

环氧树脂专用乳化剂的合成

周立新* 程 江 杨卓如 胡福田

(华南理工大学化工学院 广州 510640)

关键词 环氧树脂, 专用乳化剂, 合成

中图分类号: O633

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)05-0532-03

环氧树脂固化物具有优异的物理化学性能, 尤其以优良的耐水性、耐化学品性、极佳的粘附性能而广泛应用于涂料领域^[1]。环氧树脂不溶于水, 现有的环氧树脂涂料大多采用有机溶剂体系, 有悖于社会对环境友好的要求和无污染或少污染涂料的发展方向^[2], 水性涂料因此得到了迅速发展。环氧树脂有乳化法和化学改性法^[3-4] 2 种水性化方法。转相乳化法是制备高分子聚合物水基化微粒体系的有效方法^[5], 但制备乳胶粒径小且分布均匀、稳定性好的乳液体系受许多因素影响, 其中乳化剂的影响最为重要。本文利用环氧基团的高反应活性, 在 Lewis 酸的催化作用下, 与亲水性的聚乙二醇进行亲核加成反应, 合成了具有两亲性同时又带有与油相成分完全相同组分的高分子乳化剂 EP-1。采用转相乳化法, 用 EP-1 为乳化剂制得了环氧树脂 E-44 的微细乳状液。

双酚 A 型环氧树脂 E-44(广州东风化工实业有限公司); 聚乙二醇 6000(PEG-6000, 广州南方化玻公司日本进口分装); 三氟化硼乙醚络合物(化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); Span 60(中国医药集团上海化学试剂公司); Tween 20(广州医药公司进口分装)。

乳化剂 EP-1 的合成: 按环氧基与羟基摩尔比为 11:1 的比例将环氧树脂 E-44 与 PEG-6000 加入到带有搅拌装置的圆底烧瓶中, 升温至 80~90 °C 使原料熔化, 搅拌混匀, 按物料总量 0.01%~0.04% 的比例滴加催化剂三氟化硼乙醚络合物, 在 80~90 °C 下反应 1 h, 出料, 室温冷却即得产品。

乳状液的制备: 采用转相乳化法, 将环氧树脂与乳化剂按质量比为 100:5 的比例加入到带搅拌装置的圆底烧瓶中, 乳化温度 70~75 °C, 搅拌速度 600 r/min, 以 1 mL/min 的速度边搅拌边滴加蒸馏水, 直到乳状液体系的连续相由油相转变为水相(用电导率的变化表征), 再用水稀释即可。

分子量及其分布的 GPC 分析用美国 Waters 515 型高压液相色谱仪测定, 717 型自动进样器, 2410 型红外光谱检测仪, Ultrahydrogel 凝胶色谱柱, 窄分布聚苯乙烯标样, 纯水为流动相; 表面张力采用环法(Du Noüy 法), 用上海中晨数字设备有限公司 JK99A 型表面张力计测定; 乳胶粒粒径及其分布用英国 Malvern 公司 AutoSizer Loc-Fc963 型粒度分布仪测定; 机械稳定性采用离心的方法测定, 离心机为上海安亭科学仪器公司的 TDL-80 型低速离心机; 粘度用 Brookfield DV-II 型旋转粘度计测定; 环氧值的测定采用盐酸-丙酮法^[6]。

结果与讨论

图 1 为环氧树脂 E-44 与 PEG-6000 在反应过程中环氧值随时间的变化曲线。从图中可以看到, 随着反应的进行, 环氧基不断被消耗, 体系的环氧值逐渐减小, 在进行到 16~30 min 时间段内环氧值减小得最快, 从 2.89×10^{-4} mol/g 减小到 1.61×10^{-4} mol/g, 占整个反应量的 79%, 35 min 后变化趋于平缓, 40 min 后稳定, 形成一个平台, 反应基本停止, 据此于 60 min 后结束反应得到合成产物 EP-1。

表 1 为合成乳化剂 EP-1 与反应物 PEG-6000 的 GPC 结果。从表中可以看到, 环氧树脂 E-44 与 PEG-6000 的反应产物 EP-1 与 PEG-6000 比较, 数均分子量降低、重均分子量增加, 峰值分子量由 6 053 增加到 6 993, 分子量分布变宽。这一结果说明, 环氧树脂 E-44 与 PEG-6000 发生了聚合反应, 从峰值分子量的

