

# A-172/丙烯酸酯接枝改性水性环氧树脂的制备与性能

孙兴春 邱 藤 李效玉\*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 通过环氧树脂与丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯及有机硅氧烷单体乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷(A-172)的接枝共聚反应,向环氧树脂中引入亲水性基团,使环氧树脂水性化,并在改性环氧树脂骨架中引入有机硅氧烷单元,改进环氧树脂的柔韧性和耐候性,制备具有良好水分散性和优异综合性能的有机硅氧烷接枝改性水性环氧树脂;在采用红外光谱分析接枝产物结构的基础上,采用透射电镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)以及差示扫描量热仪(DSC)对 A-172 含量不同的接枝产物水分散体及其涂膜进行了详细表征,并结合对涂膜机械性能的测试结果,分析了 A-172 用量对水性环氧乳液固化涂膜的微观结构及宏观性能的影响。结果表明,当 A-172 的质量分数为环氧树脂的 6% 时,改性环氧树脂乳液具有良好的分散性能和储存稳定性,其固化涂膜的耐水性、柔韧性和抗冲击强度等性能得到很大改善。

**关键词:** 有机硅氧烷; 环氧树脂; 接枝; 丙烯酸系单体

**中图分类号:** TQ323.5; TQ316.343

## 引 言

环氧树脂作为一种基体树脂广泛应用于涂料、胶黏剂等领域。随着人们对环保性能的要求不断提高,水性环氧涂料的应用范围越来越广。目前,水性环氧树脂的制备方法主要有机械法、相反转法、固化剂乳化法和化学改性法 4 种<sup>[1]</sup>。其中化学改性法制备的水性环氧树脂乳液,粒子尺寸小,储存稳定性好,应用广泛。如杨勋兰等<sup>[2]</sup>通过丙烯酸类单体与环氧树脂接枝共聚反应,使树脂水性化,得到附着力、柔韧性、耐水性优良的涂膜。张力等<sup>[3]</sup>采用化学改性法制备了稳定的硅氧烷改性环氧-苯丙复合水分散液,研究了各种单体用量对水分散液粒径的影响。刘文艳等<sup>[4]</sup>利用有机硅单体及苯乙烯和甲基丙烯酸单体对环氧树脂改性,制备了有机硅改性环氧树脂水分散体。姜福强等<sup>[5]</sup>通过甲基丙烯酸和乙烯基三乙氧基硅烷对低分子量环氧树脂 E-44 进行改性,合成了有机硅改性的环氧丙烯酸光敏预聚物。郑芸等<sup>[6]</sup>采用反应性硅氧烷作为活性稀释剂改性 VPI 环氧树脂,研究了不同反应性基团(环氧基、乙烯基或氨基)的硅氧烷对 VPI 环氧树脂黏

度、储存稳定性等性能的影响。国外也有对硅氧烷改性环氧树脂的相关报道,如美国 Ameron 公司<sup>[7]</sup>牌号为“PSX700”的高性能环氧-有机硅涂料,以聚硅氧烷和有机含硅烷改性环氧树脂,制备的树脂具有很好的耐热、耐腐蚀性;Prabu 等<sup>[8]</sup>以端羟基聚二甲基硅氧烷和聚氨酯为改性剂,γ-氨丙基三乙氧基硅烷为交联剂,制备了机械性能、耐水性、耐高温性优异的改性环氧树脂涂料。

本文在以上研究成果的基础上,以丙二醇甲醚为溶剂,应用原位自由基接枝共聚法,以乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷(A-172)配合丙烯酸系单体对环氧树脂进行改性,将热稳定性、耐水性、耐候性、柔韧性优异的有机硅链段引入环氧树脂中,考察了有机硅氧烷用量对乳液及其固化涂膜性能的影响,并应用原子力显微镜(AFM)技术对涂膜的表面形貌和相态进行了分析,从而对产品的宏观性能与微观结构之间的关系进行了研究和探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及仪器

