

文章编号: 2095—0411 (2013) 04 - 0061 - 03

耐盐雾改性苯丙乳液的合成^{*}

方永勤, 项俊霞

(常州大学 设计研究院, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用种子 - 半连续乳液聚合方法, 以阴/非离子复合乳化剂为乳化体系, 苯乙烯、丙烯酸丁酯等为共聚单体, 丙烯酰胺 (AM) 为交联单体, 环氧单体 (GMA) 为功能单体, 硅烷偶联剂 (KH-570) 为偶联剂, 制备了水性耐盐雾改性苯丙乳液, 考察了 AM、GMA、KH-570 对乳液及其涂膜性能的影响。结果表明 AM 用量为 1.0%, GMA、KH-570 用量均为 3.0%, 涂膜交联度 98.2%、吸水率 7.8%、附着力 1 级、耐盐雾时间 600h。

关键词: 苯丙乳液; 丙烯酰胺; 环氧单体; 硅烷偶联剂

中图分类号: TQ 630.4

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095—0411.2013.04.013

Synthesis of Modified Styrene - Acrylic Salt Spray Resistant Emulsion

FANG Yong-qin, XIANG Jun-xia

(Institute of Design and Research, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: With anionic/nonionic emulsifier as emulsion system, styrene and butyl acrylate as comonomer, acrylamide (AM) as crosslinked monomer, silane coupling agent (KH-570) as coupling agent, epoxy monomer (GMA) as functional monomer, modified styrene - acrylic salt spray resistant emulsion was synthesized by seeds - semicontinuous emulsion polymerization. The effects of AM, GMA, KH-570 on styrene - acrylic emulsion were investigated. The results showed that: when the mass ratio of AM was 1.0% and GMA, KH-570 was 3.0% respectively, the film formed by the modified emulsion with 98.2% cross linking degree, 7.8% water absorption rate, grade 1 adhesion, and existed good protection effect after exposed to salt spray for 600h.

Key words: styrene - acrylic emulsion; acrylamide; epoxy monomer; silane coupling agent

苯丙乳液是苯乙烯和丙烯酸单体共聚的水性分散液, 借助苯乙烯的耐防腐性能, 以及聚丙烯酸树脂良好的成膜性^[1], 已成为水性防腐涂料的主要研究方向。但苯丙乳液涂膜致密性差, 应用受到限制。

目前对苯丙乳液耐盐雾性的改性主要有 3 个方向: 提高附着力、降低吸水率、提高交联度。例如

徐晶等^[2]通过在苯丙乳液中加入环氧树脂, 制备了水性防锈乳液, 附着力为 1 级, 耐盐水性为 440h; 朱晓丽等^[3]研究 3 种硅氧烷对丙烯酸酯乳液性能的影响, 发现硅氧烷能提高乳胶膜的耐水性。本文在苯丙乳液的基础上, 以 AM、GMA、KH-570 对苯丙乳液联合改性, 借助 3 种单体的交联作用, 提高涂膜的附着力、耐腐蚀性等综合性能。

* 收稿日期: 2013 - 08 - 25

作者简介: 方永勤 (1966—), 女, 江苏姜堰人, 研究员级高级工程师。

1 原料和仪器

原料: 苯乙烯 (ST), 丙烯酸丁酯 (BA), 甲基丙烯酸 (MAA), 丙烯酰胺 (AM), 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA), KH - 570, 乳化剂, 叔丁基过氧化氢均为化学纯, 过硫酸铵, 碳酸氢钠, 吊白块, 氨水均为分析纯, 去离子水自制。

仪器: YWXIQ - 150 盐雾腐蚀试验箱; QFZ 漆膜附着力试验仪; PROTéGé 460 傅里叶红外光谱仪。

2 性能测试

乳液及涂膜的性能测定见表 1。

表 1 乳液及涂膜的性能测定

Table 1 The performance measurement of emulsion and film

测试项目	测试方法
附着力	GB1720—79
吸水率	HG/T3856—2006
耐盐雾性	GB/T1771—2007
交联度	GB/T18474—2001
凝胶率	(m_1/m_2) 100% ¹⁾

