

水性环氧丙烯酸接枝共聚物的合成及固化

陈少鹏, 俞小春, 林国良*

(厦门大学化学化工学院 材料科学与工程系, 福建 厦门, 361005)

摘要: 环氧树脂与丙烯酸类单体接枝共聚是制备水性环氧树脂的一条重要途径. 本文作者研究了多元接枝水性环氧树脂的合成, 及其与固化剂双氰胺的固化工艺. 讨论了单体配比、接枝反应温度、反应时间等因素对水性环氧乳液接枝率的影响, 确定了较佳的工艺条件, 通过红外光谱分析证实了丙烯酸接枝环氧共聚物的结构, 并考察了漆膜的固化条件. 所得涂膜附着力、柔韧性、硬度很好, 能达到溶剂型环氧树脂防腐涂料水平.

关键词: 环氧树脂; 水性; 接枝聚合; 固化

中图分类号: TQ 21

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2007)01-0063-04

随着人们环保意识的增强, 低 VOC(有机挥发物)的环境友好型涂料成为当今涂料发展的主导方向, 环境友好型涂料主要包括水性、粉末、高含量、辐射固化等涂料品, 其中水性涂料是目前产量和需求量均占首位的新型涂料^[1].

水性环氧涂料兼有溶剂型环氧涂料良好的耐化学品性、附着性、机械物理性、电气绝缘性等, 具有十分广泛的用途. 环氧树脂本身不溶于水, 制备其水溶性涂料, 必须引入强亲水基团、亲水链段或亲水组分, 环氧树脂水性化共有 4 种方法, 其中, 环氧丙烯酸接枝产物的水分散性好, 用途广泛, 特别适用于水性防腐涂料^[2~5].

以前的报道中大都是着重于环氧丙烯酸接枝共聚工艺的改进. 本文在此基础上又引入了潜伏性固化剂双氰胺, 并优化了固化条件, 主要讨论了单体配比、接枝温度、反应时间等因素对水性环氧乳液接枝率的影响; 以双氰胺为固化剂, 考察了漆膜的固化条件. 并对该接枝共聚物进行了相关的产品应用性能检测.

1 实验部分

1.1 原料

环氧树脂 E-44, 江苏三木集团; α -甲基丙烯酸(MMA)化学纯; 丙烯酸丁酯(BA), 化学纯; 苯乙烯(St), 化学纯; 正丁醇, 分析纯; 乙二醇单丁醚, 分析纯; 过氧化苯甲酰(BPO), 分析纯; N,N-二甲基乙醇胺, 化学纯; 双氰胺(DICY), 上海化学试剂公司.

1.2 接枝共聚

在装有搅拌器、氮气导管、冷凝管及温度计的四口瓶中, 用乙二醇单丁醚和正丁醇混合溶剂预溶好环氧树脂, 在氮气保护下, 加热并搅拌升温到 115℃左右, 在 2 h 内连续滴加甲基丙烯酸、苯乙烯、丙烯酸丁酯和过氧化苯甲酰的混合溶液, 保温 4 h, 然后冷却至 50℃, 滴加 N,N-二甲基乙醇胺和去离子水的混合液成盐, 50℃下, 快速搅拌 1 h, 即得水性环氧乳液.

1.3 制备涂膜

所得乳液加入定量双氰胺, 30℃快速搅拌 2 h, 所得产物用于制备涂膜.

1.4 性能测试

(1) 接枝率的测定^[6]: 产品加入一定量的甲醇充分搅拌, 完全沉淀出接枝物和单体共聚物, 过滤、洗涤、真空干燥至恒重. 然后在索氏抽提器中用异丙醇萃取, 除去单体共聚物, 干燥至恒重, 称量.

$$\text{接枝率} = (A - B) / A \times 100\%$$

式中, A 为反应前接枝单体的总质量, B 为单体共聚物的质量.

