

http://pmse.scu.edu.cn

## 三层核壳结构水性环氧-丙烯酸酯复合乳液的可控制备及耐腐蚀性

陈细芳<sup>1,2</sup>, 肖玉玲<sup>1</sup>, 刘如佳<sup>1</sup>, 张 凯<sup>1</sup>

(1.黄冈师范学院化学化工学院 催化材料制备及应用湖北省重点实验室, 湖北 黄冈 438000;  
2. 三峡大学 材料与化工学院, 湖北 宜昌 443002)

**摘要:**首先对环氧树脂进行改性, 改性后的环氧树脂一端连有与丙烯酸酯类单体反应的双键, 另一端保留可交联的环氧基, 再运用结构设计思想, 采用种子乳液聚合法制备了含改性环氧树脂丙烯酸酯聚合物(内核)-“惰性”丙烯酸酯(中间层)-含羧基丙烯酸酯聚合物(外壳)结构的稳定型水性环氧-丙烯酸酯复合乳液, 并对乳液进行了结构表征和耐腐蚀性测试。结果表明, 改性后环氧树脂与丙烯酸酯类单体成功发生了乳液聚合, 制备的复合乳液既保留了环氧基又引入了羧基; 含中间层的3层结构乳液的稳定性和涂膜耐腐蚀性优于相同配方的常规核壳乳液, 设置的“惰性”中间层起到了预期作用; 中间层质量分数对复合乳液涂膜耐腐蚀性有较大影响, 当中间层质量分数为26%时, 温度随机多频调制差示扫描量热分析方法计算出的中间层厚度为14.51 nm, 涂膜在3.5% NaCl 溶液浸泡7 d后 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 为 $1.66 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 经其涂膜覆盖的马口铁在3.5% NaCl 溶液浸泡30 d后, 马口铁表面铁元素含量仍保持95.29%。

**关键词:**水性环氧-丙烯酸酯复合乳液; 结构设计; 3层结构; 中间层厚度; 温度随机多频调制差示扫描量热分析; 耐腐蚀性  
**中图分类号:**                      **文献标识码:** A              **文章编号:** 1000-7555(2022)12-0001-10

随着环保法规的日趋严格, 水性环氧树脂涂料越来越受关注。但是由单一环氧树脂制备的水性涂料在性能上无法与溶剂型涂料抗衡, 而环氧树脂-丙烯酸酯复合乳液具有环氧树脂和丙烯酸酯的优点。然而, 由于环氧树脂的疏水性, 很难进行乳液聚合。研究者们<sup>[1,2]</sup>往往通过提高环氧树脂与丙烯酸酯单体的反应能力来给予解决, 但制备的乳液存在稳定性和耐腐蚀性难以兼具的问题<sup>[3]</sup>。随着粒子设计理论的发展和运用, 制备具有多层结构的乳胶粒成了近年来研究的热点<sup>[3-6]</sup>。Liu等<sup>[7]</sup>采用相反转方法制备了环氧树脂乳液作为核, 在此基础上制备了3层结构的环氧-丙烯酸酯乳液, 乳化剂含量占单体总量的12%。通过结构设计在相互反应的核壳层中间设置障碍层, 理论上可避免聚合和贮存过程中核壳层间的官能团发生反应, 然而中间层在受到核和壳的膨胀张力时是否具有足够的强度而保持其

完整性是关键问题<sup>[6,8]</sup>。中间层太薄易破裂, 乳液不稳定, 聚合或贮存时就会发生反应; 中间层太厚, 聚合物链节难以扩散相遇, 乳液虽然稳定, 但成膜时丧失了自交联性能从而耐腐蚀性差<sup>[9]</sup>。因此, 中间层设计及厚度对制备出稳定和耐腐蚀性兼具的水性环氧-丙烯酸酯复合乳液有重要意义, 但截止至目前, 尚未见学者有此研究。

本文首先对环氧树脂进行改性, 改性后的环氧树脂一端连有与丙烯酸酯类单体反应的双键, 另一端保留了可交联的环氧基, 再采用种子乳液聚合法制备了含改性环氧树脂丙烯酸酯聚合物(内核)-“惰性”丙烯酸酯(中间层)-含羧基丙烯酸酯聚合物(外壳)结构的稳定型水性环氧-丙烯酸酯复合乳液, 并对乳液进行了结构表征和耐腐蚀性测试。利用结构设计思想, 在含环氧基的丙烯酸酯聚合物层和含羧基的丙烯酸酯聚合物层间设置了“惰性”中

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0267

收稿日期: 2022-04-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21808078)

通讯联系人: 张凯, 主要从事树脂水性化研究, E-mail:250610408@qq.com

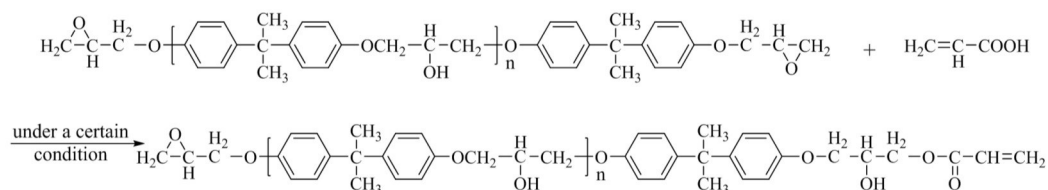


Fig.1 Synthesis route of modified epoxy

Tab. 1 Factors for the synthesis of three-layer core-shell structured waterborne epoxy- acrylate composite emulsion latex

