

化学改性环氧树脂水基涂料的研究——涂膜性能

张肇英 黄玉惠* 廖 兵 丛广民

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

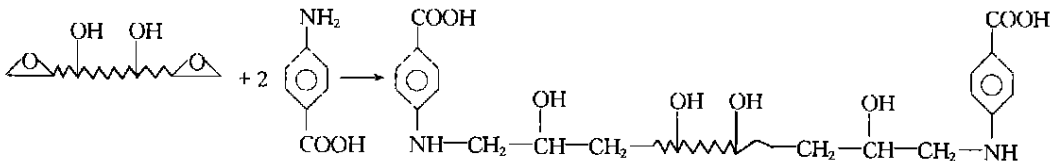
关键词 环氧树脂, 化学改性, 水基涂料, 涂膜性能

分类号: O633.13

高分子水基分散体系由于其分散介质为水, 有机溶剂含量少, 无毒无味, 无污染, 不影响施工工人的健康, 其研究日益受到重视. 环氧树脂品种繁多, 性能优异, 用途广泛, 但目前常用的环氧树脂涂料大部分是溶剂型, 对环境造成严重污染, 因此, 进行环氧树脂水基涂料的研究, 具有一定的现实意义. 环氧树脂水基分散体系的制备方法有外加乳化剂法和化学改性法. 外加乳化剂法制得的粒子粒径较大^[1], 通常为微米级, 而化学改性法(又称自乳化法)制得的粒子较细, 可达纳米级. 因此, 化学法虽然制备步骤多, 成本高, 但具有实际意义. 然而, 现阶段研究以外加乳化剂法为多, 侧重于乳液性质研究^[2]. 本文用对氨基苯甲酸改性环氧树脂, 使其具有亲水亲油两亲性质. 改性产物和纯环氧树脂共混物的玻璃化转变温度结果表明, 两者能够相容. 以改性产物及其与纯环氧树脂的混合物制水基涂料, 测定其固化后涂膜的性能, 结果表明涂膜性能优良, 保持了溶剂型环氧涂料在抗冲击强度, 光泽度和硬度等方面的优点, 而且附着力提高, 柔韧性大为改善, 涂膜耐水性和耐化学药品性能优良.

原料: 双酚 A 型环氧树脂 E-44, 无锡树脂厂生产, 环氧值为 0.435; 对氨基苯甲酸(PABA), AR 级, 中国五联化工厂生产; 乙醇胺, CP 级, 上海试剂三厂生产; 乙二醇丁醚, CP 级, 广州新港化工厂生产; DMF, CP 级, 广州新港化工厂生产; 二乙撑三胺, CP 级, 广东西陇化工厂生产.

环氧树脂改性反应^[3]及水基涂料制备: 将一定量的 E-44 环氧树脂投入四颈瓶中, 加入乙二醇单丁醚和乙醇作溶剂, 通氮气保护, 升温至 80 °C, 搅拌使环氧树脂溶解后, 加入一定比例的对氨基苯甲酸, 在 80 °C, 氮气保护下反应 13.5 h, 产物用 1:5(体积比)的乙醇和水混合溶剂洗涤除去未反应的对氨基苯甲酸, 真空干燥 48 h, 作性能分析用, 洗涤出的物质很少, 说明对氨基苯甲酸反应较为完全, 故产物抽去溶剂后, 可直接做涂膜用.



将改性环氧树脂(PABA-EP)用少量 DMF 分散(每克树脂用量为 1 mL), 再用乙醇胺中和(中和程度约 70%), 加水制成乳液, 涂布于预处理过的铝板上, 室温干燥 2 h 后, 80 °C 鼓风干燥 48 h. 将 PABA-EP 和 E-44 纯环氧树脂(EP)以不同比例混合, 用 DMF 分散, 再用乙醇胺中和(过量 50%), 放置 6 h, 再加水制成乳液, 涂膜的其它制备过程与未共混涂膜相同.

性能测定:涂膜的 5 项基本性能按国家标准进行测试,光泽度,GB1743-79;抗冲击强度,GB1732-79;硬度,GB6739-86;附着力,GB1720-79;柔韧性,1731-39. 所用仪器为:KGZ-1A 光泽度仪,天津科器高新技术公司生产;Q TX-1 型漆膜弹性测定器,QF2-II 型漆膜附着力试验仪,QCJ 型漆膜冲击器,均由天津材料试验机厂生产;921 型铅笔硬度测试仪,德国 ERICHSEN 公司生产. 涂膜的耐化学试剂性能按国家标准(GB1763-79 和 GB1733-79)在本室测定.

称取等量的 PABA-EP 和 EP,加热至 100 ℃共混,冷却后碾为粉末,将其及 PABA-EP 和 EP 分别作 DSC 测试. 测试仪器为 PE 公司 DSC-2C 型差热分析仪,扫描温度范围- 50 ~ 150 ℃,氮气保护,试样量 15 mg 左右,升温速率为 10 ℃/min.

结果与讨论

PABA-EP 和 EP 的相容性能:共混物及其两组分用 DSC 方法测试,结果表明,PABA-EP 的玻璃化转变温度为 97.3 ℃,EP 的玻璃化转变温度为-14.2 ℃,而两者的共混物只有 1 个玻璃化转变温度,为 32.2 ℃,说明两者能够相容. 这是两者共混制备的水基涂料涂膜性能良好的原因.

