

环氧丙烯酸酯复合乳液制备及其性能研究

成 军¹ 邓 苗¹ 王靖祥² 李红兵² 石凯琴²

1. 成都和拓土木工程有限公司 四川 成都 610031

2. 中国铁路青藏集团有限公司西宁工务段 青海 西宁 810000

摘要: 丙烯酸树脂具有优异的光、热稳定性及耐候性，但其防腐性和耐化学性相对较弱，因此需要在丙烯酸树脂中引入改性物质，以提升其防腐性和耐化学性。本文采用酯化法来制备环氧丙烯酸酯乳液。本文针对单体比例、乳化剂、引发剂等因素设计正交试验来较全面考察原料配比，合成温度和合成时间等因素对乳液防水性（接触角）等性能的影响。结果表明：在环氧11g、AA 11.2g、BA 55g、乳化为单体总量的6%、引发剂为单体总量的2.5%、聚合温度为65℃时制的乳液成膜后的接触角在90°以上，疏水性能良好，粒径小，乳液稳定。

关键词: 正交实验；环氧丙烯酸酯乳液；接触角

1 前言

高寒高海拔地区涉及混凝土的道、桥工程，在混凝土薄弱处极易产生细裂纹、微裂缝^[1]。这些纹、缝在有水存在的环境中，高频率的冻融作用下，较易发生冻融病害，使得混凝土出现冻胀、剥离、酥化、脱落、开裂等现象，影响道桥安全^[2]。为此避免纹、缝中水的存在是解决冻融病害的有效手段之一。目前一般是通过化学灌浆来解决这一问题^[3]。丙烯酸树脂作为一种性能优异的灌浆材料，以其优异的光、热稳定性及耐候性脱颖而出^[4]，同时其成膜性能卓越、涂膜机械性能好、光泽度高，然而，其防腐性和耐化学性相对较弱^[5]。环氧树脂也是目前常用的灌浆材料之一，其卓越的防腐性能、出色的耐化学品性以及高强度等特性^[6]，然而，环氧树脂的难溶性，尤其是其仅在芳香烃和酮类有机溶剂中的溶解性^[7]，以及由于结构中富含芳香环导致的耐候性不足，限制了其更广泛的应用^[8]。环氧丙烯酸树脂的二级分散体系，作为关键的水基建材涂层树脂，不仅达成了环氧树脂向水性体系的转变，还继续保持了环氧树脂所固有的出色粘附力及优异的抗腐蚀性，同时融入了丙烯酸树脂在稳定性和耐候性上的优越表现。该类材料在防水、防腐涂层等应用领域，展示出极为广泛的使用潜力与发展前景。为此，本文采取了正交实验设计法，设计涵盖了二十五组不同的配方变体，每一变体在关键成分上进行了细致调整，全面考察这些因素对乳液成膜性、耐水性、以及稳定性等关键性能指标的影响，为后期该材料在防水、防护等领域的应用提供基础理论，并确保其在实际应用中的高效与经济性。

2 实验

2.1 主要原料

环氧树脂（E44），丙烯酸（AA），丙烯酸丁酯

（BA），过硫酸铵（APS），分析纯，十二烷基硫酸钠（SDS），分析纯，N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。

2.2 乳液制备

将环氧，对苯二酚，丙烯酸和N,N-二甲基酰胺，水加入到烧瓶中，将烧瓶放入集热式恒温加热磁力搅拌器中升温至75℃后并搅拌30分钟。将丙烯酸丁酯加入烧瓶中并继续搅拌均匀，在烧杯中加入氨水和水并放入集热式恒温加热磁力搅拌器内，升温至聚合温度。将乳化剂和引发剂加入烧杯搅拌均匀，通过蠕动泵将改性好的环氧树脂单体滴入烧杯，滴加结束后开始计时聚合时间，聚合结束获得环氧-丙烯酸酯复合乳液。

