

文章编号:1674-2869(2015)07-0005-06

水性环氧酯-丙烯酸酯树脂杂化体的制备

闫福安,王文芳

武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074

摘 要:首先用亚麻酸与丙烯酸将双酚 A 型环氧树脂的环氧基开环酯化,制备出单脂肪酸环氧酯丙烯酸酯(中间体),再将中间体与丙烯酸(酯)单体接枝共聚,由此制备水性环氧酯-丙烯酸酯树脂杂化体;讨论了开环催化剂、终点酸值、中间体/丙烯酸酯单体质量比、亲水单体 AA 用量等对水性杂化体的合成和性能的影响. 结果显示:第一步开环催化剂选择四丁基溴化铵,第二步为氧化锌;开环反应最终酸值控制在 9~14 mg(KOH)/g;中间体/丙烯酸酯单体最佳质量比为 0.8:1~1.1:1;亲水单体最佳用量为 5.2%~6.9%. 通过对树脂的性能测试,结果表明树脂固含可达 40%,具有挥发性有机物低、黏度低、耐水性、防腐性能好等优点. 该树脂可用于配制低温烘烤型底面合一防腐涂料用于金属防护.

关键词:环氧酯;丙烯酸酯树脂;水性杂化体;防腐涂料

中图分类号:TQ630

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.07.002

0 引 言

溶剂型涂料在生产和施工过程中有大量溶剂释放,使用环保和低污染水性涂料成为当今社会一种主流趋势,其开发和推广将是涂料工业的主要方向^[1-2]. 单一结构制备的水性树脂其性能远不及溶剂型树脂,因而可以把两种或两种以上不同结构的树脂通过杂化手段有机结合起来,利用各个组分的优势互补提高水性涂料的整体性能(如附着力,耐水性,耐腐蚀性等). 杂化树脂一般采用共聚、接枝和共混等方法制得. 在杂化聚合方面为数众多的报道中^[3-5],虽然两种水性树脂共混是最为便捷的方法,但是水性共聚杂化树脂的性能远远在其之上,是水性涂料树脂改性主流方向.

由脂肪酸与环氧树脂所合成的环氧酯树脂结合了醇酸树脂与环氧树脂的优点,其涂膜具有室温自交联性能、耐腐蚀性能、附着力以及颜料润湿性能优异^[6-7],是重要的防腐涂料成膜物质,但同时存在硬度较低和耐候性差等缺点. 而水性丙烯酸树脂具有色泽浅、透明度高、光亮丰满、保色性优以及耐候性好等特性. 本研究以丙烯酸(酯)类单体和经亚麻酸、丙烯酸先后开环酯化的环氧树脂接枝聚合制备的水性杂化体可以克服单一树脂存在的缺陷,制备具有优异防腐性、耐水性和贮存稳定性以及较高的机械性能的水性环氧酯-丙烯酸

酯树脂杂化体,该树脂可用于金属基材的防腐底漆、底面合一漆、高光面漆等.

1 实验部分

1.1 主要实验原料与仪器

环氧树脂(E-20)、亚麻酸、四丁基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、三乙胺(TEA)、乙二醇丁醚、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、丙烯酸-2-乙基己酯(EHA)、丙烯酸(AA)、过氧化苯甲酰(BPO)、巯基乙醇、氧化锌、二甲基乙醇胺,以上实验原料均为工业级. 对苯二酚,化学纯.

四口烧瓶(250 mL),球形冷凝管,烧杯,温控仪,强力电动搅拌机,电子天平,电热鼓风干燥箱,旋转黏度仪,傅里叶红外光谱仪,热重分析仪,激光粒度仪等.

1.2 单脂肪酸环氧酯的合成

在氮气保护下,将等摩尔的环氧树脂(E-20)和亚麻酸、质量分数 1%四丁基溴化铵加入到带有搅拌器、温度计、冷凝器四口烧瓶中,用油浴将温度升至 110~120 °C 保温,体系呈浅黄色,黏度会逐渐增大,2 h 后测酸值,当酸值降到 1 mg(KOH)/g (树脂)以下后,按照含固量的 80%(质量分数)加入溶剂,降温至 50 °C 出料.

收稿日期:2015-05-26

作者简介:闫福安(1964-),男,河南鲁山人,教授. 研究方向:水性功能高分子.

