

环氧树脂微粒化水基化体系

杨振忠 许元泽 徐 懋 赵得禄

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室, 北京 100080)

提要 本文系统介绍了环氧树脂微粒化水基化体系的特点及用途、制备方法和反映体系特性的一些重要参数。

关键词 微粒化水基化超微细粒子, 双酚 A 型环氧树脂

高分子树脂微粒化水基化就是使高分子树脂以细小微粒的形式分散于水中, 它包括了乳液、悬浮液等高分子分散体系。因其成本低、无公害等特点, 受到人们普遍关注。因环氧树脂性能优异, 用途广泛, 故本文围绕其微粒化水基化体系从以下几个方面作简单介绍: 特点及应用、制备方法、重要参数。

1 环氧树脂微粒化水基化体系的特点及应用

环氧树脂微粒化水基化体系能以胺类室温固化, 它同环氧树脂有机溶液体系相比, 有其独到特点^[1]。

优点: 水基化微粒化体系不含有机溶剂, 无环境污染, 没有失火隐患; 生产及施工设备可以用水清洗, 施工和固化时不再需其他更昂贵设备, 操作安全、方便; 对于难粘的基体, 如湿的混凝土表面或其他旧表面具有良好粘结性。

不足之处: 因水存在, 生产及施工设备应由防锈材料制得; 干燥及固化成膜时受水蒸发速度影响; 其涂层耐化学药品性能比有机溶液的涂层差; 涂层的光泽稳定性受配方影响很大。

尽管环氧树脂微粒化水基化体系有一些不足, 但可以通过一定的手段加以改进, 使其具有更广泛的应用范围, 比如适于湿泥土、灰泥等无机基体的防护及装饰; 可作为密封灌料, 以防止水泥过早熟化(尤适于天气干燥、温度较高地区使用); 可用钢铁的防腐底漆、塑料的涂层及木材的清漆涂层。用此体系对多相材料中的增强相(如纤维、钢筋、砂石)进行表面处理, 以提高多相材料的性能。作为纸张处理剂, 可以大大提高纸张干态和湿态的强度。环氧树脂微粒化

水基化体系还可与其他通常乳液(如聚氯乙烯、聚丙烯酸酯类、丁苯类)配合使用, 以期得到协同作用。通过调节二者的比例, 可以得到具有不同性能的涂层。向通常乳液中加入少量环氧树脂水基体系(如 10%), 可以明显改善胶乳的强度及耐药品性; 向环氧树脂水基体系加入少量通常乳液, 可以大大改善环氧涂层的韧性, 增加手感。另外, 我国农村的稻麦等桔杆、木材边角料等资源相当丰富, 可惜大多未得到充分利用, 若用环氧树脂微粒化水基化/胺类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, 可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。综上所述, 环氧树脂微粒化水基化体系有其独特之处, 只要综合考虑, 选择配方, 扬长避短, 会使其充分发挥作用。

2 环氧树脂微粒化水基化体系制备方法

2.1 化学方法

以亲水性组分对环氧树脂进行化学改性, 使之成为自乳化环氧树脂。Woo 等人以丙烯酸



杨振忠 男, 28 岁。1991 年清华大学化工系高分子材料与化工专业毕业, 1991~1994 年, 吉林大学化学系高分子化学与物理专业, 硕士, 导师为马荣堂教授; 1994 年至今, 中国科学院化学研究所高分子物理实验室, 博士生, 导师为徐懋研究员、许元泽研究员、赵得禄研究员。曾从事 UHMW-PE 阻燃抗静电体系、PES 改性方面的研究, 现博士论文方向为高分子树脂微粒化水基化的相反转技术的研究。

酸酯类对环氧树脂进行接枝反应,制备出自乳化环氧树脂^[2,3]。也有人研究了环氧树脂/丙烯酸酯的醚交换反应^[4],制备出其乳液。以化学方法制备的环氧树脂乳液粒子尺寸很小,约几十到几百纳米,但其制备步骤繁多且不易控制,产品成本也较高。

