

聚乙二醇的改性及水性环氧树脂乳液性能研究

杨昆明 李 鹏* 程 斌 杨小平

(北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029)

摘 要 采用氧化聚乙二醇(PEG)得到两端为羧基的改性 PEG(PEG-COOH),将其与环氧树脂原位反应制得水性环氧树脂乳液。研究了 PEG 相对分子质量、PEG-COOH 用量和环氧树脂对水性环氧树脂乳液的粒径、稳定性等的影响。结果表明,采用 PEG 相对分子质量为 4000 的 PEG4000 合成了 PEG-COOH,以 PEG-COOH:环氧树脂 E-20 的配合比为 25%(wt,质量分数):100%(wt,质量分数)条件下,制得的水性环氧树脂乳液的平均粒径为 97.5nm。静置 180d 无沉淀,且水性环氧树脂乳液上浆碳纤维后,明显改善碳纤维表面的沟槽状况。

关键词 聚乙二醇,环氧树脂,化学改性法,水性环氧乳液,上浆剂

Study on modification of PEG and property of aqueous epoxy emulsion

Yang Kunming Li Peng Cheng Bin Yang Xiaoping

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Modified PEG (PEG-COOH) with carboxyl groups at both ends was prepared by oxidation of polyethylene glycols(PEG), and then reacted in situ with epoxy resins to form an epoxy latex. The effects of molecular weight of PEG, the amount of PEG-COOH and the epoxy resin on emulsion stability and particle size were discussed. The results showed that PEG-COOH was synthesized using PEG4000 with a relative molecular mass of 4000, and the mixing ratio of PEG-COOH:epoxy resin E-20 was 25% (wt, mass fraction):100% (wt, mass fraction). The obtained aqueous epoxy resin emulsion had an average particle diameter of 97.5nm. There was no precipitation for 180 days and the groove on carbon fiber surface was significantly improved by applying the latex to the carbon fiber.

Key words polyethylene glycol, epoxy resin, chemical modification, aqueous epoxy emulsion, sizing agent

碳纤维^[1-2]因模量高、强度大等优异性能被誉为 21 世纪新型材料,在航天航空、电子产品等领域应用广泛。由于碳纤维伸长率低且脆,在加工过程中受到摩擦、冲击等影响,易于产生毛丝、单丝断裂^[3]等现象,另外,聚合物基碳纤维复合材料的性能很大程度上依赖于其碳纤维与基材的界面层^[4]。界面层的存在可提升纤维与树脂的浸润性,有效将载荷由树脂传递到纤维,提升复合材料的综合性能。因此,碳纤维上浆剂^[5-7]在碳纤维加工及复合材料制备过程中起到举足轻重的作用。

随着环保意识的加强及水性环氧树脂乳液性能要求的提高,溶剂法^[8]与机械法^[9]制备的水性环氧上浆剂已逐渐淡出人们的视线,化学改性法^[10-12]日趋得到人们的重视。化学改性法是指采用环氧树脂

中的环氧基、仲羟基及亚甲基氢等活性官能团与含有亲水性基团或链段的物质反应,将亲水性基团或链段引入环氧树脂中,从而制得水性环氧乳液。通过此类方法制得的水性乳液粒径较小,稳定性较好,且乳液中游离的乳化剂含量少,可有效提升乳液成膜后耐水性等性能^[13-14]。

聚乙二醇(PEG)^[15]具有无毒、良好的水溶性和环境友好等特点,通常将其引入到环氧树脂分子链中实现环氧树脂水性化。但由于 PEG 末端羟基与环氧基团反应活性较低,且随着 PEG 与环氧树脂相对分子质量的增加,反应活性逐渐降低,因此本研究制得两端为羧基的改性 PEG^[16](PEG-COOH),通过羧基与环氧基团的反应将 PEG-COOH 亲水性链段引入疏水性环氧树脂分子链中制备环氧乳液。采

