

## 摘要

最近二十年来, 各国相继出台了限制涂料中 VOC 排放量的法规, 迫使人们发展各种新型的水稀释型涂料。本文重点研究的是丙烯酸树脂在叔胺作用下, 酯化接枝环氧树脂制备复合水性树脂。这个复合树脂兼具环氧和丙烯酸酯类树脂的优点, 适合于做金属表面尤其是罐头的内壁防腐涂料; 也可以做为高分子乳化剂, 通过乳液聚合制备不同形态的乳胶粒, 具有广阔的应用前景。

环氧树脂有两个环氧基团, 丙烯酸树脂具有多个羧基。这两种大分子之间进行酯化反应, 就会因生成体型结构而产生凝胶, 使反应难于进行下去。因为还没有人系统研究反应凝胶机理和影响因素等基础性问题, 使得避免凝胶的工艺条件选择一直处于半经验状态, 限制了产品的规模化生产和广泛使用。为此本文以凝胶机理和建立描述避免凝胶化的数学模型作为研究的中心内容开展工作, 以指导涂料配方的选择。

按照这样的研究思路, 本论文首先通过正交预实验, 发现在酯化反应时, 环氧树脂分子量以及环氧基 / 叔胺基 / 羧基 (丙烯酸树脂中) 的摩尔比对凝胶的产生有重要影响。于是进一步用固定点实验方法, 把凝胶和不凝胶的实验结果绘制在表示三元组分摩尔分率的三角图中。根据凝胶的趋势绘出了分开凝胶区与不凝胶区的边界线, 继而结合红外跟踪图谱, 讨论了酯化反应过程中可能出现的反应。这些反应有: 酯化反应, 环氧自聚反应, 叔胺与环氧基团的反应, 叔胺与丙烯酸的酸碱中和反应, 溶剂中的醇与环氧基团的反应等等。

为了对反应中出现凝胶的条件进行模拟, 我们选用了简明的 Carothers 方程式。用此式模拟环氧 604<sup>#</sup>的凝胶边界线和实验结果大体相似, 但 Carothers 方程不能表示链式机理的环氧自聚反应。为了将 Carothers 方程式推广, 提出了把环氧的官能度改为一个可调的参数  $f_{ep}^*$ , 通过数据拟合求出该值, 所得结果可以大致模拟环氧 618<sup>#</sup>凝胶边界线的形状。需要指出, 在叔胺催化下的环氧树脂自聚反应, 以前在讨论酯化反应时常被人们忽视。

在酯化法制备复合水性涂料时, 丙烯酸树脂中的羧基总是过量的。因此羧基过量的三角图左下角在使用中最为重要。为此我们又采用临界凝胶点实验法较为准确的测定了这一区域的临界凝胶曲线。随后, 利用修正的 Carothers 凝胶理

论建立起临界凝胶方程式：通过引入参数  $f_{EP}^*$  统一考虑了两种凝胶机理同时存在对反应结果的影响；通过引入参数  $S^*$  考虑了给质子溶剂对反应结果的影响；并通过非水滴定法测定了丙烯酸树脂和叔胺在反应混合溶剂中的酸碱离解平衡常数，确定了体系中游离叔胺的浓度，从而比较精确的描述了丙烯酸树脂羧基官能度，环氧树脂分子量，碱强度，体系固含量等因素对临界凝胶配比的影响。对方程中的  $f_{EP}^*$  和  $S^*$  参数进行了拟合，结果证明叔胺体系中确实存在相当程度的环氧树脂自聚反应以及溶剂与羟氧负离子之间的反应，这些反应对整个体系是否凝胶有重要影响。通过实验以及文献中的数据检验，证明了临界凝胶线在预测体系是否凝胶时是很有效的。

接下来，利用临界凝胶方程式，对生产中各种工艺参数的影响进行了讨论。有些预测结果如环氧分子量的影响已经被实验所证实。有些预测结果，如叔胺碱性强度对凝胶区域的影响解释了我们前面的实验现象。也有些模拟结果如活泼性溶剂（水）对凝胶的影响和文献中报道的结果一致。为环氧丙烯酸接枝物的推广应用打下坚实的基础。

最后，为了研究配比与涂料性能的关系，在临界凝胶方程式绘出的非凝胶区域，合成了一系列不同配比的复合水性树脂，通过考察树脂分子量，储存稳定性，耐水性，附着力，耐盐水性等使用性能，发现接近临界凝胶线的配方生产的涂料性能最好这一有趣而且重要的结果。这个结果要求我们在设计实际生产的涂料配方时，既要避免凝胶，又要尽可能的接近临界凝胶线。这表明本文以临界凝胶曲线为中心的的研究和定量测定是必要的，对实际生产有重要指导意义。

关键词：水性工业涂料 环氧树脂 丙烯酸酯树脂 酯化 复合 凝胶  
三角图 Carothers 方程

## Abstract

During the last two decades, legislation in many countries on the reduction of the volatile organic content of paints and coatings has resulted in the development of many new water-reducible coatings. Among these is the water-reducible epoxy-acrylic composition. It is suitable for a metal coating, especially for an interior can coating. Several commercially available methods have been developed to combine epoxy resin with carboxyl acrylic polymer together. For example, epoxy-acrylate composition is formed from the epoxy resin by the grafting of addition polymer onto aliphatic backbone carbons of the epoxy resin, such grafting being at carbons that have either one or two hydrogens bonded thereto in the ungrafted state. In another preferred method, self-emulsifiable mixtures are prepared by esterifying epoxy resin with carboxyl acrylic polymer in an organic solvent medium in the presence of tertiary amine. Then the adduct react with a base and render it self-dispersible into water in neutralized form. Compared with the free-radical grafting method, the high molecular weight and complexity of the copolymers formed herein lowers the proportion of curing agent needed, and this provides tougher and more impact resistant cured coatings. Indeed, considerable chemical and water resistance is obtained in the absence of curing agent, so it can be omitted. However, from the standpoint of gelation theory, this esterifying practice normally leads to gel because there is more than one equivalent of oxirane functionality in each difunctional epoxide molecule per molecule of carboxyl-functional polymer. Fortunately, the presence of enough amine prevents gelation to occur till the oxirane functionality is entirely consumed.

Although this creative technique involving epoxy resin esterifying with carboxyl acrylic resin in the presence of tertiary amine has many advantages, the extensively industrial utility is limited for the following reasons:

1. The selection and proportion of reactants is only based on the experience and, sometimes, improper recipes lead to the useless gelation of reaction system.
2. The large proportion of amine functions to avoid gelatin in a fashion which is still not fully understood.

The purpose of this article is to highlight the effects of factors on the gelling of esterification system, such as the average molecular weight of epoxy resin, the solid content of system, the type of amine, the mole ratio of the reactants. Firstly, the fixed gel/nongel point and critical gel point experiments are designed for formulating the regulation of esterification reaction between epoxy resin and carboxyl acrylic polymer in the presence of tertiary amine in organic solvent. Ternary diagrams are employed to illustrate experimental results. It is disclosed that some factors, such as mole ratio of the ternary reactants, molecular weight of epoxy resin, even the hydrophilic solvent content of system, play important roles in the gelling effect of esterification reaction. In order to explain these experimental results, a suggested reaction process is put forward and, subsequently, a critical gel equation is derived from Carothers gelation theory. The equation provides an explicit connection between the critical gel composition and the relevant parameters of the reaction system such as average carboxyl functionality of acrylic resin, average molecular weight of epoxy resin, the base intensity of tertiary amine, and the solid content of system. The regressive critical gel curve based on the equation is well consistent with the experiment data. It expresses that the suggested reaction process is reasonable. Then, based on the critical gel equation, the important factors that influence the esterification result are discussed qualitatively. All the achievements are beneficial to understanding the reaction process and avoiding useless gelation in preparing the water-reducible compositions. Finally, to meet the very demanding requirements of end use, a series of aqueous coatings based on epoxy-acrylic composition are prepared in different reactants proportion. The composition can be applied satisfactorily by any conventional method known to the coating industry. Spraying, rolling, dipping, flow coating and electrodeposition methods can be used for both clear and pigmented films. The film thickness of such coatings is usually less than about 0.08 mm. A number of testing procedures are employed to define the suitability of a given composition for commercial use, such as good storage stability of the composition, excellent adhesion, water resistance and salt solution resistance. The interesting result is that the favorite recipes are the points which are closed to the critical gel curve in ternary diagram.

**Keywords:** Waterborne industrial coatings, Epoxy resin, (carboxyl-)Acrylic resin,  
Esterification, Composition, Gelation, Ternary diagram, Carothers equation

## 郑 重 声 明

本人的学位论文是在导师指导下独立撰写并完成的，学位论文没有剽窃、抄袭等违反学术道德、学术规范的侵权行为，否则，本人愿意承担由此产生的一切法律责任和法律后果，特此郑重声明。

学位论文作者（签名）：孙绍辉

2005 年 6 月 6 日

# 第1章 绪论

涂料是国民经济各部门不可缺少的配套材料,广泛应用于各类建筑物、各种工业制品(如飞机、火箭、人造卫星、汽车、船舶、机械电子和轻工家电等)的装饰保护以及各类钢铁设施(如码头、海洋石油钻井平台、石油化工装备、输送管道、输变电塔和桥梁等)的防腐保护<sup>[1]</sup>。传统的低固含量溶剂型涂料约含 50 % 的有机溶剂。这些有机溶剂在涂料的制造及施工阶段排入大气,污染环境,危害人类健康。随着经济的发展和人类生活质量的提高,人们要求保护自我生存空间的呼声也越来越高,环保法规也越来越严格。美国已从“66 法规”发展到现在的“1113 法规”。该法规规定:建筑平光涂料的 VOC 在 2001 年降至 100g/L, 2008 年降到 50g/L;工业涂料的 VOC 已从 1990 年的 420g/L 降至 1993 年的 340g/L, 2000 年将继续降至 250g/L 以下。我国也于 2002 年 1 月 1 日起首次实施了室内装饰装修材料内墙涂料中有害物质限量标准<sup>[2]</sup>(见表 1-1)。规定水性内墙涂料中挥发性有机化合物(VOC)不得高于 200g/L。

表 1-1 室内装饰装修材料内墙涂料中有害物质限量标准 GB18582-2001

项目		限量值
挥发性有机化合物(VOC)/(g/L)		200
游离甲醛/(g/kg)		0.1
重金属/ (mg/kg)	可溶性铅	90
	可溶性镉	75
	可溶性铬	60
	可溶性汞	60

环保法规的加强,迫使世界各大涂料公司纷纷致力于节能低污染的水性涂料、粉末涂料、高固体分涂料和辐射固化涂料的开发应用。这一发展趋势可由表 1-2 看出。2000 年,水性工业涂料已占工业涂料总量的 26%,预计到 2015 年,占工业涂料总量的 40%。

表 1-2 世界工业涂料总体技术的发展及预测

工艺技术	1995 年	2000 年	2005 年	2015 年
低固体溶剂型涂料	39.5	30.5	15.0	7.0
高固体溶剂型涂料	12.5	12.0	10.0	8.5
水性电泳涂料	8.5	10.0	15.5	17.0
其它水性涂料	14.0	16.0	19.0	22.5
活性体系涂料	14.0	15.0	16.5	17.5
粉末涂料	8.0	12.0	17.5	20.0
辐射固化涂料	3.5	4.5	6.5	7.5

自表 1-2 可见,随着人们环保意识的不断提高和环保法规的日趋严格,水性涂料将成为 21 世纪世界涂料市场的主角,目前我国也拥有巨大的市场。据不完全统计,我国工业涂料的年需求量在 170 万吨左右,其中可由水性工业防腐涂料替代的达 100 万吨,广泛应用在石油、化工、汽车、火车、船舶、冶金、五金交电、电力、建筑等各个领域。而目前这些领域所使用的几乎全部为溶剂型涂料,每年的有机溶剂挥发量达 80 万吨,资源浪费约 30 多亿元,不仅带来了巨大的环境危害,也浪费了大量的资源。如果用水性工业涂料替代传统涂料用量的 1/3,将可节省资源浪费价值 10 亿元。国产水性工业涂料的开发成功与推广,不仅具有极好的环境效益,也将具有巨大的经济效益。

## 1.1 水性涂料的命名

以水为分散介质的涂料名称很多,有时候会混淆使用,有必要加以说明。例如水性(waterborne),水基(water-based),水溶性(water-soluble),水乳液(emulsion),水乳胶(latex)水稀释性涂料(water-reducible)。通常,水性范畴较广,以水为主要液态组分。水基多见于过期文献,意义近乎于水性。需要指出的是,在涂料工业领域,人们习惯于××基表示涂料中含有该种树脂,如醇酸基水性涂料。其他名称范畴较小。水溶性代表真溶液,水稀释性表示涂料粘度可以轻易加水稀释。乳液表示通过乳液聚合得到的聚合物粒子分散于水相。胶乳表示聚合物的粒子分散在水相,但不一定通过乳液聚合得到。



## 1.2 水性涂料的制备方法

水性涂料的制备方法可以分为物理法和化学法两大类。

### 1.2.1 物理方法

机械法即直接乳化法。可用球磨机、胶体磨、均氏器等将树脂预先磨成微米级的树脂粉末，然后加入乳化剂水溶液，再通过机械搅拌将粒子分散于水中；或将树脂和乳化剂混合，加热到适当的温度，在激烈的搅拌下逐渐加入水而形成乳液。用机械法制备水性树脂乳液的优点是工艺简单，所需乳化剂用量较少，但乳液中树脂分散相微粒尺寸较大（微米级），粒子形状不规则且尺寸分布较宽，所配得的乳液稳定性差，粒子之间容易相互碰撞而发生凝结现象，并且该乳液的成膜性能也欠佳。当然提高搅拌分散时的速率和温度可以促进乳化剂分子在树脂微粒表面更为有效地吸附，使得树脂微粒能较为稳定地分散在水相中。

相反转法，相反转是一种制备高分子量树脂乳液较为有效的方法，相反转指多组分体系（如油，水，乳化剂）中的连续相在一定条件下相互转化的过程。如在水/油/乳化剂体系中，其连续相由油相向水相的转变。在连续相转变区，体系的界面张力最低，因而分散相的尺寸最小。通常的制备方法是在高剪切力条件下先将乳化剂与树脂均匀混合，随后在一定的剪切条件下缓慢地向体系中加入水，随着加水量的增加，整个体系逐步由油包水型 W/O 转变为水包油型 O/W，形成均匀稳定的水可稀释体系。乳化过程通常在常温下进行，对于固态树脂，往往需要借助于少量溶剂和加热使树脂粘度降低后再进行乳化。

物理方法得到的胶粒是微米级的，稳定性较差。而且两亲的乳化剂小分子，也会影响涂膜的耐水性。对制备高效能工业水性涂料是不合适的。

### 1.2.2 化学合成方法

自由基聚合法。其中应用最普遍的是乳液聚合法。生产的乳胶漆广泛用于建筑和装饰领域<sup>[3]</sup>。作为工业涂料，小分子乳化剂也会影响涂膜的耐水性。

近年来，通过化学改性，形成水性涂料的方法受到人们越来越多的重视<sup>[4]</sup>。丙烯酸树脂，醇酸树脂，聚酯，环氧树脂，聚氨酯，以及乙烯基树脂等<sup>[4-9]</sup>，这

些以前在有机溶剂中广泛使用的合成树脂通过改性,在原先亲油的分子链段上引入亲水的基团,加水后,疏水性高分子链就会聚集成微粒,离子基团或极性基团分布在这些微粒的表面,由于带有同种电荷而相互排斥,只要满足一定的动力学条件,就可形成稳定的水性乳液。这种化学改性方法,利用既有的各类树脂,对它们进行水性化改造。一般不需要使用小分子乳化剂,使传统的溶剂型涂料品种重新焕发青春。

### 1.3 水性涂料的分类

由于制备方法不同,最终形成的水性涂料在外观和物性上存在较大的差别,按照物理性质的不同,主要可分为3种类型,①水分散型乳液,一般由乳液聚合法制得,分子量大,粒径介于 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ ;②水溶分散型或称胶体分散型,分子量小于水分散型,粒径 $20\sim 100\text{nm}$ 之间,属热力学稳定体系。③水溶型,分子量最低,外观透明,性质接近于高分子溶液。三种类型水性涂料物理、应用性能的重要差别如表1-3所示。其中,胶体分散型乳液是纳米型涂料,可以由微乳液聚合法或化学改性法制得,具有一些特殊的物理化学特性。是近年来研究开发的热点。

表 1-3 水性涂料物理性能和应用性能比较

性能	水分散型	胶体分散型	水溶型
外观	不透明,呈现光散射	半透明,呈现光散射	透明
粒径/ $\mu\text{m}$	$\geq 0.1$	$0.02\sim 0.1$	$< 0.005$
自聚集常数	$\sim 1.9$	$1.0\sim 0$	0
分子量	$10^6$	$2\times 10^{4-6}$	$(2\sim 5)\times 10^4$
固含量	高	中	低
耐久性	优	优	很好
粘度控制	外加增稠剂	加入共溶剂增稠	由聚合物调节
组成	复杂	居中	简单
颜料分散	差	好~优	优
应用问题	多	一些	几个
反射光泽	低	较接近水溶型	高
粘度	低,与聚合物分子量 无关	较粘,稍取决于聚合 物分子量	完全取决于聚 合物分子量

## 1.4 发展水性涂料面临的问题

水性涂料在制备和使用中具有节约资源, VOC 排放量低, 绿色环保等优点, 是二十一世纪各国重点发展的环保型涂料。但是, 由于水和有机溶剂相比, 有一些特殊的理化性质, 这给水性工业涂料带来一些缺点。例如, 水的表面张力大, 使水性涂料在基体上形成涂膜时, 润湿性, 流平性不好, 易流挂。水的导电性好, 使金属涂装表面容易生锈。为了克服水做溶剂带来的缺点, 往往需要在水性涂料配制时, 加入各种有机化合物助剂, 以改善涂膜的性能。例如, 加入一定比例的水溶性有机溶剂, 改善涂膜的流平性, 润湿性以及涂料的储存稳定性。加入防腐剂防止涂料霉变。加入表面活性剂降低涂料的表面张力等。这些助剂多数是挥发性的, 将增加水性涂料 VOC 的排放量。因此, 需要明确, 现阶段所谓的水性涂料, 是相对于传统的溶剂稀释型涂料, 用水做主要溶剂的水可稀释型涂料。根据使用需要, 其中仍然存在有机挥发性成份。

相对于西方发达国家, 我国的水性涂料研发起步较晚, 主要产品是以乳液聚合为手段生产的乳胶漆, 耐水性和附着力稍差, 多用于建筑领域。在工业防腐领域, 由于水性涂料的配制远较溶剂型涂料复杂, 同时受性能/价格比的限制, 目前还不能与传统溶剂型涂料抗衡。因此, 尽快提高水性涂料的整体性能, 降低生产成本, 是在我国工业领域推广使用水性涂料的迫切任务<sup>[10]</sup>。

## 1.5 本论文的研究方向

根据前面所述, 单个树脂在水性化后, 性能往往不如同类的溶剂型涂料<sup>[11]</sup>。例如, 丙烯酸酯类水性涂料, 可分为热塑性涂料和热固性涂料两大类。热塑性涂料的成膜物为不可交联型丙烯酸酯类乳液, 所得涂膜的光泽、耐水性、耐溶剂性和耐污染性较差, 硬度和抗张强度等力学性能也相对不足, 多用于建筑和装饰领域。而采用可交联型聚丙烯酸酯乳液为成膜物的新型热固型水性涂料<sup>[12-16]</sup>, 由于在固化过程中形成了三维网状结构, 使涂膜的耐水性、耐污染性和硬度等力学性能均得到了很大提高, 但交联型的聚丙烯酸酯乳液固化温度较高, 乳化剂小分子会降低漆膜耐水性, 还不能完全满足工业涂装的要求。为了改变这种状况, 人们尝试将各种类型的树脂混合, 以做到取长补短。但是, 简单的物理混合, 由于聚合物之间的相容性不好, 存在着相分离, 达不到预期的效果。必须通过化学键把

不同的树脂强制结合在一起<sup>[17,18,19]</sup>,以达到最佳的分散效果,才能充分发挥各种树脂的优势。近年来,在可交联丙烯酸乳液的基础上,复合耐腐蚀性,耐溶剂性,耐高温性的其它树脂成分<sup>[20-22]</sup>,如环氧树脂,聚氨酯,有机硅等。得到的复合型水性涂料广泛的应用于环境苛刻的工业领域。例如,用有机硅氧烷改性聚丙烯酸酯乳液,由于硅烷的引入使该类乳液涂膜的耐候性、耐污染性及对基材的附着力等都得到了极大改善<sup>[23-29]</sup>。又比如在乳液聚合时,使大分子链中引入可反应基团<sup>[30-37]</sup>(如羧基、羟基等),反应结束后加入能与大分子链上活性基团发生交联的水性或水分散型低聚物,如甲基酚醛树脂、三聚氰胺树脂、水溶性脲醛树脂、水分散环氧树脂乳液等,当烘烤时发生交联,形成不溶不熔的体型聚合物。

考虑到环氧树脂和丙烯酸酯类树脂都是涂料家族的重要成员,双酚 A 型环氧树脂<sup>[38]</sup>,结构中的芳环赋予涂膜硬度和良好的抗化学品性,而醚键便于分子链的旋转,又使涂膜具有一定的韧性。结构中含有的许多羟基和醚键,使涂膜和金属,陶瓷,玻璃混凝土,木材等极性底材的附着力好。含有的环氧基使环氧漆膜在固化时体积收缩率低。这些优点使环氧树脂成为常用的耐腐蚀涂料,但美中不足的是结构中存在的大量芳环,使得环氧树脂在光照下容易发黄,甚至粉化。而丙烯酸酯类树脂<sup>[39,40]</sup>对光的主吸收峰处于太阳光谱范围之外,所以用它制成的丙烯酸酯漆具有特别优良的耐光性和耐户外老化性。还可以通过变换不同的共聚合单体,调整不同的分子量及交联体系等一系列措施,变化涂料的各方面性能,制成多种不同性能及应用面的涂料。

两种树脂的互补性很强,含有的羟基,羧基等官能团,在涂料体系中也具有很强的代表性。如果利用这两种现有的树脂品种,对树脂间的化学接枝复合技术进行研究,不仅可以合成新型的环氧丙烯酸酯类复合水性树脂,还可以揭示树脂间化学接枝的普遍规律,为今后其它树脂间的复合积累经验。为此,把环氧丙烯酸酯类复合水性涂料的制备作为本论文研究的方向。关于环氧树脂和丙烯酸酯类树脂复合技术的研究概况,将在下章详细介绍。

## 第2章 文献综述

在确定了制备环氧-丙烯酸酯类树脂复合水性涂料的研究方向之后,本章介绍这方面的相关文献研究和报道情况。通过对文献的具体分析,进一步确定研究内容和安排具体的实验工作。

### 2.1 环氧-丙烯酸酯类树脂复合物制备方法的分类原则

双酚 A 型环氧树脂, 结构见图 2-1, 虽然分子中可以参与反应的键很多,

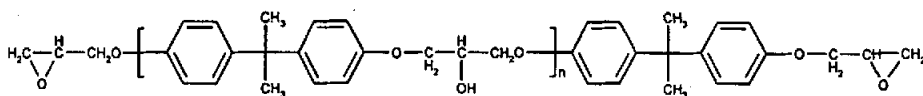


图 2-1 双酚 A 型环氧树脂结构图

但反应活性最高的首先是环氧键, 其次是醚键邻近碳上的  $\alpha$ -H 原子。环氧键在不同条件下开环, 可以与羧基进行酯化反应, 与胺基, 羟基进行反应。而  $\alpha$ -H 原子则可以在自由基引发剂的引发下形成自由基, 与含有双键的物质进行共聚反应。从原则上说, 将环氧和丙烯酸树脂进行复合时, 就是利用这两种反应位置。可以根据这一原则, 将制备方法分为两个大类: 一类是利用醚键邻近碳上的  $\alpha$ -H 原子和丙烯酸的双键通过自由基接枝聚合的方法制备环氧-丙烯酸树脂的接枝物, 我们称之为自由基聚合法; 另一类是通过丙烯酸树脂中的羧基和环氧树脂中的环氧基酯化制备复合物, 我们称之为酯化法。这样, 自由基聚合法是环氧树脂和丙烯酸 (或其酯类) 单体之间的共聚接枝反应, 反应之后大分子内含有环氧基团留待以后交联固化。而酯化法则可以是环氧树脂和丙烯酸树脂两种聚合物之间的化学反应, 由于丙烯酸树脂大分子内双键已经通过聚合而消失, 所以酯化之后大分子内部不含有双键, 只含有未反应完的丙烯酸树脂中的羧基。当然, 酯化法也可以在环氧树脂和丙烯酸单体之间进行, 反应之后丙烯酸分子中的双键仍然保留下来, 作为大分子单体进一步乳液聚合。不管哪一类方法, 要使聚合物最终能稳定的分散在水中, 必须在丙烯酸酯类聚合物链上引入足够多的极性基团 (如

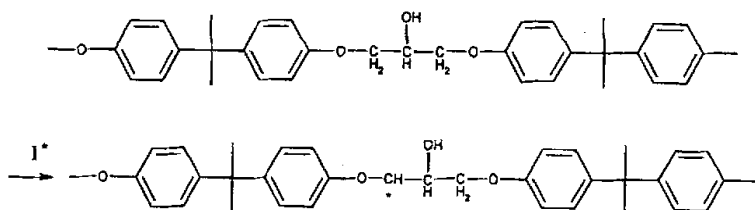
甲基丙烯酸), 经碱中和后, 转变为亲水的离子基团, 把聚合物的憎水部分包裹在里面, 形成稳定分散的复合乳液。

下面就这两大类制备方法的研究情况逐一介绍。

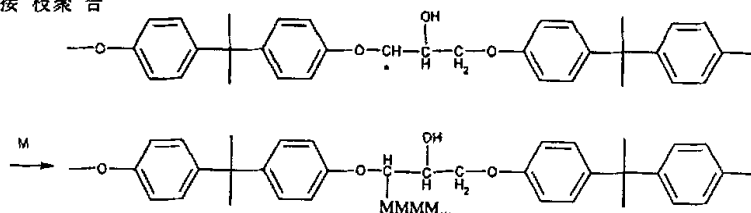
## 2.2 自由基聚合法

环氧树脂虽然无不饱和双键, 但含有醚键, 其邻位碳上的  $\alpha$ -H 原子和叔碳原子上的 H 原子相对而言较活泼, 在引发剂自由基作用下可能形成自由基, 从而引发接枝反应。下面以其中的 1 个  $\alpha$ -H 为例, 见图 2-2, 说明可能的反应机理<sup>[41]</sup>。

(1) 链引发  $I_2 \longrightarrow 2I^\bullet$



(2) 接枝聚合



M 为丙烯酸酯类单体

图 2-2: 环氧树脂接枝反应示意图

上述反应因聚合方式的不同, 又可分为两种, ①水相中的乳液聚合法, ②在溶剂中反应的溶液聚合法。

### 2.2.1 乳液聚合法

1977 年, Brown 等报道在丙烯酸酯类乳液聚合过程中添加约 10% 环氧树脂, 得到复合乳液<sup>[42]</sup>, 加热交联固化后, 涂膜均一透明, 可用做食品包装, 卷材漆。1986 年, Minnis<sup>[43]</sup>等发表的专利在预乳化环氧树脂存在下, 进行乳液聚合

反应,制备的环氧丙烯酸类复合乳液在使用时加入氨基树脂,用做层压粘合剂。有效期从机械共混时的一小时延长至一星期。

该方法在环氧树脂的存在下,进行常规的乳液聚合反应,即所谓的杂化乳液聚合(Hybrid emulsion polymerization),特点是工艺简单、成熟、反应条件温和,少用或不用有机共溶剂。环氧树脂可以和单体、引发剂一起乳化,也可以预先单独乳化;加料方式可以是半连续法也可以是间歇法。并且可以通过丙烯酸类单体的选择和聚合工艺的改变,制备成核壳,多层结构,互穿网络等多种形态结构的乳液(形态有关内容见第2.5节)。近年来,围绕工艺条件的优化,反应机理的探讨,固化条件的改进,乳胶粒的形态设计等问题国内外一直在广泛研究。陈良远<sup>[44]</sup>等介绍在不高的搅拌速率下,把环氧和单体一起乳化后再引发聚合,制得的环丙复合乳液平均粒径小于 $0.4\mu\text{m}$ ,存放时间超过六个月。可用于多层塑料复合薄膜的粘合剂。武利民等<sup>[45, 46]</sup>用乳液接枝聚合方法制备环氧树脂/丙烯酸树脂的复合胶乳水分散体系,考察了不同引发剂用量、乳化剂用量、单体浓度对复合胶乳粒径、接枝率、分子量的影响,并对这类复合胶乳体系的接枝机理进行了探讨。研究成果也已申请了专利<sup>[47]</sup>。D. DE WET-ROOS<sup>[48, 49]</sup>等人用低分子量聚丙烯酸树脂做表面活性剂稳定环氧树脂,在此基础上进行乳液聚合。研究电解质,引发剂,中和剂,搅拌速率等因素改变对乳液聚合反应动力学的影响。并推测了环氧存在时乳液聚合的反应机理。1998年汪新民<sup>[50]</sup>刘方方<sup>[51]</sup>等人合成的单组分常温交联环氧-苯丙复合乳液,便于储存,运输,施工,同时苯乙烯的引入也降低了成本。

### 2.2.2 溶液聚合法

20世纪80年代初开始,Woo J. T. K., Ting, V., Evans, J.等人在专利<sup>[52-53]</sup>,国际会议<sup>[54, 55]</sup>,杂志中<sup>[38, 56, 57]</sup>,报道了在亲水溶剂中将丙烯酸类单体接枝到环氧骨架上,得到不易水解的水性环氧丙烯酸树脂。反应为自由基机理,关键是要加入不少于3%的自由基引发剂,最终产物包括①未接枝的环氧树脂,②丙烯酸树脂和环氧树脂的接枝物,③游离的聚丙烯酸酯。用碱中和产物,可得稳定水基乳液。溶液聚合接枝的优点是摆脱了乳液聚合条件的束缚,聚合反应不再需要乳化剂,反应温度可超过 $100^{\circ}\text{C}$ ,环氧树脂的用量和分子量等条件可在更宽的范围

内调整,从而为产品配方设计提供更大的舞台。另外,乳液的稳定性好于乳液接枝共聚法,工业化背景广阔。国内外相关的研究一直也很活跃。发表的主要成果有:1985年,Martino<sup>[58]</sup>把环氧接枝丙烯酸复合乳液和自交联丙烯酸乳液,环氧磷酸酯乳液共混,得到自交联型啤酒、罐头内壁涂料。1992年Woo<sup>[59]</sup>等披露用有机磷催化环氧树脂丙烯酸接枝共聚,制得稳定性更好的水基复合分散体。有机磷酸的用量0.05%-0.1%、引发剂用量减少至2%以下。1993年魏国东<sup>[60]</sup>申请的专利直接利用高分子量环氧树脂与磷酸反应制得环氧磷酸酯后,再与丙烯酸酯类接枝共聚,得到水性防腐涂料,漆膜耐高酸,抗冲击,耐弯折,抗碱且附着力好。1994年朱国民<sup>[61]</sup>等将丙烯酸单体与环氧磷酸酯接枝共聚,引入强亲水性基团-COOH使树脂水性化。讨论了制备环氧磷酸酯时磷酸量,丙烯酸量,环氧树脂分子量,及其他反应条件,如引发剂等对环氧酯-丙烯酸接枝共聚物水分散稳定性的影响。测定了接枝共聚物的异常粘度-浓度曲线。另外国内相关研究机构和厂家也利用溶液接枝的方法研制出水性防腐涂料<sup>[62, 63, 64, 65]</sup>,并进行了工业化,产品主要用于汽车底漆。

## 2.3 酯化法制备复合乳液

酯化法就是用丙烯酸酯类树脂中的羧基和环氧树脂中的环氧基开环酯化。酯化反应方式主要有两种:①环氧树脂先和(甲基)丙烯酸单体的羧基酯化,再利用丙烯酸中的双键与丙烯酸酯共聚。②先得到丙烯酸酯类树脂预聚物,其中的羧基再使环氧树脂开环酯化。

### 2.3.1 环氧和单体酯化

环氧树脂与含羧基的(甲基)丙烯酸酯类单体的酯化反应有很多人研究<sup>[65-70]</sup>,尤其是双酚A型环氧与丙烯酸单体的酯化物是涂料工业中应用最为广泛的一种。酯化反应温度一般控制在60-130℃,为提高酯化反应速率,避免凝胶,往往加入胺类,KOH,季胺盐等做催化剂。常州涂料化工研究院夏范武<sup>[71]</sup>等在环氧树脂的两端引入不饱和双键,与丙烯酸类单体共聚得到环氧丙烯酸共聚乳液,以此为基料,制成性能优良,储存稳定的色漆。提高了水性丙烯酸类涂料的耐蚀性和丰满度。



### 2.3.2 环氧和丙烯酸酯类树脂酯化

1981 年 Matthews<sup>[72]</sup>, 1984 年, Chu<sup>[73]</sup>、Ting<sup>[74]</sup>等人先将丙烯酸酯类混合单体在引发剂的作用下于溶剂中聚合, 第二步将聚合后的丙烯酸树脂在叔胺的参与下和环氧树脂反应, 最终形成富含羧基的透明环氧丙烯酸树脂 (其中环氧至少占聚合物总质量的 40%)。涂料测试表明这种方法制备的水性复合乳液, 具有良好的附着力、机械强度、耐污染性好和耐溶剂性能。和自由基接枝法相比, 产物分子量更大, 几乎没有游离的小分子。因此固化时可不用交联剂, 直接用作罐头, 饮料内壁涂料和汽车涂料。还可作为高分子表面活性剂, 在此基础上进一步乳液聚合或和其它树脂共混, 以降低成本, 调整、改进涂料性能<sup>[73, 75]</sup>。该方法工艺简单, 具有工业化前景, 但反应的条件如果控制不好, 将会导致凝胶。

