

丙烯酸系列化学品

桐油酸改性含环氧基团聚丙烯酸酯乳液的制备

朱港港, 黄毅萍*, 鲍俊杰, 全晴晴, 刘皓

(1. 安徽大学 化学化工院, 安徽 合肥 230601; 2. 安徽省绿色高分子材料重点实验室, 水基高分子材料安徽省工程技术研究中心, 安徽 合肥 230601)

摘要: 以丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸羟乙酯 (HEA) 为主要单体, 桐油酸和甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 为功能性单体, 采用半连续乳液聚合法制备了一系列桐油酸改性含环氧基团聚丙烯酸酯乳液 (简称改性聚丙烯酸酯乳液)。通过 FTIR 表征胶膜的结构, 测定了胶膜的耐水性能、力学性能、热稳定性、耐酸碱性能。结果表明, 当桐油酸含量 (以 MMA、BA、HEA、GMA 的总质量为基准) 为 4% 时, 随着 GMA 含量 (即 GMA 质量占总丙烯酸酯单体质量的百分数, 下同) 的增加, 胶膜铅笔硬度增大, 耐水、耐酸碱性能增强, 拉伸强度增大, 热稳定性增加, 胶膜附着力增加。当 GMA 含量为 12% 时, 胶膜铅笔硬度为 4H, 涂在马口铁上的胶膜在质量分数为 5% 的盐酸溶液中浸泡 144 h 无变化, 在质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液浸泡 72 h 无变化, 24 h 的吸水率为 3.31%, 附着力为 0 级。

关键词: 聚丙烯酸酯; 桐油酸; 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 功能性单体; 丙烯酸系列化学品
中图分类号: TQ316.334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 09-2073-07

Preparation of tung oleic acid modified polymeric acrylate emulsions containing epoxide group

ZHU Ganggang, HUANG Yiping*, BAO Junjie, QUAN Qingqing, LIU Hao

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China; 2. Anhui Key Laboratory of Green Polymer Materials, Water-based Polymer Materials Anhui Engineering Technology Research Center, Hefei 230601, Anhui, China)

Abstract: A series of tung oleic acid modified polyacrylate emulsions containing epoxy group (modified polyacrylate emulsion for short) were prepared by semi-continuous emulsion polymerization of butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), hydroxyethyl acrylate (HEA) with tung oil acid and glyceride methacrylate (GMA) respectively, and characterized by FTIR. The water resistance, mechanical properties, thermal stability, as well as the acid and alkali resistance were further analyzed. The results showed that when the content (based on the total mass of MMA, BA, HEA and GMA) of tung oleic acid was 4%, the pencil hardness, the water resistance, acid and alkali resistance, the tensile strength, the thermal stability and the adhesion were all increased with the increase of GMA content (the mass of GMA as a percentage of the total acrylic monomer mass, the same below). The pencil hardness reached 4H, the 24 h water absorption rate was 3.31%, and the adhesion level was 0 level when the mass ratio of GMA was 12%. The film coated on tinplate showed no change when immersed in HCl solution with a mass fraction of 5% for 144 h, and in NaOH aqueous solution with a mass fraction of 5% for 72 h.

Key words: polyacrylates; tung oleic acid; glycidyl methacrylate; functional monomers; acrylic series chemicals

水性丙烯酸树脂通常以水为溶剂, 由丙烯酸、甲基丙烯酸及其衍生物等为单体共聚而成。制备的

收稿日期: 2022-11-25; 定用日期: 2023-02-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221084

基金项目: 安徽省高校科学研究项目 (KJ2018ZD004)

作者简介: 朱港港 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 1609151837@qq.com。联系人: 黄毅萍 (1966—), 男, 教授, E-mail: yphuang2001@sina.com。

涂料不仅具有低毒、低污染等优点^[1]，而且价格低廉，受到人们越来越多的关注。但水性丙烯酸树脂存在热粘冷脆、耐候性和耐腐蚀性差等缺点^[2-3]，限制了其在胶黏剂、涂料等领域的应用。为了解决这些问题，引入交联单体是较为常用的改性方法之一^[4]。

甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 具有双键和环氧基团，其中双键能与丙烯酸酯单体进行聚合反应，环氧基团可与丙烯酸中的羧基进行反应，形成交联结构，从而提高聚合物的耐水性、耐酸碱性等^[5-7]。

引入 GMA 为交联单体改性丙烯酸酯乳液的报道较多。张永兴等^[8]以 GMA 为交联单体，合成了自交联型苯丙乳液，并测试了其性能，在 0.3 MPa 下 60 min 涂层不渗水，其拉伸强度达 1.43 MPa。GUO 等^[9]采用均相溶液聚合法，以 GMA 为功能性单体，以 KH-550 为偶联剂，合成环氧改性丙烯酸酯乳液，结果表明，与未改性树脂相比，加入 GMA 后，改性树脂涂层的拉伸强度提高 78.65%，接触角从未改性树脂的 87.72° 增加到 99.51°。