双酚 A 型环氧树脂 E-20,工业级,岳阳石化;丙烯酸(AA),分析纯,天津市光复精细化工研究所;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA),分析纯,北京东方化工厂;乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷(A-172),分析纯,BYK 公司;过氧化二苯甲酰

收稿日期: 2009-05-17

第一作者: 男,1983 年生,硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: Lixy@mail.buct.edu.cn

(BPO), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 丙二醇甲醚, 分析纯, 天津市赢达稀贵化学试剂厂; N,N-二甲基乙醇胺, 化学纯, 北京化学试剂公司。

Tensor37 FT-IR 红外光谱仪, Bruker 公司; H-800-1 型 TEM, Hitachi 公司; Nano Scope IIIa 型 AFM (tapping mode), DI 公司; 204F1 型 DSC, NETZSCH 公司。

### 1.2 A-172/丙烯酸酯接枝改性水性环氧树脂及其水乳液的合成

将 25 g 环氧树脂 E-20 粉末加入 250 mL 圆底四口烧瓶中, 再加入 50 g 丙二醇甲醚, 搅拌溶解。体系在  $N_2$  保护下升温至  $110 \sim 115^\circ\text{C}$ 。按配方量将 BPO 溶解在一定比例的丙烯酸系单体及有机硅单体的混合物中, 滴加到烧瓶中, 滴加时间为  $1 \sim 2\text{ h}$ 。滴加完毕后在  $110 \sim 115^\circ\text{C}$  条件下保温反应  $3\text{ h}$ 。总反应时间控制在  $5\text{ h}$ 。降温至  $60^\circ\text{C}$ , 加入适量 N,N-二甲基乙醇胺中和, 使 pH 值为  $7 \sim 8$ , 然后在高速搅拌下, 按配方量滴加去离子水乳化,  $1\text{ h}$  后过滤出料, 即得有机硅氧烷接枝改性环氧树脂水乳液。

### 1.3 涂膜的固化

将 A-172/丙烯酸酯改性水性环氧树脂水乳液均匀涂布在经过打磨和表面处理的马口铁板上, 室温下放置  $2\text{ h}$ , 然后放入烘箱中,  $160^\circ\text{C}$  固化  $30\text{ min}$ 。

### 1.4 性能测试

(1) 吸水率 将乳液涂覆在聚四氟乙烯板上, 在烘箱中烘干, 剥下, 称取干膜质量  $m_1$ , 完全浸入去离子水中,  $24\text{ h}$  后取出, 用滤纸吸干表面的水, 称取质量为  $m_2$ , 则涂膜的吸水率为  $(m_2 - m_1)/m_1$ 。

(2) 耐水性 参照 GB/T1733—93 测定。

(3) 抗冲击强度 参照 GB/T 1732—93 测定。

(4) 铅笔硬度 参照国家标准 GB/T 9286—1998 测定。

(5) 附着力 参照国家标准 GB/T1720—1979 测定。

(6) 柔韧性 参照国家标准 GB1731—79, 将涂有固化涂膜的马口铁板紧压于一定直径的轴棒上, 绕棒弯曲, 弯曲后双手拇指应对称于轴棒中心, 如果有网纹、裂纹及剥落等现象即为不合格。