2.3 性能测试与表征

借助CARY630红外光谱仪对乳液形成的涂膜进行了结构特征分析；采用Bettersize2000E型激光粒度分布仪对乳液粒径进行测定；运用HAKAR-spca型接触角测定仪对丙烯酸酯复合乳液薄膜表面的亲疏水特性进行评估；依照GB 1725-1979等标准表征乳液通用性能。

3 结果与讨论

3.1 正交设计

为高效探索较优性能丙烯酸酯复合乳液的配方，以合成乳液成膜后膜的疏水性能为目标函数，本研究设计了一项包含6因素、5水平的正交实验。因素水平设计见表1，实验结果及接触角见表2。

表1 正交设计表

水平	因素					
	环氧/g	AA/g	BA/g	乳化剂/%	引发剂/%	聚合温度/℃
1	3	2	1	2	2	60
2	6	4	2	3	2.5	65
3	9	6	3	4	3	70

续表:

水平	因素					
	环氧/g	AA/g	BA/g	乳化剂/%	引发剂/%	聚合温度/℃
4	12	8	4	5	3.5	75
5	15	10	5	6	4	80

表2 正交实验结果及分析

项目	环氧/g	AA/g	乳化剂/g	引发剂/g	BA/g	聚合温度/℃	接触角/°
1	A1	B1	C1	D1	E1	F1	0
2	A1	B2	C2	D2	E2	F2	84.4
3	A1	B3	C3	D3	E3	F3	85.1
4	A1	B4	C4	D4	E4	F4	72.1
5	A1	B5	C5	D5	E5	F5	0
6	A2	B1	C2	D3	E4	F5	70.2
7	A2	B2	C3	D4	E5	F1	24.6
8	A2	B3	C4	D5	E1	F2	0
9	A2	B4	C5	D1	E2	F3	77.8
10	A2	B5	C1	D2	E3	F4	87.3
11	A3	B1	C3	D5	E2	F4	85.4
12	A3	B2	C4	D1	E3	F5	72.3
13	A3	B3	C5	D2	E4	F1	52.3
14	A3	B4	C1	D3	E5	F2	54.2
15	A3	B5	C2	D4	E1	F3	0
16	A4	B1	C4	D2	E5	F3	0
17	A4	B2	C5	D3	E1	F4	88.6
18	A4	B3	C1	D4	E2	F5	69.7
19	A4	B4	C2	D5	E3	F1	0
20	A4	B5	C3	D1	E4	F2	92.4
21	A5	B1	C5	D4	E3	F2	11.5
22	A5	B2	C1	D5	E4	F3	0
23	A5	B3	C2	D1	E5	F4	65.2
24	A5	B4	C3	D2	E1	F5	84.3
25	A5	B5	C4	D3	E2	F1	81
极差	18.23	21.41	26.16	38.66	28.33	16.26	-

从表2可以看出,以合成乳液成膜后膜的疏水性能为评价指标时,不同因素对膜的接触角因素的重要性:引发剂>乳化剂>BA>AA>环氧>聚合温度。

3.2 乳化剂用量对接触角的影响

当引发剂用量、丙烯酸用量和环氧树脂用量分别为3.5%、9g和6g,BA为环氧树脂的3倍,聚合温度为80℃时,考察乳化剂用量对接触角的影响,结果见图1。

乳化剂对接触角的影响主要体现在它能够显著改变液体在固体表面的润湿性,从而影响接触角的大小。在乳液体系中,乳化剂通过在两种不相溶液体(如油和水)之间形成稳定的界面层,能够有效控制接触角,促

进小液滴的形成和稳定分散,这同样会影响液滴在潜在固体表面上的接触角行为,当乳化剂用量过大时,乳化剂用量过多,可能会导致体系的表面张力过度降低,这可能会影响到液滴在固体表面的铺展动力学,过低的表面张力可能导致液滴在表面上难以形成稳定的接触角。综合考虑,乳化剂用量取3%。

