

文章编号:1674-2869(2011)10-0009-04

水性环氧树脂的研究进展

胡登华,官仕龙*,陈 协,徐思航,梁吉莲,胡 光

(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:为了总结和回顾以水作为分散介质或溶剂的水性环氧树脂这一国际上研究的热点,系统地介绍了环氧树脂水性化的方法:机械法,相反转法,固化剂乳化法和化学改性法;总结了国内外水性环氧树脂体系的研究进展,并对其研究前景进行了展望,指出了今后研究的方向:通过寻找新型的固化剂或采用光固化技术来改变涂膜的柔韧性或硬度,改善交联度,缩短固化时间,提高涂层的物理机械性能、光泽度,防止闪锈等。

关键词:环氧树脂;水性环氧树脂;化学改性法;乳化

中图分类号:TQ31

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.10.003

0 引 言

环氧树脂具有优良的粘接性能、耐化学药品性能、物理力学性能和电绝缘性能,广泛用作复合材料、胶粘剂、涂料等方面^[1-2]。常用的环氧树脂都不溶于水,只溶于芳烃类、醇类和醇醚类以及酮类等有机溶剂。当环氧树脂作为涂料使用时,溶解环氧树脂的有机溶剂将会挥发到空气中,严重污染环境。因此以水为分散介质或溶剂的水性环氧树脂不仅是环境友好型材料,而且符合可持续发展战略。

1 水性环氧树脂的制备方法

环氧树脂的水性化方法很多,经过适当的合成工艺能得到低 VOC 或零 VOC 的水性环氧树脂,由其所制备的涂料基本上具有与溶剂型环氧涂料相当的性能。水性环氧树脂的制备方法主要有四种:机械法、相反转法和固化剂乳化法以及化学改性法。

1.1 机械法

机械法^[3]是指环氧树脂在外加乳化剂的情况下,通过高速搅拌或超声振荡分散在水中,即得水性环氧乳液。

机械法的关键是选择合适的乳化剂。美国专利^[4]公布了在路易斯酸为催化剂的作用下,以双酚 A 环氧树脂和聚乙二醇为原料合成环氧树脂乳

剂。陈铤^[5]等通过表面活性剂 BMJ4000 和环氧树脂 E-20 反应,将表面活性链段引入到环氧树脂分子链中,合成了反应型环氧树脂乳化剂,讨论了该乳化剂对乳液粒径、稳定性和固化性能的影响。

机械法的优点是乳化剂用量少,成本低廉,制备工艺简单,所得乳液粒径较大且分布较宽,稳定性差,时间一长乳液会分层。

1.2 相反转法

相反转法^[5]也是在外加乳化剂的情况下,采用物理乳化的方法通过滴加水使聚合物从油包水的状态转变成水包油的状态,从而制得水性环氧乳液。

乳化剂是专门合成的乳化剂。陈永等^[6]采用端甲氧基聚乙二醇-顺丁烯二酸酐-E-44 多元共聚合物合成非离子型水性环氧树脂乳化剂,采用相反转对 E-44 进行乳化制得了稳定性优良的水性环氧乳液。孟校威^[7]以 OP-10、SP-60 与十二烷基苯磺酸钠组成复合乳化剂,用相反转法乳化液态 E-51 制得了水性环氧树脂乳液,该乳液放置一个月后会发生沉降但未破乳,三个月后摇匀,仍可重新分散,基本上可以满足现场施工要求。Alexander M 等^[8]用 Pluronic 嵌段共聚物作为乳化剂,将环氧树脂制成水性乳液,并对相反转点进行了观察和研究。何青峰等^[9]以环氧树脂和聚乙二醇为原料合成了具有较好稳定性和乳化效果的乳化剂,粒径分布较窄,约在 300 nm 左右。施雪珍等^[10]也