作者简介:杨昆明(1993-),男,硕士,主要从事水性环氧树脂方面的研究。

联系人:李鹏(1967-),博士,副教授,主要从事环氧树脂改性、碳纤维表面及界面性能研究等。

用此方法制得的水性环氧树脂乳液粒径较小,稳定性较好。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

环氧树脂(E-51, 牌号 NPEL-128; E-20 牌号 NPES-904, 均为工业级), 南亚环氧树脂(昆山)有限公司; PEG(PEG400、PEG800、PEG4000、PEG6000、PEG8000, 均为工业级), 上海凯茵化工有限公司; 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶氮氧自由基(4-OH-TEMPO), 分析纯, 上海卓锐化工有限公司; 碳纤维(T800), 吉林石化公司; 硝酸、三苯基磷, 均为分析纯, 北京化工厂; 去离子水、氢氧化钾、二氯甲烷, 国药集团化学试剂有限公司。

恒速搅拌器(S212 型), 上海梅颖浦仪器制造有限公司; 真空干燥箱(DZF-6210 型), 上海一恒科技有限公司; 恒温油水浴锅(XMTE-7000 型), 上海申顺生物科技有限公司; 气浴恒温振荡器(THZ-82B 型), 常州申光仪器有限公司; 离心机(TDL-40B 型), 上海安亭科学仪器厂; 门尼粘度计(JD-402-B 型), 江都市金都机械厂; 激光粒度分析仪(EanoZS 型), 英国马尔文仪器有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Magna-IR 750 型), NICOLET 公司; 透射电子显微镜(TEM, JEM100SX 型), 日本电子公司; 扫描电子显微镜(SEM, SSX-550 型), 日本岛津公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 PEG-COOH 的制备

称取 100g PEG 溶于 15g 去离子水中, 采用恒速搅拌器(S212 型, 上海梅颖浦仪器制造有限公司)升温至 60℃ 搅拌溶解, 加入 64%~68% 的硝酸与 4-OH-TEMPO(两者按摩尔配合比为 1:1), 在氧气存在的条件下反应, 每隔 1h 取 10g 产物并用二氯甲烷萃取, 取二氯甲烷相采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)烘干, 烘干后即制得 PEG-COOH。

1.2.2 水性环氧乳液的制备

称取制得的 PEG-COOH 与环氧树脂按不同质量配合比加入至四口烧瓶中, 按环氧树脂质量的 1%(wt, 质量分数, 下同)加入催化剂三苯基磷, 采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型, 上海申顺生物科技有限公司)110℃ 反应 2h, 降温至 40℃ 逐滴

加入去离子水至 40% 固含量, 即制得水性环氧树脂乳液。

1.3 样品的测试

1.3.1 酸值测试

精确称取待测样品(精确到 0.001g)于 250mL 锥形瓶中, 加入乙醇: 乙醚(质量配合比为 1:1)混合液(临用前加入酚酞指示液 1.0mL)50mL, 采用气浴恒温振荡器(THZ-82B 型, 常州申光仪器有限公司)震荡使其完全溶解(如不溶解可缓慢加热使其溶解), 采用氢氧化钾标准滴定液(0.1mol/L)滴定至粉红色 30s 不褪色为滴定终点。样品的酸值计算见式(1)。

$$I_A = \frac{A \times N \times 56.1}{W} \quad (1)$$

式中, I_A 为样品的酸值, mgKOH/g; N 为氢氧化钾溶液的浓度, mol/L; A 为氢氧化钾的滴定量, mL; W 为待测物质的质量, g。

1.3.2 乳液稳定性测试

机械稳定性测试。离心加速沉降实验可模拟测试样品的储存稳定性, 采用离心机(TDL-40B 型, 上海安亭科学仪器厂)测定水性环氧乳液在 3000 r/min, 30min 状态下是否沉淀分层。

稀释稳定性测试。碳纤维上浆剂乳液一般需将固含量稀释至 1%~3%, 取 10mL 制得的 40% 固含量的水性环氧树脂乳液, 采用去离子水稀释至固含量 3%, 室温条件下静置放置 14d, 观察底部是否有沉淀生成。