到目前为止, 该反应确切的反应机理还不十分清楚。Ting<sup>[74]</sup>推测胺与羧基成盐, 并随分子量增加使产物从溶剂中析出, 形成非均相的胶体, 避免了进一步反应产生凝胶。Spencer<sup>[75]</sup>觉得叔胺和羧基是竞争关系, 有少量水存在时, 分别和环氧基团生成酯化物和季胺盐。无论哪种推测, 还都没有实验证据。McKenna<sup>[76]</sup>等人归纳了环氧与伯胺, 羧酸间反应的活化能 (图 2-3), 对加入固化剂, 室温固化后的聚合物性能进行了考察。认为在羧基浓度不太低时, 羧基与环氧基团的反应 (R<sub>3</sub>) 是体系交联固化的主反应。但他没有研究环氧, 叔胺和丙烯酸酯类树脂体系的反应情况。

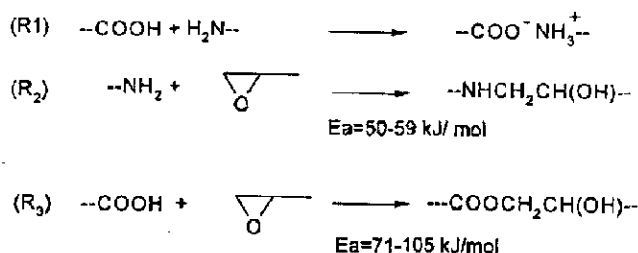


图 2-3: 羧酸、伯胺、环氧基之间反应示意图

### 2.4 复合涂料的其他制备方法

除了上述单个反应位的制备方法以外, 环氧-丙烯酸酯类复合乳液的制备方法还有同时利用两种反应位置的情况。利用环氧基团和羟基官能团 (如双酚 A)

醚化反应, 1993 年, Woo<sup>[77]</sup>等先通过溶液共聚, 合成含环氧基团的 EHA/GMA=96/4, Mn=3300 的树脂, 接着 140-150℃和双酚 A, 170-180℃和环氧树脂醚化反应, 再和 (甲基) 丙烯酸接枝共聚获得水分散性。这样得到的三元共聚物除环氧外还包括亲水的羧基链和憎水的脂肪烃链, 具有亲水, 亲油性。做为涂料可以直接用于涂布含油渍的金属表面, 同时避免了小分子润湿剂的使用, 减少 VOC 的排放。1994 年, Craun<sup>[78]</sup>等用低分子量 (2000-20000) 的不饱和聚酯做溶剂与环氧和丙烯酸类单体共聚, 然后用胺/水混合物乳化。由于减少了挥发性共溶剂的使用。得到的三元共聚乳液涂料 VOC 极低。1998 年, Pedersen<sup>[79]</sup>等用含共轭双键和碳碳三键并能和环氧官能团反应的物质 (如山梨酸) 做为桥梁, 通过酯化、溶液共聚把环氧和丙烯酸树脂有机结合, 涂膜固化后具有优异的柔韧性、附着力和耐腐蚀性。进入二十一世纪, 涂料向着专业化, 精细化, 功能化方向发展, 2003 年, Weizhi Wang<sup>[79]</sup>利用环氧丙烯酸树脂为基体制备了紫外固化光纤涂料。Wenfang Shi<sup>[81]</sup>, 等通过环氧丙烯酸酯和有机磷酸酯反应, 增加材料的阻燃性。

## 2.5 复合乳胶粒的形态结构

环氧-丙烯酸复合乳胶粒的形态与制备方法紧密相关, 而形态又对涂膜的性能产生重要影响。如软壳硬核的核壳结构既降低了成膜温度, 又提高了涂层的冲击强度。互穿网络、微凝胶等结构提高了涂膜硬度和耐水, 耐腐蚀性。有关乳胶粒形态的研究国内外都很活跃。一般来说接枝后的水分散体系类似核壳结构, 环氧部分处于乳胶粒内部, 亲水性丙烯酸树脂部分处于乳胶粒外层。丙烯酸树脂和环氧的接枝物有增容作用, 能减少两种树脂的界面张力使乳胶粒稳定存在 (如图 2-4)。而采用水相乳液聚合方法制备的复合乳胶粒多半具有更为复杂的微观结构如互穿网络, 多层核壳等。

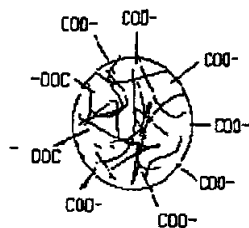


图 2-4: 接枝复合水分散体系核壳结构示意图

### 2.5.1 核壳结构

1986 年, Abbey 等 发表的专利介绍用两阶段乳液聚合, 其中第一阶段加入预乳化环氧树脂, 制备具有核壳结构的复合乳胶粒<sup>[82]</sup>。加固化剂常温固化。产品性能优于一阶段乳液聚合。汪新民等人采用核壳乳液聚合, 并在核中加入供交联环氧树脂, 聚合完成后, 加入固化剂, 合成单组分核壳型常温交联环氧-苯丙乳液<sup>[50]</sup>。2000 年余樟清等研究了乳胶粒组成对含有环氧基、羧基和胺基的丙烯酸酯多层核壳型乳液聚合稳定性的影响规律, 探讨了聚合过程的凝聚机理<sup>[83]</sup>。

### 2.5.2 互穿网络

胶乳型互穿网络 (LIPN) 或半互穿网络 (semi-LIPN) 也属复相结构, 通过各相之间的协同效应可显著提高聚合物的耐磨、耐水、耐候、抗污等性能。制备环氧/丙烯酸树脂互穿网络的研究一直比较活跃。Scarito P.R.<sup>[84]</sup>报道用环氧 (Epon 828) 和丙烯酸丁酯以及甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 制备同步互穿网络 (SINs), GMA 的用量对形态影响很大。杨卫疆<sup>[85]</sup>等人用优化工艺合成环氧树脂-丙烯酸酯树脂的混合物乳液, 在乳液中加入定量固化剂, 室温 24 小时后, 形成了环氧树脂-丙烯酸酯 IPN 材料, 与未形成 IPN 材料相比, 力学性能和耐水性提高。程时远<sup>[86-89]</sup>等采用氧化还原引发体系及复合乳液聚合方法, 系统研究了环氧树脂/聚丙烯酸酯的聚合规律。考察了温度, 引发剂, 乳化剂, 交联剂种类及用量对单体转化率和反应速率的影响。并且通过 IR、DSC、TG、TEM、溶胀比测定等方法考察胶乳型半互穿网络的结构、热稳定性、溶胀性及乳胶膜的吸水性等。Mu-Shih Lin<sup>[90, 91]</sup>用红外和 DSC 等手段研究环氧/丙烯酸酯类半互穿网络或互穿网络的形成过程, 发现环氧和丙烯酸酯类之间存在氢键作用。并提出 interlock 的概念解释半互穿网络或互穿网络形成过程的明显差异。并考察了互穿网络的力学性能。

### 2.5.3 微凝胶

微凝胶是一种分子内交联的大分子, 介于支链型聚合物和空间网状交联聚合物之间。很长一段时间内, 微凝胶的生成是涂料工业中令人讨厌的事, 是产生涂

料缺陷的一个来源。但是, 后来发现如果采用合适的聚合方法和反应条件, 制得的很小的微凝胶粒子对于涂料和其它一些聚合物体系来说是一个很有用的成分, 能够很好的改善体系的各种性能<sup>[92]</sup>。1990 年, Shimada<sup>[93]</sup>在环氧与丙烯酸树脂酯化反应转化率达到 40%后, 加胺/水乳化, 在乳胶粒中进一步反应形成不溶于四氢呋喃的三维网状结构的微凝胶, 用做涂料不需要外加交联剂, 并且降低了烘烤温度。1994 年, Spencer<sup>[75]</sup>提出在丙烯酸树脂和环氧酯化过程中引入少量(甲基)丙烯酸单体, 这样有少量环氧树脂的两端存有双键官能团, 可以在接下来的乳液聚合中和其他单体共聚, 使环氧和丙烯酸复合乳液形成了在乳胶粒里部分交联的微凝胶(microgel)结构。产物不能全部溶于热的 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中。提高了涂膜的耐水性, 耐溶剂性。1996 年, Craun<sup>[94]</sup>先制备液态环氧与丙烯酸树脂的乳液, 然后在乳胶粒中环氧基团和羧基酯化, 形成微凝胶。同时降低了 VOC 量至 0.04kg/L。

## 2.6 各种制备方法的比较和本文的选题

综上所述, 有关环氧-丙烯酸酯类复合乳液的研究国外始于上世纪八十年代, 主要用做食品级的罐头、啤酒、饮料等容器的内壁涂料。对涂膜溶出物限制严格, 耐水性、耐化学品性要求较高。由于实用性很强, 二十多年来, 仅美国就抢先发表了几十篇专利, 基本囊括了各种制备方法。国内这方面的研究大约始于九十年代, 有多家大学和研究所参与, 也有不少论文发表, 但专利不多。主要采用自由基接枝共聚的复合方法, 着重于复合粒子形态、结构的考察, 和工艺条件的改进。通过对以上各种复合方法进行总结和比较, 我们最感兴趣的是 Matthews, Chu, Ting 等人提出的丙烯酸树脂和环氧酯化接枝的复合方法。原因是:

- 1、作为产品, 这种方法制备的水性复合乳液, 具有良好的附着力、机械强度、耐污染性好和耐溶剂性能。和自由基接枝法相比, 产物分子量更大, 几乎没有游离的小分子。因此固化时可不用交联剂, 直接用作罐头, 饮料容器内壁涂料和汽车涂料。另外, 这种产品本身具有自乳化的功能, 可以作为表面活性剂, 进一步乳液聚合或包裹其它疏水型树脂形成共混水性涂料。也可以与价格比较低廉的单体进行种子聚合, 以降低成本。总之, 能够针对不同需要进行改性, 使这种复合物具有很大的发展余地。

- 2、常规的乳液聚合产品中含有难以完全除尽的小分子乳化剂。为此近年来,

大分子乳化剂，反应型乳化剂的研究有许多文献报道<sup>[95-98]</sup>。用酯化法得到的酯化物本身具有乳化功能，就是一种大分子乳化剂，也可通过调节制备方法制成反应型乳化剂，正好迎合了这方面的研究的热点<sup>[99,100]</sup>。

3、由于酯化物本身可以作为乳化剂，还可以将它作为种子，加入第二种单体进行聚合制备核壳材料。当前核壳型乳胶粒的热力学(Sundeberg)、簇迁移动力学(Gonzalez)等基本理论都是在小分子乳化剂的基础上建立的，在进行产品改性研究的同时，我们使用的高分子复合乳化剂还可以为丰富核壳理论的研究提供基础数据。而核壳理论的研究正是我们实验室有良好基础的项目之一，在前几届研究生论文中，曾在热力学动力学理论的基础上建立了一套核壳形态简化计算方法和实验设计方法<sup>[101-104]</sup>。所以如果建立了酯化物合成的基地，今后还有很大发展的空间。

所以我们就选定了环氧和丙烯酸树脂的酯化方法作为本文研究的主要内容。

## 2.7 研究的主要内容和本文的章节安排

在环氧树脂和丙烯酸树脂进行酯化反应时，如图 2-5 所示，反应物中环氧树脂是 2 官能度的，两个环氧基团位在环氧分子的两端。另一个反应物丙烯酸酯类树脂，一个分子链中含有大约几十个羧基，也是多官能度的。在逐步聚合反应中，体系的平均官能度超过 2 之后就可能会出现体型缩聚而产生凝胶，使酯化过程难于进行下去。我们的预实验也发现，酯化过程中容易凝胶。

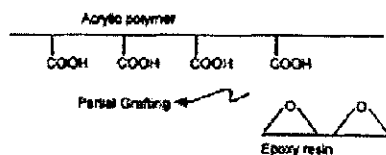


图 2-5 环氧树脂和丙烯酸树脂酯化反应示意图

因此本项研究的主要困难是寻找在酯化过程中避免凝胶出现的工艺条件。二十多年来，国外虽然发表了多篇应用专利，但经我们多次检索、查找，国内外的相关基础研究几乎还是空白，对凝胶产生的机理和影响因素没有全面深入的了解，配方设计也停留在半经验水平，限制了这一复合技术的推广应用。为此首先要从基础研究入手，详细了解凝胶机理，建立描述避免凝胶化的数学模型，通过

方程式的定量描述使酯化物的制备建立在牢固的基础上。有了这样的基础，就可以根据需要，制出系列的酯化物，以供涂料配方的选择。

按照这样的原则思路，本论文章节安排如下：

第4章进行酯化反应的一般研究，第5章反应历程的探讨，第6章是 Carothers 凝胶理论模拟凝胶区域边界线。第7章在测定临界凝胶曲线的基础上建立临界凝胶方程式，并通过已知实验结果拟合相关参数。第8章是利用临界凝胶方程式解释并预测实验结果。第9章在详细了解酯化反应规律的基础上，制备一系列的复合物，考察它们的乳化性能和涂膜性能与反应物配比的关系。第10章是本论文的结论和下一步工作打算。

## 第3章 实验方法

### 3.1 主要原料和反应设备

#### 3.1.1 主要原料

##### 1. 酯化反应的主要原料:

环氧树脂（简称环氧或 Ep）是购买的市售工业品，规格见表 3-1。主要指标是环氧值（定义为 100g 环氧树脂中环氧基的摩尔数，单位为 mol/100g）或环氧指数（定义为 1kg 环氧树脂中环氧基的摩尔数，单位为 mol/kg）。环氧树脂 E-51（618<sup>#</sup>）的环氧值为 0.51mol/100g，平均分子量 392；E-12（604<sup>#</sup>）的环氧值 0.12mol/100g，平均分子量 1667。江苏三木集团生产。

表 3-1 两种国产环氧树脂的牌号及规格

牌号	老牌号	环氧值范围 /mol · (100g) <sup>-1</sup>	选用值	平均分子 量	n	软化点 (°C)
E-51	618	≥0.48	0.51	392.2	1.38	<2.5
E-12	604	0.09~0.15	0.12	1666.7	5.87	85-95

在固定点和临界点实验中，为了统一固含量，加料方便，环氧树脂事先用醇醚类混合溶剂稀释，溶解，配制成浓度为 500g/L 的溶液。其中 Ep618<sup>#</sup>混合溶剂正丁醇和乙二醇丁醚体积比为 0.33 / 0.67，Ep604<sup>#</sup>正丁醇和乙二醇丁醚的体积比为 0.23 / 0.77。

丙烯酸酯类树脂是实验室根据文献配方自己制备的。它是（甲基）丙烯酸，苯乙烯，丙烯酸酯类等单体共聚得到的。（简称丙烯酸树脂或 AP）。根据凝胶色谱分析结果，一个分子链中平均大约有 60 个羧基。

酯化反应主要原料还有 N,N-二甲基乙醇胺（简称叔胺，胺或 AM）或一元羧酸（乙酸）为分析纯试剂。

## 2. 其它试剂

制备丙烯酸酯类树脂, 环氧改性等其它用途的试剂列于表 3-2 中。

表 3-2 常用试剂规格, 用途及来源

原料名称	规格	用途	原料来源
无水乙醇	分析纯	破乳剂	洛阳市化学试剂厂
$K_2S_2O_8$	分析纯	引发剂	北京化学试剂三厂
SDS	分析纯	乳化剂	郑州市中联化学试剂厂
$NaHCO_3$	分析纯	缓冲剂	中国医药公司
对苯二酚	分析纯	阻聚剂	开封化学试剂总厂
丙烯酸丁酯 BA	化学纯	主单体	上海化学试剂采购供应站
苯乙烯 St	化学纯	主单体	天津市化学试剂研究所
N, N-二甲基乙醇胺 (以下简称胺或 AM)	分析纯	催化剂	上海化学试剂公司
三乙胺	分析纯	催化剂	上海华彭实业有限公司
三丁胺	分析纯	催化剂	广州化学试剂厂
过氧化苯甲酰 (BPO),	分析纯	引发剂	天津市化学试剂研究所
偶氮二异丁腈 (AIBN)	分析纯	引发剂	天津市化学试剂研究所
4, 4-二羟基二苯丙烷 (双酚 A),	分析纯	扩链剂	天津市化学试剂研究所
$\gamma$ -辛酸	化学纯	改性剂	上海化学试剂公司

其中, 苯乙烯 (St), 丙烯酸丁酯 (BA),  $\alpha$ -甲基丙烯酸 (MAA), 丙烯酸乙酯 (EA) 等单体, 预先减压蒸馏, 除去阻聚剂, 冷藏。

### 3.1.2 主要反应设备

四口烧瓶 (规格 250-2000 毫升不等), 甘油浴, 冷凝管, 电动搅拌机, SZB-1 双柱塞微量计量泵。

## 3.2 丙烯酸树脂的合成及环氧树脂的改性方法

### 3.2.1 丙烯酸树脂的合成方法

这里所谓的丙烯酸树脂并不是纯的丙烯酸均聚物, 它是由甲基丙烯酸 (MAA) 丙烯酸丁酯 (BA)、苯乙烯 (St) 共聚得到的。由于对共聚物配方和结



构的任何改变都会影响到最终产品的性质,为了慎重,本文没有再对配方中的成分进行优化研究,而是基本上按照 Spencer 等报道的配方<sup>[75]</sup>进行制备。为了得到均匀的共聚物,在多种混合单体共聚时<sup>[105]</sup>,采用半连续加料法,使加料速率成为控速步骤,聚合反应始终处于饥饿态。

选用了 3 种配方和制备工艺,情况如下:

表 3-3 丙烯酸树脂的合成配方 (g)

	配方	A <sup>#</sup>	B <sup>#</sup>	C <sup>#</sup>
溶剂	乙二醇丁醚	88	126	126
	丁醇	38	214	214
单体混合物中 各组分	MAA	88.0	114	114
	BA	62.0	80	80
	ST	49.5	64	64
引发剂用量 占混合单体 Wt%	过氧化苯甲酰	6.0	2.6	5.16
	BPO	3%	1%	2%
补加溶剂	乙二醇丁醚	16	0	0
	丁醇	73	0	0

制备工艺:采用溶液聚合的方法,在四口瓶中按配方量加入混合溶剂,120℃时加入 10%的单体和引发剂的混合物,剩余的单体 2 小时滴加完。温度控制在 120—130℃,保温回流 1 小时。配方 A<sup>#</sup>和 B<sup>#</sup>的混合单体比例相同,改变的是引发剂量和溶剂组成。具体差别是:A<sup>#</sup>加入的引发剂量相对大一些,且在反应过程中 A<sup>#</sup>的溶剂量小一些,在反应终了补加剩余部分。B<sup>#</sup>加入的引发剂量相对小一些。溶剂是在反应开始时一次加入。因此 A<sup>#</sup>配方是在高浓度与高引发剂条件下进行的。B<sup>#</sup>配方是在低浓,低引发剂条件下进行的。A<sup>#</sup>反应速率大于 B<sup>#</sup>反应速率。产物的粘度分别为 A<sup>#</sup>7900cp, B<sup>#</sup>8100cp。C<sup>#</sup>配方是一次性加入溶剂,使聚合反应进行的更加平稳,引发剂的量为单体的 2%。得到的丙烯酸树脂溶液的粘度 6500cp,数均分子量 Mn=12200,分子量分布指数 3.22。产物均为为淡黄色透明树脂,理论固含 42.8%,酸值 280mgKOH/g。C<sup>#</sup>6500cp。

在第四章的正交实验中,用 A<sup>#</sup>和 B<sup>#</sup>两种配方进行比较它们对凝胶情况的影响。在三角图研究中均采用 C<sup>#</sup>配方制得的丙烯酸树脂。

### 3.2.2 改性环氧树脂的制备方法

#### 1. 环氧与双酚 A 的反应（临界凝胶点实验用）

在 250ml 装有搅拌和温度计，冷凝管的四口瓶中，加入 20 克乙二醇丁醚，44 克双酚 A(0.193mol)和 100 克 618<sup>#</sup>环氧树脂(0.51mol)，升温到 150℃，加入三丁胺 0.32 克，保温半小时，待环氧指数降至 0.9 mmol/g，补加乙二醇丁醚 130 克，使理论固含量 50%。产品的环氧指数降至 0.449 mmol/g 溶液，固形物的环氧指数为 0.90 mmol/g，用做临界凝胶点实验。

#### 2. 环氧用一元酸改性（正交实验用）

##### (1) 环氧 618<sup>#</sup>改性实验

在 250ml 装有搅拌和温度计，冷凝管的四口瓶中，加入 100 克环氧 618<sup>#</sup>，36 克辛酸，升温到 90℃，加入 1.36 克 N，N—二甲基乙醇胺，体系的酸值逐渐减小。80 分钟后酸值降到 0.99mgKOH/g，90 分钟时，酸值为 0，实测环氧值 1.8mmol/g，理论环氧值 1.9mmol/g。

##### (2) 环氧 604<sup>#</sup>改性实验

在 250ml 装有搅拌和温度计，冷凝管的四口瓶中，加入 100 克环氧 604<sup>#</sup>，加入 8.6 克辛酸，46 克乙二醇单丁醚，体系升温到 100℃时，加入 1.34 克 N，N—二甲基乙醇胺，反应中酸值逐渐减小。90 分钟后的酸值降到 2mgKOH/g 以下，结束反应。产物透明均匀，呈淡黄色。测得实际环氧值 0.26mmol/g。理论环氧值 0.29mmol/g。

### 3.3 测试方法

#### 3.3.1 树脂相对分子量的测定

采用 Agilent 1100 Series 凝胶色谱仪（GPC），流动相 N,N-二甲基甲酰胺，流速 1ml/min，柱长：300×7.5，柱型：PLgel 5μm，固定相：MIXED-C，柱温 25℃，检测器：示差折光检测器。

### 3.3.2 树脂红外光谱的测定

用岛津公司 FTIR8300 红外仪, KBr 压片法研究复合树脂结构<sup>[106]</sup>。扫描条件: Resolution 4 cm<sup>-1</sup>, Nscans 20, Range 4000-400cm<sup>-1</sup>。

### 3.3.3 树脂物性的测定

- 1.环氧基团浓度环氧值或环氧指数用高氯酸-溴化四乙胺法测定<sup>[107]</sup>。
- 2.丙烯酸树脂, 复合树脂的酸值用 KOH 非水滴定法测定<sup>[108]</sup>。
- 3.水性涂料电导率的测定用上海雷磁仪器厂生产的 DDS-307 型电导率仪。
- 4.样品的 pH 值用 PHS-2 酸度计测定
- 5.树脂溶液或乳液的粘度用 NDJ 型旋转式粘度计测定
- 6.水性涂料表面张力用承德试验机总厂生产的 JYW-200A 型自动界面张力仪测定

### 3.3.4 涂料及漆膜性能的测定

#### 1. 涂料测试

水性涂料测试方法总结在表 3-4 中。

表 3-4 涂料性能测试方法

测试项目	依据标准
固含	GB/T 1725-1979(1989) 涂料固体含量测定法
粘度	GB/T 1723-1993 涂料粘度测定法 GB/T 2794-1995 胶粘剂粘度测定方法(旋转粘度计法)
贮存稳定性	GB 6753.3-1986 涂料贮存稳定性试验方法
环氧值	GB 4612-84 环氧化合物环氧当量的测定
酸值	GB 6743-86 色漆和清漆用漆基酸值的测定法
pH 值	PHS-2 酸度计测定

#### 2. 涂膜测试表征方法

漆膜的测试方法总结在表 3-5 中。

表 3-5 漆膜的测试方法

项目	标准
漆膜制备	GB 1727-92 漆膜一般制备法
厚度	GB/T 13452.2-92 色漆和清漆 漆膜厚度的测定
附着力	GB/T 1720-1979(1989) 漆膜附着力测定法 GB/T 9286-1998 色漆和清漆 漆膜的划格试验
柔韧性	GB/T 1731-1993 漆膜柔韧性测定法
耐水性	GB/T 1733-1993 漆膜耐水测定法
吸水率	HG 2-1612-85 漆膜吸水率测定法
耐盐水性	GB 1763-79 漆膜耐化学试剂性测定法
硬度	GB/T 1730-1993 漆膜硬度测定法 摆杆阻尼试验 GB/T 6739-1996 涂膜铅笔硬度测定法
光泽度	GB/T 9754-1988 色漆和清漆 不含金属颜料的色漆漆膜之 20°、 60°、85° 镜面光泽的测定 GB/T 1743-1979(1989) 漆膜光泽测定法
抗冲击力	GB/T 1732-1993 漆膜耐冲击测定法

### 3.3.5 丙烯酸树脂 $pK_a$ 值, 叔胺 $pK_b$ 值的测定

在与反应体系一致的非水溶剂环境中, 用电位滴定法<sup>[109]</sup>测出滴定曲线, 从而求出弱酸碱的离解平衡常数  $pK$  值。

#### 1. 溶液的配制

(1) 配置 10%KOH 醇醚类溶液, 溶剂按合成丙烯酸树脂时的体积比醇/醚=1.9/1, 溶液浓度约 2mol/L, 摇匀静置, 使用时取上清液。

(2) 配置 HCl 醇醚类溶液, 1.67 毫升浓 HCl 用相同的混合溶剂稀释到 100 毫升, 浓度约 0.2mol/L。

(3) 配置 N,N 二甲基乙醇胺醇醚溶液, 2 毫升稀释到 100 毫升, 浓度约 0.2mol/L。

(4) 配置三乙胺的醇醚溶液, 2.74 毫升稀释到 100 毫升, 浓度约 0.2mol/L。

#### 2. 测定方法

取 20 毫升二甲基乙醇胺溶液或其它被滴定溶液, 用 HCl 或 KOH 溶液滴定, 用酸度计记录滴定 pH 值的变化和 HCl 的消耗体积, 画出滴定曲线, 从图上确定  $pK$  值。

## 第4章 环氧/丙烯酸树脂酯化过程凝胶规律的研究

本章对环氧/丙烯酸树脂酯化过程中,影响凝胶产生的各种因素作初步的研究。

### 4.1 凝胶过程及凝胶点的判定

线型缩聚物随着反应的深入,其粘度逐渐变大,但最终的产物总是可溶的,非线型的体型缩聚物则相反,在反应达到某一特定阶段时,其粘度突然变大,同时形成不溶不熔的凝胶。严格地说,凝胶点只是开始产生凝胶的反应程度,凝胶点之后,反应继续进行一直到全部变为凝胶为止。最初出现的凝胶由两部分结构不同的分子组成,其一是网络结构不溶不熔的凝胶大分子;其二是分子量较小的溶胶,它具有线型和支化结构以及可溶可熔的特性,共存于凝胶分子的三维网络结构中,可用合适的溶剂抽提出来。下面以环氧树脂的固化为例,简单讨论凝胶的过程<sup>[110]</sup>。

#### 4.1.1 微凝胶体的形成

对于环氧树脂的固化过程,一般认为,它不是化学反应方程式所表示的那种理想情况,而是一种不均一的状态。它以快速反应的较高分子环氧树脂齐聚物的反应物为核心,先在体系中产生不均一的微凝胶体 (microgel), 这种微凝胶体逐步长大,最后形成大凝胶体。电子显微镜研究结果证实图 4-1 中所生成的第一次微凝胶体尺寸很小,直径仅在 10-50nm 间,第二次微凝胶体直径在 200-500nm 之间,并与第一次微凝胶体共存。

#### 4.1.2 大凝胶体的形成

大凝胶体的形成有一个过程,体系刚到达凝胶点  $P_g$  (临界反应程度) 时,开始出现直径在 10~50nm 间的微凝胶体,肉眼很难辨识,溶胶分数  $W_s$  仍然等于 1,但因微凝胶已经出现,体系变得不均一,所以称为化学上的凝胶点或理论上的凝

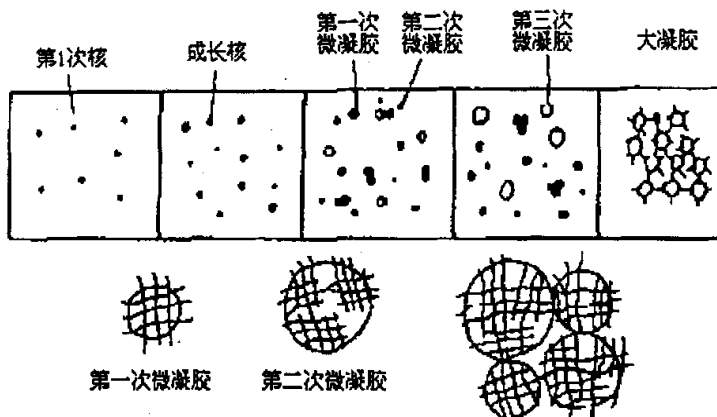


图 4-1 环氧树脂凝胶体的形成示意图

胶生成点。当超过凝胶点时，体系由凝胶和溶胶两部分组成，随着反应程度的加深，人的肉眼已经可以清楚的看到，这时的凝胶点称为物理上的凝胶点。最后完全凝胶化时， $W_s=0$  时， $P=1$ ，体系就成了一个不溶不熔的凝胶体系。这样一个过程意味着体系从微凝胶体逐渐生成大凝胶体。从起始状态经过微凝胶体，大凝胶体直到形成凝胶状聚合物，见图 4-2。

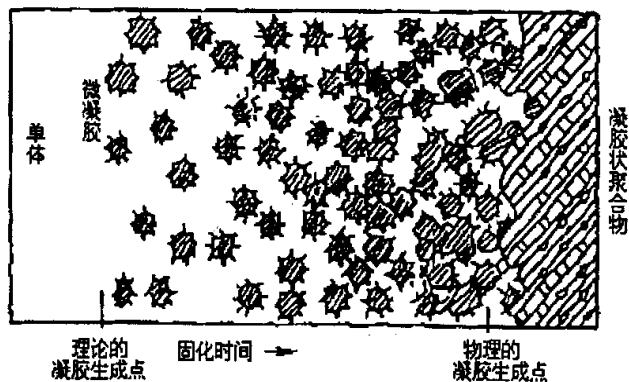


图 4-2 环氧树脂凝胶状聚合物形成示意图

通过以上分析可见凝胶是一个过程，有一个区间，所以确定凝胶点的标准至少在一个实验内应当统一。一般认为，多官能团体系聚合至某一程度，体系粘度急增，难以流动，气泡停止析出，这时就定为凝胶点<sup>[111]</sup>。为了便于实际观察操

作,我们将物理凝胶点的判断尽量延后,选择体系失去流动性,反应物顺搅拌杆向上爬,形成锥体时,定为凝胶点。

## 4.2 避免凝胶出现的基本原则

根据凝胶色谱的测定,我们使用的丙烯酸树脂每个链上平均大约有 60 个羧基基团。如果不加控制将会生成体型结构而产生凝胶。要避免凝胶现象的出现,原则上有两类方法。第一类是将环氧树脂的两个环氧基团用反应的方法去掉一个或一部分,使之部分成为单官能团大分子,从而不能形成体型结构。也就是加入一种反应物,起到环氧树脂封端剂的作用。第二类方法是使一种基团过量,使酯化后的大分子都是同一类基团而无法继续反应下去。属于第一类方法的具体措施有:①用单官能度的叔胺与环氧树脂反应,使环氧树脂的一端变为无活性的季胺基团。叔胺本来就是酯化反应需要的催化剂,实现这个措施就是多加叔胺。②加入一定数量的一元酸,作为环氧基团的封端剂。③加入一元醇,使一元醇与环氧树脂的一端反应,变成醚基而无法酯化。反应使用的是醇醚溶剂,溶剂中本来就有正丁醇,增多一元醇的量实际上就是减少体系的固含量问题。④加入适量的双酚 A 与环氧树脂反应,既可以通过醚化反应把部分环氧端基变为双酚 A 中的羟基,减少环氧的官能度,又可以增加环氧树脂的分子量从而减低环氧基反应的活性。属于第二类方法的措施就是:⑤使丙烯酸树脂大大过量。因为根据乳化的需要,本来就需要酯化后的链上有剩余的羧基,因此这个措施实际上就是增大羧基和环氧基团的摩尔比的问题。

## 4.3 复合反应条件正交实验

从上节的措施中选出①、②作为第一类避免凝胶方法的代表,⑤作为第二类方法的代表,列为 3 个因素,逐一考察。考察的方法是:①号措施考察叔胺加入量的多少对凝胶的影响。②号措施用辛酸改性环氧,考察环氧是否改性对凝胶的影响。⑤号措施考察环氧基与丙烯酸树脂中羧基的摩尔比对凝胶的影响。

此外还考察了其它 4 个因素:

a) 环氧树脂分子量:因为环氧基团位于分子的两端,分子量增大,环氧基团在分子中所占的份额变小,总活性可能会变小。因此选用 Ep604<sup>\*</sup>(分子量 1667)和 Ep618<sup>\*</sup>(分子量 392)这两个分子量不同的树脂作为代表,列为一个考察因素,

考察分子量对酯化反应过程中凝胶点的影响。

b) 丙烯酸树脂制备方法, 配方 A<sup>#</sup>和 B<sup>#</sup>引发剂量和工艺条件不同, 可能会影响到凝胶现象的出现情况不同, 所以列为一个因素进行考察。

c) 加水方式

d) 反应温度

由此选用了 7 因素 2 位级的正交表  $L_8(2^7)$  进行初步考察<sup>[112]</sup>。体系中丙烯酸树脂的酸值和反应搅拌速度不变。

表 4-1 正交实验设计因素表

	因素 1	因素 2	因素 3	因素 4	因素 5	因素 6	因素 7
	环氧分 子量	丙烯酸 树脂制 备的配 方	环氧基/ 叔胺的 摩尔比	环氧事先用一定 摩尔百分比的辛 酸改性	加水方式	环氧基/丙烯 酸树脂中羧 基摩尔比	温度/℃
位 级 1	618 <sup>#</sup>	A <sup>#</sup>	1/1	0 (不改性)	反应中不 加水	1/6	80
位 级 2	604 <sup>#</sup>	B <sup>#</sup>	1/2	50%	反应 20 分钟后加 入 10%水	1/4	95

按照  $L_8(2^7)$  正交表, 排出的实验方案见表 4-1。在结果统计中, 只分出凝胶与不凝胶两类结果。统计凝胶出现的实验数目, 称为凝胶数。以凝胶数的多少判别这一因素对凝胶的影响。

从表 4-2 实验结果统计中, 可以初步总结出一些有用的反应信息。其中环氧分子量大的 604<sup>#</sup>要比分子量小的 618<sup>#</sup>不易凝胶; 胺的加入量越多越不易凝胶, 环氧经一元酸(辛酸)改性后不易凝胶; 丙烯酸树脂中羧基与环氧基团摩尔比越大越不易凝胶; 均与预期的结果相同。还有些信息事前并没有充分的估计, 结果给我们以新的启发: 例如, 反应温度选在 95℃不仅有利于不凝胶, 而且使固体环氧的溶解变得容易; 反应后期加水降低粘度对抑制凝胶的作用并不明显等。至于丙烯酸树脂制备方法, B 法比 A 法好, B 法中溶剂一次加入, 反应平稳, 工业生产操作方便, 但因为反应物浓度低, 引发剂少, 反应速率小于 A 法, 考虑到



