜的耐化学性、机械性能越优异，但过长的胶化时间也会加剧涂料成本。本实验参照 GB/T 16995-1997，通过加热一定体积的粉末涂料至 180 °C 并稳定 10 min，记录熔融物不能拉成丝的时间即可。

4.2.3.7 熔融粘度

熔融粘度即涂料在熔融状态时的粘度情况，反应了涂料在喷涂时的流动性和涂覆性能。一般来说，处于熔融态的粉末涂料常伴有交联固化的发生。因此常常优选粘度较低，反映活性较慢的粉末涂料用树脂，以保证熔融时涂膜的完全流平。

此外，粉末涂料的熔融粘度与其填料树脂的性质有着密切的联系，树脂的分子量越大、分子量分布越宽，其熔融状态下流动性越差。具有分支和交联结构或带有极性基团的树脂一般具较高的熔融粘度。本实验参照 ASTM D3835，使用旋转流变仪测量熔融粘度。

4.3 结果与讨论

本实验在不同温度的条件下，在聚合单体配比为 $[\text{St}]_0/[\text{MMA}]_0/[\text{BA}]_0/[\text{GMA}]_0/[\text{TBPO}]_0/[\text{DDM}]_0=6.0/15.8/6.5/8.5/1.0/0.02$ ，分别在 GVL、2-MeTHF 及乙酸丁酯等三种不同溶剂中大量制备，滴加时间和保温时间分别为 2 和 1h。结果如图 4-4 所示。

表 4-3 不同溶剂中制备的 GMA 型丙烯酸树脂的化学性质

Solvent	Saled	Butyl acetate ¹	2-MeTHF ²	GVL ²
$M_{n,\text{GPC}} (\times 10^{-3} \text{ g/mol})$	4.90	8.70	4.90	7.30
M_w/M_n	1.52	1.69	1.42	1.63
Tg (°C)	50	40	32	38
EEW	570	570	530	515

¹T: 120 °C ²T: 140 °C

分别使用以上制备得到的 GMA 型丙烯酸树脂，以十二烷二元酸为的固化剂，以 K7566 流平剂制备的 GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料并测试其涂膜性质。有关

粉末涂料的具体配方如表 4-4 所示，为了增强实验对比的准确性，不改动以下粉末涂料配方用量，并与市售粉末涂料用树脂进行对比。

表 4-4 GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料的制作配方

Table 4-4 GMA Acrylic Resin Powder Coating Formulation

原料	含量 (g)
制备的 GMA 型丙烯酸树脂	400
十二烷二酸	98
K7566 流平剂	5
安息香	2

粉末涂料在实际使用中需要具备一定的耐候性、耐刮擦性、耐外力冲击等性能。因此，粉末涂料的涂膜性能的测试是判断该涂料是否达到市售标准，能否应用于实际应用的重要指标。本实验对制备的 GMA 型丙烯酸树脂进行的性能测试主要有固化温度、胶化时间、熔融粘度、流平性能、抗冲击强度、涂膜附着力及外观性质等 7 个方面进行评估。

4.3.1 不同溶剂下制备的 GMA 型丙烯酸树脂对涂膜性能影响

由表 4-3 可知，使用不同反应溶剂，在同样的反应条件下制备的 GMA 型丙烯酸树脂的化学性质具有很大的差异，主要体现在分子量及分子量分布上。该数值的差异势必会影响粉末涂料的涂膜性能。因此，针对探讨不同反应溶剂制备的 GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料的涂膜情况，目前只讨论溶剂对涂膜性质的最终影响情况，各单项因素对涂膜性能的影响在后面继续说明。

表 4-5 不同溶剂制备的 GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料的涂膜性能情况

Table 4-5 Film properties of GMA acrylic resin powder coatings prepared by different solvents

测试项目	市售树脂	Butyl acetate	GVL	2-MeTHF
固化温度	177 °C/17 min	177 °C/17 min	177 °C/17 min	177 °C/17 min
胶化时间 (180°C)	75 秒	52 秒	68 秒	61 秒
熔融粘度 (180°C)	3740	5503	3226	1576
流平性能	6-7 级	5-6 级	5-6 级	6-7 级
抗冲击强 (30cm)	正冲通过，反冲通过	正冲轻微开裂，反冲通过	正冲通过，反冲通过	正冲通过，反冲通过
附着力 (百格法)	通过	通过	通过	通过
透明性能 (镜面)	透明性好	浑浊，效果差	透明性好	透明性好

