

稳定性水性环氧树脂乳液的制备及其成膜耐腐蚀性能分析

陈华鑫¹, 樊涛¹, 弥海晨², 徐鹏^{1,2}, 宋莉芳¹, 郭彦强²

(1. 交通铺面材料教育部工程研究中心, 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061; 2. 西安公路研究院, 陕西 西安 710065)

摘要:采用相反转法制备了一种水性环氧树脂乳液, 分析了乳液稳定性的影响因素。考察了固化剂种类、掺量对乳液固化效果的影响。基于 FTIR 方法验证了乳液固化效果, 并测试了乳液固化后漆膜的性能, 分析了该乳液用于防腐蚀涂料底漆的可行性。研究表明, 乳化剂质量分数为 6%, 树脂固含量为 50% 以上时, 制备的乳液粒径集中分布在 1 100~1 200 nm 范围, 稳定性良好; 固化剂质量分数在 50% 时, 漆膜硬度达到 5H, 附着力为 1 级以上, 且耐碱性良好, 具有用于混凝土防腐涂料底漆的可行性。

关键词:水性环氧树脂乳液; 漆膜; 耐腐蚀性能

中图分类号: TQ630.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)03-0119-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.03.026

Preparation of stable waterborne epoxy resin emulsion and its film corrosion properties

CHEN Hua-xin¹, FAN Tao¹, MI Hai-chen², XU Peng^{1,2}, SONG Li-fang¹, GUO Yan-qiang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China; 2. Xi'an Highway Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A kind of waterborne epoxy resin emulsion is prepared by phase reversion method. The factors influencing the stability of emulsion is analyzed. The influences of curing agent's types and dosage on the curing effect of emulsion are investigated. The curing effect of emulsion is verified by using FTIR. The film performance after curing of the prepared emulsion is determined and the feasibility using the emulsion as primer for anti-corrosion coatings is discussed. The results show that the stability of the prepared emulsion has a good stability and the emulsion particle sizes distribute in the range of 1 100-1 200 nm when the dosage of emulsifier is 6% and the dosage of resin exceeds 50%. When the dosage of curing agent is 50%, the hardness of paint film after curing can reach 5H, the adhesion can exceed level 1, and the alkali resistance exhibits excellent. The emulsion has a feasibility to be used as primer for the concrete anticorrosive coatings.

Key words: waterborne epoxy resin emulsion; paint film; corrosion resistance

近年来,公路、隧道、桥梁等混凝土建筑所受腐蚀破坏愈发严重^[1],导致耐久性骤减,经济损失巨大。提高混凝土构件防腐性能成为研究热点。环氧类底漆以其优异耐腐蚀性、良好附着力和较强渗透能力,广泛应用于各种基材^[2]。但随着环保要求提高,传统环氧涂料 VOC 含量超标等问题制约,水性化环氧技术成为发展趋势^[3]。环氧树脂水性化方法主要有机械法、相反转法和化学改性法。目前大量国产水性环氧树脂乳液合成工艺复杂,部分产品有较多挥发性溶剂,树脂质量分数较低,价格高,限制了其在涂料中的应用。传统工艺乳化剂用量大,乳液稳定性差^[4],在涂料中应用效果差。普通的大分子非离子乳化剂质量分数在 10% 左右;改性树脂乳化剂质量分数一般在 10%~20%,甚至更

高^[5]。李绩^[6]通过自制乳化剂制备水性环氧乳液并测试涂料耐热性。王永珍^[7]制备水性环氧乳液并着重测试涂膜性能。有关其耐腐蚀性能研究较少。

基于以上原因^[8-9],通过合理控制乳化剂用量,研发一种用于工业化生产的稳定性水性环氧树脂乳液相反转法制备工艺。并研究不同质量分数固化剂下成膜效果及耐腐蚀性能,验证其作为混凝土结构物防腐底漆的可行性。

1 实验

1.1 原材料

原材料成分如表 1 所示,主要仪器设备如表 2 所示。

收稿日期: 2017-11-13

基金项目: 陕西省工业科技攻关项目(2016GY222); 国家自然科学基金(51608045); 中国博士后科学基金(2017M613035)

作者简介: 陈华鑫(1973-),男,博士,教授,博士生导师,长期从事环境友好型功能材料的研发, hxchen@chd.edu.cn。

表 1 原材料成分表

原材料	外观	级别
乳化剂 A	无色透明黏稠液体	分析纯
乳化剂 B	淡黄色黏稠液体	分析纯
环氧树脂 E-44	白色透明	工业级
固化剂 A	淡黄色黏稠液体	工业级
固化剂 B	黄色黏稠液体	工业级
固化剂 C	淡黄色液体	工业级
固化剂 D	淡黄色液体	工业级