2.2 机械法^[5,6]

图1说明了机械法制备环氧树脂水分散体系的过程。加热可以促进乳化剂在环氧树脂微粒表面更有效地吸附,使微粒在水中能稳定分散。此工艺简单,所需乳化剂量少,但粒子较粗大,约 $10\mu\text{m}$ 左右,形状不规则且粒子大小分布较宽。

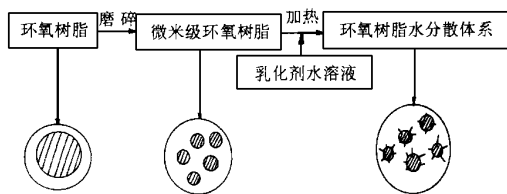


图1 环氧树脂水分散体系的机械法制备工艺

2.3 相反转技术^[7~9]

相反转原指小分子乳液的连续相从油相变为水相(反之亦然)的过程。在此期间,体系的一系列物理性质发生了显著变化,如界面张力极低,分散相尺寸很小。同样道理,以相反转技术为手段可将高分子树脂直接乳化为其微粒化水基化体系。图2说明了以相反转技术乳化高分子树脂的过程。可见,体系中除了树脂、乳化剂和水三组分,不含任何有机溶剂。这种方法称为“干法乳化”,它适于在水沸点以下具有较适中粘度的高分子树脂。

Alex Wegmann 等人^[10]以相反转技术制备

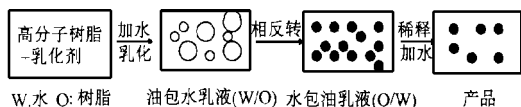


图2 相反转技术制备高分子树脂微粒化水基化体系的乳化过程

了酚醛环氧树脂(EPN)的乳液,其平均粒径在 $0.8\mu\text{m}$ (如图3)。对于那些在水沸点以下仍有很高粘度的高分子树脂,可加入适当的稀释剂调节其粘度,然后以相反转技术制备其微粒化水基化体系。如果稀释剂为有机溶剂则真空蒸发除去溶剂,便可制备出高分子树脂微粒化水基化体系。这种方法称为“湿法乳化”。日本学者Shunji Kojima讨论了“湿法乳化”法乳化环氧树脂的可行性^[11],实验表明,在蒸除有机溶剂之后,分散相的粒径及其分布未发生明显变化。“干法乳化”与“湿法乳化”的共同使用,可大大拓宽相反转技术制备高分子树脂微粒化水基化体系的范围。

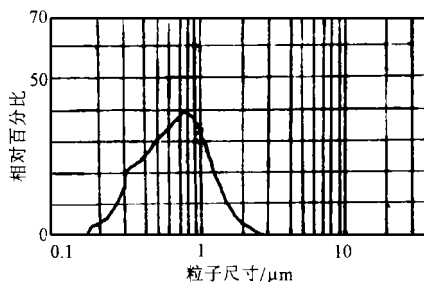


图3 酚醛型环氧树脂(EPN)乳液的粒径分布

3 环氧树脂微粒化水基化体系的几个重要参数

3.1 粒子大小

粒子大小及其分布对分散体系的性质及涂层的性质是非常关键的^[12]。图4说明了粒径对相应性质的影响。 P_1 为涂层的光泽性、耐水性、硬度、乳液与颜料的结合力、乳液的粘度及稳定性等参量; P_2 为涂层的干燥时间、涂层的气透性等参量。参量 P_2 随粒径增大而提高;参量 P_1 随粒径增大而减小。而粒子大小及分布主要取决于制备方法、设备、乳化剂类型及用量等因素(见B部分)。图5说明粒径大小对涂层硬度的影响。可见,粒子越小,膜的硬化过程越慢,膜的最终硬度越大。相反,较大粒子会加速涂层的硬化过程,但最终硬度较小。所以,若调节水基化体系的粒子大小,使其具有一定