作为生物质资源的桐油具有耐热、附着力好等特点，由其深加工得到的桐油酸是一种长链功能性单体。利用桐油酸及衍生物改性丙烯酸树脂，可使聚丙烯酸酯乳液在涂料、胶黏剂等方面的应用更广^[10-11]。刘宏等^[12]以过硫酸钾-亚硫酸钠为引发剂，桐油酸、苯乙烯等为共聚单体，探究了不同桐油酸含量、反应温度与时间对单体转化率的影响，得到最佳的工艺条件为： $m(\text{桐油酸}) : m(\text{苯乙烯}) : m(\text{丙烯酸酯}) = 1.2 : 22.0 : 20.0$ ，反应时间 2 h，反应温度 85 °C，在该条件下单体转化率为 98.3%。沈答等^[13]利用桐油酸对丙烯酸酯乳液进行改性，涂膜的硬度、附着力从不加桐油酸的 B 和 7 级提升到 5H 和 2 级，吸水率由未添加桐油酸的 47.8% 降低到 41.7%，耐水性仍不足。大多数文献报道^[14-15]都是以 GMA 与丙烯酸作为功能性单体，但存在合成路线复杂，不利于环保等不足，不利于实际应用。为了更有效地提高聚丙烯酸酯的性能，在丙烯酸酯单体中加入 GMA 和桐油酸，利用桐油酸的羧基和 GMA 中的环氧基团进行开环反应，有望在 GMA 和桐油酸共同作用下，提高聚丙烯酸酯的交联度，增强胶膜的耐水性和耐溶剂性。

本文以丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸羟乙酯 (HEA) 为主要单体，桐油酸和甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 为功能性单

体，采用半连续乳液聚合法制备了桐油酸改性含环氧基团的聚丙烯酸酯乳液 (简称改性聚丙烯酸酯乳液)，研究了不同 GMA 含量对乳液耐水、耐酸碱、力学、耐热等性能的影响，为其在水性涂料领域的应用提供了参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA)、烷基酚聚氧乙烯醚 (OP-10)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、丙烯酸羟乙酯 (HEA)，均为 AR，上海麦克林生化科技股份有限公司；甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA)、过硫酸铵 (APS)，AR，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；桐油酸，工业级，安徽省瑞芬科技有限公司。

Nano-ZS90 型纳米激光粒度仪，英国 Malvern 仪器公司；Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪，美国 Nicolet 仪器公司；DSA30 型水接触角测量仪，德国 Krüss 公司；Instron 5967 型万能试验机，美国 Instron 公司；QHJ 型铅笔硬度计，华国精密检测设备厂；KX-DB-501 型杜邦冲击测机，佛山南北潮电子商务有限公司；TGA 8000 型热重分析仪，美国 PerkinElmer 公司。

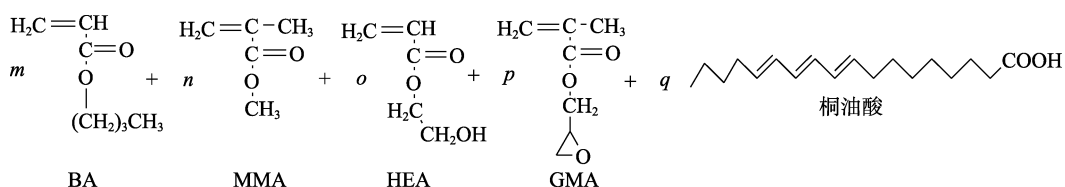
1.2 不同桐油酸含量的改性聚丙烯酸酯乳液制备

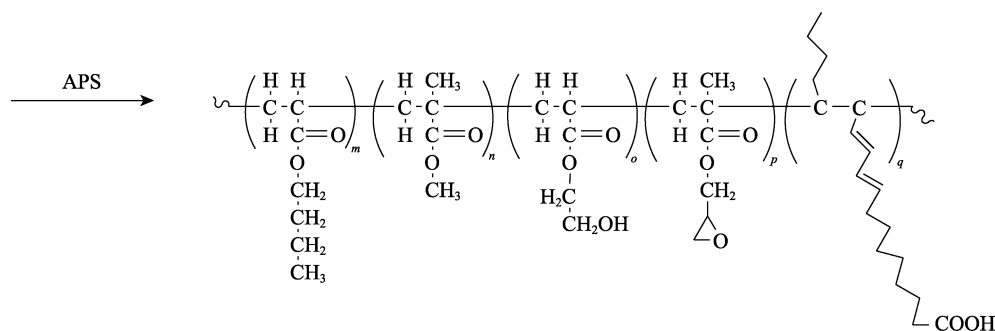
以 MMA、BA、HEA 和 GMA 为丙烯酸酯单体，分别添加占丙烯酸酯单体质量 0%、1%、2%、3%、4%、5% 的桐油酸，制备改性丙烯酸酯乳液，具体配方如表 1 所示，合成路线如下所示。

