

玻璃纤维加工用环氧改性醋丙树脂乳液合成研究

李陶琦

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要: 通过向醋丙树脂分子中引入环氧树脂合成一种环氧改性醋丙树脂乳液, 并对影响合成的因素进行了研究。所合成的乳液在150 °C形成的高分子膜具有优良的耐碱性, 可用于抗碱玻璃纤维无捻粗纱浸润剂的成膜剂和抗碱玻璃纤维网布涂层。

关键词: 醋丙乳液; 环氧树脂改性; 合成; 玻璃纤维; 成膜剂; 涂层

RESEARCH ON THE SYNTHESIS OF EPOXY-MODIFIED VINYL ACETATE - ACRYLATE EMULSION FOR GALSS FIBER PROCESSING

LI Taoqi

(Xi'an Modern Chemical Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract: An epoxy-modified copolymer resin emulsion of vinyl acetate and acrylate was synthesized, and the factors affecting the synthesis were studied. The polymeric film of the emulsion formed at 150°C has excellent alkali resistance, and thus the emulsion can be used as the film-former of the sizing agent for AR-glass fiber roving and the coating for AR-glass fiber mesh fabric.

Key words: vinyl acetate - arylate emulsion; modification by epoxy resin; synthesis; glass fiber; film-former; coating

0 概述

醋丙树脂乳液是醋酸乙烯与丙烯酸酯类单体通过乳液共聚合成的高分子树脂乳液的简称。与醋酸乙烯乳液相比, 其高分子膜具有良好的耐碱、耐水性和较好的粘结力, 因而常用作水性胶粘剂和水性涂料的主要成分, 以及抗碱玻璃纤维无捻粗纱浸润剂的成膜剂和抗碱玻璃纤维网布涂层。

收稿日期: 2006-06-20

作者简介: 李陶琦, 男, 1964年生, 西安近代化学研究所高级工程师, 研究方向: 精细化学品合成。

近年来由于对水性胶粘剂、水性涂料以及抗碱玻璃纤维产品性能要求不断提高, 醋丙树脂乳液已不能满足。但是, 鉴于这类乳液产品具有良好的粘结力及价格优势, 有必要研究通过化学方法引入其它树脂来提高其应用性能, 以获得价廉物美的新型树脂乳液。

环氧树脂有着优良的耐化学药品性能, 特别是耐酸碱性能。将环氧树脂引入醋丙树脂乳液, 能提高醋丙树脂耐酸碱性能及耐水性能, 可用作抗碱玻璃纤维无捻粗纱浸润剂组分及网布涂层, 也可做乳胶涂料的主要成分。

1 实验

1.1 主要原材料

单体: 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸 β -羟乙酯、醋酸乙烯;
环氧树脂: E-54、E-44、E-20、E-12;
助剂: 过硫酸铵、十二烷基硫酸钠、OP-10。
以上原料均为工业品。

1.2 操作步骤

1.2.1 预乳化液制备

将环氧树脂溶于混合单体中, 将乳化剂溶于一定量水中。在装有搅拌装置及滴液漏斗的三口瓶中加入乳化剂水溶液, 搅拌下将环氧树脂与单体混合物通过滴液漏斗于1 h内缓慢加入瓶中, 加完后, 于室温下继续搅拌30 min, 得预乳化液。

1.2.2 乳液聚合

在装有冷凝器、滴液漏斗、搅拌及温度计的四口烧瓶中加入30%预乳化液及30%引发剂, 搅拌下升温至回流。此时开始滴加剩余预乳化液和引发剂。约2 h滴加完毕, 反应保持在回流下进行。滴加完毕后在85 °C~90 °C保温30 min。之后, 冷却至40 °C以下, 过滤, 得乳白略带蓝光的树脂乳液。

1.3 性能测试

1.3.1 乳液粘度

于25 °C用涂4杯测定。

1.3.2 乳液电解质稳定性

取5 g试样, 用蒸馏水稀释至不挥发物含量为5% (质量百分数), 然后用2 mol/L CaCl_2 水溶液滴定至乳液全部破乳为止, 记下消耗的 CaCl_2 溶液的毫升数。

1.3.3 乳液储存稳定性

将5 mL试样装入台式离心分离机中, 于3 000 r/min下分离10 min。上层无水分出者为优, 有1 mm水层为良, 有1 mm水层以上为差。

1.3.4 失重率

将乳液于150 °C烘干2 h使其成1 mm膜。将膜制成20 mm×20 mm正方形试样。将试样于100 °C的10% NaOH 水溶液中浸泡1 h后取出, 水洗至中性, 于110 °C烘干3 h, 根据其浸泡前后的质量计算损失率。失重

