

# 环氧/丙烯酸树脂复合水性涂料制备中 酯化反应规律的研究

孙绍晖 孙培勤 刘大壮  
(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

**摘要:**通过环氧/丙烯酸树脂间的酯化反应制备了一种新型水性复合乳液,研究了在叔胺作用下,丙烯酸树脂和环氧树脂的反应规律,发现胺的用量、环氧树脂分子质量、体系固含量以及环氧/胺/丙烯酸摩尔比是影响凝胶的重要因素,并利用三角图方法,测定了物理凝胶和非凝胶区域的范围。

**关键词:**水性涂料;环氧/丙烯酸树脂;酯化反应;凝胶

中图分类号:TQ63

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)10-0035-03

## Esterification in preparation of epoxy/acrylate composite aqueous coatings

SUN Shao-hui, SUN Pei-qin, LIU Da-zhuang

(College of Chemical and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** A novel aqueous coating composition was prepared by esterification of acrylic polymer with an epoxy resin. The esterifying regulation was studied in the presence of a tertiary amine. The results indicate that the proportion of amine, the average molecular weight of epoxy resin, even the solid content of the solution and the mole-ratio of epoxy/amine/acrylate are all important factors. The physical gelation and non-gelation areas were partitioned by the ternary-graph method.

**Key words:** aqueous coating; epoxy/acrylate resin; esterification; gelation

水性涂料是世界各国鼓励发展的新型涂料,美国现今生产的工业涂料中水性涂料占 25%,而我国的水性涂料研发起步较晚,主要产品是以乳液聚合为手段生产的乳胶漆,受性价比的限制,在市场上还不能与传统溶剂型涂料抗衡,尽快提高水性涂料的整体性能、降低生产成本是在我国工业领域推广使用水性涂料的迫切需要<sup>[1]</sup>。笔者研制的制备环氧/丙烯酸树脂水性涂料的复合技术,通过酯化反应将环氧树脂和丙烯酸树脂有机结合起来,得到的不仅是无皂乳液,而且环氧和丙烯酸树脂的比例几乎任意可调,经固化后几乎没有可迁移的小分子和低聚物,该类乳液耐盐水性 and 附着力大大优于交联型丙烯酸乳液,可用作啤酒、罐头内壁涂料<sup>[2-3]</sup>,并在工业涂装领域具有应用前景。环氧树脂和丙烯酸单体的酯化反应有很多研究报道<sup>[4-8]</sup>,但人们对环氧和丙烯酸树脂高分子间的酯化反应鲜有研究,通常认为它们之间的反应极易产生大分子的凝胶,除了固化作用没有其他应用。笔者在酯化反应中加入适量叔胺,不仅可以催化酯化反应,还可以有效阻止三维结构网状大分子的产生,使反应处于可控状态。本文着重考察涂料制备过程中,改变环氧/丙烯酸树脂/

胺三者比例和环氧树脂分子质量、浓度等因素对酯化反应凝胶的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 基本原理

富含羧酸基团的丙烯酸聚合物和环氧树脂在叔胺催化下发生酯化反应(图 1),理论上将导致凝胶。为了使酯化反应进行完全,同时避免产生凝胶。可以采取的措施主要有:①减小环氧树脂的官能度,如环氧预先和适量的双酚 A 反应,得到单环氧基团,双环氧基团和去环氧基团的混合物;②引入足够多的单官能度物质参与和环氧基团的反应,和羧酸基团竞争;③加入过量的丙烯酸树脂;④降低体系固含量。本实验从这 4 个方面入手,考察各种措施抑制凝胶的效果。

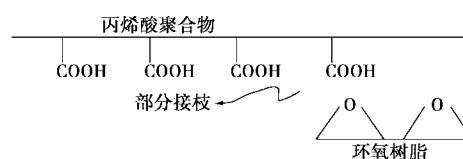


图 1 环氧树脂与丙烯酸类树脂酯化反应示意图

收稿日期:2004-06-07

作者简介:孙绍晖(1971-),男,博士生,讲师,主要从事乳液聚合以及水性涂料的理论应用研究,0371-3887325,shaohui99@zzu.edu.cn;刘大壮(1934-),男,教授,博士生导师,主要从事催化和分子化工的研究。

