

环氧树脂水性化改性及其固化

张肇英, 黄玉惠*, 廖 兵, 丛广民
(中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

摘要:系统地介绍了环氧树脂水性化化学改性的方法、环氧树脂水性系统的固化机理和所用的固化剂。

关键词:环氧树脂; 化学改性; 水基系统; 固化机理

概述

环境保护法规的限制和溶剂价格的上升使以水作为溶剂成为涂料发展的一个焦点。水性涂料体系大量应用于汽车工业和罐头工业, 它包括水溶性树脂和水乳型树脂两类。其中水溶性树脂^[1]主要有丙烯酸树脂、聚酯树脂和氨基树脂, 它在罐头工业上的应用效果不十分理想。然而, 水乳型树脂, 特别是环氧树脂水基体系, 作为食品和饮料罐的内层涂料性能优良。

环氧树脂水基体系的制备方法主要有三种: (1) 直接法, 即机械法, 用球磨机、胶体磨、均氏器等将环氧树脂磨碎, 然后加入乳化剂水溶液, 再通过机械搅拌将粒子分散于水; (2) 相反转法, 即通过相反转将聚合物从油包水状态转变成水包油状态, 杨振忠^[2]等用高分子非离子型表面活性剂将环氧树脂制成微粒尺寸小且分布窄的水基乳液, 对乳化相反转机理和相反转技术进行了研究, 探索出该体系乳化剂浓度、温度等对相反转过程及水基微粒形态的影响; (3) 自乳化法, 又称化学法, 即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。前两方法制得的粒子粒径较大, 通常为 μm 级, 而自乳化法所制得的粒子较细, 通常为 nm 级, 从这意义上说, 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的极性基团, 如酸性基团磺酸基、羧酸基, 碱性基团胺基, 非离子型基团聚醚基等, 这些亲水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, 极性基团的浓度、亲水性能、环氧树脂的分子量以及链结构等均影响乳液的形态^[3]。酸碱基团中和后亲水性增强, 故体系的 pH 值对乳液的粒子形态影响显著, 此外, 分散剂、制备温度、搅拌速度等亦对乳液形态有影响。

本文主要介绍用亲水性物质改性环氧树脂的方法, 以及环氧树脂水基体系的固化机理和有关固化剂。

1 环氧树脂水性化改性方法

环氧树脂中, 环氧基的存在使其具有较好的反应活性, 因为环氧环为三元环, 张力大, C、O 电

作者简介:张肇英(1976—), 1997年入中国科学院广州化学研究所攻读硕士学位, 进行有关水性环氧树脂方面研究工作;

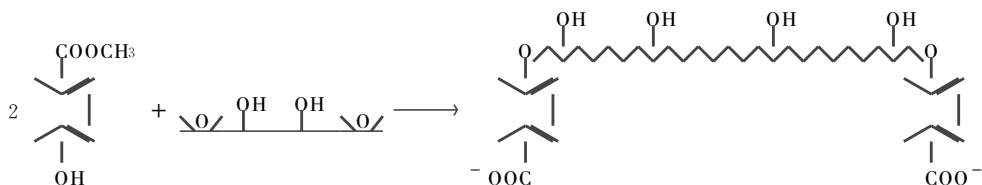
* 通讯联系人。

负性的不同使环具有极性,环容易受到亲核试剂或亲电试剂进攻而发生开环反应;分子骨架上所悬挂的羟基虽然具有一定反应活性,但由于空间位阻,其反应程度较差。环氧树脂水性化化学改性方法有醚化型、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^[4]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。

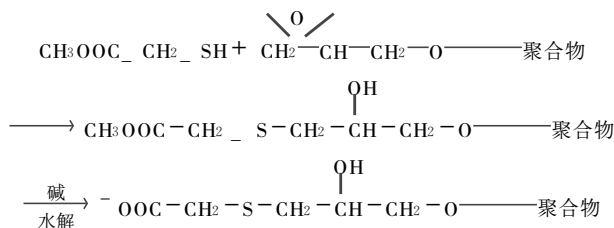
1.1 醚化反应型

醚化反应型均是亲核剂直接进攻环氧环上的 C 原子^[5]:

