

文章编号:1674-2869(2015)11-0010-05

自乳化水性环氧树脂的自由基接枝法合成

张静静^{1,2}, 向鹏飞^{1,2}, 官仕龙^{1,2*}

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074

摘 要:通过自由基接枝法在双酚 A 型环氧树脂分子上引入顺丁烯二酸酐, 所得产物经水解, 中和制得自乳化性能的水性环氧树脂. 考察了环氧树脂的种类、溶剂、引发剂的种类及质量分数、反应温度、反应时间、顺丁烯二酸酐的质量分数、中和剂及助溶剂对水性环氧树脂的水分散性和储存稳定性的影响. 结果表明: 当顺丁烯二酸酐质量分数为 30%、引发剂过氧化苯甲酰的质量分数为 3% (两者均以 E-20 环氧树脂的用量为基准), 接枝反应温度为 100 ℃, 反应时间为 9 h, 中和剂为 N,N-二甲基乙醇胺, pH 值为 7.0~7.5, 选用二氧六环和乙二醇单丁醚的混合物作溶剂时制得固含量为 25% 的水性环氧树脂, 其储藏稳定期为 2 个月.

关键词:A 型环氧树脂; 顺丁烯二酸酐; 水性涂料; 自由基接枝

中图分类号: TQ31

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.11.003

0 引 言

环氧树脂是一种常用的热固性树脂, 具有许多优良的性能, 广泛应用于机械、建筑、交通、电子电气、航空及航天等领域^[1]. 但单纯成分的环氧树脂缺点较多, 固化后的环氧树脂质脆, 内应力较高, 不耐气候变化和湿热环境, 不耐冲击, 容易开裂, 很难满足现代工程技术的发展需求, 同时, 传统的环氧树脂使用过程中只能溶于有机溶剂, 而绝大多数有机溶剂都有毒性, 必然对操作工人和环境造成危害. 所以必须对环氧树脂进行水性化改性、增韧改性、阻燃改性等. 对环氧树脂进行化学改性成为目前化学研究的热点^[2-5].

通常, 对环氧树脂进行化学改性, 是利用环氧树脂中的环氧基团与改性剂上的活性基团, 如羧基、氨基等反应来实现的, 这样必然减少环氧树脂中环氧基团的数量, 降低环氧树脂固有的优良性能.

通过自由基接枝方法使环氧树脂接枝顺丁烯二酸酐, 在环氧树脂分子中的环氧基团的数量基本不发生改变的情况下, 使环氧树脂分子中带有酸酐官能团. 这样, 利用酸酐官能团可以对环氧树脂继续改性, 比如, 酸酐基团水解, 再中和, 可制得水性自乳化的环氧树脂; 与端羟基聚丁二烯、端羟基丁腈橡胶等反应可以对环氧树脂进行增韧改性.

本研究选用二氧六环为溶剂, 过氧化苯甲酰作为引发剂, 通过自由基接枝法在环氧树脂分子上引入酸酐基团, 然后经过水解, 使酸酐基团变成羧基, 进而用 N,N-二甲基乙醇胺为中和剂, 制备了自乳化的水性环氧树脂, 所制备的水性环氧树脂综合性能优良.

1 实验部分

1.1 药品与仪器

E-44 环氧树脂、E-20 环氧树脂, 均为工业品, 岳阳石化总厂生产; 过氧化苯甲酰(BPO), 分析纯, 广州化学试剂厂生产; 丙酮、乙二醇单丁醚(EGME)、N,N-二甲基乙醇胺、氨水, 均为分析纯, 天津科密欧试剂生产; 顺丁烯二酸酐(MA)、二氧六环、三乙胺、氢氧化钠, 均为分析纯, 国药试剂集团生产.

1.2 合成工艺

取 20 g 的环氧树脂于三口瓶中, 在 80 ℃ 下预热 15 min, 加入 15 mL 的二氧六环溶剂, 恒温搅拌, 使环氧树脂完全溶解. 升温至 100 ℃, 加入第一批顺丁烯二酸酐和过氧化苯甲酰, 恒温搅拌, 顺丁烯二酸酐和过氧化苯甲酰分 3 次加入, 每次间隔时间为 3 h. 反应至规定时间后出料即得改性环氧树脂. 取一定量的改性树脂, 用去离子水浸泡到

收稿日期: 2015-9-5

基金项目: 武汉工程大学第六届研究生教育创新基金(CX2014005)

作者简介: 张静静(1989-), 女, 河南周口人, 硕士研究生. 研究方向: 水性涂料. * 通信联系人

30 min 让酸酐水解.接着用去离子水洗数次,至树脂变硬.洗除二氧六环和顺丁烯二酸酐之后,加入适量的去离子水,加入少量的乙二醇单丁醚,在一定温度下高速搅拌,慢慢滴加中和剂至 pH 值为 7.0~7.5,即得固含量约为 25% 的水性环氧树脂分散液.