表 2 主要仪器设备

试验仪器	型号	生产厂家
高速剪切机	80-2B	上海安亭科学仪器厂
离心机	JSF-550	上海普申化工机械有限公司
红外光谱仪	Bruker EQUINX55	德国布鲁克公司
粒径测试仪	Zetasizer Nano ZSE	马尔文仪器公司
粘结强度测试仪	PosiTAT	美国狄夫斯高公司

1.2 水性环氧树脂乳液的制备

称取质量比为 3:2 的乳化剂 A 和 B, 按比例加入环氧树脂, 搅拌均匀后加热至 70℃ 后高速搅拌; 缓慢加入 70℃ 的去离子水, 待体系黏度突然增大, 体系连续相由环氧树脂溶液相转变为水相后, 降低搅拌速度并加剩余去离子水后得到水性环氧树脂乳液。静置, 自然冷却, 密封备用。

1.3 漆膜的制备

将水性环氧树脂乳液与固化剂按比例混合搅拌均匀后, 涂刷于 150 mm×70 mm 测试用石棉水泥加压板, 并用漆膜器按厚度要求刮平。

1.4 测试与表征

1.4.1 水性环氧树脂稳定性评价方法及指标

(1) 离心稳定性: 在 3 000 r/min 离心 20 min 后观察破乳和分层, 乳液离心稳定度为:

$$V_r = V_0/V \quad (1)$$

其中: V_r 为离心稳定度; V_0 为所析出水相体积, mL; V 为总体积, mL。

通常乳液离心稳定度在 25% 以内时, 可常温静置稳定储存^[10]; 在 10% 以内, 可静置储存 3 个月以上不分层。

(2) 低温稳定性: 按 GB/T 9755—2014《合成树脂乳液外墙涂料》中的规定观察有无硬块、凝聚及分离。

(3) 贮存稳定性: 按 HGT 4759—2014《水性环

氧树脂防腐涂料》中的规定观察乳液是否均匀、有无硬块。

(4) 乳液平均粒径: 采用动态光散射式粒径测试仪测试乳液平均粒径及粒径分布^[11]。

斯托克斯定律表征流体流动为层流时球形颗粒在液体中的沉降公式:

$$u_0 = [ud^2(\rho_s - \rho)g]/18\mu \quad (2)$$

其中: u_0 为沉降速度, m/s; d 为颗粒直径, m; ρ_s 为颗粒密度, kg/m³; ρ 为流体密度, kg/m³。

由斯托克斯定律间接反映乳液平均粒径小, 颗粒分布集中, 颗粒沉降速度小时, 乳液稳定性好。

1.4.2 漆膜物理机械性能测试方法及指标

(1) 干燥时间: 按 GB 1728—1979《漆膜干燥时间测定法》中所述的方法进行测试。

(2) 厚度: 按 GB/T 13452.2—2008《色漆和清漆厚度的测定》中所述方法进行测试。

(3) 硬度: 按 GB/T 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》中所述方法进行测试。

(4) 附着力: 按 GB 1720—1986《漆膜附着力测定法》中所述方法进行测试。

(5) 柔韧性: 按 GB/T 1731—1993《漆膜柔韧性测定法》中所述方法进行测试。

(6) 黏度: 按 GB/T 1723—1993《涂料黏度测定法》中所述方法进行测试。

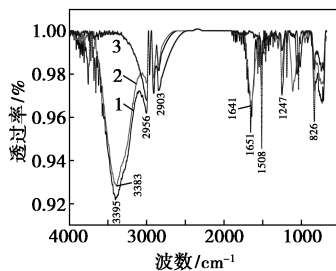
(7) 粘结强度: 按 ATSM D4541 和 ISO 4624 中的规定采用拉开法附着力测试仪进行测试。

