

水性环氧树脂制备条件对其粒径与稳定性的影响

谷 雨¹ 唐伯明^{1,2} 何丽红^{2,3} 杨 帆^{2,3} 田春玲^{2,3}

(1. 同济大学道路与交通工程教育部重点实验室, 上海 201804;

2. 重庆交通大学交通土建材料国家地方联合工程试验室, 重庆 400074;

3. 重庆交通大学材料科学与工程学院, 重庆 400074)

摘 要 采用环氧树脂 E-51 和聚乙二醇(PEG)合成了环氧乳化剂, 制得水性环氧树脂, 以激光粒度分析仪、高速离心法和贮存观察法分别分析了水性环氧树脂粒径大小与分布、离心稳定性和贮存稳定性的影响因素。结果表明: 环氧乳化剂中 PEG 的分子量、E-51 与 PEG 的物料比以及水性环氧树脂的制备温度、分散砂磨机转速对水性环氧树脂的粒径大小与稳定性有较明显的影响规律, 但对水性环氧树脂粒径分布的影响基本无规律。

关键词 相反转法, 水性环氧树脂, 聚乙二醇, 粒径大小与分布, 分层容积率

Influence of preparation condition of waterborne epoxy resin on its particle size and stability

Gu Yu¹ Tang Boming^{1,2} He Lihong^{2,3} Yang Fan^{2,3} Tian Chunling^{2,3}

(1. The Key Laboratory of Road and Traffic Engineering, Ministry of Education, Shanghai 201804;

2. National Joint Engineering Laboratory of Traffic and Civil Engineering, Chongqing Jiaotong

University, Chongqing 400074; 3. College of Materials Science and Engineering,

Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074)

Abstract The epoxy resin E-51 and the polyethylene glycol (PEG) were adopted to synthesize the epoxy emulsifier, by which the epoxy resin E-51 was emulsified, and the waterborne epoxy resin was obtained. Influential factors of the particle size and distribution, the centrifugal and storage stability of resin were separately analyzed by the laser particle analyzer, the high speed centrifugal method and storage-observing method. Results showed that there were obvious influential laws of the molecular weight of PEG, the material ratio of E-51 and PEG in the epoxy emulsifier and the preparing temperature, the rotating speed of dispersing sand mill on the particle size and stability of resin, but there was nearly no influential law of them on the distribution of particle size.

Key words phase-inversion method, waterborne epoxy resin, polyethylene glycol, particle size and distribution, layered volume ratio

水性环氧树脂(即环氧乳液)是指环氧树脂以微粒或液滴形式分散在以水为连续相的分散介质中而配制的稳定分散体系^[1-2]。以水作为溶剂替代传统的有机溶剂, 减轻了大气中有机挥发物(VOC)和空气污染物(HAP)含量, 且应用更加方便。环氧树脂水性化方法主要有机械法、化学改性法和相反转法。

机械法制备的环氧乳液粒径较大, 一般可达到十到几十微米^[3-4], 且粒度分布较宽, 稳定性差; 化学改性法制备的环氧乳液粒径很小, 约为几十到几百纳米^[1, 3-11], 但其制备条件要求高、步骤繁杂、成本较

高; 而相反转法制备的环氧乳液粒径分布较均匀, 一般在 $1\sim 2\mu\text{m}$ ^[3-4, 12]。一般而言, 环氧乳液平均粒径越小, 分布越均匀, 稳定性越好, 但其制备过程中各因素也可能对粒径和乳液稳定性产生不同的影响。

相反转法制备的环氧乳液粒径大小与稳定性主要受到乳化剂化学结构及其合成原料分子量^[4, 12]、乳化剂合成反应时间^[4]、乳化剂用量^[4, 12]、水性环氧树脂制备温度^[13]、搅拌速率^[13]、环氧乳液固含量^[14]的影响, 但其影响规律随着原材料配方、制备方法等因素的不同而不同。笔者采用聚乙二醇和环氧树脂

E-51 合成了非离子型环氧乳化剂,制得水性环氧树脂,并探讨了影响环氧乳液粒径大小与分布、稳定性的主要因素。

1 实验部分

1.1 原料

双酚 A 型环氧树脂(E-51,工业纯),南通星辰合成材料有限公司;聚乙二醇(PEG-2000、PEG-4000、PEG-6000、PEG-8000、PEG-10000)、丙酮、盐酸,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;聚乙二醇(PEG-8000、PEG-10000,分析纯),天津市精细化工研究所;过硫酸钾(KPS,分析纯),上海挨彼化学试剂有限公司;水性环氧固化剂(BH-560),东莞黑马化工有限公司;去离子水,自制。

