

环氧树脂水性化体系研究进展

朱 方^{1*}, 赵宝华², 袁兆蓉¹

(1. 江苏工业学院化工系, 常州 213016; 2. 中石化建常州涂料研究院, 常州 213016)

摘要:系统地介绍了目前国内外环氧树脂水性化的研究进展, 总结了环氧树脂水性化体系的特点与应用, 并提出一种水性环氧树脂乳液制备的新方法。

关键词:水性; 环氧树脂; 制备

近年来, 环境保护日益受到人们的重视, 许多国家相继颁布了控制挥发性有机化合物(VOC)的法规, 执行标准愈加严格。涂料向高固体分和水性化方向发展已成为涂料界的共识, 其中水性涂料由于其高度环保而倍受青睐。环氧树脂具有化学稳定性好、粘接性好和电绝缘性高等特点, 因而环氧树脂的水性化成为各国研究水性涂料的重点之一。水性环氧树脂的主要特点是防腐性能优异, 具有低 VOC 气味较小、使用安全以及可用水清洗等优点, 除用于汽车涂料外, 还可用于金属罐装涂料以及电器、医疗器械等领域。

1 环氧树脂水性化技术

1.1 机械法

将环氧树脂用球磨机、胶体磨、均氏器等磨碎, 加入乳化剂, 激烈搅拌即得环氧树脂分散体。机械法制备水性环氧树脂乳液的优点是工艺简单、成本低廉, 所需乳化剂的用量较少, 但乳液中环氧树脂分散相微粒的尺寸较大, 约 $10\mu\text{m}$ 左右, 粒子形状不规则且粒度分布较宽, 所配得的乳液稳定性差, 并且乳液的成膜性能也不是很好, 且非离子表面活性剂的存在, 影响涂膜的外观和防腐性能。图 1 说明了机械法制备环氧树脂水分散体系的过程^[1]。

1.2 相反转法

相反转法是一种制备高分子树脂乳液较为有效的方法, 几乎可将所有的高分子树脂借助于外加乳化剂的作用并通过物理乳化的方法制得相应的乳液。相反转原指多组分体系中的连续相在一定条件下相互转化的过程, 如在油/水/乳化剂体系中, 当连续相由水相向油相(或从油相向水相)转变时, 在连续相转变区, 体系的界面张力最低, 因而分散相的尺寸最小。通过相反转法将高分子树脂乳化为乳液, 其分散相的平均粒径一般为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。

我国在这方面的研究较多, 如徐宝学等^[2]采用 OP-10 和十二烷基磺酸钠复合乳化剂对环氧树脂 E-51 进行乳化, 乳化温度为 70°C 或更低, 采用相反转法, 获得了稳定性优良的环氧树脂乳液。

新型乳化剂的合成大多采用环氧树脂的改性产物, 这主要是因为采用环氧树脂改性的乳化剂与本体环氧树脂有非常好的结构相似性, 使得乳化剂的疏水部分同环氧树脂相容形成一体, 即增加了乳化效率,

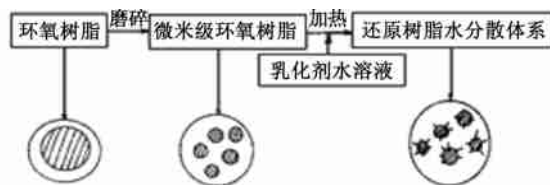


图 1 机械法制备环氧树脂水分散体系

Figure 1 Preparing water dispersion system of epoxy resin by mechanism

基金项目:江苏工业学院院基金资助;

作者简介:朱方, 女(1977—), 江苏工业学院化学工程系助教, 硕士。

又大大地阻碍了乳化剂脱离环氧树脂,乳液的稳定性得到了大幅度的提高。如张肇英等将氨基苯甲酸与环氧树脂反应^[3],再用其反应产物对纯的环氧树脂进行乳化,效果很好。杨振忠等^[4]用双酚 A 环氧树脂 E-51 或 E-20(EP)与聚乙二醇(PEG)600、10000 等反应,合成多嵌段共聚物 PEG-(EP-PEG)₃-EP-PEG,并用它作为乳化剂,采用相反转法制得环氧树脂乳液。他们同朱彦等^[5]合作研究发现,通过调节高分子非离子乳化剂的浓度,可以有效地控制相反转的程度。王进等^[6]用聚乙二醇、邻苯二甲酸酐和环氧树脂 E-44 合成的多元嵌段共聚物为乳化剂,将环氧树脂 E-44 乳化成水包油型的稳定水基乳液,并用乳液体系的电导率和粘度来表征相反转乳化过程。