要得到均匀的丙烯酸酯类共聚物，共聚体系必须采用饥饿态加料方式，反应速率要大于加料速率，所以采用了折衷的方案，定为 C 法。就是溶剂量和加入方法按照 B 法，但引发剂量选用的比 B 法多一些。以后的酯化反应中都用 C 法制备的丙烯酸树脂为原料。

表 4-2 正交实验方案与结果

	七因素							实验结果
	1	2	3	4	5	6	7	
实验 1 <sup>#</sup>	1	1	1	1	1	1	1	凝胶
实验 2 <sup>#</sup>	1	1	1	2	2	2	2	凝胶
实验 3 <sup>#</sup>	1	2	2	1	1	2	2	不凝胶
实验 4 <sup>#</sup>	1	2	2	2	2	1	1	不凝胶
实验 5 <sup>#</sup>	2	1	2	1	2	1	2	不凝胶
实验 6 <sup>#</sup>	2	1	2	2	1	2	1	不凝胶
实验 7 <sup>#</sup>	2	2	1	1	2	2	1	凝胶
实验 8 <sup>#</sup>	2	2	1	2	1	1	2	不凝胶
位级 1								
凝胶数	2 次	2 次	3 次	2 次	1 次	1 次	2 次	
位级 2								
凝胶数	1 次	1 次	0 次	1 次	2 次	2 次	1 次	

#### 4.4 三角图的绘制

正交试验的结果是定性的而且也是粗略的。为了进一步量化考察，我们缩减了考察因素。具体安排是：加水方式，温度都按效果好的条件：选用 95℃，不加水。丙烯酸树脂制备的配方统一使用 C<sup>#</sup>。原来的 7 种因素减少到 4 个，把重点放在因素 1、3、4、6 上面。实现方法是：先给定一种环氧树脂，任意改变环氧基摩尔量  $M_{EP}$ 、羧基摩尔量  $M_{AP}$ 、胺加入量  $M_{AM}$ ，归一化后，三者总和为 1。任意的摩尔配比，在三元体系坐标图上，都有一个唯一的位置，例如，环氧基/

胺基/羧基（丙烯酸树脂）摩尔配比为（0.2/0.2/0.6）的配方点可以标在图 4-3 上。以后的三元体系坐标图为了简明，不再标出顶点的纯物质，简称三角图。

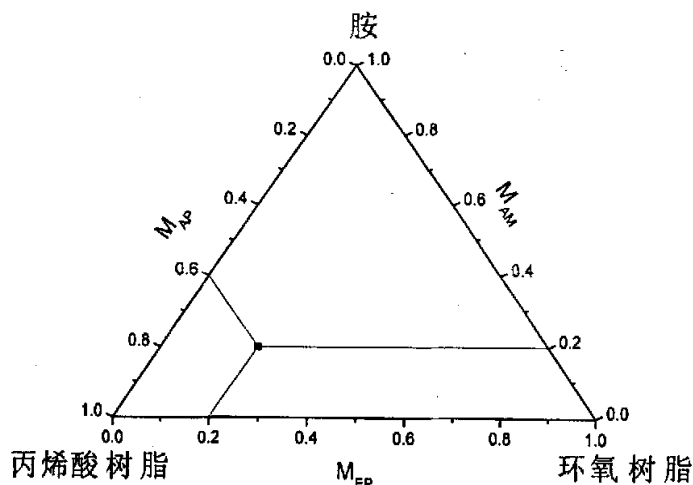


图 4-3: 环氧 / 胺 / 丙烯酸树脂体系三角示意图

如果把所有的实验结果标在三角图上，把凝胶点和非凝胶点用线段隔开，就可以区分出大致的凝胶区和不凝胶区。便于进一步观察和研究规律。在这种方法中，每个实验点的组成都是设计好的，有固定的组成，因而称为固定点实验法。

环氧树脂分子量对凝胶的影响可以另做一张三角图来比较，一元酸加入对凝胶的影响采用不加入叔胺而改用一元酸作为封端剂，再做一张三角图的方法来研究。

#### 4.4.1 环氧 / 叔胺 / 丙烯酸树脂体系凝胶区域的测定

实验方法是按照配方表 4-3 和表 4-4，在四口瓶中加入全部实验设计量的丙烯酸树脂和环氧树脂溶液，开动搅拌，升温到 95℃，加入配方量的胺，反应中体系由混浊逐渐透明，粘度也不断增加，反应约 1 小时至环氧值为零或者反应过程中凝胶。记录反应是否出现凝胶。

表 4-3 618#固定点配方

Ep618#/ml	胺/ml	丙烯酸树脂 /g
2.55mmol/ml	10mmol/ml	2.22mmol/ml
14.6	25.6	16.6
49.0	10.0	11.0
29.4	10.0	33.7
52.9	6.4	36.2
37.9	0.4	1.4
48.9	3.6	8.0
45.0	1.2	20.0
23.0	4.0	44.0
20.5	0.8	23.0
15	1.0	42.0
39.2	20.0	15.0
9.8	10.0	56.1
11.2	17.1	38.4
5.5	2.8	44.0
3.0	0.8	43.0
40.0	2.3	3.2

表 4-4 环氧 604#固定点配方

Ep604#/ml	胺/ml	丙烯酸树脂 /g
0.6mmol/ml	10mmol/ml	2.22mmol/g
49.8	39.8	10.1
30.0	12.0	18.9
30.6	9.0	4.4
30.0	3.1	11.7
18.0	12.0	30.2
30.0	4.5	29.6
30.0	8.0	79.9
11.2	44.5	56.6
15.0	120.0	15.2
63.6	5.1	4.4
9.0	18.0	63.6
6.0	6.0	74.4
25.2	50.0	8.9
30.0	55.0	15.5
12.0	72.0	36.2
23.5	31.4	23.8

把环氧 604#和环氧 618#的固定点实验结果分别标在三角图中,“实点”表示凝胶的实验结果,“圆圈”表示不凝胶的实验结果,并将凝胶区与不凝胶区用曲线分开,结果见图 4-4 和图 4-5。

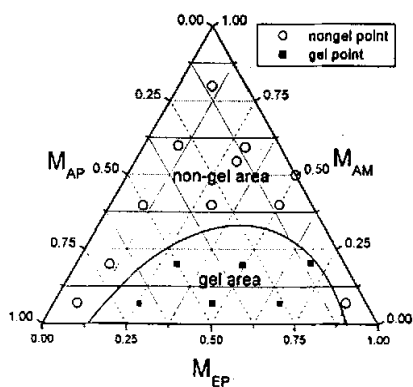


图 4-4 环氧 604#凝胶区域三角图

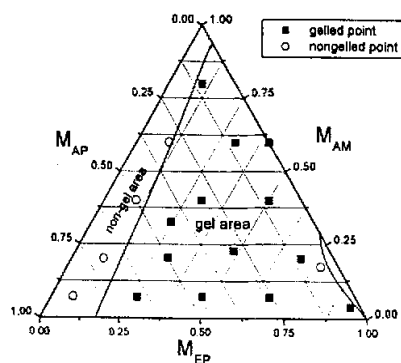


图 4-5 环氧 618#凝胶区域三角图

从图 4-4 中看出, Ep604<sup>#</sup>的凝胶区是一个被底边包围的弧形区间。在不凝胶区中, 图的左下角反映出正交实验中环氧/丙烯酸树脂基团摩尔比越小越好的结果, 上半部反映出胺的加入量越多越好。这样的表示方法要比正交实验深入了一步。

从环氧 618<sup>#</sup>的三角图 4-5 和图 4-4 对比看出, Ep618<sup>#</sup>的凝胶区大大的扩大而不凝胶区缩小, 显示了环氧分子量越小越易凝胶的趋势, 与正交试验结果一致。但是 Ep618<sup>#</sup>和 Ep604<sup>#</sup>的三角图凝胶曲线的形状差别较大, 有些出乎我们的意料。除了和 Ep604<sup>#</sup>相同的凝胶区域以外, 在三角图的上部, 即胺和环氧比例较大的区域, 甚至在丙烯酸树脂比例为 0 的三角图右边上, 也会出现黄褐色凝胶, 这显然是环氧树脂自聚的结果, 不同于 Ep604<sup>#</sup>三角图下半部一般酯化反应产生的淡黄色凝胶。这种现象提示我们凝胶产生的机制可能不止一种。需要进一步研究。

#### 4.4.2 环氧 / 一元酸 / 丙烯酸树脂体系凝胶区域的测定

在正交试验中, 封端剂一元酸选用的是辛酸。在进一步考察时我们设想, 假若不用辛酸而选择 (甲基) 丙烯酸, 其羧基和环氧树脂开环酯化后, 可以把双键引入环氧树脂, 使复合树脂具有和其它单体聚合, 生成互穿网络的潜在应用, 有利于今后制备交联型复合物, 比辛酸更有积极的意义。为此, 我们考察了环氧 618<sup>#</sup> / 一元酸 / 丙烯酸树脂体系酯化反应的凝胶规律。为加快反应速度, 反应时, 体系中加入占总羧基摩尔数 10% 的 KOH 作为催化剂, 反应温度提高到 120℃。用固定点法得到的凝胶规律在三角图 4-6 中表示。我们意外的发现, Ep618<sup>#</sup>酸体系的凝胶区域分布在三角图的下部, 和胺体系 Ep604<sup>#</sup>的凝胶区域形状相似, 而与 Ep618<sup>#</sup>胺体系的凝胶区域图 4-5 相距较远。这是一个有待进一步研究的问题。

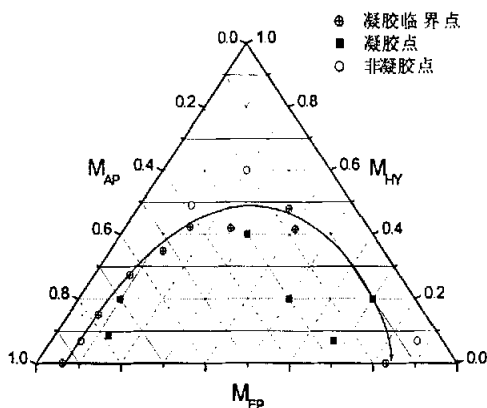


图 4-6 环氧 618# 一元酸体系凝胶 / 非凝胶区域图

## 4.5 小结

1、通过七因素两水平正交实验，发现酯化反应三种反应官能度的摩尔配比以及环氧树脂的分子量对凝胶影响较大。

2、为了深入了解三元摩尔对比对凝胶的影响，设计了环氧—叔胺—丙烯酸树脂体系的三角图实验方法，发现叔胺的比例增加，丙烯酸树脂过量较大，有助于减少凝胶区域。还发现环氧 618<sup>#</sup>叔胺体系的凝胶区域和其它体系有明显不同，除了和 Ep604<sup>#</sup>相同的凝胶区域以外，在三角图的上部，即胺和环氧比例较大的区域，甚至在丙烯酸树脂比例为 0 的三角图右边上，也会出现黄褐色凝胶。提示我们凝胶产生的机制可能不止一种。

3、为了制备反应型高分子乳化剂，进一步做了环氧—一元酸—丙烯酸树脂体系的三角图，发现 Ep618<sup>#</sup>酸体系的凝胶区域分布在三角图的下部，和胺体系 Ep604<sup>#</sup>的凝胶区域形状相似，而与 Ep618<sup>#</sup>胺体系的凝胶区域相距较远。

## 第5章 酯化过程中涉及的化学反应

通过上一章对酯化反应凝胶规律的宏观研究可以看出,在环氧树脂和丙烯酸树脂酯化过程中涉及的化学反应比较多,反应物的摩尔比对反应结果影响较大。要想深入理解这些宏观的实验规律,需要对微观的反应机理进行探讨。本章在参考前人总结的环氧固化过程反应机理,上一章的实验结果以及酯化反应中间物的红外光谱的基础上,对酯化反应体系中主要的化学反应做出系统的分析,归纳。为下一步深入研究反应规律,凝胶机理做好准备。

### 5.1 酯化反应中可能涉及的主要反应

环氧树脂中的环氧基团可以进行多种化学反应,对其机理文献中已经作出总结<sup>[110,113-116]</sup>。本酯化反应中可能涉及的主要反应有:

#### 5.1.1 羧酸与环氧的反应

在没有催化剂时,环氧基团与羧酸的反应机理如下:

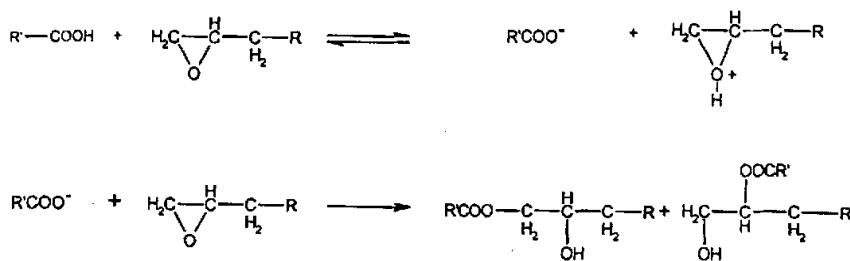


图 5-1 羧酸类化合物与环氧化合物的反应

通常,图 5-1 中的反应要在 150℃ 以上进行。但在碱性催化剂(如叔胺)存在的情况下,羧酸类化合物与环氧化合物的反应表现出高度的选择性,而且可以在较低的温度下(100—130℃)反应<sup>[110]</sup>。第一步是碱很快与羧酸反应形成羧酸根负离子,在此基础上再与环氧基反应,第二步生成烷氧负离子。烷氧负离子可

以按图 5-2 (3) 反应, 生成酯化接枝产物, 在羧酸的官能度大于 2 时, 反应(3)的持续进行会生成酯网络, 并最终使环氧固化, 即环氧和丙烯酸树脂酯化凝胶。

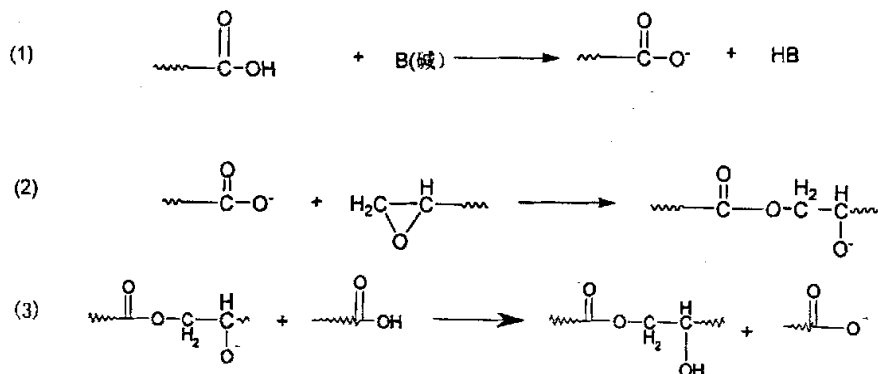


图 5-2 羧酸与环氧反应历程

### 5.1.2 醇类与环氧的反应

因为在酯化过程中, 使用的是正丁醇和乙二醇单丁醚溶剂, 其中含有的羟基有可能与环氧基团发生反应, 因此对环氧基团与醇的反应情况也需要注意。

醇类化合物是作为亲电试剂来与环氧基反应的<sup>[110]</sup>, 因醇类化合物酸性极弱, 即亲电性不大, 所以醇类化合物的羟基与环氧基之间在无催化剂存在时, 在低于 200℃时通常是不反应的。要使其反应, 温度须在 200℃以上, 其反应式为图 5-3。

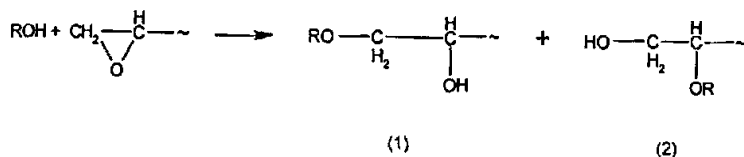


图 5-3 醇类与环氧加成醚化反应

继续反应直到形成高度交联的聚醚结构

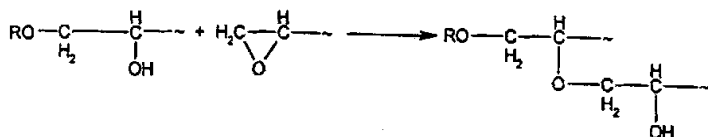


图 5-4 环氧自聚

醇类化合物与环氧基的反应活性顺序为: 伯醇 > 仲醇 > 叔醇。分子链中含有

羟基的高分子量环氧树脂当温度在 200℃ 以上时, 不加固化剂也能凝胶或固化就是这种反应。

在碱性催化剂作用下, 上述反应在 100℃ 左右就可以进行。如在有机碱——叔胺的存在下, 醇类化合物与环氧基可进行如下反应, 直至生成三维交联网络结构的聚合物。

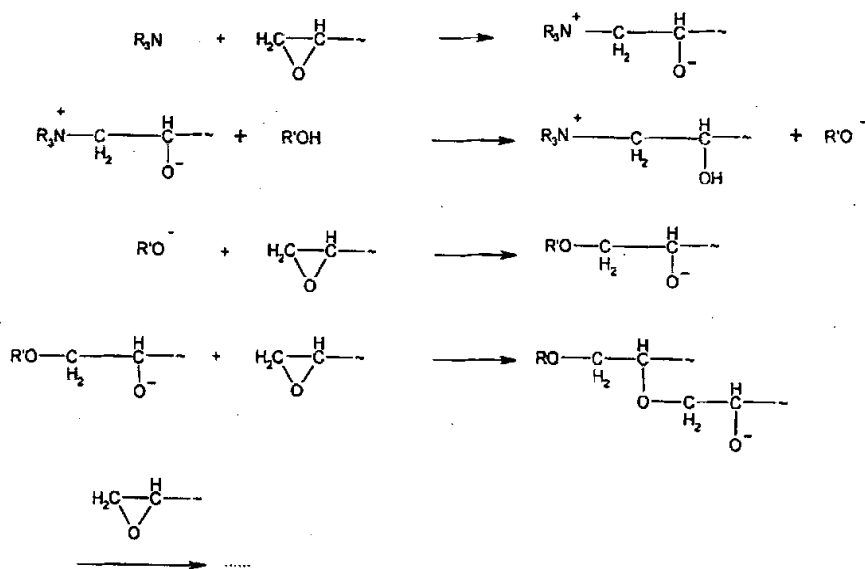


图 5-5 叔胺的存在下, 醇类化合物与环氧基的反应历程

由上述反应图 5-5 可见, 叔胺首先进攻环氧基, 打开环氧环, 生成羟氧负离子, 在此基础上与醇类化合物作用, 通过离子的转移使醇类化合物变为分子量较低的羟氧负离子( $\text{R}'\text{O}^-$ ), 然后再与环氧基反应, 这种反应可以较快地继续进行下去。因此反应速度与醇类化合物的量有关, 反应随醇类化合物的量的增加而加快。然而, 虽然反应速度与醇量有关, 但所加入的醇并不都参加反应。这说明了反应主要是环氧化合物本身的阴离子聚合反应, 如图 5-5 中最后一步所示的反应。

### 5.1.3 叔胺与环氧的反应

叔胺属于 Lewis 碱性化合物, 它与环氧树脂的第一步反应<sup>[110]</sup> 图 5-6(1) 生成活泼的羟氧负离子。羟氧负离子是阴离子型的引发剂, 在环氧树脂较多时, 催化环氧发生聚合反应。反应图 5-6(2) 是常见的叔胺催化环氧树脂固化生成三



维网状结构的反应，即环氧自聚凝胶固化。在环氧树脂较少，并且体系中有质子给予体的化合物（如羧酸）存在时，羟氧负离子的碱性较羧酸负离子的碱性强，所以经过如下反应图 5-6 (3)，生成季胺阳离子型化合物和羧酸离子：

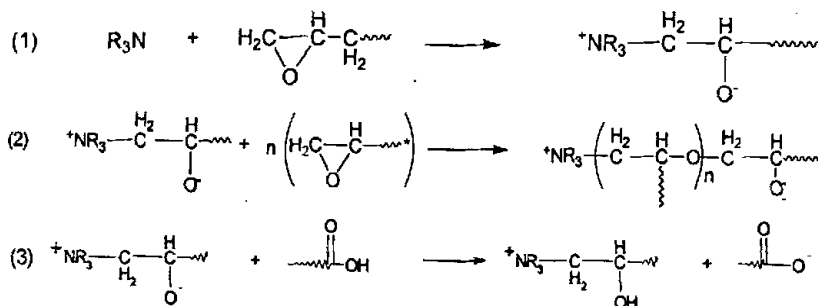


图 5-6 叔胺和环氧树脂的反应历程

### 5.1.4 环氧固化后的网络结构

对于固化后，环氧形成的三维网络结构和组成，日本的 Shimobo M 作了深入系统的研究<sup>[113, 114, 115]</sup>。他认为用酸固化环氧树脂时，除了生成酯结构之外，醚结构也生成了。促进剂促进了羧基同环氧基的反应使醚结构的形成困难。但是，单纯由促进剂如苄基二甲胺（DMBA）催化的环氧开环聚合形成了全部的醚网络<sup>[116]</sup>。环氧固化的目标是形成三维网状结构，而在制备水性环氧丙烯酸树脂复合物时，目标是得到分子量适中的高分子流体，虽然目标不同，但体系中基础的反应是一样的。回顾这些反应有利于我们了解环氧和丙烯酸树脂化学接枝的反应历程。

通过上述分析可以看出，体系中可能发生多种反应，而且各个反应之间相互影响。互为因果。例如，叔胺和羧酸酸碱反应生成的羧基就是酯化反应的反应物；叔胺和环氧基反应生成的羟氧阴离子又可以催化环氧的自聚反应；尤其是叔胺，它在体系中发挥多种作用，第一是酯化反应的催化剂，第二可以作为单官能团化合物与环氧基发生反应，第三可以催化环氧的自聚反应。所以，要想搞清楚在环氧丙烯酸树脂酯化反应体系中，究竟存在哪些反应，这些反应进行的程度如何，以及产生凝胶的机理等问题，必须依靠实验数据和现象，对上述这些反应进一步归纳和总结，以便分清主次，为凝胶机理的研究做好准备。

## 5.2 反应过程中红外光谱图的跟踪测定

### 5.2.1 主要原料的红外光谱图

#### 1. 环氧树脂红外光谱图

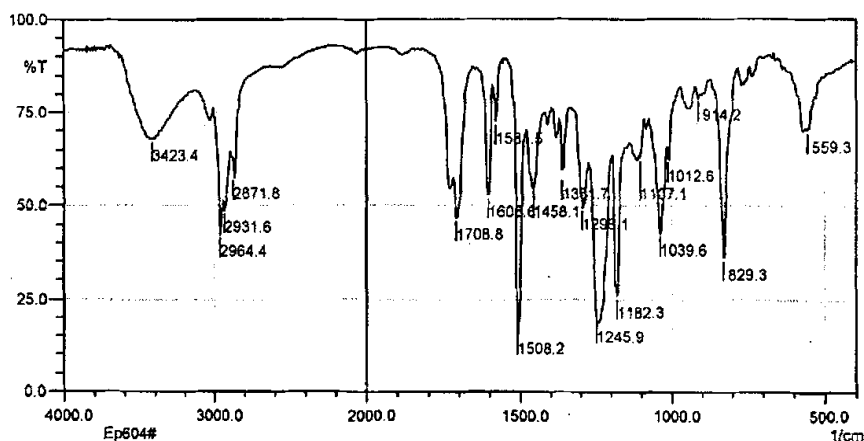


图 5-7 环氧 604<sup>#</sup> FT-IR 图谱

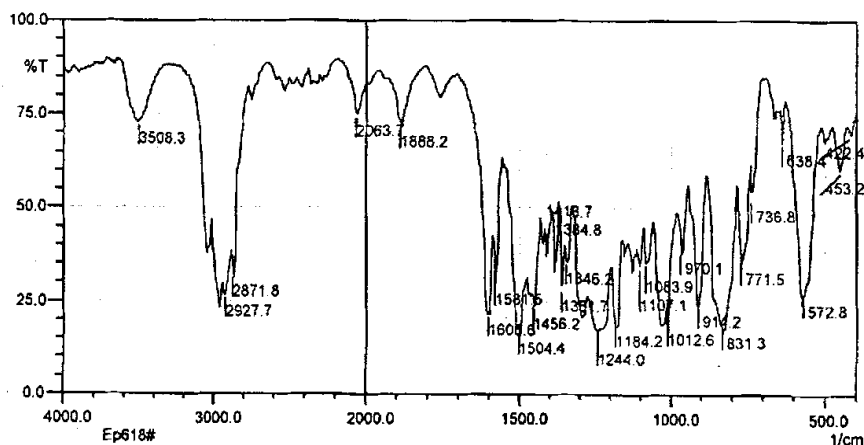


图 5-8 环氧 618<sup>#</sup> FT-IR 图谱

图 5-7 和图 5-8 表示 604<sup>#</sup>, 618<sup>#</sup>的环氧树脂红外光谱图: 芳基烷基醚的 Ar—O—C 不对称伸缩振动 Str 在  $1246\text{ cm}^{-1}$ , 而对称伸缩振动 V(C-O)在  $1040\text{ cm}^{-1}$ 。CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> 的伸缩振动在  $2800\sim 2900\text{ cm}^{-1}$  附近,  $1350\sim 1420\text{ cm}^{-1}$  为 CH<sub>3</sub> 的弯曲振动。链端环氧基的吸收  $915\text{ cm}^{-1}$ 。苯环的对位取代在  $830\text{ cm}^{-1}$ 。  $1606\text{ cm}^{-1}$ ,  $1508\text{ cm}^{-1}$ ,

1458  $\text{cm}^{-1}$  对应芳环骨架 Y(CH) 振动。环氧的特征谱 1300  $\text{cm}^{-1}$ , 1188  $\text{cm}^{-1}$ ; 环氧化合物的环的对称伸缩振动或环的周期性的“呼吸”, 及所有环的键的伸长和回缩的呼吸在 1250  $\text{cm}^{-1}$  附近, 而在 950~810  $\text{cm}^{-1}$  区域的吸收是由于环的不对称伸缩。

## 2. 丙烯酸树脂 C# 的红外光谱图

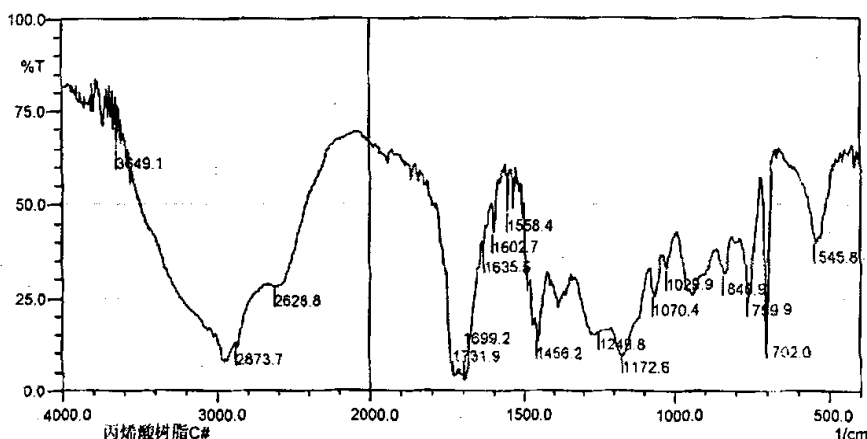


图 5-9 丙烯酸树脂的 FT-IR 图谱

图 5-9 是丙烯酸树脂的红外光谱图:

由于存在羧酸的二聚体, 显见在 2500  $\text{cm}^{-1}$ ~3500  $\text{cm}^{-1}$  范围内出现 OH 的宽吸收峰。其上叠加  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  的伸缩振动的吸收峰。

1700  $\text{cm}^{-1}$  对应的是聚丙烯酸的 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 伸缩振动。1173  $\text{cm}^{-1}$ , 1250  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\text{V}(\text{C}-\text{O})$ 。

由于丙烯酸树脂的共聚特性, 在红外谱图上存在

940  $\text{cm}^{-1}$ , 960  $\text{cm}^{-1}$  丁酯特征

760  $\text{cm}^{-1}$ , 702  $\text{cm}^{-1}$  单取代苯的特征峰。

酯的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动在 1732  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动由二个不对称的耦合振动组成, 饱和酯的  $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$  得到很强吸收峰位置在 1210~1163 区域和 1000~1100 区域的  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ 。

## 5.2.2 环氧树脂 604# 与丙烯酸树脂反应过程中红外光谱的跟踪测定

根据 Ep604# 叔胺体系凝胶区域全图 4-4, 在非凝胶区选择摩尔配比

$M_{EP}/M_{AM}/M_{AP}=0.07/0.33/0.60$  的非凝胶点, 进行酯化反应, 测定了酯化反应时间为 0、15、45、90min 的光谱图, 见图 5-10。

在反应时间为 0min 时, 图谱相当于物理混合谱, 图中兼具两种树脂的特征吸收峰。如  $1700\sim 1730\text{ cm}^{-1}$  的丙烯酸树脂羧基特征峰,  $1250\text{ cm}^{-1}$  环氧树脂的醚键吸收峰,  $914\text{ cm}^{-1}$  的环氧基特征峰。 $2500\text{ cm}^{-1}\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  范围由于存在羧酸的二聚体, 在氢键力的作用下, 出现 OH 伸缩振动的宽大吸收峰。其上叠加  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  的伸缩振动的吸收峰。

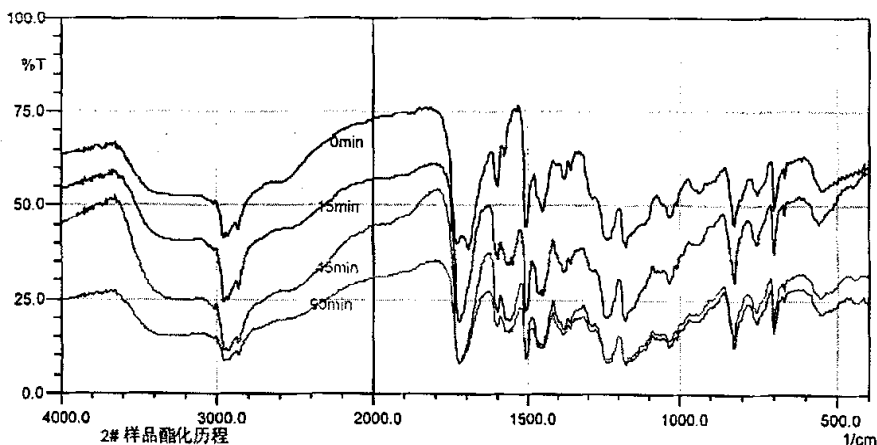


图 5-10: 酯化过程中 0, 15, 45, 90min 的 FT-IR 图谱 (由上至下)

加入叔胺后开始反应。反应 15min 后, 原先  $1700\text{ cm}^{-1}$  的羧酸  $\text{V}(\text{C}=\text{O})$  吸收峰消失, 只剩下  $1730\text{ cm}^{-1}$  附近酯键的  $\text{V}(\text{C}=\text{O})$  吸收峰。同时在  $1575\text{ cm}^{-1}$  附近新出现丙烯酸树脂的羧基离子不对称  $\text{Vas}(\text{O}=\text{C}=\text{O}^-)$  吸收峰,  $1410\text{ cm}^{-1}$  处出现羧酸离子对称  $\text{Vs}(\text{O}=\text{C}=\text{O}^-)$  吸收峰。表明体系发生了羧基和叔胺的酸碱反应, 季胺盐由于没有特征吸收谱带, 从红外谱图上不易观察。

随着反应时间的推移,  $914\text{ cm}^{-1}$  处原先的环氧基吸收峰, 逐渐消失。表明体系发生了环氧开环的化学反应。同时  $2500\text{ cm}^{-1}\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  范围表征体系中羟基 ( $\text{O}-\text{H}$ ) 的伸缩振动吸收峰比图 4-9 中物理共混的羟基伸缩振动峰明显要强, 甚至有淹没  $2900\text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{CH}_2, \text{CH}_3$  的  $\text{C}-\text{H}$  振动吸收的趋势。这表明反应增加了体系中  $-\text{OH}$  的含量, 也因为化学复合增加了两种树脂的相容性, 使环氧链段中的  $-\text{OH}$  受到丙烯酸链段中  $\text{C}=\text{O}$  的氢键作用力更强, 因此图 5-10 中化学复合比反应开始前物理共混的羟基吸收峰 ( $2500\text{ cm}^{-1}\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ) 更大, 更宽。

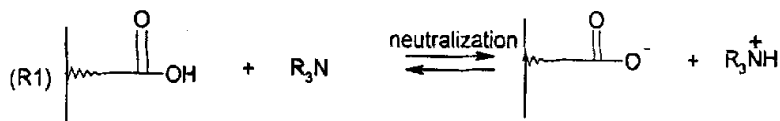
虽然表征酯键的  $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$  在  $1210\sim 1163\text{ cm}^{-1}$  区域和  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$  在  $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  区域的吸收峰并没有明显的增强,主要是体系中原先存在大量的酯键和醚键,在 0min 的物理混合图谱中这一区间的吸收本来就很强,掩盖了新增的酯键和醚键。但是,从  $1730\text{ cm}^{-1}$  附近的羰基吸收峰与  $1000\sim 1250\text{ cm}^{-1}$  区域的酯醚键的吸收峰面积对比 ( $S_{1000-1250}/S_{1730}$ ) 可以看出,随着反应时间的延长,酯醚键的相对峰面积不断增大。反应 90min 后,  $1000\sim 1250\text{ cm}^{-1}$  表征酯键和醚键的峰面积与体系中基本保持恒定的  $1730\text{ cm}^{-1}$  附近的羰基吸收峰面积的比值  $S_{1000-1250}/S_{1730}$  最大。表明环氧开环后形成了新的酯键和醚键。

通过上一章凝胶区域三角图的测定,我们就推测体系中可能存在环氧的自聚反应。本章经过环氧固化机理的回顾以及酯化反应过程中红外光谱的跟踪测定,使我们对于酯化过程中可能发生的反应有了进一步的了解,可以明确在反应体系中存在酸碱,酯化,季胺化,甚至环氧之间的醚化反应。这些类型的反应在讨论酯化反应历程时,必须加以考虑。