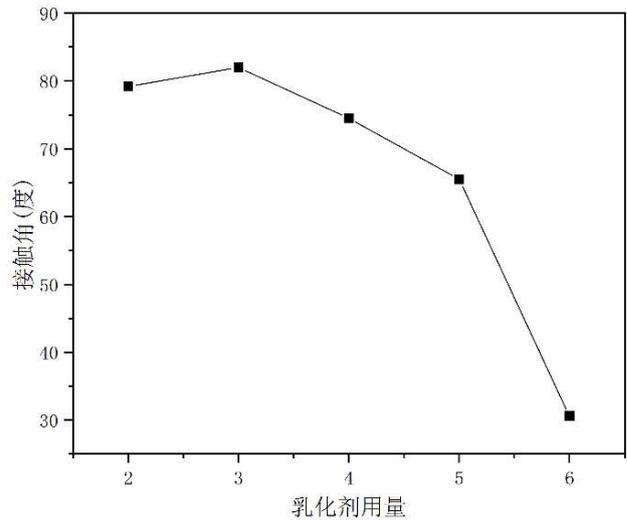


图1 乳化剂用量对接触角的影响

3.3 引发剂用量对接触角的影响

当乳化剂用量、丙烯酸用量和环氧树脂用量分别为3%、9g和6g,BA为环氧树脂的3倍,聚合温度为80℃时,考察引发剂用量对接触角的影响,结果见图2。

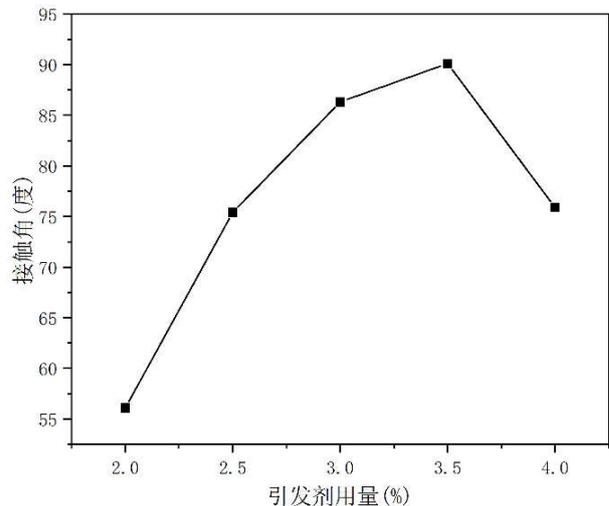


图2 引发剂用量对接触角的影响

引发剂的用量对接触角的影响并不是直接关联的,因为引发剂主要用于控制聚合反应的起始和速率。引发剂主要促使单体转化为聚合物链,影响最终产物的结构和性质,这些变化继而影响材料表面的接触角。引发剂用量过低会直接影响表面官能团的密度,从而直接影响

