

一种环氧改性丙烯酸乳液的制备及性能研究

李艳昊 (啄木鸟漆业集团有限公司, 辽宁 葫芦岛 125000)

摘要: 丙烯酸与环氧树脂都具有鲜明的优缺点, 本文介绍了一种新型环氧改性丙烯酸杂化体乳液的制备, 根据国家标准或行业标准并对其在防腐涂料中的应用进行各项性能测试, 根据性能结果对其进行改进, 而得到一款成熟的单组份水性防腐乳液与相对应的水性防腐涂料产品。

关键词: 环氧改性丙烯酸; 水性; 防腐; 性能研究

基于丙烯酸树脂与环氧树脂的各自优缺点, 取其各自优点, 合成一种新型环氧改性丙烯酸的杂化体乳液, 合成过程低温条件下进行, 简单易于操作, 降低综合成本, 并将其应用于工业防腐涂料中进行性能比对测试。

1 丙烯酸树脂与环氧树脂的性能分析

1.1 丙烯酸树脂综合性能分析

丙烯酸树脂由丙烯酸系列单体, 如丙烯酸及其酯类, 甲基丙烯酸及其酯类与苯乙烯功能性单体等通过自由基聚合反应得到的聚合物, 当所选软单体与硬单体的配比不同, 相对分子质量大小及其分布不同时反应得到的共聚物性能也有着极大的差异。可根据成膜机理不同分为热塑型丙烯酸树脂和热固型丙烯酸树脂。

1.1.1 热塑型丙烯酸树脂

热塑型丙烯酸树脂本身不会再发生交联反应, 在耐水性能、耐紫外线照射抗老化性能表现的十分优异, 但是在柔韧性、抗冲击性、附着力等性能上的表现并不是很好。

1.1.2 热固型丙烯酸树脂

热固型丙烯酸树脂的成膜过程是通过分子链中官能团, 通过加热或与其他官能团 (如羟基、羧基、酸酐、环氧化物等) 反应, 使分子链节增长或形成网状结构固化成膜, 这使其具有良好的耐候性、耐化学品性、保光保色性, 而且相对分子质量较低, 可以制备成高固含的防腐涂料。

1.2 环氧树脂综合性能分析

环氧树脂的分子链上含有两个或两个以上的环氧基, 由于其结构的特殊性, 当以其为基础成膜物质而制备的防腐涂料, 具有以下特点:

1.2.1 环氧树脂优异的附着力

环氧树脂分子结构中由于含有特殊的醚键和羟基, 这使其与金属基材表面之间会产生很强的附着力, 同时对于水泥、木质基材等也有优良的附着力。

1.2.2 环氧树脂良好的耐化学品性

环氧树脂固化成膜后, 由于漆膜分子中含有双酚 A 链段, 分子结构紧密, 因此对化学物质有较好的稳定性, 尤其对耐碱性、耐盐水性。另外环氧树脂容易接枝改性, 使具有很好的耐腐蚀性能^[1]。

1.2.3 环氧树脂品种多样性以及应用的广泛性

在防腐涂料中环氧树脂涂料是一类性能优良、品种

多样化和应用范围广的涂料, 同时可以通过对环氧树脂改性获得不同性能的涂层。例如与亚麻油脂肪酸反应合成单组分环氧酯涂料, 其成本低廉、原材料来源广泛、施工性好等, 每年生产量巨大。与沥青制得环氧沥青涂料, 其价格低、与钢铁表面黏接性好、耐水性好等特点, 是地下管道外保护的主要产品^[2]。环氧聚酰胺防腐涂料由于性能优异, 可常温固化, 柔韧性好, 耐老化性能好, 在船舶钢结构保护工程中有着广泛的应用。

2 环氧改性丙烯酸杂化体乳液的制备

本品将丙烯酸树脂和环氧树脂有机结合起来, 充分发挥各自的性能特点。制备过程可分为三部分:

2.1 种子乳液的制备

种子乳液所需各组分质量配比: 水 75~88; 乳化剂 0.3~0.6; 引发剂 0.14~0.2; 丙烯酸酯类混合单体 12~20.8 (MMA、MAA、EA、BA 等)。

将水、乳化剂搅拌均匀, 随后加热至 50~60℃, 取 1/2 丙烯酸酯类混合单体加入并继续升温至 70~80℃, 搅拌均匀后加入引发剂, 至乳液呈明显蓝光状态, 滴加剩余 1/2 丙烯酸酯类混合单体, 注意滴加速度并控制温度, 滴加完毕, 保温 30min, 便制得种子乳液。保温待用。

其中乳化剂采用阴离子乳化剂与非离子乳化剂配合使用, 从而获得粒径较小的乳液, 并保持乳液稳定, 降低了乳化剂最起码耐水性的不利影响。引发剂采用水性和油溶性引发剂相结合的办法, 提高了单体的转化率。

2.2 预乳化液的制备

预乳化液各组分质量配比: 水 49~51; 环氧树脂 2~20; 引发剂 0.5~0.7; 乳化剂 0.3~1.2; 丙烯酸酯类单体 27~52 (MMA、MAA、EA、BA 等); 功能性单体 1~2 (IBMA); 中和剂 0.5~0.7; N,N-二甲基乙醇胺或三乙胺。

用上述中丙烯酸类单体混合液溶解环氧树脂, 加入引发剂、乳化剂、中和剂和水, 用高剪切乳化分散机进行乳化, 得到预乳化液。

2.3 合成环氧改性丙烯酸杂化体乳液

向第一步所制得种子乳液中滴加第二步制得的预乳化液, 进行乳液聚合反应, 控制滴加速度保证反应温度在 75~80℃之间进行, 以确保分子量的分布较窄, 性能更优越, 滴加完成后保温 2h, 使反应充分进行, 所得乳液冷却至 20~30℃, 在搅拌状态下滴加中和剂搅拌均匀, 得到了环氧改性丙烯酸杂化乳液。