表 1 不同桐油酸含量的改性聚丙烯酸酯乳液的配方^①
Table 1 Formula of modified polyacrylate emulsion with different tung oleic acid content^①

样品号	GMA/g	桐油酸/g	APS ^② /g	复配乳化剂 ^③ /g
A1	2.61	—	0.26	2.63
A2	2.61	0.88	0.27	2.65
A3	2.61	1.75	0.27	2.68
A4	2.61	2.63	0.27	2.70
A5	2.61	3.50	0.27	2.73
A6	2.61	4.38	0.28	2.76

①MMA 和 BA 均为 40.00 g，HEA 为 4.91 g；“—”代表未添加，下同；②APS 质量为丙烯酸酯单体 (MMA、BA、HEA、GMA) 和桐油酸总质量的 0.3%，下同；APS 以水为溶剂配成质量分数为 2.5% 的 APS 水溶液后使用；③复配乳化剂为丙烯酸酯单体和桐油酸总质量的 3%，下同。





以 A5 的制备为例, 具体步骤为: 向四口烧瓶中加入 OP-10 和 SDS (质量比 1:1) 复配乳化剂 0.91 g (约占总乳化剂质量 1/3) 和去离子水 30 g (约占总去离子水质量 1/3); 将剩余复配乳化剂 1.82 g (约占总乳化剂质量 2/3) 和去离子水 60 g (约占总去离子水质量 2/3) 加入装有搅拌器的三口烧瓶中, 均于 200 r/min 下搅拌 20 min。称取丙烯酸酯单体 (MMA 和 BA 均为 40.00 g, HEA 为 4.91 g, GMA 为 2.61 g) 并混合均匀, 将 29.20 g 丙烯酸酯单体 (占丙烯酸酯单体质量 1/3) 加入四口烧瓶中; 将 58.30 g 丙烯酸酯单体 (占丙烯酸酯单体质量 2/3) 和 3.50 g 桐油酸一并加入三口烧瓶中, 均于 600 r/min 下乳化 30 min。乳化完成后, 将四口瓶中搅拌速率降至 150 r/min, 同时加热至 72 °C, 滴加 2 mL 引发剂 APS 水溶液(共 10.53 mL, 质量分数为 2.5% 的 APS 水溶液, 下同), 升温到 82 °C, 用滴液漏斗将三口瓶中预乳液滴加到四口瓶中, 每隔 30 min 滴加 1 mL APS 水溶液, 预乳液大约 4 h 滴完。将剩余的 APS 水溶液加入四口烧瓶中, 保温 2 h, 降温至 40 °C 出料, 即得改性丙烯酸酯乳液 A5。

1.3 不同 GMA 含量的改性聚丙烯酸酯乳液的制备

与 1.2 节制备方法相同, 固定 MMA 和 BA 均为 40.00 g, HEA 为 4.91 g, 在明确桐油酸合理的添加量后, 固定桐油酸加入量, 以丙烯酸酯单体 (MMA、BA、HEA) 和桐油酸的总质量为基准, 分别添加 0、3%、6%、9%、12%、15% 的 GMA, 合成了一系列改性聚丙烯酸酯乳液, 具体配方如表 2 所示。

表 2 不同 GMA 含量的改性聚丙烯酸酯乳液的配方
Table 2 Formulation of modified polyacrylate emulsions with different GMA content

样品号	GMA/g	桐油酸/g	APS/g	复配 乳化剂/g
PA0	—	3.50	0.27	2.65
PA1	2.65	3.50	0.27	2.73
PA2	5.30	3.50	0.28	2.81
PA3	7.96	3.50	0.29	2.89
PA4	10.61	3.50	0.30	2.97
PA5	13.26	3.50	0.31	3.05

1.4 胶膜的制备

将乳液均匀地倒在聚四氟乙烯板上, 室温下自然晾置 5 d 后成膜, 取下胶膜, 备用。

1.5 结构表征与性能测试

1.5.1 乳液性能的测试

外观与储存稳定性: 将乳液置于透明容器中, 观察乳液颜色、状态、透明度以及放置一段时间后是否有分层和沉淀现象。

离心稳定性: 取适量乳液放入离心管中, 以 3000 r/min 高速离心 15 min, 离心结束后观察乳液有无沉淀。

粒径: 取适量乳液用去离子水稀释至固含量为 0.3%, 用纳米激光粒度仪测定 3 次, 取平均值。

1.5.2 乳液凝胶率测试

反应结束后, 用 260 目滤布过滤改性聚丙烯酸酯乳液, 收集的滤渣在 100 °C 烘箱中烘 6 h, 残渣质量记为 m_1 (g), 聚丙烯酸酯树脂总质量为 m_0 (g), 凝胶率 (Q) 按下式计算:

$$Q / \% = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

1.5.3 乳液固含量测试

首先, 将锡纸叠成盒状, 称重为 m_0 (g), 取适量乳液倒入锡纸盒中, 称重 m_1 (g), 放入 100 °C 烘箱中烘至质量不变, 称重 m_2 (g), 固含量 (S) 按下式计算:

$$S / \% = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (2)$$

1.5.4 衰减全反射红外光谱测试

将胶膜放入 100 °C 真空烘箱中 12 h 除去水分后, 测试其红外光谱, 波数为 4000~500 cm^{-1} , 分辨率为 2 cm^{-1} 。

1.5.5 胶膜吸水率的测试

将胶膜于 180 °C 烘 20 min 后裁成 1 cm × 1 cm 的正方形, 厚度约为 1 mm, 质量记为 m_0 (g), 在蒸馏水中浸泡 24 h, 擦干表面水分后的质量记为 m_1 (g), 按下式计算吸水率 (H):

$$H / \% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

1.5.6 水接触角测试

取相对平整的胶膜在 180 °C 烘 20 min 后裁成 2 cm×2 cm 的正方形, 厚度约为 1 mm, 测量其与水的接触角, 测 3 次, 取平均值。

1.5.7 力学性能测试

将胶膜在 180 °C 烘 20 min 后, 用裁刀裁成哑铃型, 用万能实验机测试其力学性能, 拉伸速率为 200 mm/min, 测 3 次, 取平均值。

1.5.8 胶膜铅笔硬度、附着力和耐冲击测试

取适量乳液, 用刮刀均匀涂覆在经过砂纸打磨和清洗过的马口铁上, 自然晾干成膜, 经 180 °C 烘 20 min 后, 根据 GB/T 6739—2006 测试胶膜的铅笔硬度; 按 GB/T 9286—2021 采用划格法测定胶膜的附着力; 按 GB/T 1732—2020 测定胶膜的耐冲击性, 测 3 次, 取平均值。

1.5.9 热重 (TGA) 测试

将胶膜放入 100 °C 真空烘箱中干燥 12 h, 在 N₂ 氛围下进行热失重测试, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 20~600 °C。

1.5.10 耐酸碱性能测试

按 GB/T 9274—1988 用刮刀将乳液均匀地涂在马口铁上, 自然干燥成膜, 经 180 °C 烘烤 20 min 后, 分别放入质量分数为 5% 的盐酸溶液和质量分数为 5% 的氢氧化钠水溶液中, 每隔一段时间记录马口铁上胶膜是否有起泡、脱落等现象。

2 结果与讨论

2.1 桐油酸含量对乳液及胶膜性能的影响

表 3 为不同桐油酸含量改性聚丙烯酸酯乳液性能。

表 3 不同桐油酸含量改性聚丙烯酸酯乳液的性能

Table 3 Properties of modified polyacrylate emulsions with different tung oleic acid content

样品号	凝胶率/%	固含量/%	储存稳定性/月	乳液外观	离心稳定性	平均粒径/nm
A1	0.12	39.2	>6	半透明	稳定、无沉淀	90.2
A2	0.22	40.1	>6	半透明	稳定、无沉淀	98.3
A3	0.27	39.6	>6	乳白色	稳定、无沉淀	105.3
A4	0.33	42.3	>6	乳白色	稳定、无沉淀	110.2
A5	0.35	38.1	>6	乳白色	稳定、无沉淀	112.3
A6	0.45	39.8	>1	浮油	瓶壁有油	151.3

由表 3 可知, 随着桐油酸含量的增加, 凝胶率有所增加, 离心稳定性由稳定、无沉淀变成瓶壁有油, 平均粒径逐渐增大。这是因为桐油酸中含有 3 个双键, 在乳液聚合过程中增加了交联点, 形成交联网络结构, 使凝胶率增加, 平均粒径增大, 乳液呈乳白色; 桐油酸含量继续增大, 乳液出现浮油现象, 乳液变得不稳定。

表 4 为不同桐油酸含量改性聚丙烯酸酯胶膜的性能。

表 4 不同桐油酸含量改性聚丙烯酸酯胶膜的性能

Table 4 Properties of modified polyacrylate films with different tung oleic acid content

样品号	吸水率/%	耐冲击性/(kg·cm)	耐酸性/h	耐碱性/h	附着力/级	铅笔硬度
A1	15.2	30	36	24	1	1H
A2	13.5	30	48	30	1	1H
A3	12.3	35	60	42	1	2H
A4	11.4	35	72	54	0	2H
A5	10.8	40	84	60	0	3H
A6	12.4	40	90	66	0	2H