1.3 固含量的测定

根据国标 GB1725-79 测定乳液固含量.

1.4 水稳定性测定

将水分散液放入密封的玻璃瓶中,每天观察是否出现分层,记下出现分层的分散液絮凝的时间.

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

合成环氧树脂-顺丁烯二酸酐接枝共聚物是溶液聚合反应,环氧树脂只溶于有机溶剂,所以需要选择出合适的溶剂.环氧树脂溶剂的选择要注意它的极性、对树脂的溶解性、沸点、挥发速率及其反应性.对于参加反应的环氧树脂、顺丁烯二酸酐及引发剂具有较好的化学惰性.为了尽可能抑

制反应过程中环氧开环等副反应,应选择惰性有机溶剂.酮、酯和醇醚溶剂是环氧树脂的优良溶剂,但用酯和酮做溶剂时,会影响胺或其加成物等做固化剂.醇类对环氧树脂溶解性差,通常做稀释剂使用,但是醇可和本实验中用到的顺丁烯二酸酐反应,因此不能在溶剂中使用.二氧六环对环氧树脂和顺丁烯二酸酐具有良好的溶解力,而且不与它们反应,与水互溶,沸点 101 ℃.在树脂中和前可以用水洗掉大部分,残留的溶剂对溶液还有一定的稳定作用,因此本实验选用二氧六环作为溶剂.

2.2 环氧树脂的选择

对双酚 A 型环氧树脂进行接枝改性,主要是利用其分子中的亚甲基和次甲基进行的.双酚 A 型环氧树脂醚键的 α 位亚甲基氢和 β 位次甲基氢性质较为活泼,通过引发剂使环氧树脂与单体发生自由基接枝反应.潜在的接枝点位数与环氧树脂的相对分子质量成正比,环氧树脂相对分子质量越大越有利于接枝共聚的发生,是因为引入了足够多的亲水性羧基.由表 1 可知随着环氧树脂平均相对分子质量的增加,乳液稳定性提高.

表 1 环氧树脂类别对接枝产物水分散液的影响

Table 1 Influence of the kind of epoxy resin on the stability of the water dispersion

型号	分子量	状态	(每 100 g)环氧值/mol	水分散性	水稳定性
E-44	425~487	粘稠液体	0.41~0.47	4	4
E-20	909~1 111	固体	0.18~0.22	1	2

2.3 引发剂的种类及用量

由于本实验采用的是溶液聚合法,使用了有机溶剂二氧六环,反应温度为 100 ℃,可以采用一般的油溶性的引发剂.偶氮二异丁腈 (ABIN) 加热时分解速率低,没有脱氢能力,故舍弃.过氧化二苯甲酰就不存在上述问题.所以实验采用的引发剂是过氧化二苯甲酰.增加引发剂的用量会促使反应更容易,引发剂用量与接枝产物羧值关系如图 1 所示,图中 MA 为顺丁烯二酸酐 (Maleic anhydride).

当反应温度固定在 100 ℃,反应时间固定在 9 h,加引发剂比不加引发剂,接枝产物羧值有了明显的提高,说明了接枝机理的合理性.随着引发剂用量的增多,羧值逐步升高.但当用量增加到 0.6 g 后,羧值增加的趋势变得不明显.在反应的初期,由于引发剂有比较高的浓度,羧值增加较快,但当引发剂的浓度增大到一定时,羧值几乎不怎么增加.所以,本实验引发剂 BPO 最佳用量为 0.6 g.