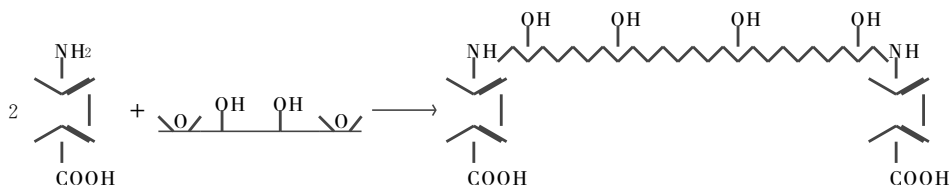
(1) 将环氧树脂和对位羟基苯甲酸甲酯反应,而后水解、中和,如下反应式:



(2) 将环氧树脂与巯基乙酸反应,而后水解、中和,如下式:



(3) 将对位氨基苯甲酸与环氧树脂反应,如下所示,产物可稳定分散于合适的胺/水混合溶剂中:

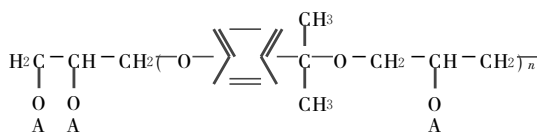


本实验室采用此法将环氧树脂改性,探索出制备改性产物乳液的条件,成功地制得稳定的水乳液,并对制备机理和影响乳液稳定性的因素进行了研究。以改性产物为原料,制备水基涂料,所制得的涂膜性能优良。同时,本室开展了以对位氨基苯磺酸将环氧树脂改性使其水性化的工作。

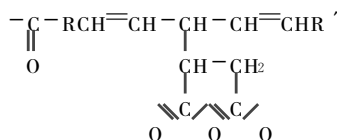
1.2 酯化反应型

酯化反应型与醚化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。早在 70 年代^[6],曾有人以丁二酸酐酯化环氧树脂引入亲水极性基来改性环氧树脂制备水溶性电泳漆,主要的文献报道如下。

(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。产物结构^[7]如下:



当所用脂肪酸为亚麻油酸时,则 A 为:



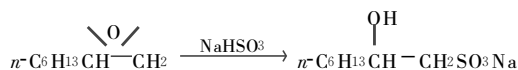
(2) 将不饱和脂肪酸^[8]先与马来酸酐反应,所得中间产物与环氧树脂发生酯化反应,然后中和产物上未反应的酸基。

(3) 在较激烈反应条件下^[8],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。

(4) 磷酸^[8]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的进行,用环氧树脂溶液反应可得最好结果,磷酸最好与水和醇一起逐步加入溶液中,反应极易得到二磷酸酯,二磷酸酯在水或醇作用下易解离成单磷酸酯,用胺中和,可得不易水解的较稳定水分散体。

(5) 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,丙烯酸通过酯链接枝于环氧树脂上,这两种改性方法所得的水乳体系,大量用作罐头内表涂料。

(6) 迄今为止,环氧树脂磺化水性化的报道较少,低分子量的含环氧基有机物,在以下温和的条件下可以磺化^[9],通过这种方法有可能将低分子量环氧树脂改性,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,可将含羧酸单体通过形成碳碳键接枝于高分子量的环氧树脂上。

1.3 接枝反应型

Robinson 和 Woo 等^[10]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。Robinson 用 DSC 和¹³C NMR 表征接枝共聚物,发现含有 20%(wt)的丙烯酸和 80%(wt)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

$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$, 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,可得稳定水基乳液。

引发剂用量^[3]至少为单体量的 3%,在自由基引发剂为单体量的 3%~15%范围内,接枝率与引发剂用量呈线性关系,但过多的引发剂导致单体的自聚,或为链终止所消耗,接枝率不能保持原来的增加趋势;用所得产物制得的乳液粒子的粒径随制备时引发剂用量的增加而变小。

最后产物中未反应的环氧树脂比原来的环氧树脂平均分子量要低,这是因为高分子量的环氧树脂有最佳的接枝率,在分子量的高分子量的环氧树脂中(数均分子量约为 10,000),大约有 34 个重复单元



，则有 $34 \times 5 = 170$ 个氢原子可被自由基离解而成为单体反应的起点，而如果使用的是低分子量的环氧树脂，如数均分子量为 1000 左右，则在环氧骨架上约有 2 个



