

三官能团交联剂改性苯乙烯-丙烯酸乳液的制备及其防腐性能研究

卞政 方永勤*

(常州大学设计研究院,常州 213164)

摘要 分别考察了三羟甲基丙烷-三(3-吡丙啉基丙酸酯)(XR-100)、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)3种三官能团交联剂对苯乙烯-丙烯酸乳液粒径、相对分子质量、交联度、玻璃化转变温度、耐水性和耐腐蚀性的影响。结果表明:苯乙烯-丙烯酸乳液的相对分子质量、交联度和耐水性均随着3种交联剂用量增加而提高;以双键自由基聚合交联的TMPTMA和TAIC交联剂可以显著地提升苯乙烯-丙烯酸乳液的玻璃化转变温度及耐腐蚀性能;以官能团缩聚交联的XR-100交联剂无法形成致密网络结构且消耗羧基,导致涂层附着力下降,不适用于苯乙烯-丙烯酸乳液防腐体系。

关键词 苯乙烯-丙烯酸乳液,三官能团交联剂,交联度,防腐

Study on preparation and anticorrosion property of trifunctional crosslinking agent modified styrene-acrylic emulsion

Bian Zheng Fang Yongqin

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

Abstract Trimethylolpropane tris(3-aziridinylpropanoate)(XR-100), triallyl isocyanurate(TAIC) and trimethylolpropane trimethacrylate(TMPTMA), three types of trifunctional crosslinking agents were used to modified styrene-acrylic emulsions, and their influences on the particle size distribution, molecular weight distribution, gel content, glass transition temperature, water resistance and anticorrosion properties were also discussed. The results were as follows: the particle size, molecular weight and gel content of modified emulsions would elevated with the increasing dosage of each crosslinking agents. However, the glass transition temperatures and anticorrosion properties would be improved only when the structures were crosslinked by TMPTMA and TAIC through their free radical reactive double bonds. In the XR-100 crosslinking system, a dense internal structure could not be formed through poly condensation between functional groups. And the carboxyl groups on the particle surfaces would be consumed, leading to a poor wet adhesion property, which was not suited for the anticorrosion emulsion system.

Key words styrene-acrylic emulsion, trifunctional crosslinking agent, gel content, anticorrosion

苯乙烯-丙烯酸乳液因制备工艺较为简单、施工便捷、成膜性优异,被广泛应用于各类水性工业涂料,可满足轻度-中度等级的防腐要求。但实际应用中,苯乙烯-丙烯酸体系暴露出涂层“热粘冷脆”、交联度低易开裂粉化、致密性差、腐蚀区域易向纵深处扩散等问题。为解决上述问题,通常引入含氟单体^[1]、有机硅单体^[2]、自交联体系^[3-4]等。含氟单体价格昂贵,聚合时易被碳氢链缠绕包裹,无法在涂层表面形成有效的拒水、拒油结构^[5]。有机硅单体通

过Si—OH结构的脱水缩合,可将线性高分子链形成网状结构,但Si—OH结构易使相邻的乳胶粒发生粘连、沉降,导致凝胶率上升^[6]。自交联体系通过双丙酮丙烯酰胺-己二酸二酰肼、乙酰乙酸基甲基丙烯酸酯-乙二胺的相互作用,可提高成膜时的致密性和结构强度,但自交联体系均含有大量亲水结构,盐雾环境下易形成盐水进出涂层的通道。