由表 4 可知, 随着桐油酸含量的增加, 胶膜的吸水率先减少后增加的趋势, 胶膜附着力增加, 耐冲击性逐渐增大, 耐酸耐碱性逐渐增强, 铅笔硬度呈先增大后降低的趋势。这是因为桐油酸分子上含有长脂肪链, 随着桐油酸含量的增加, 长脂肪链占比增加, 导致分子链间相互缠绕, 阻碍了小分子的进入; 桐油酸上含有的羧基与 GMA 中的环氧基团发生了开环反应, 形成了交联网络结构, 导致胶膜的铅笔硬度增加, 耐冲击性增强, 耐溶剂性增强, 而随着桐油酸含量继续升高, 乳液出现浮油现象, 改性效果变差, 使胶膜吸水率增加, 铅笔硬度降低。

综上, 桐油酸含量较低时, 胶膜的硬度较低, 吸水率较高; 当桐油酸的含量较高时, 乳液不稳定, 出现浮油现象; 当桐油酸含量为 2.63~3.50 g 时乳液呈乳白色, 且状态稳定, 吸水率较低。

2.2 胶膜的 FTIR 表征

图 1 是高温处理前后不同 GMA 含量改性聚丙烯酸酯胶膜的 FTIR 谱图。其中, PA0、PA3、PA5 为 100 °C 烘箱中干燥 12 h 的胶膜, PA3-1、PA5-1 为 PA3、PA5 在 180 °C 烘烤 20 min 后的胶膜。

从图 1 看出, 3435 cm^{-1} 处对应于羟基伸缩振动吸收峰, PA3-1 和 PA5-1 在此处的吸收峰强度比 PA3 和 PA5 强。为了更清晰地看出胶膜结构的变化, 将 $800\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱进行放大, 如图 2 所示。由图 2 可知, 随着 GMA 含量的增加, PA0、PA3、PA5 在 908 cm^{-1} 处对应于环氧基团的吸收峰增强, 经高温烘烤之后 PA3-1、PA5-1 在 908 cm^{-1} 处的环氧基团吸收峰消失, 高温处理后胶膜的羟基吸收峰增强和环氧基团吸收峰消失是因为桐油酸中的羧基与 GMA 中的环氧基团发生开环反应所致。

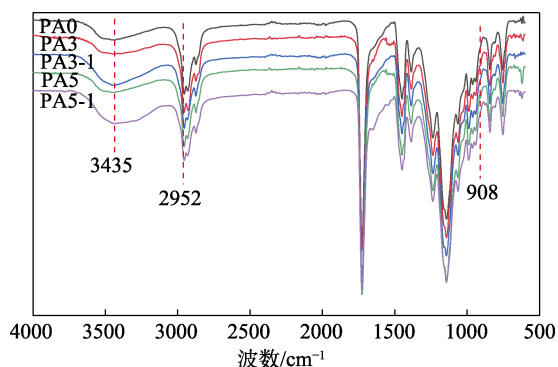


图 1 高温处理前后, 不同 GMA 含量改性聚丙烯酸酯胶膜的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of modified polyacrylate films with different GMA content before and after high temperature treatment

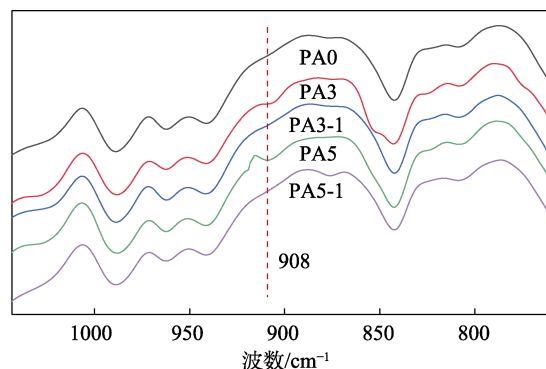


图 2 胶膜在 908 cm^{-1} 的放大图

Fig. 2 Enlarged view of adhesive films at 908 cm^{-1}

另外, 由于桐油酸中的羧基和 GMA 中的环氧基团都是在分子链的侧链上, 聚合后两个基团的运动都受到主链的限制, 使两者发生反应的概率降低。当反应原料中桐油酸的质量固定, 提供的羧基含量也固定, 而增加 GMA 用量, 环氧基团含量增高, 也可提高环氧基团与羧基反应的概率, 进而提高胶膜的交联度。

2.3 不同 GMA 含量对乳液及胶膜性能的影响

表 5 为不同 GMA 含量对改性聚丙烯酸酯乳液性能的影响。

从表 5 中看出, 随着 GMA 含量的增加, 乳液外观由半透明变成乳白色, 乳液凝胶率逐渐增加, 平均粒径逐渐增大。

表 5 不同 GMA 含量改性聚丙烯酸乳液的性能

Table 5 Properties of modified polyacrylic acid emulsions with different GMA content