水基涂料涂膜性能:由于所用改性物中对氨基苯甲酸(PABA)比例的不同,改性环氧树脂的性能略有不同,如表 1 所示. 改性环氧树脂与溶剂型纯环氧树脂比较,两者的抗冲击强度和光泽度相当,前者硬度稍差于后者,但是附着力略胜于后者,柔韧性明显高于后者. 由于极性物 PABA 是通过与环氧基反应引入的,因此改性环氧树脂中,环氧基减少,环氧值降低,交联固化后,交联密度减小,所以柔韧性比溶剂型纯环氧树脂好^[4],同时,极性基羧基的存在,增加了树脂的极性,提高了其对极性表面或金属表面的附着力^[5]. 另外,随着改性物比例的升高,涂膜的光泽度增加.

Tab. 1 Film property of epoxy resin with modifier in different proportion

<i>n</i> (PABA)/ <i>n</i> (EP)	Luster/ %	Impact strength/ (kg·cm)	Hardness	Adhesion/grade	Flexibility/ mm
0/ 1 *	110. 3	> 50	> 9H	2	> 3
0. 6/ 1	102. 4	> 50	9H	1	1
0. 8/ 1	108. 5	> 50	9H	1	1
1/ 1	111. 2	> 50	9H	1	1
1. 2/ 1	119. 4	> 50	9H	2	1

* Solvent-based, the pure epoxy resin 44 was dissolved in acetone and cured by ethylenimine.

为了降低水基涂料的成本和保持环氧树脂原有性能,将改性环氧树脂与纯环氧树脂共混制备乳液,所得涂膜性能如表 2 所示. 从表 2 可看出,共混涂料涂膜性能良好,与未共混的水基涂料比较,硬度和光泽度有所提高,但附着力下降,对含较少量改性物的环氧树脂,共混后光泽度提高更为明显. 总之,共混后性能趋向于与溶剂型环氧树脂相同.

Tab. 2 Film property of waterborne epoxy resin with 0. 8 part(mol ratio) modifier

<i>m</i> (PABA-EP)/ <i>m</i> (EP)	Luster/ %	Impact strength/ (kg·cm)	Hardness	Adhesion/grade	Flexibility/ mm
1/ 0	108. 5(111. 2)	> 50(> 50)	9H(9H)	1(1)	1(1)
2/ 1	116. 0(114. 5)	> 50(> 50)	> 9H(> 9H)	2(2)	1(1)
1/ 1	116. 7(113. 2)	> 50(> 50)	> 9H(> 9H)	2(2)	1(1)

The data in the parenthesis are obtained from the mixture of PABA-EP(*n* (PABA)/ *n* (EP)= 1/ 1) and EP.

共混水基涂料的制备工艺比未共混的复杂,将共混物用少量溶剂分散,用乙醇胺中和后,必须静置较长时间,让两组分充分接触,均匀分散,否则制膜时两组分易分层,不能固化得均匀的漆膜,而且所得乳液粒子粒径较大,易沉淀. 此外,所用中和碱胺类要过量,粒子才较为均

匀,但因胺类多会导致涂膜性能变差,因此,中和碱胺类不能过量太多,以过量 50%为宜。

耐化学试剂性能:将涂膜浸泡于化学试剂中,进行耐化学试剂性能测试,结果如表 3 所示。从表中结果可看出,水基环氧树脂体系涂膜耐水性和耐化学试剂性能良好,并不因极性基团的引入而变差。从前面涂膜的附着力性能数据可见涂膜与底材结合紧密,因而其不易受化学试剂侵蚀破坏。该体系另一特点是无须另加固化剂,共混体系中和后可以直接固化,可能是体系中改性物上的氨基起引发固化反应的作用。涂膜固化均匀,致密,这可能是涂膜性能良好的原因。固化机理将另作探讨。

Tab. 3 Chemical resistance of epoxy coating^a

Reagent	Formulation		
	W B/ PABA-EP(mol ratio 1/ 1)	W B/ Mixture ^b	Solvent-based
Distilled water	+ ^c	+	+
Sodium chloride 3% ^d	+	+	+
Ethanol 10% ^d	+	+	+
Detergent 10% ^d	+	+	+
Gasoline 97#	+	+	+

a. immersed at ambient temperature for 20 days; b. Mixture is composed of PABA-EP(mol ratio 1/ 1)/ EP(mass ratio 1/ 1); c. “+” represents resistant; d. mass fraction; e. waterborne.

参 考 文 献

1 杨振忠(YANG Zhen-Zhong), 许元泽(XU Yuan-Ze), 徐懋(XU Mao), 等(*et al*). 高分子通报(*Gaofenzi Tongbao*), 1997, 9: 190

2 廖兵(LIAO Bing). [博士学位论文] (Doctoral Dissertation). 广州(Guangzhou): 中国科学院广州化学研究所(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences), 1999

3 Allen R A, Scott L W. USP 4 098 744 1978

4 何曼君(HE Man-Jun), 陈维孝(CHEN Wei-Xiao), 董西侠(DONG Xi-Xia). 高分子物理(Polymer Physics). 上海(Shanghai): 复旦大学出版社(Fudan University Press), 1990: 8

5 Eslinger D R. *J Coat Technol*, 1995, 67(850): 45

Film Properties of Chemically Modified Waterborne Epoxy Resin

ZHANG Zhao-Ying, HUANG Yu-Hui^{*}, LIAO Bing, CONG Guang-Min
(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract The bisphenol A type epoxy resin has been modified by *p*-aminobenzoic acid, that leads to the formation of a product with both hydrophillic and lipophillic properties. DSC records indicated good compatibility of the modified resin with unmodified ones. The waterborne coating films obtained from the modified resin and the mixture showed good properties in luster, impact strength, hardness, adhesion, flexibility, and also excellent performance on water-resistance and chemical resistance.

Keywords epoxy resin, chemical modification, waterborne coating, film property