	Raw material	Process
Backing material	NaHCO <sub>3</sub>	Heated to 80 °C with vigorous stirring
	DSB	
	H <sub>2</sub> O	
Seed composition	APS	Dripped off in 15 min, kept at 80 °C for 10 min
	MMA	
	BA	
Core composition	MMA	Simultaneous dropwise addition, monomer dripped off in 2 h; after adding core monomers, the addition of core initiator was stopped, and kept warm for 20 min
	BA	
Core initiators	Modified E-44	Simultaneous dropwise addition, the transition monomer and remaining core initiator dripped off in 1 h, kept at 80 °C for 20 min
	APS	
	DSB	
Transition monomers	H <sub>2</sub> O	Simultaneous dropwise addition, the monomer and initiator dripped off in 2 h, increased to 85 °C for 30 min
	MMA	
	BA	
Shell composition	MMA	Simultaneous dropwise addition, the monomer and initiator dripped off in 2 h, increased to 85 °C for 30 min
	BA	
	MAA	
Shell initiators	APS	Simultaneous dropwise addition, the monomer and initiator dripped off in 2 h, increased to 85 °C for 30 min
	H <sub>2</sub> O	
	CO-436	
	OP-10	

间层,运用调制差示扫描量热分析(TOPEM-DSC)技术计算出中间层厚度,以期解决水性环氧树脂稳定性和耐腐蚀性难以同时兼顾的难题。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>):分析纯,天津凯通试剂公

司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)和 $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA):均为分析纯,购于天津大茂试剂厂;过硫酸铵(APS)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF):均为分析纯,购于国药集团试剂公司;十二烷基硫酸钠(SDS):化学纯,国药集团试剂公司;十二烷基联苯醚磺酸钠(DSB)、壬基酚聚氧乙烯醚硫酸铵(CO-436):均为工业级,上海忠

诚精细化工有限公司；烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)：化学纯，上海山浦化工公司；环氧树脂(E-44)：工业品，山东优索化工科技公司。

## 1.2 制备方法

**1.2.1 改性环氧树脂的制备：**在250 mL四颈烧瓶中加入50 g环氧树脂，置于电热恒温水浴锅中搅拌并升温至75 °C，之后缓慢滴加0.25 g N,N-二甲基甲酰胺和9.46 g丙烯酸的混合液，控制在0.5~1 h滴完。75 °C保温30 min，升温至80 °C保温3 h以上，至酸值<0.03 mg/g，出料。

**1.2.2 3层结构水性环氧-丙烯酸酯复合乳液的制备：**在带有搅拌器、冷凝管和温度计的四口烧瓶中，按照配方加入一定量的釜料(引发剂占总单体质量分数的0.17%)，在80 °C的水浴中快速搅拌至釜料温度升至80 °C，再通过兰格蠕动泵匀速滴加种子单体(占总单体质量分数10%，总单体中MMA, BA, 改性E-44和MAA质量比为43:48:8:1)，控制在15 min滴完。保温10 min后同时滴加核单体和核引发剂(占总单体质量分数的0.11%)，控制核单体在2 h左右滴完，保温20 min，同时滴加过渡单体和剩余的核引发剂，控制在1 h左右滴完，保温20 min。最后

同时滴加壳单体和壳引发剂(占单体质量分数的0.17%)，控制在1.5~2 h滴完，在80 °C保温30 min，出料即得3层结构水性环氧-丙烯酸酯复合乳液(3层结构复合乳液基本工艺如Tab. 1所示，制备过程如图2所示)。

## 1.3 测试与表征

**1.3.1 FT-IR 分析：**采用美国Perkin Elmer公司的Spectrum BX型傅里叶变换红外光谱仪测定样品。在溴化钾片上滴加样品烘干成膜，再室温扫描。波数扫描范围为500~4000  $\text{cm}^{-1}$ ，分辨率0.4  $\text{cm}^{-1}$ 。

**1.3.2 TEM 表征：**取少量复合乳液，采用日本日立公司H-7650型透射电镜(TEM)测试乳胶粒的结构。乳液稀释至固含量为0.1%左右，用质量分数为2%的磷钨酸进行负染。

**1.3.3 SEM 及 SEM-EDS 分析：**取乳液于聚四氟乙烯模具成膜，烘干后将胶膜放置于液氮中进行脆断，采用Sigma-300型扫描电镜(德国Zeiss)观测乳胶膜断面(马口铁表面)的微观形貌。加速电压为15 kV。能谱仪型号为Smartedx。