1.3 单脂肪酸环氧酯丙烯酸酯的合成

在氮气保护下,将等摩尔的丙烯酸和自主合成的单脂肪酸环氧酯、质量分数 0.3% 的氧化锌、质量分数 0.8% 对苯二酚加入到带有搅拌器、温度计、冷凝器四口烧瓶中,油浴升温至 110 ℃ 保温 30 min,再升温至 120 ℃,保温 2 h 后测酸值,之后每隔 0.5 h 测量酸值,直至两次测量酸值不再发生变化,降温至 50 ℃ 后出料,得到单脂肪酸环氧酯丙烯酸酯(中间体)。

1.4 水性环氧酯与丙烯酸酯树脂杂化体的合成

将质量份为 50 的自制单脂肪酸环氧酯丙烯酸酯树脂(中间体)加入带有冷凝器、搅拌器、温度计的四口烧瓶中,油浴升温至 105 ℃,称取质量份为 14 的甲基丙烯酸甲酯、质量份为 15 的丙烯酸丁酯、质量份为 3 的甲基丙烯酸丁酯、质量份为 7 的丙烯酸-2-乙基己酯、质量份为 6 的丙烯酸、质量分数 2% (总物料量的百分比)过氧化苯甲酰、质量分数 1.5% 巯基乙醇混合均匀后加入恒压漏斗中,待温度在 105 ℃ 稳定不变后开始滴加混合单体(滴加过程中黏度增长时可加入少量乙二醇丁醚),3 h 滴完,并保温 2 h,用水浴降温至 60 ℃,然后用二甲基乙醇胺中和 30 min,并用配方量的去离子水调整固体分至 40%±2%,搅拌 30 min,即可得水性环氧酯-丙烯酸杂化体树脂。水性环氧酯与丙烯酸酯树脂杂化体的基本配方见表 1。

表 1 水性环氧酯与丙烯酸酯树脂杂化体的基本配方

Table1 Basic formula of the water-based hybrid of epoxy ester and acrylate resin

原料	w/%
自制单脂肪酸丙烯酸环氧酯	45~55
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	13~15
苯乙烯(ST)	6~8
甲基丙烯酸丁酯(BMA)	3~4
丙烯酸丁酯 BA)	14~16
丙烯酸-2-乙基己酯(EHA)	6~8
丙烯酸(AA)	5.2~6.9
巯基乙醇	0.8~2
BPO	1.5~2
二甲基乙醇胺(DMEA)	6~8
去离子水	150~165

2 结果与讨论

2.1 红外分析

图 1 所示为各阶段产品的红外图。在谱图 1 中 3 036、1 731.3 cm^{-1} 处分别亚麻酸的特征吸收峰和 C=O 的伸缩振动吸收峰,1 183.03 cm^{-1} 处为酯

基中 C—O—C 的伸缩振动,说明有酯基生成,再由酸值测定其值不断降低,且该反应温度较低,说明亚麻酸与环氧树脂发生了开环酯化反应,对比谱图 2 与谱图 1 可看出,3 396.25 cm^{-1} 处—OH 的吸收峰和 1 730 cm^{-1} 处 C=O 的吸收峰有所增强,而 905.31 cm^{-1} 处环氧基的特征吸收峰明显减弱,这表明丙烯酸与单脂肪酸环氧酯树脂发生了开环酯化反应,对比谱图 3 与谱图 2 可知 1 640 cm^{-1} 处不饱和双键的吸收峰很微弱,说明丙烯酸酯单体与环氧酯发生了接枝共聚反应或共聚,残留单体量很低。

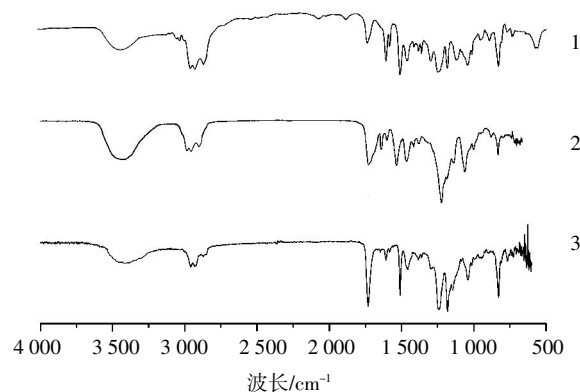


图 1 单脂肪酸环氧酯树脂(1),单脂肪酸环氧酯丙烯酸酯树脂(2)及水性环氧酯与丙烯酸酯树脂杂化体(3)的红外谱图
Fig.1 FT-IR spectra of single fatty epoxy-ester resin(1), single fatty acid epoxy ester acrylate resin(2), waterborne epoxy-ester acrylate hybrid resin(3)