1.4.3 漆膜耐腐蚀性能测试方法及指标

按 JTJ 695—2007《混凝土桥梁结构表面涂层防腐技术条件》中所述方法测试漆膜耐碱、耐盐腐蚀性能。

1.4.4 固化机理及固化程度测试方法及指标

利用德国 Bruker EQUINX 55 型傅里叶红外光谱仪进行 FTIR 测试。水性环氧树脂、固化剂和漆膜的 FTIR 谱图如图 1 所示。



1—水性环氧树脂; 2—固化剂; 3—固化产物

图 1 水性环氧树脂乳液及固化剂红外光谱图

由图1可以看出, 826 cm^{-1} 处是环氧基上C—H的剪式振动吸收峰, $1\ 247\text{ cm}^{-1}$ 处为环氧树脂中醚键C—O—C的特征吸收峰, $1\ 508\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 651\text{ cm}^{-1}$ 处是苯环骨架振动吸收峰, $2\ 903\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 956\text{ cm}^{-1}$ 分别是亚甲基的C—H振动和伸缩振动吸收峰, $3\ 395\text{ cm}^{-1}$ 处是环氧树脂上的羟基O—H的伸缩振动吸收峰。 $3\ 383\text{ cm}^{-1}$ 是胺类固化剂上氨基N—H的伸缩振动吸收峰。 $3\ 395\text{ cm}^{-1}$ 处环氧树脂羟基O—H伸缩振动吸收峰和 $3\ 383\text{ cm}^{-1}$ 氨基伸缩振动吸收峰消失,表明环氧和胺类固化剂被消耗,可以证明水性环氧树脂乳液固化。

2 结果与讨论

2.1 水性环氧树脂乳液稳定性分析

2.1.1 乳化剂质量分数对水性环氧树脂乳液稳定性的影响

树脂固含量为50%时,不同质量分数乳化剂制备水性环氧树脂乳液的性能测试结果如表3所示。

表3 不同乳化剂质量分数下水性环氧树脂乳液性能测试结果

乳化剂质量分数/%	4	5	6	7
乳液黏度/s	14.1	14.6	17.9	15.2
离心稳定度/%	28.94	27.27	6.15	4.38
贮存稳定性($50\pm 2^\circ\text{C}$)	良好	良好	良好	良好
低温稳定性($-5\pm 2^\circ\text{C}$)	一般	正常	良好	良好
耐冻后冰冻体积占总体积比例/%	0	0	0	0

由表3可以看出,随乳化剂质量分数的增加,乳液黏度先增大后减小,在6%时黏度最大;离心稳定性逐渐提高,低温稳定性逐渐增强。乳化剂质量分数在6%及以上时,乳液稳定性指标明显好转,各项性能最佳。这是由于相反转过程中^[12],乳化剂分子包裹水滴形成油包水型乳液,逐渐加水使分散相的体积增大,达到临界状态后体系中原来分散于油相中的小水滴会融合成连续相,整个体系亦反转为水包油型乳液^[13-14],继续增加乳化剂效果改善不明显。

2.1.2 环氧树脂质量分数对水性环氧树脂乳液稳定性的影响

不同树脂质量分数下水性环氧树脂乳液性能测试结果如表4所示。

由表4中可以看出,随环氧树脂质量分数的增加,乳液黏度逐渐增大,而低温性能及离心稳定度逐渐降低,树脂质量分数为60%以上时稳定性明显变

差。这是由于随环氧树脂质量分数增加,乳化剂分子对环氧树脂液滴的包裹性逐渐下降,相反转后水包油的效果变差^[15]。因此,树脂最佳质量分数为50%。

表4 不同树脂质量分数下水性环氧树脂乳液性能测试结果

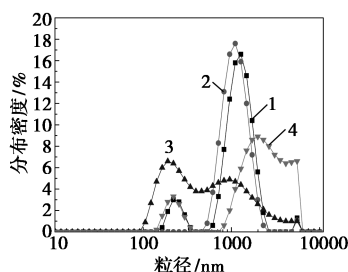
环氧树脂质量分数/%	30	40	50	60
乳液黏度/s	16.5	17.2	17.9	20.8
离心稳定度/%	2.63	5.93	7.75	30.70
(底漆)贮存稳定性($50\pm 2^\circ\text{C}$)	良好	良好	良好	良好
低温稳定性($-5\pm 2^\circ\text{C}$)	良好	良好	正常	较差
乳液冰冻后冰冻体积占总体积/%	0	0	10	30

2.1.3 水性环氧树脂乳液粒径分布

树脂质量分数为50%下,4%~7%乳化剂质量分数制备的水性环氧树脂乳液的平均粒径及粒径分布分别如表5和图2所示。

表5 不同乳化剂质量分数下水性环氧树脂乳液平均粒径

乳化剂质量分数/%	4	5	6	7
平均粒径/nm	1632	1380	1140	1290



1—4%; 2—5%; 3—6%; 4—7%

图2 不同乳化剂质量分数下水性环氧树脂乳液粒径分布

由图2可以看出,随着乳化剂质量分数的增加,乳液粒径范围逐渐变窄,平均粒径尺寸在乳化剂质量分数为6%时达到最佳,乳液粒径集中分布在1100~1200 nm范围。乳化剂质量分数增加到7%时,乳液粒径尺寸变大。这是由于在发生相反转前,过量乳化剂分子已经扩散形成稳定的油包水型乳液,分散相液滴尺寸恒定于一定水平,由于油包水乳液过于稳定,相反转后,导致原油相的树脂分散尺寸较大。反之,当乳化剂质量分数低于6%时,树脂虽然在剪切作用下暂时分散,但因乳化剂胶束不足以完全包裹分散树脂,相反转后,部分环氧树脂会相互