分布,不仅可以保证膜快速硬化,又能保证膜的

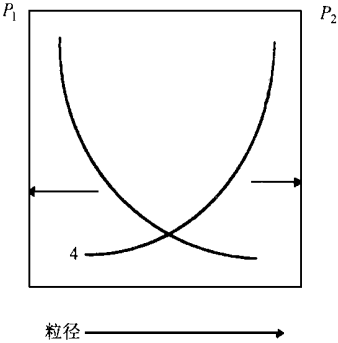


图 4 粒径对性质的影响

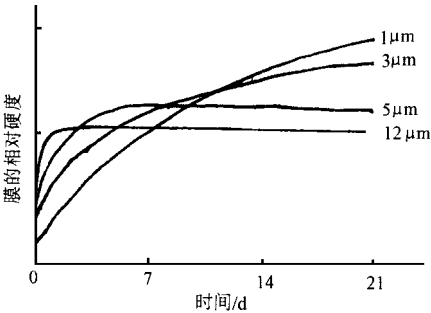


图 5 粒径对涂层硬化过程影响

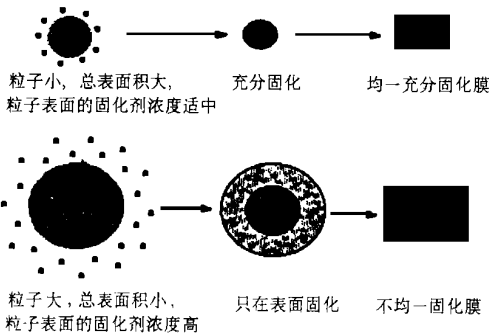


图 6 乳液粒子的固化过程示意图

最终硬度。图 6 描述了水基化体系的固化过程。可见,粒子大,其表面的固化剂浓度高,导致快速固化;然而,随着固化的进行,固化剂向微粒内部扩散的速度变慢,使粒子的内层来不

及固化,导致固化不完全,降低了膜的最终硬度。相反,小粒子表面的固化剂浓度适中,固化速度慢,使固化剂有充分时间扩散到整个微粒,使之固化完全,形成均一的完全固化的硬膜^[10]。

表 1 进一步总结了粒子大小对乳液及其涂层性质的影响,粒子越小,乳液及其涂层的性质越好^[1]。

表 1 粒子尺寸对乳液及其膜性质的影响

粒子尺寸	低(<2μm)	高(>3μm)
乳液粘度	高	低
乳液稳定性	高	低
膜的固化程度	均一,完全	不均一,不完全
膜的光泽度	高	低
膜的硬度	高	低
膜的耐化学药品能力	高	低

3.2 乳化剂浓度

乳化剂浓度对环氧树脂微粒化水基化体系性质的影响也是非常显著的,不仅影响粒子大小,而且也影响涂膜的性质,如膜的硬度。

图 7 说明了乳化剂含量对分散相平均尺寸的影响规律^[11]。可见,随着乳化剂浓度的增加,粒子平均尺寸变小,但当乳化剂浓度较大时(如 15PHR),进一步增加乳化剂浓度,平均粒子尺寸减小得不明显。

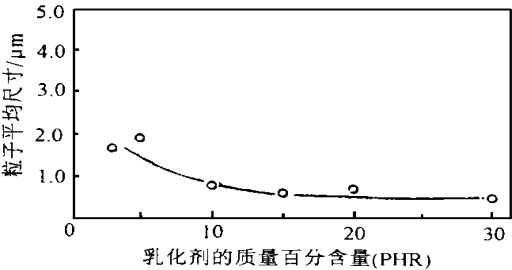


图 7 乳化剂浓度对平均粒径影响

笔者最近研究结果表明,乳化剂不仅影响粒径大小,而且还影响着微粒的结构特性。笔者用一种非离子高分子乳化剂以相反转技术成

功地将双酚 A 型环氧树脂乳化为微粒化水基化体系,当乳化剂浓度较小时(如 4%),平均粒径约 $10\mu\text{m}$,且微粒为一种中空多孔的复合结构,孔尺寸约 $1\mu\text{m}$;当乳化剂浓度很大时(10%),所得到的粒子为单个粒子,平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ ^[13]。