**1.3.4 AFM 分析：**采用德国Bruker Dimension IconAFM观测复合乳液成膜的表面形貌。

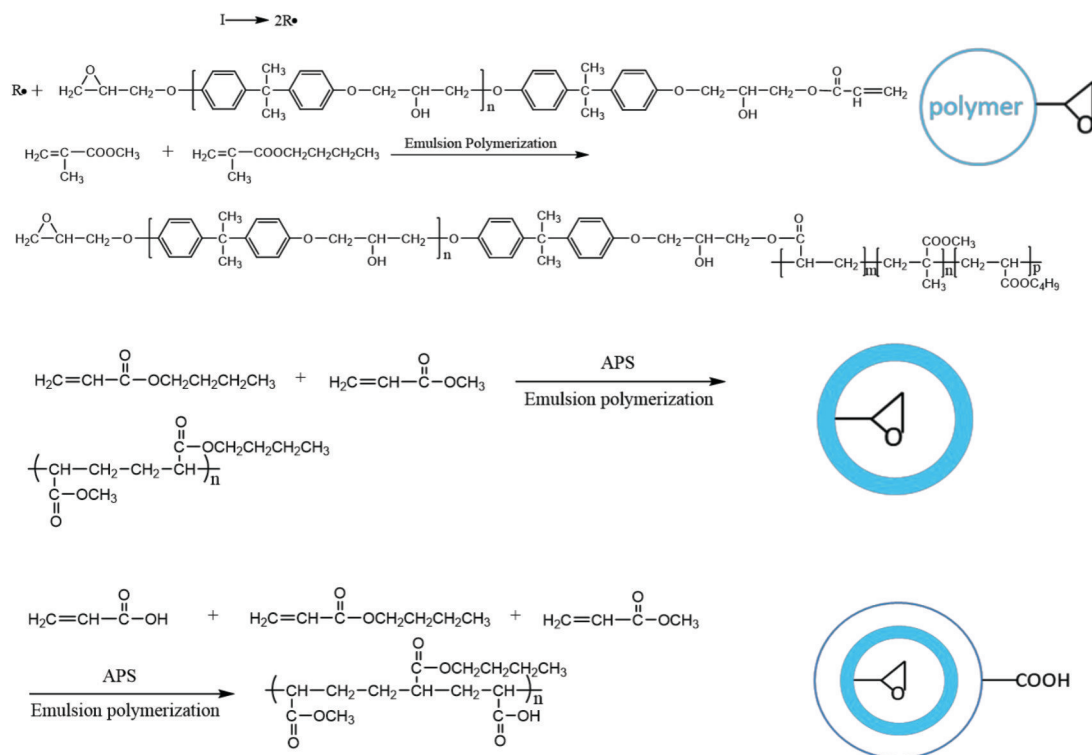


Fig.2 Schematic of waterborne epoxy-acrylate composite emulsion latex with "core-intermediate-shell" three-layer structure

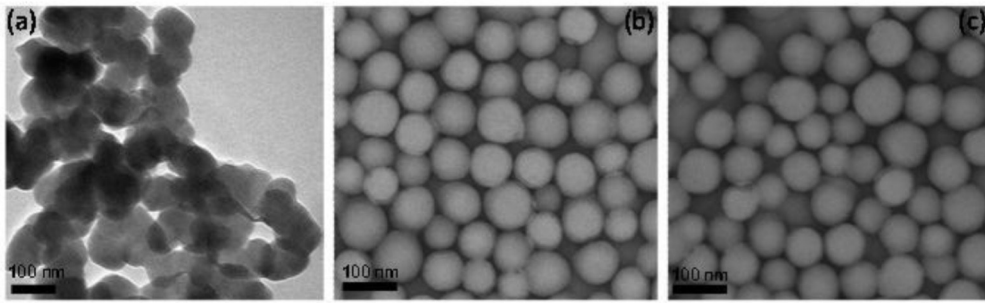


Fig.3 TEM of (a) E-44, and that of waterborne epoxy- acrylate composites with (b)conventional core-shell structure and (c) three-layer core-shell structure

**1.3.5 粒径分析:**取少量乳液,用蒸馏水稀释至固含量为0.05%左右,取3 mL左右置于比色皿中,用90Plus PALS动态光散射激光粒度仪测定乳胶粒子的粒径及其分布。

**1.3.6 EIS分析:**交流阻抗谱采用三电极体系,以制备的涂层为工作电极(工作面积约 $7.068\text{ cm}^2$ ),碳电极为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,将制备好的涂层浸泡在3.5%NaCl溶液中。采用华辰CHI660E电化学工作站测量,待开路电压稳定后,设置交流阻抗参数。扫描频率为 $0.01\sim 1\times 10^5\text{ Hz}$ ,振幅电压为0.01 V。随后以1 mV/s的速率测定塔菲尔曲线,扫描范围为开路电压 $\pm 0.25\text{ V}$ 。

**1.3.7 调制差示扫描量热法(TOPEM-DSC):**用机械制冷的美国TA公司的DSC 25于多重频率的随机温度调制模式下测定膜的玻璃化转变温度和比热容。升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,氮气气氛,调制振幅为

$1\text{ }^\circ\text{C}$ 。样品质量控制在5~10 mg之间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水性环氧-丙烯酸酯复合乳液的结构表征

**2.1.1 TEM:**由于环氧树脂E-44的疏水性和其与丙烯酸酯类单体反应活性差等原因,聚合时E-44容易游离出来。由E-44直接制备的水性环氧-丙烯酸酯复合乳液胶粒呈不规则球型,甚至有些黏连,看不到明显的核壳结构(Fig.3(a))。经改性后E-44制备的水性环氧-丙烯酸酯复合乳液胶粒呈规则球型,粒径大小约为90 nm,可以看到明显的核壳结构(Fig.3(b~c)),几乎没有游离E-44,说明改性后E-44参与乳液聚合的能力提高了。但由于3层结构中各层聚合物的差异性不大,3层结构不明显。