1.3.3 乳液粒径测试

称取待测样品用去离子水稀释至透明状态, 采用激光粒度分析仪(EanoZS 型, 英国马尔文仪器有限公司)测定水性环氧树脂乳液的粒径及粒径分布。

1.3.4 FT-IR 测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Magna-IR 750 型, NICOLET 公司)对样品的结构进行分析表征, KBr 制片。

1.3.5 黏度测试

采用门尼黏度计(JD-402-B 型, 江都市金都机械厂)对环氧树脂乳液的黏度进行测试。

1.3.6 TEM 和 SEM 测试

采用透射电子显微镜(TEM, JEM100SX 型, 日本电子公司)和扫描电子显微镜(SEM, SSX-550 型, 日本岛津公司)对样品的形貌进行测试。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对改性 PEG4000 酸值的影响

反应时间对改性 PEG4000 酸值的影响见图 1。从图可以明显看出,随着反应的进行,改性 PEG4000 的酸值呈逐渐增大趋势,聚乙二醇末端的羟基逐渐转化为羧基,在 6h 条件下,改性 PEG4000 的酸值趋于稳定,酸值为 25.14mgKOH/g,转化率为 89.1%;随着反应时间的增加,在反应 6h 以后,改性 PEG4000 的酸值变化不大。主要是因为反应初期反应物聚乙二醇末端羟基含量高,浓度大,反应速率快,因此反应初期酸值增加较快;随着反应的进行,反应物聚乙二醇末端羟基含量逐渐降低,浓度下降,反应速率降低,因此随着反应的进行酸值增加缓慢,曲线趋于平缓。6h 后酸值增加极为缓慢。

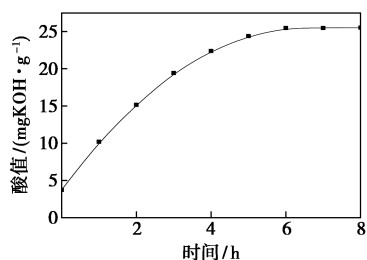


图 1 反应时间对改性 PEG4000 酸值的影响

2.2 PEG4000 改性前后的 FT-IR 分析

2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 及其衍生物催化氧化醇的反应因反应条件温和、易操作和选择性高等特点,近年来被广泛用于醇的氧化,可将醇氧化成醛或酮。苗成霞^[17]曾对其机理进行深入研究。本研究在此基础上,加入适量硝酸,将生成的醛或酮进一步氧化成羧酸。PEG4000 改性前后的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,氧化改性后的 PEG4000 在 1710cm⁻¹ 处有明显的羧基吸收峰,表明 PEG4000 的端羟基被氧化成羧基。

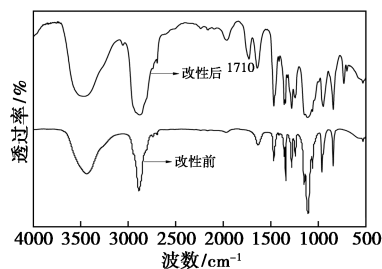


图 2 PEG4000 改性前后的 FT-IR 谱图

2.3 反应时间对水性环氧树脂乳液酸值的影响

反应时间对水性环氧树脂乳液酸值的影响见图

3。从图可以看出,反应初期水性环氧树脂乳液的酸值很高,随着反应时间延长,水性环氧树脂乳液的酸值呈逐步降低态势,在反应时间为 120min 条件下,水性环氧树脂乳液的酸值为 2.5mgKOH/g,120min 后水性环氧树脂乳液的酸值变化趋于平缓,在反应初期水性环氧树脂乳液的羧基与环氧基团含量高,反应速度快,酸值变化较大,120min 后羧基与环氧基团含量减小,特别是羧基基团含量减少,导致羧基与环氧基团反应缓慢,酸值变化趋于平缓。同时通过酸值变化曲线也表明将 PEG-COOH 亲水性分子链段引入到环氧树脂中,形成了亲水亲油的双亲分子链,改善了环氧树脂的亲水性。

