

# 环氧改性苯丙乳液的合成及性能

瞿金清 陈焕钦

(华南理工大学化工学院化工研究所, 广东 广州 510641)

**摘要:**采用反应性乳化剂通过种子乳液聚合法制备木器涂料用环氧树脂改性苯乙烯-丙烯酸酯微乳液。研究了乳化剂的选择与用量、环氧树脂的用量和功能单体的用量对改性苯丙乳液综合性能的影响,并用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)对乳液组成进行表征。研究发现反应型乳化剂可制备纳米级乳液,且  $m(\text{DSB}):m(\text{DNS-86})=3:1$  时,乳液具有好的稳定性,涂膜有较好的耐水性;得到环氧树脂以及丙烯酸的最佳添加量;性能测试表明合成的环氧树脂改性苯丙乳液具有较好的成膜性能和优异的物理机械性能。

**关键词:**苯丙乳液;环氧树脂;乳液聚合

中图分类号:TQ433

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0109-04

## Synthesis and properties of styrene-acrylic emulsion modified by epoxy resin

QU Jin-qing, CHEN Huan-qin

(Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** Epoxy resin modified styrene-acrylic micro-emulsion for wood paint was synthesized by seed emulsion polymerization with reactive emulsifiers. The influence of types and ratio of emulsifier, amount of epoxy resin and functional monomer on the properties of emulsion and its film was studied. The composition of modified emulsion was characterized by FT-IR. The stable nano-meter particle latex whose film exhibits better water-resistance was synthesized with reactive emulsifiers with  $m(\text{DSB}):m(\text{DNS-86})=3:1$ , the optimal amount of epoxy resin and functional monomer were obtained. The property test shows that the epoxy resin modified styrene-acrylate emulsion exhibits good film formation properties and excellent physical mechanical properties.

**Key words:** styrene-acrylic emulsion; epoxy resin; emulsion polymerization

苯乙烯-丙烯酸酯共聚乳液(苯丙乳液)具有较高的抗污性、硬度及生产成本低等优点,在建筑涂料领域已得到广泛应用,但因存在最低成膜温度高、涂膜附着力差和涂膜耐水性较差等缺点,用于木器涂料的报道很少。为了克服这些缺点,常引入功能单体调节乳液黏度,选择合适的聚合工艺提高乳液的聚合稳定性,采用合适的乳化剂体系提高乳液的电解质稳定性和储存稳定性,采用粒子设计制备核壳结构乳液降低乳液的最低成膜温度<sup>[1]</sup>。采用常规乳化剂虽可获得稳定的苯丙乳液,乳化剂会残留在乳液涂膜中,降低涂膜的耐水性和耐化学品性。反应性乳化剂在聚合过程中把乳化剂分子以共价键的方式结合在粒子表面上,提高乳液涂膜的耐水性,但反应性乳化剂目前工业应用较少<sup>[2-3]</sup>。采用环氧树脂对传统的苯丙乳液实施交联改性,可以得到性能更加优良的改性苯丙乳液<sup>[4-5]</sup>,能提高苯丙乳液的成膜性、涂膜硬度和耐污性。笔者采用半连续种子乳液聚合法通过反应性乳化剂复配合成环氧改性苯乙

烯丙烯酸复合乳液,讨论了环氧树脂、功能性单体、乳化剂种类及用量等对聚合乳液性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA),工业品,北京东方化工厂,使用前经碱洗处理除去阻聚剂;环氧树脂系列 E-51、E-44、E-20、E-12,工业品,广州东方化工厂;十二烷基苯磺酸钠(DBS)、烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10),工业品;反应性乳化剂乙烯基磺酸钠(SVS)和烷基酰胺乙烯磺酸钠(DNS-86),广州双键化工有限公司;过硫酸铵(APS),碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ ),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;三乙胺(TEA),分析纯,上海永生试剂厂。