## 1.2 主要原料

环氧树脂 E-51(618<sup>#</sup>), 环氧值 5.1 mmol/g, 平均分子质量 392 g/mol; 环氧树脂 E-12(604<sup>#</sup>), 环氧值 1.2 mmol/g, 平均分子质量 1 667 g/mol, 均产自江苏三木集团。4,4-二羟基二苯丙烷(双酚 A), 上海行知化工厂。苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、 $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸乙酯(EA)等单体, 试剂级, 预先减压蒸馏, 除去阻聚剂, 冷藏; 过氧化二苯甲酰(BPO)、N,N-二甲基乙醇胺(以下简称胺), 分析纯。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 丙烯酸树脂的合成

在四口瓶中加入丁醇和乙二醇单丁醚混合溶剂, 升温到 120℃, 加入 10% 混有引发剂的混合单体, 剩余的单体 2 h 滴完, 130℃ 继续保温 1 h。产物为淡黄色透明液体, 酸值 290 mg/g, 固含量 43%, 黏度 6 000 mPa·s。凝胶渗透色谱(GPC)测定其分子质量为 5 000 ~ 20 000 g/mol。

### 1.3.2 环氧/丙烯酸树脂/胺的酯化反应

环氧树脂用醇醚类混合溶剂稀释, 溶解, 配制成质量浓度为 0.5 g/mL 的溶液。环氧基团浓度用高氯酸-溴化四乙胺法测定<sup>[9]</sup>。

环氧扩链反应: 把适量双酚 A、618<sup>#</sup> 和三丁胺升温到 150℃, 保温 0.5 h, 待环氧指数降至 0.9 mmol/g, 加入乙二醇丁醚, 使理论固含量为 50%, 测得环氧指数降至 0.449 mmol/g。

酯化反应: 在四口瓶中加入上述方法制备的丙烯酸树脂和适量胺, 开动搅拌, 升温到 95℃, 加入适量的环氧树脂溶液, 反应约 1 h 至环氧值为 0, 继续根据体系黏度情况加入环氧树脂溶液, 每次 0.5 ~ 2 mL/h, 直至溶液黏度增大到顺搅拌器向上粘附爬升, 定义为物理临界凝胶点, 记录此时环氧树脂的总加入量及丙烯酸树脂和胺的用量。

## 2 结果和讨论

### 2.1 环氧/丙烯酸树脂/胺反应凝胶区域三角图

正交预实验发现胺的加入量、环氧树脂分子质量及浓度都对凝胶影响很大。为了定量考察环氧/

丙烯酸树脂/胺三者比例与凝胶的规律, 笔者考虑环氧/丙烯酸树脂/胺所有可能的配比条件, 均匀选择约 15 个固定配比, 实验结果用图 2、图 3 表示, 用线段粗略地把凝胶和非凝胶区域分开。

图 2 和图 3 表明在相同的环氧/胺/丙烯酸树脂配比条件下, 环氧树脂分子质量越大, 越不容易凝胶。要想提高环氧树脂组分在复合乳液中的比例又不产生凝胶, 最好采用分子质量较大的环氧树脂。