(2) 用 Nicolet FTIR-AVATAR360 表征结构.

(3) 涂膜交联度的测定^[7]: 涂膜交联程度用涂膜在丙酮中回流一定时间后残余质量百分数来表示, 在丙酮微沸的条件下涂膜保留 2 h 烘干后测定.

$$\text{交联度} = W_1 / W_0 \times 100\%$$

式中, W_1 为回流前涂膜的质量, W_0 为回流后残余涂膜的质量.

(4) 涂膜的硬度、附着力、柔韧性、耐水性、耐盐雾性等性能分别按相应的国标测定.

2 实验结果与讨论

2.1 接枝单体配比的影响

收稿日期: 2006-05-09

* 通讯作者: cslgllin@sina.com

环氧丙烯酸树脂配方的关键是选用单体,通过不同单体的组合来满足漆膜特性的技术要求.可选用的单体有甲基丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯等,其中甲基丙烯酸的主要作用是引入亲水基团,使环氧树脂水性化,苯乙烯可以增加树脂的硬度,提高漆膜强度、光泽、抗化学性,丙烯酸丁酯主要用来调节膜的柔韧性、耐水性和户外耐久性.混合单体可为环氧树脂总质量的 20%~30%,得到接枝共聚物的酸值为 80~90 mg KOH/g(固体),以确保树脂的水分散性,本实验采用三水平三因子的正交实验 $L_9(3^4)$ 来评价接枝单体对产物接枝率的影响.因素水平表以及正交实验结果如表 1、表 2 所示.

通过综合比较-直观分析法分析,对接枝率而言,

表 1 正交试验因素水平表

Tab. 1 Factor-level of orthogonal design

实验号	因 素		
	A(甲基丙烯酸 用量)/%	B(苯乙烯用量) / %	C(丙烯酸丁酯 用量)/ %
1	9	2	2
2	12	4	4
3	15	6	6

注:本实验中单体的用量均指单体占环氧树脂总量的质量百分数.

表 2 正交试验及结果

Tab. 2 $L_9(3^4)$ arrangement and results of orthogonal test

实验号	因 素			验结果 接枝率/%
	A	B	C	
1	1	1	1	68.7
2	1	2	2	70.8
3	1	3	3	69.2
4	2	1	3	70.4
5	2	2	1	73.1
6	2	3	2	80.3
7	3	1	2	78.7
8	3	2	3	75.1
9	3	3	1	79.8
K_1	210.3	217.8	221.8	
K_2	216.6	219.0	229.8	
K_3	233.6	229.3	214.7	
k_1	70.1	72.6	73.9	
k_2	72.2	73.0	76.6	
k_3	77.9	76.4	71.6	
R	78	3.8	5.0	

得出以下结论:

- (1) 3 个因子对实验结果影响的显著性顺序为: $A > C > B$;
- (2) 对因子 A, 3 个水平顺序为: $15\% > 12\% > 9\%$;
对因子 B, 3 个水平顺序为: $6\% > 4\% > 2\%$;
对因子 C, 3 个水平顺序为: $4\% > 2\% > 6\%$;
- (3) 最优单体配比: $A_3B_3C_2$.

以 $A_3B_3C_2$ 的单体配比再做三次验证实验,测得平均接枝率为 82.1%,即所制得的接枝聚合物的接枝率最高.

2.2 接枝共聚反应条件的影响

接枝共聚反应条件如反应温度、反应时间等都是影响接枝共聚的重要因素.