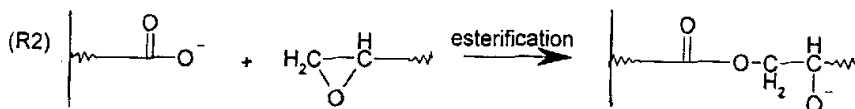
### 5.3 环氧/丙烯酸树脂复合体系反应历程的探讨

综合考虑各种因素的影响,我们把环氧/胺/丙烯酸树脂三元反应物在醇醚类溶剂中可能存在的主要反应方程式归纳如下。

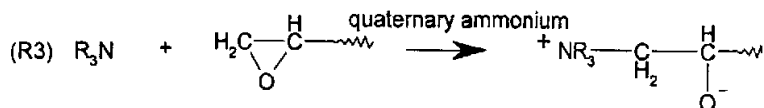
第一类: R1 表示叔胺和羧基发生的酸碱中和反应。反应很快达到平衡。



第二类: R2 代表环氧和丙烯酸树脂中羧酸离子之间的酯化反应,它是两种树脂间主要的接枝复合反应,无限制的进行将导致凝胶。

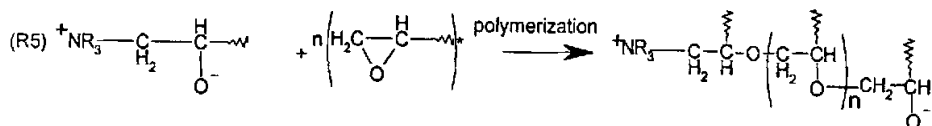
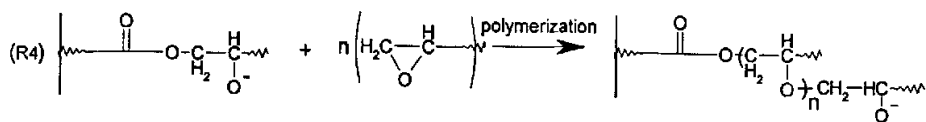


第三类: R3 表示体系中的叔胺可以和环氧反应, 生成季胺阳离子化合物, 它可以和 R2 反应竞争, 抑制凝胶生成。

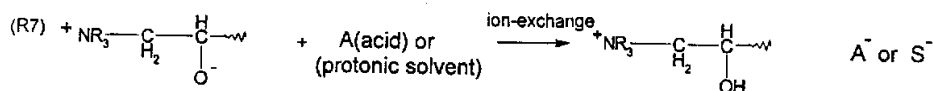
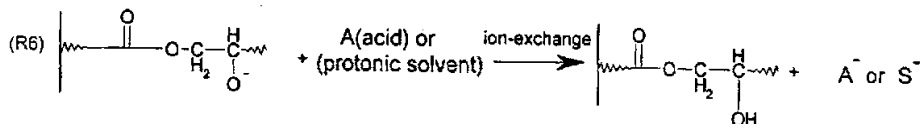


第四类: R4, R5 代表羧酸型、季胺型羟氧负离子可以引发环氧的自聚反应, 而生成醚网络黄色凝胶。

以前在讨论接枝反应时, 这种叔胺催化环氧自聚而产生醚网络凝胶的反应一直被大家忽略, 但从环氧 618<sup>#</sup>凝胶区域的实验结果看, 该反应确实发生了。需要指出的是两种羟氧负离子的活性并不一样, 但为了讨论问题的方便, 把它们看作是一种类型的反应。



第五类: R6, R7 代表体系中活性大分子的聚合终止反应。在给质子型溶剂中, 部分大分子阴离子可能和溶剂小分子间发生离子交换反应而终止反应活性。这里的质子型溶剂包括羧酸和醇, 虽然醇是很弱的质子型溶剂。产生的溶剂负离子还可能继续和环氧基团反应。总之, 溶剂在这里的作用类似于单官能团反应物, 能消耗部分环氧或环氧衍生的羟氧负离子, 有利于减少体系凝胶的产生。



为了便于分析比较,把上述五类反应重新整理列在下图 5-11 中。

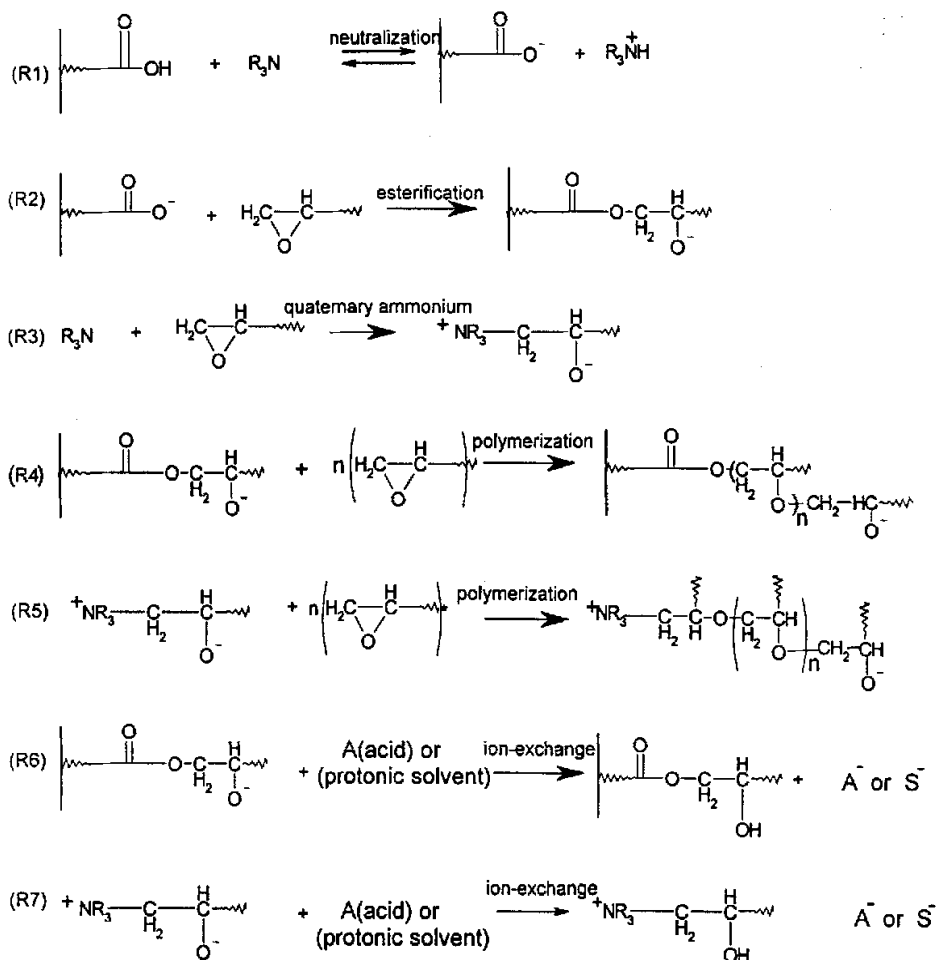


图 5-11 环氧 / 叔胺 / 丙烯酸树脂在醇醚类溶剂体系中,可能进行的各种反应历程

其中,第2类环氧和丙烯酸树脂间的酯化反应及第4类环氧自聚反应会导致凝胶,第3,5类反应会消耗部分环氧,抑制凝胶。

## 5.4 小结

本章在①上一章酯化反应宏观凝胶规律；②前人环氧树脂固化机理研究；③酯化反应中间物的红外光谱测定的基础上，认为体系中主要存在 5 类反应。

1. 羧酸和叔胺的酸碱反应。
2. 环氧和丙烯酸树脂中羧酸离子之间的酯化反应。
3. 叔胺使环氧基开环，生成季胺阳离子化合物。
4. 羟氧负离子可以引发环氧的自聚反应。
5. 大分子阴离子可能和溶剂小分子间发生离子交换反应而终止反应活性。

通过对酯化反应体系中这些主要的化学反应做出系统的分析和归纳，为进一步研究反应规律，凝胶机理提供了基础依据。



## 第6章 凝胶边界线的 Carothers 方程模拟

在第 4 章 的三角图中用曲线将凝胶区和不凝胶区分开, 因此凝胶曲线在酯化反应操作中具有重要的意义。为了深化对凝胶曲线的认识, 下面将要研究的是怎样建立数学模型来模拟凝胶曲线。Carothers 方程是凝胶点预测中最基本, 最简单实用的方程式, 本章讨论的就是利用这个方程式对 Ep604<sup>#</sup>, Ep618<sup>#</sup> 环氧酯化过程中凝胶曲线进行初步模拟。

### 6.1 Carothers 方程式

人们从多种角度用方程式量化描述缩聚反应中凝胶化<sup>[117]</sup>, 如从平均官能度角度描述的 Carothers 方程式, 从统计角度描述的 Flory 方程式, 从动力学角度描述的唐敖庆方程式。其中 Carothers 凝胶理论比较简明, 而且我们对凝胶点的判断更接近于该方程式中数均聚合度  $\bar{X}_n$  趋于无穷大的凝胶聚合物。因此我们就使用这个方程式进行模拟。

#### 6.1.1 平均官能度的计算方法:

平均官能度是凝胶计算的重要参数, 所以先对其计算方法作简单介绍。

在羧基和羟基等摩尔时, 平均官能度的计算式是:

$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} \quad (6-1)$$

式中  $N_i$  是  $i$  组分的摩尔数,  $f_i$  是  $i$  组分的官能度。对于羧基和羟基不等摩尔比的情况, 因为过量的基团无法发生反应, 这时计算式 (6-1) 就改为:

$$\bar{f} = \frac{2N_a f_a}{\sum N_i} \quad (6-2)$$

式中  $N_a$  和  $f_a$  分别是反应物中官能团摩尔数不过量组分的摩尔数和官能度。

### 6.1.2 Carothers 方程

设体系中起始分子数  $N_0$ , 则起始官能团数  $N_0 \bar{f}$ , 令  $t$  时残留分子数为  $N$ , 则凝胶点以前的官能团反应数为  $2(N_0 - N)$ , 系数 2 表示一个分子有两个官能团反应成键。则反应程度为官能团参加反应的部分的分率, 或任意官能团的反应几率, 可由到  $t$  时参加反应的官能团数除以起始官能团数求得。

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}} \quad (6-3)$$

因为聚合度  $\bar{X}_n = N_0 / N$ , 代入上式则得

$$p = \frac{2}{\bar{f}} \left( 1 - \frac{1}{\bar{X}_n} \right) \quad (6-4)$$

凝胶时, 考虑  $\bar{X}_n$  为无穷大, 则凝胶点的临界反应程度为

$$p_c = \frac{2}{\bar{f}} \quad (6-5)$$

该方程称为 Carothers 方程。Carothers 方程的理论基础是凝胶点的数均聚合度  $\bar{X}_n$  等于无穷大, 但凝胶点时, 还有许多溶胶,  $\bar{X}_n$  并非无穷大, 所以 Carothers 方程对凝胶点的预测更接近于图 4-2 中的物理凝胶点和凝胶状聚合物。

为了使整个接枝反应进行完全而不产生凝胶, 要求  $p_c$  必须满足  $p_c \geq 1$  的条件, 此时, 平均官能度  $\bar{f} \leq 2$ , 其中  $\bar{f} = 2$  则表示反应完全时 ( $p = 1$ ), 体系刚好达到临界凝胶点。

这样,  $\bar{f} = 2$  就是研究预测配比三角图中的临界凝胶点和临界凝胶曲线和反应物配比关系的基本原则。通过 Carothers 凝胶理论引入的平均官能度  $\bar{f}$  的概念, 物理意义明确, 便于先抓住主要矛盾, 研究主要反应, 然后由简入繁, 研究反应的细节。找出体系的平均官能度  $\bar{f}$  和反应物配比之间的表达式是我们下面需要解决的问题。

## 6.2 环氧 604<sup>#</sup>凝胶边界线的模拟

在环氧/胺/丙烯酸树脂三元体系中，以  $m$  表示归一化的反应官能团摩尔分率。

$$m_{EP} + m_{AP} + m_{AM} = 1 \quad (6-6)$$

$N$  表示归一条件下，反应物的分子数。

$$N = (m/f) \times \tilde{N}_0 \quad (6-7)$$

反应物的摩尔数就是：

$$N/\tilde{N}_0 = m/f, \text{ 即 } N_{EP}/\tilde{N}_0 = m_{EP}/2 \quad N_{AP}/\tilde{N}_0 = m_{AP}/f_{AP}$$

$$N_{AM}/\tilde{N}_0 = m_{AM} \quad (6-8)$$

$f$  表示反应物的官能度， $\tilde{N}_0$  表示阿伏加德罗常数。下标 AP 代表丙烯酸树脂，EP 代表环氧树脂，AM 代表叔胺。

先考虑主要的环氧与丙烯酸树脂的酯化接枝反应 R2 和环氧与叔胺的季胺化反应 R5。这两个反应中丙烯酸树脂的羧基和叔胺中的叔氮原子都能和环氧树脂反应，丙烯酸树脂中的羧酸基团是多官能度的，和环氧反应 ( $\bar{f} \geq 2$ ) 会导致凝胶；叔胺是单官能度的，在适量的叔胺存在下，体系的平均官能度会降低，直至  $\bar{f}=2$ ，到达临界凝胶点。如果再继续加大叔胺的比例，体系  $\bar{f} \leq 2$ ，不会凝胶。所以，

1. 当环氧树脂官能度少时， $m_{AP} + m_{AM} > m_{EP}$ ，也就是三角图上  $m_{EP} < 0.5$  的区域，产生凝胶的临界条件是：

$$\bar{f} = \frac{2 \times N_{EP} f_{EP}}{N_{EP} + N_{AP} + N_{AM}} = 2 \quad (6-9)$$

整理改写这个方程式，得到方程：

$$N_{EP}(f_{EP} - 1) = N_{AP} + N_{AM} \quad (6-10)$$

结合(6-6)式  $m_{EP} + m_{AP} + m_{AM} = 1$  及(6-8)式  $N/\tilde{N}_0 = m/f$ ， $f_{AM}=1$  得到

$$m_{AP} + \frac{2 \times m_{AP}}{(f_{EP} - 1) \times f_{AP}} + m_{AM} + \frac{2 \times m_{AM}}{(f_{EP} - 1)} = 1 \quad (6-11)$$

把  $f_{EP}=2$ ，代入式中整理后得：

$$m_{AP}\left(1+\frac{2}{f_{AP}}\right)+3m_{AM}=1 \quad (6-12)$$

式 (6-12) 中  $f_{AP}$  值可以根据聚丙烯酸树脂 (配方 C<sup>\*</sup>) 给出的数均分子量 12200，酸值 280mgKOH/g，进行估算。

$f_{AP}$  = 丙烯酸树脂的分子量  $\times$  丙烯酸树脂中羧酸的浓度。

其中，羧酸的浓度等于酸值除以 KOH 的分子量，即  $280\text{mgKOH/g} \div 56.1\text{g/mol} = 5\text{mmol/g}$ 。所以， $f_{AP} = 5\text{mol/g} \times 12200\text{g/mol} \times 10^{-3} = 61$ ，即每个丙烯酸树脂的链上平均含有约 60 个羧基，于是 (6-12) 变为：

$$1.033m_{AP} + 3m_{AM} = 1 \quad (6-13)$$

根据方程 (6-13)，可以在三角图中绘出环氧基的摩尔分率 ( $m_{EP}$ ) 小于 0.5 的那部分曲线，见图 6-1。需要说明，尽管用的数均分子量是一个平均值，但只要一个丙烯酸树脂的链上有比较多的羧基，按照  $1+\frac{2}{f_{AP}}$  计算， $f_{AP}$  取值对于结果并不敏感。

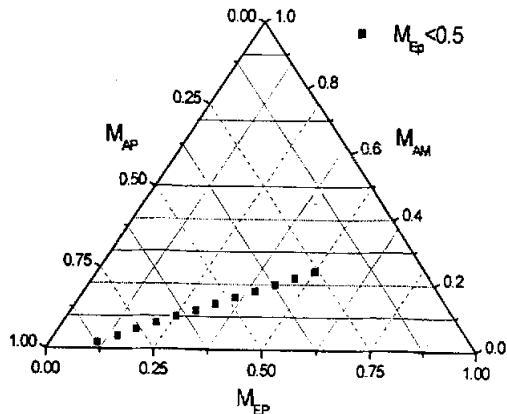


图 6-1  $m_{EP} < 0.5$  时，Ep604<sup>\*</sup>的初步模拟临界曲线

2. 当  $m_{AP} + m_{AM} < m_{EP}$ , 也就是环氧基团的分率 ( $m_{EP}$ ) 大于 0.5 时, 产生凝胶的临界条件是:

$$\bar{f} = \frac{2 \times (N_{AP} f_{AP} + N_{AM})}{N_{EP} + N_{AP} + N_{AM}} = 2 \quad (6-14)$$

用同样方法由  $f_{EP}=2$ ,  $f_{AM}=1$  结合  $m_{EP} + m_{AP} + m_{AM} = 1$  上式简化为:

$$m_{AP} = \frac{m_{EP}}{2} \quad (6-15)$$

由此画出三角图中  $m_{EP}$  大于 0.5 的那一部分凝胶临界线。这部分曲线事实上也是一条直线。

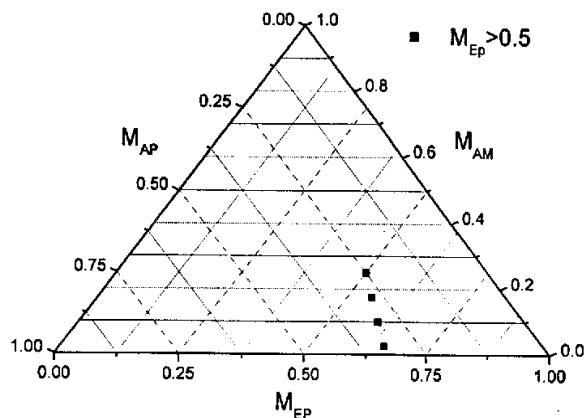


图 6-2  $m_{EP} > 0.5$  时, Ep604<sup>#</sup>的初步模拟临界曲线

图 6-2 中直线和小于 0.5 的那一条直线正好相交于 0.5 处。总体看是一条折线。这条折线和实验测得的 Ep604<sup>#</sup>凝胶区域边界线形状 (图 4-4) 非常接近。表明虽然忽略了许多细节, 但 Carothers 法原则上仍可以模拟凝胶点曲线的大致形状。

对于环氧 618<sup>#</sup> / 一元酸 / 丙烯酸树脂体系, 因为上述推导过程中, 没有考虑叔胺作为碱和羧酸之间的酸碱反应, 只是简单的把叔胺看作是单官能度物质, 所以, 把叔胺换成一元酸, 推导的整个过程没有任何变化。事实上, 模拟的结果

图 6-3 和实际上测得的环氧 618<sup>#</sup> / 一元酸 / 丙烯酸树脂体系凝胶范围形状图 4-8 也很接近。说明上述模拟结果同样适合于环氧 618<sup>#</sup> / 一元酸 / 丙烯酸树脂体系

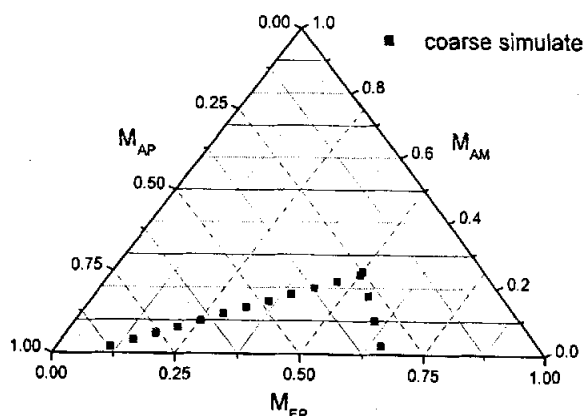


图 6-3 环氧 604<sup>#</sup>的初步模拟临界曲线

### 6.3 环氧 618<sup>#</sup>凝胶边界线的模拟

实验发现，环氧 618<sup>#</sup> / 叔胺 / 丙烯酸树脂体系的凝胶区域和其它体系的凝胶区域差别明显。在模拟它的凝胶区域以前，首先需要对造成这种差别的原因进行一下剖析。我们知道，Ep604<sup>#</sup>的数均分子量 1666，而 Ep618<sup>#</sup>数均分子量只有 392。分子量越低，分子尺寸越小，分子中的环氧基团反应活性越大。结果造成 Ep618<sup>#</sup>的凝胶范围较大，尤其是在三角图的上半部位，Ep604<sup>#</sup>不凝胶，而 Ep618<sup>#</sup>产生黄褐色的，类似于环氧固化时的凝胶（三角图下半部由酯化机理产生的凝胶，颜色较淡）。甚至在三角图的右边上，丙烯酸树脂的比例为零时，也能产生凝胶，如图 4-5 所示。这说明三角图上半部产生的凝胶和丙烯酸树脂的关系不大，是另外的凝胶产生机制。从这些实验事实可以推断，在环氧 618<sup>#</sup> / 叔胺 / 丙烯酸树脂体系，除了环氧和丙烯酸树脂间的第 2 类酯化反应（图 5-11 R2）以外，环氧

和叔胺较多时, Ep618<sup>#</sup>在叔胺催化下, 还可以发生自聚反应 (图 5-11 R5), 该类反应逐渐使体系的分子量和支链增加, 严重时生成黄色凝胶。

我们用 Carothers 法成功的预测了 Ep604<sup>#</sup>的凝胶分界线。但要想成功预测 Ep618<sup>#</sup>胺体系的凝胶区域形状, 除了酯化凝胶的机理以外, 还需要考虑叔胺催化产生的环氧自聚反应, 该反应的方程式见图 5-11 (R5), 属于离子聚合连锁反应机理。而 Carothers 方程是针对缩聚反应中出现体型结构建立的, 解决的是缩聚反应中的凝胶问题。缩聚反应和连锁聚合在反应机理, 转化率, 分子量增长等许多方面有明显差别, 用 Carothers 方程预测解决链式连锁聚合反应中的凝胶问题, 还没有先例。换句话说, 如何用简洁的 Carothers 方程表征环氧自聚反应 (图 5-11 R5) 对体系凝胶的贡献, 是预测 Ep618<sup>#</sup>叔胺体系凝胶分界线需要解决的重要问题。

分析图 6-4 环氧自聚示意图可见, 环氧经过几个分子的自聚反应以后, 生成 II 结构, II 结构可以继续自聚而凝胶。自聚凝胶结构从宏观上看和酯化凝胶结构没有多大差别, 可以忽略环氧自聚的过程, 而根据 Carothers 理论把凝胶的生成等价于平均官能度大于 2 的反应物经过逐步聚合反应 (非链式连锁反应) 而得。另外, II 结构还可以失去连锁聚合活性, 终止链增长, 变成图 6-4 中 (III) 的分子结构, 该分子的环氧基官能度大于 2, 可以像环氧小分子一样, 继续和丙烯酸树脂, 胺等进行缩聚化学反应。因此, 我们认为, 环氧的链式自聚反应无论是否生成凝胶, 反应结果都相当于平均官能度大于 2 的反应物通过缩聚反应而得到的反应结果。同时, 体系还存在环氧自聚与酯化反应同时共存, 相互加强的情况, 也许一端的环氧基在进行酯化反应的同时, 另一端的环氧基正在进行环氧的自聚反应, 而形成众多支链。正是两种凝胶机理共存, 并且它们之间还存在复杂的相互作用, 客观上使得环氧分子等价于一个多官能度 ( $f > 2$ ) 逐步聚合反应物所具有的特征。

在综合考虑环氧酯化和环氧自聚反应的情况下, 又想保留 Carothers 方程简明的特点, 于是 Carothers 方程中的  $f_{EP}$  不再作为表示环氧平均官能度的定值, 我们把它定义为一个新的变量, 在原先表示环氧平均官能度的基础上, 代表的是体系中环氧自聚程度的量度——这一新的物理意义。为避免和环氧平均官能度的符号混淆, 把同时考虑环氧酯化和环氧自聚两种反应的参数写为  $f_{EP}^*$ 。  $f_{EP}^*$  值越

大，表示环氧自聚反应程度越高。当然， $f_{EP}^*$  越接近环氧的平均官能度  $f_{EP}$ ，表示环氧自聚反应程度越小。

假定一系列的  $f_{EP}^*$  值进行优化计算，发现该参数值在 8~9 附近拟合所得曲线与 Ep618<sup>®</sup> 凝胶分界线接近。

例如， $f_{AP}=60$ ， $f_{EP}^*=9$ ， $f_{AM}=1$ ，方程(6-11)的结果变为

$$1.004m_{AP} + 1.25m_{AM} = 1 \quad (6-16)$$

由方程（6-16）模拟的环氧 618<sup>®</sup>的凝胶边界线也标在三角图 6-3 上，形状和实验结果大致一样。这证明了我们的推断，即叔胺体系存在程度不一的环氧自聚反应。也表明接枝反应体系中虽然存在缩聚反应（R2）和链式反应（R4,R5），这两种不同类型的聚合反应，但可以通过修正环氧的“官能度”这一系数而统一在一个 Carothers 临界凝胶方程中。 $f_{EP}$  成为变量  $f_{EP}^*$ ，如果根据实验结果拟合的  $f_{EP}^*$  远大于  $f_{EP}$ ，表示环氧的自聚反应确实发生了。 $f_{EP}^*$  值越大，自聚反应的程度越大。



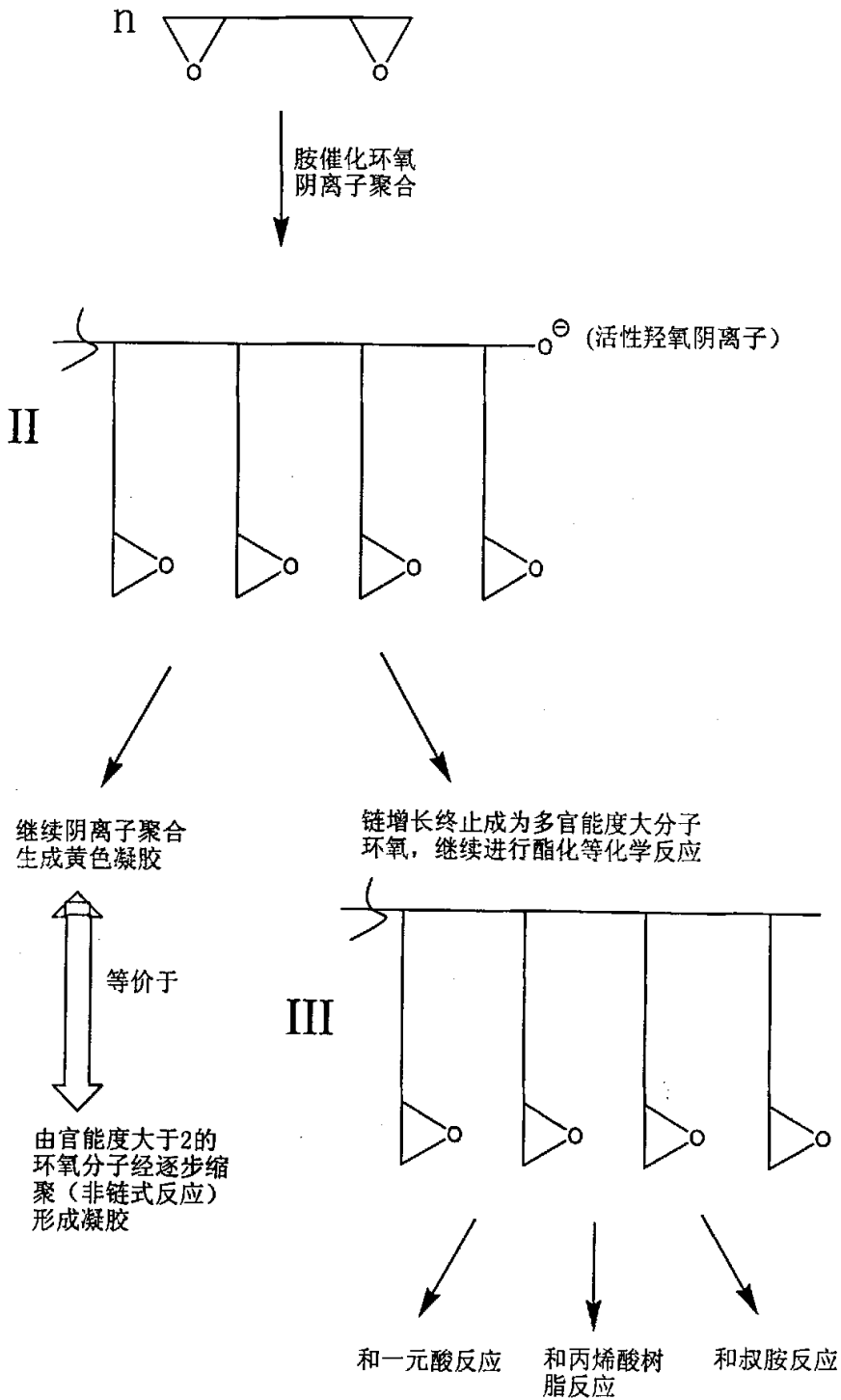


图 6-4 环氧自聚反应示意图

这种处理问题的思路,实际上在物理化学中是常用的一种方法。比如为了保持理想气体得出的相关方程式的简单形式,用逸度代替压力;为了保持拉乌尔定律给出相关方程式的简单形式,采用活度代替浓度。本文提出用  $f_{EP}^*$  代替  $f_{EP}$ , 目的在于保留 Carothers 方程式给出的简明形式,但又把 Carothers 方程式推广到本酯化反应中既有缩聚又有环氧自聚的情况。在这个意义上,  $f_{EP}^*$  比  $f_{EP}$  适用面更为广泛一些。 $f_{EP}^*$  可以等于  $f_{EP}$ , 也可大于甚至小于  $f_{EP}$ 。在不考虑自聚的情况下,  $f_{EP}^*$  仍然等于  $f_{EP}$ , 本章 6.2 节中粗略模拟环氧 604<sup>#</sup> 的凝胶边界线用的就是不考虑环氧自聚的  $f_{EP}$ 。

## 6.4 小结

1、用 Carothers 方程式初步模拟了环氧 604<sup>#</sup> 酯化过程中的凝胶边界线形状, 尽管忽略了很多细节, 但是所得曲线的形式大体上与实验结果相符。

2、为了将 Carothers 推广到既有缩聚又有环氧自聚而引起凝胶的情况, 引入了  $f_{EP}^*$  代替  $f_{EP}$ , 这样,  $f_{EP}^*$  变成了一个由拟合得到的参数。用这种方法模拟环氧 618<sup>#</sup> 酯化过程的凝胶边界线, 也得到了与实验结果大体符合的结果。

3、由此得出的结论是, 把 Carothers 方程式作适当修正之后, 可以作为进一步比较精确拟合实验数据的基础。

## 第7章 酯化过程的临界凝胶曲线和临界凝胶方程式

在第 4 章中根据固定点实验测定结果绘出的三角图尽管可以用来指导配方设计,但限于固定点实验法只能分出凝胶和不凝胶两种情况,凝胶区和不凝胶区的分界线,是根据点子分布的趋势连线画出的,因此只是一个半定量的结果。用 Carothers 方程式模拟只是描绘出了与实验结果大体相符的边界线,还有一些影响凝胶的因素没有反映出来。为了能够定量的指导配方设计,还需要较为准确的测定出临界凝胶曲线,并建立可供应用的数学模型。本章的研究就是为了这个目的而进行的。

在实际配方设计中,由于水性复合涂料的乳胶粒需要有足够多的亲水基团,因此在酯化产物中要求丙烯酸树脂中羧基过量,所以在上述三角图中,左下角丙烯酸树脂过量的区域最为实用和重要。具体来说就是归一化后的丙烯酸树脂中羧基摩尔量  $m_{AP}$  在 0.5—1 之间,环氧基摩尔量  $m_{EP}$  在 0—0.5 之间,叔胺  $m_{AM}$  在 0—0.5 之间的区域。这一部分只占全部三角图面积的 1/4。出于实际的需要,本章的研究只限于三角图的这个左下角部分。

### 7.1 酯化过程临界凝胶曲线的测定

为了得到临界凝胶点,不能用三个组份的组成事先确定的固定点法,只能先确定两个组分的比值,逐步增加第三个组份的量,直到正好达到临界凝胶点。具体实验手续是在四口瓶中一次性加入实验设计比例的丙烯酸树脂和叔胺,开动搅拌,升温到 95℃,加入适量的环氧树脂溶液(保证不凝胶),反应约 1 小时至环氧值为零,根据体系粘度情况继续加入环氧树脂溶液,每次 0.5—2ml/hr,直至溶液粘度增大到顺搅拌杆向上爬,达到定义的物理临界凝胶点。记录此时环氧树脂的总加入量,以及丙烯酸树脂和胺的用量。由于最终结束实验时,刚好处在凝胶临界点,所以这种实验称为临界凝胶点实验。

### 7.1.1 环氧 604<sup>#</sup>和 618<sup>#</sup>临界凝胶曲线的测定

利用临界凝胶点实验方法得到在三角图左下部的 Ep604<sup>#</sup>和 Ep618<sup>#</sup>的临界凝胶点配比，经归一化后，列于表 7-1 中。

表 7-1 环氧 604<sup>#</sup>和 618<sup>#</sup>归一化实验临界凝胶点

	$m_{EP}$	$m_{AM}$	$m_{AP}$
Ep618 <sup>#</sup>	0.100	0	0.900
	0.110	0.099	0.791
	0.119	0.162	0.719
	0.147	0.228	0.625
	0.199	0.280	0.521
环氧 604 <sup>#</sup>	0.147	0	0.853
	0.124	0.088	0.788
	0.158	0.155	0.687
	0.225	0.207	0.568
	0.243	0.262	0.495

把两种环氧树脂的临界凝胶点分别连成两条临界凝胶曲线。结果见图 7-1。临界曲线的左边是非凝胶区域，右边是凝胶区。和图 4-4 及图 4-5 凝胶和不凝胶的分界线相比，临界凝胶曲线更为准确。