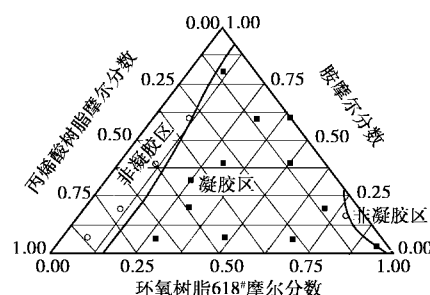


图 2 环氧树脂 618<sup>#</sup> 凝胶区域三角图

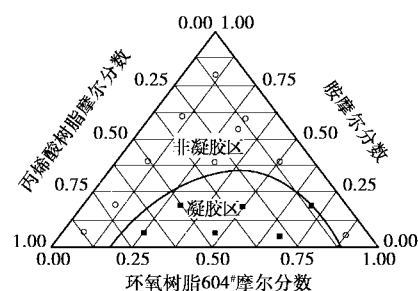


图 3 环氧树脂 604<sup>#</sup> 凝胶区域三角图

### 2.2 环氧/丙烯酸树脂/胺反应临界条件

水性复合涂料的乳胶粒, 需要有足够多的亲水基团, 因此在酯化时要求丙烯酸树脂中的羧酸基团过量, 这在三角图中对应的是左下角区域, 针对这一区域, 笔者详细考察了酯化反应的物理临界凝胶点, 如图 4 所示。

临界线的左边是非凝胶区域。在本文酯化反应条件下, 可以方便地在非凝胶区域选择合适的配比制造水性复合涂料。右边是凝胶区域。从凝胶区向左向上移动, 意味着增加胺的用量和丙烯酸树脂的用量, 体系将从凝胶变为非凝胶。胺的比例越高, 体

(上接第 34 页)

性能, 能较好地保持钻井液的电性, 是一种有前景的正电性钻井液处理剂。

### 参考文献

[1] 刘雨晴, 王书琪.[J]. 油田化学, 1998, 15(3): 201 - 206.

[2] 袁少军, 范山鹰.[J]. 江汉石油学院学报, 1996, 18(2): 27 - 30.

[3] 马喜平, 赵家滨.[J]. 油田化学, 1995, 12(3): 197 - 200.

[4] 周效全.[J]. 天然气工业, 1992, 12(1): 40 - 45.

[5] 朴昌浩.[J]. 钻井液与完井液, 1990, 7(4): 25 - 30, 56.

[6] 刘盈, 沈丹青.[J]. 石油学报, 2002, 23(5): 91 - 95, 100.

[7] Zhang C Q, Hou W G, Sun D. Study and application of positive sol drilling fluid[C]. SPE-29942, Beijing, 1995, 569 - 576. ■

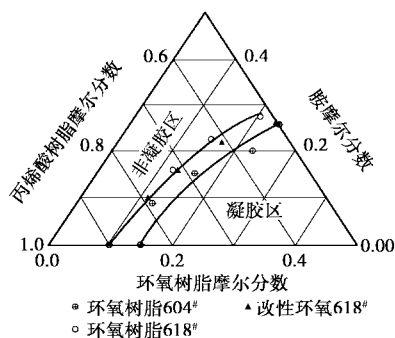


图 4 三种环氧树脂酯化反应物理凝胶临界点随环氧/胺/丙烯酸树脂配比变化图

系所能容忍的环氧树脂比例越大;而且如前所述,环氧树脂分子质量越大,凝胶所需的环氧树脂越多。

### 2.3 环氧扩链反应对凝胶条件的影响

通过双酚 A 和环氧树脂 618<sup>#</sup> 反应,使环氧树脂分子质量分布变宽,环氧树脂平均分子质量增加,也同时使环氧树脂分子的平均官能度小于 2,扩链后物理凝胶临界点实验如图 4 所示。发现通过扩链反应改性的环氧树脂凝胶临界点介于 618<sup>#</sup> 和 604<sup>#</sup> 之间。表明减少环氧官能度对凝胶的影响小于分子质量的影响。另外还发现胺的比例较低时,改性环氧树脂性能接近 618<sup>#</sup>,胺的比例较高时,性能更接近于环氧树脂 604<sup>#</sup>,原因可能是分子质量分布变宽的影响,但有待进一步考察。