收稿日期:2010-06-30

作者简介:胡登华(1987-),男,湖北潜江人,硕士研究生。研究方向:化学工艺。

指导老师:官仕龙,男,教授,硕士研究生导师。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

以环氧树脂和非离子型表面活性剂为原料,将具有表面活性的分子链段引入环氧树脂分子链中,合成了反应型水性环氧乳化剂,通过相反转法成功制备了水性环氧乳液。

杨振忠等^[11]系统地研究了相反转法制备水性环氧乳液的过程和机理,乳化剂的种类和浓度对水性环氧树脂的稳定性有很大影响;低温有利于发生相反转,但是温度过低,体系的粘度很大,搅拌转动困难;固含量减低,体系的粘度降低,粒子间排斥作用降低,使粒子间的有效碰撞几率增加,导致乳液稳定性变差。

相反转法的优点是乳化剂用量少,稳定性好,乳液粒径一般为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,成膜性能好。

1.3 固化剂乳化法

固化剂乳化法是不外加乳化剂,而是利用具有乳化效果的固化剂来乳化环氧树脂。这种具有乳化性质的固化剂一般是改性的环氧树脂固化剂,它既具有固化又具有乳化低分子量液体环氧树脂的功能。

发明专利^[12]公布了将聚醚多元醇缩水甘油醚或聚醚环氧树脂或者它们的衍生物,和芳香族多胺或者脂肪族多胺在有机溶剂中进行扩链反应,最后在一定温度下滴加蒸馏水将产物稀释至一定固含量,该固化剂提高了与环氧树脂的相容性,具有自乳化功能。任天斌等^[13]将多乙烯多胺 TETA 的分子链段上接上环氧基团,将亲水的多乙烯多胺改性成为既亲油又亲水的两亲性化合物,从而制备出自乳化的水性环氧固化剂。该固化剂兼备乳化和固化功能,可以乳化低分子量的液体环氧树脂,对水性环氧涂料涂膜后的性能测试表明,漆膜的各项性能均较好。

固化剂乳化法的优点是可以灵活的运用分子设计使环氧树脂更好的乳化,提高环氧树脂与固化剂的相容性,乳液成膜性好。

1.4 化学改性法

化学改性法即自乳化法,在环氧树脂分子链上引入极性基团,使改性后的环氧树脂既亲油又亲水,加水分散,即得水性环氧乳液。其中引入的亲水性基团可以是阴离子、阳离子,也可以是非离子的亲水链段。化学改性法的优点是改性树脂不用外加乳化剂就能自分散于水中,乳液粒径小,可以达到几十到几百纳米,乳液的稳定性好,成膜性好,物化性能较好。

1.4.1 引入阴离子 通过酯化、醚化、胺化或者自由基接枝改性在环氧树脂分子链段上引入羧基、磺酸基等功能性的基团,中和成盐后,环氧树

脂就具备水分散性。

a. 酯化法。酯化法是通过酸基与环氧树脂进行酯化反应然后水解中和,加水分散即得水性环氧乳液。刘建中^[14]用顺丁烯二酸酐与 E-51 进行开环酯化反应,得到改性的水溶性环氧树脂体系,固化后产物交联密度提高,强度和附着力增强。Massigil 等^[15]通过环氧树脂与磷酸进行酯化反应成功制成水性环氧树脂。双酚 A 型环氧树脂含有一个仲羟基,由于空间位阻效应,反应活性很小,一般认为不可以通过羟基酯化反应水性化。但范一波等^[16]用顺丁烯二酸酐与 E-44 主链上的仲羟基发生不完全酯化反应,在环氧树脂主链上引入 $-\text{COOH}$,用碱中和分散后制得水性环氧树脂,具有良好的水分散性和优异的固化性能。李世荣,官仕龙等人^[17]用丙烯酸改性 F-44 制得水性环氧树脂,通过紫外光固化,环氧基转化率低于 50% 时制得的漆膜具有良好的附着力和耐化学药品性能。