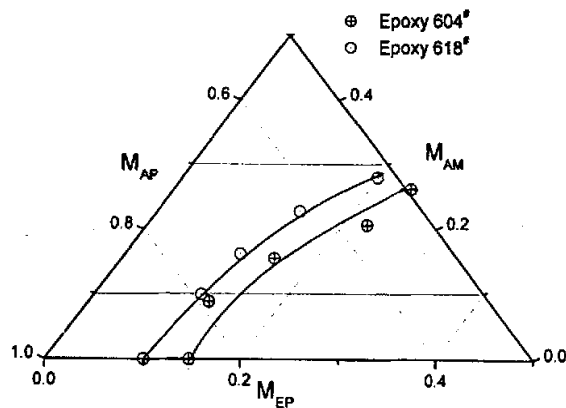


图 7-1 Ep604<sup>#</sup>和 Ep618<sup>#</sup>的实验临界凝胶曲线

图中清晰的反映出来 Ep604<sup>#</sup>和 Ep618<sup>#</sup>的区别。Ep618<sup>#</sup>的非凝胶区域小，

Ep604<sup>#</sup>的非凝胶区域大。这是分子量影响或者说是单位重量的环氧树脂中环氧基团数目的影响结果。

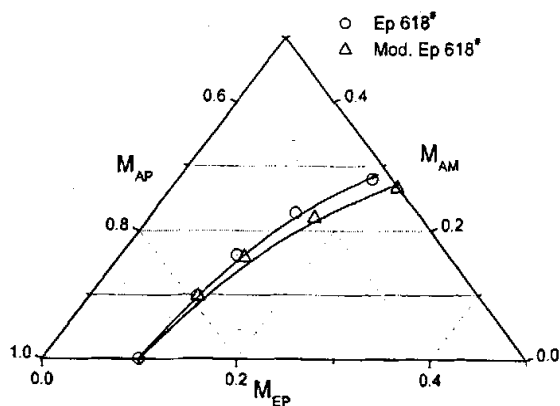
### 7.1.2 双酚 A 改性环氧 618<sup>#</sup> 的临界凝胶曲线

为了比较,我们用 4.2 节中减少环氧官能度的措施④,加入双酚 A 与 Ep618<sup>#</sup> 反应,使双酚 A 与其部分的环氧基反应以减少环氧基数目,减少平均官能度的同时增加环氧的分子量。具体实验手续是:在 250ml 装有搅拌和温度计,冷凝管的四口瓶中,加入 20 克乙二醇丁醚,44 克双酚 A(0.193mol)和 100 克 618<sup>#</sup> 环氧树脂(0.51mol),升温到 150℃,加入三丁胺 0.32 克,保温半小时,待环氧指数降至 0.9 mmol/g,补加乙二醇丁醚 130 克,使理论固含量为 50%。产品的环氧指数降至 0.449mmol/g 溶液,固形物的环氧指数为 0.90mmol/g。

经过改性的环氧,我们也通过临界凝胶点实验法测定了凝胶曲线。测定的结果绘在图 7-2 中。为了对比,Ep618<sup>#</sup>的临界凝胶曲线也一并绘在图中。改性后的凝胶区域果然小于原先 Ep618<sup>#</sup>的凝胶区域。事实上,通过改性,环氧树脂的环氧指数由 5.1mmol/g 变为 0.9 mmol/g,分子量增加大约 5 倍。因此,三角图中相同的环氧基摩尔比例,实际环氧的质量要相差约 5 倍。改性的效果从质量上看,更加显著。

表 7-2 改性环氧 618<sup>#</sup>归一化实验临界凝胶点

	$m_{EP}$	$m_{AM}$	$m_{AP}$
改性 618 <sup>#</sup>	0.111	0.098	0.791
	0.129	0.159	0.712
	0.170	0.220	0.610
	0.233	0.266	0.501

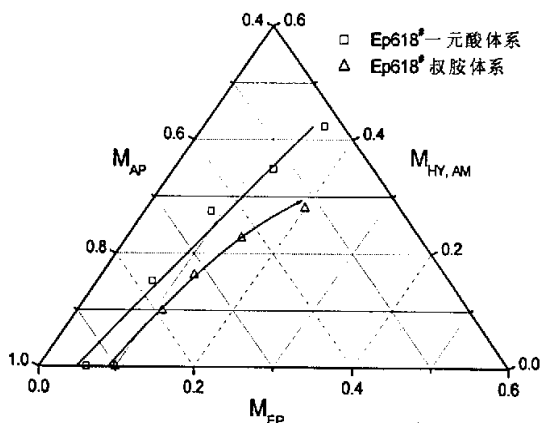

 图 7-2 Ep618<sup>\*</sup>和改性 Ep618<sup>\*</sup>的实验临界凝胶曲线

### 7.1.3 Ep618<sup>\*</sup>一元酸体系的临界凝胶曲线

同样，也作了不加叔胺只加一元羧酸（乙酸）的 Ep618<sup>\*</sup>临界凝胶曲线。结果见图 7-3。在这一丙烯酸树脂过量的局部放大区域，临界凝胶点的分布呈线性，体现了一元酸与胺体系的不同。对比还发现，在这个局部，Ep618<sup>\*</sup>一元酸体系的凝胶区域大于 Ep618<sup>\*</sup>胺体系。如果将图 4-4 和 4-5 叠在一起，也可以看到，从总体上看一元酸的凝胶区比叔胺的小，但就左下角的局部看，一元酸的凝胶区比叔胺的大。

 表 7-3 环氧 618<sup>\*</sup>在一元酸体系归一化的实验临界凝胶点

	$m_{EP}$	$m_{AM}$	$m_{AP}$
环氧 618 <sup>*</sup> 一元 酸体系	0.0618	0	0.938
	0.126	0.348	0.526
	0.152	0.424	0.424
	0.0846	0.275	0.640
	0.0714	0.151	0.777


 图 7-3 环氧 618<sup>#</sup>在一元酸和叔胺体系中的实验临界凝胶曲线

### 7.1.4 体系固含对凝胶临界点的影响

为了考察体系固含量改变对反应的影响 (4.2 中的措施②), 选择环氧 604<sup>#</sup> 的羧酸基团/胺约为 9/1 的配比线上的一个临界点, 临界凝胶点摩尔配比环氧基/胺基/羧基=17.4/12.4/111, 固含量 45.6%, 作探针实验。先把 50 克丙烯酸树脂 (111mmol) 和稍少于临界点的 27 毫升环氧 604<sup>#</sup> 溶液混合, 减压蒸出 15 克溶剂, 使体系固含量达到 55% 左右, 然后加入胺 1.22 毫升, 95℃ 反应半小时凝胶, 凝胶时的配比是环氧基/胺基/羧基=16.2/12.4/111, 结果如所预期, 增大固含量使凝胶点提前到来 (能够加入的环氧减少)。

另外, 选择羧酸基团/胺约为 2/1 的配比线, 把固含量从 45% 调整为 65%。实验步骤如下: 50 克丙烯酸树脂加入 30 克固体环氧 604<sup>#</sup>, 此时固含为 65%。升温至 105℃ 搅拌, 待环氧溶解完, 降温至 95℃, 加胺 2.95 毫升, 90 分钟后, 逐渐加入环氧 604<sup>#</sup> 溶液, 直至 8 毫升时凝胶。发现临界点从环氧/胺/丙烯酸树脂 = 0.24/0.26/0.50 变为 0.19/0.28/0.53。相当于每 1 摩尔羧基对环氧基的容忍程度从 0.49 摩尔降为 0.36 摩尔。

这些实验表明, 体系固含量增加, 体系中临界凝胶点提前出现, 原先低固含量的临界点在体系高固含量时变为凝胶点。使三角图中凝胶区域增大。与 4.2 节中预计的相符。

### 7.1.5 叔胺种类对凝胶临界点的影响

再用等摩尔数的三乙胺代替 N,N-二甲基乙醇胺, 进行环氧和丙烯酸树脂接枝实验时, 我们发现, 虽然两者都是叔胺, 但反应效果不同, 三乙胺体系凝胶临界点出现早, 在 N,N-二甲基乙醇胺体系中的临界点和部分非凝胶点, 在三乙胺体系变为凝胶点。

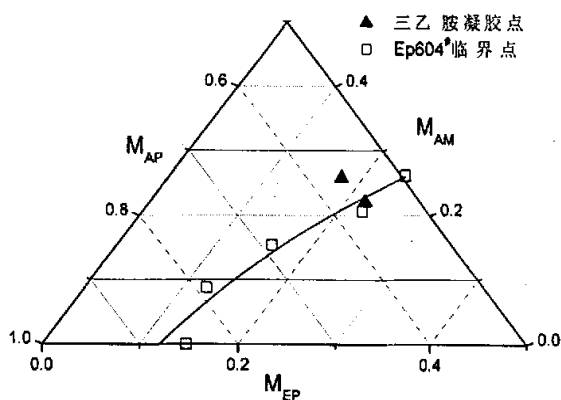


图 7-4 三乙胺代替 N,N-二甲基乙醇胺临界点或不凝胶点变为凝胶点

## 7.2 环氧/叔胺/丙烯酸树脂体系的临界凝胶方程

### 7.2.1 临界凝胶方程的推导

要得到较精确的临界凝胶方程, 在第 6 章中使用的 Carothers 方法还须进一步完善。除了考虑环氧自聚反应的影响, 用  $f_{EP}^*$  代替  $f_{EP}$  之外, 还有两个因素必须考虑。

1. 是叔胺和丙烯酸树脂的酸碱中和反应 (图 5-11 R1), 这个反应在体系中很快达到平衡, 使绝大部分叔胺以共轭酸 (季胺阳离子) 的形式存在。体系中游离存在的叔胺比它的初始浓度小很多。因此, 式(6-9)中叔胺的分子数必须根据酸碱离解平衡理论重新计算。

2. 是体系固含量 (或溶剂) 对反应的影响, 正如图 5-11 中(R6,R7)描述的,



含活泼氢的亲水性醇醚类溶剂可以提供质子终止大分子羟氧阴离子的进一步聚合反应。前面的实验也表明,增加溶剂量,或者说减小固含量,体系凝胶区域减少,在这里,溶剂的作用相当于单功能团的反应物,可以减少体系的环氧基团数,降低体系的平均官能度。因此,需要在临界凝胶方程中引入一个新的参数  $S$ , 代表溶剂分子参与反应的程度。显然,  $S$  与固含大小, 阴离子活性, 以及溶剂种类等因素有关。其它条件固定的情况下, 固含量越小, 可供反应的醇类溶剂分子越多, 则  $S$  值越大。

在制备水性复合树脂时, 需要丙烯酸树脂过量, 以提供必须的亲水基团, 这对应于三角图的左下角区域。象做临界凝胶点实验一样, 接下来临界凝胶方程的推导主要针对这一区域。

根据以上讨论, 在丙烯酸树脂过量 ( $m_{AP} > m_{EP}$ ,  $m_{AP} > m_{AM}$ ) 时, 体系的平均官能度表达式为

$$\bar{f} = \frac{2 \times N_{EP} f_{EP}^*}{N_{EP} + N_{AP} + N_{AM} + S} \quad (7-1)$$

其中,  $N_{EP}, N_{AP}, N_{AM}$  分别为环氧、丙烯酸树脂、胺的分子数。  $S$  与溶剂有关, 因为含活泼氢的溶剂也有机会与环氧反应, 会降低体系的平均官能度。体系固含越低, 则溶剂越多, 溶剂与环氧发生反应的几率越大, 造成  $S$  值越大。

令归一化的丙烯酸树脂、环氧、胺的表观摩尔分率为  $m_{AP}, m_{EP}, m_{AM}$ , 则

$$m_{EP} + m_{AP} + m_{AM} = 1 \quad (7-2)$$

反应物环氧和丙烯酸树脂的相对分子数分别为

$$N_{EP} = \frac{m_{EP}}{2} \times \tilde{N}_0, \quad N_{AP} = \frac{m_{AP}}{f_{AP}} \times \tilde{N}_0 \quad (7-3)$$

根据酸碱离解平衡原理, 体系中游离存在的叔胺相对分子数为

$$N_{AM} = m_{AM} \cdot \tilde{N}_0 \times \frac{[OH^-]}{[OH^-] + K_b} \quad (7-4)$$

$K_b$  表示叔胺的离解常数。当  $m_{AP} > m_{AM}$  时, 酸过量, 因此  $K_b \gg [OH^-]$ , 体系是过量羧酸和羧酸离子组成的混合缓冲溶液体系, 这时, 式 (7-4) 可改写为

$$N_{AM} = m_{AM} \cdot \bar{N}_0 \times \frac{[OH^-]}{K_b} \quad (7-5)$$

$$\text{在缓冲体系中, } [OH^-] = \frac{K_s}{K_a} \cdot \frac{[COO^-]}{[COOH]}, \quad (7-6)$$

$K_s$  表示溶剂离解常数。 $K_a$  表示丙烯酸树脂的平均离解常数。由于  $m_{AP} \gg m_{AM}$ , 羧酸分子离解的离子数近似等于叔胺的总分子数。式 (7-6) 可以改写为

$$[OH^-] = \frac{K_s}{K_a} \cdot \frac{m_{AM}}{m_{AP} - m_{AM}} \quad (7-7)$$

把式 (7-7) 代入式 (7-5) 得到

$$N_{AM} = \frac{K_s}{K_a \cdot K_b} \cdot \frac{m_{AM}^2}{m_{AP} - m_{AM}} \cdot N_A \quad (7-8)$$

把式 (7-2)、(7-8) 代入式 (7-1) 式, 并令  $\bar{f}=2$ , 整理就得到下面的临界凝胶方程 (7-9)。S\* 代表与 S 即溶剂有关的项。

$$m_{AP} + \frac{2m_{AP}}{f_{AP}(f_{EP}^* - 1)} + m_{AM} + \frac{2 \cdot K_s}{(f_{EP}^* - 1) \cdot (K_a \cdot K_b)} \cdot \frac{m_{AM}^2}{(m_{AP} - m_{AM})} + S^* = 1 \quad (7-9)$$

方程 (7-9) 中有三个参数  $f_{AP}$ ,  $f_{EP}^*$  和  $S^*$ ,  $f_{AP}$  可以由凝胶色谱实验测定, 而  $f_{EP}^*$  和  $S^*$  分别代表了环氧自聚和溶剂的反应程度, 不容易测得。但如果通过实验知道了一组临界凝胶点的配比  $m_{AP}$ ,  $m_{EP}$ ,  $m_{AM}$ , 代入方程 (7-9), 可以拟合  $f_{EP}^*$  和  $S^*$  的值和临界凝胶曲线, 从而判断不同反应进行的程度, 进而推测反应的历程。

## 7.2.2 丙烯酸树脂 $pK_a$ 值, 叔胺 $pK_b$ 值的测定

电位滴定法测定弱酸 (碱) 的离解平衡常数原理推导如下:

设在滴定的化学计量点时, 消耗滴定剂体积  $V$ , 此时溶液中酸碱刚好完全反应。在滴定剂体积  $V/2$  处, 还剩下半的酸 (碱) 没有被中和。体系中被中和的酸和没有被中和的酸各占一半, 是标准的缓冲溶液。因此,

$$[H^+] = K_a \times \frac{C_{HA} - [H^+] + [OH^-]}{C_{A^-} + [H^+] - [OH^-]}, C \text{ 代表总浓度, 方括号 } [ ] \text{ 表示平衡浓度, HA}$$

代表共轭酸, 而  $A^-$  代表共轭碱。因为体系酸碱浓度不太低, 而且缓冲体系接近

中性, 所以  $\frac{C_{HA} - [H^+] + [OH^-]}{C_{A^-} + [H^+] - [OH^-]} = 1$ , 此时, 滴定剂消耗  $V/2$  处的溶液所对应的

$pH = pK_a$ 。实验时, 只需测定滴定突跃时消耗的滴定剂体积, 找到  $V/2$  处对应的  $pH$  值, 即是  $pK_a$ 。

对于碱来说,  $pOH = pK_b$ , 或者  $pH = p(K_s/K_b)$ 。  $K_s$  表示混合溶剂的离解平衡常数。需要指出混合溶剂中自身解离产生的阴离子用  $[OH^-]$  表达, 不太确切, 只是为了表达方便。

用电位滴定法测定的叔胺和丙烯酸树脂在醇醚类混合溶剂中的酸碱滴定曲线列在图 7-5, 图 7-6, 图 7-7 中。在滴定曲线上找到滴定突跃时对应的体积  $V$ 。和在  $V/2$  处对应的  $pH$  值, 就是  $pK_a$  值。

盐酸滴定二甲基乙醇胺化学计量点 22.23 毫升, 11.12 毫升对应  $pH$  为 7.03, 所以  $p(K_s/K_b) = 7.0$ 。

盐酸滴定三乙胺化学计量点 22.58 毫升, 11.29 毫升对应  $pH$  为 7.7, 所以  $p(K_s/K_b) = 7.7$ 。也表明三乙胺碱性强于二甲基乙醇胺。

丙烯酸树脂是高分子酸性物质, 和所有的多元酸一样, 滴定突跃不太明显。只能大致给出, 常温下醇醚类溶剂中,  $KOH$  滴定丙烯酸树脂的离解常数范围为  $pK_a = 7 \pm 1$ 。

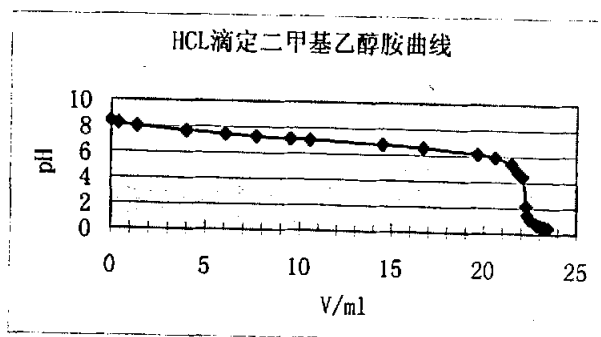


图 7-5 电位滴定法测定二甲基乙醇胺滴定曲线

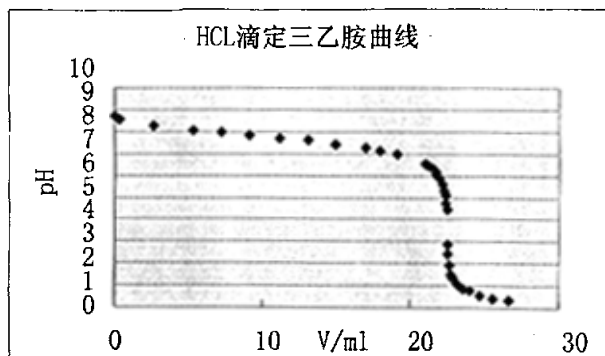


图 7-6 电位滴定法测定三乙胺滴定曲线

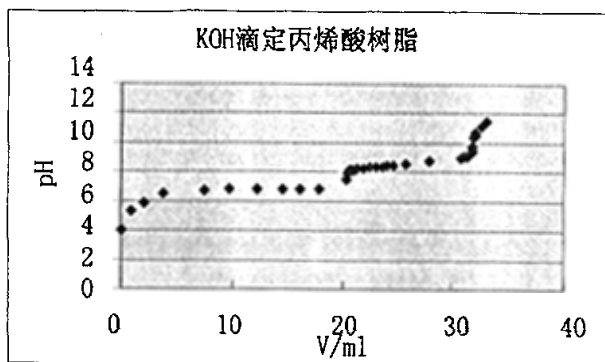


图 7-7 电位滴定法测定丙烯酸树脂滴定曲线

### 7.2.3 叔胺体系临界凝胶曲线的 (NLCF) 法拟合

上节已经测定丙烯酸树脂预聚物的  $pK_a = 7 \pm 1$ , N,N 二甲基乙醇胺的  $p(K_s/K_b) = 7.0$ , 所以方程(7-9)中的  $\frac{K_s}{K_a \cdot K_b} = 1$ , 除了丙烯酸树脂预聚物和叔胺的酸碱离解平衡常数可以实验测定。方程中间还包含另外三个参数,  $f_{AP}$ ,  $f_{EP}^*$  和  $S^*$ 。

$f_{AP}$  可以用凝胶色谱法测得, 丙烯酸树脂的相对数均分子量  $M_n$  为  $1.22 \times 10^4$  g/mol, 因此  $f_{AP}$  的实验值为  $M_n \times 5 \text{ mmol/g} = 61$ 。但是, 为了检验我们拟合参

数的可信度, 有意把  $f_{AP}$  作为未知参数之一。

$f_{EP}^*$  是表征反应体系中, 环氧树脂参与图 5-11 中(R4,R5)由阴离子引发的自聚反应程度的参数。根据前面的研究结论,  $f_{EP}^*$  越大, 代表自聚反应程度越大。它的值不易由实验测得。

$S^*$  是表征反应体系中的醇醚类混合溶剂参与图 5-11 (R6,R7)离子转移反应程度的参数。在同样的反应条件下, 溶剂越多,  $S^*$  越大。

进行三参数  $f_{AP}$ ,  $f_{EP}^*$  和  $S^*$  的理论拟合, 就是要找出和实验结果最吻合的三个参数的拟合数值。仔细观察方程(7-9)可以发现, 它是关于  $m_{AP}$ ,  $m_{AM}$  的二元二次方程。 $m_{AP}$  可以改写为  $m_{AM}$  的函数表达式。具体的拟合方法见附录 1。

## 7.2.4 拟合结果和讨论

三种环氧树脂的拟合临界曲线如图 7-8 所示。它们和实验得到的临界点吻合得很好。根据最小二乘法原则, 非线性拟合回归的三个参数值列于表 7-4 中。回归的丙烯酸树脂预聚物的羧酸官能度  $f_{AP}$  为 65, 对应的分子量为 13000。这个数值和凝胶色谱实验值 12200 非常接近, 表明我们的拟合是可信的。

回归的  $f_{EP}^*$  值都大于 2, 表明在环氧/叔胺/丙烯酸树脂酯化反应体系中, 有相当数量的环氧树脂, 在叔胺的催化下, 发生了自聚合反应。而且比较 Ep618<sup>#</sup> 和 604<sup>#</sup> 可以发现, 环氧的分子量越小, 自聚的倾向越大。至于改性 618<sup>#</sup>, 它的环氧基团平均官能度接近 2, 由环氧 618<sup>#</sup> 和双酚 A 扩链反应程度和 Carothers 理论推算的改性环氧分子量大约 2100, 大于 Ep604<sup>#</sup> 的分子量, 因此, 拟合的  $f_{EP}^*$  值小于 Ep604<sup>#</sup>。需要指出, 环氧的自聚反应在以前讨论酯化接枝时常常被人们忽略。可是, 自聚反应的发生, 能使体系分子量增加, 甚至因自聚反应而产生凝胶, 例如, Ep618<sup>#</sup> 在环氧系列中分子量最小, 它的自聚反应程度最大, 造成三角图中 618<sup>#</sup> 的凝胶区域和 Ep604<sup>#</sup> 不一样。这提醒我们今后在研究环氧和其他树脂的复合反应时, 要注意环氧自聚的影响。自聚程度的大小, 可以用  $(f_{EP}^* - f_{EP})$  的值表示, 如表 7-5 所示。

通过拟合,得到的另一个有趣的结果是  $S^*$  的回归值为 0.1。相对于方程(7-9)中的其他项,  $S^*$  的贡献约占 10%,表明体系中溶剂确实参与了反应,并对凝胶起抑制的作用。这也是增加溶剂量,可以抑制凝胶产生的主要原因。

表 7-4 非线性拟合方程(6-9)中的参数值

Indentification code	Regressive result			
	Value of $f_{AP}$	Value of $f_{EP}^*$	Value of $S^*$	$R^2$
Ep618 <sup>#</sup>	66.5	7.99	0.10	0.999
Ep604 <sup>#</sup>	65.6	6.5	0.14	0.969
ModifiedEp618 <sup>#</sup>	64.6	5.86	0.11	0.997

表 7-5 分子量对环氧自聚程度的影响

Indentification code	平均分子 量	平均官能度	$f_{EP}^*$	环氧自聚程度参 数 ( $f_{EP}^* - f_{EP}$ )
		$f_{EP}$		
Ep618 <sup>#</sup>	392	2	7.99	6.0
Ep604 <sup>#</sup>	1667	2	6.5	4.5
ModifiedEp618 <sup>#</sup>	2100	接近 2	5.86	3.9

凝胶临界曲线是根据实验结果拟合得到,判断凝胶临界点的人为因素和实验误差可能会影响凝胶的范围。为了评估误差的影响,我们考虑出现最大正误差的可能性,即环氧摩尔数减小 10%,胺和丙烯酸树脂的摩尔数各增加 10%,得到最大极限误差凝胶线。如图 7-9,图 7-10 所示。在极限误差凝胶线外,可以放心的选择配比进行环氧和丙烯酸树脂间的酯化反应。

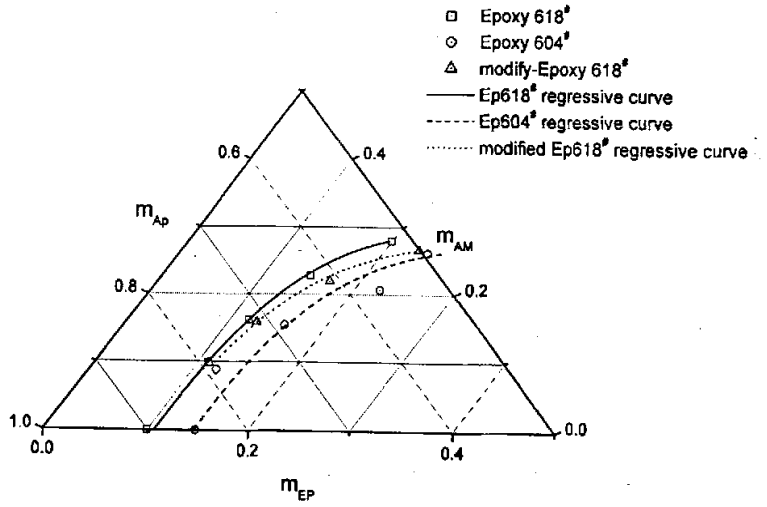


图 7-8 三种环氧在三角图左下角丙烯酸树脂过量区域临界凝胶曲线拟合结果

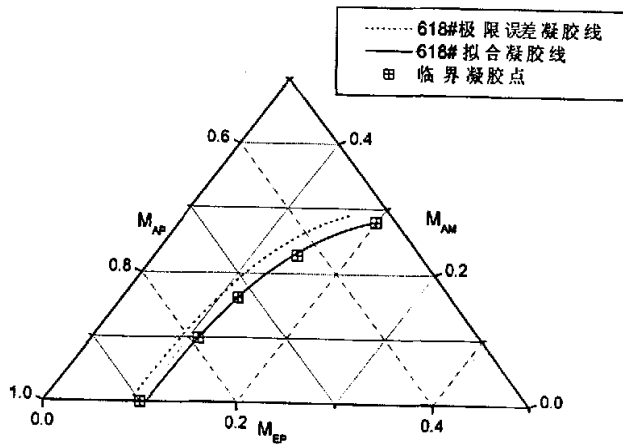
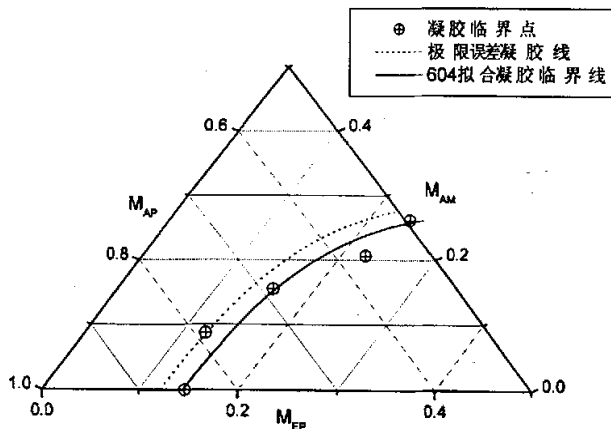


图 7-9 Ep618#凝胶线和极限误差凝胶线


 图 7-10 Ep604<sup>#</sup>凝胶线和极限误差凝胶线

### 7.3 环氧/一元酸/丙烯酸树脂体系临界凝胶方程

一元酸体系接枝实验是对胺体系的补充和扩展,如果一元酸选用(甲基)丙烯酸,在生成的水性树脂中,有部分环氧含有双键官能团,可以作为反应型高分子乳化剂进行乳液聚合反应。生成网络互穿或微凝胶结构的乳胶粒。具有广阔的工业应用背景。本节致力于一元酸体系凝胶方程的建立和参数的拟合。拟合结果和胺体系对比,发现在凝胶机制上略有不同。

#### 7.3.1 凝胶方程的推导

一般认为,羧酸在用 KOH 做催化剂时,和环氧基团的反应活性物质是羧酸基。在环氧/一元酸/丙烯酸树脂体系中加入的 KOH 占羧基总量的 10%,所以,一元酸中真正和环氧基团反应的是羧酸离子,在忽略羧酸和丙烯酸树脂酸强度差别的条件下,羧酸根的数目

$$N_Y = \frac{N_{HY}}{10} \quad (7-10)$$

因此,在丙烯酸树脂过量的条件下,体系凝胶的临界平均官能度

$$\bar{f} = \frac{2(N_{EP} \cdot f_{EP}^*)}{N_{EP} + N_{AP} + N_Y + S} = 2, \quad (7-11)$$



反应物环氧和丙烯酸树脂的相对分子数分别为

$$N_{EP} = \frac{m_{EP}}{2} \times \bar{N}_0, \quad N_{AP} = \frac{m_{AP}}{f_{AP}} \times \bar{N}_0 \quad (7-12)$$

结合  $m_{EP} + m_{AP} + m_{HY} = 1$ , 得到 (7-13)

$$m_{AP} + \frac{2m_{AP}}{f_{AP}(f_{EP}^* - 1)} + m_{HY} + \frac{m_{HY}}{5(f_{EP}^* - 1)} + S^* = 1 \quad (7-14)$$

比较(7-9)和(7-14)可以看出, 两方程的区别在第四项, 即对体系中存在的单官能度物质叔胺或一元羧酸根的校正上。

### 7.3.2 凝胶方程中参数的拟合

方程 (7-14) 中含有  $f_{AP}$ ,  $f_{EP}^*$  和  $S^*$  三个参数, 利用环氧 618<sup>#</sup> / 一元酸 / 丙烯酸树脂体系的临界凝胶点实验值和非线性拟合方法, 可以得到三参数的最佳回归值列于表 7-6 中。具体拟合过程见附录 1。结果表明: 一元酸体系的环氧官能度远远小于叔胺体系的环氧官能度, 可见, 一元酸存在下, 10%KOH 催化, 120℃条件下, 环氧和丙烯酸树脂的酯化反应中环氧的自聚反应几乎没有。也表明羧基和环氧基团产生的羟氧负离子活性较小, 图 5-11 的反应历程示意图中 R4 的反应程度远低于 R5。这一结论和我们已知的环氧叔胺固化, 羧酸固化的机理相吻合 (参见 5.1 节)。同时,  $S^*$  的值接近于零, 也说明羧基引发的羟氧负离子活性较小, 因此和溶剂间的离子转移反应程度较低。可以预见, 环氧 / 一元酸 / 丙烯酸树脂体系的凝胶区域受固含量的影响较小, 应该尽可能的提高固含量, 以减少体系中 VOC 的含量。

表 7-6 非线性拟合方程(7-14)中的参数值

Indentification code	Regressive result			
	Value of $f_{AP}$	Value of $f_{EP}^*$	Value of $S^*$	$R^2$
Ep618 <sup>#</sup>	65.0	1.77	0.01	0.994

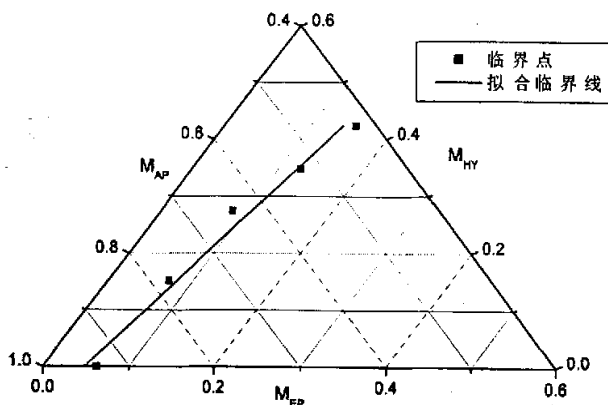


图 7-11 环氧 / 一元酸 / 丙烯酸树脂体系拟合结果

## 7.6 小结

1、针对丙烯酸树脂过量的三角图左下角区域，测定了环氧/叔胺/丙烯酸树脂体系中环氧 604<sup>#</sup>、618<sup>#</sup>、改性 618<sup>#</sup>的临界凝胶点以及环氧 618<sup>#</sup>/一元酸/丙烯酸树脂体系的临界凝胶点。精确的区分了凝胶和非凝胶区域。便于制备水性复合涂料的配方选择。

2、在全面考虑体系中可能存在的 5 类反应基础上，导出了环氧 / 叔胺 / 丙烯酸树脂体系的临界凝胶方程式，

$$m_{AP} + \frac{2m_{AP}}{f_{AP}(f_{EP}^* - 1)} + m_{AM} + \frac{2 \cdot K_S}{(f_{EP}^* - 1) \cdot (K_a \cdot K_b)} \cdot \frac{m_{AM}^2}{(m_{AP} - m_{AM})} + S^* = 1$$

式中参数  $f_{EP}^*$  是综合考虑环氧缩聚酯化和环氧连锁自聚，两种不同类型反应的参数， $S^*$  是表示溶剂参与反应程度的参数。 $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_s$  是体系中酸、碱、以及溶剂的离解平衡常数。通过测定并拟合方程式中相关参数，发现胺体系的环氧自聚反应程度和溶剂反应程度较大，并影响凝胶的区域大小

3、导出了环氧 / 一元酸 / 丙烯酸树脂体系的临界凝胶方程式：

$$m_{AP} + \frac{2m_{AP}}{f_{AP}(f_{EP}^* - 1)} + m_{HY} + \frac{m_{HY}}{5(f_{EP}^* - 1)} + S^* = 1$$

根据实验点拟合了体系中相关参数  $f_{EP}^*$  和  $S^*$  的值，发现一元酸体系羟氧负离

子活性较弱，酯化过程中环氧自聚反应和溶剂反应可以忽略。

4、两个方程式从形式上看比较相似，区别只在第四项上，即对体系中存在的单官能度物质叔胺或一元羧酸根的校正上。但是由拟合结果可以看出，由于因素间交互作用的存在，胺体系和酸体系  $S^*$ ， $f_{EP}^*$  的值相差很大。

