

文章编号:1674-2869(2011)08-0045-04

自乳化水性环氧树脂的合成

胡登华,官仕龙*,董桂芳,汤小丽,吴 畏,陈 协

(武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:研究自由基接枝法在环氧树脂中引入丙烯酸树脂,使环氧树脂具有自乳化性能.对溶剂种类、丙烯酸酯类单体的用量及配比、引发剂的用量、接枝反应温度及中和度对接枝共聚物水分散性和储存稳定性的影响进行了研究.结果表明:当甲基丙烯酸用量为环氧树脂质量的 15%,引发剂的用量为单体总质量的 4%,接枝反应温度为 80 ℃,甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸丁酯(BA)和苯乙烯(ST)的质量配比为 1:2:2,中和度为 60%,溶剂选用丙二醇单甲醚和丙酮的混合溶剂时所得到的乳液为带明显蓝光的白色均匀乳液.用咪唑作固化剂时,漆膜的硬度、附着力和柔韧性优异,且漆膜无色透明.

关键词:水性环氧乳液;环氧树脂;水性涂料;水性丙烯酸树脂;接枝

中图分类号:TQ31

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.08.011

0 引 言

环氧树脂具有力学性能高,附着力强,电绝缘性优良等优点,广泛应用于机械、电子、汽车等领域^[1].环氧涂料主要是溶剂型涂料,所含的有机溶剂不仅污染环境,还严重危害人的健康.因此开发水性环氧树脂已成为当今的研究热点,其安全无毒,施工方便等优点,终将代替传统的溶剂型环氧涂料^[2-3].

环氧树脂水性化的方法很多,其中环氧-丙烯酸接枝产物应用非常广泛,它既具有环氧树脂的优异性能,又有丙烯酸树酯的光泽、耐候性好等特点,具备优良的使用性能.本实验主要研究用丙烯酸酯类单体去接枝环氧树脂,考察各种因素对树脂水分散性和储存稳定性的影响,优化工艺条件,制得稳定性和应用性好的乳液,并对乳液的固化性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 药品与仪器

丙酮,丙二醇单甲醚, N,N-二甲基乙醇胺,丙烯酸丁酯,均为分析纯,天津科密欧试剂生产; E-20,工业品,广州东风化工厂生产;过氧化苯甲酰,分析纯,广州化学试剂厂生产;甲基丙烯酸,化

学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;苯乙烯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;蒸馏水,自制.

1.2 合成工艺

取 20 g E-20 于四口烧瓶中,加入丙二醇单甲醚,升温至 60 ℃,搅拌溶解.称取部分 BPO 于小烧杯中,用丙酮溶解后加入烧瓶中保温 30 min.然后升温至 80 ℃,同时滴加剩余 BPO 和单体的混合液,约 1.5 h 滴完,然后保温数小时.停止反应,冷却至室温,加入 N,N-二甲基乙醇胺和等体积的蒸馏水中和 10 min,滴加剩余蒸馏水,高速搅拌 1 h 后出料即得固含量为 20% 的水性环氧乳液.

1.3 固含量的测定

根据国标 GB1725-79 测定乳液固含量.

1.4 离心稳定性

室温下将单位体积的水性环氧乳液与单位体积的蒸馏水混合后振荡,使其充分分散.然后,将混合液置于离心机上以 3 000 r/min 的转速旋转 30 min,观察乳液混合的分层及沉淀情况.

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

用丙烯酸酯类单体去接枝环氧树脂的反应是溶液聚合反应,而环氧树脂不溶于水,因此需要选

收稿日期:2011-06-07

作者简介:胡登华(1987-),男,湖北潜江人,硕士研究生.研究方向:水性涂料.

指导老师:官仕龙,男,教授,硕士生导师.研究方向:环保型精细化学品、助剂、医药和农药中间体、功能高分子材料研究.*通信联系人

择合适的溶剂. 文献报道的溶剂普遍是乙二醇单丁醚和正丁醇的混合溶剂. 而乙二醇单丁醚的毒性很大^[5]. 本实验考察了正丁醇, 正丁醇和丙酮, 丙二醇单甲醚和丙酮. 实验结果见表 1.

表 1 溶剂种类对树脂稳定性的影响

Table 1 Influence of solvent kinds on the stability of the latex	
溶剂种类	乳液水分散性及稳定性
正丁醇	粘度很大
正丁醇和丙酮	放几天就不流动
丙二醇单甲醚和丙酮	水分散性好, 稳定

由表 1 知, 当溶剂为正丁醇时粘度很大, 不宜应用. 用正丁醇和丙酮作混合溶剂时, 所得乳液放置数天后流不动, 不适于应用. 而用丙二醇单甲醚和丙酮作混合溶剂时所得乳液稳定. 由于丙酮沸点很低, 易回流, 因此能避免双键在高温下氧化, 但过多的丙酮会导致反应温度升不起来.