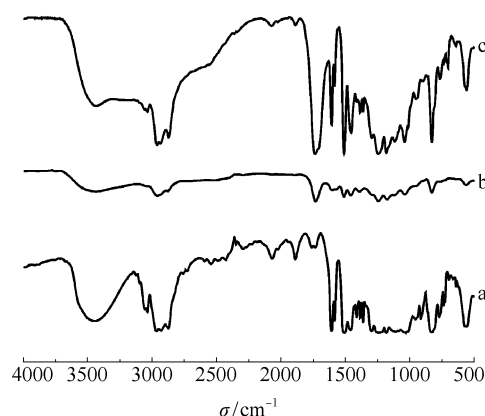
## 2 结果与讨论

### 2.1 红外分析 A-172/丙烯酸酯接枝改性水性环氧树脂的结构

由于接枝反应原理为自由基机理, 实验中采用

的是自由基引发剂过氧化二苯甲酰 (BPO) 引发反应, 接枝位置为环氧分子链上的脂肪 C 原子。在高温下 ( $110 \sim 115^\circ\text{C}$ ), 过氧化物引发剂 BPO 使环氧树脂骨架上的亚甲基  $-\text{CH}_2-$  或  $-\text{CH}-$  中的 C 成为活性点, 从而引发含有乙烯基团的各种单体发生聚合, 接枝效率低于  $100\%$ , 最后产物为未接枝的环氧树脂、接枝各种单体的环氧树脂和各种单体自聚与共聚的混合物。通过红外光谱对产物进行了分析。

图 1 为原料及共聚产物的红外谱图。谱图 1 谱线 a ~ c 中均有双酚 A 型环氧树脂的特征峰  $1245$ ,  $1295$ ,  $2960$  和  $829\text{ cm}^{-1}$ ; 谱线 a 中还可以看到在  $1080\text{ cm}^{-1}$  附近 Si—O 键的特征峰; 而体系 b、c 与 a 相比, 在  $1730\text{ cm}^{-1}$  附近有明显的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰, 这是由接枝到环氧树脂分子中的丙烯酸酯链段中的羰基引起的; 而谱线 c 和 b 相比, 由于 A-172 的加入, 也可以看到  $1080\text{ cm}^{-1}$  附近 Si—O 键的特征峰, 说明 A-172 已经成功地引入到环氧树脂体系中。



a—环氧树脂 E-20 与 A-172 共混物; b—丙烯酸酯接枝改性环氧树脂; c—A-172/丙烯酸酯改性环氧树脂

图 1 原料及共聚产物的红外谱图

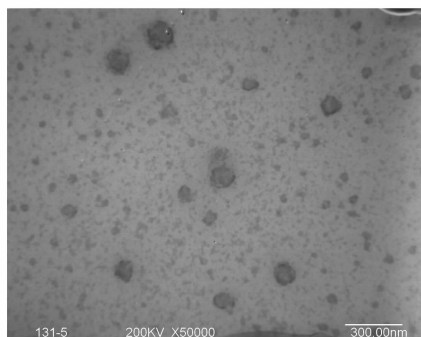
Fig. 1 FT-IR spectra of the starting materials and copolymers

### 2.2 改性环氧树脂的水分散性能

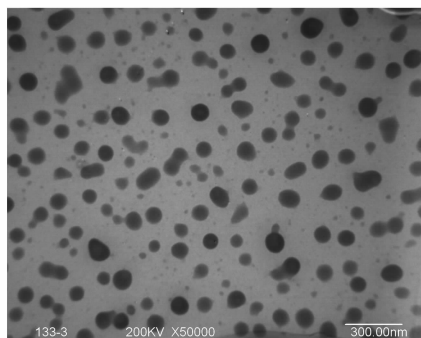
通过化学改性在环氧树脂分子中引入亲水性基团, 制备的水性环氧树脂, 其水分散体性能优异, 稳定性良好, 室温下可以储存 1 年以上。在引入有机硅氧烷 A-172 改性后, 乳液的外观及稳定性没有受到影响。

图 2 为接枝改性环氧树脂水分散体的 TEM 图。从电镜图的对比中可以直观地发现, 仅使用丙烯酸和丙烯酸酯改性得到的水性环氧树脂乳液的粒子尺寸在  $20 \sim 130\text{ nm}$  之间, 大小不均, 形态不规整, 会对成膜效果以及最终固化涂膜的性能造成不良影响。

而质量分数为 6% 的 A-172 改性的环氧树脂水分散体的粒子尺寸在 30 ~ 100 nm 之间, 相对于不含 A-172 改性的粒子, 图 2(b) 中粒子尺寸较为均一, 而且形态规整, 衬度也明显提高, 由此可以认为适量 A-172 的引入有利于改善水性环氧树脂的自乳化性能。