由表 4-5 可知, 不同溶剂制备的 GMA 型丙烯酸树脂涂料在附着力、固化温度及抗冲击性能等方面的测试结果与市售粉末涂料树脂的基本一致。其中, 以生物物质溶剂 2-MeTHF 参与反应制备的树脂粉末涂料的相关性能测试已经达到了市售的标准, 并且其熔融粘度相比于市售树脂更小, 较低熔融粘度的涂料更容易施工, 提高生产效率, 流平较好。而以生物物质 GVL 为溶剂制备的树脂粉末涂料也基本符合市售树脂的要求, 但其流平性略差。此外, 以传统有机溶剂乙酸丁酯参与聚合制备的 GMA 型丙烯酸树脂的涂膜性能不尽如人意, 除了涂膜外观浑浊以外, 其流平性能及抗冲击性能也呈现较差的情况。造成这一现象的原因是有机溶剂制备的树脂分子量较大, 在熔融条件下, 分子间相互作用力大, 使得流平性变差, 涂膜发脆, 并使得成膜浑浊。

4.3.2 不同分子量的 GMA 型丙烯酸树脂对涂膜性能影响

一般来说, 树脂填料的分子量会影响涂膜的流变性能、强度和硬度、耐化学性、涂层透明度及抗冲击性等, 换言之, 树脂分子量的大小可以直接决定其粉末涂料的功能特性。

表 4-6 不同分子量 GMA 型丙烯酸树脂的涂膜性能情况

Table 4-6 Film properties of GMA acrylic resin with different molecular weight

分子量 ($\times 10^{-3}$)	4.90*	4.90	7.30	8.70
固化温度	177 °C/17 min	177 °C/17 min	177 °C/17 min	177 °C/17 min
胶化时间 (180°C)	75 秒	61 秒	68 秒	52 秒
熔融粘度 (180°C)	3740	1576	3226	5503
流平性能	6-7 级	6-7 级	5-6 级	5-6 级
抗冲击强 (30cm)	正冲通过, 反冲通过	正冲通过, 反冲通过	正冲通过, 反冲通过	正冲轻微开裂, 反冲通过
附着力 (百格法)	通过	通过	通过	通过
透明性能 (镜面)	透明性好	透明性好	透明性好	浑浊, 效果差

*市售的粉末涂料用 GMA 型丙烯酸树脂

根据表 4-6 可知, 不同分子量树脂在固化温度、附着力及抗冲击性等方面与市售树脂的性能测试基本一致。其中分子量为 8700 及 7300 g/mol 的树脂流平性欠佳等问题, 主要是分子量较大导致的。此外, 可以观察到熔融粘度与树脂的分子量呈正相关关系, 即分子量越高, 熔融粘度越大。这主要是因为分子量较大的树脂, 其分子之间的相互作用更强, 导致在熔融状态下的流动性较差, 因此需要更大的力才能使其流动。制备的树脂分子量为 8700 的粉末涂料, 成膜浑浊, 并

且其抗冲击性能不理想，使得涂膜发脆，涂装效果差。

由于 T_g 相差较小，因此对以上有关涂膜性能的测试项目的影响较小， T_g 主要影响的是涂层硬度、强度、耐化学性及耐热性等。针对制备的 GMA 型丙烯酸树脂与市售粉末涂料树脂 T_g 差异较大的现象，试想该制备树脂在储存性能方面应该并不理想。还是需要探究 T_g 较低的原因。

4.4 本章小结

本章主要研究了制备的几种粉末涂料用 GMA 型丙烯酸树脂能否达到市售粉末涂料树脂的性能要求，测试了固化温度、胶化时间、熔融粘度、流平性能、抗冲击强度、附着力及涂膜透明度等性能。重点探讨了反应溶剂、树脂分子量及玻璃化转变温度对以上测试的涂膜性能的影响。

(1) 选择常规的粉末涂料配方进行制备，发现生物溶剂制备的 GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料的性能与市售粉末涂料基本一致，以生物溶剂 2-MeTHF 参与反应制备的树脂粉末涂料的相关性能测试除了熔融粘度较低外，均已达到了市售的标准。而以生物溶剂 GVL 为溶剂制备的树脂粉末涂料除了流平性略差外，也基本符合市售树脂的要求，而以传统有机溶剂乙酸丁酯参与聚合制备的 GMA 型丙烯酸树脂因树脂分子量较大等原因，造成涂膜外观浑浊、流平性能差及抗冲击性能较差等现象。其熔融粘度均与树脂的分子量呈正相关关系，并影响涂料的流平行为。