样品号	凝胶率/%	固含量/%	储存稳定性/月	乳液外观	离心稳定性	平均粒径/nm
PA0	0.21	43.4	>6	半透明	稳定、无沉淀	88.1
PA1	0.25	44.7	>6	半透明	稳定、无沉淀	91.4
PA2	0.29	44.6	>6	半透明	稳定、无沉淀	92.5
PA3	0.32	45.9	>6	半透明	稳定、无沉淀	94.1
PA4	0.43	46.5	>6	半透明	稳定、无沉淀	108.4
PA5	0.49	47.8	>6	乳白色	稳定、无沉淀	110.7

当 GMA 加入到聚合体系后, 环氧基团刚性结构比例增加, 分子间距离增大, 导致粒径增大; 另一方面, 环氧基团缓慢地发生开环反应, 导致聚合物的交联度增加, 增加了体系的支化点, 随着反应的进行, 带电的胶束融合到一起, 使得聚合物粒径增大^[16], 乳液凝胶率增加, 平均粒径增大, 乳液外观呈乳白色, 乳液慢慢地处于不稳定状态。

表 6 为不同 GMA 含量对改性聚丙烯酸酯胶膜性能的影响。

从表 6 中看出, 随着 GMA 含量的增加, 胶膜附着力增强, 胶膜铅笔硬度增大, 耐冲击性先增加

后降低, 耐碱性逐渐增强, 当 GMA 含量为 12% 时, 胶膜的附着力为 0 级, 铅笔硬度为 4H; 由于引入 GMA, 聚合物的硬段含量增加, 而硬段所形成的微区具有强度高、硬度高的特性^[16-18]; 另一方面, 胶膜经高温烘烤后, 环氧基团发生开环, 交联点增加, 聚合物的交联度增加, 胶膜的致密性增强, 交联结构阻碍小分子的进入, 提高了胶膜的耐溶剂性; 同时, 胶膜铅笔硬度增强。

与文献研究^[14,16]对比, 本文制备的 PA4 胶膜的铅笔硬度达到 4H, 耐酸性达到 144 h, 具有优异的耐水性能, 有望在防腐涂料中推广应用。

表 6 不同 GMA 含量改性聚丙烯酸酯胶膜的性能
Table 6 Properties of modified polyacrylate films with different GMA content

样品号	附着 力/级	铅笔 硬度	耐冲击性/ (kg·cm)	耐酸 性/h	耐碱 性/h
PA0	1	1H	35	72	24
PA1	1	2H	40	84	36
PA2	0	3H	40	96	48
PA3	0	3H	45	120	56
PA4	0	4H	45	144	72
PA5	0	5H	40	156	84

2.3.1 不同 GMA 含量对胶膜耐水性能的影响

图 3 和图 4 分别为不同 GMA 含量改性聚丙烯酸酯胶膜的吸水率和水接触角变化情况。

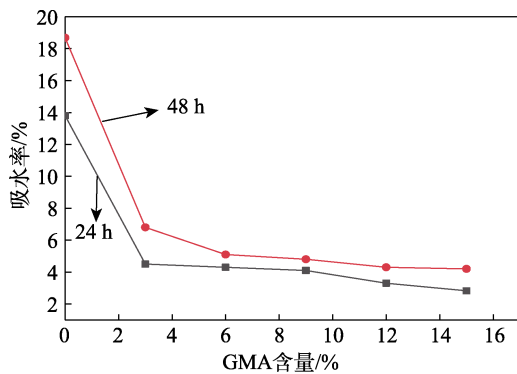


图 3 不同 GMA 含量改性聚丙烯酸酯胶膜的耐水性能
Fig. 3 Water resistance of modified polyacrylate films with different GMA content

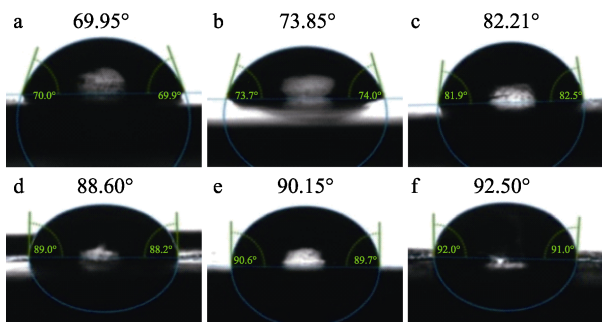


图 4 不同 GMA 含量改性聚丙烯酸酯胶膜的水接触角
Fig. 4 Water contact angle of modified polyacrylate films with different GMA content

表 7 不同 GMA 含量改性聚丙烯酸酯胶膜的力学性能

Table 7 Mechanical properties of modified polyacrylate films with different GMA content

样品号	PA0	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5
拉伸强度/MPa	3.89±0.25	6.11±0.20	8.23±0.25	8.66±0.20	11.82±0.40	14.52±0.30
断裂伸长率/%	332.11±4.3	215.51±6.3	224.61±5.4	198.51±7.2	82.5±5.1	58.63±4.2