此外,乳化剂含量增加,涂层的硬度显著降低^[12],图 8 对此进行了详细说明。因为,乳液成膜是一个由 O/W 变为 W/O 的相反转过程,过多的乳化剂将分散于涂膜中,导致膜的不均匀性;同时,乳化剂分散相起着增塑作用。但可以想象,适当的乳化剂可以作为无机填料的表面处理剂,使无机填料与树脂具有很好相容性,从而提高膜性质。

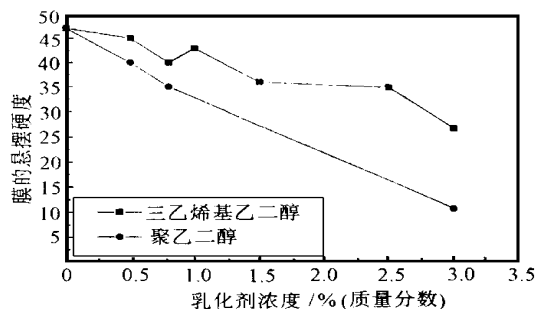


图 8 乳化剂浓度对膜硬度的影响

3.3 其他重要参数

高分子树脂微粒化水基化体系的稳定性也是一个重要参数。图 9 显示了影响乳液稳定

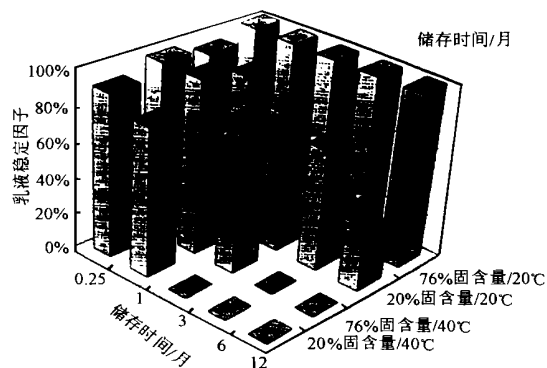


图 9 EPN 乳液稳定性的影响因素

性的部分因素^[9]。由图 9 可知,温度增加,乳液固含量降低,乳液的稳定性下降。这是因为温度升高,粒子能量增加,相互碰撞几率增大;同时,树脂微粒的内部强度降低,使粒子碰撞后更易聚结而融合为大粒子,导致乳液的稳定性下降;固含量降低,体系的粘度降低,粒子间的排斥作用降低,使粒子间的有效碰撞几率增加,导致稳定性变差。另外,温度比固含量对乳液的破坏作用的影响更显著。

此外,乳液流变特性的研究有助于指导施工过程^[10]。图 10 比较了水基体系与有机溶剂体系的粘度与固含量的关系。可见水基体系的粘度更大,尤其是在高固含量时更是如此。这是因为水基体系中微粒表层的乳化剂与水形成强相互作用,导致体系的粘弹性增加。由图 11 可知,水基体系表现为明显的剪切变稀行为,属典型的非牛顿流体;溶剂体系的粘度几乎不随剪切速率的变化而变化,属牛顿流体,前者的剪切变稀特性将为乳液的施工创造方便条件。