## 第8章 临界凝胶方程的应用

第7章建立的临界凝胶方程式是否实用,需要进行检验。本章的工作首先是用环氧 618<sup>#</sup>, 604<sup>#</sup>的实验数据以及文献上相关数据进行检验,说明这个方程式是否可以使用。当证明了这个方程式的有效性之后,就可以运用这个方程式对各种规律进行分析和讨论。或者说,上一章是临界凝胶曲线数学模型的建立,而本章则是对数学模型的实用性进行检验,在检验之后,运用数学模拟的方法讨论相关的各种规律。

### 8.1 凝胶临界线的实验检验

#### 8.1.1 环氧 618<sup>#</sup>凝胶临界线的验证实验

为了验证临界线的有效性,我们在环氧 618<sup>#</sup>临界线的两边选取三个配方点(见表 8-1)进行酯化反应,结果如图 8-1 所示,在临界线左边的 1 号配方点不凝胶。临界线右边的 2、3 号两个实验点凝胶。这表明凝胶临界线和验证实验结果相吻合。

表 8-1 凝胶临界线的实验检验配方与结果

	编号	环氧基/胺基/羧基	实验结果
Ep618 <sup>#</sup>	1	1/2/4	不凝胶
	2	1/1/4	凝胶
	3	1/1/6	凝胶
Ep604 <sup>#</sup>	1	1/2/4	不凝胶
	2	1/2/6	不凝胶
	3	1/1/4	凝胶

进一步我们考虑,3 号(1/1/6)凝胶点比较接近临界线,于是用环氧摩尔数 50%的一元羧酸对环氧进行改性,来降低环氧的平均官能度。结果改性后,(1<sup>\*</sup>/1/6)的配比点果然不凝胶。而改性环氧 618<sup>#</sup>后,2 号配比(1<sup>\*</sup>/1/4)点却不幸还是凝胶,这是因为(1/1/4)的配比(见图 8-1)更加远离凝胶临界线而深入凝胶区域,即使环氧改性后平均官能度下降,也不足以使该点不凝胶。

### 8.1.2 环氧 604<sup>#</sup>凝胶临界线的验证实验

同样在环氧 604<sup>#</sup>临界线的两边选取三个配方点（见表 8-1）进行酯化反应，结果 3 号实验点（1/1/4）的配比导致凝胶。而临界线左边的 1、2 号实验点不凝胶。把三个配比标在图 8-2 上，同样表明凝胶临界线的有效性。

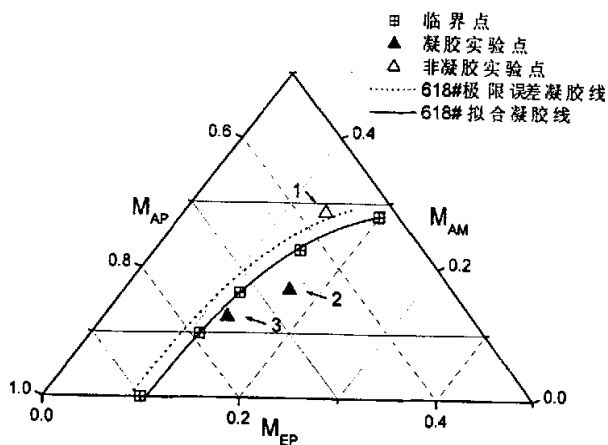


图 8-1 Ep618<sup>#</sup>验证实验点

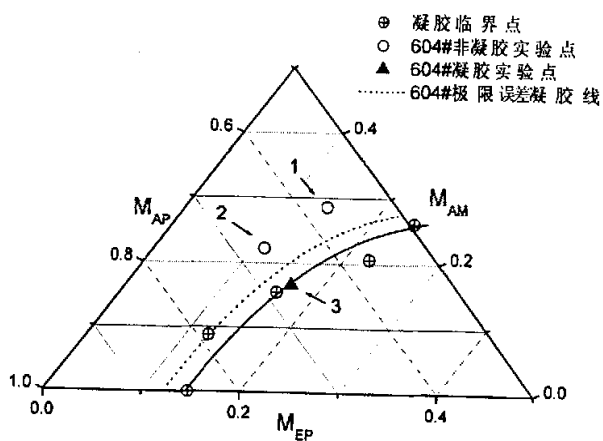


图 8-2 Ep604<sup>#</sup>凝胶曲线验证实验

## 8.2 文献专利配方实验点

为了进一步检验临界曲线的实用性,把历年来有关酯化接枝反应制备水性涂料的文献中的配方收集在一起表 8-2。尽管不同专利的配方工艺不同,环氧和丙烯酸树脂的分子量,官能度不同,如 USP 5296525 在酯化前,先用少量的一元酸对环氧树脂改性以降低环氧的官能度。酯化体系的固含量也不尽相同,但是在三角图上它们基本上都分布在凝胶曲线的左边—非凝胶区域。这说明:反应物的摩尔比归一化后,可以采用三角图这一数学工具统一,简便的比较。并且在设计配方工艺时,必须考虑临界凝胶曲线的作用。

表 8-2 文献酯化接枝配方

环氧基 /mol	叔胺 /mol	羧基 / mol	数据来源
0.47	2.225	3.185	UP4480058-1
0.6	1.1	1.5	UP 4480058-2
0.213	0.674	1.64	UP 4480058-4
1	2.4	2.4	UP4247439-1
1	1.8	2.5	UP 4247439-2
0.6	0.85	2.314	UP 5296525-2
1.31	1.9	5.25	UP 5296525-1
9.96	12.2	42	UP 5296525-3
0.585	0	2.51	UP 5296525-5
0.932	1.12	2.467	UP 5296525-6
0.225	0.21	1.74	UP 5296525-7
1.34	1.36	4.75	UP 5296525-8
0.59	0.89	4.74	UP 5296525-9
1	1	6.4	UP 5296525-10
0.25	0.336	1.265	UP 5296525-11
26.3	198	188	UP 5554671-1
52.6	198	188	UP 5554671-2
62.4	112	243	UP 4897434-1

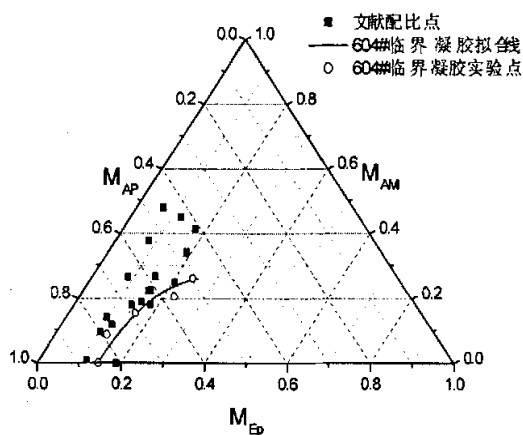


图 8-3 文献配方和 Ep604"临界线的比较

### 8.3 各种因素对凝胶的影响模拟

利用前面建立的数学模型，本节进行单因素改变时，凝胶区域变化的理论模拟，以便进一步了解凝胶规律。因为是方程式的模拟，一些参数的选用值并没有完全拘泥于实验数据。

#### 8.3.1 丙烯酸树脂分子量的影响

我们合成的丙烯酸树脂酸值 280mgKOH/g，相当于羧酸的浓度 5mmol/g 树脂，所以丙烯酸树脂分子的官能度  $f_{AP} = 5 \times M_n / 1000$ 。表 8-3 是丙烯酸树脂预聚物的凝胶色谱测定结果：丙烯酸树脂的数均分子量  $M_n$  为  $1.22 \times 10^4$ ，分散度  $D = 3.22$ ，凝胶色谱流出曲线对应的分子量范围大致从 5000 至 100000。因此，丙烯酸树脂相应的官能度范围为 25~500。计算表明，当  $f_{AP}$  从 25 变到 500 时，方程式(7-9)中  $m_{AP}$  的系数也相应的由 1.04 变到 1.002（设  $f_{EP}^* = 3$ ），系数的变化不超过 5%。这意味着反应原料丙烯酸树脂的分子量控制不必非常严格，即使丙烯酸树脂的分子量选取极端的 5000 或 100000，对于体系凝胶的影响也不是特别明显。假设  $p(K_s/K_b)=7$ ， $f_{EP}^*=2$ ， $S^*=0.1$ ， $f_{AP}=25$  or 500，根据方程(7-9)模拟的临界凝胶曲线标在图 8-4 上。

表 8-3 丙烯酸树脂 C<sup>#</sup>凝胶色谱测试结果

凝胶色谱测试结果		
Mn:	1.22E+04	g/mol
Mw:	3.92E+04	g/mol
D:	3.22E+00	
Vp:	9.11E+00	ml
Mp:	4.56E+03	g/mol
A:	1.41E+04	ml*V
10%:	4.82E+03	g/mol
30%:	9.47E+03	g/mol
50%:	1.89E+04	g/mol
70%:	3.77E+04	g/mol
90%:	9.64E+04	g/mol

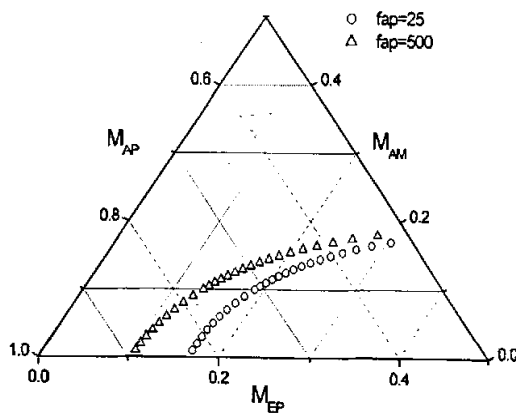


图 8-4 叔胺体系  $p(K_s/K_b)=7$ ,  $f_{EP}^*=2$ ,  $S^*=0.1$ ,  $f_{AP}=25$  或 500 条件下, 方程 (7-9) 模拟的临界凝胶曲线

### 8.3.2 碱强度的影响

实验中我们发现, 当三乙胺代替 N,N 二甲基乙醇胺用于环氧和丙烯酸树脂反应体系时, 反应的凝胶趋势增强, 原先的凝胶临界点变成了凝胶点。这种实验现象一直没有很好的解释, 直到我们测定了不同叔胺在相同的反应溶剂中的碱离解平衡常数。非水滴定法测得三乙胺的  $p(K_s/K_b)=7.7$ , 而 N,N 二甲基乙醇胺的  $p(K_s/K_b)=7.0$ , 表明三乙胺的碱性强于 N,N 二甲基乙醇胺。方程式 (7-9) 中

$$\frac{K_s}{K_a \cdot K_b} = 0.2, \text{ 和 N,N 二甲基乙醇胺相比, 该项系数的变化远远大于 } 5\%, \text{ 假设}$$

$f_{AP}=25$ ,  $f_{EP}^*=2$ ,  $S^*=0.1$ , 模拟的碱强度变化引起的凝胶区域改变体现在图 8-5 中。表明, 叔胺碱性的轻微改变, 对体系的凝胶区域会产生重大影响。体系选用的叔胺碱性越小, 对凝胶的抑制作用越明显, 相应凝胶区域越小。

方程 (7-9) 中第四项体现的物理意义是反应体系中自由存在的叔胺分子数。体系中碱的强度越小, 越难离解, 以碱的形式存在的分子数越多, 所以抑制凝胶的作用明显。上述讨论意味着, 凡是能增加碱的形式存在的分子数的因素, 都能抑制凝胶的产生。在体系中加少量水也许是个不错的选择, 因为在非水滴定丙烯



酸树脂时,我们发现,加入少量水,可以增大了体系的 pH 值,使酚酞提前变色。

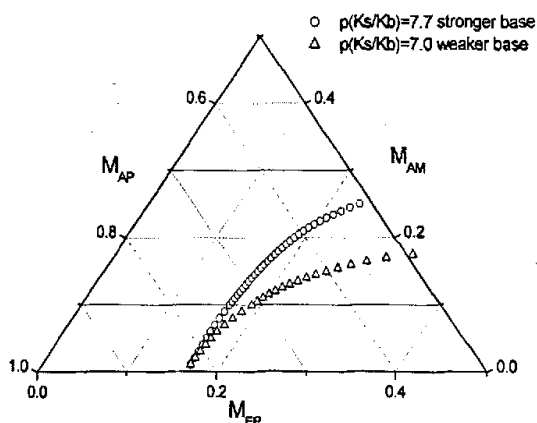


图 8-5 叔胺体系  $f_{AP}=25$ ,  $f_{EP}^*=2$ ,  $S^*=0.1$ ,  $p(Ks/Kb)=7.7$  或  $7.0$  条件下, 方程 (7-9) 模拟的临界凝胶曲线。

### 8.3.3 环氧树脂自聚或分子量的影响

在凝胶方程的推导中已经赋予  $f_{EP}^*$  特殊的含义, 它是描述体系中环氧树脂自聚反应程度大小的参数,  $f_{EP}^*$  越大, 环氧的自聚反应程度越大, 体系凝胶的趋势越大。同时 (7.2 节)  $f_{EP}^*$  拟合的结果表明环氧的分子量越大,  $f_{EP}^*$  值越小。图 8-6 模拟了这种规律:  $f_{EP}^*$  越小, 代表环氧分子量越大的临界凝胶曲线。和丙烯酸树脂的分子量相比, 环氧树脂的分子量对凝胶趋势的影响显得更加重要。而且胺和环氧的比例越大, 环氧自聚对凝胶区域的影响越显著。有两种方法可以减少  $f_{EP}^*$  的值, 一是增加环氧树脂的分子量, 分子量越大, 环氧基团的活性越小,  $f_{EP}^*$  越小。但是, 环氧树脂分子量过大, 必然使两种树脂的相容性变差, 为了增加相容性, 又要加大酯化反应的比例, 而这一过程又会产生凝胶, 所以一味增大环氧分子量, 并不合适。另一种方法是对环氧树脂进行改性, 在降低环氧中双官能团分子比例的同时, 也减少了  $f_{EP}^*$  的值。例如 Ep618<sup>®</sup>通过双酚 A 扩链改性, 既增加了

环氧树脂的分子量，又同时降低了环氧的平均官能度，图 7-8 描述的改性环氧 618<sup>#</sup> 的临界凝胶实验点和拟合的凝胶临界曲线，体现了这种规律。

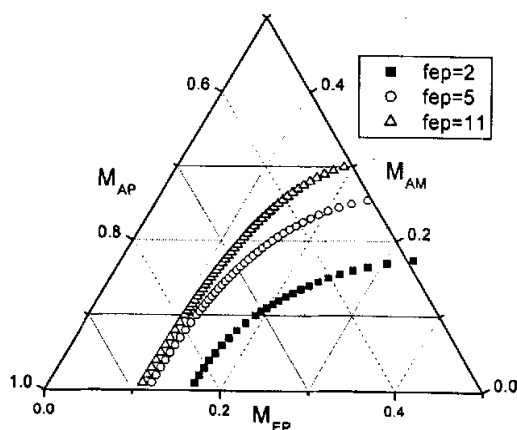


图 8-6 叔胺体系  $f_{AP}=25$ ,  $S^*=0.1$ ,  $p(Ks/Kb)=7$ ,  $f_{EP}^*=2, 5$  或 11 条件下，方程 (7-9) 模拟的临界凝胶曲线。

### 8.3.4 溶剂种类和体系固含量的影响

从保护环境的角度出发，我们希望在制备环氧丙烯酸复合水性树脂时，尽可能少的使用有机溶剂，以降低涂膜干燥中 VOC 的排放。但是，实验中发现，溶剂越少，体系固含越大，反应体系凝胶的危险性越大。这种趋势反映在图 8-7 中。 $S^*$  是反映体系中溶剂与活性羟氧阴离子间反应 (R6, R7) 进行程度的参数。它首先与溶剂含量和种类有关，溶剂越多，溶剂的给质子能力越强，它湮灭活性大分子负离子的反应程度越高， $S^*$  的值就越大，凝胶的区域减少。可以预见，体系中加入少量水，有利于反应 R6, R7 的进行。就体系固含量而言，一般控制在 40%—65% 之间，这时体系粘度适中，反应顺利进行。另外， $S^*$  还受负离子活性的影响，如在环氧 / 一元酸 / 丙烯酸树脂体系中，羟氧负离子活性低，和溶剂反应的能力差， $S^*$  接近于 0，体系凝胶区域扩大。

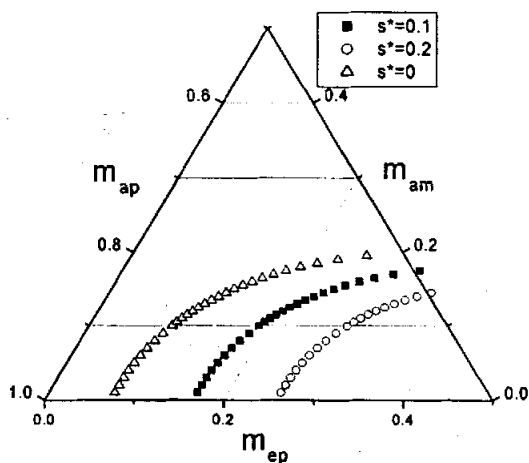


图 8-7 叔胺体系  $f_{AP}=25$ ,  $p(K_s/K_b)=7$ ,  $f_{EP}^*=2$ ,  $S^*=0, 0.1$  或  $0.2$  条件下, 方程 (7-9) 模拟的临界凝胶曲线.

### 8.3.5 一元酸体系中 KOH 加入量的影响

方程 (7-14) 中第四项代表以羧酸离子形态存在的一元酸的量, 可以预见, 体系中加入的 KOH 越多, 以一元酸根形式存在的离子越多, 越有利于抑制凝胶的生成。图 8-8 利用方程 (7-14) 模拟了环氧 618<sup>#</sup>一元酸体系在  $f_{AP}=50$ ,  $f_{EP}^*=2$ ,  $S^*=0$ , KOH 10% 或 30% 的条件下的临界凝胶曲线, 清楚的显示出在一定范围内增加 KOH 的量, 有利于减少三角图中的凝胶区域。

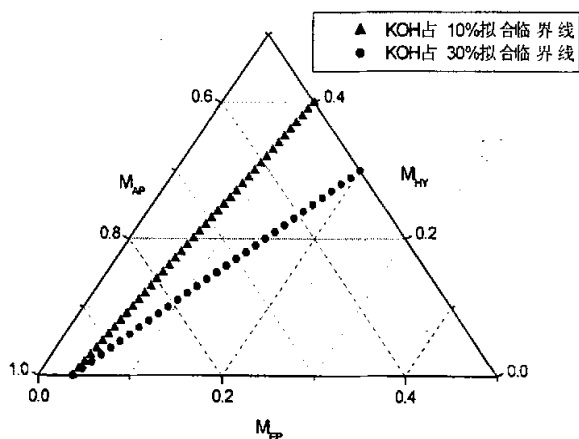


图 8-8 环氧 618#-一元酸体系在  $f_{AP}=50$ ,  $f_{EP}^*=2$ ,  $S^*=0$ , KOH 10% 或 30% 的条件下, 方程 (7-14) 模拟的临界凝胶曲线.

## 8.4 临界凝胶规律的进一步讨论

### 8.4.1 环氧用量随叔胺或一元酸用量的变化规律

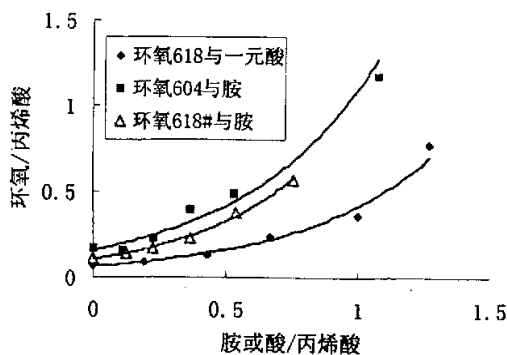


图 8-9 环氧用量随胺或一元酸变化规律图

图 8-9 表明, 随着叔胺或一元酸用量增加, 环氧的用量也可以相应的增加。临界曲线的上部环氧比例超标, 是凝胶区域。在同等条件下, 环氧 604 凝胶区域相对最小。一元酸减少凝胶的效果不如叔胺好。

## 8.4.2 丙烯酸树脂用量随胺或一元酸用量的变化规律

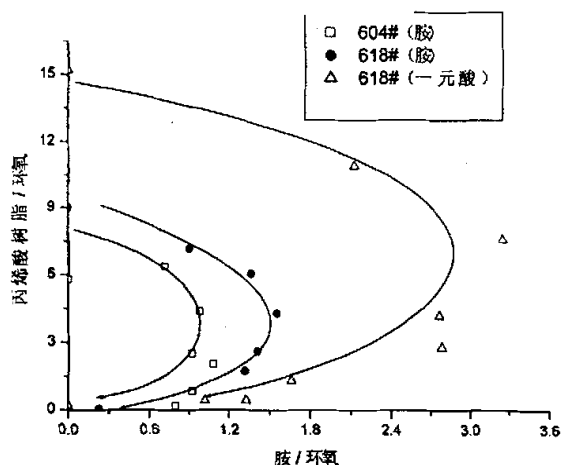


图 8-10 丙烯酸树脂用量随胺或一元酸用量的变化规律图

曲线和 Y 轴所限定的范围内属凝胶区域，可以看出，Ep604<sup>\*</sup>的叔胺体系凝胶区域最小。Ep618<sup>\*</sup>的一元酸体系的凝胶区域最大。在制备复合水性涂料时，丙烯酸树脂一般要比环氧树脂过量 3 倍以上，这时为了避免凝胶，丙烯酸树脂过量比例越少，要求胺的用量越多。对于 Ep604<sup>\*</sup>，环氧/胺/丙烯酸树脂为 1/1/6 是理想的非凝胶区域。这就是文献专利上提供的所谓经验配比，它要求丙烯酸树脂比环氧过量 4~6 倍，叔胺是环氧的 1~3 倍。而同样比例对于环氧 618<sup>\*</sup>，则落在凝胶范围内，要想不凝胶，胺的用量至少是环氧 618<sup>\*</sup>的 1.5 倍。

## 8.5 酸，胺体系凝胶区域差别的讨论

一元羧酸可以和环氧基团反应，生成酯键。因此，在环氧丙烯酸树脂体系中加入一元酸可以抑制凝胶的产生。实验发现，一元酸或胺在和环氧 618<sup>\*</sup>/丙烯酸树脂反应过程中，产生的凝胶区域有很大不同，Ep618<sup>\*</sup>在一元酸中的凝胶区域和 Ep604<sup>\*</sup>体系接近，是靠近环氧边的半圆弧。而 Ep618<sup>\*</sup>在胺体系中的凝胶区域却很大，一直向上延伸，占到三角图的 3/4 以上区域都是凝胶。图 4-5 和图 4-6

反映了 Ep618<sup>®</sup>在不同体系中, 这种有趣的差别。Ep618<sup>®</sup>在胺体系中的自聚反应历程可以解释胺和一元酸体系凝胶区域形状的不同。也说明一元酸和环氧基反应产生的羟氧负离子活性小于叔胺和环氧基反应产生的负离子。

但是, 在三角图的左下角区域, 情况相反, 图 8-11 反映出一元酸的凝胶区域大于胺, 即胺抑制凝胶的效果强于一元酸。这种现象可以通过临界凝胶方程式的讨论得到合理解释。

因为  $m_{EP} + m_{AP} + m_{HY} = 1$ ,  $\frac{K_s}{K_a \cdot K_b} = 1$  方程(7-9)和(7-14)可以改写为

$$\frac{2m_{AP}}{f_{AP}(f_{EP}^* - 1)} + \frac{2}{(f_{EP}^* - 1)} \times \frac{m_{AM}}{\left(\frac{m_{AP}}{m_{AM}} - 1\right)} + S^* = m_{EP} \quad (8-1)$$

$$\frac{2m_{AP}}{f_{AP}(f_{EP}^* - 1)} + \frac{2m_{HY}}{10(f_{EP}^* - 1)} + S^* = m_{EP} \quad (8-2)$$

式(8-1)和(8-2)中  $m_{EP}$  代表胺体系和酸体系临界凝胶状态下, 环氧基的摩尔分率,  $m_{EP}$  越大, 意味着体系越不容易凝胶。它们分别由三项组成, 下面将逐一比较每项的差别, 目的是搞清楚究竟哪一项最大, 是什么因素在抑制凝胶方面起主要作用。图 8-12 和图 8-13 分别列出了  $m_{EP}$  的三项贡献值。

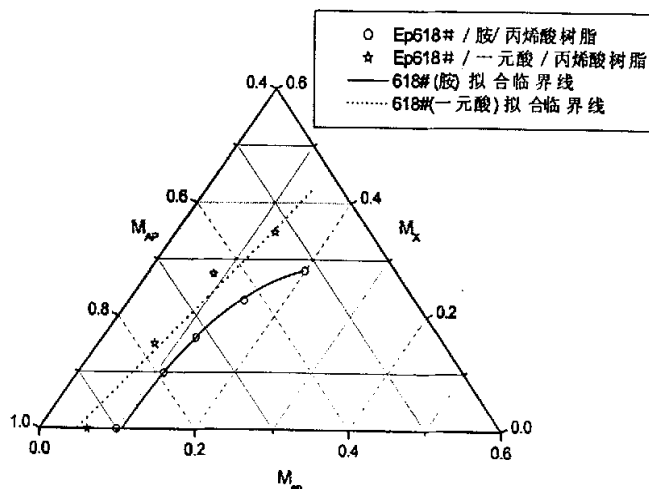


图 8-11 环氧 618<sup>®</sup>丙烯酸树脂在不同体系凝胶区域

第一项为丙烯酸树脂贡献项, 胺体系的  $f_{EP}^*$  为 7.99 大于酸体系的 1.77, 环氧自聚程度大, 所以式(8-1)的第一项小于式(8-2), 但取值范围在 0.01—0.04 左右, 影响不大。

第二项为单官能度化合物贡献项, 在式(8-2)中, 随一元酸摩尔数  $m_{HY}$  的增加,  $m_{EP}$  也相应线性增大。如图 8-13 所示。在胺体系中, 式(8-1)第二项主要看  $(m_{AP}/m_{AM})$  的大小, 因为在三角图的右下角区域,  $m_{AP}/m_{AM}$  取值在 10—1 之间, 所以式(8-1)的第二项随胺的摩尔分率增加, 呈指数型增长, 取值范围在 0.01—0.1 之间。图 8-12 表明: 胺的摩尔分率少于 0.1 时, 作为单官能度化合物对抑制凝胶的直接作用不大。

第三项为溶剂贡献项,  $S^*$  的差别最大, 分别是定值 0.1 和 0.01。由图 8-12 和图 8-13 可见, 在胺体系中, 对环氧树脂的容忍程度主要受  $S^*$  大小的影响, 胺体系中溶剂参与反应的程度比酸体系更大, 消耗了部分环氧基团, 使非凝胶区域扩大。因此, 正是叔胺所独具的催化活性, 使得胺体系的部分溶剂也参与了反应, 在此情况下, 体系所能接受的环氧比例更高, 宏观上体现为凝胶区域小于酸体系。

上述计算和讨论表明, 胺和一元酸抑制凝胶的机制略有不同, 一元酸发挥的是单官能度机制, 随着一元酸比例的增加, 它抑制凝胶的作用会越来越大(参见图 8-13 中一元酸项)。而叔胺则是催化和单官能度共同作用, 在催化作用下, 给质子溶剂参与环氧的开环反应, 使  $S^*$  远大于酸体系, 是它抑制凝胶的主要机制(参见图 8-12 溶剂项)。但是, 胺的高活性, 在环氧 618<sup>\*</sup>和胺的比例较高时(三角图上半部), 通过催化环氧的自聚反应, 反而扩大了凝胶区域。这正是环氧 618<sup>\*</sup>胺体系整体凝胶区域大, 而在三角图左下角局部, 凝胶范围小于一元酸体系的原因。另外, 酸体系的凝胶范围也不是一成不变的, 从 8.3.5 节的模拟以及图 8-8 可以看出, 适当增加酸体系中 KOH 的量, 可以扩大一元酸的非凝胶区, 当然, 这还有待于实验的验证。

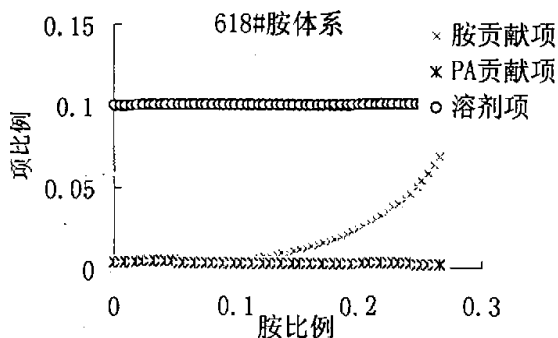


图 8-12 胺体系  $M_{EP}$  三项贡献分布图

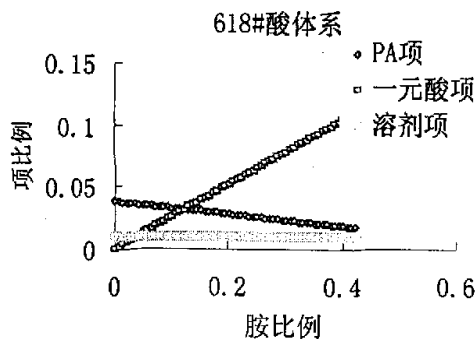


图 8-13 一元酸体系  $M_{EP}$  三项贡献分布图

## 8.6 小结

1. 实验验证了临界凝胶线在预测酯化过程是否凝胶是很非常有效。文献中的实验数据同样也大都分布在凝胶线的左边，表明我们对反应历程的推断以及临界凝胶点的数学模型是合理的，也是实用的。

2. 利用我们自己建立的凝胶临界点方程式，模拟和预测了各种实验条件改变，将会对酯化复合反应的凝胶区域带来的影响。这些模拟和预测结论，对于理解环氧和丙烯酸树脂间的酯化反应规律，选择合适的原料，配方具有重要指导意义。

3. 有些预测结果如环氧分子量的影响已经被实验所证实。有些预测结果，如叔胺碱性强度对凝胶区域的影响解释了我们前面的实验现象。也有些模拟结果如活泼性溶剂（水）对凝胶的影响和文献中报道的结果一致。还有些模拟结果



如丙烯酸树脂酸值，以及分子量对凝胶的影响，以及 KOH 的加入量对酸体系凝胶区域的影响，只是作了预测，尚需实验的验证。

## 第9章 复合水性树脂性能的研究

在全面、深入研究环氧丙烯酸树脂酯化反应规律和凝胶机理的基础上, 本章利用临界凝胶方程式描绘的非凝胶区域进行配方的系列设计, 考察对比对制出的水性复合树脂性能的影响, 从中找出规律, 以服务于制作水性复合涂料的总目的。

### 9.1 复合水性树脂的合成和乳化研究

#### 9.1.1 复合水性树脂配方的设计

在掌握酯化反应凝胶规律的基础上, 需要在非凝胶区域选择合适的配比, 使得合成的环氧丙烯酸复合水性树脂适合做防腐涂料。为此, 选择六个不同的配比, 一则考察它们在合成中是否凝胶, 二则, 考察原料配比和涂料性能的关系。配方见表 9-1 和图 9-1。其中 1<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>较接近临界凝胶曲线。1<sup>#</sup>的环氧比例最大, 2<sup>#</sup>的胺的比例最大, 4<sup>#</sup>的丙烯酸树脂的比例最大。根据三角图的性质, 在任意一条过顶点的线上, 其它两种原料的比值保持不变。例如, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>三个配方都在过叔胺顶点的一条直线上, 因此环氧和丙烯酸树脂的摩尔比值固定, 胺的比例随着远离顶点而逐渐减小。1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>配方因为在过环氧顶点的线上, 所以丙烯酸树脂和胺的比值固定, 环氧比例改变。

表 9-1 六种配方原料摩尔分率表

编号	m <sub>EP</sub>	m <sub>AM</sub>	m <sub>PA</sub>	m <sub>PA</sub> /m <sub>AM</sub>	m <sub>PA</sub> /m <sub>EP</sub>
1	0.135	0.301	0.563	1.87	4.17
2	0.070	0.327	0.602	1.84	8.55
3	0.085	0.183	0.732	4.00	8.57
4	0.043	0.095	0.862	9.09	20.0
5	0.089	0.090	0.821	9.16	9.19
6	0.122	0.177	0.702	3.97	5.77

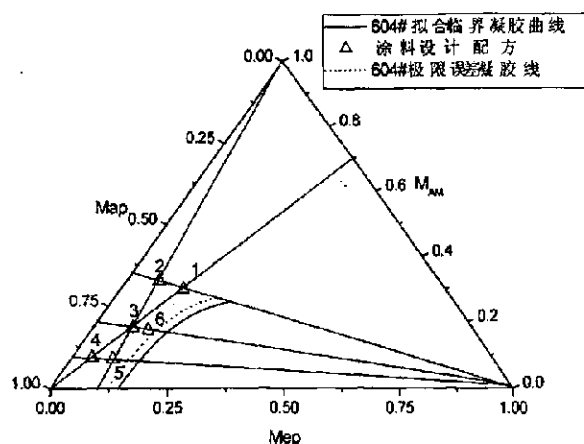


图 9-1 制备涂料样品的配比三角图

### 9.1.2 复合水性树脂的合成

在 1000 毫升的四口瓶中, 分别插有冷凝管, 温度计, 机械搅拌器。按表 9-2 加入预先合成的配方量的丙烯酸树脂溶液 C<sup>#</sup> 和 Ep604<sup>#</sup> 环氧树脂溶液, 在搅拌条件下, 用甘油浴加热到 95℃, 1—2 分钟内加入配方量的 N,N-二甲基乙醇胺, 恒温反应, 体系粘度逐渐增大, 逐渐由混浊变为透明的淡黄色, 经 1.5 小时后, 粘度保持恒定, 取样测环氧值为零, 结束反应。

表 9-2 复合水性树脂的合成配方表

样品编号(#)	环氧(ml) 0.6mmol/ml	胺(ml) 10mmol/ml	丙烯酸树脂 C(g) 2.22mmol/g	固含量 %	环氧占固形 物比例 %	胺占固形 物的比例 %
1	245	32.78	276	43.8	50.8	5.4
2	139.5	38.9	322.5	41.9	33.5	7.0
3	146.8	18.86	340	43.6	33.4	3.4
4	76.7	10.1	413.6	43.3	17.7	1.8
5	141.3	8.5	350.9	44.3	31.9	1.5
6	191.3	16.7	298.5	44.4	42.7	3.0