**2.1.2 SEM:**对比外乳化环氧树脂E-44和丙烯酸酯乳液直接共混乳液胶膜断面SEM(Fig.4(a))、由E-44

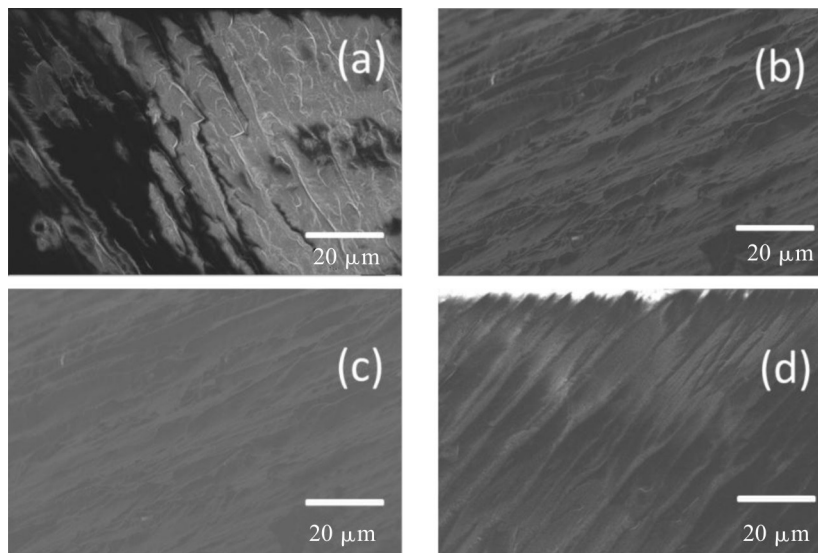
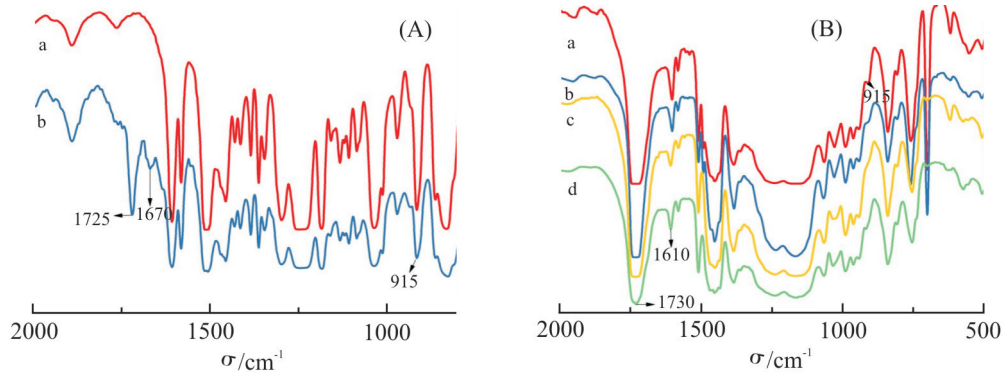


Fig.4 SEM of epoxy- acrylate composites

(a): blend; (b):unmodified E-44; (c):conventional core-shell structure; (d): three-layer core-shell structure





**Fig.5** FT-IR spectra of (A) epoxy resin and modified epoxy resin (a: epoxyresin; b: modified epoxy resin)and (B) waterborne epoxy-acrylate composites (a: three-layer core-shell composite after polymerization; b: three-layer core-shell composite after 180 d; c: conventional core-shell composite after 180 d; d: conventional core-shell composite after polymerization)

直接制备的水性环氧-丙烯酸酯复合乳液胶膜断面 SEM (Fig.4(b))、经改性后 E-44 制备的常规结构水性环氧-丙烯酸酯复合乳液胶膜断面 SEM (Fig.4(c)) 和经改性后 E-44 制备的 3 层结构水性环氧-丙烯酸酯复合乳液胶膜断面 SEM (Fig.4(d))。可以发现,直接共混胶膜呈明显的两相结构,经改性后 E-44 制备的常规结构水性环氧-丙烯酸酯复合乳液胶膜相分离程度最小,经改性后 E-44 制备的 3 层结构水性环氧-丙烯酸酯复合乳液胶膜相分离程度次之。进一步说明改性后 E-44 与丙烯酸酯类单体成功进行了乳液聚合,同时也表明 3 层结构的中间层一定程度上阻碍了核层与壳层的相容。

**2.1.3 FT-IR:** Fig.5(A) 为未改性环氧树脂和改性环氧树脂的红外光谱图。对比发现,1670  $\text{cm}^{-1}$  是碳碳双键的特征吸收峰,1725  $\text{cm}^{-1}$  是 C=O 的吸收峰,915  $\text{cm}^{-1}$  是环氧基的特征吸收峰,说明改性环氧树脂分

子链段上引入了碳碳双键,同时保留了部分环氧基。Fig.5(B) 为经改性后 E-44 制备的 3 层结构水性环氧-丙烯酸酯复合乳液胶膜的 FT-IR (谱线 a,b) 和经改性后 E-44 制备的常规结构水性环氧-丙烯酸酯复合乳液胶膜的 FT-IR (谱线 c,d)。以上图谱均在 915  $\text{cm}^{-1}$  出现了环氧基的特征吸收峰,1730  $\text{cm}^{-1}$  出现了酯羰基的特征吸收峰,1610  $\text{cm}^{-1}$  出现了羧酸羰基的特征吸收峰,表明改性环氧树脂与丙烯酸酯类单体成功发生了聚合反应,且聚合结束后,复合乳液的聚合物保留了环氧基。仔细观察发现,3 层结构的 915  $\text{cm}^{-1}$  的环氧基吸收峰较常规结构的环氧基吸收峰强度大,且强度随贮存时间变化不大,而常规结构乳液放置 180 d 后 915  $\text{cm}^{-1}$  的环氧基几乎消失。表明乳液贮存时,3 层结构的中间层有效阻隔了核层环氧基和壳层羧基发生反应,提高了复合乳液的贮存稳定性。

**Tab. 2** Emulsion properties of different mass fractions of intermediate layer

Mass fraction of the middle layer/%	Wet gel mass when upon discharging/ ( $\text{g} \cdot 200 \text{ g}^{-1}$ )	Zeta/mV	Mean particle size (after polymerization) / nm	pH (after polymerization)	pH(after 180 d)	Stability (after 180 d)
16	8.59	-18.36	78.51	6	7	Little condensate
21	5.35	-34.37	84.08	6	6	No sight of condensate
26	4.21	-32.85	89.35	6	6	No sight of condensate
31	6.10	-21.27	89.63	6	6	No sight of condensate
36	7.03	-20.56	95.26	6	7	Little condensate