(a) 丙烯酸酯改性



(b) A-172/丙烯酸酯接枝改性

图 2 接枝改性环氧树脂水分散体的 TEM 图

Fig. 2 TEM micrographs of different grafted waterborne epoxy resins

## 2.3 固化涂膜的性能评价

### 2.3.1 固化涂膜的基本性能

表 1 列出了不同质量分数 A-172 改性的水性环氧树脂乳液固化涂膜的性能测试结果。由表 1 可见, 随着 A-172 质量分数的增加, 改性环氧树脂固化涂膜在各种性能上都有了很大的改变。在吸水率性能上, 交联密度的提高, 阻碍了水分子向涂膜内部渗透, 从而使吸水率有了明显的降低。交联密度的提高从后面的 AFM 图中也可以看到。另外, 随着 A-172 的质量分数从 3% 提高到 30%, 固化涂膜的吸水率没有进一步降低, 反而逐渐提高, 尤其是当 A-172 的质量分数达到环氧树脂质量的 30% 时, 固化涂膜吸水率达到 11.60%, 甚至比未加入 A-172 时的固化涂膜更差, 说明随着 A-172 质量分数的增加, 接枝到环氧树脂分子上的 A-172 的质量并没有明显增加, 更多的是以低分子量均聚物和共聚物的形式

存在, 造成最终的固化涂膜存在缺陷, 使得吸水率反而变差。在耐水性、冲击强度和柔韧性测试上, 也呈现出这样的规律, 即加入少量 A-172 时 ( $w < 6\%$ ), 固化涂膜性能有很大提高, 而随着 A-172 质量分数的增加, 固化涂膜的性能呈现下降的趋势。在引入 A-172 后, 由于交联密度的提高, 固化涂膜的硬度均有所提高, 但是固化涂膜硬度并没有随着 A-172 质量分数的增加而进一步提高, 说明加入质量分数过大的 A-172 并没有与基体树脂形成紧密交联的结构, 而是游离于树脂之外, 形成了另外的相, 因而没能进一步提高树脂的硬度。

表 1 有机硅氧烷接枝改性乳液固化涂膜的性能测试

Table 1 Performance of cured waterborne epoxy resins grafted with different amounts of siloxane

$w(\text{A-172})/\%$	吸水率/%	耐水性	冲击强度/cm	铅笔硬度	附着力	柔韧性/mm
0	11.25	不通过	25	3H	1 级	15
3	7.24	通过	100	4H	0 级	0.5
6	10.34	通过	50	4H	0 级	0.5
30	11.60	不通过	25	4H	0 级	15

此外, 如图 3 有机硅氧烷的基本化学作用示意图所示, 由于 A-172 的结构特点, 使其既可以与基材形成偶联, 从而提高与基材的附着力, 又可以发生分子间的交联反应, 从而提高了树脂的交联密度, 改进了固化涂膜的硬度。这说明了引入 A-172 后, 固化涂膜相关性能得到改善的原因。