率越大, 树脂膜耐碱性越差。

$$\text{失重率} = \frac{\text{浸泡前后质量差}}{\text{浸泡前质量}} \times 100\%$$

1.3.5 凝聚率

将通过乳液聚合反应得到的树脂乳液用100目滤网过滤得到的滤渣用水洗至无色, 于110 °C烘干3 h, 称其质量。

$$\text{凝聚率} = \frac{\text{滤渣质量}}{\text{环氧树脂质量} + \text{单体质量}} \times 100\%$$

1.3.6 乳液膜硬度

按GB1730规定的方法测定。

1.3.7 单体转化率

$$\text{转化率} =$$

$$\frac{\text{试样质量} \times \text{不挥发物含量} - \text{乳化剂} - \text{环氧树脂质量}}{\text{单体质量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 乳化剂的影响

乳化剂是影响乳液稳定性的重要因素。不同类型的乳化剂由于其结构的不同, 对乳液聚合过程及乳液稳定性的贡献不同。非离子乳化剂适于酸性介质中的乳化过程, 但温度高时会影响其乳化能力, 对钙、镁等高价金属离子稳定性好; 阴离子乳化剂的乳化效果不受温度影响, 但对多价金属离子敏感。所以, 在乳液聚合中, 常使用阴离子与非离子复合乳化剂。实验中使用由阴离子乳化剂十二烷基硫酸钠和非离子乳化剂OP-10组成的复合乳化剂, 阴离子与非离子乳化剂配比对乳液合成影响见表1。由表1可知, 随着非离子乳化剂用量的增加, 乳液粘度和凝聚率降低, CaCl_2 消耗量增加。这就说明了乳液电解质稳定性增加, 但单体转化率随非离子乳化剂用量增加而降低, 综合考虑转化率与电解质稳定性等因素, 阴离子与非离子乳化剂配比以1:2为宜。

乳化剂用量也对乳化反应及产物的性能产生影响。表2为乳化剂用量对乳化反应的影响。从表2中可以看出, 随着乳化剂用量的增加, 凝聚物减少, 乳液粘度增大, 贮存稳定性增加。但乳化剂用量增

加的同时,乳液胶膜的失重率增加,耐碱性下降。

综合考虑乳液性能,乳化剂用量以3%为宜。

2.2 引发剂的影响

引发剂是乳液聚合反应重要原料之一,其用量反应有较大的影响。引发剂用量大,乳液聚合反应速率高,单体转化率高,凝聚率低;引发剂用量过小时,聚合反应速率低,反应时间长,产物长时间处在高温下易凝聚。另外,随着引发剂用量增加,乳胶粒径变小,乳液粘度增大,但是,若用量过大,反应则十分剧烈,不易控制,易发生凝聚。根据该反应体系的实际,引发剂用量以0.4%为宜。引发剂用量对聚合反应的影响见表3。

2.3 加料速度的影响

乳液聚合反应是放热反应,加料速度对乳液聚合反应有较大影响。加料速度太快,单位时间内放热量大,表现为反应体系温度升高,反应速度随之升高,体系温度随更高,易发生凝聚,严重时会产生大量凝聚物,导致反应失败。加料速度过慢,单位时间内放热量少,反应体系温度偏低,反应速度慢,反应时间过长,乳液长时间处在较高温度下,也易发生凝聚,对聚合反应产生不良影响。所以,加料速度应以维持反应体系有适度回流为宜。根据此实验的情况,将加料时间控制在2 h为宜。

2.4 环氧树脂的影响

环氧树脂的种类和用量都对乳液聚合反应及聚合膜的性能产生影响。

不同种类的环氧树脂对聚合反应的影响见表4。从表4中可以看出,随着环氧树脂环氧值的减小,相对分子量变大,凝聚率和失重率增加,贮存稳定性变差,耐碱性下降。产生这种现象的原因,一方面

是由于随着环氧值的减小,环氧树脂的相对分子量增加,不易被乳化,导致凝聚率增加和贮存稳定性变差。另一方面,由于分子量大,环氧基较少,与丙烯酸反应产生的交联基团少,导致树脂膜耐碱性和硬度下降。

同一种环氧树脂随着其用量增加,树脂乳液所成膜的硬度和耐碱性增加,但凝聚率和贮存稳定性随之下降。这是因为,用量增加树脂相关的交联度

表1 乳化剂配比对乳液合成的影响

阴离子/m ⁻¹ /非离子/m ⁻¹	粘度/S	凝聚率/%	转化率/%	CaCl ₂ /m ⁻¹
3/1	18.1	3.8	95.1	10.7
2/1	17.5	2.7	94.8	29.3
1/1	16.8	1.4	93.9	69.8
1/2	15.2	0.8	93.5	98.5
1/3	14.8	0.3	92.8	110.2