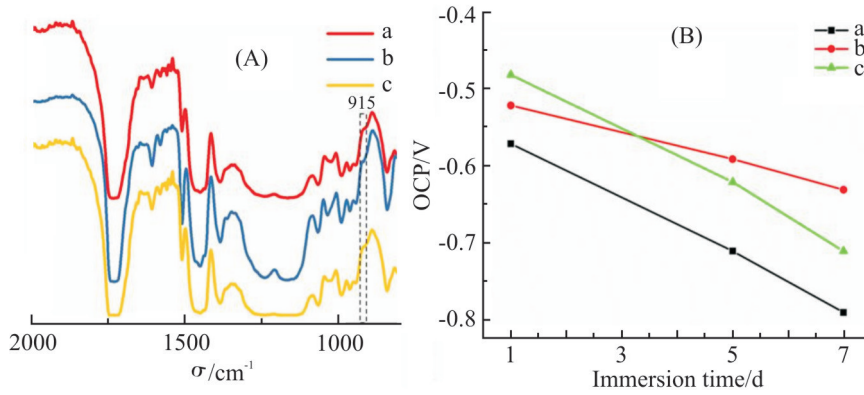


Fig.6 (A) FT-IR spectra of three-layer core-shell waterborne epoxy-acrylate composites;(B) open circuit potential(OCP) at different time intervals of immersion with the mass fraction of intermediate layer of (a)21% (b)26% and (c)31%

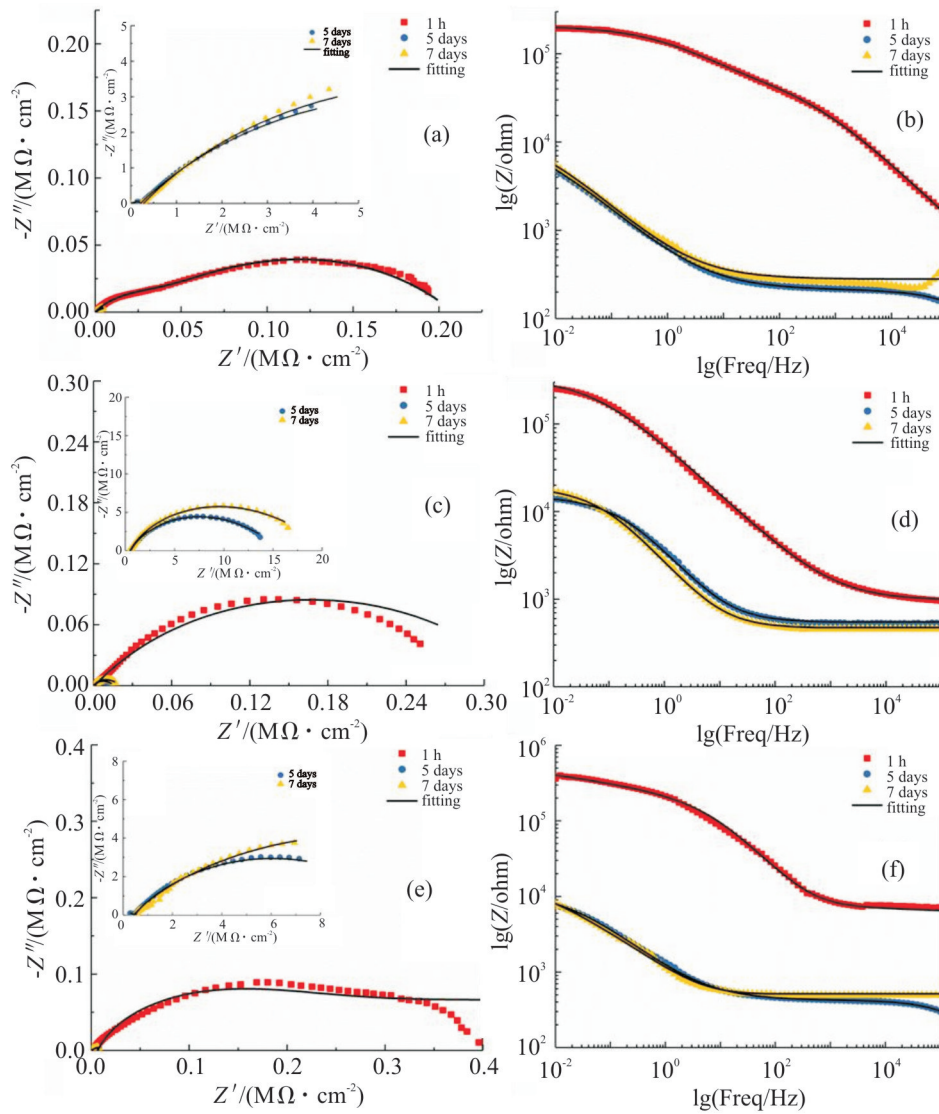


Fig.7 Nyquist plots (left) and Bode plots (right) of different samples at different time intervals of immersion with the mass fraction of intermediate layer of (a,b)21% (c,d)26% and (e,f)31%

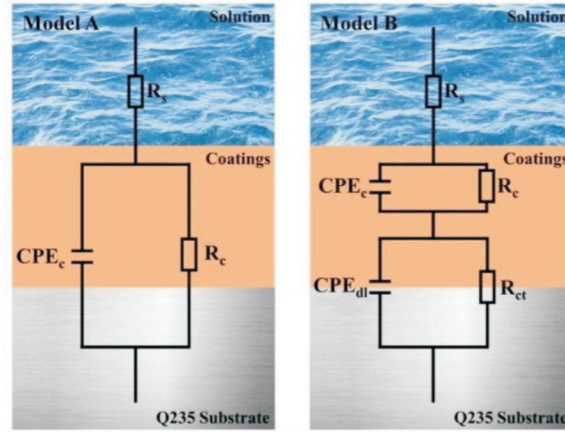


Fig.8 Equivalent electrical circuits (EEC)