表 3 接枝温度对单体接枝率的影响

Tab. 3 Effect of graft temperature on grafting ratio

接枝温度/℃	分散液外观	接枝率/%
85	淡黄色乳液,有沉淀	63.2
95	淡黄色乳液,分层	70.3
100	白色乳液,	73.5
105	白色乳液	75.1
110~115	白色乳液	81.8
120~125	淡黄色乳液,有少量沉淀	70.2

表 4 反应时间对接枝率和粘度的影响

Tab. 4 Effect of reaction time on grafting ratio and viscosity

反应时间/h	25℃下粘度/(mPa·S)	接枝率/%
3	120	35.1
4	210	45.2
5	430	76.5
6	515	81.5
7	530	81.8
8	550	81.9

由表 3 可以看出,低温下反应的单体接枝率低,这是由于 BPO 游离基夺取氢原子产生接枝位点需要一定的能量,须在较高温度下进行,在 110~115℃左右反应,接枝率达到最高,是最佳的反应温度.当反应温度超过 120℃后,接枝率下降,这是因为温度过高, BPO 分解速率太快,引发效率降低,导致接枝率下降.

由表 4 可知,随着反应时间的延长,乳液的粘度和接枝率依次增加,当达到 6 h 后,产品的粘度和接枝率接近不变.因此,接枝反应时间选 6 h.

2.3 谱图分析

环氧树脂与 α -甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯及苯乙烯的接枝聚合机理: 首先自由基(由 BPO 分解产生)引发环氧树脂中邻接羟基的亚甲基, 形成环氧自由基, 然后按照自由基聚合机理使各种单体接枝聚合, 制得水性环氧树脂. 环氧丙烯酸接枝共聚物的红外光谱见图 1. 图中, $3\ 350\text{ cm}^{-1}$ 左右吸收峰为环氧链上的 $-\text{OH}$ 伸缩振动; $1\ 727\text{ cm}^{-1}$ 出现很强的甲基丙烯酸的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, $1\ 580\text{ cm}^{-1}$ 为羧酸盐的吸收峰, $1\ 249\text{ cm}^{-1}$ 为环氧树脂中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动, 917 cm^{-1} 峰为环氧特征峰, 835 cm^{-1} 为苯环的对位取代峰, 705 cm^{-1} 为苯乙烯的苯环单取代峰, 红外光谱证实了环氧丙烯酸接枝共聚物的结构.

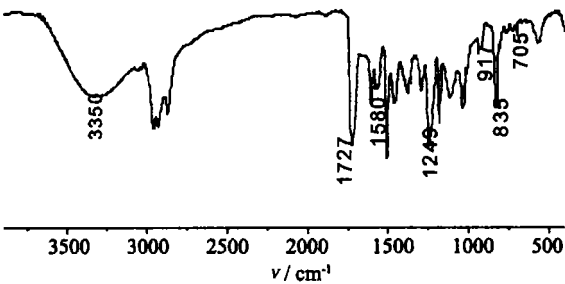


图 1 接枝物红外光谱图
Fig. 1 The IR spectra of the grafting copolymer

2.4 双氰胺固化剂的影响

水性环氧接枝丙烯酸体系含有羟基、羧基、环氧基和氨基等官能团, 在加热条件下有自交联性能, 但其交联密度较低, 涂膜综合性能较差, 故配方中加入可溶于水的潜伏性固化剂双氰胺.

(1) 固化温度的确定

在固体体系中, 固化温度对涂膜的交联度有重要影响, 本实验通过测定不同固化温度下涂膜的交联度来确定最佳固化温度, 双氰胺用量按环氧基与胺氢的摩尔比为 $1\text{ }\square\text{ }1$ 计算, 固化工艺为固化温度/ 1 h , 结果如表 5.

从表 5 可知, 涂膜在室温下固化, 交联程度低, 膜外观较差. 这是因为双氰胺为潜伏性固化剂, 需要达到一定的温度才能与环氧基进行化学交联反应, 且温度越高, 涂膜的交联度越高, 但 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的交联度相当接近, 说明在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时胺氢与环氧的反应已比较完全, 因此确定固化温度为 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. 与双氰胺在溶剂型环氧体系中的标准固化温度 ($160\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}\sim 189\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ min}$) 相比^[8], 固化温度下降, 这是因为双氰胺的潜伏性来源于其结晶性和高熔点. 在溶剂型环氧体系中, 双氰胺和环氧树脂的混合是以前者悬浮分散的方式实现, 所以只有在高温下使其熔融后, 才能与环氧

基反应起到固化作用. 而在水性体系中, 双氰胺以分子形式存在于水相中, 因此随着温度的上升, 水分逐渐蒸发, 当温度高于 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 双氰胺分子就能充分与环氧基接触而发生交联反应.