2.2 水性杂化体热性能分析(TGA)

图 2 为水性杂化体的 TGA 曲线。由图可知,样品在 100 ℃ 时开始分解,可理解为极少部分聚合物的分解或溶剂的挥发,在 407.57 ℃ 时分解速率最大,250~450 ℃ 是杂化体树脂的整体分解,450 ℃ 分解曲线趋于平稳。这表明体系的聚合物结构较均一,且树脂热稳定性较好。

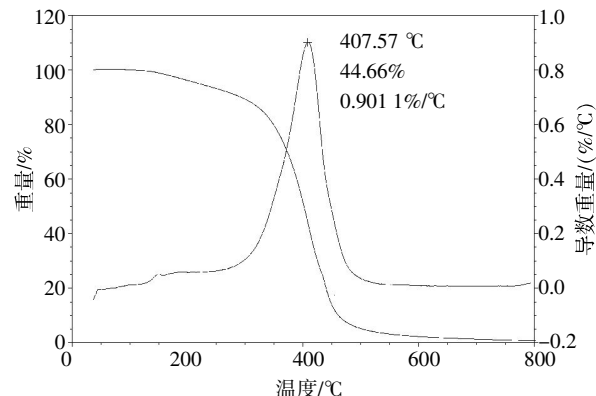


图 2 水性环氧酯-丙烯酸酯树脂杂化体的 TGA 曲线
Fig.2 TGA curve of water-borne hybrid of epoxy ester and acrylate resin

2.3 开环反应终点酸值的影响

开环反应的酸值是环氧树脂与脂肪酸和丙烯酸反应程度的一个参数. 最终酸值的大小对水性环氧酯-丙烯酸杂化体的合成和性能有很大的影响. 酸值越低说明开环程度高,树脂中接入的改性脂肪酸和丙烯酸的含量越高. 开环反应最终酸值

的影响见表 2.

由表 2 可知,当酸值较小时,水性杂化体树脂的外观较差,这是由于第二步开环较困难,时间较长,造成体系氧化,颜色加深,而且双键被氧化不利于接枝共聚.

表 2 开环最终酸值对水性杂化体的影响

Table2 Effect of final acid value of ring opening reaction on the waterborne hybrid resin

最终酸值 mg(KOH)/g	接枝反应现象	单体转化率/%	分散体状态	杂化体稳定性/d
5~9	颜色一直较深,偏黑色	96 以上	乳白泛蓝微带棕色	>360
9~14	浅棕色,黏度缓慢增长	96 以上	乳白泛蓝微透	>360
14 以上	黏度一直较大	92 以下	浑浊	<180

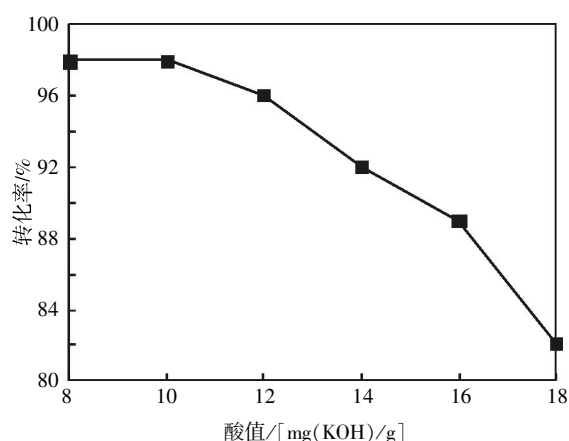


图 3 最终酸值对转化率的影响

Fig.3 Effect of final acid value on monomer conversion

图 3 为最终酸值对转化率的影响. 从图可知,终点酸值太高,单体转化率降低. 可能的原因有:如果开环反应不完全,体系中存在较多未反应的丙烯酸、脂肪酸以及未被开环的环氧基,那么当第三段反应开始时,由于过多环氧基的存在,体系的反应活性较大,并且丙烯酸的较多残余相当于增大了亲水单体的用量,亲水单体越多,体系黏度越大,不利于接枝反应,在引发剂的作用下这些单体之间会发生自由基聚合反应,如此一来,体系中存在许多不同的共聚物或单体,造成体系聚合物不均一,影响了水性产品的耐水性以及稳定性. 因而开环反应的酸值最好控制在 9~14 mg(KOH)/g 以内.