### 1.2 环氧改性苯丙乳液的合成

将全部乳化剂、缓冲剂和部分去离子水加入到配有温度计、搅拌装置和回流冷凝器的反应器中,高

速分散 30 min, 升温至 78 ~ 80 °C; 加入配方量一半的引发剂, 将一定质量配比的环氧树脂、MMA、St、BA 和 AA 均匀混合, 制成种子单体混合物, 在 0.5 h 内匀速滴加到反应器中, 滴加完毕保温 0.5 h; 再将一定质量配比的环氧树脂、MMA、St、BA 和 AA 均匀混合, 制成壳层单体混合物; 将剩余的引发剂和壳层单体混合物, 分别在 4 h 内匀速滴加到反应器中, 滴加完毕保温约 1 h, 冷却至 60 °C, 加中和剂中和至乳液 pH 值为 8.0 左右, 降温出料。按照该工艺改变乳化剂的配比和用量、环氧树脂种类和用量及功能单体的用量合成系列苯丙乳液, 检测乳液的性能。

### 1.3 分析与测试

**机械稳定性:** 先将乳液样品过滤, 注入离心管内, 在离心机以 4 000 r/min 的速率离心 30 min, 观察是否有漂油、聚结、分层的现象, 然后过滤, 称重凝聚物, 凝聚物越多则稳定性越差。

**凝聚物的测定:** 将制备的乳液过滤, 残留物置于烘箱中烘干称重, 计算凝聚率。

**乳液平均粒径:** 用光子相关光谱(英国 Malvern auto size lo-c 自动粒径仪)测定乳液的平均粒径, 散射角 90°, 试样的质量分数为 0.015% ~ 0.020%。

**红外光谱分析(FT-IR):** 应用傅里叶红外光谱仪(Perkin-Elmer spectrum-2000, KBr 压片)分析, 测定范围 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

**吸水率的测定:** 将待测的涂膜称量后, 于蒸馏水中浸泡 72 h, 取出用滤纸擦拭表面水痕, 称量, 求出吸水率。

涂膜硬度参照 GB/T 1730-93、吸水率参照 HG/T 2-1612-85、涂膜附着力参照 GB 1720-79 分别测定。

## 2 结果讨论

### 2.1 红外光谱(FT-IR)分析

图 1 为苯丙共聚合物乳液的 FT-IR 谱图, 其中在 3 442  $\text{cm}^{-1}$  是丙烯酸羧基中的 O—H 的伸缩振动吸收峰, 在 2 874 ~ 2 955  $\text{cm}^{-1}$  有 —CH<sub>3</sub> 和 —CH<sub>2</sub>— 的伸缩振动的吸收峰, 在 1 733  $\text{cm}^{-1}$  是丙烯酸酯基中的 C=O 的伸缩振动吸收峰, 在 1 236.37  $\text{cm}^{-1}$  和 1 167.20  $\text{cm}^{-1}$  是甲基丙烯酸甲酯基中的 C—O—C 的对称伸缩振动吸收峰, 在 842.90  $\text{cm}^{-1}$  是丙烯酸丁酯基中的 C=O 的伸缩振动吸收峰, 在 700  $\text{cm}^{-1}$  是苯乙烯中的苯环单取代的特征峰, 说明丙烯酸丁酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸单体都参与了共聚, 生成苯丙共聚合物乳液。对比图 1 和图 2 可见,

环氧-丙烯酸酯复合乳液的红外光谱骨架结构和丙烯酸酯的很相似: 3 629  $\text{cm}^{-1}$  处羟基的特征峰有所加强, 1 602  $\text{cm}^{-1}$  处出现苯环的特征峰, 丙烯酸聚合物的一COO 的振动产生的 1 167  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰削弱, 而且发生偏移(1 183  $\text{cm}^{-1}$ ), 可见环氧树脂和丙烯酸酯单体已经发生了共聚。

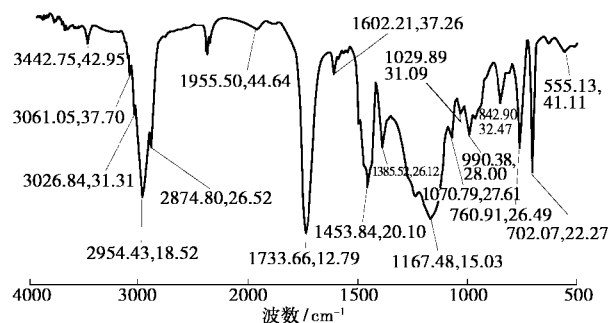


图 1 苯丙乳液的红外光谱(FT-IR)

