

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.10.012

## 硅烷改性环氧苯丙乳液的合成及性能研究

卜星宇<sup>1</sup>, 王雷<sup>1\*</sup>, 温井龙<sup>2</sup>, 金宏萱<sup>1</sup>, 刘畅<sup>1</sup>(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110158; 2. 中国科学院金属研究所  
沈阳材料科学国家研究中心, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:** 利用硅烷偶联剂 KH-560 和环氧 E-51, 通过种子乳液聚合的方法, 对传统苯丙乳液进行有机硅与环氧树脂改性, 制备了新型的硅烷改性环氧苯丙乳液, 并探索了工艺条件对乳液性能和涂膜性能的影响。结果表明: 乳化剂用量为 6.5%、软硬单体比例为 1.6:1、环氧树脂 E-51 用量为 5%、硅烷偶联剂 KH-560 用量为 10% 时, 合成出的新型硅烷改性环氧苯丙乳液具有较高的固含量与转化率, 分别为 43.75%、87.5%, 具有较低的凝胶率和吸水率, 分别为 0.98%、71.43%, 乳液外观呈乳白带明显蓝相, 乳液稳定性良好。初步研究了硅烷偶联剂 KH-560 和环氧树脂 E-51 对苯丙乳液的改性机理。

**关键词:** 环氧改性; 硅烷改性; 乳液聚合; 丙烯酸乳液; 水性涂料

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

## Synthesis and properties of silane-modified epoxy phenylpropylene emulsions

Bu Xingyu<sup>1</sup>, Wang Lei<sup>1\*</sup>, Wen Jinglong<sup>2</sup>, Jin Hongxuan<sup>1</sup>, Liu Chang<sup>1</sup>

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110158, China; 2. Shenyang National Research Center for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** Using silane coupling agent KH-560 and epoxy E-51, a new type of silane-modified epoxy phenylpropylene emulsion was prepared by modifying traditional phenylpropylene emulsion with silicone and epoxy resin through seed emulsion polymerization, and the effects of process conditions on the properties of emulsion and coating film properties were explored. The results show that when the amount of emulsifier is 6.5%, the ratio of hard and soft monomer is 1.6:1, the amount of epoxy resin E-51 is 5%, and the amount of silane coupling agent KH-560 is 10%, the new silane-modified epoxy phenylpropylene emulsion has higher solid content and conversion rate of 43.75% and 87.5%, respectively, and lower gel rate and water absorption rate of 0.98% and 71.43%, respectively. The appearance of the emulsion is milky white with obvious blue phase, and the stability of the emulsion is good. The modification mechanism of silane coupling agent KH-560 and epoxy resin E-51 on phenylpropylene emulsion was initially investigated.

**Keywords:** epoxy modification; silane modification; emulsion polymerization; acrylic emulsion; water-based coating

收稿日期: 2024-05-07

修回日期: 2024-05-27

作者简介: 卜星宇 (1998—), 男, 硕士研究生, email: emailBxy@163.com

通信作者: 王雷 (1975—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为金属腐蚀与防护, email: mailwl@163.com

基金项目: 辽宁省教育厅面上项目 (JYTMS20230203)

近年来,随着人们对绿色环保和身心健康的日益重视,水性涂料的应用在逐年递增<sup>[1]</sup>。丙烯酸树脂具有优良的物理学性能及化学性能,被广泛应用于建筑、汽车、飞机等领域<sup>[2-3]</sup>。然而纯丙烯酸树脂还存在着成膜温度偏高、耐水性差、附着力不足等缺点,限制了其更好的应用<sup>[4-6]</sup>。有机硅和环氧树脂改性丙烯酸乳液能有效改善其耐水性差、附着力差、耐热性差等缺点<sup>[7-9]</sup>。传统钢材的防腐方法在其表面增加镀层或直接涂覆涂料以实现对于钢材的保护。同时使用镀膜与涂料可以实现互补作用,加强对于钢材的保护。对钢材包覆磷化膜后,膜表面存在着多孔结构,在表面上涂覆上水性涂料可以对孔洞进行有效填充,进而提高钢材的防腐等性能,加强对于钢材的保护<sup>[10]</sup>。