2.4 开环反应催化剂的选择

因为羧基也可以酯化环氧分子中羟基,这就需要筛选出合适的催化剂,使反应具有选择性^[8]. 有利于环氧基开环酯化的催化剂有有机叔胺、氢氧化钾、季铵盐等,本文主要考察了十六烷基三甲基溴化铵、四丁基溴化铵、三乙胺作为催化剂对第一段开环反应的影响.

第一段开环酯化反应的酸值随时间的推移不断下降,催化剂的种类对酸值的下降速率有很大的影响. 图 4 与图 5 分别表示第一段和第二段开环反应催化剂的种类对转化率的影响. 从图 4 中可以看出,三乙胺和四丁基溴化铵的催化活性最高,但三乙胺是液态,气味大,且制备的树脂颜色较四丁基溴化铵的深,所以第一段催化反应可选择四丁基溴化铵. 经过考察最佳四丁基溴化铵用量为 1%.

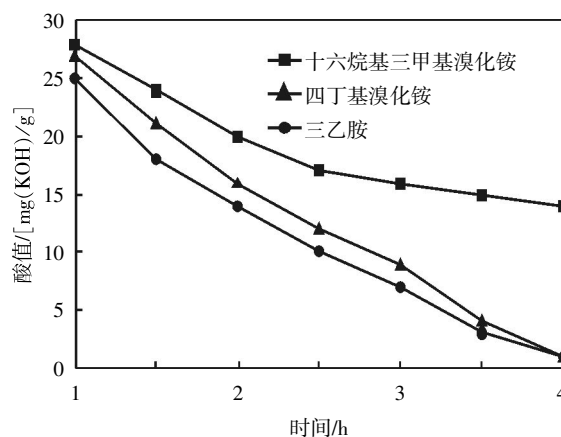


图 4 催化剂种类对转化率的影响

Fig.4 Effects of catalyst type on conversion

第二段开环反应选用了一种两性氧化物 ZnO 作催化剂,并考察了它与四丁基溴化铵对反应的影响如图 5 所示. 实验发现当使用四丁基溴化铵作催化剂时酸值高于 15 mg(KOH)/g,催化效果并不理想,酸值的下降率很低,之前讨论过树脂酸值太大对杂化反应有影响,而使用氧化锌时酸值可以降低到 10 mg(KOH)/g 左右. ZnO 的催化机理:ZnO 的锌与四个氧原子配位,通常被视作两性氧化物,其酸性和碱性同时存在. 在 ZnO 的催化作用下,羧酸的酰氧基氧原子的一对孤对电子,可与 Zn 的孤轨道形成配位键,从而使碳氧的连接减弱,形成酰基

碳正离子,环氧基的氧原子与之作用从而生成羟基酯,这里氧化锌作为路易斯酸,属于广义上的酸碱催化.实验发现在第二段反应过程中,尝试加入了几种碱性催化剂均没有效果.只需加入少量氧化锌反应活性很大,因而第二段反应选用氧化锌效果好.氧化锌的加入会影响树脂的透明性,经过实验筛选发现氧化锌用量质量分数为 0.2% 时效果最佳.