1.2 环氧乳化剂的合成

按一定摩尔比例将 E-51 与 PEG 加入到带有冷凝回流和电动搅拌装置的 500mL 三口烧瓶中,置于 80℃ 恒温水浴中,待 PEG 完全溶解后,以 300r/min 速度将反应物搅拌均匀,并缓慢滴加质量分数为反应混合物 0.3% 的引发剂 KPS 水溶液,0.5h 内滴加完毕,在 80℃ 下继续保温 0.5h,然后移至 180℃ 恒温油浴中继续反应 4h,即得环氧乳化剂。

1.3 环氧乳液的制备

将合成的环氧乳化剂与 E-51 按 20:100 的质量比加入到置于 60℃ 恒温水浴的 250mL 烧杯中,采用多功能分散砂磨机在一定转速下分散乳化,缓慢滴加去离子水,控制滴加速率,直至体系的黏度急剧下降,此时体系的连续相由环氧树脂相变为水相,即发生了相反转,继续高速分散乳化一段时间后,加入适量去离子水,控制体系固含量为 45±0.5%,即制得环氧乳液。

1.4 粒径与稳定性测试方法

采用激光粒度分析仪(SALD-310 型,日本岛津公司)测定环氧乳液粒径大小与分布情况;采用高速离心机(TG16-WS 型,湖南湘仪公司)对 35mL 乳液以 3000r/min 转速离心 30min,并测定离心后乳液上层清液的分层容积率(乳液上层清液容积与乳液总容积之比)来评定环氧乳液的离心稳定性;环氧乳液的贮存稳定性以其在密封容器中贮存 40d 后的分层情况来评定,分为“不分层”、“轻微分层”和“严重分层”3 个等级。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂物料比对环氧乳液性能的影响

乳化剂物料比对环氧乳液性能的影响见表 1。

表 1 乳化剂物料比对环氧乳液性能的影响

E-51:PEG	粒径/ μm	标准 偏差	分层 容积率/%	贮存 稳定性(40d)
0.8:1	1.826	0.308	42.1	轻微分层
1:1	1.308	0.247	8.4	不分层
1.25:1	1.419	0.244	8.4	轻微分层
1.5:1	1.531	0.229	14.0	轻微分层
2:1	1.588	0.214	22.4	严重分层

由表可知,乳化剂物料比为 1:1 时,乳液平均粒径最小,且当 E-51 过量很多时,平均粒径增大的幅度并不大,而当 PEG 稍过量,平均粒径就显著增大。这是因为,当羟基过量时,制备得到的环氧乳化剂亲水性过强,不能充分地起到乳化分散环氧树脂的作用,因此环氧乳液平均粒径会显著增大。这与文献结果一致^[4,12]。

环氧乳液的离心稳定性和贮存稳定性随 E-51:PEG 变化的规律与粒径大小变化规律大致相同,在乳化剂物料比为 1:1 时均最为稳定。

2.2 PEG 分子量对环氧乳液性能的影响

PEG 分子量对环氧乳液性能的影响见表 2。

表 2 PEG 分子量对环氧乳液性能的影响

PEG 分子量	粒径/ μm	标准 偏差	分层 容积率/%	贮存 稳定性(40d)
2000	1.068	0.220	7.0	轻微分层
4000	1.308	0.247	8.4	不分层
6000	1.808	0.253	16.8	轻微分层
8000	2.020	0.239	15.4	严重分层
10000	2.494	0.207	18.2	严重分层

由表可知,随着 PEG 分子量的增大,环氧乳液平均粒径也呈增大的趋势,这是因为乳化剂 HLB 值的差异。HLB 值可由式(1)计算。

$$\text{HLB} = 7 + 11.7 \times \lg \frac{W_1}{W_b} \quad (1)$$

式中, W_1 为亲水基的相对分子质量; W_b 为亲油基的相对分子质量。

由式(1)可知,PEG 分子量越大, W_1 越大,而 E-51 分子量固定不变,即 W_b 不变,此时 HLB 值与 W_1 呈正相关,故 HLB 值也越大。HLB 值越大,亲油性越弱,乳化 E-51 的能力也就越低。E-51 被乳化的程度越低,其粒子的平均粒径也就越大。