制备乳液过程中采用可聚合型双键乳化剂,并且非离子乳化剂与阴离子乳化剂搭配使用,从而获得粒径更小的乳液,并保持乳液稳定,降低了乳化剂对漆膜耐水性的不利影响。引发剂采用水性引发剂和油性引发剂相结合的办法,提高了单体在接枝过程中的转化率。环氧树脂采用双酚 A 型环氧树脂,环氧当量为 200~500 为宜。

3 制备水性铁红防锈漆

合成环氧改性丙烯酸杂化体乳液后进行耐储存周期测试与离心测试,乳液未出现分水分层现象,选择以制备常用水性铁红防锈漆为测试类目进行性能评估测试。

水性铁红环氧改性丙烯酸防锈漆配比表

原材料	配方量	原材料	配方量
去离子水	20.16	六偏磷酸钠	0.28
分散剂	0.48	环氧改性丙烯酸杂化体乳液	40
分体润湿剂	0.17	成膜助剂及其他助剂	2.47
防腐剂	0.1	缓蚀剂	0.21
硫酸钡、绢云母	14.86	防闪锈剂	适量
三聚磷酸铝	1.02	增稠剂	适量
氧化铁红	20		

将去离子水加入配料罐中,在低速搅拌下将配方量的成膜助剂、分散剂、消泡剂、润湿剂与防锈颜料和填料依次加入,经高速分散,使其均匀混合后,放入震荡研磨机研磨,当细度低于 45 μm 时,将乳液和增稠剂锈转化剂和促进剂加入,并用高速分散均匀,加入增稠剂与剩余去离子水调节至合适粘度,检测成品漆各项技术指标,合格备用。

根据国家测试标准中所要求各项标准要求将上述所制得成品漆喷制马口铁板数张、喷砂钢板数张并编号,根据测试项目不同进行不同时间养护或处理,待性能测试使用。

4 性能测试结果

根据国家标准与行业标准进行了如下性能测试,性能检测结果如下表。

水性环氧改性丙烯酸铁红防锈漆实测结果

检测项目	检测结果	环氧树脂标准	丙烯酸标准
漆膜颜色及外观	红色、漆膜平整光滑无气泡	漆膜正常	漆膜正常
细度 / μm	30	≤ 60	≤ 30
粘度 / s	38.6		
固含 / %	46		
表干 / h	1	≤ 2	≤ 2
实干	17	≤ 24	≤ 24
硬度 (摆杆仪)	0.41	商定	商定
附着力 / 级	1		
耐冲击测试	50	≥ 40	≥ 40
弯曲性能 / mm	1	≤ 3	≤ 2

划格实验级	0	≤ 1	≤ 1
耐化学品	200# 汽油 72h 无起泡、无脱落、不开裂	无异常	6h 不起泡、不发软、不发粘
耐水性	3% 氯化钠 360h 无起泡、无锈蚀、不开裂	无异常	168h 不起泡、不脱落、允许轻微变色
耐硝基性	无咬起,无渗色	无异常	
耐盐雾性	600h 无起泡、划叉无锈蚀、不开裂	500h 无泡、腐蚀宽度 ≤ 1、不开裂	96h 无起泡、无腐蚀、不开裂
遮盖力 / g/m ²	107		

注:由于暂无对特定改性丙烯酸树脂的明确测试标准,本实验采用与水性环氧树脂防腐涂料化工标准和水性丙烯酸树脂涂料行业标准进行比对^[3]。

在所列各项测试中,用环氧改性丙烯酸杂化体乳液制备的成品漆性能测试项目均优于单一丙烯酸类或者环氧树脂类防腐涂料性能。

5 产品性能总结

所制得的杂化乳液成膜干燥后,丙烯酸中羧基和环氧树脂中的环氧基发生交联反应,极大地提高了漆膜的耐水性、耐溶剂擦洗性、抗沾污性。生产工艺简单,原材料来源广泛,常压低温操作安全性好且设备投资少,生产过程中无废弃物排放。

用所制得的乳液制备的涂料成膜过程中不会有挥发性有机化合物排放,符合当前与环境和谐的要求,是一种绿色环保型防腐防锈涂料,涂装于金属基材表面形成耐腐蚀性膜,具有硬度高、耐腐蚀性好,耐溶剂性好、耐盐雾性好、耐冲击性好和良好的金属附着力等特点。

在涂装用量方面与单一环氧乳液或丙烯酸乳液的防锈漆相比,漆膜光泽度提升,同时耐老化程度提高,可作为面漆使用。单位面积涂装用量减少 20% 左右,降低综合成本。

6 结束语

引进环氧基团对丙烯酸树脂的改性,规避了各自缺点的同时提升了整体性能。将所得乳液其应用于成品漆中在各个性能中也要优于其他防腐涂料,所以其市场前景非常广阔。

参考文献:

- [1] 何锡凤等. 环氧树脂防腐涂料. 中国涂料, 2002, (2): 39-41
- [2] 唐志坚等. 环氧煤沥青(厚浆型): 防腐涂料在水下管道工程中的应用. 给水排水, 2003, 29(7): 73.
- [3] HG/T4759-2014. 水性环氧树脂防腐涂料化工标准 [S]. 中华人民共和国工业和信息化部, 2014.
- [4] HG/T4758-2014. 水性丙烯酸树脂涂料行业标准 [S]. 中华人民共和国工业和信息化部, 2014.

作者简介:

李艳昊 (1988-), 男, 汉族, 本科, 工作单位: 啄木鸟漆业集团有限公司。