Tab. 3 Values of impedance parameters extracted from the equivalent models

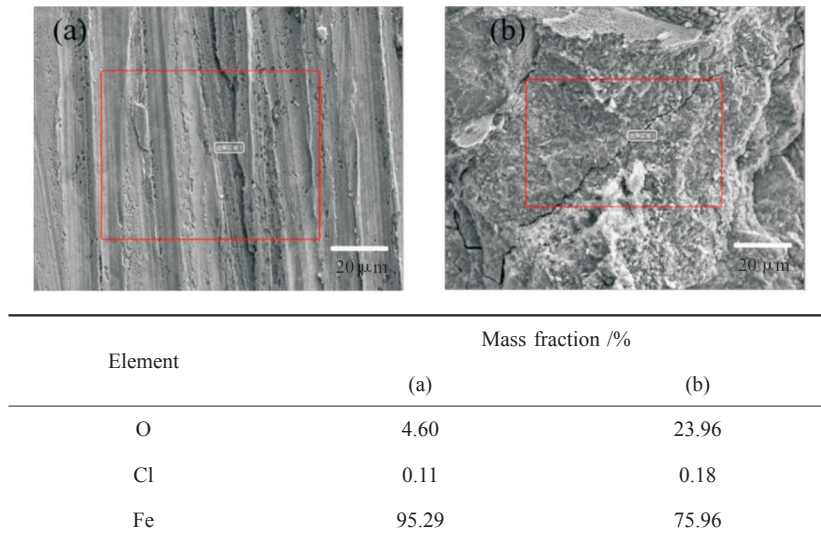
Sample	Time/d	CPE <sub>c</sub>		R <sub>s</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>dl</sub>		R <sub>ct</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )
		Q <sub>c</sub> /(F·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>n<sub>1</sub></sup> )	n <sub>1</sub>		Q <sub>dl</sub> /(F·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>n<sub>2</sub></sup> )	n <sub>2</sub>	
21%	1	2.32×10 <sup>-7</sup>	0.59	5.00×10 <sup>4</sup>	2.07×10 <sup>-6</sup>	0.52	1.58×10 <sup>5</sup>
	5	3.09×10 <sup>-6</sup>	0.68	4.14×10 <sup>3</sup>	7.52×10 <sup>-4</sup>	0.57	3.26×10 <sup>3</sup>
	7	8.54×10 <sup>-5</sup>	0.56	3.19×10 <sup>3</sup>	8.59×10 <sup>-4</sup>	0.48	2.43×10 <sup>3</sup>
26%	1	1.12×10 <sup>-6</sup>	0.57	7.22×10 <sup>4</sup>	1.54×10 <sup>-6</sup>	0.51	5.37×10 <sup>5</sup>
	5	2.02×10 <sup>-5</sup>	0.72	5.92×10 <sup>4</sup>	7.22×10 <sup>-5</sup>	0.65	1.57×10 <sup>4</sup>
	7	1.93×10 <sup>-5</sup>	0.68	2.58×10 <sup>4</sup>	2.43×10 <sup>-5</sup>	0.65	1.89×10 <sup>4</sup>
31%	1	2.34×10 <sup>-6</sup>	0.63	7.58×10 <sup>5</sup>	2.44×10 <sup>-7</sup>	0.79	9.68×10 <sup>5</sup>
	5	1.82×10 <sup>-4</sup>	0.47	3.19×10 <sup>3</sup>	3.09×10 <sup>-4</sup>	0.53	9.29×10 <sup>3</sup>
	7	2.32×10 <sup>-4</sup>	0.45	3.23×10 <sup>3</sup>	2.35×10 <sup>-4</sup>	0.55	9.63×10 <sup>3</sup>

## 2.2 中间层质量分数对水性环氧-丙烯酸酯复合乳液稳定性及涂层耐腐蚀性的影响

研究发现,中间层的质量分数对复合乳液稳定性和乳液涂膜耐腐蚀性均有影响。在其他条件均相同的情况下,考察了中间层为甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯(MMA+BA),质量分数不同时的复合乳液的综合性能(见 Tab.2)。由表可知,中间层质量分数在 21%~31%时,乳液的聚合和贮存稳定性较好。Fig. 6(A)为其他条件相同而中间层质量分数不同(21%~31%)时,新鲜乳液的红外光谱,由图可知,聚合结束时,复合乳液聚合物中均可看到环氧基的吸收峰。Fig. 6(B)为其他条件相同而中间层质量分数不同(21%~31%)时,乳液涂膜在 3.5%NaCl 中浸泡时,开路电压随浸泡时间的变化,表明中间层质量分数为 26%时,乳液涂膜开路电压随浸泡时间延长