2.3.3 不同 GMA 含量对胶膜热稳定性的影响

图 6 为不同 GMA 含量改性聚丙烯酸酯胶膜的

从图 3 可以看出，吸水率随着 GMA 含量的增加而降低，耐水性逐渐增强。胶膜 24 h 的吸水率从 13.81% 降至 2.83%，当 GMA 含量为 12% 时，胶膜吸水率为 3.31%。图 4 显示，随着环氧基团含量的增大，胶膜的水接触角逐渐增大。一方面，加入 GMA 消耗了桐油酸中的羧基，羧基具有亲水性，其含量降低可提高胶膜的耐水性；另一方面，高温下 GMA 中的环氧基团发生开环反应，增加了聚合物的支化点和交联度，聚合物形成了交联网络结构^[19]，阻碍了水分子的进入，提高了胶膜的耐水性。

2.3.2 不同 GMA 含量对胶膜力学性能的影响

图 5 为不同 GMA 含量改性聚丙烯酸酯胶膜的应力-应变曲线；表 7 列出了不同 GMA 含量改性聚丙烯酸酯胶膜的力学性能数据。

从图 5 可以看出，胶膜的拉伸强度随着 GMA 含量的增加而增加，断裂伸长率则逐渐降低。由表 7 可以看出，胶膜的拉伸强度从(3.89±0.25) MPa 逐渐增加到(14.52±0.30) MPa，而断裂伸长率从 332.11%±4.3% 降至 58.63%±4.2%。加入 GMA 后，在高温条件下 GMA 中的环氧基团发生开环反应，聚合物形成交联网络结构^[20]，此结构限制了分子链的相对运动，增强了胶膜的致密性和交联度，从而提高了胶膜的拉伸强度。但 GMA 含量过高，环氧基团含量太多，聚合物自身的内聚力增大，导致胶膜变脆，降低了胶膜的断裂伸长率^[14]。

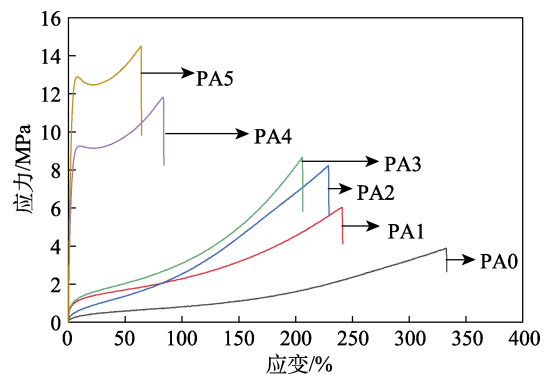


图 5 不同 GMA 含量改性聚丙烯酸酯胶膜应力-应变曲线
Fig. 5 Stress-strain curves of modified polyacrylate films with different GMA content

TGA 曲线；表 8 为不同 GMA 含量改性聚丙烯酸酯胶膜的 TGA 数据。

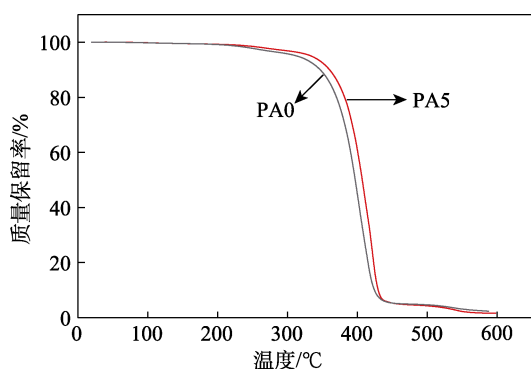


图6 不同GMA含量改性聚丙烯酸酯胶膜的TGA曲线
Fig. 6 TGA curves of modified polyacrylate films with different GMA content

表8 不同GMA含量改性聚丙烯酸酯胶膜的TGA数据
Table 8 TGA data of modified polyacrylate films with different GMA content

	PA0	PA5
$T_5/^\circ\text{C}$	311.45	333.38
$T_{50}/^\circ\text{C}$	396.94	406.97
$T_{90}/^\circ\text{C}$	424.23	429.35

由图6可以看出,不同GMA含量的胶膜表现出相似的热降解行为,胶膜的热降解行为主要发生在280~450℃间,温度低于200℃的质量损失是由于胶膜中水分和小分子化合物的挥发所致。将胶膜质量损失率为5%、50%、90%时所对应的温度分别定义为 T_5 、 T_{50} 、 T_{90} ;从表8看出,含GMA胶膜的热降解温度比不含GMA的有所提高。由于GMA上的环氧基团在高温下发生开环反应,形成交联网状结构,需要更高的温度才能破坏它的交联结构,因此,热稳定性有所提高。