b. 醚化法。醚化法是环氧树脂的环氧基与亲核性物质进行醚化反应而得到改性环氧树脂,然后通过水解中和,制得水性环氧树脂。比较常见的是环氧树脂分子链上的环氧基与对羟基苯甲酸甲酯的羟基进行醚化反应,然后通过水解、中和,加水分散制得水性环氧乳液。或者通过环氧树脂的环氧基与巯基乙酸甲酯的巯基进行醚化反应,然后水解中和,制得水性环氧树脂,这都可以在环氧树脂上引入阴离子。

c. 胺化法。胺化法是通过环氧树脂分子链上的环氧基与带氨基的低分子量的扩链剂进行反应,在环氧骨架上引入强亲水性基团,然后中和成盐,加水分散,即得水性环氧乳液。张肇英等^[18]以对氨基苯甲酸改性环氧树脂的反应机理进行探讨,确定了制备水性环氧树脂的工艺条件。赵志军等^[19]利用对氨基苯磺酸改性 E-44,制备出水性环氧体系,以改性产物为原料,制得水性涂料后,漆膜性能优良。朱方等^[20]先用二乙醇胺部分开环环氧树脂,再用聚醚多元胺扩链,质量分数为 50% 乙酸中和后,添加质量分数为 6.5% 共溶剂丙二醇甲醚制得良好离心和冻融稳定性的水性环氧树脂,40 °C 恒温烘箱放置 3 个月不分层。

d. 自由基接枝改性法。自由基接枝改性法是丙烯酸酯类单体在引发剂的作用下去接枝双酚 A 型环氧树脂,通过引入强亲水性基团 $-\text{COOH}$ 来实现环氧树脂的水性化,然后再用中和剂中和成盐,最后加水分散即得水性环氧乳液。

Robison 和 Wood 等^[21]通过自由基接枝改性法用丙烯酸单体接枝环氧树脂得到的改性环氧树

脂,既保持了环氧基的高反应活性,又具有丙烯酸酯的一些高性能的特性,二者优势互补。张凯等^[22]采用接枝法将甲基丙烯酸和功能硅单体引入到环氧树脂的分子链上,得到了具有优良稳定性和较小粒径的水性环氧树脂,同时由于功能硅单体的引入使得涂膜的耐水性和耐介质性大大提高。惠云珍等^[23]以苯乙烯和丙烯酸去接枝按一定比例混合的两种自制的不同分子质量的环氧树脂,讨论了各种因素对乳液性能的影响,得到了最佳合成工艺。章奕等^[24]先用磷酸与一部分环氧基反应完全后,再缓慢滴加一定比例的正丁醇、甲基丙烯酸甲酯、过氧化苯甲酰、苯乙烯、丙烯酸的混合物保温后再补加引发剂,完毕后用 N,N-二甲基乙醇胺调节液体 pH 值,与水性氨基树脂双组份体系,制得自乳化水性环氧-丙烯酸烘烤漆,性能优良。方茹等^[25]采用溶液聚合的方法,以过氧化二苯甲酰为引发剂,以甲基丙烯酸为接枝单体对环氧树脂进行改性。研究了聚合温度、投料方式、引发剂用量及单体用量等因素对水性环氧树脂性能的影响,对反应条件进行了优化。胡登华等^[26]也采用溶液聚合的方法,以过氧化二苯甲酰为引发剂,以三种丙烯酸酯类单体为接枝单体去接枝环氧树脂。研究了聚合温度、溶剂种类、引发剂用量及单体用量,中和度等因素对水性环氧树脂性能的影响,对反应条件进行了优化。