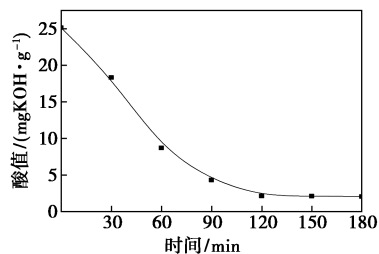


图 3 反应时间对水性环氧树脂乳液酸值的影响

2.4 水性环氧树脂乳液性能影响因素分析

2.4.1 PEG 相对分子质量不同的分析

相对分子质量不同的 PEG 对水性环氧树脂乳液的影响见表 1。从表 1 可知,采用 PEG400、PEG800 制得的水性环氧树脂乳液的稳定性较差,由于在 PEG 的相对分子质量较小条件下,虽然水性环氧树脂乳液中存在的 PEG-COOH 分子链较多,但与环氧树脂反应形成的双亲分子中亲水链较短,乳化能力较差,不易形成稳定的乳液,在同等条件下,PEG 相对分子质量为 6000、8000 条件下,虽与环氧树脂反应形成的双亲分子亲水性较强,乳化能力强,但一方面相对分子质量过大,末端羟基、羧基等反应活性官能团含量较低,且反应活性较差,与环氧树脂接支率较低;另一方面,由于链长过长,不同分子链之间可能相互缠结,限制了粒子的运动,导致发生聚集难以形成稳定的水性乳液;而相对分子质量为 4000 的 PEG,分子链中含有足够的亲水链段保证其乳化能力,且分子链链长不至于发生缠结,因此采用 PEG4000 氧化改性的 PEG-COOH 制得的水性环氧树脂乳液的稳定性较好,酸值为 25.43mgKOH/g,转化率为 89.71%,机械稳定性 (3000r/min, 30min) 达到均匀稳定,稀释稳定性 (3%, 14d) 达到均匀稳定。

表 1 PEG 相对分子质量不同的水性环氧树脂乳液的性能

PEG 相对分子质量	酸值/ (mgKOH·g ⁻¹)	转化 率/%	机械稳定性 (3000r·min ⁻¹ , 30min)	稀释 稳定性 (3%,14d)
PEG400	270.28	90.31	分层	分层
PEG800	128.85	90.49	分层	分层
PEG4000	25.43	89.71	均匀稳定	均匀稳定
PEG6000	13.35	69.97	微沉淀	均匀稳定
PEG8000	8.11	55.62	沉淀	微沉淀

2.4.2 PEG-COOH 用量分析

在环氧树脂体系中加入不同用量的 PEG-COOH,考察对水性环氧树脂乳液性能的影响,其结果见表 2。从表 2 可知,在 PEG-COOH 用量较少条件下,PEG-COOH 与环氧树脂反应接枝率较低,在分散相与连续相相界面难以形成连续稳定的界面膜,因此制得的水性环氧树脂乳液稳定性较差,甚至为油性;在 PEG-COOH 用量较高条件下,虽可形成连续的界面膜,有效降低了胶粒的表面张力,制得的乳液稳定性较好,粒径较小,由于 PEG-COOH 用量较高,导致反应掉过多的环氧基团,制得的水性环氧树脂乳液中环氧基团含量减少,且水性环氧树脂乳液中含有较多未反应的强亲水性物质 PEG-COOH,进而影响后续成膜性、耐水性等性能,因此选用 PEG-COOH 用量为环氧树脂用量的 25% (wt,质量分数,下同)为最佳配合比,制得的水性环氧树脂乳液为水性乳液,机械稳定性(3000r/min, 30min)达到均匀稳定,稀释稳定性(3%,14d)达到均匀稳定,粒径 97.5nm。

表 2 PEG-COOH 用量不同的水性环氧树脂乳液的性能

PEG-COOH 用量/%	乳液性能	机械稳定性 (3000r·min ⁻¹ , 30min)	稀释稳定性 (3%,14d)	粒径/ nm
10	油性乳液	分层	分层	—
15	水性乳液	微沉淀	微沉淀	343.0
20	水性乳液	均匀稳定	均匀稳定	185.4
25	水性乳液	均匀稳定	均匀稳定	97.5
30	水性乳液	均匀稳定	均匀稳定	90.3

