

水性环氧树脂的制备和固化机理的探讨

马承银, 郑文姬, 胡慧萍, 陈启元, 卢翠红

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要:探讨了以环氧树脂、甲基丙烯酸和丙烯酸丁酯为原料, 由接枝的路线合成水可分散性环氧树脂的制备、乳化及固化成膜一系列的反应机理, 对过程进行了分析, 并讨论了有关因素对各步反应的影响。

关键词:水性环氧树脂; 接枝; 乳化; 固化机理

环氧树脂自 1930 年由瑞士卡斯坦和美国格林里合成, 1947 年国外开始了工业化生产以来, 以其优异的粘结性、附着性、稳定性、耐化学品性、绝缘性及机械强度等特性, 广泛地用于涂料、粘合剂及复合材料等各个领域。

随着资源与能源危机的出现和人们环境与健康意识的不断增强, 水性涂料因其具有安全、低 VOC (挥发性有机物) 等显著特点, 自国际上从 20 世纪 70 年代研究开发以来, 逐渐成为溶剂型涂料替代品之一^[1]。水性环氧树脂涂料的研制也变得非常活跃。

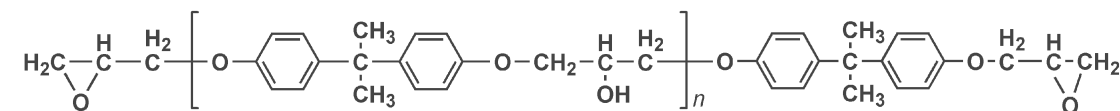
水性环氧树脂涂料的性能可与溶剂型环氧涂料相媲美。它不但保持了溶剂型环氧树脂涂料的优点, 而且具有自身的突出优势。表现在该混合体系可在室温和潮湿的环境中固化, 有合理的固化时间, 并保证有很高的交联密度, 广泛应用于食品罐头、蓄水箱及船舱内壁涂料、高性能的环境适应型地坪涂料以及钢铁和船舶的防腐蚀涂料等。国外对水性环氧涂料的研究至今为止已经历了四代发展^[2], 其产品已经系列化。

有多种途径可以将环氧树脂分散于水中, 如机械法^[3]、化学改性法^[4]和相转法^[3,5]。其中化学改性法可以制得自乳化型环氧树脂乳液, 不需外加乳化剂, 所得乳液的分散相粒子尺寸很小(几十到几百纳米), 放置稳定性好, 可以根据需求, 用不同的改性剂使环氧树脂获得不同的独特性能。这是其它两种方法无法比拟的优越之处。化学改性法分为阳离子型、阴离子型和非离子型, 阴离子型是文献报道较多的一种。

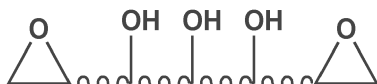
在自由基引发剂 BPO 的作用下, 丙烯酸类单体可以接枝于环氧树脂的主链上, 而使环氧树脂分散于水中, 属于阴离子改性法的一种。本文针对丙烯酸类水性环氧树脂乳液体系, 在前人工作的基础上, 总结了其接枝、乳化以及固化成膜的机理。

1 接枝过程机理的分析

本文讨论的环氧树脂是双酚 A 型的, 其结构式通为

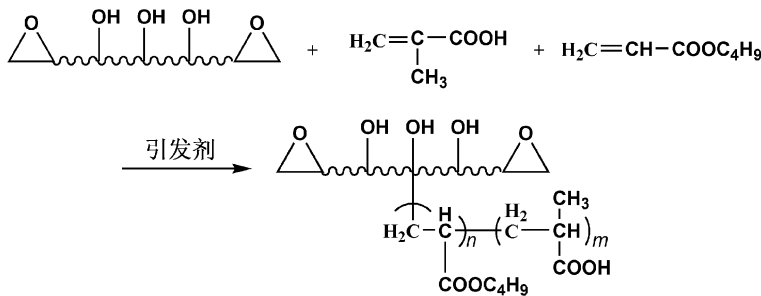


可简写为:

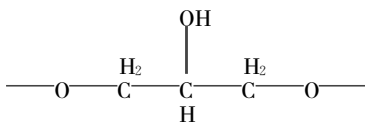


采用自由基活性较强的 BPO 做引发剂, 可以将丙烯酸单体接枝到环氧骨架上, 得到不易水解的接枝

共聚物,其机理为自由基反应。接枝过程可描述为:



国外有关环氧树脂和丙烯酸单体进行接枝共聚反应的报道较多。其中 Woo^[6,7] 首先报道了环氧树脂和丙烯酸接枝的机理以及影响接枝共聚的因素,并且探讨了接枝物的流变性和喷涂雾化性;Robinson^[8] 也在同年进行了相关报道。本实验主要是通过引发剂 BPO 受热分解,产生的自由基进攻环氧树脂主链上的脂肪碳原子:



即环氧树脂分子中的亚甲基或次甲基成为活性点,而引发丙烯酸单体聚合。最终的产物是环氧树脂接枝丙烯酸树脂的接枝物、未接枝的环氧树脂和单体的均聚物及共聚物三部分组成。当反应物环氧树脂分子量为 3000 时,以丙烯酸接枝反应产物体系可具体描述为:(1) 37%的环氧树脂未接枝;(2) 61%的丙烯酸单体聚合生成游离的丙烯酸共聚物;(3) 39%的丙烯酸单体接枝到 53%的环氧树脂上。

Woo 还用¹³C 核磁共振谱描述了环氧树脂-丙烯酸共聚物中接枝点的特征,用速率理论研究了接枝反应的选择性,并且构造了环氧丙烯酸模型化合物。谱图共鉴别出 5 个接枝峰,3 个来自亚甲基—CH₂—二级碳,2 个峰来自三级碳—CH—。在—CH₂—与—CH—接枝的比率为 1:2.7^[9]。

用简单的速率理论可以说明反应的选择性。该理论认为给定反应的速率遵循 Arthenius 公式 $k = A \exp(E_a/RT)$ 。对于所研究的反应,希望指数前因子 A 接近常数。因此,反应的相对速率将受活化能 E_a 的支配。这主要跟化学键断裂的相对强度以及过渡态的极性有关。用 AM1 半经验分子轨道法进行量子力学计算,对于线形的环氧树脂,一些系数列于下表:

表 1 二级碳和三级碳上的 CH 键的数据比较
Table 1 Data compare of secondary and tertiary carbonhydrogen bonds

结构	键解离能/(kcal/mol)	键长/(eH)/ $\bar{a}$	基离解热/eV
$\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OO}$	89.0	1.125	8.34
$\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OO}$	93.0	1.121	8.61

注:表格中数据是针对结构式中的斜体 CH 键而言。

表 1 说明了三级碳比二级碳有更高的反应活性。从两类碳原子的局部电荷也可以解释其稳定性的高低。由于相邻苯醚基的给电子特征,使得二级碳稍带部分负电荷(−0.03Q、−0.06Q),而三级碳由于键链的羟基的吸电子效应而稍带部分正电荷(+0.03Q)。因此,过渡态极性的影响是主要的,基团优势在电正性碳上形成。另外,生成的三级正性碳基团比二级正性碳基团有较大的偶极矩。这种三级正性碳基团在极性溶剂例如乙二醇丁醚中很稳定。而且,根据脱氢反应过渡态的电离势与焓之间的经验关系,认为可用基团解离势估计 Swain-Lupton 共振参数的大小。该共振参数可表示因共振引起的单个被占有轨道的能量的稳定。根据计算这种共振有利于生成三级正性碳中心基团。

以上分析表明,环氧树脂上的次甲基氢比亚甲基氢更容易脱去,而在该位置上进行自由基接枝聚合反应。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

接枝反应进行的程度还跟环氧树脂分子量的大小密切关系。更具体地说,是与可被进攻的脂肪族碳原子的结构单元的多少直接联系。由环氧树脂的通式可知其分子量的表达式为:

$$M=340+284n$$

当采用小分子量环氧 E-44 时,它的分子量由环氧值计算出约为 500 左右,此时 $n \approx 1$ 。也就是说,它的分子结构中只有一个这样的重复单元;若是高分子量的环氧(如上述提到的分子量为 3000),重复单元的数目就是 $n \approx 10$ 。因此丙烯酸接枝环氧树脂需采用相对高分子量的环氧树脂,会得到水分散性更好的乳液。