目前的研究主要集中在有机硅改性丙烯酸树脂。马红恩等<sup>[11]</sup>研究硅烷改性苯丙乳液分别对脱硫石膏的软化系数、抗压强度和吸水率的影响。邹文杰等<sup>[12]</sup>利用合成的有机硅氧烷改性的阳离子型丙烯酸(SMCWA)乳液中的胺基能够固化环氧树脂的原理,在碳钢板表面制备耐腐蚀环氧树脂/SMCWA乳液复合涂层,使涂层的致密性和耐腐蚀性等到显著增强。李正德等<sup>[13]</sup>研究以种子半连续乳液聚合为基础,采用热引发的聚合工艺,将多种功能单体如1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(BGDMA)及可聚合硅烷偶联剂174加入乳液中,合成一系列不同组分的苯丙乳液,可以很好地提高无机涂料的热贮稳定性在内的综合性能。因为硅烷偶联剂KH-560与环氧树脂E-51具有很好的相容性,因此本实验将丙烯酸酯、硅烷偶联剂KH-560、环氧树脂E-51共聚改性,以制备出涂膜吸水率较低、乳液聚合稳定性较高等性能优良的硅烷改性环氧苯丙乳液。

## 1 实验

### 1.1 主要原料

苯乙烯(St),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;丙烯酸(AA),分析纯,天津市光复精细化工研究所;丙烯酸正丁酯(BA),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;环氧树脂E-51,南通星辰合成材料有限公司;硅烷偶联剂KH-560,分析纯,济南兴飞隆化工有限公司;乳化剂(OP-10),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;过硫酸铵(APS),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

### 1.2 硅烷及环氧改性丙烯酸乳液的制备

(1) 单体预乳化。称取一定量的OP-10和SDS加入去离子水中,适当速度搅拌。而后加入混合单体,持续搅拌充分分散。

(2) 种子乳液制备。配置好10 mL的过硫酸铵作为引发剂。将充分搅拌后的混合单体的20%加入反应釜中,同时将配制好的引发剂的50%加入到反应釜中。将加入混合溶液的反应釜升温到70℃并同时进行适当速度搅拌,进行种子乳液聚合反应30 min。种子聚合反应完毕后,将剩余的单体预乳液和引发剂溶液于2~3 h内均匀加入反应釜中,温度控制在70~73℃。加料结束后,升温至90~95℃,保温30 min。

(3) 降温至40℃以下,用氨水中和至pH=7~8。过滤、出料。

### 1.3 乳液的性能检测

(1) 凝胶率:使用100目(150 μm)的分子筛将反应结束后的乳液进行过滤,收集滤渣及反应器、搅拌器上的凝聚物,用去离子水将其进行反复冲洗,放入烘箱100℃下烘干至恒重,按公式(1)计算凝胶率 $M$ 。

$$M = \frac{W_1}{W_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $M$ 为凝胶率,%; $W_1$ 为烘干至恒重的凝胶质量,g; $W_2$ 为理论单体的总重量,g。

(2) 转化率:根据公式(2)计算。

$$S = \frac{X}{X_c} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $S$ 为转化率,%; $X$ 为实际固体含量,%; $X_c$ 为理论固体含量,%。

(3) 稀释稳定性:在10 mL量筒中分别加入2 mL乳液及8 mL去离子水,密封摇匀后静置48 h,观察有无分层出现。

(4) 其他性能测试:吸水率、固含量、 $\text{Ca}^{2+}$ 稳定性分别根据国标HG/T3344—2012、GB/T1725—2007、GB/T20623—2006进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同软硬单体比例对乳液性能影响

其他添加的组分质量恒定,改变软硬单体的比例测定乳液固含量、凝胶率、稳定性等性能,见表1所示。

表 1 软硬单体比例对乳液性能影响

Tab.1 Influence of soft and hard monomer ratio on emulsion properties

硬单体：软单体	固含量/%	转化率/%	凝胶率/%	稀释稳定性	Ca <sup>2+</sup> 稳定性
1：1	44.13	88.26	1.02	未分层	未分层
1：1.3	41.87	83.74	1.66	未分层	未分层
1：1.6	41.23	82.46	1.23	未分层	未分层
1：2	42.94	85.88	2.01	未分层	未分层