表 5 固化温度对交联度的影响

Tab. 5 Effect of curing temperature on degree of cross linking

固化温度/ $^{\circ}\text{C}$	交联度/ $\%$	涂膜外观
室温	25.5	不平整, 起皱
100	46.8	浅黄色, 平整, 光滑
140	70.1	浅黄色, 平整, 光滑
150	71.3	黄色, 平整, 光滑

(2) 双氰胺用量的确定

双氰胺的理论用量是按照其分子中 4 个活泼氢与体系中环氧基等当量来计算, 即环氧基与胺氢的摩尔比为 $1\text{ }\square\text{ }1$, 但在本固化体系中, 双氰胺的实际用量要比理论用量要少, 这主要是因为: 双氰胺中的氰基也具有反应性, 而且它还具有催化型固化剂的作用, 且水性环氧接枝丙烯酸体系中含有羟基、羧基、环氧基和氨基等官能团, 在加热条件下有自交联性能^[9].

在固化体系中, 固化剂的用量直接影响到涂膜的综合性能. 在本实验中, 用测定不同双氰胺用量时的涂膜性能来确定最佳固化剂用量, 固化温度取 $140\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$, 结果如表 6 所示.

表 6 双氰胺用量对涂膜性能的影响

Tab. 6 Effect of the quantity of DICY on coating film properties

环氧基/胺氢	附着力/级	摆杆硬度	柔韧性/ mm
$1\text{ }\square\text{ }0$	4	0.41	1
$1\text{ }\square\text{ }0.2$	3	0.52	1
$1\text{ }\square\text{ }0.4$	1	0.76	1
$1\text{ }\square\text{ }0.6$	2	0.80	2
$1\text{ }\square\text{ }0.8$	2	0.81	3

由表 6 可看出, 在相同的固化条件下, 当固化剂用量在环氧基/胺氢 = $1\text{ }\square\text{ }0.4$ 时, 涂膜性能最佳, 当双氰胺用量过少时, 固化不完全, 交联度不够, 硬度和附着力很差. 而当双氰胺用量过多时, 会对漆膜的附着力和柔韧性产生不利影响, 涂膜性能也不能达到最佳.

(3) 产品技术指标

按上述最佳工艺条件制得涂膜, 按国家标准进行相应的涂膜性能测试^[10], 结果见表 7.

由表 7 可知, 本实验合成的产品具有优良的机械物理性能, 除耐碱性、耐水性较差外, 涂膜的常规性能

达到溶剂型环氧树脂防腐蚀涂料水平.

表 7 产品主要技术指标

Tab. 7 Technological parameters of product

项目	技术指标	检测方法
固化条件/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$)	140 $^{\circ}\text{C}$ /1 h	
柔韧性/mm	1	GB/T 1731-93
附着力	1	GB/T 1720-79
硬度	0.80	GB/T 1730-93
耐 3% NaCl(40 $^{\circ}\text{C}$)/h	48 h 无变化	GB/T 1763-79
耐蒸馏水(40 $^{\circ}\text{C}$ 浸泡)/h	120 h 无变化	GB/T 5209-85

3 结 论

(1) 选用环氧树脂 E-44 为原料, 通过正交实验法得出了 3 种接枝单体的最佳配比: α -甲基丙烯酸 $\square$ 苯乙烯 $\square$ 丙烯酸丁酯 = 15 $\square$ 6 $\square$ 4, 并确定了合成水性接枝环氧树脂涂料的较佳反应条件, 即接枝共聚反应温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ ~ 115 $^{\circ}\text{C}$; 反应时间以 6 h 为宜.