影响乳液稳定性的因素主要是乳化剂的性质和乳化的工艺,其中乳化剂的性质至关重要,因此新型乳化剂研究的重点也在于此。孙凌等^[7]利用自己合成的反应型乳化剂乳化液体或固体环氧树脂,加入助剂后制得面漆的涂料体系。最近同济大学顾国芳教授申请了专利^[8]报道一种聚合物型乳化剂,该乳化剂为与环氧树脂反应后的反应性乳化剂,分子量很高,分子链中含有表面活性的聚醚链段,而且聚醚链段和环氧树脂链段交替排列,即亲水憎水链段交替排列。这样的反应性乳化剂的分子链上存在许多表面活性中心的亲水性的聚醚链段,它们是表面活性中心。与传统的单表面活性中心的乳化剂不同,它属于多表面活性中心的聚合型乳化剂。它们在乳化环氧树脂时,在分散环氧树脂颗粒表面成卧式而不是立式吸附,能形成十分牢固的吸附保护层防止颗粒凝聚,因而能形成非常稳定的环氧树脂乳液。图 2 说明了以相反转技术乳化高分子树脂的过程。

目前,乳化工艺绝大部分采用相反转法,这主要是因为相反转法制得的乳液粒径小,稳定性好^[9]。外加乳化剂型环氧树脂乳液仅需要占树脂 1%~10% 的乳化剂就能获得理想的乳液,相对于其它类型的环氧树脂乳液来说成本较低,在实际应用中有一定优势。

1.3 自乳化法

将极性基团引入环氧树脂分子骨架中,使其具有亲水性,从而可在水中分散,所得的环氧树脂不用外加

乳化剂也能分散于水中形成乳液,这就是自乳化环氧树脂乳液。前两种方法制得的粒子粒径较大,通常为微米级,而自乳化法所制得的粒子较细,通常为纳米级,从这个意义上说,化学法虽然制备步骤多、成本高,但在某些方面具有实际意义。化学改性环氧树脂含有亲水性的极性基团,如酸性基团磺酸基、羧酸基,碱性基团氨基,非离子型基团聚醚等,这些亲水性基团能帮助环氧树脂在水中分散,因而改性树脂具有亲水亲油的两亲性能。

环氧树脂水性化化学方法有醚化型、酯化型和接枝反应型三种类型,其中前两种方法均是通过打开环氧环引入极性基团,接枝反应型是 Woo 等开发的新方法,是通过自由基引发丙烯酸接枝共聚将亲水组分引入环氧树脂。醚化反应型:醚化反应型均是亲核试剂直接进攻环氧环上的 C 原子。现有的方法是^[10]:(1)将环氧树脂和对位羟基苯甲酸甲酯反应,而后水解、中和;(2)将环氧树脂与巯基乙酸反应,而后水解、中和;(3)将对位氨基苯甲酸与环氧树脂反应,产物可稳定分散于合适的胺/水混合溶剂中。酯化反应型:酯化反应型与醚化反应型不同的是氢离子先将环氧环极化,酸根离子再进攻环氧环,使其开环。现有的方法是^[11]:(1)用不饱和脂肪酸酯化环氧树脂,再将所得产物与马来酸酐反应,引入极性基。或者将不饱和脂肪酸先与马来酸酐反应,所得中间产物与环氧树脂发生酯化反应,然后中和产物上未反应的酸基;(2)在较激烈反应条件下,环氧树脂可以和羧酸发生酯化反应,按化学计量加入二酸,可得到含一游离酸基的环氧酯,用有机胺中和即得稳定分散体;(3)磷酸与环氧树脂反应生成环氧磷酸酯,由于溶液有利于放热反应进行,用环氧树脂溶液反应可得最好结果,磷酸最好与水 and 醇一起逐步加入溶液中,反应极易得二磷酸,二磷酸在醇作用下易解离成单磷酸,用胺中和,可得不易水解的较稳定水分散体;(4)环氧树脂与丙烯酸树脂发生酯基转移反应,或环氧树脂与丙烯酸单体溶液反应,丙烯酸通过酯键接枝于环氧树脂上;(5)目前,环氧树脂磺化水性化的报道较少,低相对分子质量的含环氧基有机物,在亚硫酸氢钠作用下