PEG-COOH 不同用量制得的水性环氧树脂乳液,在室温存储 180d 的液态图见图 4。从图可以看出,在 PEG-COOH 用量为 10% 条件下,试瓶中的

水性环氧树脂乳液存在明显分层,在 PEG-COOH 用量为 15% 条件下,虽无分层,但底部仍有白色沉淀存在,稳定性较差,在 PEG-COOH 用量分别为 20%、25%、30% 条件下,无分层,底部透明无沉淀,且在 PEG-COOH 用量为 25%、30% 条件下,水性环氧树脂乳液泛蓝光,从侧面反映出水性环氧树脂乳液的粒径较小。

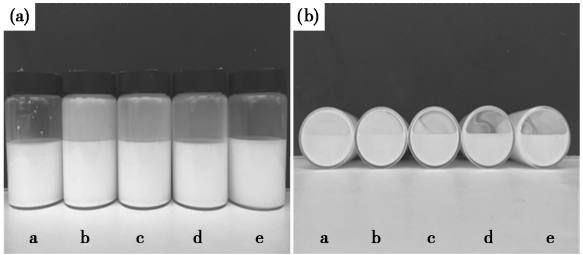


图 4 PEG-COOH 不同用量的水性环氧树脂乳液的液态图

[PEG-COOH 用量:(a)10%;(b)15%;(c)20%;
(d)25%;(e)30%]

2.4.3 环氧树脂对乳液黏度的影响

采用 PEG4000 合成的 PEG-COOH,用量占环氧树脂用量的 25%与环氧树脂不同品种制得水性环氧树脂乳液,探究环氧树脂不同品种用量的配合比对水性环氧树脂乳液性能的影响。环氧树脂不同品种用量的水性环氧树脂乳液性能见表 3。从表 3 可知,随着固态环氧树脂 E-20 的加入,水性环氧树脂乳液的粒径略有增加,但黏度提升较大,有利于水性环氧树脂乳液粒子填充碳纤维表面沟槽,形成一种机械互锁结构,有效提升碳纤维的集束性与耐磨性,因此选用环氧树脂 E-20 用量为 100% (wt,质量分数,下同)制备的水性环氧树脂乳液的平均粒径、黏度等性能最佳,分别达到 97.5nm、90741Pa·s (40℃)和 15208Pa·s(60℃)。

表 3 环氧树脂不同配合比的水性环氧树脂乳液性能

环氧树脂品种的 配合比 E-51:E-20	平均粒径/ nm	黏度(40℃) ^① / (Pa·s)	黏度(60℃) ^① / (Pa·s)
100:0	70.3	1469	424
80:20	78.7	10253	3501
60:40	87.1	27528	5705
40:60	91.3	49782	8011
20:80	93.6	61532	12077
0:100	97.5	90741	15208

注:①水性环氧树脂乳液在 40℃、60℃ 条件下测试的黏度。

2.5 水性环氧树脂乳液的 TEM 分析

水性环氧树脂乳液的 TEM 图见图 5。从图可以看出,水性环氧树脂乳液中的粒子分布比较均匀,无颗粒团聚现象,形成的水性环氧树脂乳液分散性良好,稳定性较好。

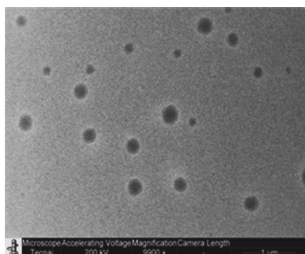


图 5 水性环氧树脂乳液的 TEM 图

2.6 碳纤维上浆前后的 SEM 分析

称取水性环氧树脂乳液稀释至固含量为 3%,加入相应填料制得碳纤维上浆剂并对碳纤维进行上浆,碳纤维上浆前后的 SEM 图见图 6。从图可以看出,上浆前碳纤维表面有很多纵向沟槽,因此未经过上浆处理的碳纤维易产生毛丝,加工过程中易断裂;上浆后由于树脂粒子进入并填充沟槽,使碳纤维表面比较光滑,从而提升了碳纤维的集束性及耐磨性等性能。

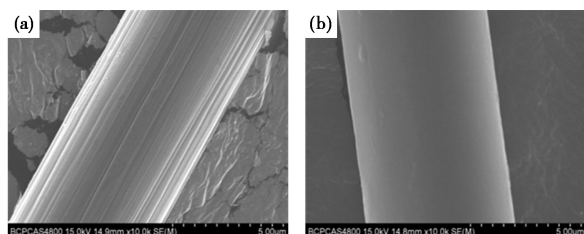


图 6 碳纤维上浆前后的 SEM 图

[(a)上浆前;(b)上浆后]