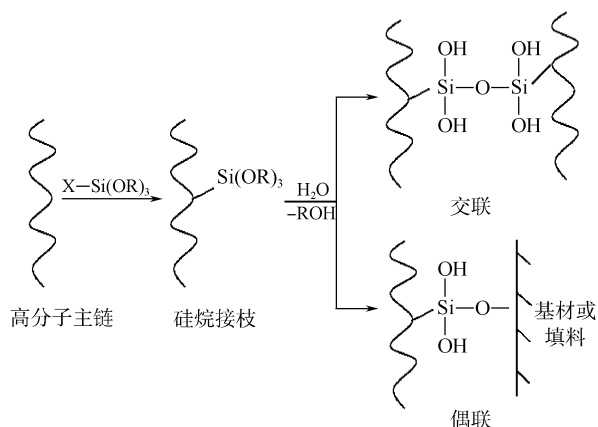


图 3 有机硅氧烷的基本化学作用示意图

Fig. 3 Basic chemical effect of the organosiloxane

综合分析以上的测试结果, 可以得出这样的结论, 在环氧树脂中加入适量的有机硅氧烷单体 A-172 可以改善涂膜的耐水性、柔韧性、冲击强度等性



能。但是,如果加入量过多,非但起不到改性的效果,反而会降低原有的性能。

### 2.3.2 AFM 分析涂膜微观形态

图 4 为改性环氧树脂固化涂膜的 AFM 高度图。从图 4(a)、(b)、(c) 的比较可以发现,高度图中粒子形态均已经完全消失,说明三者均固化完全。不同的是,与不含 A-172 的涂膜相比,含有质量分数为 6% 的 A-172 涂膜高度图较为均一,涂膜表面平整光滑,缺陷较少,说明少量 A-172 改性的涂膜更容易形成完整致密的涂膜,因而各种宏观性能较好。而含有质量分数为 30% 的 A-172 涂膜高度图显示其高

度差较大,表面存在更多的缺陷和孔隙,难以形成完整致密的涂膜,因而导致改性后的固化涂膜的吸水率等性能没有改善反而下降。不能形成完整涂膜的原因应该是大量 A-172 发生水解交联,游离于基体树脂之外所造成的。

图 5 为改性环氧树脂固化涂膜的 AFM 相图。从图 5(a)、(b)、(c) 的比较可以发现,(a) 和 (b) 的涂膜相态较为均一,没有看到明显的相分离现象,说明高温过程中,有机硅氧烷等单体与基体树脂之间发生了交联反应,所形成的网络结构在很大程度上限制了链段运动,因而看不到明显的相分离。而含