融合成尺寸较大的微粒,且分布不均匀,稳定性较差。

2.2 水性环氧树脂乳液固化效果分析

2.2.1 固化剂种类对水性环氧树脂乳液固化效果的影响

选择 4 种固化剂,室温下研究乳液固化效果,按照乳液和固化剂质量比为 1:1 制备漆膜,漆膜性能测试结果如表 6 所示。

表 6 固化剂种类对水性环氧树脂乳液固化效果的影响

类别	固化剂 A	固化剂 B	固化剂 C	固化剂 D
成膜性能				
表干时间/h	2.5	2.5	2	2
实干时间/h	4	4	10	10
厚度/ μm	86.4	96.5	90.2	94.5
硬度	4H	5H	4B	4B
附着力/级	2	2	0	0
冲击性/cm	10	10	10	10
柔韧性/mm	0.5	0.5	0.5	0.5
水分散性能				
溶解性	加 200% 水搅匀,过 200 目筛,残余量 1%	加 200% 水搅匀,过 200 目筛,残余量 0.8%	加 200% 水搅匀,过 200 目筛,残余量 0.9%	加 200% 水搅匀,过 200 目筛,残余量 1.5%
水稳定性				
离心稳定度/%	3.23	4.28	5.26	5.35

由表 6 中结果可以看出,4 种类型漆膜表干时间均小于 3 h,符合规范要求。但掺加固化剂 C 和固化剂 D 的水性环氧树脂漆膜实干时间较长,漆膜硬度低。4 种固化后漆膜的冲击高度为 10 cm,附着力均在 2 级以内,满足要求。从固化剂本身稳定性和分散性来看,均可溶于水,固化剂 B 的溶解性残余量最小。因此固化剂 B 的各项指标最优。

2.2.2 固化剂质量分数对水性环氧树脂漆膜性能的影响

常温下,改变固化剂质量分数,测试漆膜性能,结果如表 7 所示。

由表 7 中结果可以看出,随着固化剂质量分数的增加,表干和实干时间变短,乳液成膜性能变好,漆膜硬度逐渐增大。固化剂质量分数在 20% 以上时,表干时间满足要求;在 30% 以上时,乳液能连续成膜,附着力及柔韧性均较好;在 40% 以上时,硬度满足要求;在 50% 时,耐冲击性能满足要求;固化剂质量分数为 40% 时,粘结强度最佳,继续增加,粘结

性未有明显改善。

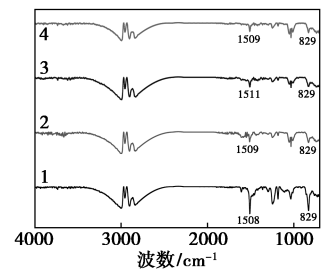
表 7 不同固化剂比例漆膜试验结果

固化剂质量分数/%	10	20	30	40	50
干燥时间/h					
表干	≥ 5	2.5	2.0	1.5	1.5
实干	未实干	8	6	5	4
硬度	—	4B	2H	4H	5H
附着力/级	—	0	0	0	0
柔韧性/mm	—	0.5	0.5	0.5	0.5
粘结强度/MPa	—	0.92	1.50	1.82	1.76
冲击性/cm	—	20	20	20	50
厚度/ μm	—	70.4	61.2	64.8	80.2
涂膜外观	表面按压恢 复时间很长, 未连续成膜	按压较软, 能成膜	连续成膜	连续成膜	连续成膜

固化剂用量过少时,环氧基团未能完全发生交联反应,树脂交联密度低,难以成膜。随着固化剂质量分数增多,环氧树脂乳液中环氧基与固化剂中羟基结合点逐渐增多,所生成三维固化交联网状物质增多,硬度提高,固化剂质量分数达到 50% 时,反应接近饱和,硬度达到最大。虽然环氧基与固化剂中醚键含量主要影响环氧涂料的附着力,但涂料在试板上渗透较好,漆膜与基材机械咬合紧密,所以各质量分数的附着力均良好。因此固化剂最佳质量分数为 50%。