图 2 相反转技术制备高分子树脂微粒化水基化体系

Figure 2 Phase inversion technique for preparing waterborne particles of polymer resins

可以磺化^[12],通过这种方法有可能将低相对分子质量环氧树脂改性,使其水性化。酯化法的缺点是酯化产物的酯键会随时间增加而水解,导致体系不稳定。为避免这一缺点,可将含羧单体通过形成碳碳键接枝于高相对分子质量的环氧树脂上。接枝反应型 Robison 和 Woo 等^[13]将丙烯酸单体接枝到环氧骨架上,得到不易水解的水性环氧树脂。Robison 用 DSC 和 ¹³C NMR 表征接枝共聚物,发现含有 20%(质量)的丙烯酸和 80%(质量)的环氧树脂。反应为自由基机理,要加入自由基引发剂,接枝位置为环氧分子链上的脂肪 C 原子,接枝效率低于 100%,最后产物为未接枝的环氧树脂、接枝的环氧树脂和聚丙烯酸的混合物,由于没有酯键的存在,用碱中和,可得稳定的水基乳液。由于这种接枝与通过酯键接枝于环氧骨架上不同,无需形成酯键,环氧官能基对其无影响,可用苯酚或苯甲酸将环氧官能基封端。

美国专利^[14]报道一种类似的方法使环氧树脂水性化,它先用聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇和环氧氯丙烷反应,形成相对分子质量为 4000~20000 的双环氧端基乳化剂,利用此乳化剂和环氧当量为 190 的双酚 A 环氧树脂和双酚 A 混合,以三苯基膦化氢为催化剂进行反应,可得到含有亲水性聚氧乙烯、聚氧丙烯链段的环氧树脂。这种环氧树脂不用外加乳化剂即可溶于水中,且由于亲水链段包含的环氧树脂分子中,因而增强了涂膜的耐水性。

1.4 固化剂乳化法

将多元胺固化剂进行扩链、接枝、成盐,使其成为具有亲环氧树脂分子结构的水分散型固化剂,同时它作为阳离子型乳化剂对环氧树脂进行乳化,两组分混合后可制成稳定的乳液。

双酚 A 环氧树脂和过量的二乙烯三胺反应,形成胺封端的环氧树脂加成物,真空蒸馏除去多余的二乙烯三胺,再加入单环氧基化合物将氨基上的伯氢反应掉,最后加入乙酸中和,制成酸中和的环氧树脂固化剂。此固化剂可分散于水中,向其水溶液中直接加入环氧树脂或环氧树脂乳液,均可形成稳定的水乳化环氧-胺组合物,可配制水性常温固化清漆。

综上所述,环氧树脂的水性化方法是很多的,而经过适当的合成路线制成的水性环氧树脂在附着力、耐化学品性、硬度、抗腐蚀性等方面都具有相当不错的性能,并有效地降低了 VOC 含量。环境保护和节约能源这两大推动力将使环氧树脂的水性化技术不断发展,毫无疑问地成为相关领域的主流产品。

2 国内外水性环氧树脂技术的发展概况

水性环氧树脂第一代产品是直接利用乳化剂进行乳化,第二代水性环氧体系是采用水溶性固化剂乳化油性环氧树脂,第三代水性环氧体系是由美国壳牌公司多年研究开发成功的,这一体系的环氧树脂和固化剂都接上了非离子型表面活性剂,由其配制的涂料漆膜可达到或超过溶剂型涂料的漆膜性能指标。