注: 1) m_1 为凝聚物烘干后质量, m_2 为单体总质量。

3 乳液制备及涂膜形成原理

3.1 乳液制备工艺

单体预乳化: 向乳化装置中加入去离子水、部分乳化剂, 缓慢滴加单体混合物进行预乳化, 主要单体用量见表 2。

表 2 主要单体用量

Table 2 The amount of main monomer

单体	ST	BA	MAA	AM	GMA	KH - 570
$w_t^{2)}/\%$	56.0	44.0	2.2	1.0	3.0	3.0

注: 2) 单体质量分数为单体质量占 BA 和 St 总量的质量分数, 下同。

合成步骤: 向装有搅拌装置、回流冷凝管及恒压滴液漏斗的四口烧瓶中加入去离子水、乳化剂、碳酸氢钠, 搅拌溶解滴加部分预乳液, 升温至 80 ~ 82℃ 滴加一半引发剂, 乳液出现蓝光后保温反应 30min 即得种子乳液。向种子乳液中加入剩余的预乳液和引发剂, 并于 2h 内滴完, 保温反应 2h 并滴加偶联剂, 降温加入适量叔丁基过氧化氢和吊白块, 室温搅拌并用氨水调节乳液 pH 在 7~8 之间, 所得的乳液为乳白色, 并带淡蓝色荧光, 用 100 目的筛网过滤, 出料, 即得聚合物乳液。

3.2 涂膜形成原理

苯丙乳液在基材形成涂膜过程中, 各基团之间发生一系列反应, 其反应机理见图 1。

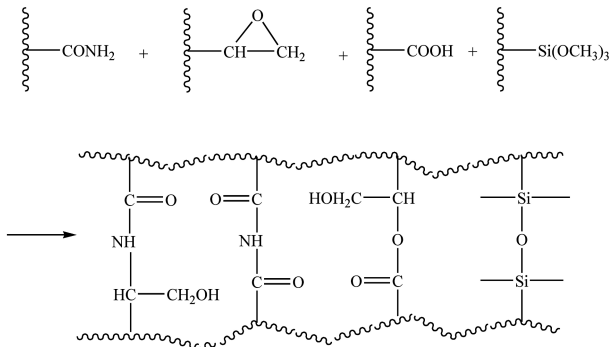


图 1 涂膜的形成机理

Fig. 1 The crosslinking principle of film

4 结果与讨论

4.1 改性产物的结构表征

乳液成膜后的红外谱图见图 2。

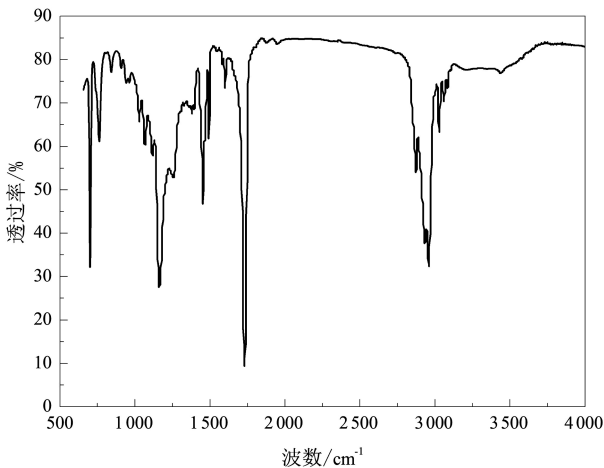


图 2 改性苯丙乳液的红外光谱图 (FT - IR)

Fig. 2 FT - IR diagram of modified styrene - acrylic emulsion

由图 2 可知, 3 438cm⁻¹ 处的弱吸收峰为羧基的 - OH 伸缩振动峰的相互叠加; 3 027cm⁻¹ 处是苯环的 C - H 伸缩振动的吸收峰; 1 379、1 393cm⁻¹ 处是甲基、亚甲基的弯曲振动吸收峰; 761、700cm⁻¹ 处是单取代苯环的 C - H 面外弯曲振动吸收峰。

图中没有出现 910cm⁻¹ 附近的环氧基的对称伸缩振动的特征吸收峰, 也没有出现氨基在 3 000~3 500cm⁻¹ 之间的双峰, 说明单体中的环氧键、氨基已全部参与了反应。综上所述, GMA、AM 与苯丙乳液发生了接枝反应。

4.2 AM 的影响

仅以苯乙烯、丙烯酸丁酯作为反应单体时，乳液成膜后高聚物呈线型排列，不能形成体型交联结构。为增加乳液的交联度，反应中引入交联单体丙烯酰胺。同 3.1 节，考察 AM 用量对乳液及涂膜性能的影响，见表 3。

表 3 AM 用量对乳液及涂膜性能的影响

性能	w_t (AM) / %					
	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
吸水率/%	11.2	10.0	9.1	7.8	7.4	7.3
交联度/%	62.3	85.8	93.6	98.2	98.1	98.2
凝胶率/%	0.5	0.6	0.8	0.9	2.3	4.4
耐盐雾时间/h	216	312	480	600	528	480