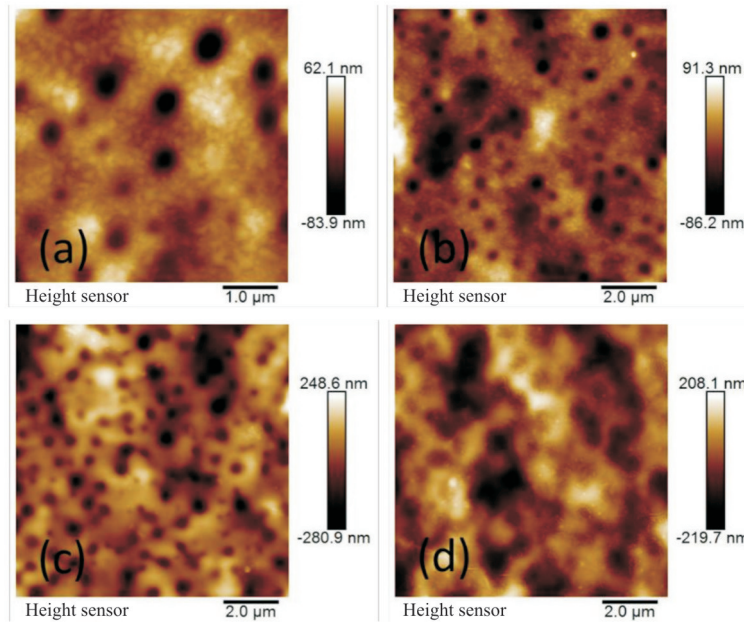
降幅最小,浸泡 7 d 后涂层的 OCP 值仍为 -0.63 V。

为进一步研究中间层质量分数对乳液涂膜耐腐蚀性的影响,采用 EIS 监测了不同涂层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为。Fig.7(a~f)为其他条件相同而中间层质量分数不同(21%~31%)时,乳液涂膜在 3.5% NaCl 溶液中的奈奎斯特图和伯德图。采用 ZSimpWin 软件(ZSimpWin 3.60)使用 Fig.8 中的 2 个等效电路(EEC)拟合 EIS 数据(模型 A 是浸泡初期;模型 B 是浸泡后期电解质溶液均匀渗透涂层)。从等效模型中提取的阻抗参数值如 Tab.3 所示。由图表可知,中间层质量分数对涂膜的耐腐蚀性有较大影响,当中间层质量分数为 26%时,复合乳液表现出优异的防腐性能。涂膜在 3.5% NaCl 溶液浸泡 7 d 后,|Z|<sub>0.01Hz</sub> 为 1.66×10<sup>4</sup> Ω·cm<sup>2</sup>。



**Fig.9 SEM images of steel surfaces with the protective coatings peeled off after exposure to 3.5% NaCl solution for 30 d**

(a): three-layer core-shell emulsion coating; (b): conventional core-shell emulsion coating. The elemental compositions of rust were obtained by EDS within the red square



**Fig.10 AFM images of waterborne epoxy-acrylate composite emulsion film**

(a): conventional core-shell and cured at room temperature; (b): conventional core-shell and cured at high temperature; (c): three core-shell and cured at room temperature; (d): three core-shell and cured at high temperature

为进一步研究3层结构复合乳液涂膜的耐腐蚀性,分别取经3层结构复合乳液涂膜(中间层质量分数为26%)和常规核壳结构复合乳液(配方同3层结构乳液配方,区别是将过渡单体同核单体混合滴加。)涂膜覆盖的马口铁在质量分数3.5% NaCl溶液

浸泡30 d后,剥去涂膜后对马口铁表面进行SEM-EDS分析,如Fig.9。由图可知,经3层结构复合乳液涂层覆盖的马口铁浸泡30 d后,表面腐蚀程度明显低于常规核壳结构,表面铁含量明显高于经常规结构复合乳液涂层覆盖的马口铁浸泡30 d后的表面,



而氧和氯含量则低于相应的常规结构复合乳液涂层覆盖的马口铁浸泡 30 d 后的表面。结果表明, 3 层结构复合乳液成膜时, 核层的环氧基和壳层的羧基发生自交联反应, 形成了致密的膜, 提高了耐腐蚀性。同时采用 AFM 表征了 3 层结构复合乳液(中间层质量分数为 26%)和常规核壳结构复合乳液(配方同 3 层结构乳液配方, 区别是将过渡单体同核单体混合滴加。)不同温度成膜的形貌(Fig.10)。可以发现, 3 层核壳结构乳液高温膜交联密度最高且较为均匀, 说明 3 层核壳结构乳液成膜过程中, 随着水分的不断蒸发, 乳胶粒间接触坍塌, 聚合物链节扩散, 分布在核层的环氧基与壳层的羧基不断反应, 实现自交联<sup>[10]</sup>。

### 2.3 3 层核壳结构水性环氧-丙烯酸酯复合乳液乳胶粒中间层厚度

中间层质量分数对乳液涂膜耐腐性有较大影

响, 当中间层质量分数为 26% 时, 耐腐蚀性最好。为究其原因, 采用 TOPEM-DSC 对其他条件相同中间层而质量分数不同的水性环氧-丙烯酸酯复合乳液进行了表征, 乳胶粒子的具体形态参数, 如核层半径、中间层厚度和壳层厚度及各层含量如 Tab.4 所示, 方法参考文献<sup>[1]</sup>。由 Tab.4 可知, 由于中间层质量分数不同, 即便总配方、中间层组成、壳层组成和质量分数等条件相同, 乳胶粒 3 层之间的相容程度不一样, 中间层厚度与理论设计的中间层质量分数变化不呈同向关系。中间层质量分数为 26% 的复合乳液, 核层和壳层相分离相对较大, 中间层厚度合适。复合乳液贮存时, 3 层结构的中间层有效阻隔了核层环氧基和壳层羧基发生反应, 保证了复合乳液的贮存稳定性, 成膜时环氧基和羧基又可以发生自交联反应, 形成致密的膜, 提高了耐腐蚀性。

**Tab. 4 Data of modified waterborne epoxy-acrylate composite emulsion obtained from TOPEM-DSC curves for the determination of layer thickness**

Mass fraction of intermediate layer	21%	26%	31%
$\Delta C_{pc0}/(J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1})$	0.242	0.278	0.219
$\Delta C_{ps0}/(J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1})$	0.372	0.372	0.372
$\Delta C_{pc}/(J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1})$	0.103	0.091	0.087
$\Delta C_{ps}/(J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1})$	0.149	0.134	0.144
$\omega_c$	0.426	0.327	0.397
$\omega_i$	0.400	0.360	0.387
$\omega_s$	0.174	0.313	0.216
$R_c/nm$	59.06	57.94	65.89
$R_i/nm$	12.31	11.63	13.49
$R_s/nm$	7.14	14.51	10.25

where  $\Delta C_{pc0}$  and  $\Delta C_{ps0}$  are  $\Delta C_p$  at Tg for the pure core polymer and shell polymer latex, respectively;  $\Delta C_{pc}$  and  $\Delta C_{ps}$  are the  $\Delta C_p$  for the core phase and shell phase of the latex particle at their corresponding Tg, respectively;  $\omega_c$ ,  $\omega_i$ , and  $\omega_s$  are the mass fraction of the core, intermediate layer and shell layer of the latex calculated by TOPEM-DSC method, respectively;  $R_c$ ,  $R_i$ , and  $R_s$  are the thickness of the core, intermediate layer and shell layer of the latex calculated by TOPEM-DSC method, respectively