(2) 树脂的 T_g 对目前测试的涂膜性能相关项目的影响较小，但由于制备的 GMA 型丙烯酸树脂的 T_g 与市售粉末涂料用树脂差距较大。试想该制备树脂在耐候性能方面应该并不理想，还是需要改善 T_g 较低的现象。不同分子量树脂在固化温度、附着力及抗冲击性等方面与市售树脂的性能测试基本一致。但分子量为 8700 及 7300 g/mol 的 GMA 型丙烯酸树脂的流平性能方面欠佳。可以观察到熔融粘度与树脂的分子量呈正相关关系，符合常规现象。

第5章 结论与展望

5.1 结论

本文设计在生物质溶剂中, 分别使用一锅法和连续加料法合成粉末涂料用 GMA 型丙烯酸树脂, 并以市售粉末涂料用树脂为生产参照对象, 探究其聚合条件。通过测试 T_g 、 $M_{n, GPC}$ 及 M_w/M_n 等化学性质, 探究制备的 GMA 型丙烯酸树脂性质参数并对其调整。将 GMA 型丙烯酸树脂与其他助剂混合并制成粉末涂料, 并进行涂膜性能测试, 并探讨生物质溶剂 2-MeTHF 及 GVL 用于制备 GMA 型丙烯酸树脂粉末涂料的可行性, 以期达到与市售粉末涂料用树脂相同的使用性能。

(1) 运用一锅法, 确定了在生物质溶剂 GVL 及 2-MeTHF 中, 以单体、引发剂及链转移剂的配比为 $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0=6.0/14.5/7.5/8.5/1.0/0.02$ (摩尔比), 在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应的聚合条件。通过核磁分析发现 St 与 GMA 等单体的插入率很少。本体系实验证明了在生物质溶剂中制备 GMA 型丙烯酸树脂的方式是可行的。但制备的 GMA 型丙烯酸树脂因其共聚单体 St 及 GMA 插入率低, 不能达到市售粉末涂料用树脂的要求。

(2) 运用连续加料法, 在生物质溶剂 GVL 及 2-MeTHF 中, 使用常压滴加法制备的 GMA 型丙烯酸树脂的分子量较大, 可达到 27000 g/mol , 与目标分子量差距较大, 不适以作为粉末涂料使用, 因此不再以此方法继续探究实验。使用高温高压滴加法制备 GMA 型丙烯酸树脂, 以单体、引发剂及链转移剂的配比为 $[St]_0/[MMA]_0/[BA]_0/[GMA]_0/[TBPO]_0/[DDM]_0=6.0/15.8/6.5/8.5/1.0/0.02$ (摩尔比) 的聚合条件, 确定滴加时间与反应时间分别为 2 h 和 1 h , 反应温度及反应溶剂为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和生物质 GVL 等最佳反应条件。由于聚合产物的 T_g 较低 ($38.91\text{ }^{\circ}\text{C}$), 调整共聚单体比例后, T_g 得到提高并高于室温 ($43.90\text{ }^{\circ}\text{C}$), 具有一定的稳定性。制备的 GMA 型丙烯酸树脂产率为 85.56% , $M_w/M_n = 1.65$, $M_{n, GPC} = 9700\text{ g/mol}$, $EEW = 515\text{ g/eq}$, $T_g = 43.90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。经实验探究和核磁结果发现, 高温高压滴加法可以改善 GMA 型丙烯酸树脂的 St 与 GMA 等单体的插入率。说明了聚合过程中产生的低分子量聚合物及硬单体的插入率不理想是导致聚合产物 T_g 偏低的主要原因。本体系证明了在生物质溶剂中, 使用高温高压滴加法聚合的可行性。制备的 GMA 型丙烯酸树脂除 T_g 外, 均与设计的实验目标相近, 针对 GMA 型丙烯酸树