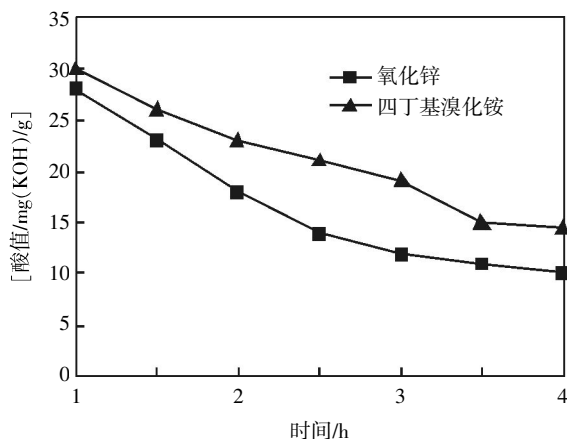


图 5 催化剂种类对转化率的影响

Fig.5 Effects of catalyst type on conversion

2.5 中间体与丙烯酸酯类单体配比对树脂的影响

人们通过透射式电子显微镜(TEM)和沉降场流分析(SF3)对杂化体材料进行分析发现,杂化体材料是一种被分离成清晰粒子的聚合物,杂化体的形态不受引发剂种类的影响.聚合之后,分开的粒子中有两种聚合物.因而可通过改变两种树脂的比例来调整杂化体的平均粒径和粒度分布.实验用马尔文激光粒度仪对水性环氧酯与丙烯酸酯树脂杂化体进行粒径测试分析,下面分别是中间体与

丙烯酸(酯)类单体的质量比为 1.2:1、1:1、0.8:1 时水性环氧酯与丙烯酸酯树脂杂化体的粒径图.

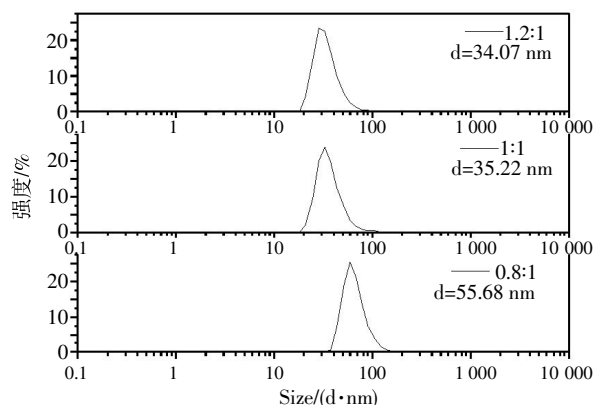


图 6 水性环氧酯与丙烯酸酯树脂杂化体的粒径分布图

Fig.6 Particle size distribution of water-borne hybrid of epoxy ester and acrylate resin

由图 6 中可知,当中间体与丙烯酸(酯)类单体的比为 1.2:1、1:1、0.8:1 时,水性杂化体的平均粒径分别为以 34.07、35.22 nm、55.58 nm 依次递增.表明接枝过程中间体的用量越多,水性杂化体的粒径越小.

通过实验发现,中间体的量并不是越多越好,如表 3 中数据可知,中间体/丙烯酸酯树脂的比值增大,树脂的黏度也会增大,当超过 1.1:1 时,杂化体的粘度大于指标要求,外观偏黄,这是因为中间体过量时,引入了过多的改性脂肪酸和丙烯酸,接枝活性点增多,粘度急剧增大,体系反而不好控制,容易凝胶,影响树脂的稳定性,且脂肪酸的存在,还会使得树脂的颜色偏深.因而结合图表数据,当中间体/丙烯酸酯单体的比值为 0.8:1~1.1:1 时可获得综合性能最佳的水性杂化体.

表 3 中间体/丙烯酸酯单体对水性杂化体性能的影响

Table3 Effect of intermediate product /acrylic monomer on the properties of aqueous hybrid resin

中间体/丙烯酸酯	分散体表现	粘度/(mPa·s)	树脂稳定性/d	烘烤干性(80℃)	硬度
0.5:1	乳白微透	170~200	>360	40~50 min	H
0.8:1	乳白、泛蓝、微透	170~200	>360	20~30 min	2H
1.1:1	乳白、泛蓝、微透	170~200	>360	20~30 min	2H
1.6:1	乳白偏黄	600~900	<60	10~20 min	H
2:1	乳白偏黄	1 000 以上	<60	10~20 min	H

2.6 亲水单体丙烯酸(AA)的影响

亲水单体 AA 的引入,一方面与中间体接枝共聚,使树脂实现水性化;另一方面可提高水性杂化体的附着力、硬度以及耐溶剂性等.亲水单体对水性杂化体性能的影响见表 4.