三官能团交联剂借助三爪型活性基团,可实现高分子链的网状搭桥,提高体系的结构稳定性,已广

基金项目:常州市科技支撑计划(工业)CE20160070

作者简介:卞政(1993-),女,硕士研究生,主要从事水性环氧及丙烯酸防腐涂料的研究。

联系人:方永勤(1966-),女,博士,研究员级高级工程师,主要从事水性金属防腐涂料和新型高分子材料研究。

泛应用于纺织^[7]、油墨^[8]、橡胶^[9]等领域,但其对于丙烯酸酯防腐体系的影响未见详细报道。本研究以苯乙烯-丙烯酸乳液为基础,分别考察了三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)、三羟甲基丙烷-三(3-吡啶基丙酸酯)(XR-100)3种三官能团交联剂对苯乙烯-丙烯酸乳液稳定性、相对分子质量、交联度、玻璃化转变温度、耐水性和耐腐蚀性的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸(MAA)、过硫酸铵(APS)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、吊白块、过氧化氢叔丁基、氨水,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;阴离子乳化剂Dow Fax 2a1、非离子乳化剂NP-10,工业级,陶氏化学;TMPTMA,工业级,帝斯曼;TAIC,工业级,湖南以翔科技有限公司;XR-100,工业级,上海西润化工科技有限公司;抗闪锈剂ZT-707,工业级,北京之途化工有限公司;马口铁板(70mm×150mm×2mm),天津众通联金属材料有限公司。

差示扫描量热仪(DSC, Diamond DSC 型),美国Perkin Elmer公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, SUPRA55 型),德国蔡斯;电化学工作站(302N 型),瑞士万通;纳米激光粒度及zeta电位分析仪(ZEN3600 型),英国Malvern公司;三检测器凝胶渗透色谱仪(1515 型),美国Waters公司;盐雾腐蚀试验箱(YWX/Q 型),金坛市金鹰环境试验设备有限公司;附着力测定仪(GFZ 型),上海乐傲试验仪器有限公司。

1.2 乳液制备

将部分阴/非离子乳化剂、 NaHCO_3 和部分APS在去离子水中溶解,倒入反应烧瓶并升温至80℃;将剩余乳化剂在去离子水中溶解,搅拌状态下加入单体混合物,高速分散20min得到预乳液;取部分预乳液加入反应烧瓶进行种子聚合;待体系出现蓝光,回流基本消失时,同步分别滴加预乳液和剩余APS水溶液,滴毕保温2h,降温至50℃,加入过氧化氢叔丁基和吊白块,继续降至室温,氨水调节体系pH至8,得到空白乳液,记作E0。E0乳液在制板前,分别按照单体质量分数的1%,2%,3%加入XR-100,混合均匀制得XR-100改性乳液,记作E1-1—E1-3。以E0乳液为基础,聚合时分别在单体中加入单体质量分数1%、2%、3%的TAIC和

TMPTMA,所得TAIC改性乳液记作E2-1—E2-3;TMPTMA改性乳液记作E3-1—E3-3。

1.3 漆膜的制备

用600目砂纸打磨马口铁板去除表面镀层,用表面活性剂清洗马口铁板表面,然后将马口铁板浸于丙酮中除脂,最后用去离子水冲洗干净,烘干,待用。在制备的乳液中加入1%抗闪锈剂,用可调式湿膜制备器刮涂于马口铁板表面,控制湿膜厚度为100μm,干膜厚度为30~50μm。将涂覆乳液的马口铁板放入80℃烘箱烘烤10min,放置24h后进行性能测试。

1.4 性能测试

采用凝胶渗透色谱仪对乳液的相对分子质量进行分析;采用纳米激光粒度及zeta电位分析仪测试乳液粒径及分散程度;采用差示扫描量热仪分析漆膜的玻璃化转变温度,测试条件:氮气流量20mL/min,测试温度-50~200℃,升温速率10℃/min。根据GB/T 1733—1993测试漆膜耐水性;根据GB/T 1720—1989测试漆膜附着力;根据GB/T 1771—2007测试漆膜耐中性盐雾性能。

断面分析:将乳液干膜用二甲苯抽提5h后,依次用丙酮、乙醇洗涤,干燥后液氮冷冻,掰断,用场发射扫描电子显微镜观察断面表面形貌。

交联度计算:称量不锈钢滤网质量记为 m_1 ,将实干漆膜剪碎置于不锈钢滤网,漆膜质量记为 m_2 ,将不锈钢滤网置于索式抽提器中用二甲苯抽提5h,烘干至恒重记为 m_3 ,测定胶膜的交联度。

$$\text{交联度} = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

电化学阻抗测试:采用三电极体系,即饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极,金属基体作为工作电极。介质为质量分数3.5%的中性NaCl溶液,测试在室温下进行,电化学阻抗频率扫描范围 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 交联剂对乳液粒径及相对分子质量分布的影响