2.2 甲基丙烯酸用量对乳液稳定性的影响

在引发剂用量 4%(以单体总质量为基准), 单体质量配比 1:2:2(MAA:ST:BA), 反应温度 80℃, 中和度 60%(以甲基丙烯酸为基准)不变的情况讨论 MAA 用量对乳液稳定性的影响. 实验结果见表 2.

表 2 甲基丙烯酸用量对乳液稳定性的影响

Table 2 Influence of use amount of MAA on the stability of the latex			
MAA/%	乳液外观	离心稳定性 (3 000 r/min, 30 min)	储存稳定性
3	白色乳液	少量黄色沉积, 有分层趋势	分层, 下层黄色沉淀
7	白色乳液	少量黄色沉积	分层, 下层黄色沉淀
11	带蓝光的白色乳液	微量黄色沉积	一薄层黄色沉积
15	带蓝光的白色乳液	无沉积	稳定, 无分层, 无沉淀
19	带蓝光的白色乳液	微量黄色沉积	慢慢出现白色沉淀直至凝胶
23	带蓝光的白色乳液	微量黄色沉积	慢慢出现白色沉淀直至凝胶

通过用甲基丙烯酸去接枝环氧树脂来引入—COOH使环氧树脂水性化. 引入羧基的多少直接影响环氧树脂的水溶性. 随着 MAA 含量增加, 其水溶性提高. 由表 2 知, 当 MAA 的用量在 7% 以下时, 乳液放置一段时间都会出现分层的现象. 这是因为 MAA 用量太小, 环氧树脂没有引入足够的羧基, 没有达到改性的目的. 而当 MAA 在 19% 以上时, 在储存的过程中先慢慢出现一层白色沉积, 最后乳液凝胶. 这说明 MAA 的用量并不是越多越好. 因为 MAA 的接枝率不可能达到 100%, 最后体系为 3 种聚合物的混合物: 未接枝的环氧树脂, 接枝共聚物和苯丙共聚物. 由于环氧

树脂的刚性和疏水性, 仅靠搅拌器搅拌并不能使各种物质完全分散, 当搅拌停止时, 颗粒容易聚积沉淀. 同时 MAA 用量过大时, 在乳液储存的过程中, 羧基和环氧基反应生成网状结构导致乳液凝胶. 综上所述, MAA 的用量确定为 15%.

2.3 引发剂用量对乳液稳定性的影响

在 MAA 用量 15%(以 E-20 质量为基准), 单体质量配比 1:2:2(MAA:ST:BA), 反应温度 80℃, 中和度 60%(以甲基丙烯酸为基准)不变的情况讨论引发剂用量对乳液稳定性的影响. 实验结果见表 3.

表 3 BPO 用量对乳液稳定性的影响

Table 3 Influence of use amount of BPO on the stability of the latex			
BPO 用量/%	乳液外观	离心稳定性 (3 000 r/min, 30 min)	储存稳定性
2	白色乳液	少量黄色沉积, 有分层趋势	分层, 有黄色沉淀
3	白色乳液	有少量黄色沉积	有一层黄色沉积
4	带蓝光的白色乳液	无沉积	稳定
5	白色乳液	微量黄色沉积	有一层黄色沉积
6	白色乳液	微量黄色沉积, 有分层趋势	分层, 有黄色沉淀

随着引发剂用量的增加, 水性环氧树脂产品颗粒粒径减小, 所得树脂的水溶性和稳定性都增加. 但引发剂用量并不是越高越好. 这是因为当 BPO 的用量过多时, 过量的 BPO 会促使苯丙单体大量共聚或自聚, 从而降低环氧树脂自由基与苯丙单体反应的几率; 而苯丙单体之间的大量共聚所形成的聚合体体积大, 增加了与环氧树脂自由基反应的空间位阻效应, 因而环氧树脂与苯丙单体共聚物的反应的几率非常小. 同时, 过多的苯丙单体共聚物会降低体系的稳定性. 此外, 引发剂用量过大, 会促使引发剂自由基发生偶合终止导致引发效率下降. 实验证明 BPO 用量为 4% 较好.