脂的 T_g 仍具有优化空间。

(3) 将制备的 GMA 型丙烯酸树脂制成粉末涂料并测试其涂膜性能。主要考察外观、固化温度、附着力、流平性能及抗冲击性能等方面。发现以生物质溶剂 2-MeTHF、GVL 参与反应制备的粉末涂料的相关性能测试基本已经达到了市售的标准。其中以生物质 2-MeTHF 为反应溶液的粉末涂料熔融粘度小，流平性较好。同时发现不同分子量的 GMA 型丙烯酸树脂在固化温度、附着力及抗冲击性等方面与市售树脂的性能测试基本一致，但树脂分子量较大（分子量为 8700 及 7300 g/mol）的粉末涂料的流平性欠佳。此外，熔融粘度均与树脂的分子量呈正相关关系。树脂的 T_g 对目前测试的涂膜性能相关项目的影响较小，但由于参与涂膜性能测试的 GMA 型丙烯酸树脂的 T_g 与市售粉末涂料用树脂还有一定的差距，因此猜测该制备树脂的储存性能方面应该并不理想。还是需要改善 T_g 低的现象。

5.2 展望

虽然本实验在一定程度上证明了在生物质溶剂中可以制备出与市售粉末涂料用树脂相似的 GMA 型丙烯酸树脂，并应用于实际喷涂中，但在实验方面仍然有一些不足之处：

(1) 在生物质溶剂中，制备的 GMA 型丙烯酸树脂时，发现单体回收困难，利用率不高，后续可以尝试 CSTR 装置（连续搅拌釜式反应器），在出料的同时回收未反应单体，并继续投入聚合体系中继续反应。

(2) 在一锅法制备 GMA 型丙烯酸树脂的实验中，在挑选最佳反应条件时，没有把转化率放入可参考的选项中。由于发现制备的 GMA 型丙烯酸树脂的分子量难以控制在实验目标范围内，因此总是选择用以牺牲聚合物产量的方式，换取带有最佳聚合物分子量的实验条件。这样的做法鲜少考虑到引发剂的最佳使用活性，因此会造成引发剂的使用的浪费，应该寻找更多的引发剂参与实验，以获得最佳引发剂应用于实验中去。

(3) 在高温高压滴加法制备的 GMA 型丙烯酸树脂的实验中，在调控聚合单体的配比时，考虑到制备的粉末涂料在喷涂实验中，会造成涂膜发脆、易碎等问题。所以在调控时，仅增加了少量的 MMA，这也可能是造成制备的 GMA 型丙烯酸树脂 T_g 不理想的原因之一。后续实验可以尝试用其他 T_g 较高的单体（如

丙烯酸异冰片酯等)代替一部分的 BA 用于聚合反应体系中,并查看该配方下制备的粉末涂料的涂膜性能情况,有可能改变目前 Tg 略低的问题。

(4) 通过纯化发现该低分子量聚合物对 GMA 型丙烯酸树脂的 Tg、分子量等实验结果方面影响较大,但目前造成这一现象的聚合机理还没有明确。

参考文献

- [1] 洪啸吟, 冯汉保. 涂料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 288-289.
- [2] 岑如军. 发展粉末涂料工业[J]. 化学建材, 1997, 13(06): 271-271.
- [3] 刘泽曦, 雍自勤. 开启高质量发展新征程——粉末涂料行业发展这十年[J]. 中国涂料, 2022, 37(12): 1-12.
- [4] 周文沛. GB/T 1720《漆膜划圈试验》标准修订情况解读[J]. 涂层与防护, 2023, 44(05): 13-16.
- [5] 南仁植. 粉末涂料与涂装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 3-4.
- [6] 何昌沛. 粉末静电喷涂设备[J]. 防腐包装, 1982, (03): 24-28.
- [7] 陈闯, 李勇, 刘亮, 等. 户外粉末涂料用聚酯树脂的制备与性能研究[J]. 涂料技术与文摘, 2015, 36(02): 7-9.
- [8] 刘泽曦. 2021 年全球涂料行业发展及展望[J]. 中国涂料, 2022, 37(05): 1-14.
- [9] Vidil T, Tournilhac F, Musso S, et al. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 62: 126-179.
- [10] 王洋洋, 梁洪愿, 王硕. 高附着力聚乙烯粉末涂料制备与性能研究[J]. 化学工程师, 2023, 37(04): 110-113.
- [11] 李正仁. 热塑性粉末涂料用树脂[J]. 现代涂料与涂装, 2007, 10(05): 30-34.
- [12] Halász L, Belina K. An investigation into the curing of epoxy powder coating systems[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 119: 1971-1980.
- [13] Abd El-Ghaffar M A, Abdelwahab N A, Fekry A M, et al. Polyester-epoxy resin/conducting polymer/barium sulfate hybrid composite as a smart eco-friendly anti-corrosive powder coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 144: 105664.
- [14] Yang M S, Huang J, Noël J J, et al. A Mechanistic Study on the Anti-Corrosive Performance of Zinc-Rich Polyester/TGIC Powder Coatings[J]. Processes, 2022, 10(09): 1853.
- [15] Czachor-Jadacka D, Pilch-Pitera B, Kisiel M, et al. Polyurethane powder coatings with low curing temperature: Research on the effect of chemical structure of crosslinking agent on the properties of coatings[J]. Progress in Organic Coatings,