接触角大小。综合考虑，引发剂用量取3.5%。

3.4 环氧树脂用量对接触角的影响

当乳化剂用量、丙烯酸用量和引发剂用量分别为3%、9g和0.6%，BA为环氧树脂的1倍，聚合温度为80℃时，考察环氧树脂用量对接触角的影响，结果见图3。

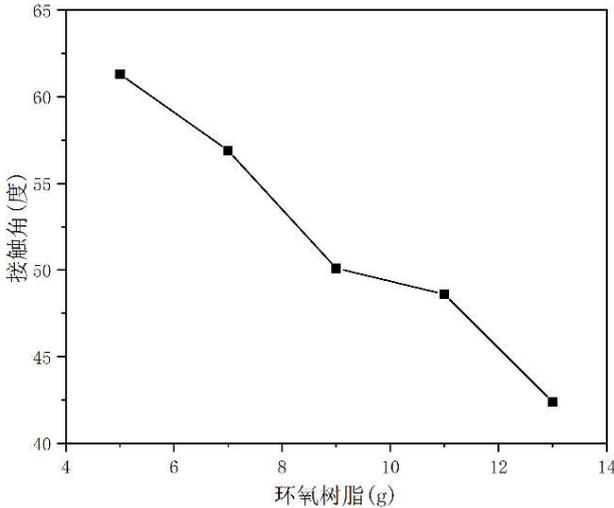


图3 环氧树脂用量对接触角的影响

环氧树脂与固化剂的比例对聚合物的交联密度有重要影响，高交联密度往往使得表面更加致密，可能改变其润湿性，从而影响接触角。但是树脂用量过多而固化剂不足，可能导致固化不完全，表面可能仍然含有较“软”的区域，影响接触角。为此固化剂和环氧树脂用量应当有合适的配比。

3.5 丙烯酸对接触角的影响

当乳化剂用量、引发剂用量、丙烯酸丁酯用量、和

环氧树脂用量分别为3%、3.5%、9g、3.5%和6g，聚合温度为80℃考察丙烯酸对接触角的影响，结果见图4。

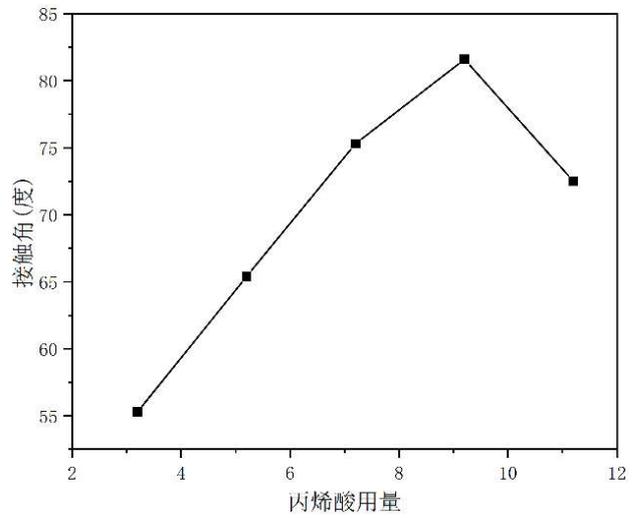


图4 丙烯酸用量对接触角的影响

丙烯酸基团在一定条件下可以参与交联反应，影响聚合网络的密度，这也间接影响材料表面的接触角。交联度的提高可能使得材料表面更致密，影响液体在表面的渗透和铺展，从而影响接触角。综合考虑，丙烯酸用量取9g。

3.6 乳液通用性能

乳液通用性能是确保乳液产品在实际应用中表现良好、满足实际需要的必要步骤。对46号实验条件下制的乳液进行固含量、pH值、吸水率、稳定性等测试来表征其通用性能，具体测试结果见表3。

表3 丙烯酸酯复合乳液性能

性能	性能指标	测试结果	测试方法
乳液外观	蓝光乳白色乳液	蓝光乳白色乳液	目测
pH值	—	3.88	pH计
固含量	—	18%	GB/T 1725-79
表干时间	≤ 2 h	30min	GB/T 1728-1989
实干时间	—	70min	GB/T 1728-1989
单体转化率	—	89%	重量法
钙离子稳定性	无沉淀、絮凝、分层	合格	0.5% CaCl ₂ 48 h
机械稳定性	不破乳无明显絮凝物	合格	离心机10000r/min 3min
稀释稳定性	无分层无沉淀无絮凝	合格	稀释至3%静置72 h
储存稳定性	无分层无沉淀无絮凝	合格	放置室温下
吸水率	—	24%	HG/T 3344-1985