尽管重复单元中的三个碳原子都可能被引发接枝反应,但由于位阻的影响,最多只可能有一个碳原子被引发。也就是说,反应会按照重复单元与甲基丙烯酸的摩尔比为 1:1 进行。容易知道,不可能每一个重复单元都参与接枝反应,而甲基丙烯酸也同样有自聚的倾向,二者作用叠加的结果,使反应物的最佳配比依然保持在 1:1 左右。

由于甲基丙烯酸类单体的接枝反应只在环氧主链上脂肪碳原子上,对环氧树脂的环氧官能度并无影响,因此环氧基团没有被破坏,保留了它可以室温固化的性能。

接枝反应在 3h 之内完成,此时单体大部分参加反应,转化率可达 98% 以上。

2 乳化过程的分析

溶液体系丙烯酸接枝环氧树脂产物呈米黄色半透明状液体。使其乳化一般在 50℃ 条件下进行,其具体过程为:高速搅拌下加入氨水或者有机胺和少量水的混合物,将体系 pH 调至 7.5~8.5,此时体系逐渐转变成不透明或者半透明的乳白色液体。然后加水将体系的固含量达到要求的数值,继续保温 0.5h。

体系之所以能完成从溶液到乳液的转变,起作用的主要是羧酸根阴离子。接枝反应产物是一个自乳化结构。环氧树脂先被自由基进攻产生活性点,再与甲基丙烯酸及丙烯酸丁酯共聚,形成聚丙烯酸酯的侧链。这种结构类似于高分子乳化剂。调节甲基丙烯酸与丙烯酸丁酯的比例是重要的。甲基丙烯酸提供水分散性,丙烯酸丁酯可以改善环氧树脂的刚性。若是丙烯酸丁酯比例太大,生成的单体共聚物的量就会增加。环氧树脂虽可溶于丙烯酸单体中,却和丙烯酸酯不相容,这会使乳液在存放过程中可能产生相分离。故接枝反应过程中,要严格控制单体滴加的速度,尽量减少单体聚合物的生成。接枝物乳化后得到的乳液粒子结构形状示意图如图 1 所示。

接枝反应之后的产物如果不加碱中和,是很难直接分散于水中,这是由于羧基的缔合作用所致。在用水稀释时,体系的粘度变化是异常的,如图 2 中曲线 1 所示。在逐渐加水的过程中,体系完成了从油包水到水包油的状态转变。设聚合物溶液的初始状态在 A 点,加少量水后,粘度较快地下降;继续稀释,粘度变化不大,紧接着,粘度开始上升,直至一最高值,此时甚至可使搅拌发生困难。再加水,粘度则陡然下降。此时体系的固含量可达 20%~30%,粘度约为 0.1Pa·s,它和聚合物溶液用有机溶剂稀释以及普通的乳胶用水稀释的情况完全不同。如图 2 中曲线 2、3 所示。

Wicks 对上述现象做了解释,认为“水溶性”聚合物水溶液只是分散体而非真正的溶液。具体可解释如下:

(1)刚开始加水粘度下降,是由于水的加入,减少了离子对的缔合,使分子内疏水部分即环氧主链的相互作用加强,形成比较紧密的构型,因此粘度下降;

(2)当水量逐渐增多时,溶剂的极性增加,分子间的非极性部分聚集起来,形成另一相,导致粘度上升。聚集体类似胶束,非极性部分朝里,羧酸根离子朝外,共溶剂部分进入胶束内部,将聚合物溶胀,因此粘度变大;

(3)当再加水时,粘度又迅速下降,因为此时的聚集体不再像原来那样拥挤,内相体积分数下降,溶剂析出,聚集体也发生收缩而变小。由于聚集体中有共溶剂的溶胀作用,故会比无溶胀的普通硬球状胶乳,在相同浓度下有更高的粘度。