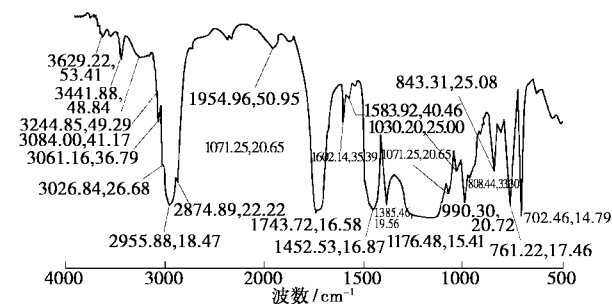


图 2 E-20 改性苯丙的红外光谱(FT-IR)

### 2.2 乳化剂的影响

在乳液聚合反应中, 表面活性剂的种类与用量影响着聚合物的稳定性、洁净程度、粒度、黏度和最终的使用性能。表面活性剂用量不足(低于临界胶束浓度 CMC)或表面活性剂的亲水亲油平衡值 HLB 不适合以及电荷不适合等都将使聚合反应出现不稳定、结块甚至整体固化。为了降低混合乳化剂的用量, 笔者考察了乳化剂的用量和配比对体系稳定性和粒径大小的影响, 见表 1 和表 2。

表 1 乳化剂配比对性能的影响

序号	乳化剂种类	配比	凝聚率/%	平均粒径/nm	吸水率/%	乳液稳定性	黏度/mPa·s
1	DBS	2:1	0.35	86.1	10.37	优	36.0
	OP-10						
2	DBS	3:1:1	0.01	58.3	8.85	优	54.3
	DNS-86 OP-10						
3	DBS	3:1	0.87	153.0	12.33	较差	158.6
4	DBS	3:1	0.08	62.5	7.50	优	62.5
	DNS-86						
5	DBS	2:1	0.01	78.4	8.31	良	85.2
	DNS-86						

注: 乳化剂添加量为单体质量分数的 2.5%。

表2 乳化剂用量的影响

乳化剂质量 分数/%	凝聚率/ %	黏度/ mPa·s	平均粒径/ nm	胶膜吸水率/ %
1.5	0.80	55.0	150.0	7.60
2.0	0.24	56.0	82.6	5.20
2.5	0.08	62.5	58.2	7.50
3.0	0.05	101.0	53.8	10.80
3.5	0.00	118.0	50.2	13.90

注:  $m(\text{DBS}):m(\text{DNS-86})=3:1$ 。

由表1可见,使用反应型乳化剂可提高聚合反应的稳定性,降低涂膜的吸水率,增大乳液黏度。最佳的乳化剂配比为  $m(\text{DBS}):m(\text{DNS-86})=3:1$ 。实验发现反应型乳化剂的添加方式对性能也有较大影响,当反应型乳化剂和阴离子乳化剂一起在反应之前加入反应器中,乳液聚合时会产生大量的凝胶,乳液聚合稳定性较差;当阴离子乳化剂提前加入,而反应型乳化剂分别和种子单体、壳层单体均匀混合,再连续滴加入反应器,可得到性能稳定的乳液,乳液综合性能较好。

从表2可见,提高乳化剂用量,反应稳定性提高,黏度增大,所制得的乳胶粒子半径减小。一般而言,在乳液聚合中,乳化剂须有足够的量用以生成胶束,即应高于乳化剂的临界胶束浓度(CMC)值。水相中引发的单体自由基进入胶束,使增溶的单体发生聚合反应,增大的聚合物颗粒被乳化剂所稳定,保持着分离状态,防止沉淀和絮凝。乳化剂用量的提高,直接导致初期胶束的大量生成,进而增大了乳胶粒子的数量,减小了乳胶粒径。同时,大量的乳胶粒子将导致粒子之间相互碰撞的机会增大,表观黏度相应提高。虽然提高乳化剂用量可以减小粒径,但不能过多地添加乳化剂。从涂膜吸水率的测定可以看出,提高乳化剂用量,将导致乳胶膜亲水性增大,耐水性大大降低,而且大量乳化剂的存在,必将会影响乳液的成膜性能。综合考虑选用乳化剂质量分数为2.5%。