乳液外观均蓝相明显。由表1可知，固含量的值随着软硬单体的比例降低先降低后升高，且变化幅度较小，说明单体配比对于乳液转化率的影响有限，且固含量都达到了40%以上，符合预设范围。但随着硬单体的增多，膜黏度逐渐降低。这是因为乳液的软单体提供了韧性以及黏度，乳液的硬单体提供了硬度和脆性<sup>[14]</sup>。且乳液的软硬单体比很大程度可以影响到玻璃化温度等指标，硬单体偏多导致玻璃

化温度升高，涂膜黏度降低，成膜性也会逐渐降低。

2.2 不同乳化剂用量对乳液性能的影响

乳化剂在乳液中主要起到乳化作用，是表面活性剂的一种，这类分子由亲水和亲油两部分组成。乳化剂分子可以吸附于两相液态的界面上，使两相溶液可以稳定存在<sup>[15]</sup>。在确定OP-10与SDS比例的基础上，其他组分含量不变，测定乳液的固含量、凝胶率、稳定性等性能列于下表2。

表 2 乳化剂用量对乳液性能的影响

Tab.2 Effect of emulsifier dosage on emulsion properties

乳化剂用量/%	外观	固含量/%	转化率/%	凝胶率/%	稀释稳定性	Ca <sup>2+</sup> 稳定性
3.5	乳白无蓝相	30.09	60.18	14.99	未分层	未分层
5.0	弱蓝相	43.40	86.80	2.40	未分层	未分层
6.5	蓝相明显	42.48	84.96	1.53	未分层	未分层
7.5	蓝相明显	40.94	81.88	1.70	未分层	未分层

由表2可知，当乳化剂加入量过低时，乳液偏白，蓝相不明显甚至无蓝相，且凝胶率较高，固含量过低。这是因为在乳液聚合中，乳化剂的用量应当超过乳化剂分子形成胶束的最低浓度即临界胶束浓度(CMC)，低于这个浓度乳化剂分子呈现为游离状态<sup>[16]</sup>。而随着乳化剂用量的提高，固含量逐渐升高，乳液外观明显改善，凝胶率相对降低。乳化剂用量过低，乳液未达到CMC，体系中的胶束较少<sup>[17]</sup>。乳

化剂用量增多，体系胶束增多，导致乳液的外观发生明显改善，凝胶率也相对于低含量乳化剂有所降低。而继续增加乳化剂含量，凝胶率不再降低，乳液状态趋于稳定。

2.3 环氧树脂 E-51 不同用量对乳液性能的影响

改变环氧树脂E-51的用量，控制其他组分含量不变，对乳液固含量、凝胶率、稳定性等性能测试列于下表3。

表 3 环氧树脂 E-51 用量对乳液性能的影响

Tab.3 Effect of the dosage of epoxy resin E-51 on the performance of emulsion

E-51 用量/%	固含量/%	转化率/%	凝胶率/%	稀释稳定性	Ca <sup>2+</sup> 稳定性
3	40.66	81.32	1.64	未分层	未分层
5	42.93	85.86	1.36	未分层	未分层
7	40.25	80.50	1.74	未分层	未分层，少许沉淀
9	38.81	77.62	2.28	未分层	未分层，少量沉淀

环氧树脂的用量对乳液的稳定性和涂膜的交联程度均有一定影响。由表3可知,随着环氧树脂E-51的用量增多,固含量先增多后降低,  $\text{Ca}^{2+}$  稳定性降低,乳液凝胶率先降低后升高。这是因为环氧树脂与丙烯酸酯发生化学键合,增加了聚合物的交联度与稳定性,降低了凝胶率,也提高了固含量与转化率。随着用量过多,出现了大量未交联基团,增大了凝胶率,导致固含量与转化率也有所降低。且过多的环氧树脂无法被乳化剂乳化<sup>[18]</sup>,致使稳定性也有所降低。综合各项性能,选择适宜用量为5%。

## 2.4 硅烷偶联剂不同用量对乳液性能影响

控制其他组分不变,改变硅烷偶联剂KH-560用量,测定乳液固含量、稳定性、吸水率等性能列于下表4。从表4中可以看出,随着硅烷偶联剂KH-560的加入量增大,固含量先升高后降低,凝胶率逐渐

增大。这是因为有机硅的接枝共聚率远小于自由基聚合,一旦用量过多,大量的有机硅将无法接枝到聚合物大分子上<sup>[19]</sup>。这些没有接枝上的聚合物会导致凝胶率显著上升。而固含量有所提升是因为硅氧键与单体发生接枝反应,从而提高了单体转化率,进而提高了固含量。