表3 引发剂用量对聚合反应的影响

引发剂用量/%	粘度/S	凝聚率/%	储存稳定性
0.2	11.9	5.7	差
0.3	12.7	2.6	良
0.4	13.4	1.9	优
0.5	14.1	2.5	优
0.6	14.8	3.2	优

表4 不同环氧树脂对聚合反应的影响

环氧树脂	凝聚率/%	硬度	失重率/%	贮存稳定性
E-54	0.8	0.53	1.85	优
E-44	1.2	0.48	2.47	优
E-20	1.8	0.38	3.62	良
E-14	2.5	0.35	4.19	差

表2 乳化剂用量对乳化反应的影响

乳化剂用量/%	粘度/S	凝聚率/%	转化率/%	失重率/%	储存稳定性
1	13.8	1.8	91.2	1.53	差
2	14.5	1.4	92.4	2.37	良
3	15.2	0.8	93.5	2.95	优
4	15.9	0.4	94.1	3.62	优

增大,硬度和耐碱性随之增加。同时,由于用量增加,在乳化剂用量一定的情况下,树脂不易被乳化,导致凝聚率升高和贮存稳定性下降。

综合考虑环氧树脂对聚合反应及树脂膜性能的影响,选用E-54作为环氧组份,其用量以单体总量的10%为宜。

3 环氧改性醋丙乳液在玻璃纤维加工中的应用

表5 抗碱玻璃纤维无捻粗纱和网布的耐碱性

项目	无捻粗纱	网布	备注
强力保留率/%	86.1	90.7	100 °C饱和Ca(OH)2溶液中浸泡4 h
失重率/%	1.95	1.88	100 °C, 10% NaOH溶液中浸泡1 h

环氧改性醋丙乳液经150 °C烘干成膜后具有优良的耐碱性,能有效的防止玻璃纤维在强碱性介质中被侵蚀,使纤维强度降低、纤维变脆而失去增强作用,可以用作抗碱玻璃纤维无捻粗纱浸润剂的成



(上接第3页)

易沿通道到达很深的部位;另一条是树脂内存在的杂质,尤其是水溶性无机物杂质,遇到水时,因渗透压的作用形成高压区,这些高压区将产生微裂纹,水继续沿微裂纹浸入。此外复合材料制备过程中所产生的附加应力,也会在复合材料内部形成微裂纹,水也能沿着这些裂纹浸入。

进入界面的水,首先是使树脂溶胀,溶胀致使界面上产生横向拉伸应力。这种应力超过树脂与玻璃纤维间的粘结强度时,则界面粘结发生破坏,因此,复合材料的强度会很快降低甚至完全破坏。

3 结论

(1) 纤维的直径越细纤维的强度越高。
(2) 不同直径的纤维所制得的聚酯棒弯曲强度,纤维越细聚酯棒的强度越低,但是变化不是很大。这主要是树脂对纤维的微裂纹进行了很好的修补,因此纤维直径的粗细对复合材料的强度并没有多大的影响。

膜剂和抗碱网布涂层。使用该乳液的玻璃纤维产品的耐碱性如表5所示。从表5中可以看出,使用该乳液的无捻粗纱和网布都有优良的耐碱性。

4 结论

在醋丙乳液中通过化学方法引入环氧树脂可以合成出环氧改性醋丙聚合物树脂乳液。这种乳液在150 °C所形成高分子膜具有优良的耐碱性,可用作抗碱玻璃纤维无捻粗纱浸润剂的成膜剂组份和抗碱玻璃纤维网布涂层。

参考文献

- [1] 胡金生. 乳液聚合. 北京: 化学工业出版社, 1987
- [2] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术. 北京: 机械工业出版社, 2003
- [3] 任川荣, 李陶琦等. 抗碱无捻粗纱浸润剂专用PVAC乳液的研制. 玻璃纤维, 1997(4): 6~8 ■

(3) 聚酯棒在湿态和干态下的弯曲强度均相差100 MPa,说明湿度对复合材料的强度影响比较大,有待进一步提高在湿态下的强度。

参考文献

- [1] 张恒, 张健. 复合材料工艺与性能. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991
- [2] 张耀明, 李巨白, 姜肇中. 玻璃纤维与矿物棉全书. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [3] 张碧栋, 吴正明. 连续玻璃纤维工业基础. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998
- [4] 葛敦世, 陈尚, 王玉梅, 等. 增强型玻璃纤维应用指南. 北京: 中国标准出版社, 2000
- [5] 李国荣. 合成树脂及玻璃钢. 北京: 化学工业出版社, 1995
- [6] 王山根, 潘泽民, 张登高, 等. 先进复合材料力学性能与试验技术. 北京: 光明日报出版社, 1987
- [7] 国家玻璃纤维产品质量监督检验中心. 玻璃纤维标准使用手册. 北京: 中国标准出版社, 2001 ■