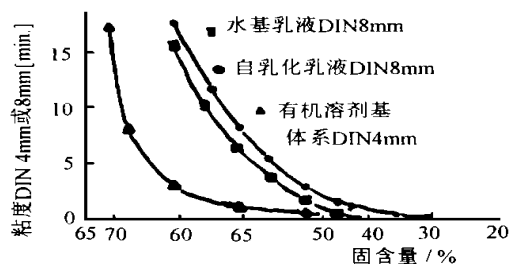


图 10 固含量对粘度的影响

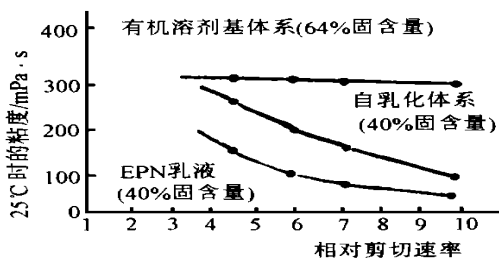


图 11 剪切速率对粘度的影响

总之,本文较系统地从环氧树脂微粒化水基化体系的特点及应用、制备方法、重要参数等

3 个方面作了介绍并展望了环氧树脂微粒化水基化体系的应用前景,希望能对这方面的研究及应用起到促进作用。

4 参考文献

1 Alex Wegmann·Ciba Report I(Switzerland), 1995
2 Woo J T K·ACS Org Coat Plast Chem, 1980, 43, 142
3 Woo J T K, Ting V, Ewans J, et al·ACS Symp, Ser. 1983, 221, 283
4 Suzuki H, Kuno T, Yoshimura Y, et al·US, 4 458 040 1984.
5 Gaschke M, Lauterbach H·Proc Waterborne Higher Solid Coat Symp, 1980, 107
6 De Vries N, Westrenen W J Van·Congr FATIPEC (INT),

1984, (17th, 2), 165
7 Saito H·Shinoda K·J Colloid Interface Sci, 1970, 32, 647
8 Shinoda K, Saito H·J Colloid Interface Sci, 1969, 30, 258
9 Alex Wegmann·Ciba Report II (Switzerland)·January, 1995
10 Alex Wegmann·J Coat Tech, 1993, 65, 27
11 Shunji Kojima, Yoshiki Watanabe·Polym Eng Sci, 1993, 33, 253
12 Philip A Reitano, Tom Szurgyjlo·Modern Paint Coatings, 1990, 7, 44
13 杨振忠, 许元泽, 赵得禄, 徐懋·高等学校化学学报, 待发表

Introduction to Waterborne Systems with Particles of Epoxy Resin

Yang Zhenzhong, Xu Yuanze, Xu Mao, Zhao Delu

(Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary In this paper, the three aspects of the waterborne systems of bisphenol A epoxy resin including their characteristics as well as potential applications, preparations and some key parameters are briefly reviewed.

Key words Waterborne systems, Ultrafine particles, Bisphenol A epoxy resin

关于“专论”栏目的说明

本刊原设有“专论与综述”栏目,发表高分子科学各领域、各方向、各方面的新进展,内容可以是文献综述或作者本人的工作总结。自从中国化学会制订了“高分子基础研究王葆仁奖实施条例”和“高分子科学创新奖实施条例”后,本刊将“专论”与“综述”分开,作为两个独立的栏目。请大家投稿时写明稿件属于哪一栏目。为便于作者对“专论”栏目投稿,特明确对“专论”栏目稿件的要求如下:

- 1. 专论应是研究者(包括共同工作者)针对某一科学问题或围绕某一方向和领域开展深入系统的研究工作,并在公开的学术刊物上发表一系列论文后,在此基础上所撰写的总结性论述;
 - 2. 专论的标题应与内容相符,恰如其分地反映内容的主旨;
 - 3. 专论的内容要以本人(包括共同工作者)的研究成果为基础,可以引用他人的相关文献,但仅作专论内容的背景,不能作内容的主体;
 - 4. 投稿时应附上撰写专论所依据的本人(包括共同工作者)已发表论文的抽印本各一份。
- 热诚欢迎大家给“高分子通报”的“专论”栏目投稿。

(郑 平)