3.7 FT-IR红外分析

采用红外光谱仪对乳液及其形成的涂膜进行FT-IR红

外分析，结果如图5所示。

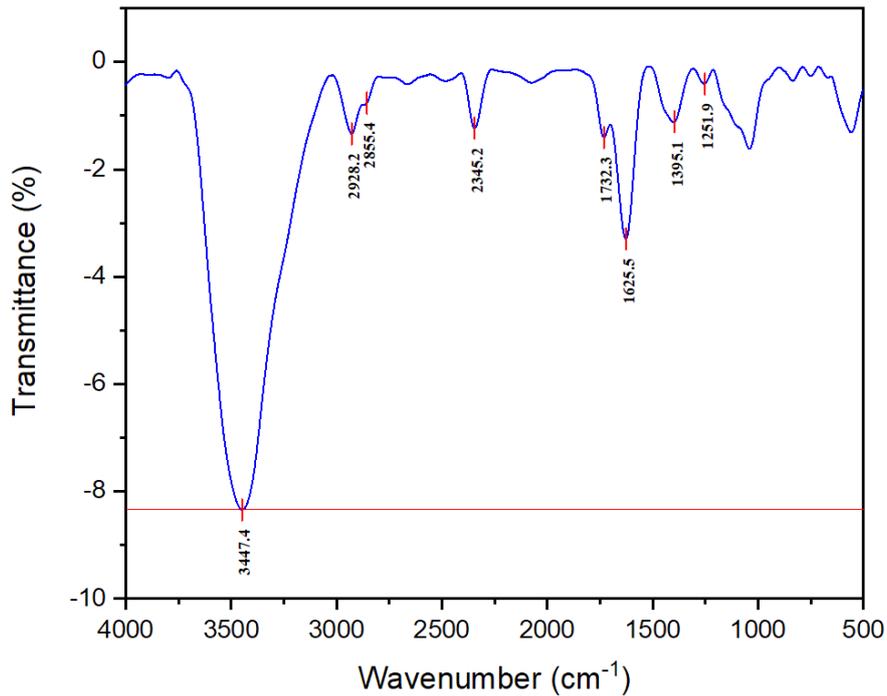


图5 丙烯酸酯复合乳液膜红外谱图

根据图5示, 3447.4 cm^{-1} 处的吸收峰, 代表了羟基 (-OH) 的伸缩振动, 这不仅来自于丙烯酸(AA)的羟基, 也可能源自于环氧树脂开环后的末端羟基, 表明AA单体及环氧开环产物均参与了交联网络的形成; 2928.2 cm^{-1} 与 2855.5 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应 $-\text{CH}_3$ 的对称伸缩振动和 $-\text{CH}_2$ 的反对称伸缩振动, 这些特征峰强烈提示了丙烯酸丁酯(BA)的存在, 表明其侧链烷基结构已成功融入聚合物链中; 2345.2 cm^{-1} 及 1732.3 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 $\text{C}=\text{O}$ (羰基) 的伸缩振动, 直接证明了丙烯酸酯基团的形成, 表明了BA单体的酯基参与了聚合反应; 1395.1

cm^{-1} 及 1251.9 cm^{-1} 峰分别归属为 $-\text{CH}_3$ 的反对称及对称变形振动, 进一步确认了酯链和烷基链在聚合物中的整合, 同时也间接反映了 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的形成与稳定; 环氧树脂E-44 含有苯环结构, 1625.5 cm^{-1} 处表示苯环骨架振动吸收峰, 将直接反映苯环结构的参与, 表明环氧树脂中的芳烃单元同样参与了聚合反应。