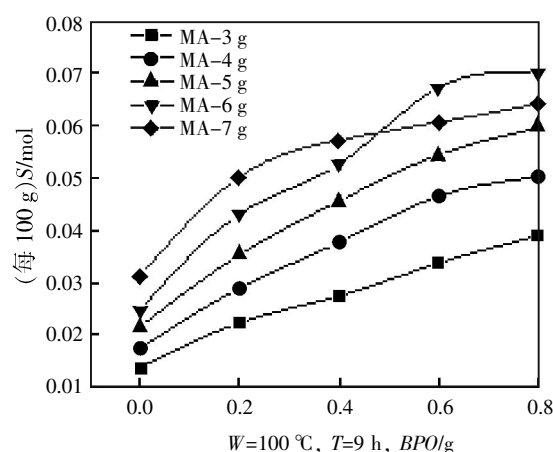


图 1 引发剂用量对产物羧值的影响

Fig. 1 Influence of the amount of BPO on the carboxyl value of the graft product

2.4 反应温度的影响

温度对接枝共聚反应的影响很大,温度的高低和引发剂的分解速率成正比.顺丁烯二酸酐自聚较困难,接枝反应过程中,主要有两类反应在互

相竞争:一类是顺丁烯二酸酐与环氧树脂的接枝反应;另一类是顺丁烯二酸酐与环氧树脂的酯化反应.顺丁烯二酸酐与环氧树脂的酯化反应通常需要在催化剂的作用下才能有效地进行,在无催化剂存在下,酯化反应进行得很慢.顺丁烯二酸酐与环氧树脂的接枝反应必须在较高的温度下进行,较高的反应温度为引发剂释放自由基夺取氢原子产生接枝位点提供能量.当温度在 100 ℃时接枝产物的羧值最大.而溶剂二氧六环的沸点是 101 ℃,受溶剂沸点限制,最佳反应温度以 100 ℃为宜,如图 2 所示.

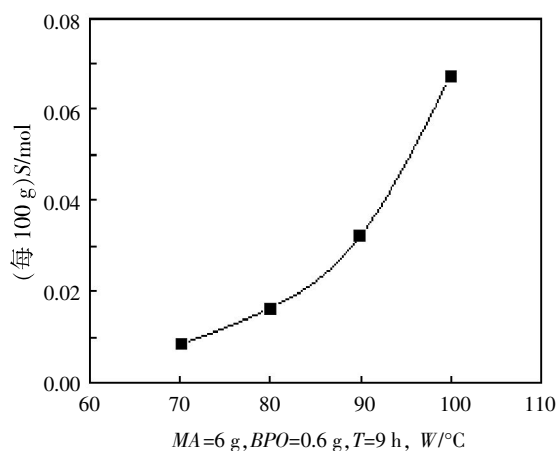


图 2 反应温度对产物羧值的影响

Fig.2 Influence of reaction temperature on the carboxyl value of the graft product

2.5 反应时间的影响

在最佳反应温度下,保持反应物和引发剂用量不变,反应时间对接枝产物的羧值的变化见图 3.从图 3 可以看到,开始时随着反应时间的增加,羧值增大,到 9 h 时,羧值开始减小.环氧树脂分子链上能够产生接枝点的碳原子基本上都达到了饱和状态,顺丁烯二酸酐是环氧树脂的固化剂,开始出现部分的交联固化反应,反应体系的黏度增大,延长反应时间会使羧值减小.所以接枝反应适宜的时间为 9 h.