- 2023, 182: 107662.
- [16] Liang X, Qiao H, Xu G, et al. Flame-retardancy, thermal and coating properties of P-containing poly-acrylate resin cured with MF resin[J]. Pigment & Resin Technology, 2019, 49(01): 41-45.
- [17] 吴向平, 宁波, 郭滢, 等. 2021 年中国粉末涂料行业运行分析[J]. 涂层与防护, 2023, 44(02): 50-57
- [18] 谢娅, 张钦华. 浅析静电喷涂专利技术[J]. 山东工业技术, 2017, (13): 267-267.
- [19] 彭浩民, 王泼, 李小强, 等. 功能单体对聚酯树脂/TGIC 型热转印粉末涂料流平性能的影响[J]. 现代涂料与涂装, 2020, 23(02): 15-18.
- [20] 曾浩航, 曾定, 马志平, 等. 粉末涂料用 TGIC 体系超耐候聚酯树脂的合成及性能研究[J]. 现代涂料与涂装, 2023, 26(08): 1-4.
- [21] Gheno G, Ganzerla R, Bortoluzzi M, et al. Accelerated weathering degradation behaviour of polyester thermosetting powder coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 101: 90-99.
- [22] Lee D E, Lee J J, Cho H J, et al. Investigating the correlation between the curing behavior and properties of acrylic powder coatings[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2023, 20(03): 1039-1052.
- [23] Li Q, Zhang Z, Li Q, et al. Insights on the role of particulate filler on the polymer-modified cement-based coating and its application[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 76: 107395.
- [24] 胡宁先. 粉末涂料助剂应用的几项原则[J]. 现代涂料与涂装, 2012, 15(04): 15-20.
- [25] Bochon I, Kareth S, Kilzer A, et al. Synthesis and powder generation of powder coatings using supercritical carbon dioxide[J]. The Journal of supercritical fluids, 2015, 96: 324-333.
- [26] Cañamero-Martínez P, Fernández-García M, De la Fuente J L. Rheological cure characterization of a polyfunctional epoxy acrylic resin[J]. Reactive and Functional Polymers, 2010, 70(10): 761-766.
- [27] M. Yabuta, Y. Harada, A. Yamada, et al. Powder coating of epoxy-acrylic resin

- polycarboxylic acid crosslinked particles and liquide resin[P]. US: 6313221, 2001
- [28] Zhou Z, Xu W, Fan J, et al. Synthesis and characterization of carboxyl group-containing acrylic resin for powder coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62(02): 179-182.
- [29] 聂建华, 程江, 杨卓如, 等. 羧基丙烯酸树脂 3D 打印粉末材料的制备及分析[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(07): 237-239.
- [30] 李勇, 马志平, 谢静, 等. 聚氨酯粉末涂料用丙烯酸改性羟基聚酯的合成研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2021, 50(02): 9-12.
- [31] 聂建华, 陈志国, 郑大锋, 等. 3D 打印用羟基丙烯酸共聚树脂柔韧性粉末材料的制备[J]. *合成树脂及塑料*, 2014, 31(04): 21-24.
- [32] Bi J, Yan Z, Hao L, et al. Improving water resistance and mechanical properties of waterborne acrylic resin modified by octafluoropentyl methacrylate[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(3): 1452-1464.
- [33] Bashar M, Sundararaj U, Mertiny P. Microstructure and mechanical properties of epoxy hybrid nanocomposites modified with acrylic tri-block-copolymer and layered-silicate nanoclay[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(06): 945-954.
- [34] J, Liu Y, Gao F, et al. Improving water resistance and mechanical properties of waterborne acrylic resin modified by 3, 3', 5, 5'-tetramethyl-4, 4'-biphenyl diglycidyl ether[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 35: 102426.
- [35] Romo-Uribe A. *Handbook of Waterborne Coatings*[M]. Netherlands: Elsevier, 2020: 79-102.
- [36] Aalto-Korte K. *Kanerva's occupational dermatology*[M]. Germany: Springer Nature, 2020: 737-756.
- [37] Lu S. Innovations in GMA acrylic powder coatings[J]. *Powder Coating* February, 2013: 20-24.
- [38] Zhang C, Lu Z, Jiang S D, et al. Fabrication of poly (vinylidene fluoride)-based composite powder coating with enhanced adhesion performance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(06): e54918.