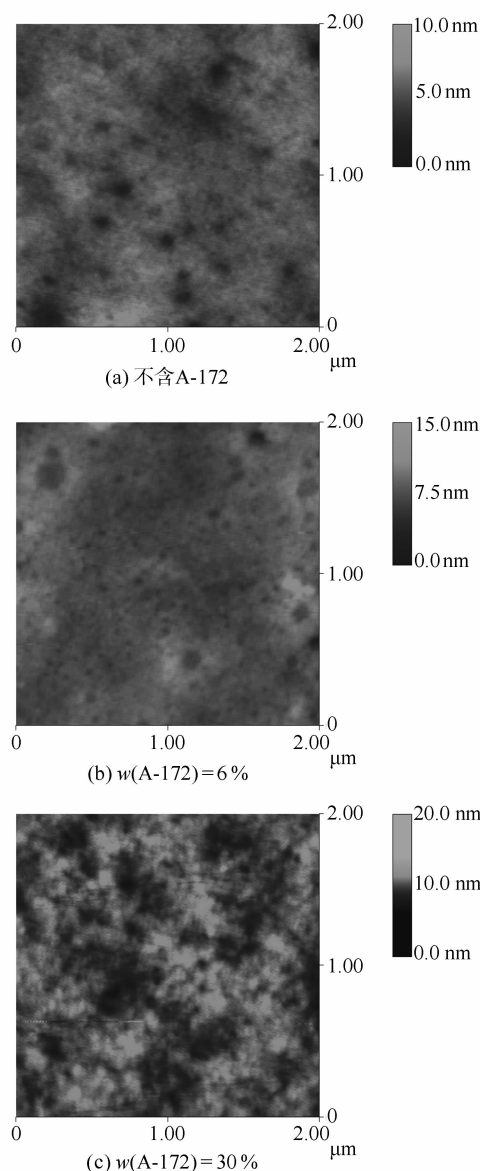


图 4 改性环氧树脂固化涂膜的 AFM 高度图

Fig. 4 The AFM height images of modified epoxy cured films

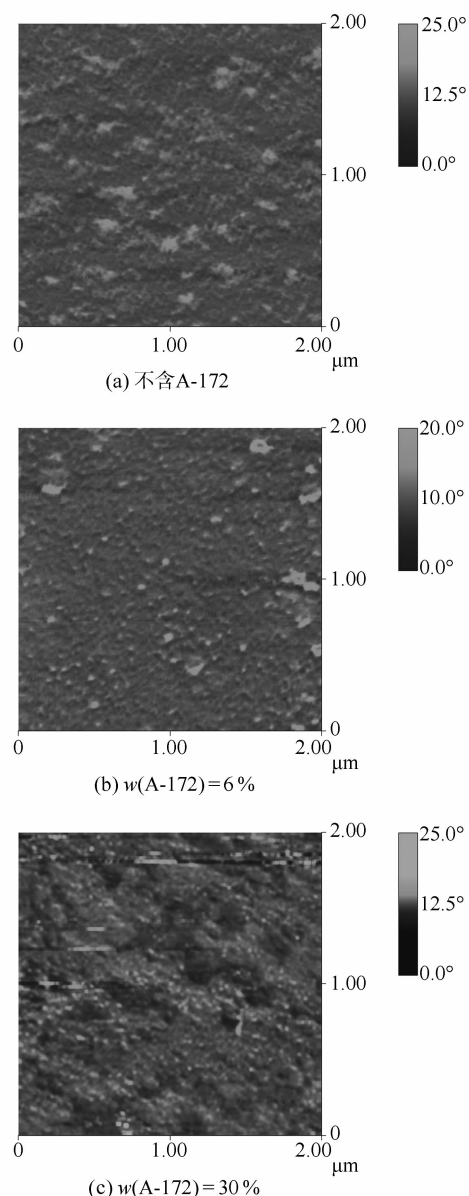


图 5 改性环氧树脂固化涂膜的 AFM 相图

Fig. 5 AFM phase images of modified epoxy cured films

有 30% 的 A-172 涂膜经热处理后,在相图中仍能看到不同相区之间的颜色差异,说明仍存在一定程度的相分离。其原因应该是部分 A-172 未能接枝到环氧树脂上,部分分子未能与基体树脂充分反应,从而游离于树脂之外,造成相分离现象的发生。这进一步说明了,当加入少量 A-172 改性时,单体可以与树脂充分反应,从而提高交联密度,改善各种性能,而加入量过多时,由于反应不充分,在涂膜中留下许多缺陷,不但没有改善涂膜性能,反而导致涂膜性能下降。

### 2.3.3 DSC 分析涂膜的 $T_g$

表 2 为 DSC 测得的不同含量 A-172 接枝改性水性环氧树脂的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。

表 2 DSC 测得的不同质量分数 A-172 接枝改性水性环氧树脂的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )

Table 2 The glass transition temperatures ( $T_g$ ) of materials with different mass fractions of A-172 grafted waterborne epoxy resin as determined by DSC

$w(\text{A-172})/\%$	$T_g/^\circ\text{C}$	
	$T_{g1}$	$T_{g2}$
0	50.3	90.6
3	49.0	83.2
6	51.3	—
10	48.6	84.8

从表 2 中可以看到,在环氧树脂分子中引入柔韧性良好的有机硅氧烷链段,降低了环氧树脂的  $T_g$ ,并且随着 A-172 用量的增加,  $T_{g1}$  呈现出逐渐减小的趋势,当 A-172 用量为环氧树脂质量的 6% 时,  $T_{g2}$  消失,  $T_{g1}$  和  $T_{g2}$  合并为一个较宽的  $T_g$ ,说明在此情况下接枝单体与环氧树脂结合较好,链段间形成有效交联网络密度较大,有机硅氧烷链段均匀分布在环氧树脂中,因而改性的效果较好,这在宏观上表现为固化涂膜具有良好的综合性能。而进一步增加 A-172 用量后,又重新出现 2 个  $T_g$ ,说明在此条件下,有机硅氧烷链段与环氧树脂间相容性下降,未能形成良好的交联网络。