单元，那么只有 10 个氢原子可作反应起点。

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。

朱国民^[11]等先将环氧树脂用磷酸酯化，再与丙烯酸接枝共聚，得到比环氧树脂直接接枝的产物稳定性要好的水基分散体，发现其稳定性随制备环氧磷酸酯时磷酸用量、丙烯酸单体用量和环氧树脂分子量的增加而提高，其中，丙烯酸单体用量是影响稳定性的最主要因素。

2 固化机理和固化剂

MISRA^[12]等对环氧胶乳的固化进行了研究，发现环氧胶乳的固化是一个扩散控制过程，包括水的蒸发、粒子的聚结、固化剂的扩散和固化交联反应，固化速率低的体系可得到更均一的漆膜。

环氧胶乳与固化剂的交联反应机理与溶剂型环氧体系相同，但是所使用的固化剂应为水溶性或能分散于水，而且在水中稳定（如酸酐遇水分解，则不能用），固化剂与树脂一起乳化或树脂乳化后与固化剂的溶液或分散液共混均可，固化剂必须与树脂体系有较好的相容性，体系中的水能促进固化作用，但一般乳胶体系含水量较多，漆膜常温不易干燥，影响膜的硬度等性能，而高温加热干燥的条件下漆膜易变黄及粉化，因而较低温度下除去水是技术关键。

含活泼氢化合物（加成型固化剂）和叔胺化合物（引发型固化剂）一般都能在水中乳化或溶解^[13]。可以作为水性环氧涂料的固化剂类型主要有液体氨基—酰胺树脂，低分子量聚酰胺，苯酚/甲醛—胺缩合物，醚胺—亚胺缩合物等，常用的固化剂有 Casamid 360，改性聚酰胺，氨基丙烯酸树脂，聚氨基甲酸酯，PA，E-A 和 D-8 固化剂等。

参考文献：

- [1] Kojima S, Watanabe Y. Polym Eng Sci, 1993, 33(5): 253~259.
- [2] 杨振忠. 相反转乳化法制备水基高分子树脂分散体系研究. 北京: 中国科学院化学研究所, 1997.
- [3] Padget J C. J Coat Technol, 1994, 66(839): 80~105.
- [4] Woo J K, Ting V, Evans J, et al. ACS Symp Ser 221, 1982, 283~300.
- [5] Robinson P V. J Coat Technol, 1981, 53(674): 23~30.
- [6] Raudenbusch W. ACS Symp Ser 114, 1978, 57~69.
- [7] 黄子勋. 涂料结构学. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1992, 71~78.
- [8] 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.
- [9] Anderson K K. Comprehen Org Chem(3). Barton D, Ollis W D, Eds. Great Britian, A·Wheaton & 10. Ltd, 1979, 332~338.
- [10] Paul S R. Surface Coat Sci Technol, Chichester, John Wiley & Sons Ltd. 1985, 583~586.
- [11] 朱国民, 王善琦. 涂料工业, 1994, 5: 3~6.
- [12] Misra S C, Manson J A, Vanderhoff J W. Modern Paint Coat, 1978, 12: 27~31.
- [13] 李桂林. 涂料工业, 1988, 5: 46~50.

Manufacture and Curing of Waterborne Epoxy Resin

ZHANG Zhao-ying, HUANG Yu-hui, LIAO Bing, CONG Guang-min

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Manufacture of waterborne epoxy resins by chemical modification is briefly introduced. Whileas, selection of curing agents for waterborne epoxy resin as well as curing mechanism are described herein.

Key words: Epoxy Resin; Chemical modification; Waterborne system; Curing mechanism

(上接第76页)

[70] Bauer H, Joos B, Funke W. *Macromol Chem*, 1988, 189, 409~417.

[71] Capek I, *Macromol Chem*, 1992, 193, 1795~1804.

[72] Robert E C. *Encyl Polym Sci Technol*, 1971, 15, 383~395.

Research Advance of Water-containing Unsaturated Polyester Resins

ZHANG Wei-min, LIU Zheng-ping, CHEN Wen-xiu, ZHOU Ju-xing

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100085, China)

Abstract: The preparation, shelf life, curing and physical properties of water-containing unsaturated polyester resins, the mechanism of emulsion copolymerization on UPR as well as the applications of its emulsion are reviewed.

Key words: Unsaturated polyester resins; Water-containing unsaturated polyester resins; Water-soluble UPR; Emulsion of UPR; Mechanism of emulsion polymerization