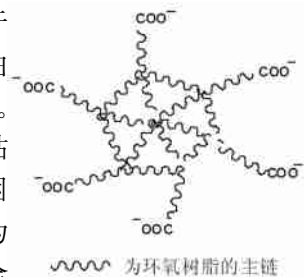


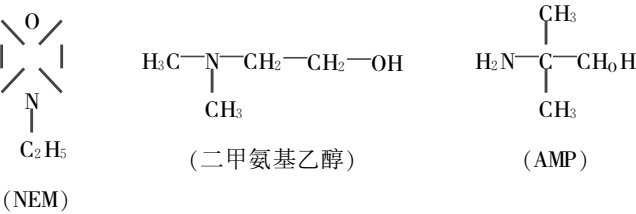
图 1 水性环氧树脂乳液粒子的结构

Figure 1 Structure of waterborne epoxy particle

另外,用胺中和接枝物时,所需中和剂量比理论值要低得多。这是另外一个异常现象。若用理论量甚至低于理论量时,pH 值可超过 7。这是由于羧基大部分是处于聚集体的表面,它们很容易与胺进行反应。但总有一些羧基被包括在聚集体的内部。胺是亲水性分子,很难进入粒子内部去参与反应。故在进行中和时要注意胺的加入量。

体系粘度变化的情况与环氧树脂的分子量以及羧基的含量有关。聚合物分子量越高,粘度的峰值越高;羧基含量越高,聚合物水溶性越好,粘度峰值越低。这两个因素共同制约着体系粘度的变化。

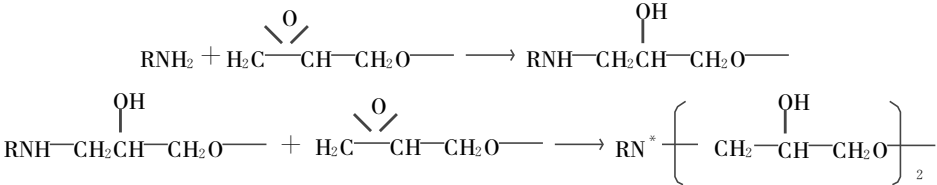
中和剂胺的选择也很重要。胺的用量越少,体系粘度越低,因而在固定应用粘度下会有较高的固含量。但胺的量有一最低值,低于此值,体系将变得不稳定。此最低值与胺的分子结构有关,一般说来,有如下秩序:二甲氨基乙醇<三乙胺<三丙胺。通常使用的都是羟基胺,但 *N*-乙基吗啉(NEM)也是很有有效的胺。选择合适的胺不仅对分散体的稳定性很重要,还会影响到涂料的储存稳定性与固化反应。水性涂料大都可用氨基树脂为固化剂。当使用第一种类型的 MF 树脂(HMMM,六甲氧基甲基三聚氰胺)时,使用一级胺、二级胺或三级胺都可以;但若用第二类 MF 树脂时,一级胺和二级胺便不能使用,因为氨基树脂分解产生的甲醛可以和一级胺和二级胺反应。当用二甲氨基乙醇为中和剂时,它的羟基可以和树脂中的酯基发生酯交换反应,因而形成不挥发的胺,这可影响烘烤时交联反应的进行。如果用 2-氨基-2-甲基丙醇(AMP),则由于不仅羟基可以反应,而且分子上的一级胺也可参与反应,因此相当于一个交联剂,比二甲氨基乙醇好。



3 固化成膜机理

改性后的“水溶性”环氧树脂,可以采用环氧树脂常规的固化剂固化,如 HMMM、多乙烯多胺等。HMMM 与环氧树脂的反应需要酸催化,且在 125~135℃ 下固化 30min。它和改性环氧树脂中的羟基和羧基反应,形成交联结构。反应进行的机理有 SN1 和 SN2 两类^[10]。

由于接枝点形成于环氧树脂主链上,环氧基团没有被破坏掉,因此又可以进行室温固化,固化剂可选用多乙烯多胺,反应可表示如下:



胺的活性为伯胺高于仲胺,脂肪胺活性高于芳香胺。通常要用过量 10%~20% 的胺,这样可得到溶解性优良的漆膜。为了改善环氧树脂与胺的相容性,通常采用改性产物包括酰胺化的多胺、聚酰胺和环氧-多胺加成物。这些固化剂大都是将多元胺固化剂进行扩链、接枝、成盐,在分子中引入非极性基团,从而改善它们与环氧树脂的相容性,使其既是交联剂又具有乳化剂的功能。

从成膜的历程来看,水性环氧树脂涂料作为一种乳液涂料,其成膜机理与一般的聚合物乳液涂料如丙烯酸乳液的成膜有很大的区别,同时与溶剂型环氧树脂涂料的成膜也不完全相同。一般聚合物乳液涂

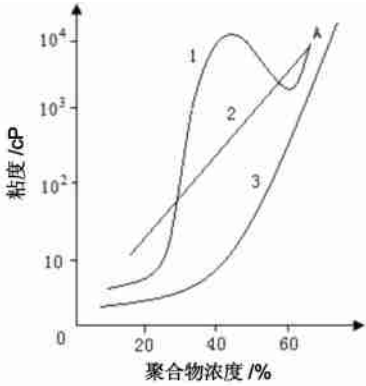


图 2 EP-MAA 共聚物粘度曲线
(1)用水稀释 (2)丁醇稀释
(3)普通乳胶
Figure 2 viscosity curve of
EP-MAA copolymer

料的固化成膜为一物理过程,分散相粒子的玻璃化温度较低,在水分挥发后就形成紧密堆积的结构,并在毛细管压力作用下凝结成膜。在溶剂型环氧树脂涂料体系中,环氧树脂和固化剂均以分子形式溶解在有机溶剂中,形成的体系是均相的,固化反应在分子之间进行,因而固化反应进行得比较完全,所形成的涂膜也是均相的^[12]。

水性环氧树脂涂料为多相体系,环氧树脂以分散相形式分散在水相中,水性环氧固化剂则溶解或分散在水中。固化过程中既有物理变化又有化学变化。Wegmann 描述出了水性环氧树脂乳液粒子聚集成膜的过程^[13,15]。将环氧树脂与固化剂两组分混合后的体系涂布在基材上,在比较适宜的温度条件下,水分蒸发得很快。当大部分水分蒸发后,环氧树脂乳胶粒子相互接触,形成堆积结构,残余的水分和固化剂分子则处在环氧树脂分散相粒子的间隙处。随着水分的进一步蒸发,环氧树脂分散相粒子开始凝结,形成更为紧密的六边形排列结构。

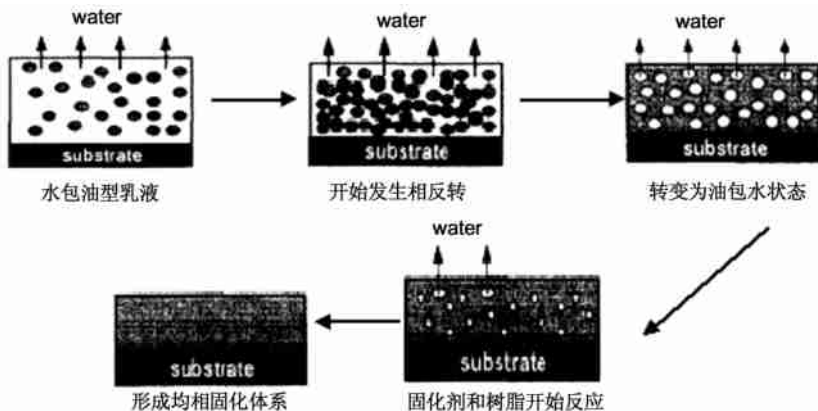


图 3 水性环氧树脂乳液相反转成膜示意图

Figure 3 Sketch map of film formation by phase inversion of waterborne epoxy resin

与此同时,固化剂分子扩散到环氧树脂分散相粒子的界面及其内部发生固化反应。该固化成膜机理也可解释为水性环氧树脂体系由水包油的状态向油包水转变,如图 3 所示,与接枝环氧树脂的乳化过程刚好相反^[14]。