### 2.4 反应体系固含量和温度对凝胶条件的影响

以上的实验体系固含量在 45% ~ 50% 之间。当固含量增大到 65% ~ 70% 时,原先的临界点变成凝胶点。说明体系固含量也影响凝胶生成,可能的

原因是固含量增加,反应物浓度和体系黏度都增加,更容易生成凝胶。

实验还发现 80 ~ 130℃ 时酯化反应都能进行,对凝胶影响小于环氧分子质量和固含量改变的影响,但温度越高,反应速度越快,凝胶越易产生。

## 3 结论

通过环氧树脂和丙烯酸树脂间的反应可以制备耐水性优异的复合水性工业涂料。胺的用量、环氧树脂分子质量和体系固含量对酯化反应的物理凝胶点有重要影响。增加胺的用量,增大环氧分子质量,降低固含量有利于反应正常进行,避免凝胶的产生。另外温度变化(80 ~ 130℃)和环氧改性对酯化反应也有一定影响。环氧/胺/丙烯酸树脂的最佳配比可以参照图 4 在非凝胶区域选择。

## 参考文献

- [1] 孙绍晖,孙培勤,刘大壮.[J].上海化工.2003,4:19-21.
- [2] 唐林生,张梅,张淑芬,等.[J].现代化工,2003,23(6):14-17.
- [3] The Valspar Corporation. Aqueous coating compositions [P]. US 5296525, 1994-03-22.
- [4] 李世荣,官仕龙,李蕾,等.[J].武汉化工学院学报 2000,22(2):11-14.
- [5] 汤建新,彭学军,唐少炎,等.[J].株洲工学院学报 2000,14(6):12-13.
- [6] 史宜望,奚惠兰,龚德昌,等.[J].上海大学学报(自然科学版),2003,9(1):51-54.
- [7] 郭志光,官仕龙,顾卡丽.[J].材料保护,2002,35(10):14-15.
- [8] Fuxiang Chu, McKenna Timothy F, Yu Jiang, et al. [J]. Polymer, 1997, 38(25):6157-6165.
- [9] GB 4612-84. 环氧化合物环氧当量的测定.[S].

## 资源勘探开发与高效利用关键技术国家重大产业技术开发专项

### 1 油气藏勘探关键技术

重点开发内容:油气勘探综合评价新技术;高精度、高分辨率地球物理勘探技术;海上油气勘探关键装备。重点研制海洋地震勘探装备,海洋钻、修井装备。

预期目标:使探井成功率在现有水平上提高 5%。在山地、黄土塬及深层地震勘探领域有突破性进展,达到准确构造成像的水平;振幅保真成像技术达到实际应用水平;提高油气预测水平,三维地震分辨率再提高 20% ~ 50%;隐蔽复杂油藏识别、前陆盆地勘探、碳酸盐岩储层勘探、天然气勘探和深层勘探等技术有重大突破。

### 2 油气田高效开发新技术

重点开发内容:高含水油田改善水驱、剩余油精细挖潜、三次采油提高采收率技术;低渗透油气藏、稠油、超稠油的开采新技术以及特殊工艺钻井技术。

预期目标:使采收率平均提高 0.5% ~ 1%。满足油气勘探开发的目标需求、提高开发整体效益;提高钻井工

程效率、降低钻井工程成本。

- 3 煤炭资源高精度勘探及地质保障技术
- 4 深厚冲积层建井及资源高效开发新技术
- 5 提高紧缺金属矿找矿率的先进勘查技术
- 6 难处理金属矿产资源高效利用技术

重点开发内容:深部及复杂难采矿体开采综合技术;复杂难处理金属矿的高效分离技术;低品位复杂难处理矿高效冶金技术。

预期目标:实现对复杂矿体开采的低成本和高效率,提高回采率 5% 以上;提高充填效率,改善作业环境并实现矿山无废开采,形成我国具有自主知识产权的复杂矿体和深井开采关键技术体系。解决复杂难处理矿的高效选矿新药剂、新工艺,提高大型高效的选矿技术装备水平。解决制约我国湿法冶金技术大规模发展的瓶颈问题,形成具有自主知识产权的复杂硫化矿加压、生物浸出技术。

(详情见国家发改委发改办高技[2004]1226 号文)