(2) 采用双氰胺为固化剂, 固化工艺由溶剂型环氧体系中的 160 $^{\circ}\text{C}$ /1 h~ 189 $^{\circ}\text{C}$ /20 min 下降为 140 $^{\circ}\text{C}$ /1 h, 当固化剂用量在环氧基/胺氢 = 1 $\square$ 0.4 时, 涂膜性能最佳.

(3) 对在较佳工艺条件下所合成的水性接枝环氧树脂产品进行了主要应用性能检测, 结果表明: 本实

验合成的产品具有优良的机械物理性能, 除耐碱性、耐水性较差外, 涂膜的常规性能达到溶剂型环氧树脂防腐蚀涂料水平, 说明其具有潜在的应用前景.

参考文献:

- [1] 刘国杰. 水分散体涂料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004.
- [2] 陈尔凡, 程远杰, 赵常礼, 等. 接枝环氧水溶性涂料[J]. 涂料工业, 1997(5): 16- 18.
- [3] 朱国民, 王善琦. 环氧磷酸酯-丙烯酸接枝共聚反应的研究[J]. 涂料工业, 1995(2): 5- 8.
- [4] Shikha D, Kamani P K, Shukla M C. Studies on synthesis of water-borne epoxy ester based on RPO fatty acids[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47: 87- 94.
- [5] James T. K Woo, Alan Toman. Water-based epoxy-acrylic graft copolymer[J]. Progress in Organic Coatings, 1993, 21(2): 371- 385.
- [6] 吴静, 刘常青, 傅海军, 等. 甲基丙烯酸接枝改性环氧树脂的研究[J]. 沈阳化工学院学报, 2002, 16(3): 209- 212.
- [7] 武利民. 涂料技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [8] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [9] 杨勋兰, 孙绍晖, 孙培勤, 等. 丙烯酸/环氧树脂接枝共聚物及其水性涂料[J]. 热固性树脂, 2005, 20(1): 9- 11.
- [10] 黄先威, 肖鑫, 易翔, 等. 水性环氧防腐涂料的研制[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(1): 50- 53.

Study on the Synthesis and Curing of Waterborne Epoxy-acrylate Grafted Copolymers

CHEN Shao-peng, YU Xiao-chun, LIN Guo-liang*

(Dept. of Materials Science and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: The waterborne multi-graft epoxy resin is based on epoxy resin as parents, and α -methacrylic acid, styrene and butyl acrylate as grafted monomers with BPO as initiator, the synthesis of grafting epoxy copolymer and its curing by dicyandiamide have been studied in this paper. The reaction conditions affecting the grafting ratio of emulsion, such as the ratio of grafting monomers, grafting reaction temperature and reaction time were discussed. The results showed that when the ratio of α -methacrylic acid/ styrene/ butyl acrylate was 15 $\square$ 6 $\square$ 4, grafting reaction temperature was 110 $^{\circ}\text{C}$ ~ 115 $^{\circ}\text{C}$, reaction time was 6h, the epoxy emulsion with most stability and highest grafting ratio would be obtained. The structure of grafting epoxy copolymer is proved by analyzing infrared spectrum(IR). The conditions of curing were also investigated. A series of coating films of different curing temperature and quantity of DICY were prepared, the optimum conditions of curing were determined by testing degree of cross linking of the coating films and the coating films properties. The results showed that when the curing technics was 140 $^{\circ}\text{C}$ /1h, and the mol ratio of epoxy group/ amino hydrogen of DICY was 1 $\square$ 0.4, the coating films have good properties of adhesion, flexibility and hardness, and it reach the standard of corrosion resistant solvent-borne epoxy coatings.

Key words: epoxy resin; waterborne; graft-polymerization; curing