由图1可知,随着KH-560的用量增多,吸水率先降低后升高,当KH-560含量占单体总量为8%时,吸水率最小。这是因为KH-560烷基链具有很好的疏水性,  $\text{Si}-\text{O}$  (450 kJ/mol) 键具有较高键能、能有效提高乳液的耐水、耐碱等性能。因此随着KH-560用量的增多,与共聚物接枝之后,显著地降低了乳液的吸水率。而当KH-560用量过多,可能发生了部分自聚,进而导致吸水率降低。

表 4 硅烷偶联剂 KH-560 用量对乳液性能影响

Tab.4 Effect of silane coupling agent KH-560 dosage on emulsion performance

KH-560 用量/%	固含量/%	转化率/%	凝胶率/%	稀释稳定性	$\text{Ca}^{2+}$ 稳定性	吸水率/%
4	39.16	78.32	1.48	未分层	未分层	142.85
6	40.24	80.48	1.46	未分层	未分层	123.00
8	38.25	76.50	1.56	未分层	未分层	66.66
10	46.50	93.00	1.77	未分层	未分层	83.33
12	43.50	87.00	2.63	未分层	未分层	85.71

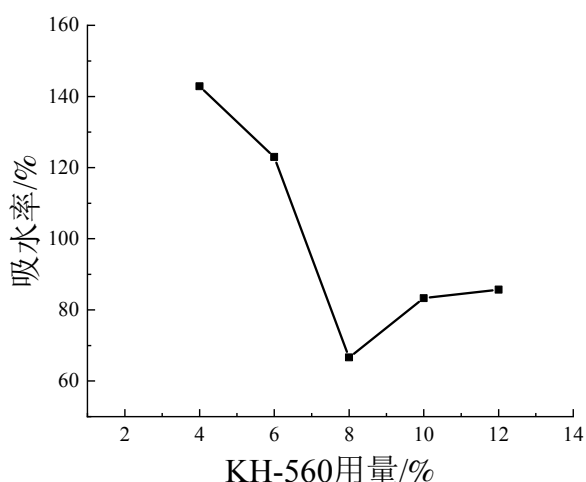


图 1 硅烷偶联剂 KH-560 不同用量下吸水率变化图

Fig.1 Graphical representation of the change of water absorption under different dosages of silane coupling agent KH-560

## 2.5 改性苯丙乳液合成机理

图2为环氧树脂E-51与硅烷偶联剂KH-560改性苯丙乳液的反应机理图。环氧树脂与硅烷偶联剂均接枝到丙烯酸酯聚合物中,加大了交联度,提高了稳定性。环氧树脂接枝到丙烯酸酯上,其中环氧树脂醚键叔C的H原子很活跃,容易被引发剂的自由基夺取活泼氢后成为活性中心进而引发其与丙烯酸侧链发生自由基反应生成接枝共聚物<sup>[20]</sup>。而硅烷偶联剂KH-560水解后生成的硅醇与丙烯酸侧链的羧基脱水缩合,可以将丙烯酸线性分子连接成紧密的三维网状结构,而且  $\text{Si}-\text{O}$  键的键能远大于  $\text{C}-\text{C}$  键和  $\text{C}-\text{O}$  键,极大地提高了树脂的交联度。所以采用接枝法在丙烯酸酯上引入环氧分子链和功能性单体硅,提高了树脂的交联度,且形成了紧密的三维网状结构,使树脂成膜更致密,得到具有优良稳定性且耐水、耐酸碱等优良性能的新型改性苯丙乳液。