增加程度推测生成的主产物分子中只含有 1 个 PEG-6000 片断。

PEG-6000 溶于水, 不溶于二甲苯、丙二醇甲醚。环氧树脂 E-44 不溶于水、PEG-6000 水溶液和二甲苯而溶于丙二醇甲醚。与反应物相比, 反应产物 EP-1 的溶解行为发生了较大变化, 能完全溶解于水, 部分溶解于二甲苯和丙二醇甲醚, 从而间接证明了环氧树脂 E-44 与 PEG-6000 之间反应的发生。EP-1 在水中具有很好的溶解性, 说明反应产物是高度亲水的乳化剂。

图 2 是 PEG-6000 和 EP-1 的水溶液表面张力-浓度对数曲线。从图中可以看出, PEG-6000 本身具有一定的表面活性, 质量分数在 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ 范围内, 其水溶液的表面张力变化不大, 达到临界胶束浓度 (CMC) 的表面张力 62.0 mN/m , 其降低水溶液表面张力的最大能力约 10 mN/m (纯水的表面张力室温时为 72.8 mN/m), 进一步稀释, 表面张力增加, 当质量分数为 1×10^{-8} 时, 其水溶液的表面张力达到 70.9 mN/m , 接近纯水的表面张力。EP-1 的表面活性比 PEG-6000 明显增大, 在质量分数为 $1 \times 10^{-11} \sim 1 \times 10^{-3}$ 范围内, 随着质量分数的增加其水溶液的表面张力降低, 在增加到 1×10^{-3} 时达到 CMC 的表面张力 44.4 mN/m , 其降低水的表面张力的能力可达 28 mN/m 。

表 1 乳化剂 EP-1 与 PEG-6000 的 GPC 结果
Table 1 GPC results of EP-1 and PEG-6000

	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_p$	Polydispersity	Retention time/ min
PEG-6000	5 606	6 227	6 053	1.11	38. 079
EP-1	5 057	7 677	6 993	1.52	37. 703

$\overline{M}_p$: molecular weight at the peak in GPC plot. EP-1: product from PEG-6000 and E-44.

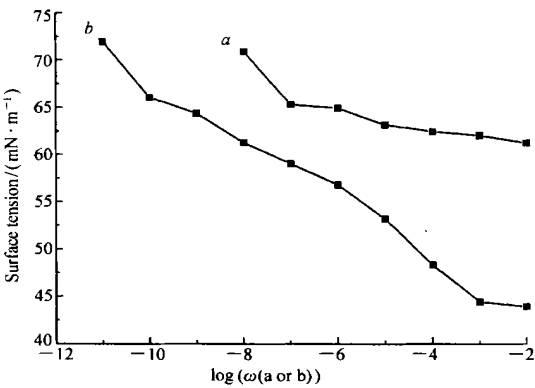


图 2 乳化剂 PEG-6000(a)与 EP-1(b)的
表面张力-浓度对数曲线
Fig. 2 Surface tension vs logarithm of concentration
for (a)PEG-6000 and (b)emulsifier EP-1

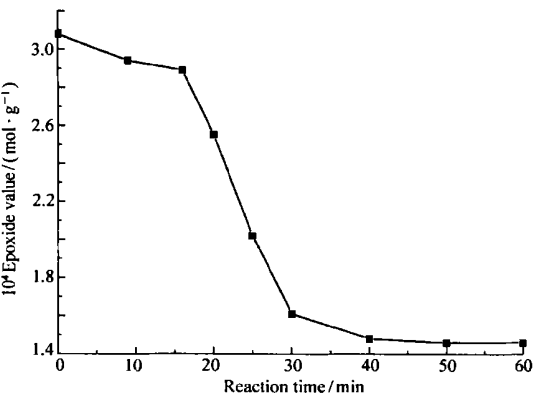


图 1 环氧值随反应时间的变化
Fig. 1 Dependence of epoxy number on the reaction time

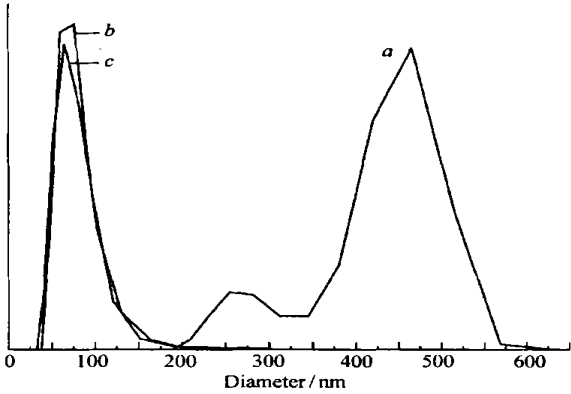


图 3 不同乳化剂得到的乳胶粒粒径分布
Fig. 3 Size distribution of emulsion obtained
from different emulsifiers
a. S-T; b. EP-1; c. S-T+EP-1