2.4 单体比对乳液稳定性的影响

在引发剂用量 4%(以单体总质量为基准), MAA 用量 15%(以 E-20 质量为基准), 反应温度 80℃, 中和度 60%(以甲基丙烯酸为基准)不变的情况讨论单体质量对比对乳液稳定性的影响. 实验结果见表 4.

甲基丙烯酸提供亲水性, 丙烯酸丁酯是软单体, 提供柔韧性, 苯乙烯是硬单体提高硬度. 当三种单体的质量配比为 3:2:2, 3:3:3, 3:4:4 时所得的乳液很稠, 这是因为甲基丙烯酸的比例大, 接枝反应的交联密度增大, 乳液的使用性能降低. 同时, 这三种配比中 MAA 相对变多了, MAA 可能

过多地和环氧基反应导致乳液变稠,直至凝胶. 经实验验证,三种单体的配比确定为 1:2:2.

表 4 单体比对乳液稳定性的影响
Table 4 Influence of mass proportion among MAA, BA and ST on the stability of the latex

单体配比 (MAA:ST:BA)	乳液外观	离心稳定性 (3 000 r/min, 30 min)	储存 稳定性
3:2:2	带蓝光的白色乳液,很稠	少量黄色沉积	凝胶
3:3:3	带蓝光的白色乳液,很稠	少量黄色沉积	凝胶
3:4:4	带蓝光的白色乳液,很稠	少量黄色沉积	凝胶
1:2:2	带蓝光的白色均匀乳液	无沉积	稳定

2.5 反应温度对乳液稳定性的影响

在引发剂用量 4%(以单体总质量为基准), MAA 用量 15%(以 E-20 质量为基准),单体质量配比 1:2:2(MAA:ST:BA),中和度 60%(以甲基丙烯酸为基准)不变的情况讨论反应温度对乳液稳定性的影响. 实验结果见表 5.

由表 5 知,当温度很低时,所得的乳液的稳定性很差. 这是由于引发剂 BPO 自由基夺取环氧树脂亚甲基上的氢原子需要一定的能量,温度较低时,不利于接枝反应的进行,此时主要发生的是苯丙单体之间的共聚反应,有大量的环氧树脂未参与反应,而丙烯酸树脂与环氧树脂的相容性差,因而形成黄色沉淀,所得乳液水分散性及稳定性差. 而温度过高时,导致单体大量自聚以及引发剂分解过快,单体大量自聚会降低体系的稳定性,引发剂分解过快容易偶合终止,不能形成足够的自由基进行接枝反应. 经实验证明,本实验的反应温度以 80 ℃为宜.

表 5 反应温度对乳液稳定性的影响
Table 5 Influence of reaction temperature on the stability of the latex

反应温度/℃	乳液外观	离心稳定性 (3 000 r/min, 30 min)	储存稳定性
65	白色乳液	少量黄色沉积,有分层趋势	分层,黄色沉积
70	白色乳液	少量黄色沉积	黄色沉积
75	带蓝光的白色乳液	微量黄色沉积	微量黄色沉积
80	带蓝光的白色乳液	无沉积	稳定
85	带蓝光的白色乳液	微量黄色沉积	有沉积
90	白色乳液	微量黄色沉积	很多沉积

2.6 中和度对乳液稳定性的影响

在引发剂用量 4%(以单体总质量为基准), MAA 用量 15%(以 E-20 质量为基准),单体质量配比 1:2:2(MAA:ST:BA),反应温度 80 ℃不变的情况讨论中和度对乳液稳定性的影响. 实验结果见表 6.

表 6 中和度对乳液稳定性的影响
Table 6 Influence of neutral degree on the stability of the latex

中和度	乳液外观	离心稳定性 (3 000 r/min,30 min)	储存 稳定性
50%	白色乳液	少量沉积	有少量沉积
60%	带蓝光的白色乳液	无沉积	稳定
70%	带蓝光的白色乳液	无沉积	凝胶
80%	白色乳液,很稠	微量沉积	凝胶

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的. 这是因为接枝到环氧树脂上的羧基处于缔合状态. 因此只有用碱中和成盐后才能溶于水. 本实验选 N,N-二甲基乙醇胺为中和剂. 中和度对树脂性质有很大影响,中和越完全,树脂水溶性越好,但是中和不可能达到 100%,因为有一些羧基被包括在聚合体内部. 而胺是亲水性分子很难进入粒子内部去参与反应,因此在进行中和时要注意胺的用量. 当中和度为 60%以下时,中和不完全,导致有沉积产生. 而当中和度大于 60%时,乳液在储存过程中会凝胶. 因为 N,N-二甲基乙醇胺相当于叔胺,过量的中和剂能催化环氧基开环自聚,生成三维网状结构,导致乳液胶化. 同时中和度过大会导致涂膜变黄. 因此中和度确定为 60%.