### 2.3 环氧树脂种类的影响

研究环氧树脂种类对环氧-丙烯酸酯复合乳液性能的影响,环氧树脂的添加量为3.0%,实验结果如表3所示。可知随环氧值的降低,环氧树脂的相对分子质量增大,改性乳液平均粒径增大,凝聚率提高,黏度增大;涂膜的硬度增加,吸水率降低,涂膜的耐冲击性下降,附着力降低。这是由于低相对分子质量环氧树脂易于溶解在丙烯酸单体中,在滴加过

程中易于均匀参与聚合反应,被丙烯酸单体接枝,生成更多的接枝共聚物,提高聚合物间的相容性,同时也提高乳液的聚合稳定性。随环氧树脂的相对分子质量增大,需要消耗更多的乳化剂才能保持乳液聚合稳定,导致乳液平均粒径增大,稳定性下降。综合考虑用环氧树脂E-44作改性剂,可在较大添加量范围内得到稳定的环氧丙烯酸复合乳液。

表3 环氧树脂种类的影响

树脂种类	E-51	E-44	E-20	E-12
乳液平均粒径/nm	86.0	123.2	156.5	200.0
凝聚率/%	0.02	0.05	0.56	1.50
黏度/mPa·s	75.4	84.0	116.8	145.5
摆杆硬度	0.60	0.65	0.67	0.74
吸水率/%	8.90	5.60	5.48	4.23
耐冲击性/kg·cm	50	50	40	30
附着力	1级	1级	2级	2级

### 2.4 环氧树脂用量的影响

研究环氧树脂用量对环氧丙烯酸复合乳液性能的影响,实验结果如表4所示。

表4 环氧树脂用量对性能的影响

E-44 添加 质量分数/%	摆杆 硬度	吸水率/ %	黏度/ mPa·s	柔韧性/ mm	光泽/ %	凝聚率/ %
0.0	0.55	12.66	56.0	1	92.6	0.05
3.0	0.65	5.60	84.0	1	90.2	0.05
6.0	0.68	5.42	90.5	1	89.1	0.08
9.0	0.72	3.98	87.3	2	85.7	0.12
12.0	0.76	4.82	91.5	4	80.0	0.53

表4可知随环氧树脂用量的增加,乳液的凝聚率增大,涂膜的相对硬度增大,涂膜光泽降低,吸水率降低。乳液黏度变化不大,有略微减小。随环氧树脂用量的增加,乳液中凝聚现象趋于严重,当环氧树脂用量为单体质量分数的12.0%时,乳液的聚合稳定性和储存稳定性较差。研究发现当环氧树脂用量为总单体质量分数的6.0%时,环氧丙烯酸复合乳液和涂膜的各项性能指标较佳,电解质稳定性和储存稳定性较好。

### 2.5 功能单体 AA 含量的影响

水溶性丙烯酸单体(如AA)的加入,不但提高了聚合物胶膜的附着力,同时因为有聚合过程中趋向于分布在乳胶粒子表面,可以通过后期加碱中和,使表层溶解于水相,降低乳胶粒子的尺寸;中和后的羧

酸根负离子充分伸展,并与水形成氢键,提高了乳液的稳定性和黏度;分子中的羧基能够和含有胺基、环氧基的热固性树脂配合在一起,通过加热烘干过程,产生交联反应。为考察使用丙烯酸单体对体系黏度和乳液性能的影响,笔者改变其添加量,研究了体系黏度、凝聚率和涂膜吸水率的变化。结果见表 5。

表 5 AA 添加量对乳液及涂膜性能的影响

AA 添加量(质量分数)/%	黏度/mPa·s	吸水率/%	凝聚率/%
1.0	46.1	9.82	0.25
2.0	57.1	5.87	0.05
2.5	68.4	8.12	0.01
3.0	81.4	9.42	0.00
4.0	210.0	10.59	0.00