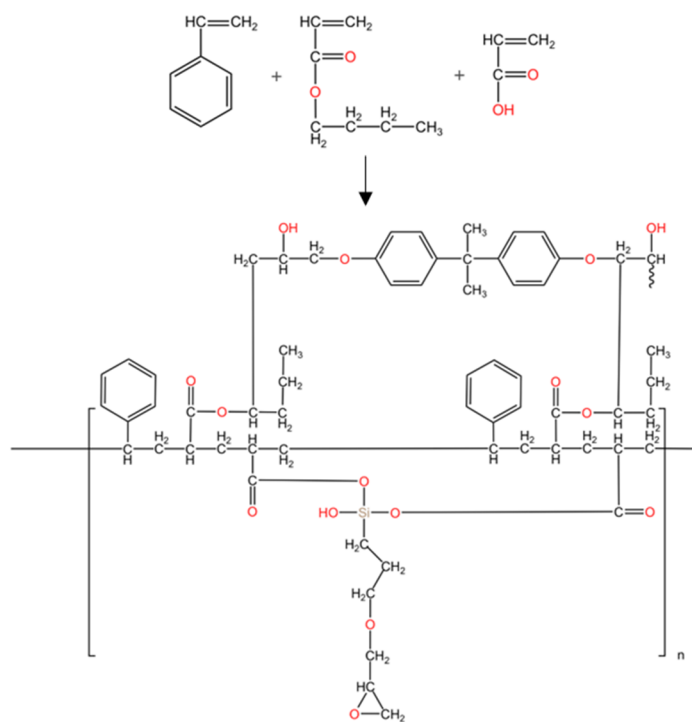


图 2 改性乳液合成示意图

Fig.2 Schematic diagram of modified emulsion synthesis

## 2.6 硅烷偶联剂 KH-560 的前线轨道与静电势分析

图3为通过Gaussian计算绘制硅烷偶联剂KH-560的前线轨道,其中包括KH-560的最高占有分子轨道(HOMO)与最低未占有分子轨道(LUMO)。

也计算了HOMO与LUMO的能量及两者之间的能隙差即 $\Delta E$ 。图4是通过Gaussian软件计算绘制的硅烷偶联剂KH-560的静电势图(ESP),图中从蓝色到红色电负性逐渐增大。

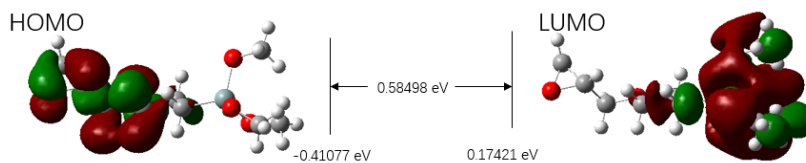


图 3 硅烷偶联剂 KH-560 的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)

Fig.3 Highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of silane coupling agent KH-560

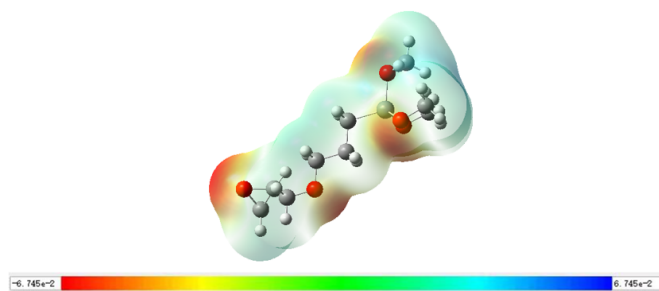


图 4 硅烷偶联剂 KH-560 的静电势(ESP)

Fig.4 Electrostatic potential (ESP) of silane coupling agent KH-560

分子前线轨道是影响分子反应活性的关键。如图2所示,硅烷偶联剂KH-560的LUMO轨道的 $E_{\text{LUMO}}$ 为0.174 21 eV, HOMO轨道的 $E_{\text{HOMO}}$ 为-0.410 77 eV, 则该分子的 $\Delta E$ 为0.584 98 eV。可以看出此分子的 $\Delta E$ 较低, 具有较高的活性, 较易参与到共聚反应中。硅烷偶联剂KH-560的LUMO轨道分布在硅羟基附近, 易在此处与丙烯酸酯共聚物进行接枝反应。且硅烷偶联剂KH-560与环氧树脂E-51都具有环氧基团, 因此具有更好的相似相容性, 更利于分子参与聚合, 提高长期稳定性<sup>[21]</sup>。

如图3所示分子的HOMO轨道分布与图4所示的静电势图所示的高负电势区域相对应, 皆位于环氧基团附近。说明环氧基团的O原子更易提供孤对电子, 与金属表面的空轨道结合, 形成配位键与基材相结合, 通过硅烷偶联剂KH-560分子借助化学吸附连接树脂与金属机体, 提高树脂与金属的结合力。