2.7 乳液性能测试及结果

在上述最佳工艺条件下制备的乳液,测得其性能如表 7.

表 7 乳液性能及结果
Table 7 Emulsion performance and the results

测试项目	测试结果	测试方法
外观	带蓝光的白色乳液	目测
pH 值	7~7.5	酸度计
粘度/(mPa·s)	50~200	旋转粘度计
固含量,%	20	GB1725-79
表面张力	35	自动界面张力仪
储存稳定性	>6 个月	室温放置 GB6753
稀释稳定性	可稀释至固含量<10%	蒸馏水稀释
机械稳定性	30 min 无变化	转速 3 000 r/min 离心泵

2.8 乳液的固化性能

本实验选择咪唑为固化剂. 咪唑的用量以乳液的质量为基准. 在固化温度 60 ℃,固化时间 1 h 下,实验结果见表 6.

表 8 咪唑用量对涂膜性能的影响
Table 8 Influence of use amount of imidazole on the stability of the latex

咪唑/%	涂膜外观	铅笔硬度	附着力/级	柔韧性/级
1	无色透明,平整	2H	—	—
3	无色透明,平整	6H	I	I
6	微黄,平整	5H	II	I
9	偏黄,平整	3H	—	—

由表 6 可知,当咪唑用量为 1%(质量分数)时,乳液的硬度只为 2 H,说明乳液固化不彻底,环氧基没有完全打开生成三维网状结构. 当咪唑大于 3%(质量分数)时,涂膜开始变黄,由于咪唑属于碱,碱过量是涂膜变黄. 因此咪唑的用量确定为 3%(质量分数),能得到硬度、附着力和柔韧性等都非常好的无色透明均匀的涂膜.

3 结 语

采用丙烯酸酯类单体去接枝环氧树脂 E-20 来制备水性环氧乳液,实验确定了最佳的合成工艺条件:采用丙二醇单甲醚和丙酮作为混合溶剂,当甲基丙烯酸用量为环氧树脂质量的 15%,引发剂的用量为单体总质量的 4%,接枝反应温度为 80 ℃,甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯和苯乙烯之间的质量配比为 1:2:2,中和度为 60%,所得到的乳液为带明显蓝光的白色均匀乳液,储存稳定性非常好. 用此组数据得到的乳液用咪唑固化后能得到硬

度、附着力和柔韧性等都非常好的无色透明均匀的涂膜.

参考文献:

[1] 闫福安,官仕龙,张良均,等. 涂料树脂合成及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2008.

[2] 马洪芳,赵文俊,于全德. 环氧树脂水性化技术的研究[J]. 山东化工,2002(4):10-11.

[3] 周天寿,沈志明,王宝根. 水性环氧及其在建筑中的应用[J]. 化学建材,2001(4):16-18.

[4] 王友直,张秀梅. 涂料工业用原材料技术标准手册[M]. 北京:化学工业出版社,1992.

[5] Zhang Zhao Ying, Huang Yu Hui. Studies on Particle Size of Emulsions Derived from Epoxy Resin[J]. European Polymer Journal, 2001,37(37):1207-1211.

[6] Odegard G M, Clancy T C, Gates T S. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites[J]. Polymer, 2005,46(46):553-562.

Synthesis of self-emulsifiable water-borne epoxy resin

HU Deng -hua , GUAN Shi -long * , DONG Gui -fang ,TANG Xiao -li ,WU Wei .CHEN Xie

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education and Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Through the graft copolymerization of acrylic ester class monomers monomer with epoxy with epoxy resin, the strongly hydrophilic groups of —COOH was introduced into the epoxy resin and water-borne epoxy resin was prepared. The paper researches the influence of solvent kinds, used amount of MAA, the mass proportion among MAA, BA and ST, used amount of BPO, graft copolymerization and neutral degree on disperision in water and storage stability of obtained. The results showed that, when the use amount of MAA was 15% of the mass of epoxy resin, the use amount of BPO was 4% of the total mass of MAA, ST and BA, graft copolymerization temperature was 80 ℃, the mass proportion among MAA,ST and BA was 1:2:2, neutral degree was 60% and PGME and acetone as mix solvent, we got white and well-distributed water-borne epoxy resin with obviously blue light. After curing, colorless and crystal coating with good hardness and adhesion were obtained.

Key words: water-borne epoxy latex; epoxy resin; water paint; water-borne acrylic resin; grafting method

本文编辑:张瑞