表 5 说明随着 AA 的添加量增大,乳液的黏度逐渐增大,凝聚率降低。这是因为丙烯酸链段大部分分布在乳胶粒子表层,其亲水端伸向水相,并通过电离而带负电荷,起着表面活性剂的作用,提高了乳胶粒子的稳定性,乳胶粒子数目增多,直径减小,同时因为羧基与周围的水分子以氢键结合,减少体系中的自由水体积,因此黏度增大。涂膜吸水率随 AA 添加量的增大先降低后增大;当 AA 添加量在 2.0% 时涂膜的吸水率达到了最小值。这可能是因为 AA 可引入交联官能团,提高乳液的交联度,提高聚合物分子的分子量,而涂层的耐水性、硬度、耐候性、耐粘污性等性能均有所提高;而当 AA 用量过高时,其中的羧基是极性基团,有很强的亲水性,故涂层的吸水率会有所提高。

## 2.6 改性乳液性能比较

实验合成相同玻璃化温度和 AA 含量的苯丙乳液(用普通乳化剂)、苯丙乳液(用反应性乳化剂)及环氧树脂改性苯丙乳液(用反应性乳化剂),检测涂

膜的性能,实验结果列于表 6。

表 6 涂膜性能比较

乳液种类	涂膜硬度	吸水率/%	附着力	光泽/%	成膜性
环氧改性苯丙乳液 (用反应性乳化剂)	0.70	5.87	1 级	94.5	优异
苯丙乳液(用反应性乳化剂)	0.65	8.60	2 级	96.6	好
苯丙乳液(用普通乳化剂)	0.65	12.66	2 级	92.3	不好

由表 6 可知,采用反应性乳化剂合成的苯丙乳液具有较好的成膜性和耐水性,环氧树脂改性苯丙乳液可提高乳液的成膜性、涂膜的硬度和耐水性。

## 3 结论

采用可聚合乳化剂并应用适当的加料工艺可制备稳定的环氧树脂改性苯丙微乳液,实验得到乳化剂的最佳配比为  $m(\text{DBS}) : m(\text{DNS}-86) = 3 : 1$ ,用量为单体总质量分数的 2.5%;研究发现采用单体总质量分数的 6% 的 E-44 环氧树脂改性苯丙乳液,可提高了涂膜的硬度和附着力,降低了涂膜的吸水率,并使得乳液和涂膜的其他性能保持良好。当环氧改性苯丙乳液中功能性单体 AA 的添加量为单体总质量分数的 2.0% 时,乳液涂膜的吸水率最低,耐水性最好。

## 参考文献

- [1] 余远斌,石飞.[J].北京工业大学学报,1996,(9):7-12.
- [2] 万波,王得宁.[J].合成橡胶工业,2003,26(2):94-97.
- [3] Guyat A, Tauer K, Asua J M. [J]. Acta Polym, 1999, 50(1):57-62.
- [4] Roos D W, Knonet J H, Cooray B. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71:1347-1360.
- [5] Pan G R, Wu I M, Zhang Z Q. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83:1736-1743. ■

(上接第 108 页)

- [2] Taylor K T, Nasr-El-Din H A. [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998, 19:265-280.
- [3] Vlint P L, Bock J B, Ogletre J, et al. [J]. Polym Prepr, 1990, 31(2):67.
- [4] Biggs B, Hill A, Selb J, et al. [J]. J Phys Chem, 1992, 96(3):1505-1511.
- [5] Candau F, Selb J. [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1999, 79:149-172.

- [6] Volpert E, Selb J, Candau F. [J]. Macromolecules, 1996, 29:1452-1463.
- [7] 朱麟勇,常志英,李明宇,等.[J].高分子学报,2000,3:315-318.
- [8] Ezzell S A, Hoyle C E, Creed D, et al. [J]. Macromolecules, 1992, 25:1887-1895.
- [9] Biggs S, Selb J, Candau F. [J]. Polymer, 1993, 34(3):580-591.
- [10] McCormick C L, Bock J, Schulz D N. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering[M]. 2nd edition. Vol 17. New York: Wiley-Interscience, 1989. 730-732. ■