3.8 乳液粒径分布测试

取一定量的乳液, 加去离子水分散, 采用纳米 Bettersize 激光粒度分布仪对乳液的粒径进行测定, 测量结果如图6所示。

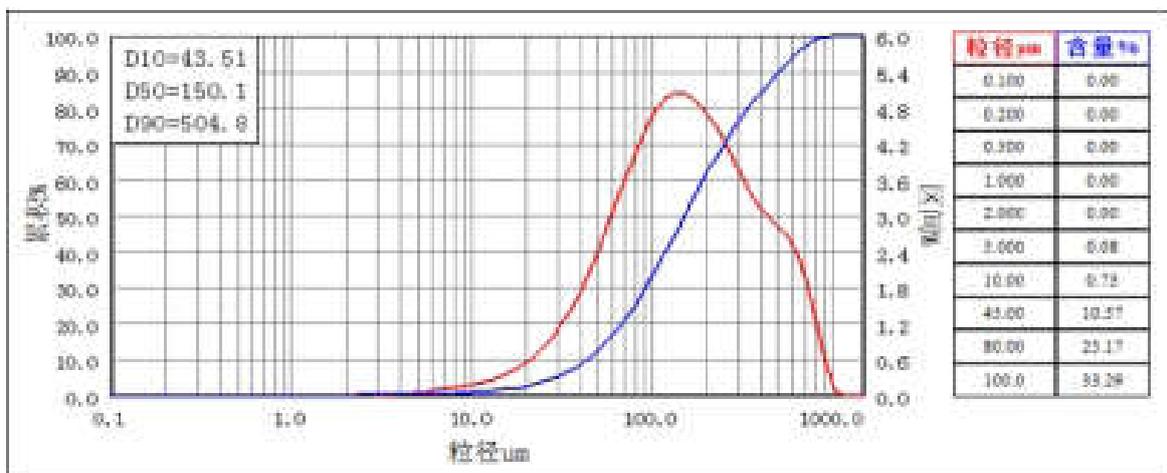


图6 丙烯酸酯复合乳液的粒度分布

乳液的粒径分布对其作为裂缝堵漏的性能有重要影响。较小的粒子(如D10范围内)能够更好地渗透到裂缝之间,从而增强堵漏效果。较大的粒子(如D90范围内)可能在基材表面形成一层保护膜,有助于提升基材的抗水性。D50值作为粒径分布的中位数,代表了乳液中粒子数量的主要分布区域。在此研究中,D50值为150.1 nm,这意味着乳液中的粒子主要集中在该尺寸附近。这一粒径范围可能使得乳液在固化过程中既能够有效渗透到较细的裂隙内部,又能在裂隙表面形成有效的保护膜。

结束语

(1)通过酯化法成功制备出丙烯酸酯复合乳液,利用正交试验设计法寻找到了较优配方,该较优配方制备的乳液不仅展现了良好的乳液稳定性、机械稳定性,且具有优异的钙离子稳定性、机械稳定性、稀释稳定性以及良好的储存稳定性。粒径分布测试显示,乳液粒径适中位同时具有良好的渗透性与表面保护性。

(2)乳液的疏水性测试表明,在适当的条件下,合成的乳液成膜后接触角可以保持在90°左右的较高水平,乳液成膜后具有较好的疏水性,有助于减少液态水向膜后的渗透。

参考文献:

- [1]张星全.高速公路桥面铺装层常见质量问题与解决对策探析[J].山西建筑,2018,44(28):157-158.
- [2]孔保锋.高速铁路桥面防水层破坏机理与整治分析[J].山西建筑,2018,44(28):158-161.
- [3]陈宝玉.寒冷地区混凝土桥梁桥面防水技术研究.内蒙古自治区,内蒙古自治区交通厅赤通鲁公路建设监督管理委员会办公室,2009-03-25.
- [4]裴克梅,董强,徐芸莉,等.环氧丙烯酸酯二级分散体合成及改性研究进展[J].新型建筑材料,2021,48(04):50-53+91.
- [5]刘桂花.混凝土桥面长效防水粘结体系的研发与性能研究[D].重庆交通大学,2016:5.
- [6]罗剑.钢混结构混合桥桥面铺装体系受力分析—桃夭门大桥钢桥面铺装力学分析[D].东南大学,2004:15.
- [7]刘强.水泥混凝土桥面防水粘结层性能研究[J].青海交通科技,2022,34(01):74-79.
- [8]李宇翔.低成本超疏水混凝土涂层制备及其性能研究[D].大连理工大学,2019:10.