- [39] 汪一波, 柯方伟, 杨志萍, 等. 粉末涂料用新型丙烯酸树脂的合成及应用研究[J]. 中国涂料, 2020, 35(10): 38-43.
- [40] 王韶顺, 马志平, 李勇, 等. 高流平罩光粉末涂料用丙烯酸树脂的合成及性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(03): 23-26.
- [41] Pojnar K, Pilch-Pitera B, Kisiel M, et al. UV-curable powder transparent coatings based on oligo (meth) acrylic resins[J]. Polimery, 2024, 69(01): 11-24.
- [42] 潘向东, 巴旭民. 低温固化 GMA 型丙烯酸粉末涂料的开发与应用[J]. 涂料工业, 2018, 48(10): 15-19.
- [43] Watson J, Balmforth V, Gray E, et al. pH-Responsive, Thermoset Polymer Coatings for Active Protection against Aluminum Corrosion[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(10): 12986-12995.
- [44] Li C, Johansson M, Buijsen P, et al. Limonene-derived polycarbonates as biobased UV-curable (powder) coating resins[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 151: 106073.
- [45] van Velthoven J L J, Noordover B A J, Meuldijk J. Amorphous polyamide coating resins from sugar-derived monomers[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2016, 13(04): 613-622.
- [46] 周韦明, 刘志坚. 一种超耐候的粉末涂料用端羧基含氟聚酯树脂及其制备方法[P]. 中国专利: 201611082633, 2024-03-28.
- [47] Vlahakis E, Halikias G. Temperature and concentration control of exothermic chemical processes in continuous stirred tank reactors[J]. Transactions of the Institute of Measurement and Control, 2019, 41(15): 4274-4284.
- [48] Jiao C, Sun L, Shao Q, et al. Advances in waterborne acrylic resins: synthesis principle, modification strategies, and their applications[J]. ACS omega, 2021, 6(04): 2443-2449.
- [49] Ma X, Wen G. Development history and synthesis of super-absorbent polymers: a review[J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27(06): 136-136.
- [50] Hu Jing H J, Wu S L, Lou B Y. Research on Preparation of Transparent Hydrophilic Antifogging Acrylate Resin[C]. Fred H.Wohlbier. Materials Science Forum. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2012: 92-101.

- [51] Zhou G Q, Wang Y Y. Preparation and application of modified hydr oxyl acrylic dispersion without solvent by a four step synthetic approach[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 130: 93-98.
- [52] Pojnar K, Pilch-Pitera B, Byczyński Ł, et al. Polyacrylate resins containing fluoroalkyl groups for powder clear coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107116.
- [53] Yang G, Xie W, Huang M, et al. Polymer particles with a low glass transition temperature containing thermoset resin enable powder coatings at room temperature[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2018, 58(02): 908-916.
- [54] Flosbach C, Herm M, Ritter H, et al. Cyclodextrin-assisted polymerization—a new way to synthesize powder coat resins[J]. Progress in organic coatings, 2003, 48(02-04): 177-182.
- [55] Buinachev S, Mashkovtsev M, Dankova A, et al. Synthesis of YSZ powders with controlled properties by the CDP method[J]. Powder Technology, 2022, 399: 117201.
- [56] Li Z, Yong H, Wang K, et al. (Controlled) Free radical (co) polymerization of multivinyl monomers: strategies, topological structures and biomedical applications[J]. Chemical Communications, 2023, 59(28): 4142-4157.
- [57] Riazi H, Mohammadi N, Mohammadi H. Emulsion copolymerization of methyl methacrylate/butyl acrylate/iodine system to monosize rubbery nanoparticles containing iodine and triiodide mixture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(07): 2449-2456.
- [58] Adelnia H, Riazi H, Saadat Y, et al. Synthesis of monodisperse anionic submicron polystyrene particles by stabilizer-free dispersion polymerization in alcoholic media[J]. Colloid and Polymer Science, 2013, 291: 1741-1748.
- [59] Wang W, Hutchinson R A. Free-Radical Acrylic Polymerization Kinetics at Elevated Temperatures[J]. Chemical engineering & technology, 2010, 33(11): 1745-1753.
- [60] Wang W, Hutchinson R A. Recent advances in the study of high-temperature free

