

水性环氧树脂的研究进展

柯志刚¹, 易昌凤¹, 徐祖顺¹, 胡晓熙², 王芸², 石海信²

(1.湖北大学功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 武汉 430062;

2.钦州学院广西高校北部湾石油天然气资源有效利用重点实验室, 广西 钦州 535000)

摘要: 综述了水性环氧树脂的研究进展, 重点总结了水性化环氧树脂的制备方法, 介绍了水性化环氧树脂涂料的应用, 并展望了水性化环氧树脂的研究前景。

关键词: 环氧树脂; 水性化; 制备; 应用

中图分类号: TQ633 文献标志码: A 文章编号: 1007-9548(2015)08-0017-04

Progress in the Waterborne Epoxy Resins

KE Zhi-Gang¹, YI Chang-feng¹, XU Zu-shun¹, HU Xiao-xi², WANG Yun², SHI Hai-xin²

(1.Ministry of Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Hubei University,

Wuhan 430062, China; 2.Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Beibu Gulf Oil and Natural Gas Resource

Effective Utilization, Qinzhou University, Qinzhou 535000, Guangxi, China)

Abstract: The research progress of Waterborne Epoxy Resins was reviewed and the preparation methods of waterborne epoxy resins were emphatically summarized. At the same time, the application of waterborne epoxy coatings was introduced and the future development of waterborne epoxy resins was prospected.

Key words: epoxy resins; waterborne; preparation; application

0 引言

环氧树脂(EP)、酚醛树脂(PF)和不饱和聚酯树脂是三大通用型热固性树脂。其中环氧树脂是在1930年由瑞士 Pierre Castan 和美国 SOG reenlee 合成的, 1947年美国 DeVe-Ray nolds 公司率先开始了工业化生产, 从此环氧树脂就在人们生活的各个领域扮演着重要角色。环氧树脂具有优良的物理、机械、电绝缘性能及对各种材料的粘接性能, 广泛应用于涂料、复合材料、浇铸料、胶黏剂、模压材料和注射成型材料等领域^[1-2]。随着工业的发展和社会的进步, 人们环保意识的增强, 不含或少含挥发性有机化合物 VOC、以及不含有害空气污染物(HAP)的体系已成为新型材料的研究方向^[3], 因此水性环氧树脂越来越受到重视。

水性环氧树脂是指通过物理或化学的方法使环氧

树脂以微粒或液滴的形式分散在以水为连续相的分散介质中而获得的稳定分散体系。与传统的环氧树脂相比, 水性环氧树脂不仅能满足当前环境保护的要求, 而且操作性能较好, 尤其是它与其他水性体系材料配合使用, 可以达到相互弥补、充分发挥各自性能的目的。水性环氧树脂的突出优势还表现在它既可以在室温下, 又可以在潮湿的环境中固化, 有合理的固化时间, 并有较高的交联密度。但是水性环氧树脂的缺点也非常明显, 固化过程中水挥发相对较慢, 从而使得树脂体系的表干时间变长; 此外水的表面张力较高, 对于除油不净的底材而言, 两者的浸润性更差。如何实现更好的浸润也是一个亟待解决的问题^[4]。

1 水性环氧树脂的制备方法

尽管环氧树脂本身含有一定数量的极性基团, 但是由于它本身带有较长的非极性分子主链, 使其不能很好地分散在水中, 所以制备水性环氧树脂要向其分子中引入强亲水链或者在其体系中加入亲水的组分, 从而制成稳定的水性环氧树脂。目前制备水性环氧树