S-T: $m(\text{Span } 60)/m(\text{Tween } 20) = 0.45/1.0$

合成乳化剂 EP-1 的乳化效果: 表 2 是 Span 60 与 Tween 20 按质量比为 0.45:1.0 (HLB=13, 该值系经筛选优化后确定) 的复合乳化剂 S-T、合成乳化剂 EP-1 以及 S-T 与 EP-1 复合乳化剂分别制得的乳状液的性能指标。图 3 是各乳状液乳胶粒粒径分布曲线。

从表 2 与图 3 可以看出, Span60 与 Tween20 复合乳化剂 S-T 乳化环氧树脂 E-44 得到的乳状液的乳胶粒粒径为 327.9 nm, 粒径分布很宽, 机械稳定性差。用合成乳化剂 EP-1 制得的乳状液其乳胶粒平均粒径为 107.3 nm, 粒径分布窄, 乳状液的粘度大, 机械稳定性高。将合成的高分子乳化剂与低分子量的 S-T 乳化剂复配使用, 则可以制得粒径分布窄、平均粒径为 91.8 nm 的纳米级微细乳状液。从表 2 可知, S-T 乳化体系的表面张力较 EP-1 乳化体系的表面张力低, 说明乳化剂的表面活性在这里不是影响乳状液粒径和稳定性的决定性因素, 而乳化剂的分子结构对乳状液的影响更大。EP-1 分子中含有与油相结构完全相同的环氧树脂组分, 乳化剂的亲油性头部伸入乳胶粒颗粒内部, 与油相相容性极好, 乳化剂分子能够紧密排列在油水相的界面, 形成结构致密、弹性好、强度高的界面膜, 乳胶粒之间难以聚结, 同时高分子的聚乙二醇亲水性强, 与水分子形成氢键, 增加了与水之间的作用力, 使得体系的粘度增大, 稳定性提高, 因而能够得到乳胶粒径小、机械稳定性高的乳状液。当与小分子乳化剂复配时, 一方面可以强化界面膜的致密性, 另一方面可使体系的表面张力进一步降低, 在实现相反转时体系的表面能更低, 在强力的搅拌作用下容易得到粒径更细分布均匀的乳状液体系。

表 2 不同乳化剂下乳液的性能

Table 2 Character of emulsion under different emulsifiers

	S-T	EP-1	S-T+ EP-1($m(S-T)/m(EP-1)=3/7$)
Average particles size/nm	327.9	107.3	91.8
Surface tension/($mN \cdot m^{-1}$)	34.8	42.6	36.0
Viscosity/($mPa \cdot s$)	7.1	24.1	17.1
Centrifuge stability [*] (3 000 r/min× 30 min)	—	+	+

S-T: see Fig. 3; *: “—” delamination; “+” stabilization.

参 考 文 献

1 LI Gui-Lin(李桂林), Edr. Epoxy resin and Epoxy Coatings(环氧树脂与 环氧涂料)[M]. Beijing(北京): Chemistry Industry Press(化学工业出版社), 2003

2 Funke W. *Prog Org Coat*[J], 1997, **31**: 5

3 Wegmann A. *J Coat Tech*[J], 1993, **65**(827): 27

4 Kojima S, Watanabe Y. *Polym Eng Sci*[J], 1993, **33**(5): 253

5 Yang Z Z, Xu Y Z, Zhao D L, *et al.* *Polym Bull*[J], 1998, **3**: 78

6 CHEN Ping(陈平), LIU Sheng-Ping(刘胜平), Edr. Epoxy Resin(环氧树脂)[M]. Beijing(北京): Chemistry Industry Press (化学工业出版社), 1999

Preparation of a Specific Emulsifier for Epoxy Resin

ZHOU Li-Xin^{*}, CHENG Jiang, YANG Zhuo-Ru, HU Fu-Tian
(College of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Lipophilic epoxy resin E-44 is introduced into hydrophilic PEG-6000 molecule through nucleophilic addition reaction between the epoxy group and the hydroxyl group under catalysis of boron tri-fluoride etherate [C_2H_5] $2 O^{\circ}BF_3$] to synthesize a special emulsifier EP-1 for epoxy resin. EP-1 has a fair solubility in water and a certain surface activity. Its surface tension on water is 44 mN/m at critical micelle concentration (CMC). A high mechanical stable emulsion with average particle size of 107.3 nm has been prepared using EP-1 as an emulsifier by phase inversion emulsion process and therefrom a nanometer emulsion with average particle size of 91.8 nm has been obtained.

Keywords epoxy resin, specific emulsifier, synthesis