AM 含有氨基和碳碳双键，可参与乳液聚合和涂膜网络结构的形成^[4]（见图 1），提高涂膜的致密性，此外，氨基与 -COOH 交联，消耗亲水基团，使高分子链的缠绕度增加、链间通道缩短，阻碍水分子向涂膜内部扩散。当 AM 用量为 1.0% 时，乳液的综合性能较好。

4.3 GMA 的影响

环氧基团有优良的附着力等性能，有效地对氧气、水等构成屏蔽，常应用于涂料、胶黏剂等方面^[5]。同 3.1 节，考察 GMA 的不同用量对乳液及涂膜性能的影响，见表 4。

表 4 GMA 用量对乳液及涂膜性能的影响

性能	w_t (GAM) / %					
	2.1	2.4	2.7	3.0	3.3	3.6
附着力/等级	3	3	2	1	1	1
吸水率/%	12.0	10.4	9.0	7.8	6.0	5.7
交联度/%	69.7	79.9	85.4	98.2	98.2	98.1
耐盐雾时间/h	216	312	480	600	528	480

GMA 同时含有双键和环氧基团，双键与其他单体能够进行聚合反应，环氧基团在成膜过程中可以与 -COOH、-NH₂ 进行交联（见图 1），有效防止水分进入涂膜中，降低吸水率，另外环氧基团开环后有羟基生成，其极性较强，对金属材料具有较强的粘接能力，从而提高乳胶膜的耐盐雾时间。当 GMA 用量占投料量的 3.0% 时，乳液的综合性能较好。

4.4 偶联剂用量的影响

有机硅分子因其体积大、内聚能密度低，故有机硅有优良的疏水性，用其改性苯丙乳液，可明显

提高苯丙乳液的耐水性等。同 3.1 节，考察 KH - 570 用量对涂膜性能的影响，见表 5。

表 5 KH - 570 用量对乳液及涂膜性能的影响

性能	w_t (KH - 570) / %					
	2.1	2.4	2.7	3.0	3.3	3.6
吸水率/%	9.3	8.5	8.1	7.8	7.7	7.5
交联度/%	60.8	78.7	87.3	98.1	86.4	82.1
凝胶率/%	0.6	0.7	0.9	0.9	2.1	3.0
耐盐雾时间/h	240	312	480	600	528	480

KH - 570 含碳碳双键、硅氧键，具有高度的柔顺性，耐水性优良，干燥成膜时，硅氧烷水解、缩聚，产生更多的交联点，形成牢固交联的立体网络^[6]，延长耐盐雾时间。而 KH - 570 超过一定量后，类似于交联剂用量过大，故凝胶增多，交联度降低。当 KH - 570 用量为 3.0% 时，乳液的综合性能较好。

5 结 论

本文在苯丙乳液的基础上，研究了 AM、GMA、KH - 570 对苯丙乳液及涂膜性能的影响，借助 3 种单体的相互交联作用，形成高度致密的涂层，提高涂膜的交联度、附着力、耐腐蚀性等综合性能。水性耐盐雾改性苯丙乳液涂膜交联度 98.2%、吸水率 7.8%、附着力 1 级、耐盐雾时间达 600h。解决了普通苯丙防锈乳液涂膜易出现耐腐蚀性差的问题，具有较好的应用前景。

参考文献：

[1] Zhong Z Q, Yu Q, Yao H, et al. Study of the styrene - acrylic emulsion modified by hydroxyl - phosphate ester and its stoving varnish [J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76: 858 - 862.

[2] 徐晶, 刘国军, 刘素花, 等. 环氧改性含磷苯丙防锈乳液的合成 [J]. 涂料工业, 2011, 41 (3): 42 - 48.

[3] 朱晓丽, 王海艳, 孔祥正, 等. 室温自交联丙烯酸酯乳液的制备与表征 [J]. 高分子学报, 2009 (5): 471 - 477.

[4] Sharmin E, Imo L, Ashraf S, et al. Acrylic - melamine modified DGEBA - epoxy coatings and their anticorrosive behavior [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 50: 47 - 54.

[5] 王海艳, 陈群, 孙富安, 等. 聚醚胺/环氧树脂固化体系的动力学研究及性能 [J]. 常州大学学报: 自然科学版, 2011, 23 (3): 65 - 68.

[6] 姚超, 高国生, 林西平, 等. 硅烷偶联剂对纳米二氧化钛表面改性的研究 [J]. 无机材料学报, 2006, 21 (2): 315 - 321.