1.4.2 引入阳离子 将环氧树脂改性为含富碱性基团的树脂,如含胺基的化合物与环氧树脂分子链上的环氧基反应然后中和成盐即得水性环氧树脂。陈永等^[27]用二乙醇胺改性 E-44,在保证水分散性能的前提下,保留尽可能多的环氧基,加入醋酸中和成盐后制得阳离子型环氧树脂体系,改性树脂氮含量在 1.74%~1.82%之间时,得到的改性树脂水性化和固化性能最好。唐敏峰^[28]等用 F-51 与二乙醇胺进行反应,再用乙酸中和成盐,制得水性 F-51 环氧树脂。

1.4.3 引入非离子的亲水链段 可以通过含非离子聚氧化乙烯或聚氧丙烯等亲水链段的端氨基或端羟基改性物质与环氧树脂分子上的环氧基反应,严格控制好改性物质的用量以保证每个改性环氧树脂分子中至少含一个环氧基,得到含有非离子亲水链段的水性环氧树脂,加水分散即得水性环氧乳液。

美国专利^[29]公布了先用环氧氯丙烷、聚氧乙烯二醇和聚氧丙烯二醇反应,合成两端为环氧基的乳化剂,使其与环氧当量为 190 的双酚 A 环氧树脂混合,在三苯基膦化氢为催化剂的条件下进

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,制成涂料后涂膜的耐水性极强。任天斌等^[30]利用聚醚二醇与环氧树脂反应合成一种乳化剂,这种乳化剂乳化环氧树脂,加入量为环氧树脂量 5%~15%,与水性环氧树脂固化剂互配使用,可得到性能优良的涂膜。官仕龙等^[31]申请的专利报道用有机二元酸和聚乙二醇单甲醚等摩尔反应合成带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯,然后再和 F-44 反应合成自乳化非离子水性环氧树脂,加水即得到稳定的乳液,涂膜性能优异。

2 结 语

综上所述,环氧树脂的水性化方法是很多的,国内对环氧树脂的水性化研究已取得重大进展。通过寻找新型的固化剂或采用光固化技术来改变涂膜的柔韧性或硬度,改善交联度,缩短固化时间,提高涂层的物理机械性能、光泽度,防止闪锈,仍是今后研究的主要内容。

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] 钱伯章. 环氧树脂的产能消费和技术进展[J]. 化工科技市场,2005(9):36-43.
- [3] 赵志红,徐晓冬,张萌,等. 水性环氧涂料改性研究进展[J]. 涂料技术与文摘,2006,27(10):6-9.
- [4] Hess M, Schneider H, Hiller M. Aqueous dispersion of epoxy resin and blend of epoxy resin-polyoxyalkylene amines: US 6077884 [P]. 2000-06-20.
- [5] 周继亮,张道洪,李廷成. 环氧树脂的水性化技术与研究进展[J]. 粘接,2007,28(6):13-15.
- [6] 陈铤,顾国芳. 水性环氧树脂乳液及其固化过程的研究[J]. 建筑材料学报,2001(4):356-361.
- [7] 孟校威. 水性环氧乳液的研制[D]. 郑州:郑州大学化学工程学院,2006:14-28.
- [8] Xu J R, Jamieson A M. Catastrophic Emulsification of Epoxy Resin Using Pluronic Block Copolymers: Preinversion Behavior[J]. Langmuir, 2001, 17(4): 253-259.
- [9] 何青峰,陈志明. 水性环氧乳化剂合成与乳液制备工艺探讨[J]. 化学反应工程与工艺,2004,20(3):255-259.
- [10] 施雪珍,陈铤,顾国芳. 水性环氧树脂乳液的研究[J]. 功能高分子学报,2002,15(3):306-309.
- [11] 杨振忠,赵德禄,许元泽,等. 环氧树脂相反转乳化过程相态发展研究[J]. 高等学校化学学报,1999,20(5):809-813.