Misra 等^[14]也对环氧树脂乳液的固化进行了研究,认为整个过程包括水的蒸发、粒子的聚结、固化剂的扩散和交联反应的发生,固化速率低的体系会得到更均一的漆膜。固化反应是由固化剂向环氧树脂分散相粒子的扩散速度所决定的,这与溶剂型环氧树脂体系相比其固化成膜过程更为复杂。固化剂分子首先和环氧树脂分散相粒子的表面接触发生固化反应。随着固化反应的进行,环氧树脂分散相的分子量和玻璃化温度逐渐提高,使得固化剂分子向环氧树脂分散相粒子内部的扩散速度逐渐变慢。这就意味着环氧树脂分散相粒子内部进行的固化反应较其表面的少,内部交联密度也较低。同时随着固化反应的进行,环氧树脂分散相粒子逐渐变硬,粒子之间凝结成膜变得困难。因此,与水性环氧相比,溶剂型环氧形成的涂膜更为连续均匀。它的固化速度与下列因素有关:

第一,分散相的粒径。粒径越小,固化越易趋于完全;

第二,分散相环氧树脂颗粒的粘度和玻璃化温度。此水性环氧体系中,环氧树脂颗粒为含溶剂的高粘度溶液,随着固化反应的进行扩散会越来越慢;

第三,胺固化剂与环氧树脂的相容性。两者的相容性越好,固化剂越容易向环氧树脂内扩散,有利于固化。环氧树脂是亲油的,而胺类固化剂则是亲水的,更易溶解于水中。因此,只有当水分挥发到一定程度,固化剂才能与环氧开始交联反应。

水性环氧树脂乳液的固化和成膜性直接影响涂膜的性能,如硬度、光泽、耐水性和耐溶剂性等。要保证涂膜固化完全,首先是使分散相的粒径尽可能小。其次少量的溶剂可起到成膜助剂的作用,有利于提高涂膜的质量;同时应提高胺固化剂与环氧树脂的相容性。

参考文献:

[1] 孙凌,陈声瑞.上海化工,1991,(5);19~21.
[2] Galgoci E C. An Overview of Ambient-cure Waterborne Epoxy Resin Coating Technology. <http://www.resins.com>.
[3] 杨振忠,许元泽,徐懋,等.高分子通报,1997,3(3);190~194.
[4] 顾宇昕,黄玉惠,廖兵,等.高分子学报,1999,4;477~482.
[5] Kojima S, Moriga T, Watanabe Y. J Coat Technol, 1993, 65(818);25~38.
[6] Woo T K. Amer Chem Soci, 1981, 45; 516~527.
[7] Woo T K, Ting V, Evans J, et al. Amer Chem Soci,1982,54(6);283~300.
[8] Robinson P V. J Coat Technol, 1981, 53(674);23~30
[9] Woo T K. Prog Org Coat, 1993,21;371~385.
[10] 洪啸吟,冯汉保.涂料化学,北京:科学出版社,2000.178~183.
[11] 陶永忠,陈铤,顾国芳.胶体与聚合物,2001,19(2);19~22.
[12] Wegmann A. Polymer Paint Color Journal, 1996,(9);18~27.
[13] Wegmann A. Polymer Paint Color Journal, 1996,(6);30~38.
[14] Misra S C, Manson J A, Vanderhoff J W. Modern Paint Coat, 1978,12;27~31
[15] Wegmann A. Prog Org Coat, 1997,32(1);231~239.

Discussion of the Mechanism of the Preparation and
the Curing about Water-borne Epoxy Resin

ZHENG Wen-ji, MA Cheng-yin, HU Hui-ping, CHEN Qi-yuan, LU Cui-hong
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Water-borne epoxy resin has been synthesized by grafting route, epoxy resin, methacrylic acid, butyl acrylic as primal materials. The mechanism of the preparation, emulsification and curing of the resin were described, and the whole course was analyzed. The correlative factors on each step reaction were discussed in detail.

Key words: Water-borne epoxy resin; Grafting; Emulsification; Curing mechanism