交联剂对乳液粒径、粒径分布及重均分子量分布的影响见表1。由表可知,3种交联剂均有增大乳液粒径,增加重均分子量的作用。XR-100通过结构中的氮丙环与乳胶粒表面羧基开环,乳胶粒发生微观的聚集现象,使乳液的重均分子量和粒径增加最明显,相应的乳液相对分子质量分布范围也变宽。TAIC由于烯丙基和丙烯酸酯类单体聚合活性的差

异,三元烯丙基未能完全参与交联;而 TMPTMA 的双键结构为甲基丙烯酸酯类,更倾向于配方中单体聚合^[10],有利于大幅度提高胶粒的支化程度,从而增加了乳液的重均分子量和粒径。

表 1 交联剂对乳液粒径、粒径分布及重均分子量分布的影响

乳液	粒径/nm	粒径分布	重均分子量	重均分子量分布
E0	87.24	0.031	119687	1.87
E1-3	162.95	0.180	304159	2.85
E2-3	100.06	0.055	152361	1.91
E3-3	117.52	0.093	213782	1.95

2.2 交联剂对乳液性能的影响

交联剂对乳液性能的影响见表 2。

表 2 交联剂对乳液性能的影响

乳液	凝胶率/ %	交联度/ %	干附着力 等级	湿附着力 等级	耐水性
E0	0.32	75.41	1	2	发白,起泡
E1-1	—	89.47	1	2	半透明,少量起泡
E1-2	—	95.52	1	3	透明,不起泡
E1-3	—	96.88	1	4	透明,不起泡
E2-1	0.35	85.41	1	2	发白,起泡
E2-2	0.37	88.34	1	2	发白,少量起泡
E2-3	0.51	91.62	1	2	发白,少量起泡
E3-1	0.86	86.73	1	2	发白,起泡
E3-2	1.52	92.48	1	2	发白,少量起泡
E3-3	3.59	95.39	1	2	发白,少量起泡

由于 XR-100 不参与单体聚合,因此无须考察聚合凝胶率。由表 2 可知,3 种交联剂均可显著提高乳液干膜的交联度。其中,XR-100 的 3 个活性官能团可在水体系中自由伸展,交联效率最高,因此乳液干膜交联度上升最快。交联过程消耗了乳胶粒表面的羧基,在提高涂层耐水性的同时,使涂层失去与金属表面键合的极性基团,导致乳液湿附着力下降^[11]。TAIC 交联活性较低,不易引起单体爆聚,凝胶率上升不明显;与之对比,TMPTMA 则会导致单体的过度聚合。2 种双键型交联剂均可在乳胶粒内部形成致密网状结构,阻碍水分子渗透,提高耐水性,但交联过程未改变涂层的亲水结构,与空白乳液相比,湿附着力无变化。

2.3 交联剂对乳液玻璃化转变温度的影响

交联剂对乳液玻璃化转变温度的影响见图 1。由图可知:空白乳液 E0 的玻璃化转变温度为 17.5℃,XR-100 对乳液玻璃化转变温度几乎无影响;TAIC 和 TMPTMA 均显著提高乳液的玻璃化转变温度,E2-3 和 E3-3 乳液干膜的玻璃化转变温

度分别为 25.2℃ 和 28.5℃。XR-100 通过氮丙环交联,只能形成相对松散的空间结构,无法改变高分子材料内部的刚性。而 TAIC 和 TMPTMA 在乳液聚合时,借助自身的锚爪结构,将数条原本可自由移动的分子链固定形成整体,需要更多能量才能完成相变过程。