收稿日期: 2015-05-27

作者简介: 柯志刚(1990-), 男, 硕士, 主要从事环境友好型涂料的合成及其性能研究。

Review

脂的方法主要有机械法、相反转法、化学法等。

1.1 机械法

机械法又称直接乳化法,它是指用球磨机、胶体磨、匀浆器等设备将固体环氧树脂先磨成 μm 级的环氧树脂粉末,在加热的条件下加入含乳化剂的水溶液,然后通过较强的机械搅拌即可得到水性环氧树脂乳液。采用此种方法制备的环氧树脂乳液,其特点是工艺简单,乳化剂用量少,成本比较低,有一定的应用优势;但是乳液中环氧树脂分散相微粒的粒径比较大(通常达 $50\mu\text{m}$ 左右)^[5],粒子的形状也不规则,而且分布较宽,所以乳液的稳定性较差,同时粒子之间容易发生相互碰撞而产生团聚,并且乳液的成膜性也不好。

1.2 相反转法

相反转法^[6]是目前制备高分子树脂乳液比较普遍的方法,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^[7]。通过改变水相的体积,将聚合物从油包水的状态转变为水包油的状态,是一种有效的将高分子水基化的方法^[8-9]。相反转法制备水性环氧树脂乳液首先是在高速剪切作用下将环氧树脂和乳化剂均匀混合,然后在一定的剪切作用下向体系中滴加蒸馏水,随着蒸馏水的增加,整个体系从油包水向水包油转变,使体系形成稳定的水可稀释体系。在相反转点附近,整个体系的物理性质会发生一系列显著变化,如体系的黏度降低、导电性增强、界面张力降低和乳液的分散相尺寸较小等^[10];可以通过体系的导电率和黏度来判断相反转是否完全。同时利用这一特点,我们能在相反转点附近制备出分散相尺寸很小的乳液,而且该乳化过程可在室温环境下进行^[11]。对于一些相对分子量较高的环氧树脂,则需要通过加热熔化以及加入一定量的有机溶剂溶解之后再行乳化^[12-13]。

相反转法的关键在于制备合适的环氧树脂乳化剂,然后用乳化剂对环氧树脂进行乳化,再得到水性环氧树脂乳液。我国在这方面研究的比较多,Zhou H R 等^[14]以聚乙二醇 400 与环氧树脂 E-44 为原料合成乳化剂,将环氧树脂 E-44 乳化成水包油的稳定水基乳液。张道洪等^[15]采用 E-11 型乳化剂和相反转技术制备水溶性双酚 A 型环氧树脂乳液。孟校威等^[16]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 1 个月后会沉降但未破乳,3 个月后摇匀,仍可重新分散,基本上可以满足现场施工要求。刘兢科等^[17]将环氧树脂加入到含水的二乙烯三胺中,然后在 $50\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应一定时间,并搅拌,再加入聚乙二醇缩水甘油醚和丁基缩水甘油醚反应得到乳化剂,再对 E-51

进行乳化得到水性环氧树脂乳液。Xu J 等^[18]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。

在相反转法中合成特定的乳化剂是关键,对于乳化剂而言,HBL(亲水亲油平衡值)是一个重要的指标,所以在选择乳化剂时须考虑 HBL 值,要选择合适的、乳化性能优良的乳化剂,使其与环氧树脂有较好的相容性,从而使反应得到的体系更加稳定。但是乳液的性能受多种因素影响,比如乳化剂的用量、乳化剂加入的时间、蒸馏水的加入量、滴加速率等。

相反转法的特点是分散粒子的粒径小,分散相的平均粒径一般在 $1\sim 2\mu\text{m}$ ^[19],成膜性能好。相反转法相对机械法粒径分布较窄、稳定性更好,而且制备方法简单、操作方便,运用此技术得到的乳液性能更加优良。

1.3 化学改性法

化学改性法又称自乳化法。环氧树脂带有环氧基团,其活性较大,容易发生反应,所以一般会向环氧树脂主链上引入强亲水基团,使其成为亲水亲油的两相聚合物,从而使环氧树脂很好地分散在水中。常见的亲水改性剂是含有羧基、磺酸基、硫酸基、磷酸基、氨基、胺基的化合物。亲水基团的浓度、亲水基团的性能以及水的滴加速率和环氧树脂的相对分子量等因素都对乳液的性能有所影响^[20]。化学改性法的特点是在不需要外加乳化剂的情况下使树脂乳化得到水性树脂乳液,而且乳液的粒径也比较小,可以达到几十到几百 nm,所以乳液的稳定性、成膜性能和物化性能都比较好,而且乳液不存在破乳现象,与其他几种方法相比,化学改性法得到的乳液性能优良。化学改性法又可以分为酯化反应型、醚化反应型和接枝反应型 3 种类型。