3 结论

本文以BA、MMA、HEA为主要单体,桐油酸和GMA为功能性单体,采用半连续乳液聚合法制备了一系列桐油酸改性含环氧基团聚丙烯酸酯乳液。红外结果表明,通过180℃高温烘烤20min后,GMA中的环氧基团和桐油酸中的羧基发生开环反应。随着GMA含量的增加,胶膜的铅笔硬度增大,附着力增加,耐酸碱性增强,吸水率降低。当GMA含量为12%时,PA4胶膜性能最佳,其铅笔硬度为4H,耐酸性为144h,24h吸水率为3.31%,附着力为0级。改性后丙烯酸酯的耐水性能、耐酸性明显提高,在防腐涂料中具有潜在的价值。

参考文献:

[1] JIAO C, SUN L, SHAO Q, *et al.* Advances in waterborne acrylic

resins: Synthesis principle, modification strategies, and their applications[J]. ACS Omega, 2021, 6(4): 2443-2449.

- [2] FAN X, XIA Y, WU S, *et al.* Covalently immobilization of modified graphene oxide with waterborne hydroxyl acrylic resin for anticorrosive reinforcement of its coatings[J]. Progress in Organic Coatings: An International Review Journal, 2022, 163: 106685.
- [3] ZHANG C (张琛). Synthesis and property of waterborne epoxy/acrylic composite latex and anti-corrosion coating[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2016.
- [4] PENG J (彭军), YANG Y N (杨育农), XIE Y F (谢宇芳). Synthesis and properties of waterborne epoxy self-crosslinking acrylic resin[J]. Coating and Protection (涂层与防护), 2021, 42(4): 48-53.
- [5] LIU X Q (刘新迁), TU X H (屠晓华), XU Y Y (徐欣欣), *et al.* Synthesis of high solid carboxylate/sulfonate waterborne polyurethane dispersions[J]. Paint & Coatings Industry (涂料工业), 2013, 43(3): 17-20, 24.
- [6] LIU C H (刘春华), FANG Z Q (方治齐). Preliminary study on epoxy modified waterborne polyurethane-acrylate[J]. Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 2000, (3): 21-23.
- [7] WANG X R, SHEN Y D, LAI X J. Micromorphology and mechanism of polyurethane/polyacrylate membranes modified with epoxide group[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1): 268-276.
- [8] ZHANG Y X (张永兴), ZHOU S (周晟), MA M Z (马明珠), *et al.* Study on preparation and performance of self-crosslinked styrene/acrylic emulsion used in waterproof coatings[J]. Paint & Coatings Industry (涂料工业), 2021, 51(2): 42-46, 53.
- [9] GUO X, GE S, WANG J, *et al.* Waterborne acrylic resin modified with glycidyl methacrylate (GMA): Formula optimization and property analysis[J]. Polymer, 2018, 143: 155-163.
- [10] WANG X W (王晓雯). Preparation and application of functional acrylate latex[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2012, 31(9): 2011-2018.
- [11] FAN Z H (樊治海), ZHANG H (张宏), YIN C X (尹成先), *et al.* Corrosion inhibition performance of quaternary ammonium salt of elaeostearic imidazoline[J]. Corrosion & Protection (腐蚀与防护), 2012, 33(3): 199-201, 205.
- [12] LIU H (刘宏), XIE G R (谢桂容). Optimization of the process conditions for the synthesis of tung oil acid modified acrylate emulsion[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化工), 2022, 49(2): 9-11, 28.
- [13] SHEN D (沈答), MU Y (穆颖), ZHU Y H (朱艳虹), *et al.* Preparation and properties of tung oil acid-modified acrylate emulsion[J]. Paint & Coatings Industry (涂料工业), 2014, 44(1): 18-23.
- [14] LAI X J (赖小娟), SONG P Y (宋沛艳), WANG L (王磊), *et al.* Effects of GMA on properties of waterborne polyurethane/polyacrylate varnish[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(8): 939-945.
- [15] WANG S (王尚). The preparation and performance of waterborne acrylic anticorrosion coatings[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2016.
- [16] FEI G Q (费贵强), CHEN Z M (陈宗明), SHEN Y D (沈一丁), *et al.* Synthesis and properties of GMA modified solvent-free anionic polyurethane/acrylate composite emulsion[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2013, 44(9): 1257-1260.
- [17] HIROSE M, ZHOU J, NAGAI K. The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions[J]. Progress in Organic Coatings 2000, 38(1): 27-34.
- [18] MATSUNAGA K, NAKAGAWA K, SAWAI S, *et al.* Synthesis and characterization of polyurethane anionomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(5): 2144-2148.
- [19] SUN Y P (孙艳璞). Study on partical size distribntion of polyester-based waterborne polyurethane (WPU) emulsion and water resistance of the film[J]. Paint & Coatings Industry (涂料工业), 2010, 40(3): 32-35.
- [20] LAI X J (赖小娟), SHEN Y D (沈一丁), WANG L (王磊). Effect of silane coupling agent on the properties of aqueous polyurethane[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2011, 42(3): 490-493.