如表 4 可知,AA 的用量越大,水性杂化体的外

观由不透明向半透明再到透明转变,这是因为从理论上讲环氧酯被改性后相当于一个离子型的表面活性剂,增加其羧基的含量,某种意义上降低了它的临界溶解温度(T_k),直到 T_k 降至小于或等于室温,水性杂化体就会以胶束的形式分散于水中,其粒子尺寸比可见光的波长小,溶液呈现透明状态,

表 4 AA 用量对水性杂化体的影响
Table 4 Effect of the AA amount on the waterborne hybrid resin

AA 的用量质量分数/%	水性杂化体外观	粒径/nm	稀释稳定性	涂膜吸水率	耐水性(240 h)
4.1	乳白,不透	110.05	未通过	2.3	无变化
5.2	乳白泛蓝,微透	72.24	通过	2.9	无变化
5.9	乳白泛蓝,半透明	52.32	通过	4.2	无变化
6.4	乳白泛蓝,半透明	36.08	通过	6.0	铁板局部起泡
6.9	透明	35.25	通过	7.8	铁板局部起泡
8.2	透明	35.02	未通过	12.7	铁板有少许锈迹

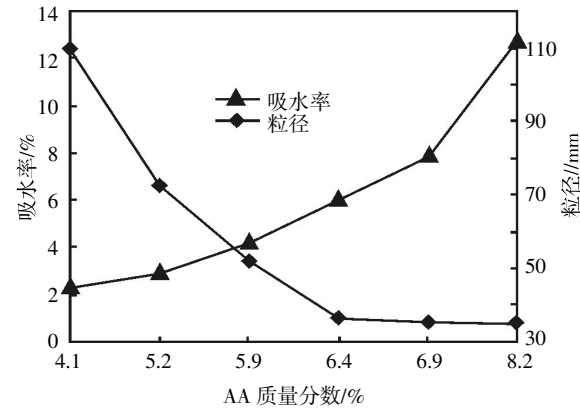


图 7 AA 的用量对涂膜吸水率和粒径的影响
Fig.7 Effect of the AA amount on water absorption of film and particle size

由表可知当 AA 质量分数=6.9%时, T_k <室温.

图 7 为 AA 用量对涂膜吸水率和粒径的影响. 由图可知,粒径会随着 AA 用量的增加而变小,水分散体的粒径之所以出现这样的变化,可能是因为随着亲水单体的量增多,接枝聚合中引入的 AA 较多,环氧酯(中间体)被改性程度大,处于胶束表层亲水链段增加,水溶性程度增大,树脂水分散性好,粒径就小,但是 AA 过多时,环氧酯中引入的亲水单体超过了上限,那么先前出现的优势就不再那么突出了. 虽然 AA 用量的增加可以使得水性杂化体外观透明度高,在一定范围内能大幅度降低杂化体的粒径,但是最终这种变化也会趋于稳定. 随羧基含量的增加,水稀释稳定性在一定范围内越好,这是因为羧基越多,与水形成的氢键作用越强,在水稀释的转相中越容易形成稳定的分散体. 但是从图中我们得到当 AA 的用量超过单体总量质量分数的 6.9%,涂膜吸水率大幅度上涨,造成涂膜耐水性较差. 考虑到各种因素,最后确定 AA 的用量质量分数在 5.2%~6.9%之间较好.

2.7 样板的制作和性能测试结果

取少量水性环氧酯与丙烯酸酯树脂杂化体,按照固含质量分数的 8%加入自制催干剂,搅拌均匀后涂布在打磨好的铁板上,然后置于烘箱中,

80 °C 烘烤 30 min. 然后进行性能测试,结果见表 5.

表 5 技术性能测试结果
Table 5 Results of the technical performance

序号	检验项目	说明
1	外观	白至棕色粘稠液体
2	固含量(不挥发分,120 °C*30 min)	(40±2)%
3	pH 值	7.0~8.0
4	粘度(旋转粘度计)	≤500 mPa·s
5	铅笔硬度	1 H
6	耐盐水性(质量分数 5%NaCl 溶液)	14 d
7	耐冲击力(kg·cm)	≥50
8	附着力/级	≤1 级

从表 5 可知,该水性杂化体不仅有较好的耐腐蚀性能,而且产品外观,硬度,附着力都满足应用要求,可以很好的用于金属防护材料.