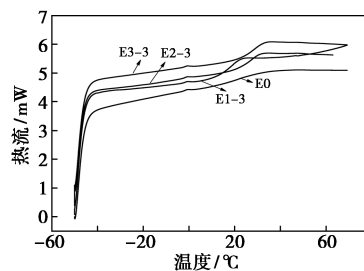


图 1 交联剂对乳液玻璃化转变温度的影响

2.4 SEM 分析

用不同交联剂改性的乳液干膜断面 SEM 图见图 2。由图可知:E1-3 乳液干膜断面较为平整,褶皱较少;E2-3 乳液干膜断面呈现平面分布的条纹型褶皱;E3-3 乳液干膜断面在平面褶皱的基础上,表现出一定程度的空间伸展。XR-100 的交联结构更类似于胶粒融合,相对分子质量的增加主要体现在抗二甲苯溶解性能的提升,而未能形成内部的致密结构。TAIC 由于反应活性较低,3 个活性双键未完全被引发,即被后续聚合高分子链包裹,形成的有效点位较少,交联主要发生在单一维度^[12]。TMPTMA 反应活性较高,使分子链发生空间范围的立体交联,使断面呈现多维度的弯曲和伸展。

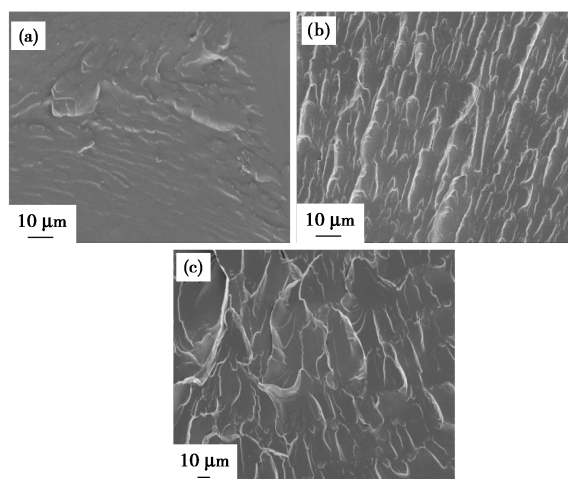


图 2 用不同交联剂改性的乳液干膜断面 SEM 图

[(a)E1-3;(b)E2-3;(c)E3-3]

2.5 电化学阻抗实验

把用不同乳液制备的电极样品置于质量分数 3.5% 的中性 NaCl 溶液中浸泡 120h,然后测量电极

样品的交流阻抗值,电极样品的伯德(Bode)阻抗图见图3。由图可知:阻抗值与腐蚀速率成反比,浸泡120h后E1-3电极样品的交流阻抗值比空白乳液E0还要低一个数量级,XR-100虽然可以提升树脂的交联度,但湿附着力的缺失导致腐蚀元素快速地在涂层与金属界面渗透;E2-3和E3-3电极样品的交流阻抗值分别较空白乳液E0提升了1~2个数量级,说明丙烯酸树脂的耐腐蚀性能与其体系的交联致密程度正向相关,同时交联方式必须通过自由基引发,避免对极性基团的破坏。

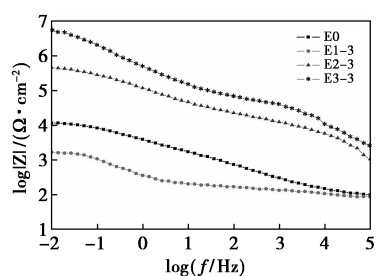


图3 在NaCl溶液中浸泡120h后电极样品的

Bode阻抗图

(注: f 为频率; Z 为组成电极交流阻抗的实部。)

2.6 中性盐雾实验

对涂覆不同乳液的马口铁板进行120h耐中性盐雾实验,乳液涂层的盐雾图对比见图4。由图可以看出:涂覆E1-3乳液的马口铁板表面出现大量腐蚀深坑,同时出现严重的脱层现象;涂覆空白乳液的马口铁板出现较为密集的点蚀,部分区域出现剥蚀;涂覆E2-3乳液的铁板其表面的点蚀范围缩小,腐蚀扩散区域未出现涂层剥离现象;涂覆E3-3乳液的铁板其表面点蚀范围进一步缩小,无大面积扩散腐蚀,表面光泽度依然保持较好。实验证明,乳液涂层的耐腐蚀性与SEM、交联阻抗测试结果一致。