此外,PEG 分子量越大,环氧乳液粒径分布呈先变宽后变窄的趋势,同样地,使用统计学分析后发现这种趋势并不显著,这可能是因为受到环氧乳化

剂合成副产物的影响。

环氧乳液离心稳定性和贮存稳定性均在 PEG 分子量为 4000 时最佳,与粒径大小变化规律有一定相关性,虽并非严格相关,但总的变化趋势基本一致。

2.3 制备温度对环氧乳液性能的影响

张道洪等^[13]采用自制 E-II 型乳化剂乳化环氧树脂 CYD-128,发现 55~70℃之间制备的环氧乳液离心稳定性好,但在 50 和 80℃下环氧乳液的离心稳定性欠佳。古绪鹏等^[15]采用物料比为 1:3:4 的三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(TMPGE)、PEG-4000 和 E-51 合成的乳化剂对 E-51 进行乳化,发现随乳化温度的升高(45~85℃),环氧乳液离心稳定性逐渐变好。

不同制备温度下(50、60 和 70℃)所得环氧乳液的粒径大小和稳定性情况见表 3。

表 3 制备温度对环氧乳液性能的影响

制备温度/℃	粒径/ μm	标准偏差	分层容积率/%	贮存稳定性(40d)
50	1.197	0.232	1.4	不分层
60	1.308	0.247	8.4	不分层
70	1.411	0.227	12.6	轻微分层

由表可知,随着制备温度的升高,环氧乳液平均粒径呈增大的趋势,且离心与贮存稳定性越来越差。这是因为,尽管随着制备温度的升高,E-51 黏度下降,有利于其乳化充分,但与此同时,乳化剂分子中的羟基与水分子的氢键作用也会减弱,导致乳化剂的亲水能力减弱,乳化能力变差。此外,制备温度越高,环氧乳液中粒子的动能越大,热运动越剧烈,粒子界面膜的强度越低,制备过程中粒子相互碰撞而聚结的几率越大,越容易形成平均粒径较大的粒子。因此,若仅从环氧乳液粒径和稳定性的角度来看,以 PEG 和 E-51 为原料合成的 E-51 型水性环氧树脂,其制备温度不宜过高,60℃为宜。

2.4 分散砂磨机转速对环氧乳液性能的影响

分散砂磨机转速对环氧乳液性能的影响见表 4。由表可知,随着分散砂磨机转速的增大,环氧乳液的平均粒径逐渐变小,但当转速从 2000r/min 增加到 4000r/min 时,平均粒径变小的趋势在统计学上并不显著,稳定性的变化趋势也不明显。这是因为在转速没有达到一定值时,E-51 连续相在发生相反转时被分散砂磨机剪切分散得还不够充分;而当转速达到一定值时,E-51 颗粒之间已被充分地剪切

分散,此时再增加转速对减小环氧乳液平均粒径的贡献已不大。

从统计学上分析,当分散砂磨机转速从 1000r/min 增加到 3000r/min,可认为环氧乳液粒径分布没有明显的变化趋势,但转速增加到 4000r/min 时,其粒径分布明显变窄。这是因为当转速偏低时,部分 E-51 颗粒未被充分乳化分散,这和被充分乳化分散的 E-51 颗粒共同存在于环氧乳液中,不同粒径的 E-51 颗粒使粒径分布变宽;而当转速在 3000~4000r/min 之间时,其粒径分布开始变窄。

表 4 分散砂磨机转速对环氧乳液性能的影响

转速/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	粒径/ μm	标准 偏差	分层 容积率/%	贮存 稳定性(40d)
1000	3.122	0.277	42.1	严重分层
2000	1.308	0.247	8.4	轻微分层
3000	1.158	0.260	7.0	不分层
4000	1.093	0.203	4.2	不分层

3 结论

通过研究环氧乳化剂中 PEG 分子量、E-51 与 PEG 的物料比以及环氧乳液制备温度、分散砂磨机转速等制备条件对环氧乳液粒径大小与稳定性的影响,发现:

(1)环氧乳液制备过程及其相应的环氧乳化剂合成过程均会对其平均粒径大小、离心稳定性和贮存稳定性有影响。为了得到粒径最小的环氧乳液,乳化剂中 E-51 和 PEG 的比例宜为 1:1 左右;PEG 分子量宜较小,可选用 4000;制备温度在达到乳化温度后不宜过高,60℃为宜;分散砂磨机转速宜较大,可设在 3000~4000r/min 之间。

(2)环氧乳液制备过程及其相应的环氧乳化剂合成过程对环氧乳液平均粒径大小、离心稳定性和贮存稳定性的影响规律基本一致,因此对于采用 E-51 与 PEG 合成的环氧乳化剂乳化制得的环氧乳液而言,平均粒径越小,离心稳定性越好,贮存稳定性也越好。

(3)环氧乳液制备过程及其相应的环氧乳化剂合成过程对环氧乳液粒径分布的影响基本不显著。

参考文献

- [1] 刘小平,郑天亮.环氧树脂的水性化技术[J].涂料工业,2000,30(10):33-35.

(下转第 66 页)