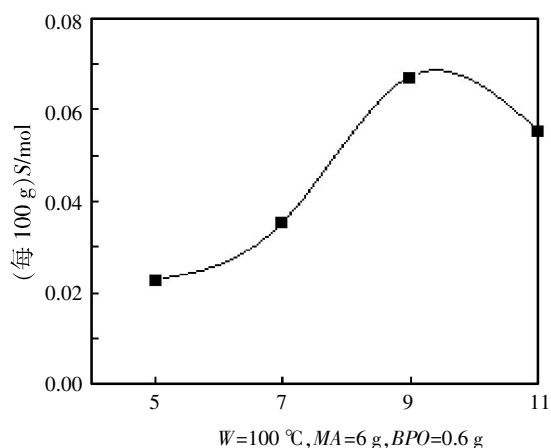


图 3 反应时间对产物羧值的影响

Fig.3 Influence of reaction time on the carboxyl value of the graft product

2.6 顺丁烯二酸酐用量的影响

保持环氧树脂的质量和引发剂的浓度不变,改变顺丁烯二酸酐的用量,考察其对接枝产物分散液性能的影响.由表 2 可知:在顺丁烯二酸酐用量较多和较少时,接枝产物的水分散液都不太稳定,原因是,一方面,在环氧树脂的质量不变,引发剂的浓度不变的情况下,由于环氧树脂分子中接枝点位数不变,增加顺丁烯二酸酐的用量并不能使生成的环氧-顺丁烯二酸酐接枝产物的物质的量增多,相反,过多的顺丁烯二酸酐将导致环氧树脂的部分交联固化,亲水基团损失,表现为如图 4 所示,当顺丁烯二酸酐的用量达到一定时,羧值开始减小.另一方面,顺丁烯二酸酐用量比较少时,无法接枝全部的环氧树脂,体系中环氧树脂剩余比较多,环氧树脂的刚性和疏水性导致只靠简单的物理方法不能使它完全乳化分散,容易形成颗粒沉淀.当顺丁烯二酸酐的用量为 6 g 时,接枝产物的水分散液才较稳定.所以顺丁烯二酸酐最佳用量为 6 g.

2.7 中和剂种类的影响

经过化学改性的环氧树脂还需要加入碱来中和和羧酸,使接枝产物分子带上负电荷,加水分散后分子间的同性电荷斥力会打破羟基的缔和,使之形

表 2 顺丁烯二酸酐用量对分散液性能的影响

Table 2 Influence of the amount of maleic anhydride on the property of the water dispersion

顺丁烯二酸酐/g	固含量/%	分散液外观	水分散性	水稳定性
3	25	乳白色,有沉淀	4	4
4	25	白色,无沉淀	3	2
5	25	黄色,不透明	2	2
6	25	淡黄色,透明	1	2
7	25	黄色,不透明	2	3

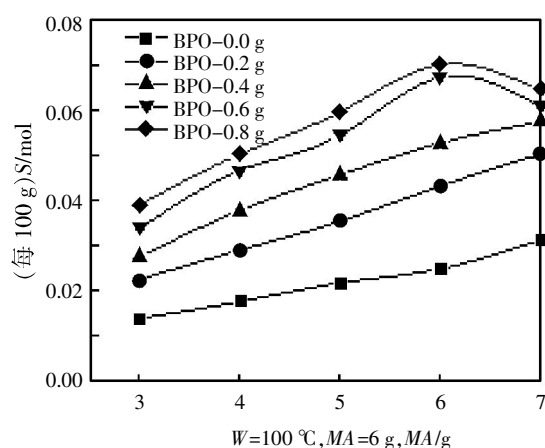


图 4 顺丁烯二酸酐用量对接枝产物羧值的影响

Fig.4 Influence of the amount of maleic anhydride on the carboxyl value of the graft product

成水分散体系. 选用中和剂时要考虑它的毒性、价格以及对接枝产物乳液稳定性的影响等. 在涂料固化成膜时,有机胺成盐之后易挥发,释放出的羧基与环氧树脂的环氧基反应,形成性能优良的交联涂膜,但若挥发较快也会造成涂膜烘烤起泡和表面起皱. 三乙胺碱性强,用量比较少,但其沸点低,而 N,N-二甲基乙醇胺的沸点比前者要高,所形成的涂膜更具有装饰性.

表 3 中和剂对接枝产物水分散性和水稳定性的影响

Table 3 Influence of the kind of neutralizer on the water dispersibility and water stability of the graft product

中和剂	水分散性	水稳定性	状态
氨水	4	4	乳白色有沉淀
N,N-二甲基乙醇胺	1	2	淡黄色透明

由上表 3 可见,中和成盐以后,使用 N,N-二甲基乙醇胺时,水分散液变成淡黄色透明稳定性好的乳液,并且 N,N-二甲基乙醇胺还有助溶剂的作用. 故选用 N,N-二甲基乙醇胺为中和剂.

酸碱性对接枝产物的中和也起着非常重要的作用. 经实验测试,pH 值为 7.0~7.5 为宜,过量则涂膜易变黄发脆. 乳液粘度随 pH 值的提高而增大,如图 5 所示,pH 适宜的环境下,羧基的缔合状态解离,更加具有亲水性. 中和越完全,在水中越能伸展.

2.8 助溶剂的影响

助溶剂的选择,一定要能很好地和水性环氧涂料相容. 为了防止凝胶现象的产生,应该使用非离子型助溶剂. 本文选用常用助溶剂乙二醇单丁醚,如下表 4 所示,随着乙二醇单丁醚用量的增加,乳液呈现出较好的水分散性.