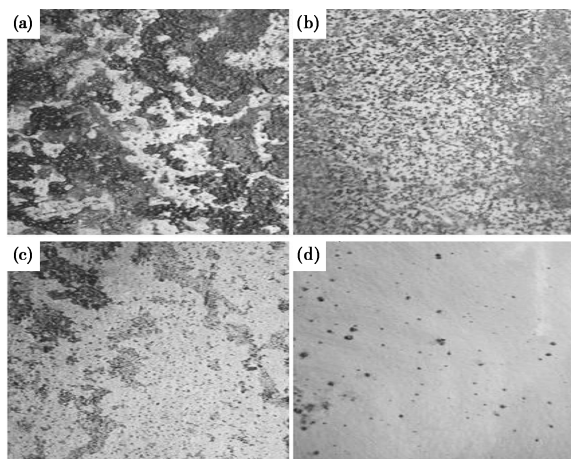


图4 120h耐中性盐雾实验后乳液涂层的盐雾图对比

[(a)E1-3;(b)E0;(c)E2-3;(d)E3-3]

3 结论

分别采用XR-100、TAIC、TMPTMA 3种三官能团交联剂对苯乙烯-丙烯酸乳液进行改性,并考察了交联剂种类和用量对乳液性能及乳液涂层耐腐蚀性能的影响。结果表明,涂层的耐腐蚀性与乳液交联度正相关,带有双键的三官能团交联剂可以显著提高乳液的相对分子质量、粒径、玻璃化转变温度和涂层的耐腐蚀性,TMPTMA由于与丙烯酸酯类单体聚合活性更高,交联效果优于TAIC。XR-100由于交联致密性较差,无法提升乳液的玻璃化转变温度,交联过程消耗胶粒表面的羧基,影响涂层对金属基材的附着力,涂层的耐腐蚀性能不及未改性的空白乳液,不适用于工业防护体系。

参考文献

- [1] 张震乾,何剑虹,吉祥,等.半连续乳液聚合制备含氟乳胶粒子及性能研究[J].高校化学工程学报,2015,29(5):1224-1228.
- [2] 顾丽娜,宋金星,陆林光,等.有机硅改性丙烯酸酯共聚乳液的合成及表征[J].高校化学工程学报,2015,29(3):657-663.
- [3] 汪玉添,陈志达,乔永洛,等.金属防腐漆用双重自交联丙烯酸乳液的制备及其性能研究[J].涂料工业,2016,46(10):27-32.
- [4] 朱杨荣,张继德,杨欢,等.室温自交联杂化硅丙乳液的制备及表征[J].材料科学与工程学报,2006,24(2):244-248.
- [5] 张静,杨永兵,朱志开,等.含氟丙烯酸酯核壳乳液的制备与性能研究[J].涂料工业,2014,44(3):33-38.
- [6] 李国梁,叶仙华,乔永洛,等.高耐水性白包水多彩涂料连续相用硅丙乳液的制备[J].涂料工业,2015,45(4):32-37.
- [7] 孔祥翌,麻文效,高天爽.PP织物的亲金属离子功能化改性[J].合成纤维工业,2015,38(5):35-38.
- [8] 张婉,黄蓓青,魏先福.单体对UV喷墨油墨体系固化速度的影响[J].包装工程,2007,28(10):45-47.
- [9] 郭建华,曾幸荣,罗权煜.助交联剂对过氧化物硫化EPDM/白炭黑胶料力学性能的影响[J].特种橡胶制品,2011,32(4):1-5.
- [10] Gu X L, Sun H W, Kong X Z, et al. A green protocol to prepare monodisperse poly(TMPTMA-styrene) microspheres by photoinitiated precipitation polymerization in low-toxicity solvent[J]. Colloid and Polymer Science, 2013, 291(7): 1771-1779.
- [11] Maureen A K, Belma E H, Larry R K, et al. Crosslinkable acrylate adhesive polymer composition: US, 8524836[P]. 2013-09-03.
- [12] Fang C, Jing Y, Zong Y Z, et al. Effect of trifunctional crosslinker triallyl isocyanurate (TAIC) on the surface morphology and viscoelasticity of the acrylic emulsion pressure-sensitive adhesives[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2017, 31(8): 858-873.

收稿日期:2018-02-05

修稿日期:2019-02-25