1.3.1 酯化反应型

酯化反应型是向环氧树脂中引入含有羧基的化合物,进行酯化反应。其反应的本质是氢离子首先将环氧环极化,然后以酸根离子进攻环氧环,使其发生反应。酯化反应型有以下几种可行的方法:1)用不饱和脂肪酸与马来酸酐反应,中间产物与环氧树脂进行酯化反应,然后中和未反应的羧基;也可以用不饱和脂肪酸与环氧树脂反应,然后再与马来酸酐反应;2)在一定条件下,用环氧树脂和羧酸反应,再加入一定量的二酸,可以得到含游离羧基的环氧酯,然后用有机胺进行中和反应;3)磷酸和环氧树脂反应生成环氧磷酸酯,然后用胺中和得到不易水解的稳定分散体。Massigil 等^[21]通过环氧树脂与磷酸进行反应得到了水性环氧树脂;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,将丙烯酸接枝于环氧树脂上,2 种方法都可以得到水乳液;5)环氧树脂磺化

水性化的报告目前是比较少见的,一般都是用亚硫酸氢钠来参加反应,亚硫酸氢钠可以用来对相对分子质量较小的环氧树脂磺化水性化。

酯化法的缺点是随着时间的增加酯化产物中的酯键会水解,进而导致体系不稳定,目前解决这一缺点的方法是通过形成 C=C,将带有羧酸基团的化合物接枝到环氧树脂上。

1.3.2 醚化反应型

醚化反应型是亲核试剂进攻环氧环上的 C 原子进行反应。现有的可行方法大概有 3 种:1)环氧树脂和对位羟基苯甲酸甲酯进行反应,然后中和水解得到水性环氧树脂乳液;2)环氧树脂与巯基乙酸反应,再中和水解制得水性环氧树脂乳液;3)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。杨花娟等^[22]用乙醇胺与环氧树脂 E-44 开环反应在树脂分子侧链上引入伯羟基。美国杜邦公司^[23]利用醚化反应制得了一种水性环氧树脂体系,用于涂料的底漆,性能优良。

1.3.3 接枝反应型

自由基接枝改性法是采用双酚 A 型环氧树脂与丙烯酸酯类化合物在过氧化物引发剂的引发下反应,从而引入亲水基团,然后加入中和剂得到水性乳液。用于接枝的单体一般有极性强的亲水基团羧基,然后通过中和来实现水性化得到水性环氧树脂乳液。通常采用的单体有苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、马来酸酐等,这些单体同时可以用来调整基础树脂的韧性、耐候性等性能。Robison^[24]采用自由基接枝改性法将丙烯酸单体接枝到环氧树脂上,得到了不容易水解的水性环氧树脂,这样得到的树脂既具有环氧基团的高反应性,又具有丙烯酸酯较好的特性,两者的优势互补。惠云珍等^[25]以丙烯酸和苯乙烯去接枝按一定比例混合的 2 种自制的不同相对分子质量的环氧树脂,讨论了各种因素对乳液性能的影响,得到了最佳的合成工艺。美国瓦尔斯巴(Valspar)有限公司用环氧树脂与水分散性丙烯酸类树脂进行自由基反应,制得一种有效防止铁与非金属底材腐蚀、具有低 VOC 的水性涂料组合物^[26]。江传力等^[27]用 E-44 型环氧树脂与改性剂 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸反应,从而在环氧树脂分子中引入亲水性的分子链段,然后得到水性环氧树脂乳液。目前也有人用磷酸与环氧树脂反应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更好的水性乳液。