- p>radical acrylic solution copolymerization[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2008, 2(03): 199-214.
- [61] Ballard N, de la Cal J C, Asua J M. The role of chain transfer agent in reducing branching content in radical polymerization of Acrylates[J]. Macromolecules, 2015, 48(04): 987-993.
- [62] Liang K, Hutchinson R A. The effect of hydrogen bonding on intramolecular chain transfer in polymerization of acrylates[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2011, 32(14): 1090-1095.
- [63] Riazi H, A. Shamsabadi A, Grady M C, et al. Experimental and theoretical study of the self-initiation reaction of methyl acrylate in free-radical polymerization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(02): 532-539.
- [64] Liang K, Hutchinson R A. Solvent Effects in Semibatch Free Radical Copolymerization of 2-Hydroxyethyl methacrylate and Styrene at High Temperatures[C]. Macromolecular Symposia. New Trends in Polymer. USA: WILEY-VCH Verlag, 2013: 203-212.
- [65] Usmani Z, Sharma M, Tripathi M, et al. Biobased natural deep eutectic system as versatile solvents: Structure, interaction and advanced applications[J]. Science of The Total Environment, 2023, 881: 163002.
- [66] Hashemi B, Shiri F, Švec F, et al. Green solvents and approaches recently applied for extraction of natural bioactive compounds[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2022, 157: 116732.
- [67] Radošević K, Bubalo M C, Srček V G, et al. Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2015, 112: 46-53.
- [68] Chemat F, Abert Vian M, Ravi H K, et al. Review of alternative solvents for green extraction of food and natural products: Panorama, principles, applications and prospects[J]. Molecules, 2019, 24(16): 3007.
- [69] Raj T, Chandrasekhar K, Banu R, et al. Synthesis of γ -valerolactone (GVL) and their applications for lignocellulosic deconstruction for sustainable green biorefineries[J]. Fuel, 2021, 303: 121333.

- [70] Hermens J G H, Freese T, Alachouzos G, et al. A sustainable polymer and coating system based on renewable raw materials[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(24): 9772-9780.
- [71] Mousa M, Bergenudd H, Kron A L, et al. Biobased Lactones—Exploring Their Free-Radical Polymerization and Polymer Properties[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(13): 6127-6134.
- [72] Laanesoo S, Bonjour O, Sedrik R, et al. Combining isosorbide and lignin-related benzoic acids for high-Tg polymethacrylates[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 202: 112595.
- [73] Garcia-Gonzalez R I, Crick C R. Investigating bio-based solvents as a sustainable alternative in the formulation and fabrication of superhydrophobic surfaces[J]. *AIP Advances*, 2023, 13(10): 105231.
- [74] Shen C, Li Y, Xu Y, et al. Biomass-derived 2-methyltetrahydrofuran platform: a focus on precious and non-precious metal-based catalysts for the biorefinery[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(11): 4201-4236.
- [75] Musarurwa H, Tavengwa N T. Supramolecular solvent-based micro-extraction of pesticides in food and environmental samples[J]. *Talanta*, 2021, 223: 121515.
- [76] Englezou G, Kortsen K, Pacheco A A C, et al. 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) as a versatile green solvent for the synthesis of amphiphilic copolymers via ROP, FRP, and RAFT tandem polymerizations[J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58(11): 1571-1581.
- [77] Rana M M, Natale G, De la Hoz Siegler H. A greener route for smart PNIPAm microgel synthesis using a bio-based synthesis-solvent[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 174: 111311.
- [78] Valentini F., Brufani G., Di Erasmo B., et al. γ -Valerolactone (GVL) as a green and efficient dipolar aprotic reaction medium[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2022, 36: 100634.
- [79] Kumar A., Jad Y. E., Collins J. M., et al. Microwave-Assisted Green Solid-Phase Peptide Synthesis Using γ -Valerolactone (GVL) as Solvent[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(6) : 8034-8039.