传统的溶剂型环氧树脂涂料需使用大量的有机溶剂,在施工和固化成膜后,有机溶剂会挥发于大气中,这些挥发性有机物质称为 VOC。为适应环保法规对 VOC 的限制,我国从上世纪 90 年代初开始水性环氧体系和水性环氧涂料的开发。中国化工报 2004 年 7 月 13 日报道:浙江安邦新材料发展有限公司刚开发研制成功的水分散型自乳化环氧树脂体系属于第三代环氧体系。该体系的一个重要改进是将亲水性的非离子表面活性剂连接到树脂和固化剂中,增加了体系的稳定性。其技术达到了美国壳牌公司同类产品水平。

作者在化学改性自乳化水性环氧树脂方面作了一些初步研究,用至少含有一种聚醚多胺改性环氧树脂的方法合成环氧树脂乳液,这是一种含富碱基团的阳离子体系。它是由强亲水性胺,如二乙醇胺、聚醚多元胺或其改性物等与环氧树脂反应,生成环氧-胺加成物,再用酸,如甲酸、乙酸、乳酸等中和成盐,即可制成乳液或水性分散体,该乳液经 2500min^{-1} 离心分离 0.5h 不分层,稳定性较好。

3 环氧树脂水性化体系的特点及应用

环氧树脂水性化体系可以是高温烘烤型,亦可是室温固化型,因制备的方法不同而异;它与有机溶液体系相比,有其独到特点。

3.1 优点

环氧树脂水性化体系含很少的有机溶剂,环境污染小,没有失火隐患;生产及施工设备可以用水清洗,操作安全、方便;具有优良的附着力,对于难粘的基体,如湿的混凝土表面或其它旧表面具有良好粘结性。

3.2 缺点^[15]

- (1)与有机溶剂相比,水的蒸发热高,在低温和高湿情况下,水的蒸发更慢,使干燥时间延长;
- (2)水的表面张力较高,这对基体的润湿相对困难;
- (3)水的导电率高,使金属易腐蚀,例如在涂膜干燥过程中发生的闪蚀问题;
- (4)水的冰点比大多数有机溶剂高,因此,水性涂料的冻融稳定性较差,当然可以通过加入抗冻剂来解决。

3.3 环氧树脂水性化体系的应用

尽管环氧树脂水性化体系有一些不足之处,但可以通过一定的手段加以改进,使其具有越来越广泛的应用。在无机基体的防护和装饰方面,聚合物改性水泥加入环氧树脂乳液,在水泥固化后可明显提高其耐冲击性,伸张强度,耐化学品性和对底材的附着力,减少液体和气体腐蚀介质的渗透性,特别适合潮湿的混凝土基底,有利于水泥地面的平整;可用于钢铁的防腐底漆,塑料的涂层及木材的清漆涂层和金属产品的防护装饰;另外,地下建筑物,如隧道、地下仓库、地下车间的防护,由于这些地方空气流通不畅,溶剂型涂料施工时,溶剂无法挥发出去,而用水性化体系就可以解决以上问题;环氧涂料耐磨,可用作停车坪,飞机跑道涂料;环氧乳胶涂料无毒,可用于食品及饮料厂房地面的保护^[16];此外,我国农村的稻麦等桔杆,木材边角料等资源非常丰富,只可惜大部分没有得到充分利用,如果用环氧树脂水性化体系对上述农产品进行表面处理,然后压制成型并室温固化,有望制备出性能优异的型材,以满足多方面的要求,相信会带来显著的经济效益和社会效益。

4 结语

良好的环保性和几乎可以用于任何环境的最新一代常温固化水性环氧树脂涂料体系一定会广泛用于各个领域。而作为这一体系的树脂-自乳化水性环氧树脂,却在国内几乎未见研究报告,这不得不引起国内涂料界的关注。无论是作为胶黏剂、复合材料、织物的整理剂,还是开发出适应各种场合的水性涂料,加大对自乳化环氧树脂的开发都具有非常大的社会 and 经济效益。

参考文献:

- [1] 杨振忠,许元泽,徐懋,等. 高分子通报, 1997, 3: 190~194.
- [2] 徐宝学,胡慧珠,倪寒秋. 中国胶粘剂, 1997, 2: 13~15.
- [3] 张肇英,黄玉惠,廖兵. 广州化学, 2000, 1: 5~9.
- [4] 杨振忠,赵得禄,许元泽. 高等学校化学学报, 1995, 5: 809~813.
- [5] 朱彦,杨振忠,赵得禄. 高等学校化学学报, 2000, 7: 327~329.
- [6] 王进,杜宗良,李瑞霞. 功能高分子学报, 2000, 2: 141~144.
- [7] 孙凌. 上海涂料, 2000, 4: 46~48.
- [8] 顾国芳. CN, 1415680. 2003-05-07.
- [9] 梁治齐. 功能性乳化剂与乳状液. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [10] Robinson P. Study of model J Mater Sci, 1987, 22(10): 3642~3646.
- [11] Husbands M J, Standen C J S, Hayward G A. Manual of Resins for Surface Coat (3). London: Selective Industrial Training Associates Ltd, 1987, 191~192.
- [12] Massingill J L, Sheih P S. Coat Technol, 1990, 62(781): 31~39.
- [13] Paul S R. John Wiley & Sons Ltd, 1985, 583~586.
- [14] Cooke Joel M, Hone Y, Charles H, et al, USP: 200,022,051, 2000-04-20.
- [15] 刘小平,郑天亮. 涂料工业, 2000, 10: 33~35.
- [16] 徐龙贵,刘娅莉. 涂料工业, 2003, 33(4): 35~38.

Development of Studies of Waterborne Epoxy Resin Systems

ZHU Fang¹, ZHAO Bao-hua², QIU Zhao-rong¹

(1 Jiangsu Polytechnic University, Chemical Department, Changzhou 213016, China;

2. Changzhou Paint & Coatings Chemical Industry Research Institute of China National Chemical Construction Co.,
Changzhou 213016, China)

Abstract:Recent development of waterborne epoxy resin at home and abroad was reviewed in a systematic way. Some features and applications on waterborne epoxy resin were introduced, and a new method for preparing waterborne epoxy resin emulsion was indicated.

Key words:Waterborne; Epoxy resin; Preparing

(上接第 38 页)

[14] 张剑峰, 郑强, 曹苏华, 等. 高等学校化学学报, 1999, 20(12):11~14.
[15] 赵逸云, 鲍慈光, 冯若, 等. 化学进展, 1994, (8):26~29.
[16] 张云灿, 李惠林. 高分子材料与工程, 2002, 18(2):159~164.
[17] 姚素薇, 谢扬, 白世和, 等. 材料科学与工艺, 2003, 11(4):423~425
[18] Liu TQ, Jia S, Kowalewski T. Langmuir, 2003, 19 (16): 6342~6345.
[19] 李勇, 路庆华. 化工矿物与加工, 2000, (10):10~12.
[20] Kumru M E, Springer J, Sarac A S. et al. Synthetic Metal, 2001, 123:391~402.
[21] 林海平, 赵文元, 陈滇宝. 弹性体, 2004, 14(1):51~56.
[22] 宣兆龙, 易建政, 杜仕国, 等. 化工进展, 2000, (4):47~50.
[23] 曲秀芳, 韩立平, 张义贵. 炭黑工业, 2001, (3):36~38.
[24] Dannenberg E M. Rubber Chem Technol, 1975, 48(3):410~444.
[25] Ghosh A K, Adhikari B. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1999, 52(10):681~688.
[26] Jia D M, Zhang X L. Rubber Chem Technol, 2002, 75(4):669~681.
[27] Chakraborty S, Ganguly S. Rubber World, 2003, 228(1):38~42.
[28] Vidal A, Hao S H, Donnet J B. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1991, 44(5):419~423.

Development of Grafting Methods of Carbon Black and
Applications of Grafted Carbon Blacks

ZHAO Jian-yi, WANG Cheng-yang, LI Tong-qi

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, School of Chemical Engineering
and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract:Grafting is a common method for modification of carbon blacks. In this paper new grafting methods including secondary grafting, γ -ray radiation grafting, trichloroacetyl group and hexacarbonyl molybdenum induced grafting of vinyl monomer, coupling grafting and cross-linking with polymers and other methods are discussed in detail. Additionally, the applications of grafted carbon blacks in the fields of new materials are also introduced.

Key words:Carbon black; Grafting; Surface modification