3 结论

采用氧化 PEG 得到 PEG-COOH,将其与环氧树脂原位反应成功制得水性环氧树脂乳液。研究表明,PEG-COOH 的合成及其与环氧树脂的反应,最终在环氧树脂分子链中引入了亲水链段,提高了水性环氧树脂乳液的性能。采用 PEG4000 成功合成 PEG-COOH,在 PEG-COOH:环氧树脂 E-20 用量配合比为 25%:100%条件下,制得的水性环氧乳液的粒径较小,分布较窄,平均粒径 97.5nm,室温静置 180d 无沉淀,稳定性较好,制得的碳纤维上浆剂对碳纤维上浆,能够明显地改善碳纤维的表面

形貌,表面沟槽变浅,且光滑,耐磨性得到提升。

参考文献

- [1] 李威,郭权锋.碳纤维复合材料在航天领域的应用[J].中国光学,2011,4(3):201-212.
- [2] Suzuki Y, Miura Y, Horikoshi K, et al. Carbon fiber-reinforced resin composite materials: JP, WO2004067612 A1 [P]. 2004-08-12.
- [3] 葛曷一,柳华实,陈娟. PAN 原丝至碳纤维缺陷的形成与遗传性[J].合成纤维,2009,38(2):21-25.
- [4] 曹莹,吴林志,张博明.碳纤维复合材料界面性能研究[J].复合材料学报,2000,17(2):89-93.
- [5] Ichikawa T, Endo M, Taiko H, et al. Sizing agent-coated carbon fibers, process for producing sizing agent-coated carbon fibers, prepreg, and carbon fiber reinforced composite material: US, US20140329075 [P]. 2014-03-12.
- [6] Tang H, Sekharan M N, Drumright R E, et al. Waterborne dispersions: US, US9605177 [P]. 2017-02-14.
- [7] Sugiura N, Taguchi M, Saito T, et al. Sizing agent for carbon fiber, aqueous dispersion of the same, carbon fiber treated by sizing, sheet comprising the carbon fiber, and carbon fiber-reinforced composite material: CN, 1527895 A [P]. 2004-09-08.
- [8] 王昊,颜春,徐海兵,等.碳纤维上浆剂的研究进展[J].热固性树脂,2016,31(3):65-69.
- [9] 周华,曹瑞军,刘力行.自乳化水性环氧树脂的合成[J].高分子材料科学与工程,2006,26(4):40-43.
- [10] 李晋,李鹏,蔡晴,等.非离子型水性环氧树脂乳液的合成与性能研究[J].化工新型材料,2015,43(1):70-74.
- [11] Yuan X, Zhu B, Cai X, et al. Improved interfacial adhesion in carbon fiber/epoxy composites through a waterborne epoxy resin sizing agent [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(17): 44757-44761.
- [12] Kroker J, Vargiu S. Aqueous epoxy resin dispersions with reactive emulsifiers for sizing carbon fibers and glass fibers: US, US5140071 [P]. 1992-08-18.
- [13] Asano H. Sizing agent for carbonizable fiber and a method for manufacturing carbon fiber with the use of the sizing agent: US, 5175025 [P]. 1992-12-29.
- [14] 苏玉芹,汤冰洁,董安琪,等.聚乙二醇改性环氧乳液碳纤维上浆剂的研制[J].复合材料学报,2011,28(6):80-85.
- [15] 王慧晓,钱军,王传鑫,等.非离子型自乳化水性环氧乳液的制备[J].化工新型材料,2017,45(3):147-149.
- [16] Elmore J D, Corley L S, Hite J R. Epoxy systems and amine polymer systems and methods for making the same: US, US9234116 [P]. 2016-01-12.
- [17] 苗成霞. TEMPO 催化醇的氧化反应 [D]. 天津:南开大学, 2010.

收稿日期:2018-02-03

修稿日期:2019-04-10