2 水性环氧树脂的应用

水性环氧树脂与溶剂型的环氧树脂相比还是存在一些不足之处,不过通过改性技术手段可以制备出性

能优异的水性环氧树脂涂料^[28]。

2.1 防腐涂料

金属的腐蚀问题十分严峻,由此造成的损失非常大,每年的金属腐蚀占金属总量的 20%,所以防腐已经成为研究的重点。环氧树脂结构中含有大量的苯环和醚键,结构十分致密,使漆膜具有很好的耐化学品和耐油性,说明环氧树脂本身就具有防腐蚀功能。水性环氧铁红防锈漆、水性环氧磷酸锌防锈漆、水性环氧富锌底漆和水性环氧云母防锈漆等都是已经商品化的水性防腐涂料。国外的水性环氧树脂防腐涂料已经有了很大的进步,甚至已经将水性环氧树脂防腐涂料列在重防腐的范畴^[29]。

2.2 罐头内壁涂料

用于罐头内壁涂料最基本的要求是无毒、耐水性好、附着力好。目前我国罐头行业中,水性涂料和粉末涂料已经广泛使用。但是粉末涂料的涂层较厚,粉料回收利用率低、前期的设备投资大,而水性环氧树脂涂料不存在这些缺点,而且符合灌装涂料的要求,所以得以运用。施雪珍等^[30]用对氨基苯甲酸改性环氧树脂,采用相反转的方法以及用非离子表面活性剂作为乳化剂制备出了一种罐头用的水性环氧涂料。

2.3 工业地坪涂料

工业地坪涂料是水性环氧树脂涂料的重要用途。因为水性环氧树脂涂料无毒,气味小,形成的涂层表面很容易清洗,可以代替溶剂型环氧树脂涂料作为高性能的环境适应型地坪涂料,特别适合在医院、食品厂、超市和化妆品厂等需要保持高度清洁的场所使用。

2.4 木器漆

双组分体系的水性环氧树脂涂料,涂膜固化后具有较高的硬度和很好的抗刮伤性,配制清漆就可以用于木质地板、家具、机械、厨房等方面,代替广泛使用的溶剂型聚氨酯水晶地板漆和聚酯家具漆,同时配制成色漆可以代替溶剂型环氧树脂和聚氨酯磁漆。

2.5 核设施用漆

以水作为分散介质的水性环氧树脂涂料,不含挥发性有机溶剂或者含量特别低,不燃,储存、运输和使用过程的安全性也特别高,同时形成的涂膜很容易去除放射性污染,水性环氧树脂涂料良好的复涂性可以方便核电站的多次装修,所以水性环氧树脂在这方面的应用前景十分广泛。

2.6 防水材料 and 防渗堵漏材料

水性环氧树脂涂料与水泥、沙子配合使用可用作防水材料,环氧的交联网络和水泥的水固化使得该防水材料具有良好的防渗堵漏效果,可以用于屋顶地面的裂缝修补。

2.7 混凝土封闭底漆

水性环氧树脂涂料在无机基体的防护和装饰方面的应用广泛,在水泥里加入环氧树脂乳液,等到水泥固化之后可以明显地提高伸张强度、耐冲击性、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,有利于水泥地面的平整。

3 结语

水性环氧树脂是当今涂料工业研究的热点之一。目前在合成水性环氧树脂方面已取得了较大的成功,但也存在许多不足,今后的工作要通过改性来弥补这些不足,从而制得性能优良的水性环氧树脂。随着我国涂料技术的不断发展,研发出高性能的水性环氧树脂一定会带来巨大的社会和经济效益。

参考文献:

- [1] 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,2011,8(12):45-48.
- [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] 梁凤飞,陈立新,赵慧欣. 水性环氧树脂制备的研究进展[J]. 中国胶粘剂,2011,20(5):52-55.
- [4] 狄宁,曹万荣,沈鉴峰,等. 水性环氧树脂涂料的最新研究进展[J]. 绝缘材料,2009,42(4):27-30.
- [5] Shinoda K, Saito H. The stability of O/W type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: the emulsification by PIT-method [J]. Journal of Colloid and Interface Science,1969,30(2): 258-263.
- [6] 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): 40-42.
- [7] 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(5): 45-49.
- [8] Yuan W Z, Sun J Z, Dong Y, et al. Wrapping carbon nanotubes in pyrene-containing poly (phenylacetylene) chains: solubility, stability, light emission, and surface photovoltaic properties[J]. Macromolecules,2006,39(23): 8011-8020.
- [9] Pan G, Wu L, Zhang Z. The study on emulsion graft polymerization of epoxy resin/acrylic resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2002,18(3): 43-43.
- [10] 梁凤飞,陈立新,赵慧欣. 水性环氧树脂制备的研究进展[J]. 中国胶粘剂,2011,20(5): 52-55.
- [11] 赵志军,刘俊龙,王瑶. 水性环氧树脂的研究进展[J]. 化学工程师,2007(3):34-37.
- [12] 虞鑫海,唐先智,虞敷扬. 高强度环氧-酰亚胺黏合剂的研制[J]. 绝缘材料,2014,47(1):73-76.
- [13] 刘晓蓓,王晓洁,惠雪梅,等. 耐高温环氧树脂研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料,2013(3):118-121.
- [14] Zhou H R, Guo C, Li H X, et al. The preparation of waterborne epoxy resin emulsion [C]. The 8th International Forum on Strategic Technology, Mongolia, 2013: 494-497.
- [15] 张道洪,周继亮,刘娜. 水溶性双酚 A 型环氧树脂乳液的制备[J]. 粘接,2008,29(2):30-32.
- [16] 孟校威. 水性环氧乳液的研制[D]. 郑州: 郑州大学,2006.
- [17] 刘兢科,刘孝. 环保节能型水性环氧树脂涂料的研制[J]. 现代涂料与涂装,2011,13(5):20-23.
- [18] Xu J, Jamieson A M, Qutubuddin S, et al. Catastrophic emulsification of epoxy resin using pluronic block copolymers: Preinversion behavior[J]. Langmuir,2001,17(4): 1310-1313.
- [19] Ma C, Deng C, Zheng W. Waterborne epoxy resin modified by AMPS[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed,2007,22(4): 649-652.
- [20] 刘晓冬,陈志明,董劲. 单组分水性环氧乳液的合成研究[J]. 应用化工,2007,36(1): 68-71.
- [21] Massigh J L, Sheih P S. Fundamental studies of epoxy resins for can and coil coatings. Flexibility and adhesion of epoxy resin[J]. Coat Technol,1990,62(781):31-39.
- [22] 杨花娟,吕菲菲,王芳,等. 阴离子型水性环氧树脂合成新途径的研究[J]. 涂料工业,2010,40(10): 57-59.
- [23] Cooke Joel 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:US200022051[P]. 2000.
- [24] Robinson P. Study of model polydiaethylene/epoxy composites[J]. Journal of Materials Science,1987(10):3642-3646.
- [25] 惠云珍,吴璧耀. 水性环氧树脂乳液的合成及性能研究[J]. 粘接,2008,29(2):14-18.
- [26] Choudhary V, Agarwal N, Varma I K. Evaluation of bisacrylate terminated epoxy resins as coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 57(3): 223-228.
- [27] 江传力,薛丽梅,许普查. 环氧树脂水性化反应中新型溶剂的研究[J]. 化工时刊,2010,24(7):12-16.
- [28] Su Lei, Man R, Khaled M, et al. Comparison of selected inhibitor doped sol-gel coating systems for protection of mild steel [J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2014,49(3): 189-196.
- [29] Xiao X, Hao C. Preparation of waterborne epoxy acrylate/silica sol hybrid materials and study of their UV curing behavior[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 359(1): 82-87.
- [30] 施雪珍,海特. 食品罐内壁涂料用[J]. 涂料工业, 2003,33(12):18-21.