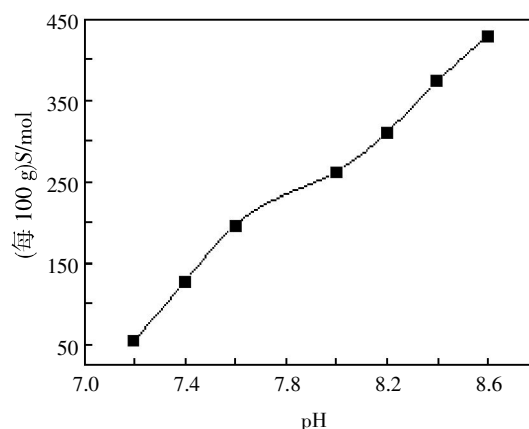


图 5 接枝产物水分散液粘度随 pH 值的变化

Fig.5 The viscosity of the water dispersion of the graft product vary with the neutralizing liquid pH

表 4 助溶剂用量对改性树脂水分散性的影响

Table 4 Influence of the amount of the cosolvent on the property of the water dispersion of the modified resin

树脂水分散液 (30 mL)固含量/%	乙二醇单 丁醚/mL	水分散性	状态
25	1	难分散	-
25	1.5	2	黄色不透明
25	2	1	淡黄色透明

3 结 语

a.在 BPO 的引发下,以二氧六环为溶剂,E-20 环氧树脂与顺丁烯二酸酐发生接枝反应,得到的改性环氧树脂既具有良好亲水性又保留了大部分环氧基团;

b.确定了最佳工艺为:顺丁烯二酸酐质量分数为 30%、引发剂过氧化苯甲酰的质量分数为 3% (两者均以 E-20 环氧树脂的用量为基准),接枝反应温度为 100 °C,反应时间 9 h,中和剂为 N,N-二甲基乙醇胺,pH 值为 7.0~7.5,溶剂选用二氧六环和乙二醇单丁醚的混合溶剂,得到固含量为 25% 的水分分散体系,其储藏稳定期为 2 个月.

致 谢

感谢武汉工程大学研究生处的资助!

参考文献:

- [1] 官仕龙.涂料化学及工艺学[M].北京:化学工业出版社,2013.
GUAN Shi-long. Coating chemistry and technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2013. (in Chinese)
- [2] 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.

- FANG Ru, WANG Nai-kang, JIN Jie-hui, et al. Research on Synthesis of graft waterborne epoxy resin [J]. Liaoning Chemical Industry, 2008, 37 (1): 16-19. (in Chinese)
- [3] 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, 33(8): 45-48.
- HU Deng-hua, GUAN Shi-long, DONG Gui-fang, et al. Synthesis of self-emulsifiable water-borne epoxy resin [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(8): 45-48. (in Chinese)
- [4] REMI B, DUNCAN J A, FLORIOT Y, et al. Water-borne epoxy coating composition and method: US, 20060135656[P]. 2006-06-22.
- [5] DUBOWIK D A, LUCAS P A. A Novel Water-borne Epoxy Resin for Zero-VOC, Two-Component Coatings [J]. Surface Coatings International: Part A, 2001 (3): 126-130.

Synthesis of self-emulsifiable water-borne epoxy resin by free radical grafting process

ZHANG Jing-jing^{1,2}, XIANG Peng-fei^{1,2}, GUAN Shi-long^{1,2}

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory for Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China

Abstract: A self-emulsifiable water-borne epoxy resin was prepared by the free radical grafting reaction of bisphenol A type epoxy resin with maleic anhydride. The influence of the epoxy resin type, the type and mass fraction of initiator and solvent, the temperature and time of reaction, and the mass fraction of maleic anhydride, neutralizer and cosolvent on the dispersion and stability of the self-emulsifiable water-borne epoxy resin were explored. The result showed that the water-borne epoxy resin with 25% solid contents is obtained and it can be stored stably for two months at 30% of mass fraction of maleic anhydride, 3% of mass fraction of benzoyl peroxide (both based on the dosage of E-20), pH 7.0~7.5, N,N-dimethyl ethanolamine as the neutralizer, the mixture of ethylene glycol monobutyl ether and dioxane as solvent, temperature of 100 °C and reaction time of 9 hours.

Keywords: bisphenol A epoxy resin; maleic anhydride; water paint; free radical grafting method

本文编辑: 张 瑞