3 结 语

a. 论文通过杂化共聚制备了水性环氧酯与丙烯酸酯树脂杂化体,通过红外、热分析等对树脂进行了表征,证明了接枝反应的发生以及树脂的均一稳定性.

b. 考察了开环催化剂的选择以及终点酸值的影响,确定了在第一阶段选择四丁基溴化铵为催化剂,第二阶段选氧化锌为催化剂,终点酸值为 9~14 mg(KOH)/g. 第一步从粒径、硬度、黏度等方面考察了中间体与丙烯酸酯单体比值对杂化体性能的影响,确定了其最佳值为 0.8:1~1.1:1;同理对亲水单体的用量进行了考察,其最佳用量质量分数为 5.2%~6.9%.

c. 最后对树脂进行性能检测,表明该水性杂化体具有一定的应用前景.

致 谢

本实验的顺利完成得益于武汉工程大学以及化工与制药学院 311 实验室全体成员,在此表示由衷的感谢!

参考文献:

- [1] 闫福安. 水性树脂与水性涂料[M].北京:化学工业出版社,2010:11-15.
YAN Fu-an. Waterborne resins and Waterborne coatings [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing, 2010: 11-15. (in Chinese)
- [2] KLEIN D H, JRG K. Two-component aqueous epoxy binders free of volatile organic content (VOC) [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32(1): 119-125.
- [3] 崔锦峰, 李军, 罗志河, 等. 醇酸-丙烯酸酯杂化乳液的制备及其性能研究 [J]. 涂料工业, 2013, 43(3): 58-62.
CUI Jin-feng, LI Jun, LUO Zhi-he, et al. Research on preparation and performance of alkyd-acrylic hybrid emulsion [J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(3): 58-62. (in Chinese)
- [4] 王文芳, 李少香, 孙立水, 等. 环氧-丙烯酸酯杂化水性涂料研究进展 [J]. 中国涂料, 2007, 21(11): 49-51.
WANG Wen-fang, LI Shao-xiang, SUN Li-shui, et al. Research progress of epoxy acrylate hybrid water-
- borne coatings [J]. China Coating, 2007, 21(11): 49-51. (in Chinese)
- [5] BAYRAMO LU G, KAHARAMAN M V, KAYAMAN-APOHAN N, et al. Synthesis and characterization of UV-curable dual hybrid oligomers based on epoxy acrylate containing pendant alkoxy silane groups [J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 57(1): 50-55.
- [6] 闫福安. 内交联型水性聚氨酯皮革光亮剂的合成 [J]. 武汉工程大学学报, 2003, 25(1): 25-27.
YAN Fu-an. Synthesis of aqueous polyurethane for high colorful leather finishing agent [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2003, 25(1): 25-27. (in Chinese)
- [7] SHIKHA D, KAMANI P K, SHUKLA M C. Studies on synthesis of water-borne epoxy ester based on RBO fatty acids [J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47(2): 87-94.
- [8] CAKIC S, LACNJEVAC C, STAMENKOVIC J, et al. Effects of the acrylic polyol structure and the selectivity of the employed catalyst on the performance of two-component aqueous polyurethane coatings [J]. Sensors, 2007, 7(3): 308-318.

Synthesis of water-borne hybrid of epoxy ester and acrylate resin

YAN Fu-an, WANG Wen-fang

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: The linolenic acid epoxy-ester acrylate (an intermediate product) was produced by ring-opening esterification of bisphenol A epoxy with linolenic acid and acrylic acid (AA). By using its grafting copolymerization with acrylate monomers, the water-borne hybrid of epoxy ester-acrylate resin was synthesized. The effect of ring opening catalyst, hydrophilic monomer AA, final acid value, and the intermediate product/acrylate monomers on synthesis and performance of the water-borne hybrid was discussed. The results show that Tetra-butyl ammonium bromide and Zinc oxide are chosen for two step ring opening catalyst; the final acid values are 9-14 mg (KOH)/g, the optimal values of the intermediate product/acrylate monomer are 0.8:1-1.1:1, and the optimal dosage of AA is 5.2-6.9%. Through the detection of the water-based hybrid properties, it can be discovered that the solids content of resin reaches 40%, which has lower volatile organic compounds and viscosity, better water resistance and corrosion resistance.

Keywords: epoxy ester; acrylate; water-borne hybrid; anticorrosive coatings

本文编辑:张 瑞