- [80] Pace V, Hoyos P, Castoldi L, et al. 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF): a biomass-derived solvent with broad application in organic chemistry[J]. ChemSusChem, 2012, 5(08): 1369-1379.
- [81] Uzunlu N, Pongrácz P, Kollár L, et al. Alkyl Levulinate and 2-Methyltetrahydrofuran: Possible Biomass-Based Solvents in Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation[J]. Molecules, 2023, 28(01): 442.
- [82] 唐若谷. Fox 公式的热力学推导[J]. 科技资讯, 2018, 16(26): 186-187.
- [83] Sanchez J, Myers T N. Initiators, Free-Radical[J]. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000, 4(14): 431-460.
- [84] Mätzig J, Drache M, Drache G, et al. Kinetic Monte Carlo Simulations as a Tool for Unraveling the Impact of Solvent and Temperature on Polymer Topology for Self-Initiated Butyl Acrylate Radical Polymerizations at High Temperatures[J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2023, 32(04): 2300007.
- [85] Mei Y, Chen K, Gu J, et al. Poly (ester-co-ether) from ring-opening copolymerisation of sustainable 2-methyltetrahydrofuran with β -butyrolactone[J]. Green Chemistry, 2023, 25(03): 934-939.
- [86] Campbell J D, Kaai M, Mori Y, et al. Process for the continuous production of gel free polymers, and powder and liquid coating applications containing gel free polymers[P]. US: 6552144, 2003-4-22.

附录 攻读学位期间发表论文的目录

- [1] Qianqian zhu, Tianchen Song , Jiaxin zhao, et al. ARGET ATRP of styrene with low catalyst usage in biobased solvent γ -valerolactone[J]. E-polymer (revised) (本人第一作者, 导师通讯作者)
- [2] 沈显荣, 朱茜茜, 赵嘉欣, 宋天辰, 高建纲, 相益信, 刘冬冬. 一种生物质溶剂中制备粉末涂料用 GMA 型丙烯酸树脂的方法. 申请号: 2024102924671 (本人第二作者, 导师第一作者) (实审)

致谢

文章到此结束，眨眼间我即将结束三年的硕士研究生生涯，此时心情复杂。回顾在安徽工程大学的几年时光，酸甜苦辣咸尽在其中，每一段经历都成为我成长路上的宝贵财富。在这个时刻，我想由衷地感谢那些曾经帮助过我、陪伴着我的人们！

首先，我要诚挚地感谢我的恩师沈显荣老师。我是在沈老师的指引下进行的课题研究，本篇论文也是在他的悉心指导下完成的。在论文撰写过程中，沈显荣老师给予了我极大的关怀和支持，使我受益匪浅。从研一到研三，沈老师总能在我走入探索实验的死胡同中带领我回到实验正轨，带我不断反思实验问题产生的原因及解决办法，教会我根据实际情况多多尝试各种解决实验问题的方法，让我不再幼稚，遇到问题可以冷静面对，积极解决。不仅如此，沈老师还在生活中给予我帮助，教会我摆脱学生的困顿思维，逐渐适应象牙塔以外的生活。此外，还要感谢高分子教研室的高建纲、张泽、相益信、林英、宋庆平、李庆海、史声宇、张宗瑞等老师，感谢老师们在我读研期间对我的教导和帮助。三年的时间很短，能成为沈老师的学生，我很荣幸，也很珍惜，感激之情溢于言表今后的道路，学生会怀着沈老师的教诲继续前行，望不负沈老师三年的勤恳栽培！

同时，我也要感谢我的师兄师弟们，感谢老实验楼里各个实验室给予我的帮助。感谢研一时的温暖提携，感谢研二时的默默帮助，感谢研三时的持续鼓励，让我在平淡的研究生生活中汲取了许许多多的小确幸，这些足以点缀三年探索实验的寂寥生活。望前途路漫漫，你我共同期许：所得皆所想，所望皆所得！

人生的每个第一次总是让我惊心动魄，从出生到踏入校园，到即将踏入社会，每个第一次的体验都要归功于家庭的给予。亲情是一种很神秘的联系，每每我即将崩溃时，家人的关心总是会恰到好处的点播我灰暗的心情，二十多年的无私浇灌，使我成为一个善良、温暖并坚定的人，感谢家人们的认真呵护，在我无知时教育，傲慢时训诫，悲伤时担忧，成长时欣慰。希望时间慢慢走，让我快些撑起你们的伞，换我带你们体会人生的每一次。每次相逢都像花瓣摇曳在风中般轻快，每次离别都像雷雨藏在云后般沉闷。愉快有你，感谢有你，期待有你。万物晴方好，满月居夜空。

最后，我要衷心感谢参与评阅和答辩的各位老师，期待你们的批评和指导。