- [12] 胡建青,周继亮,涂伟萍. 一种非离子型室温固化水性环氧固化剂的制备方法:中国,200710026284.1[P].2007-08-01.
- [13] 任天斌,黄艳霞,范亚平,等. 自乳化水性环氧固化剂制备及性能[J]. 建筑材料学报,2006,9(3):317-322.
- [14] 刘建中. 水性环氧酯的合成与固化[D]. 西安:西北工业大学理学院,2005.
- [15] Massigh J I, Sheih P S. Fundamental studies of epoxy resins for can and coil coatings II. Flexibility and adhesion of epoxy resins [J]. Coat Technol, 1990,62(781):31-39.
- [16] 范一波,曹瑞军,范圣强. 自乳化水性环氧树脂的合成[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(4):40-43.
- [17] 李世荣,官仕龙,吴莉. 丙烯酸改性 F-44 环氧树脂及其光固化性能研究[J]. 热固性树脂,2001,16(1):1-4.
- [18] 张肇英,黄玉慧,廖兵,等. 对-氨基苯甲酸改性环氧树脂的性能表征及乳化性质[J]. 高等学校化学学报,2002,23(5):974-978.
- [19] 赵志军,刘俊龙,王瑶,等. 环氧树脂 E-51 的水性化研究[J]. 大连轻工业学院学报,2007,26(4):326-328.
- [20] 朱方,裘兆蓉,高国生. 自乳化水性环氧树脂乳液的研制[J]. 高分子通报,2008,45(5):45-49.
- [21] Paul J L. Surface Coat Science Techology [M]. Chichester:John Wiley & Sons Ltd,1985:583-586.
- [22] 张凯,张力. 接枝型环氧-苯丙树脂水分散液的合成与性能研究[J]. 应用化工,2005,89(5):899-903.
- [23] 惠云珍,吴壁耀. 水性环氧树脂乳液的合成及性能研究[J]. 粘结,2008,14(2):14-18.
- [24] 章奕,章祺钦,匡文君,等. 水性环氧丙烯酸烤漆的研制[J]. 上海涂料,2007,45(6):1-3.
- [25] 方茹,王乃康,景介辉,等. 接枝型水性环氧树脂的合成研究[J]. 辽宁化工,2008,37(1):16-19.
- [26] 胡登华,官仕龙,董桂芳,等. 自乳化水性环氧树脂的合成[J]. 武汉工程大学学报,2011,45(8):45-48.
- [27] 陈永,杨树,石海洋,等. 阳离子型水性环氧树脂制备及特性研究[J]. 涂料工业,2008,38(5):23-26.
- [28] 唐敏锋,舒武炳. 酚醛环氧树脂水性化的研究[J]. 涂料业,2004,34(5):5.
- [29] Cooke J M, Honeyman, Charles H, et al. Polymer coated modified carbon products and other pigments and their manufacture by aqueous media polymerization or solvent coating methods: US, 200022051[P]. 2000-4-20.
- [30] 任天斌,黄艳霞,顾国芳,等. 一种水性环氧涂料制备方法及其制备方法:中国,200510030679[P]. 2005-10-20.
- [31] 官仕龙,匡启荣,胡登华. 一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法:中国,201010253320[P]. 2010-12-01.

Research progress of water-borne epoxy resin

HU Deng-hua, GUAN Shi-long, CHEN Xie, XU Si-hang, LIANG Ji-lian, HU Guang

(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: In order to summarize and review the international research hot point of waterborne epoxy resin in which water was used as disperse medium or solvent. Methods for preparation of waterborne epoxy resin systemically, including mechanism method, phase inversion technique, firming agent emulsification technique and chemistry modification technique were introduced in this paper. The recent development of waterborne epoxy resin at home and abroad was summarized and its future research was forecasted, and its future research direction was pointed out that the flexibility or solidity of coat and the degree of cross-linking, shorten curing time, raise the function of physical machinery and brilliance, and prevent flash corrosion and so on would be improved by looking for the new type curing agent or using the photocuring technique.

Key words: epoxy resin; waterborne epoxy resin; chemistry modification; emulsification

本文编辑:张 瑞