### 3 结 论

在传统苯丙乳液中加入环氧树脂E-51和硅烷偶联剂KH-560进行改性。实验结果表明, 当乳化剂中OP-10与SDS的比值为1.5:1, 乳化剂含量为6.5%、软硬单体比例为1.6:1时, 具有较高的固含量与较低的凝胶率, 乳液较为稳定。E-51含量为5%, 硅烷偶联剂KH-560含量为10%, 乳液有较好的交联度与稳定性, 吸水率得到了显著改善。通过分析机理表明硅烷偶联剂KH-560与环氧树脂E-51对苯丙乳液的改性能够提高树脂的交联度与耐蚀性, 借助KH-560的偶联剂作用较大可能会提高涂料与基体的附着力。

### 参考文献

- [1] 刘运学, 贾旭, 范兆荣, 等. 水性醇酸树脂/丙烯酸乳液杂化防腐涂料的制备与性能研究[J]. 中国涂料, 2023, 38(1): 38-43.
- [2] 益珂, 姚金水, 张希岩. 涂料用丙烯酸酯类弹性乳液研究进展[J]. 山东轻工业学院学报(自然科学版), 2008(2): 15-19.
- [3] 郑新建, 马建中, 胡静. 纳米材料改性丙烯酸树脂的研究进展[J]. 皮革与化工, 2008(1): 14-16, 31.
- [4] 江河, 曾和平, 黎常成, 等. 环氧树脂改性硅丙乳液的制备及水性涂料的研究[J]. 广东化工, 2014, 41(6): 3-6.
- [5] 张东阳, 朱东, 王木立, 等. 水性涂料用丙烯酸酯乳液的研究进展[J]. 中国涂料, 2011, 26(9): 14-17.
- [6] 赵维, 邓宇凌, 李玉红. 甲基硅油改性丙烯酸树脂乳液的合成与性能研究[J]. 化学工程师, 2018, 271(4): 5-8.
- [7] 张爱黎, 田坤, 常彩彩. 改性环氧丙烯酸水性防腐涂料制备研究[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(11): 15-19.
- [8] 刘海, 张爱黎, 吴松浩. 有机硅改性环氧-丙烯酸酯乳液的合成与性能研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2011, 30(4): 67-71.
- [9] 侯光宇, 聂俊, 谭征兵, 等. 环氧有机硅油改性丙烯酸树脂的合成及性能[J]. 热固性树脂, 2007, 22(6): 56-58.
- [10] 郭浩男, 王春霞, 刘慧. 不同封闭处理对锌镍系磷化膜耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 2024, 46(1): 15-19.
- [11] 马红恩, 吴其胜, 钱旭阳, 等. 硅烷改性苯丙乳液对脱硫酸石膏防水性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(2): 269-273, 307.
- [12] 邹文杰, 丁立, 张雪姣, 等. 环氧树脂/有机硅氧烷改性阳离子丙烯酸乳液复合涂层的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2023, 43(4): 922-928.
- [13] 李正德, 郝丽娟, 田海水, 等. 具有高耐擦洗性和优异热贮稳定性的绿色环保型乳液的制备与应用[J]. 涂层与防护, 2022, 43(3): 19-23.
- [14] 宋建华. 复合阳离子乳化剂聚合苯丙乳液性能研究[J]. 广东化工, 2022, 49(16): 1-3.
- [15] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 130-132.
- [16] Bhattacharjee J K, Kaatz U. Fluctuations near the critical micelle concentration. I. premicellar aggregation, relaxation rate, and isentropic compressibility[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2013, 117(14): 3790-3797.
- [17] 龚俊, 闫福安. 脂肪酸改性苯丙乳液的合成研究[J]. 涂层与防护, 2022, 43(4): 49-54.
- [18] 曹雅星, 白福旺, 衣守志. 环氧改性苯丙乳液的制备及在水性锈转化涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(2): 156-162.
- [19] 王东梁, 张亦雯, 姚圣泽等. 有机硅改性核壳苯丙乳液的制备及性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2021, 30(6): 5-9, 24.
- [20] Wang Y, Chen Z H, Yu F. Preparation of epoxy-acrylic latex based on bisphenol F epoxy resin[J]. Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry, 2018, 55(2): 205-212.
- [21] Wang C, Jiao G S, Peng L, et al. Influences of surface modification of nano-silica by silane coupling agents on the thermal and frictional properties of cyanate ester resin[J]. Results in Physics, 2018, 9: 886-896.