## 3 结论

(1) 改性后环氧树脂与丙烯酸酯类单体成功发生了乳液聚合。通过结构设计思想, 在环氧基与羧基间设置有效障碍, 合成了具有“核-中-壳”3 层结构稳定的水性环氧树脂-丙烯酸酯复合乳液。3 层结构的中间惰性层有效阻隔了核层环氧基与壳层羧基之间的反应, 保证了复合乳液的贮存稳定性。

(2) 含中间层的 3 层结构乳液的稳定性及耐腐蚀性优于配方相同的常规核壳乳液。中间层质量分数对乳液涂膜耐腐性有较大影响。通过 TOPEM-DSC 技术能够计算出复合乳胶粒中间层厚度, 具有适宜厚度的“惰性”中间层的复合乳液在贮存时能阻隔核层的环氧基与壳层羧基反应, 成膜时又不妨碍两者的反应, 有望解决水性环氧树脂复合乳液稳

定性和耐腐蚀性难以同时兼顾的难题。

#### 参考文献:

- [1] Duan Y F, Huo Y D, Duan L. Preparation of acrylic resins modified with epoxy resins and their behaviors as binders of waterborne printing ink on plastic film[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 535: 225-231.
- [2] Zhang K, Li L, Chen X F, *et al.* Controlled preparation and properties of acrylic acid epoxy-acrylate composite emulsion for self-crosslinking coatings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139: 51441.
- [3] Zhang K, Chen X F, Xiao Y L, *et al.* Enhanced anticorrosion properties through structured particle design of waterborne epoxy-styrene-acrylate composite emulsion[J]. *Coatings*, 2021, 11: 1-19.
- [4] Song Q, Yan P, Wang H, *et al.* Preparation and characterization of multi-layer core-shell polysiloxane/PSt/PMMA latex[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2012, 41: 339-343.
- [5] Jana M, Hedvika Z, Stepan P, *et al.* Property study of structured self-crosslinking acrylic latex binder: effect of molar mass and particle design[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 258-266.
- [6] Yuan T, Liang B, Huang J J, *et al.* Effect of shell thickness on morphology and opacity ability of hollow styrene acrylic latex particles[J]. *Material Reports*, 2019, 33(4): 724-728.  
袁腾, 梁斌, 黄家健, 等. 壳层厚度对中空苯丙乳胶粒结构形态及遮盖性的影响[J]. *材料导报*, 2019, 33(4): 724-728.
- [7] Liu L Z, Li J F, Zhang X R, *et al.* The preparation of a three-layer "core-shell" structured epoxy-acrylate emulsion[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 47184-47190.
- [8] 邵庆辉, 李辉, 胡剑青, 等. 中间层对核包覆比对聚合物中空乳胶粒的影响[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2013, 41(10): 20-25.  
Shao Q H, Li H, Hu J Q, *et al.* Effects of encapsulation ratio of intermediate layer to core on polymeric hollow latex particles [J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2013, 41(10): 20-25.
- [9] 陈细芳, 王宏雨, 张凯. 水性环氧-丙烯酸酯复合乳液制备研究进展[J]. *涂料工业*, 2019, 49(12): 72-76.  
Chen X F, Wang H Y, Zhang K. Research progress on preparation technology of waterborne epoxy-acrylate composite emulsion[J]. *Paint & Coatings Technology*, 2019, 49: 72-76.
- [10] Buckmann A J P, Overbeek G C, Stals P J M, *et al.* Polymeric aziridines: a breakthrough in waterborne crosslinking[C]//The Fourth International Coatings Frontier Technology Seminar. Beijing: European Coatings Academy, 2021: 33-39.

## Controlled Preparation and Anticorrosion Properties of Multilayer Core-Shell Waterborne Epoxy-Acrylate Composite Emulsion

Xifang Chen<sup>1,2</sup>, Yuling Xiao<sup>1</sup>, Rujia Liu<sup>1</sup>, Kai Zhang<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Key Laboratory for Processing and Application of Catalytic Materials, Huanggang Normal University, Huangzhou 438000, China; 2. College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

**ABSTRACT:** Acrylic acid modified epoxy resin containing terminal double bond with the partial retention of epoxide group was synthesized. A stable waterborne epoxy-acrylate composite emulsion containing modified epoxy resin acrylate polymer (core) - inert polyacrylate (intermediate layer) - carboxyl acrylate polymer (shell) was successfully prepared by emulsion copolymerization and characterized by structural design. And the corrosion resistance of the composite latex films was studied. The results show that there is a successful emulsion copolymerization between modified epoxy resin and acrylate monomer, and the obtained composite emulsion has the partial retention of epoxide group and the introduced carboxyl group; the stability and corrosion resistance of the three-layer composite emulsion with intermediate layer are better than those of the conventional core-shell emulsion, and the set intermediate layer can indeed play an expected role; the mass fraction of intermediate layer has great influence on the corrosion resistance of coatings. When the mass fraction of intermediate layer is 26%, the thickness of the middle layer calculated by temperature random multi-frequency modulation DSC is 14.51 nm,  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  is  $1.66 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  for the three-layer core-shell coatings after the 7d immersion of 3.5% NaCl solution, and the content of iron on tinplate remains 95.29% after immersed in 3.5% NaCl solution for 3 d, the coatings are peeled off to expose the steel surface.

**Keywords:** waterborne epoxy-acrylate composite latex; structure design; three-layer structure; thickness of the middle layer; multi-frequency modulation DSC; anticorrosion