## 3 结论

(1) 采用自由基接枝共聚法,成功合成了 A-172/丙烯酸酯接枝改性水性环氧树脂乳液。

(2) 当有机硅氧烷质量分数为环氧树脂的 6% 时,水分散体具有良好的自乳化性能。

(3) 加入适量 A-172 改性后的环氧树脂固化涂膜在耐水性、柔韧性和抗冲击强度等性能上有很大提高。而加入量过多,反而会降低涂膜的性能。

### 参考文献:

- [1] 周继亮, 张道洪, 李廷成. 环氧树脂的水性化技术与研究进展[J]. 粘接, 2007, 28(6): 40-42.  
Zhou J L, Zhang D H, Li T C. Technology and research progress for waterborne epoxy resin[J]. Zhan Jie, 2007, 28(6): 40-42. (in Chinese)
- [2] 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.  
Yang X L, Sun S H, Sun P Q, et al. Epoxy-acrylate grafted polymer and its water borne paint[J]. Thermosetting Resin, 2005, 20(1): 9-11. (in Chinese)
- [3] 张力, 张凯. 硅氧烷改性环氧树脂复合水分散液的制备及粒径研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 63-66.  
Zhang L, Zhang K. Preparation and particle size of epoxy resin hybrid aqueous dispersion modified by siloxane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(2): 63-66. (in Chinese)
- [4] 刘文艳, 孙建中, 周其云. 有机硅改性水性环氧树脂的合成与表征[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(6): 1044-1048.  
Liu W Y, Sun J Z, Zhou Q Y. Synthesis and characterization of silane modified waterborne epoxy[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007, 21(6): 1044-1048. (in Chinese)
- [5] 姜福强, 罗世永, 许文才. 有机硅改性环氧丙烯酸预聚物的合成和 UV 固化膜性能[J]. 包装工程, 2008, 29(12): 47-49.  
Jiang F Q, Luo S Y, Xu W C. Synthesis of siloxane modified epoxy acrylate prepolymer and properties of the UV-cured adhesive film[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(12): 47-49. (in Chinese)
- [6] 郑芸, 金晓林, 段景宽, 等. 反应性硅氧烷改性 VPI 环氧树脂的研究[J]. 绝缘材料, 2008, 41(4): 1-5.  
Zheng Y, Jin X L, Duan J K, et al. Modification of VPI epoxy resin with reactive siloxanes[J]. Insulating Materials, 2008, 41(4): 1-5. (in Chinese)
- [7] Patel R. Non-stick/release powder coatings for cookware and bakeware; US, 5691067[P]. 1997-11-25.
- [8] Prabu A A, Alagar M. Mechanical and thermal studies of intercross-linked networks based on siliconized polyurethane-epoxy/unsaturated polyester coatings[J]. Progress

in Organic Coatings, 2004, 49: 236 – 243.

## Study on synthesis and properties of A-172/acrylate grafted waterborne epoxy resins

SUN XingChun QIU Teng LI XiaoYu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Epoxy resin was modified with acrylic acid (AA), methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA) and an organosiloxane monomer, vinyl tris (2-methoxyethoxysilane) (A-172), by graft copolymerization. In these reactions, a hydrophilic group was introduced into the epoxy resin in order to make the modified epoxy resin soluble in water. Grafting of A-172 also improved the flexibility and weather resistance properties of the epoxy resin. The resulting waterborne epoxy resins modified with acrylates and A-172 had excellent stability and all-round properties. FT-IR spectroscopy was used to identify the structure of the grafted epoxy resin, and transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM) and differential scanning calorimetry (DSC) were also employed to carefully characterize the emulsions and films with different amounts of A-172. Based on the results of the above tests and mechanical properties testing, the effect of varying amounts of A-172 on the properties and structure of the emulsion and the cured film was analyzed. When the amount of A-172 was 6% of the epoxy resin by mass fraction, the modified epoxy latex had excellent dispersion performance and storage stability, and the properties of the corresponding cured film, such as water resistance, flexibility and impact hardness, were greatly improved.

**Key words:** organic siloxane; epoxy resin; graft; acrylic monomers