### 9.1.3 复合水性树脂的分子量

所有的样品都溶于 DMF（二甲基甲酰胺）中，为了便于比较，把不同高分子样品的凝胶色谱流出曲线画在同一张图 9-2 上，相对应的分子量分布列于表 9-3 中。我们知道，物质的流出时间越短，相对分子量越大。1<sup>#</sup>样品不同于其他产品，在 5min 有一个峰，对应的相对分子量  $M_n$  为二百多万。1<sup>#</sup>样品的配比中，环氧和胺的比例都不太低，结合它在三角图 9-1 中的位置，我们推测 1<sup>#</sup>的酯化反应伴随有环氧的自聚反应，环氧宏观上表现为大于 2 的多官能度化合物，造成产物支化度高，分子量大。而以 6<sup>#</sup>，5<sup>#</sup>样品为代表的配比，环氧自聚程度较小，产物以十几万的环氧和丙烯酸树脂酯化物为主。2<sup>#</sup>，3<sup>#</sup>，4<sup>#</sup>样品则因为远离临界凝胶条件，和纯丙烯酸树脂 C<sup>#</sup>相比，分子量的增加并不明显。

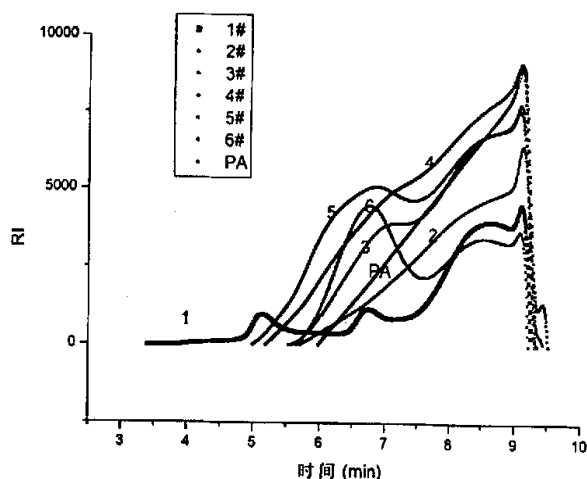


图 9-2 水性树脂的凝胶色谱流出曲线

表 9-3 水性树脂的分子量分布

	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	PA
$M_n \times 10^{-4}$	1.34	1.22	1.45	1.45	1.78	2.10	1.22
$M_w \times 10^{-4}$	71.93	4.58	6.08	9.46	14.90	9.99	3.92
$M_z \times 10^{-4}$	4977.00	17.34	20.90	52.22	81.92	25.30	11.67
D ( $M_w/M_n$ )	53.77	3.77	4.19	6.55	8.37	4.75	3.22

### 9.1.4 复合水性树脂的乳化规律

为了得到稳定, 细腻, 粒径较小的乳化产品, 需要研究水性树脂的乳化规律。一般来说, 加水, 加胺量需要控制好。表 9-4 中列出了六种树脂乳化前后的基本性能。随着水的加入, 产品逐渐由透明向半透明转化, 最终形成稳定的乳液。

表 9-4 水性树脂乳化基本性能表

编号 (#)	粘度 (cp)	pH	溶液外观	添加胺 Wt%	理论*添 加胺 Wt%	固含 %	外观	粘度(cp)	pH
1	>10000	7.85	浑白	0	1.7	21	乳液	450	6.95
2	18500	7.9	黄色透明	0	0.0	21	乳液	235	7.31
3	22000	7.05	黄色透明	5	3.7	21	溶液	320	7.6
4	>10000	6.45	黄色透明	4	5.2	21	乳液	360	6.91
5	>10000	6.63	黄色透明	2	5.5	21	乳液	580	6.27
6	>10000	6.9	黄色透明	1	4.1	21	乳液	470	6.46

\*注: 理论加胺量是指达到和 2# 样品相同的胺占固形物的百分比。

#### 1. 粘度变化规律

图 9-3 表明, 在从水性透明树脂转化为乳液的过程中, 在固含量 35% 左右, 即在原先的树脂溶液中加入约 25% 的水时, 粘度变化规律有一突变, 这点对应着溶液和乳液的分界线。乳化前溶液的粘度随着水的加入, 急剧下降。从图 9-4 看出, 乳液随水加入粘度下降的比较平缓。粘度的变化规律反映出高分子在溶剂中的分散状态。在良溶剂中, 高分子链段舒展, 均匀分散在溶液中, 所以粘度较大, 并随溶剂加入, 粘度很快减小。但乳化后, 形成一个一个的乳胶粒, 水成为连续相, 所以粘度比良溶剂状态大大减小, 继续加水, 乳液的粘度变化比较平缓。实验还发现体系有明显的碱增稠作用。加胺量越大, 体系的 pH 值越大, 粘度越大。

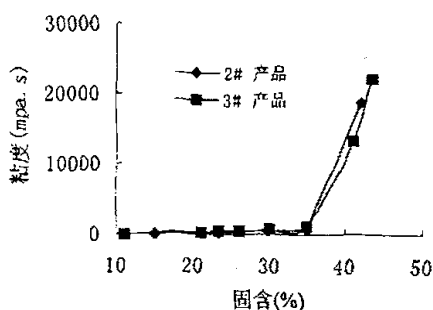


图 9-3 水性树脂乳化过程中粘度变化情况

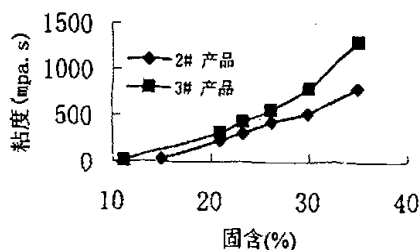


图 9-4 水性树脂乳化过程中粘度变化放大图

## 2. 流体性质实验

通过不同剪切速率下,粘度的测定,还可以得到有关流体性质的信息。2<sup>#</sup> 树脂稀释到固含量 15.0%, 3<sup>#</sup>树脂稀释到固含量 11.1%的两种乳液,经过考察属牛顿流体。如图 9-5 所示。从一个侧面反映出乳胶粒的结构稳定,在剪切力作用下,不易变形。

2<sup>#</sup>产品在固含 35.0%时,还是透明的溶液。限于实验条件,得到的流体性质数据点很少,只能初步认为溶液可能是牛顿流体,但用旋转式粘度计测量时,也发现粘度读数会随测量时间的延长而缓慢降低,读数对时间的依赖性是非牛顿流体的特性。对溶液流体性质的考察,还需要进一步深入。

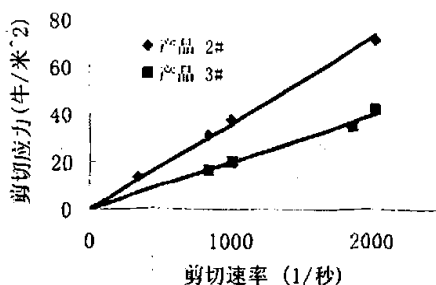


图 9-5 乳液的流体性质

### 3. 电导变化

电导率在乳化过程中随固含的变化趋势有点像倒 S 型。水性树脂溶液的电导率最小，加入少量的水，变化也不大。但乳化后，电导率很快增大，在乳化的后期，电导率的增加又趋于平缓。这种变化规律的原因还有待进一步研究。电导率的测定结果表明我们制备的复合水性树脂有做电泳漆的潜力。

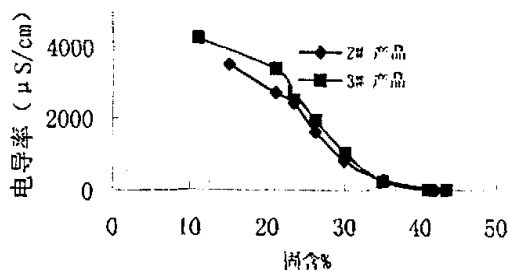


图 9-6 乳化过程中电导率的变化规律

### 4. 表面张力变化

由图 9-7 可以看出，乳化后的乳液表面张力基本不变，一直保持着 32mN/m 左右。水的表面张力是 72mN/m。说明产品本身具有自乳化的性质，有利于产品在使用时，按照施工需要，选择不同的水稀释比例。

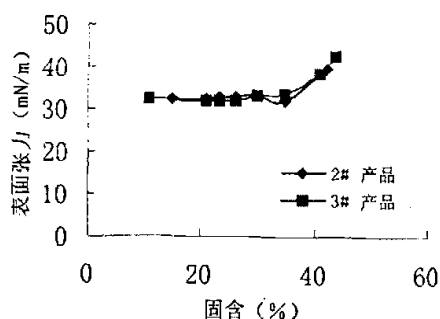


图 9-7 乳化过程中表面张力的变化规律

## 5. pH 变化

图 9-8 表明, 反应结束时的水性树脂 pH 值基本为 7 左右。加胺时, pH 值升高。加水时, pH 值逐渐降低。但变化的幅度都不大, 像缓冲溶液的性质。

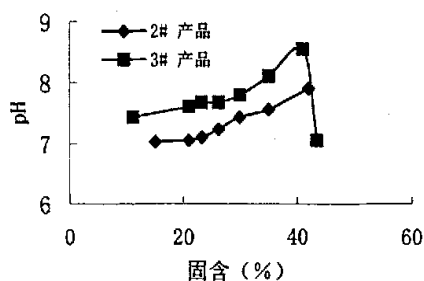


图 9-8 乳化过程中 pH 值的变化情况

## 9.2 配方对涂膜性能影响的研究

### 9.2.1 涂膜性能

把不同编号的水性树脂按照表 9-4 的要求稀释到固含量 21%, pH6.5—7.5 左右, 镀锌白铁皮板事先用 200 目砂纸打磨, 除去表面镀层。浸渍制板 (实验方法参见 3.3.4 节), 130℃烘干半小时。涂膜的主要测试结果见表 9-5。



表 9-5 样品清漆基本性能测试结果

实验	膜厚度 ( $\mu\text{m}$ )	硬度	光泽度 60°	耐盐水性 (3%)	耐水性
1	19.4	>6H	142.5	>240h	优
2	15.6	>6H	149.6	18h	优
3	22.1	>6H	154.3	24h	优
4	40.5	>6H	101.4	36h	优
5	32.8	>6H	154.2	42h	优
6	24.6	>6H	155.6	42h	优
对比样-1*	61.0	HB	109.4	<18h	良好
对比样-2*	19.2	>6H	160.0	36h	优

\*注: 对比样-1 为可交联的丙烯酸酯类乳液; 对比样-2 为自由基接枝的环氧丙烯酸复合乳液。

从测试结果看出:

a. 光泽度对比, 4<sup>#</sup>和对比样-1 较差, 其他相差不大。对比样-1 为乳液聚合产物, 含有小分子乳化剂。4<sup>#</sup>样品是 6 种样品中丙烯酸树脂比例最高的。说明, 环氧和丙烯酸树脂的接枝复合有利于提高涂膜的光泽度。

b. 硬度除对比样-1 以外, 都达到 6H 以上, 指标相近。说明用环氧树脂改性丙烯酸树脂, 可以大大提高涂膜的硬度。

c. 六个样品膜都有优异的耐水性能。

d. 在盐水中的防腐性能 1<sup>#</sup>远远好于其它样品, 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>又好于 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>。

测试结果证实, 环氧和丙烯酸树脂化学接枝复合后, 可以充分发挥两者的优点。得到的新型的水性树脂涂膜固化后, 光泽好, 硬度高, 耐水, 耐腐蚀性优异。

## 9.2.2 涂膜性能与配比关系的讨论

### 1. 配比与分子量的关系

从凝胶色谱测试结果表 9-3 以及图 9-9 可以看出: 不同样品的数均分子量相差不多, 都在 1—2 万之间。但是, 重均分子量有明显的差别, 1<sup>#</sup>样品的重均分子量最大, 超过 70 万, 而其它样品的重均分子量在 10 万左右。一般认为, 逐步聚合反应在接近临界凝胶点时, 数均分子量的增加还不大, 而重均分子量增加很快, 如图 9-10 所示。因此, 如果我们在设计环氧丙烯酸树脂酯化反应配方时,

有意识的靠近临界凝胶曲线,可以得到重均分子量较大的产品。把六种样品按重均分子量排序为:1<sup>#</sup>>5<sup>#</sup>>6<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>>3<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>>PA。这个顺序和图 9-1 中样品点距离临界凝胶曲线的远近大致相当。表明越接近临界凝胶曲线,接枝产物的重均分子量越大。4<sup>#</sup>样品有些特殊,从图 9-1 中看起来,它比 3<sup>#</sup>更远离凝胶曲线,分子量应该小于 3<sup>#</sup>,但是,4<sup>#</sup>中胺的比例小于 3<sup>#</sup>,我们分析,4<sup>#</sup>样品产物中几乎没有分子量相对较小的,胺和环氧生成的季胺型化合物,只是酯化接枝物,所以它的重均分子量大于 3<sup>#</sup>。5<sup>#</sup>>3<sup>#</sup>>2<sup>#</sup>也同样表明在环氧和丙烯酸树脂比例不变时,胺越少,产物的重均分子量越大。这也提醒我们,根据距离临界凝胶线的远近判断分子量,只适用于三角图中丙烯酸树脂/胺的比例固定的线上,如 1<sup>#</sup>>2<sup>#</sup>,6<sup>#</sup>>3<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>>4<sup>#</sup>。不同酸/胺比例线上的点,可比性稍差,如 3<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>样品。

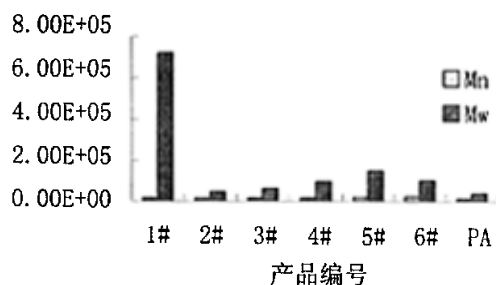
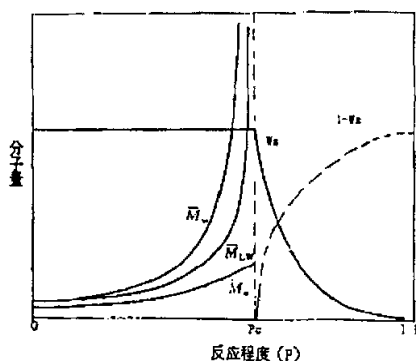


图 9-9 水性树脂数均/重均分子量示意图


 图 9-10 环氧树脂缩聚固化过程体系分子量,溶胶分数( $W_s$ ),凝胶分数( $1-W_s$ )与反应程度  $P$  间的关系

## 2. 配比对膜性能的影响

表 9-5 总结了不同样品涂膜的各种性能: 1<sup>#</sup>产品膜性能远远好于其它树脂, 可以达到工业溶剂型防腐漆的水平。6<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>产品膜性能相当, 在耐盐水试验 42 小时后, 只出现不明显的锈斑。对比样-2 和 3<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>产品在 42h 时, 有明显的锈斑。其中 4<sup>#</sup>产品的锈斑呈密点分布, 和丙烯酸树脂漆(对比样-1)接近。而 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>产品的锈斑呈现块状分布, 和环氧丙烯酸树脂自由基接枝漆(对比样-2<sup>#</sup>)接近。

从整体上看: 涂膜性能与样品配方距离临界凝胶线的远近密切相关。样品的配比越接近临界凝胶曲线, 涂料的性能越好, 1<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>样品好于 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>样品就说明了这一点。在同样接近临界凝胶曲线的时候, 还要看环氧的比例, 环氧的比例越高, 涂料的性能越好。1<sup>#</sup>>>6<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>说明了这一点。为了更明确的说明环氧/胺/丙烯酸树脂三元对比对涂料性能的影响, 图 9-11 以胺/环氧基为横坐标, 以丙烯酸树脂中羧基/环氧基为纵坐标, 画出了临界凝胶曲线和设计实验点分布图, 下面逐一分析反应官能团摩尔分率对涂料性能的影响。

### (1). 胺高比例对涂膜性能的影响

2<sup>#</sup>实验点的胺摩尔分率是环氧基团的 4 倍以上, 有较多的环氧和胺生成季胺阳离子型化合物, 因此适合做为高分子型乳化剂, 进一步进行乳液聚合反应。但由于环氧和丙烯酸树脂复合生成的酯化产物较少, 样品的重均分子量不大, 直接做涂料性能不太好。可见, 胺相对于环氧的比例过高, 虽然配方远离临界凝胶曲线, 有利于抑制凝胶, 但产品直接做为涂料性能不好。

### (2). 丙烯酸树脂高比例对涂膜性能的影响

4<sup>#</sup>实验点中丙烯酸树脂中羧基大大过量, 是环氧基的 20 倍, 此时, 胺和丙烯酸树脂发生酸碱反应, 体系中游离的叔胺很少, 胺只起催化剂的作用, 环氧基团多数和丙烯酸树脂中的羧基酯化, 形成酯化接枝大分子, 季胺型环氧化合物很少, 造成 4<sup>#</sup>比 2<sup>#</sup>甚至比 3<sup>#</sup>样品的重均分子量还高。但复合产物中引入的环氧链段较少, 无法充分发挥环氧树脂的优势, 虽然 4<sup>#</sup>样品在硬度, 耐水性方面显示出复合的优势, 但耐腐蚀性能接近于单纯的丙烯酸树脂(对比样-1)。因此, 正如

前面讨论的那样,单通过相对分子量判断涂膜性能的好坏是不全面的。好的涂膜不仅要求重均分子量足够高,环氧的比例还不能太低。

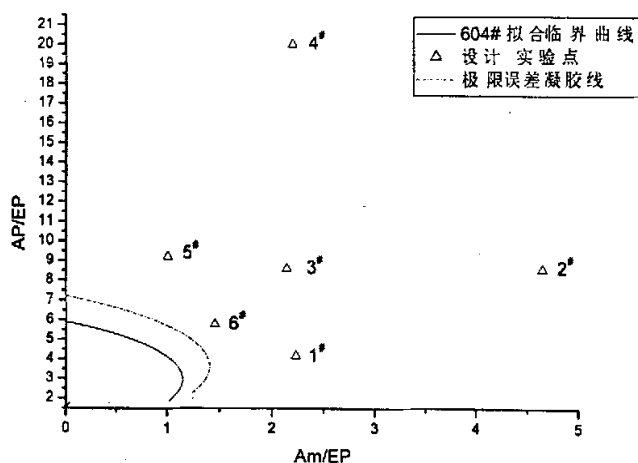


图 9-11 配方设计实验点与临界凝胶线的二维图

### (3). 环氧高比例对涂膜性能的影响

前面的测试表明, 2<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>不是合适的涂料配方, 从图 9-11 可以看出: 作为涂料用复合水性树脂, 丙烯酸树脂 / 环氧在 3—10 倍以内, 胺 / 环氧在 1~3 倍以内, 是较好的配方条件。在此范围内, 丙烯酸树脂相对环氧过量越少, 膜性能越好, 如 3<sup>#</sup>和 1<sup>#</sup>样品, 胺/环氧的比例一样, 但 1<sup>#</sup>样品的丙烯酸树脂过量少, 1<sup>#</sup>样品膜性能大大好于 3<sup>#</sup>。另一个规律是, 胺相对环氧比例越少, 如 3<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>样品, 5<sup>#</sup>胺的比例少于 3<sup>#</sup>, 所以 5<sup>#</sup>的膜性能好于 3<sup>#</sup>。

### 3. 样品中官能度估算

从表 3-1 中可以查出, 一个 Ep604# 分子中重复单元数  $n=5.87$ , 每个单元含有一个  $-OH$  基, 结合表 9-1 中六种配方摩尔分率表, 1<sup>#</sup>样品反应前  $-OH$  基摩尔分率  $= 5.87 \times 0.135 / 2 = 0.396$ 。假设胺和羧基和环氧基竞争反应, 反应速率相同。反应后, 一摩尔环氧基团大约转变为一摩尔羟基。可以计算出每个配方的各种官能团数。列于表 9-6 中。相对于羟基  $-OH$ , 羧基  $COOH$  的亲水性更强, 在涂膜的含量过高, 会降低涂膜的耐水性。1<sup>#</sup>样品羧基比最大, 在  $130^{\circ}C$  下, 30min 固化结束时, 如果反应比较完全, 没有残留的羧基。所以, 1<sup>#</sup>涂膜性能最好。5<sup>#</sup>,

6<sup>#</sup>样品虽然也比较靠近凝胶临界线,但是环氧的摩尔分率小于1<sup>#</sup>样品,接枝反应后羧基过量,影响了涂膜的耐腐蚀性。

表 9-6 六种样品中羟基、羧基官能团的比例

	官能团	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
复合反应前	-OH	0.396	0.205	0.249	0.126	0.261	0.355
	-COOH	0.563	0.603	0.732	0.862	0.821	0.702
	胺基	0.302	0.328	0.183	0.0947	0.0896	0.177
	环氧基	0.135	0.07	0.085	0.043	0.0889	0.121
接枝反应后	-OH	0.531	0.275	0.334	0.169	0.350	0.476
	残留-COOH	0.475	0.558	0.664	0.823	0.741	0.605
	环氧占总固含 (Wt%)	50.8	33.3	33.3	17.7	31.8	42.6
	羟羧比	1.12	0.49	0.50	0.21	0.47	0.79

### 9.3 复合水性涂料的制备

#### 9.3.1 酯化接枝复合水性涂料的制备

上两节已经对酯化反应配方与性能规律作了深入研究,结论是为了得到耐水性,耐腐蚀性优异的水性涂料,需要配方尽量靠近临界凝胶线,而且环氧比例越高越好。本节按此原则在三角图 9-12 的靠近极限误差凝胶线位置选择配比,制备一种环氧丙烯酸复合水性树脂,编号 917<sup>#</sup>。

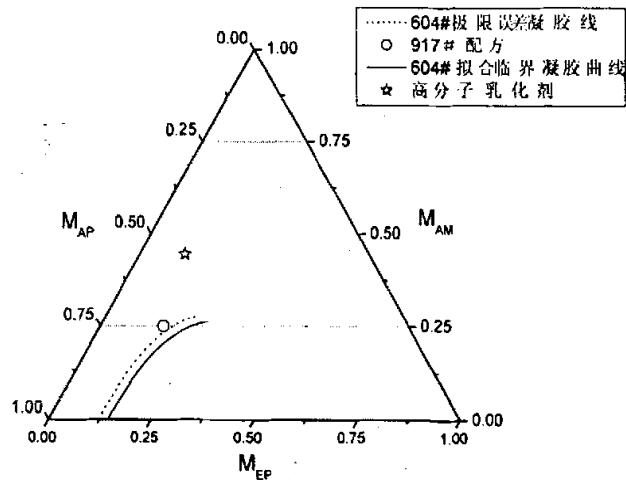

 图 9-12 917<sup>#</sup>涂料和 1023<sup>#</sup>高分子乳化剂配比三角图

 表 9-7 917<sup>#</sup>环氧丙烯酸复合水性树脂配方

A	EP (618 <sup>#</sup> )	50g
	双酚 A	20g
	乙二醇丁醚	30ml
	三丁胺	0.2ml
B	MAA	2ml
C	丙烯酸树脂 C <sup>#</sup>	93g
	水	12g
D	二甲基乙醇胺	8ml
	乙二醇丁醚	10ml

在有回流冷凝管，温度计，搅拌器的四口瓶中，A 组分升温到 140℃ 反应半小时，体系环氧指数为 0.79mmol/g，2-3 分钟加入 B，反应半小时后，体系环氧指数降为 0.5mmol/g（和研究中使用的 Ep604<sup>#</sup> 相当），加入 C、D 反应 50 分钟后，10 分钟滴加 180 克水。继续搅拌 1 小时，出料。产物 pH 7.10，粘度 2280cp，固含量 31%。

经过物料衡算，其中环氧 70 克，丙烯酸酯类  $93 \times 0.404 = 38$  克，环氧重量占 65%。环氧基摩尔数  $100 \times 0.5 = 50\text{mmol}$ ，丙烯酸树脂中羧基  $93 \times 0.4 \times 285/56 = 190\text{mmol}$ ，胺 80mmol。

### 9.3.2 环氧丙烯酸树脂做高分子表面活性剂制备无皂乳液

#### 1. 环氧丙烯酸树脂表面活性剂的制备

在前面研究环氧丙烯酸树脂酯化反应规律的基础上, 尝试用水性树脂做高分子乳化剂, 进行乳液聚合, 制备无皂乳液。考虑到乳化剂必须有较多的离子基团, 因此选择环氧/胺/丙烯酸树脂=1/4/4胺含量和丙烯酸树脂含量都相对较高的配方点, 如图 9-12 所示, 制备 1023<sup>#</sup>复合水性树脂。

#### 反应步骤

A 组分在 140℃反应半小时, 环氧指数降为 0.38mmol/g, 加入 B 组分, 温度降至 80℃, 加入 C 组分调温至 90℃, 每 15 分钟取样测环氧指数, 30 分钟时环氧指数降至 0。继续反应 60 分钟, 得到环氧丙烯酸复合水性树脂。补加 60 克水后, 产品 pH9.94, 粘度大于 10000cp。固含量 40%, 仍是一透明均匀液体。理论酸值 84mgKOH/g, 其中环氧树脂占固形物总重量的 70%。

表 9-8 1023<sup>#</sup>环氧丙烯酸树脂表面活性剂配方

A	Ep (618 <sup>#</sup> )	50g
	双酚 A	25g
	乙二醇丁醚	30ml
	三丁胺	0.2ml
B	丙烯酸树脂 C <sup>#</sup>	80g
	水	10g
C	二甲基乙醇胺	16ml

#### 2. 高固含无皂乳液的制备

以环氧丙烯酸复合物做表面活性剂, 既可以摆脱小分子乳化剂耐水性差的缺点, 又可以引入环氧链段作为成膜物质, 增强了乳液的耐腐蚀性。在乳液聚合中, 可以选用成本低的单体, 降低产品的生产成本, 也可以通过形态设计, 制备核壳结构, 互穿网络, 微凝胶, 等各种形态各异, 功能各异的乳胶粒。该方法具有广阔的应用前景。本节用自己合成的环氧丙烯酸复合水性树脂做高分子乳化剂, 进行乳液聚合的初步探索。

### (1) 反应步骤

把配方量的 1023<sup>#</sup> 高分子乳化剂和水混合,加入带有夹套的玻璃反应釜中,搅拌加热到 80℃, 5 分钟内滴加单体和引发剂的混合液,继续保温 2 小时,降温出料。

表 9-9 无皂乳液聚合实验配方 (单位: 克)

编号	1023 <sup>#</sup> 高分子 乳化剂	乳化剂占固 形物%	BA	St	AIBN (占单体总 量)	水	理论 固含
1106 <sup>#</sup>	29	51	0	10.8	0.32 (3.0%)	45	28%
1111 <sup>#</sup>	8.5	18	5.2	10.8	0.24 (1.5%)	45	30%
1126 <sup>#</sup>	26	54	0	9.0	0.1 (1.1%)	45	30%

### (2) 实验结果与讨论

1106<sup>#</sup>实验在整个反应乳液聚合过程中乳液蓝光非常明显。1111<sup>#</sup>乳液呈乳白色。1126<sup>#</sup>有微量絮凝物,可以看出乳液粘度比 1106<sup>#</sup>产品粘度大,产品呈乳白色,有蓝光。三种乳液聚合的累积转化率如图 9-13 所示。可见,即使高分子乳化剂只占全部固形物的 18% 的 1111<sup>#</sup>,乳液聚合反应也能平稳进行,没有出现破乳现象。而且固含量比常规无皂乳液聚合大大提高。引发剂的量对转化率似乎影响不大,但引发剂较多时,乳液粘度低,粒径也似乎较小,乳液更细腻。

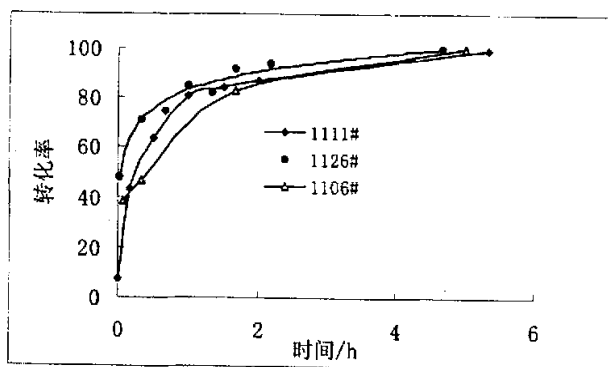


图 9-13 环氧丙烯酸树脂复合物做乳化剂的乳液聚合转化率



### 9.3.3 不同方法制得涂料的性能测试

为了研制工业水性涂料的目的，我们制备了包括苯丙乳液，可交联丙烯酸酯类乳液，环氧丙烯酸酯类乳液等多种水性涂料，限于篇幅，此处只对环氧丙烯酸树脂做高分子表面活性剂制备的无皂乳液以及酯化接枝制备的水性涂料性能测试结果做简单介绍。

#### 1. 清漆涂膜性能测试

我们在此对耐水性能分为五个等级。在热水中浸泡 5 小时基本无变化为 1 分，膜稍变为白色为 2 分，大部分变为白色但吸水较少为 3 分，全部变白但无脱落趋势为 4 分，全部变白且有脱落趋势甚至已脱落为 5 分。

表 9-10 清漆的基本性能

编号(#)	涂膜外观	柔韧性	硬度	耐水性*	附着力	收缩率	储存期*
1106	透明	柔韧	3H	2	好	小	>1years
1111	透明	柔韧	3H	2	好	小	>1 years
1126	透明	柔韧	3H	1	好	小	>1 years
917	透明	柔韧	6H	1	好	小	>1 years

\* 注：所有涂料储存还不到两年，未发现沉淀，分层，凝胶现象。

#### 2. 色漆的制备和基本性能对比

##### (1) 色漆的制备

按配方表 9-11 比例混合乳液和事先磨好的水性浆，加入 0.1% 的消泡剂，0.1—0.3% 的防腐剂，1% 的成膜助剂，在 1000—1500 转 / 分搅拌条件下，充分混合 30 分钟，直至消泡剂、成膜助剂等分散均匀，用 250 目滤布过滤，得成品。测涂料的 pH 值，粘度，固含量。使用时，允许用 20-30% 的蒸馏水稀释至涂-4 杯粘度 13 秒左右。

表 9-11 色漆涂料的制备

乳液编号	固含量 %	乳液 量	水性浆量 (固含量 65%)	高聚物 / 无机物	补加水	理论固含 量%
GF-1 *	46	25.0	50.0	0.35	0	44
917 <sup>#</sup>	31	42.5	54.5	0.37	0	50
1126 <sup>#</sup>	30	25.6	29.0	0.41	0	46

\* 注：该乳液系某涂料厂家提供，为交联型丙烯酸酯类乳液。

## (2) 色漆基本性能

镀锌铁皮事先用 320<sup>#</sup>水砂纸打磨光亮，浸涂制板。悬挂晾干 15-30 分钟，然后在 130℃ 条件下烘干 30 分钟，取出，放置 24 小时，进行各项性能测试。

表 9-12 色漆基本性能

涂料型号	PH	粘度 (CP)	环氧占聚合 物重量比	理论 固含	实测 固含	3% 盐水 实验	制备方法
GF-1	9.65	9.0	0	44	41.1	2day	不详
917	8.55	43	65%	50	42.3	10day	酯化接枝
1126	8.06	31	38%	46	39.6	8day	复合高分 子乳化剂

从表 9-10 和表 9-12 水性涂料的测试可以了解：①环氧和丙烯酸树脂的酯化复合产品 917<sup>#</sup>在设计配方时，紧靠 Ep604<sup>#</sup>极限误差凝胶线，得到的产品中环氧成分含量 65%，比 1<sup>#</sup>实验样品环氧 51% 的比例还高，因此耐腐蚀性更好。耐盐水试验接近 250 小时；②用自制的亲水型环氧丙烯酸树脂做高分子表面活性剂，制备的无皂高固含乳液 1126<sup>#</sup>样品，在乳液聚合过程中仅使用苯乙烯单体，环氧占固形物的 38%，可以大大降低成本。同时表现出极好的耐水性和附着力，耐盐水试验接近 200 小时。两类产品的储存期已经超过 1 年，并且在涂膜中不挥发的小分子物质很少，固化时不需要额外加入交联剂，经过 130℃，30 分钟烘干后，由于没有小分子浸出物，适宜做啤酒，罐头容器的内包装涂料，也是其它食品级金属包装材料内壁的理想防腐涂料。

### 3. 厂家色漆测试结果

#### (1) 制备工艺

按照表 9-13 的配方量, 先用乙二醇单丁醚稀释水性树脂, 然后加入去离子水 10 克, 搅拌均匀, 用氨水调节 pH 值到 7—7.5, 加入颜料及填料分散研磨。细度 $\leq 45\mu\text{m}$ 后, 加入去离子水 20 克, 搅拌均匀, 用氨水调节 pH 值到 7—7.5 后浸渍制板。

表 9-13 水性树脂制备色漆的配方表

原料	质量 (克)
氧化铁红	20
滑石粉	10
沉淀硫酸钡	5
去离子水	30
乙二醇单丁醚	5
917 <sup>#</sup> 水性树脂	30
氨水	适量

#### (2) 性能测试:

以下是某涂料厂家对 917<sup>#</sup>样品的性能实际测试结果。

表 9-14 厂家对 917<sup>#</sup>样品的性能实际测试结果及控制项目指标

测试项目	结果	控制项目指标
烘烤温度:	140℃烘烤 30min	
光泽:	1~2	
硬度(双摆):	0.72	0.3
冲击强度:	490 N·cm	490 N·cm
附着力:	1 级	1 级
柔韧性:	1mm	1 mm
耐水性 (浸于 25℃水中 24h):	60h 不起泡、不起皱、不脱落	24h 不起泡、不生锈、不脱落
耐盐水性 (浸于 3%NaCl 水溶液中 24h):	48h 不起泡、不起皱、不脱落	24h 不起泡、不生锈

色漆的测试结果表明, 917<sup>#</sup>水性复合树脂的整体性能完全达到溶剂防腐漆的要求。

## 9.4 小结

按照第 7 章得到的临界凝胶方程式, 用图解法作了 6 种不凝胶的配方。通过对涂料性能测试的结果发现, 性能好的涂料集中在靠近凝胶曲线的位置。这个结论是非常重要的而且有趣的。如果远离临界曲线制备的涂料性能优于接近凝胶曲线配制的涂料, 那么严格定量的凝胶方程式并不是很重要的, 只要有半定量的结果就可以满足要求。正是要求接近凝胶曲线而又不凝胶, 这对凝胶曲线的要求就比较严格, 达到凝胶曲线而凝胶将不能操作, 远离凝胶曲线涂料性能又不好。由此可见, 本文以凝胶曲线作为研究的重点是非常必要的。事物就是这样具有两面性, 一方面, 我们要尽力避免生产中出现凝胶, 它的出现会使产品报废; 另一方面, 我们的配方设计又要靠近临界凝胶线, 并使环氧树脂的比例尽量的大, 这样得到的涂料, 防腐性能最好。具体的还有如下几条结论:

- 1、接近临界凝胶曲线的配方合成的复合水性树脂重均分子量大, 比远离临界凝胶曲线的配方合成的涂料防腐性好。

- 2、在同样接近临界凝胶曲线的情况下, 环氧树脂相对于丙烯酸树脂的比例越大, 涂料的防腐性能越好。

- 3、以复合水性树脂为乳化剂, 进一步乳液聚合, 既可以降低生产成本, 减少 VOC 含量; 得到的乳液又不含小分子乳化剂, 防水, 防腐性能也很优异。

## 第10章 结论及下一步工作打算

### 10.1 结论

对环氧树脂—丙烯酸树脂的酯化反应进行了系统的考察。由于丙烯酸树脂是多官能度,环氧树脂是双官能度的,反应能否正常进行的关键是避免凝胶的出现。为此对配方选择的规律进行了详细的研究。叔胺是这一反应的催化剂,因此重点放在环氧树脂/叔胺/丙烯酸树脂三元体系的组成研究上。作为对比,也对环氧树脂/一元酸/丙烯酸树脂体系进行了考察。得出了如下几个方面的结论:

1、三角图的制作和体系中进行的化学反应: 令羧基,环氧基,叔胺基的摩尔总数为 1, 分别用固定点实验法制作了丙烯酸树脂/叔胺/环氧 604<sup>#</sup>及环氧 618<sup>#</sup>体系的三角图,根据凝胶和不凝胶的趋势,绘出了凝胶区和不凝胶区的分界线,所得结果可供一般要求的配方选择使用。通过对实验现象的考察和红外光谱的跟踪测定,认为体系中发生的反应是复杂的,可以分为 5 类反应。这 5 类反应是:(1) 羧酸和叔胺的酸碱反应。(2) 环氧和丙烯酸树脂中羧酸离子之间的酯化反应。(3) 叔胺使环氧基开环,生成季胺阳离子化合物。(4) 羟氧负离子可以引发环氧的自聚反应。(5) 大分子负离子可能和溶剂小分子间发生离子交换反应而终止反应活性。

2、用 Carothers 方程式进行粗模: 鉴于在环氧 604<sup>#</sup>体系中凝胶主要是由环氧树脂和丙烯酸树脂酯化反应引起的,而环氧 618<sup>#</sup>体系中还存在着环氧的自聚反应,为了用 Carothers 方程简明的表达这两种凝胶机制,将环氧树脂的官能度修正为  $f_{EP}^*$ ,  $f_{EP}^*$  是通过实验数据拟合出的可调参数。当环氧自聚影响明显时,  $f_{EP}^*$  将大于 2。所得结果反映出了不同环氧树脂三角图中凝胶曲线的大致形状。

3、临界凝胶曲线的实验测定和临界凝胶方程式的建立: 鉴于三角图的左下角在水性复合涂料生产中特别重要,为此用临界凝胶点实验法比较精确的测定了这个区域中的临界凝胶曲线。并通过实验测定和参数拟合,全面考虑了体系中的酸碱中和反应和溶剂中的醇也可能参与的反应,得出了这个体系中的临界凝胶方程式:

$$m_{AP} + \frac{2m_{AP}}{f_{AP}(f_{EP}^* - 1)} + m_{AM} + \frac{2 \cdot K_S}{(f_{EP}^* - 1) \cdot (K_a \cdot K_b)} \cdot \frac{m_{AM}^2}{(m_{AP} - m_{AM})} + S^* = 1$$

式中  $S^*$  是反映溶剂参与反应程度的可调参数。 $f_{AP}$  是可由实验测定的丙烯酸树脂的官能度,  $m_{AP}, m_{EP}, m_{AM}$  是三组分的摩尔分率,  $K$  是可以实验测定的相关组分的离解常数。用实验数据和文献数据验证了这个方程式的正确性和实用性。还进一步讨论了相关工艺条件对凝胶的影响。类似的还得出环氧树脂 / 一元酸 / 丙烯酸树脂体系对应的临界凝胶方程式。也作了进一步的验证和讨论。

4、在临界凝胶方程式表述的非凝胶区域, 制作了 6 种涂料, 测定了它们的性能, 发现性能良好的涂料出现在临界凝胶曲线附近。这就进一步证明本文以凝胶曲线作为重点研究的必要性。

## 10.2 下一步工作打算

对于环氧和丙烯酸树脂的酯化反应规律我们已经有了深入的了解, 合成了适合作工业水性涂料的树脂。接下来还需要研究:

1. 如何进一步改进酯化工艺, 降低有机溶剂的使用量, 以节约资源, 保护环境。
2. 进一步了解合成的复合水性树脂的物性参数和加水, 加胺的稀释规律, 为推广使用创造条件。
3. 实验发现, 环氧和丙烯酸树脂的酯化复合物是良好的表面活性剂, 用它做高分子乳化剂合成的无皂乳液, 作为涂料性能优异。而且乳液聚合方法具有反应条件温和, 有机挥发性溶剂含量低, 聚合单体种类丰富, 乳液粘度低, 涂膜的玻璃化温度, 软硬等许多性能可调等优点, 在本论文中, 曾经对环氧 / 一元羧酸 / 丙烯酸树脂体系作了深入研究, 若把一元羧酸换成 (甲基) 丙烯酸, 酯化反应得到复合树脂后, 接着用含有可聚合双键的环氧丙烯酸树脂复合树脂做反应型乳化剂, 可以得到微凝胶或互穿网络等结构的乳胶粒, 乳液潜在的应用背景非常广阔, 需要进一步研究开发。

## 参考文献

1. Paint and coatings a mature industry in transition[J]. Prog. Polym. Sci., 1997, 22, p203-247
2. GB 18582-2001 室内装饰装修材料内墙涂料中有害物质限量[S]
3. 曹同玉, 刘庆普, 胡金生 《聚合物乳液合成原理 性能及应用》化学工业出版社 第一版 1997 p515-595
4. 刘国杰 主编 《水分散体涂料》 中国轻工业出版社 2004, 第一版
5. 张黎, 舒武炳. 水性环氧树脂体系的研究进展 [J]. 涂料工业 2002, (8): 28-30
6. T.Nabuurs, R. A. Baijards, A. L. German. Alkyd-acrylic hybrid systems for use as binders in waterborne paints[J]. Prog. Org. Coat. 1996, Vol. 27 p163-172
7. Karl-Ludwig. Noble Waterborne Polyurethanes[J]. Prog. Org. Coat. 1997, 32:131-136
8. 张发爱, 王云普, 柴春鹏. 应用于汽车修补的水性双组分聚氨酯涂料 [J]. 高分子通报 2004, 2(1):93-97
9. 周艺峰, 聂王焰, 沙鸿飞. 水溶性丙烯酸树脂涂料的研制[J]. 化学世界 1998(6):309-311
10. 唐林生, 张梅, 张淑芬等. 水性涂料研究进展[J]. 现代化工, 2003, 23(6):14-17
11. 夏正斌, 涂伟萍. 水性金属防护涂料的研究进展[J]. 材料保护, 2003, 36(4):5-8
12. 徐祖顺, 路国红, 程时远等. 自交联型丙烯酸酯共聚物乳液的研究 应用化学 1994, 11(4): 58-61
13. 张东亮, 张新兵, 俞进见. 室温交联丙烯酸酯核壳乳胶的合成及成膜性能[J]. 江苏石油化工学院学报 2000, 12(4):11-14
14. 徐祖顺, 程时远, 李建宗. 甲基丙烯酸环氧丙酯共聚物乳液的研究[] 高分

- 子学报 1996, 1: 16-20
15. 汪新民 常温交联丙烯酸酯乳胶涂料研究[J] 化学建材 2002, 2: 22-24
16. 范和平, 于洁, 陈宗源. 多元共聚自交联丙烯酸酯乳液的合成与应用研究[J] 中国胶粘剂 1997, 7 (1): 1-7
17. 唐林生, 杨光军, 张淑芬, 杨锦宗 用于水性涂料的树脂混合技术 [J]. 高分子材料科学与工程 2004, 20 (2): 1-8
18. 陈向荣, 丁小斌, 郑朝辉等. 聚氨酯/丙烯酸酯复合乳液的新进展[J]. 功能高分子学报, 2001, 14(1):127-132
19. 侯有军, 任力, 曾繁森. 有机硅氧烷-丙烯酸酯乳液聚合研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2001, 24(4):193-196
20. 张洪涛 聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的制备方法[J] 粘接 1996, 17(4):29-32
21. 陈向荣, 丁小斌, 郑朝辉等. 聚氨酯聚丙烯酸酯复合乳液的研制进展[J] 功能高分子学报 2001, 14 (1): 27-32
22. 蓝凤祥 硅丙共聚物涂料的生产方法和应用[J]化工新型材料 1999, 2: 7-9
23. 孔祥正, 阚成友, 罗东等. 有机硅改性丙烯酸酯共聚乳液合成方法及胶膜性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 1995, 11:1810
24. 范青华, 黄英, 刘香莺等. 核/壳型聚硅氧烷丙烯酸酯复合乳液的制备[J]. 应用化学, 1995, 12(3):52
25. 范青华, 黄英, 刘香莺等. 聚硅氧烷-丙烯酸丁酯共聚乳液膜性能的研究[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(5):276
26. 黄光速, 李克友. 有机硅-丙烯酸酯乳液共聚合 [J]. 合成橡胶工业, 1994, 17(4):224
27. 黄光速, 李克友. 硅氧烷-丙烯酸乙酯共聚物的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 1994, 17(4):288
28. 阚成友, 袁青, 孔祥正. 具有核壳结构的新型有机硅-丙烯酸酯乳液聚合物乳液[J]. 合成橡胶工业, 1994, 17(6):370
29. 增田敏幸, 烟野贵典, 安藤直民. JP, 06:166790, 1994
30. Ceska G W. J [J]. Appl Polym Sci, 1974 Vol. 18(2):427
31. Greene B W. J [J]. Colloid and Interface Sci, 1973, Vol. 43(2):449



32. Greene B W. J [J]. Colloid and Interface Sci, 1973, Vol. 43(2):462
33. Guiziak L F. J [J]. Appl Polym Sci, 1963(7):2249
34. 刘淑霞, 余鼎声, 焦书科. [J]. 高等学校化学学报, 1992, 9:1286
35. 林秀英, 詹蟠龙, 孙以实. [J]. 涂料工业, 1991, 6:1
36. Frank A W. USP, 5, 066, 705, 1991
37. 钟安永, 刘婷, 陈德本等. 丙烯酸酯乳胶低温固化的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(5):67
38. 王德中 主编 《环氧树脂生产与应用》第二版 化学工业出版社 2001.6 p16,27-29
39. 涂料工艺编委会编 《涂料工艺》上册 化学工业出版社 第三版 2002, p796
40. 大森英三 著 《功能性丙烯酸树脂》化学工业出版社 1993 第一版 p357-373
41. Woo J T K, Ting V, Evans J, et al. Synthesis and characterization of water-reducible graft epoxy copolymers[J]. *Journal of Coatings Technology* 1982 , 54(689):41-55
42. Brown George L, Tobias Michael A. Epoxy modified acrylic latices and method of producing same[P]. US 4028294, 1977
43. Minnis Ralph L, Moschovis Elias P, et al. Aqueous emulsion laminating adhesive[P]. US 4588757, 1986
44. 陈良远, 陈军, 潘宇虹. 制备环氧-聚丙烯酸酯乳液的方法 [P]. CN 1072186A, 1993
45. 潘桂荣, 武利民, 张竹青等. 环氧树脂丙烯酸树脂乳液接枝聚合反应. [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(3):39-43
46. GUIRONG PAN, LIMIN WU, ZHUQING ZHANG, et al. Synthesis and Characterization of Epoxy-Acrylate Composite Latex[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83:1736 - 1743
47. 武利民, 潘桂荣, 张竹青. 环氧树脂-丙烯酸树脂复合水分散体系的制备方法 [P]. CN 1257881A, 2000
48. WET ROOS D DE, KNOETZE J H, COORAY B. Emulsion Polymerization of an Epoxy-Acrylate Emulsion Stabilized with Polyacrylate. I. Influence of Salt,

- Initiator, Neutralizing Amine, and Stirring Speed [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71:1347 - 1360
49. WET ROOS D DE, KNOETZE J H, COORAY B. Emulsion Polymerization of an Epoxy - Acrylate Emulsion Stabilized with Polyacrylate. II. Using the Results of Statistically Designed Experiments to Deduce a Possible Polymerization Mechanism [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76:368 - 381
50. 汪新民, 王国建. 单组分常温交联型环氧-苯丙乳液研究[J]. 涂料工业, 1998, 7:15-20
51. 刘方方, 卢义和. 含环氧基单组分室温交联苯丙乳液的研制[J]. 中国胶粘剂, 1997, 7(4):15-16
52. Evans James M, Ting V. Modified epoxy resins, processes for making and using same and substrates coated therewith [P]. US 4212781, 1980
53. Ting, Vincent W. Polymerization process and product [P]. US 4285847, 1981
54. Woo James T K. UNIQUE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF WATER REDUCIBLE EPOXY-ACRYLIC GRAFT COPOLYMER EM DASH 1. In: American Chemical Society, Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry, Preprints. San Francisco, CA, USA: ACS, Washington, DC, 1980 v 43:142-147
55. Woo James T K. UNIQUE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF WATER-REDUCIBLE EPOXY-ACRYLIC GRAFT COPOLYMER II. In: the Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry. Preprints of Papers presented at the Meeting of the Ameri, New York, ACS, Washington, DC, USA. 1981, 45:516-526
56. Woo James T K, Toman Alan. Water-based epoxy-acrylic graft copolymer[J]. *Prog Org Coatings*, 1993, 21(4):371-385
57. Hegedus Charles R, Pepe Frank R, Dickenson John B. Waterborne acrylic-epoxy coatings[J]. *J. Coat Technol*, 2002, 74(927):31-39
58. Martino Phillip C, Winner Peter P. Aqueous self-curing polymeric

- blends[P] US 4522961, 1985
59. Woo James T K, Pompignano Gary C. Epoxy-acrylic graft copolymers with phosphonium cocatalysts carbon-graft[P]. US 5116888, 1992
60. 魏国东. 水性防腐涂料及其制备方法[P]. CN 1076948A, 1993
61. 朱国民, 王善琦. 环氧酯-丙烯酸接枝共聚物水性化的研究[J]. 涂料工业, 1994, 5:3-6
62. 钱大庆, 庄爱玉, 李敏. 环氧改性丙烯酸树脂防腐涂料的研制[J]. 涂料工业, 2002, 5:13-15
63. 吴静, 刘常青, 傅海军等. 甲基丙烯酸接枝改性环氧树脂的研究[J]. 沈阳化工学院学报, 2002, 16(3):209-212
64. 李翠英, 彭志杰. 水性环氧丙烯酸浸涂漆的的研制[J]. 涂料工业, 2003, 33(4):p26-27
65. 杨勋兰, 孙绍晖, 孙培勤, 刘大壮. 丙烯酸/环氧树脂接枝共聚物及其水性涂料[J]. 2005, 20(1)p9-11
66. 李世荣, 官仕龙, 李蕾等. 甲基丙烯酸改性F-44树脂的合成工艺及性能[J]. 武汉化工学院学报, 2000, 22(2):11-14
67. 汤建新, 彭学军, 唐少炎等. 紫外光固化环氧丙烯酸酯合成及应用[J]. 株洲工学院学报, 2000, 14(6):12-13
68. 史宜望, 奚惠兰, 龚德昌等. KOH催化环氧树脂与丙烯酸反应的动力学研究[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2003, 9(1):51-54
69. 陈云传, 刘晓亚, 熊万斌等. 紫外光固化罩光漆用环氧丙烯酸酯树脂的合成及应用[J]. 材料保护, 2003, 36(11):21-23
70. 郭志光, 官仕龙, 顾卡丽. 丙烯酸改性酚醛环氧树脂的合成工艺研究[J]. 材料保护, 2002, 35(10):14-15
71. 夏范武, 董观秀, 胡中等. 水性环氧丙烯酸酯共聚物涂料[J]. 涂料工业, 1997, 3: p8-10
72. Matthews James F, Sommerfeld Eugene G. Water-borne coating composition made from epoxy resin, polymeric acid and tertiary amine[P]. US 4247439, 1981

73. Chu Shaw C, Spencer Arthur T. Aqueous coating comprising dispersible epoxy resin-acid polymer ester and diluent polymer, and method of preparation[P].US 4446258,1984
74. Ting Vincent W, Marcinko Richard M. Aqueous epoxy ester emulsions[P]. 4480058, 1984
75. Spencer Arthur T. Aqueous coating compositions[P].5296525,1994
76. Fuxiang Chu, McKenna Timothy F, Yu Jiang, et al. A study of the preparation and mechanism of the ambient temperature curing of acrylic latex with epoxy resins [J]. *Polymer*, 1997, 38(25): 6157-6165
77. Woo James T K, Pompignano Gary C, Packard Kevan A. Glycidyl-epoxy-acrylic copolymers[P].US 5212241, 1993
78. Craun Gary P, Bode Daniel, Yancey Denise E. Aqueous dispersed acrylic grafted epoxy polyester protective coatings[P]. US 5290828, 1994
79. Pedersen Walter R, Ponmankal Joseph Devasia. Water-dispersible polymer and coating composition containing the same[P].US 5830952, 1998
80. Weizhi Wang, Kexun Cheng. [J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39:1891 - 1897
81. Shengwu Zhu, Wenfang Shi. [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003 82:435 - 439
82. Abbey Kirk J, Erickson James R. Epoxy modified emulsion polymers[P]. 4522962, 1985
83. 余樟清, 李伯耿, 李宝芳等. 含缩水甘油基氨基丙烯酸酯共聚物乳液的聚合稳定性[J]. *化学反应工程与工艺*, 2000, 16(2):169-174
84. Scarito P R, Sperling L H. [J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19(4): 297-303
85. 杨卫疆, 王铺先. 环氧树脂-丙烯酸酯 IPN 材料的合成与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14(1):24-27
86. 黄鹤, 李建宗, 程时远. 胶乳型互穿聚合物网络[J]. *高分子材料科学与工程*, 1995, 11(2):2-6

87. 黄鹤, 李建宗, 程时远. 胶乳型互穿聚合物网络研究(II)[J]. 粘接, 1997, 18(2):5-9
88. 黄鹤, 李建宗, 程时远. 胶乳型互穿聚合物网络研究 III[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4):110-113
89. 黄鹤, 黄世强, 程时远等. 胶乳型互穿聚合物网络研究IV[J]. 化学与粘合, 1998, 1:14-16
90. Mu Shih Lin, Shin Tien Lee. Curing behaviour of fully and semi-interpenetrating polymer networks based on epoxy and acrylics [J]. *Polymer*, 1995, 36(24): 4567-4572
91. Mu Shih Lin, Shin Tien Lee. Mechanical behaviours of fully and semi-interpenetrating polymer networks based on epoxy and acrylics [J]. *Polymer*, 1997, 38(1):53-58
92. Saatweber Dietrich, Vogt Birnbrich Bettina. Microgels in organic coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1996, 28(1): 33-41
93. Shimada Hiroaki, Itoh Tadami, Yokomichi Norio. Aqueous coating resin compositions and process for producing same[P]. US 4897434, 1990
94. Craun Gary P, Kaminski Victor V. Low VOC, aqueous dispersed acrylic epoxy microgels[P]. US 5554671, 1996
95. 张洪涛, 任天斌. 可聚合乳化剂的类型及乳液聚合 [J]. 粘结 1999, 20(2):26-28
96. 张洪涛, 任天斌. 可聚合乳化剂的类型及乳液聚合 (续) [J]. 粘结 1999, 20(3):33-36
97. Guyot A, Tauer K. Reactive Surfactants in Emulsion Polymerization. *Advances in Polymer Science*, 1994, 111:44~65
98. Hombert K. Polymerizable Surfactants. *Progress in Organic Coatings*, 1992, 20:325~337
99. 鲁德平, 熊传溪. 高分子乳化剂在丙烯酸酯乳液共聚物中的应用[J] 高分子材料科学与工程 2002, 16(2):26-28
100. 彭顺金, 张贵军, 方华, 陈正国. 反应性乳化剂及其乳液聚合 I [J]. 胶

- 体与聚合物 1999. 6, 17 (2): 36—44.
101. Sun peiqin,Zhaoke,Liudazhuang Prediction and experiment of core-shell particle morphology of vinyl acetate and butyl acrylate[J] *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(13) p2930-2937
102. Huodongxia,Liudazhuang,Sunpeiqin. Morphology of poly(butyl acrylate)/poly(styrene-co-methyl methacrylate) latex prepared by starved emulsion polymerization: II. Development of particle morphology[J]. *Polymer International*, 2002, 51(12) p1417-1421
103. Zhaoke,Sun peiqin,Liudazhuang. Simple method of related sensitivity range to predict the thermodynamic equilibrium morphology of a core-shell latex particle[J].*Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92(5) p 3144-3152
104. Zhaoke,Sun peiqin,Liudazhuang.The formation mechanism of poly(vinyl acetate)/poly(butyl acrylate) core/shell latex in two-stage seeded semi-continuous starved emulsion polymerization process[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(1) p 89-96
105. 涂料工艺编委会编 《涂料工艺》上册 化学工业出版社 第三版 2002, p815
106. 王正熙 编著 聚合物红外光谱分析和鉴定 四川大学出版社 1989 p40-42, 147-150, 153-155
107. GB 4612-84 环氧化合物环氧当量的测定. [S].
108. GB 6743-86 色漆和清漆用漆基酸值的测定法. [S].
109. 华东理工, 成都科大分析化学教研组编 《分析化学》第四版 高等教育出版社 1998 p283-286 p113-117
110. 潘祖仁. 《高等学校教材 高分子化学(第二版)》, 化学工业出版社, 1997 年 6 月第 2 版, p220
111. 《数学手册》1979 人民教育出版社 p853-859, p1368-1381
112. 陈平, 刘胜平. 《环氧树脂》 化学工业出版社, 1999 年 3 月第 1 版, p43—72, p110—115, p173-175
113. Shimbo M. Nishitani N. J. Appl. Polym. Sci., 1984 (29): 1709
114. Shimbo M. Nakaya T. Takahama T. J. Polym. Sci. Polym Phy Ed, 1985,23

- 115. Ochi M. Okazaki M. Shimobo M. J. Polym. Sci. Polym Phy Ed, 1982, 20, p689
- 116. 王德中 主编 《环氧树脂生产与应用》第二版 化学工业出版社 2001.6  
p500-505
- 117. 复旦大学高分子系高分子教研室编著 《高分子化学》 1995 第一版 复  
旦大学出版社 p73-77

## 附录 1 临界凝胶曲线的拟合

利用 Origin 数据处理软件的非线性拟合功能, 可以自定义函数, 方便的进行方程式的拟合。

### 1. 胺体系临界凝胶曲线的拟合

根据推导出的临界凝胶曲线方程(7-9),

$$m_{AP} + \frac{2m_{AP}}{f_{AP}(f_{EP}^* - 1)} + m_{AM} + \frac{2 \cdot K_S}{(f_{EP}^* - 1) \cdot (K_a \cdot K_b)} \cdot \frac{m_{AM}^2}{(m_{AP} - m_{AM})} + S^* = 1$$

设丙烯酸树脂中羧酸基团摩尔分率  $m_{AP}$  为  $y$ , 胺的摩尔分率  $m_{AM}$  为  $x$ 。  $p1$  代表丙烯酸树脂官能度  $f_{AP}$ ;  $p2$  代表环氧自聚参数  $f_{EP}^*$ ;  $p3$  代表与体系浓度有关的常数  $S^*$ 。方程(7-9)可以改写为  $y$  形式的一元二次方程。

$y(m_{AP})$  的计算公式可表示如下:

$$y^2(1 + \frac{2}{p1(p2-1)}) + y(p3 - 1 - \frac{2x}{p1(p2-1)}) + (\frac{2x^2}{(p2-1)} + x - x^2 - p3 \times x) = 0$$

上式虽然复杂, 但还是  $ay^2 + by + c = 0$  的数学形式, 因此,

$$y = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a},$$

如果写成 Origin 数据处理软件可以接受的形式  $y$  等于:

$$(2*x/(p1*(p2-1)) - p3 + 1 + ((2*x/(p1*(p2-1)) - p3 + 1)^2 - 4*(1 + 2/(p1*(p2-1))))*(x - p3*x - x^2 + 2*x^2/(p2-1)))^{0.5} / (2 + 4/(p1*(p2-1)))$$

其中  $p1, p2, p3$  是需要拟合的参数。

拟合的原始数据来源于三种环氧的临界凝胶点实验, 把归一化后的摩尔配比列于表 1 中, 因为是软件计算, 未考虑有效数字。



表 1: 三种环氧归一化后的摩尔配比

	$M_{EP}$	$M_{AM} (x)$	$M_{AP} (y)$
Ep618#	0.09976	0	0.90024
	0.1104	0.099	0.7906
	0.11917	0.16192	0.71891
	0.14656	0.22773	0.6257
	0.19934	0.28002	0.52064
环氧 604#	0.14696	0	0.85304
	0.12358	0.08807	0.78835
	0.15789	0.1548	0.68731
	0.22518	0.20676	0.56807
	0.24303	0.26198	0.49498
改性 618#	0.11149	0.09782	0.79069
	0.12869	0.15869	0.71262
	0.16966	0.21975	0.61059
	0.23264	0.2661	0.50126
环氧 618# 一元 酸体系	0.06177	0	0.93823
	0.12584	0.34832	0.52585
	0.15227	0.42354	0.4242
	0.08464	0.27462	0.64074
	0.07142	0.15141	0.77717

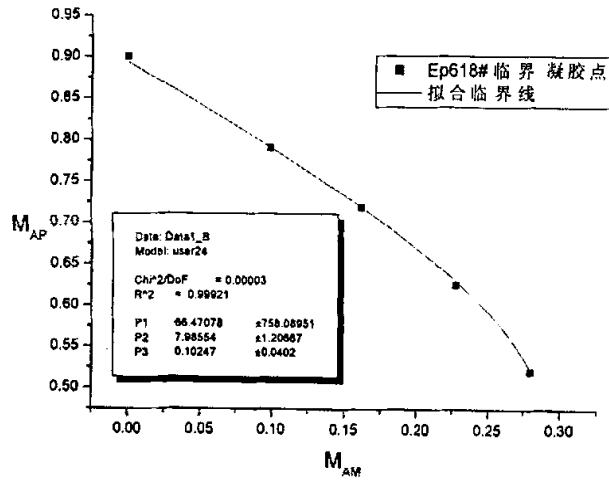


图 1 Ep618#拟合曲线

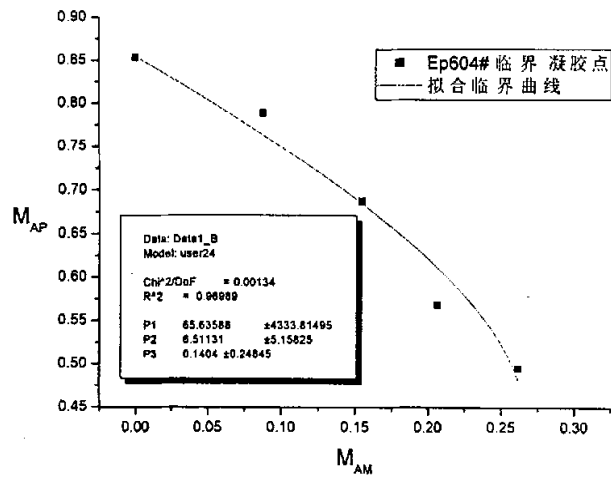


图 2 Ep604#拟合曲线

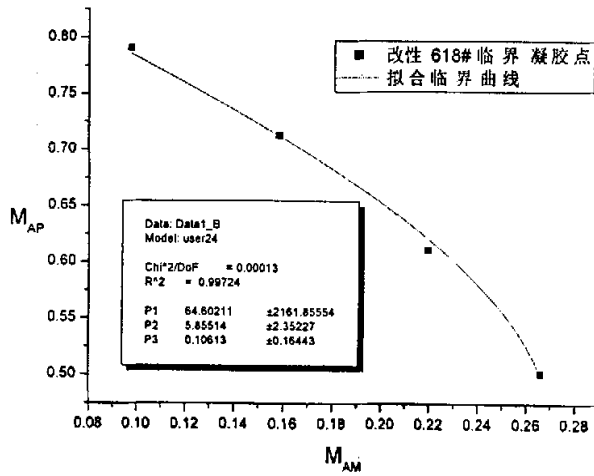


图 3 改性环氧 618#的拟合临界凝胶曲线

拟合结果总结于表 2 中。

表 2 方程(7-9), (7-14) 的非线性拟合参数值

Identification code	Regressive result			
	Value of $f_{AP}$	Value of $f_{EP}$	Value of $S^*$	$R^2$
Ep618 <sup>#</sup>	66.5	7.99	0.10	0.999
Ep604 <sup>#</sup>	65.6	6.5	0.14	0.969
Mod. Ep618 <sup>#</sup>	64.6	5.86	0.11	0.997
Ep618 <sup>#</sup>	65.0	1.77	0.01	0.994

## 2. 酸体系临界凝胶曲线的拟合

同样的方法, 根据临界凝胶曲线公式(7-14)可以推导出羧酸基团摩尔分率  $m_{AP}$  的表达形式。设丙烯酸树脂中羧酸基团摩尔分率为  $y$ , 胺的摩尔分率为  $x$ 。  $y$  的计算公式可表示为如下软件可识别的形式:

$$-x*((1+0.2/(p2-1))/(1+2/(p1*(p2-1))))+(1-p3)/(1+2/(p1*(p2-1)))$$

其中  $p1$  代表丙烯酸树脂官能度;  $p2$  代表环氧官能度;  $p3$  代表与体系浓度有关的常数。

将上述表达式用于 Origin 数据处理软件进行非线性拟合。结果也列于表 2 中。

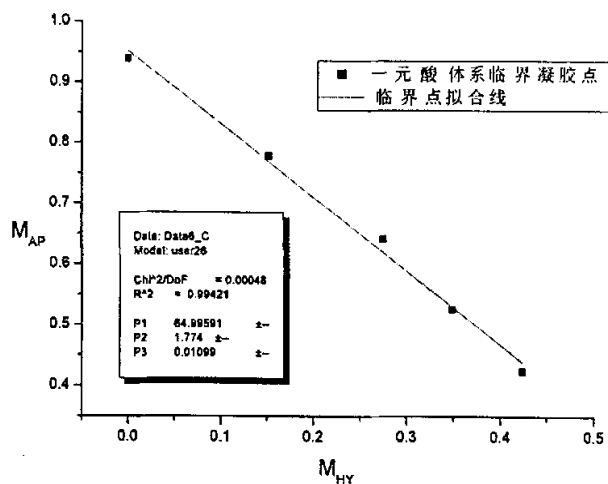


图 2 环氧 618#-一元酸体系拟合临界凝胶曲线

## 攻读博士学位期间发表的论文

1. shaohui Sun, Peiqin Sun, Dazhuang Liu The study of esterifying reaction between epoxy resins and carboxyl acrylic polymers in the presence of tertiary amine *European Polymer Journal* 2005, Vol 41/5 pp 913-922 (SCI、EI 收录)
2. 孙绍晖, 孙培勤, 刘大壮. 环氧/丙烯酸树脂复合水性涂料制备中酯化反应规律的研究 *现代化工* 2004, 24 (10): 35-37 (EI 收录)
3. 孙绍晖, 孙培勤, 刘大壮. 环氧-丙烯酸酯类复合水性涂料的研究进展 *化工进展* 2004, (9), 984-989 (核心期刊)
4. 孙绍晖 孙培勤 赵科 刘大壮 顶空气相色谱法测定乳胶中挥发性单体的含量 *化学建材* 2004, (3), 27-29 (核心期刊)
5. 孙绍晖, 孙培勤, 刘大壮. 我国涂料发展概况及展望. *上海涂料*, 2003 (4), 19-21
6. 孙绍晖, 李瑶, 孙培勤, 刘大壮. 激光在线监测无皂乳液聚合 粘接, 2003, 24 (2): 1-3
7. 孙绍晖, 孙培勤, 赵科, 刘大壮. 顶空气相色谱法测定乳胶中挥发性单体的含量 会议论文 2003 全国高分子学术报告会, 2003, 10. 杭州 第二册(B) p70

## 致谢

本文的全部工作是在我的导师刘大壮教授和孙培勤教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。

我首先要感谢刘大壮教授，在进入实验室工作的五年时间里，刘先生严谨的治学态度，勤奋认真的工作精神，渊博的学识，对于学术问题敏锐的洞察力给我留下深刻的印象。我非常钦佩刘先生在年近古稀之年，还能刻苦钻研，在原先研究催化的基础上，开创高分子化工研究的新方向，并取得重大成就。刘先生忱于教学和科研，我在高分子方面的知识，都是刘先生一点一滴传授的。每一篇论文，都经过他认真的批改，审阅，使我受益匪浅。在此论文即将完成之际，谨向尊敬的导师致以深深的感谢！

我还要特别感谢孙培勤教授，孙教授从事高分子研究多年，学识渊博，对本论文的选题，定题，孙教授给予重要指导和帮助。并在本论文研究工作陷入困境，进展缓慢之际，积极出主意，想办法。是孙教授无私的帮助，才使我的研究工作得以顺利完成。

我还要特别提出先于我毕业的赵科博士，他是领我接触高分子领域的第一人。赵博士勇于开拓，思想敏锐，善于从全局思考问题，使我受益良多。

实验室硕士杨勋兰、王志强、魏雨，本科生刘新，苗胜利，李斯新，雷琦，李朝达，常铁诺，赵辛，鹿栋梁等同学参与了部分实验工作，刘金盾教授，张浩勤、范忠雷、唐四叶、董雪茹博士以及李瑶，韦建国，欧玉静，刘敏，常静硕士对本文工作给予了很多支持和帮助，在此向所有帮助我的老师和同学表示深深的谢意。

最后，深深感谢我的父母和妻子张钦丽，儿子张斌。是他们对我的支持和理解使我顺利地完成了学业。

孙绍晖

2005 年 4 月