2.2.3 不同固化剂质量分数下水性环氧树脂固化漆膜的 FTIR 分析

利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 进行测试并考察乳液的固化程度,结果如图 3 所示。



1—20%; 2—30%; 3—40%; 4—50%

图 3 不同固化剂质量分数下漆膜的红外光谱图

由图 3 对比分析结果可以看出,随着固化剂质量分数增加,829 cm^{-1} 处环氧基团 C—H 的特征吸收峰及 1508 cm^{-1} 处的苯环骨架振动吸收峰逐渐减

小,体系中环氧基团量逐渐减少。当固化剂质量分数在50%时,其特征吸收峰几乎消失,固化剂与环氧反应完全。这与之前固化剂质量分数的分析结果一致。

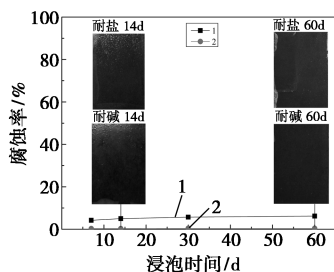
2.3 水性环氧树脂乳液用于混凝土防腐底漆的可行性分析

最佳配比条件下漆膜主要技术指标如表8所示。

表8 最佳配比参数下漆膜主要性能

干燥时间/h	铅笔硬度	附着	冲击	耐水	耐酸	粘 结 强	耐碱
表干/实干	力/级	力/级	性/cm	性/d	性/d	度/MPa	性/d
2/6	5H	0	40	60	7	1.84	60

混凝土自身呈强碱性,由多种矿物质组成,因此其防腐底漆需具备优良的耐碱及耐盐性能。为研究水性环氧树脂乳液用于混凝土防腐底漆的可行性,常温常压下浸泡漆膜60 d测试耐腐蚀性能,结果如图4所示。



1—耐碱腐蚀;2—耐盐腐蚀

图4 最佳配比下漆膜的腐蚀率变化

由图4中试验结果可以看出,在10% NaOH强碱溶液下,漆膜腐蚀率变化不超过5%,在10% NaCl盐溶液下腐蚀率变化不超过1%。表明该涂膜具有优良的耐碱和耐盐性能,具备在混凝土碱性环境下作为底漆使用的可行性。

3 结论

(1)乳化剂质量分数为6%、树脂质量分数为50%时,制备的水性环氧树脂乳液各项性能最佳,离心稳定度在7%左右;黏度在17.9 s左右;耐冻无明显结块。

(2)随着乳化剂质量分数增加,水性环氧树脂乳液粒径分布逐渐集中,乳化剂质量分数为6%的乳液的粒径分布在1 100~1 200 nm范围内,稳定性最佳。

(3)所用固化剂B固化效果最好,经FTIR验证,质量分数在50%时,漆膜性能最佳,所制漆膜表干时间为2 h,硬度达5H,柔韧性为0.5 mm,满足规范使用要求。

(4)最佳比例下,所制备的水性环氧树脂涂膜具有优良的耐碱和耐盐性能,具备在混凝土碱性环境下作为底漆使用的可行性。

参考文献

- [1] 杜洪彦,邱富荣,林昌健.混凝土的腐蚀机理与新型防护方法[J].腐蚀科学与防护技术,2001,(3):156-161.
- [2] Wan T,Zang T S,Zhang R, *et al.* Cure behaviors and water up-take evaluation of a new waterborne epoxy resin[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater,2012,27(3):437-442.
- [3] 梁凤飞,陈立新,赵慧欣.水性环氧树脂制备的研究进展[J].中国胶粘剂,2011,20(5):52-55.
- [4] 陈俊芳,李素芳,从洪云,等.水性环氧乳液的研制及性能研究[J].涂料工业,2011,41(8):46-49.
- [5] 刘洋,黄焕,孔振武,等.环氧树脂水性化技术进展[J].涂料工业,2009,39(5):19-24.
- [6] 李绩,李莉,赵亚丽,等.水性环氧涂料的制备及性能研究[J].化工新型材料,2014,42(9):94-96.
- [7] 王永珍,张亚峰,邝健政,等.自乳化水性环氧涂料的研究[J].涂料工业,2011,41(3):1-6.
- [8] 周立新.环氧树脂的相反转乳化和水性环氧树脂防腐涂料的研究[D].广州:华南理工大学,2004.
- [9] Ernest C, Galgoci Pratap C, Komar Jim D Elmore. High performance waterborne coatings based on dispersions of a solid epoxy resin and an amine-functional curing agent[J]. Journal of Coatings Technology, 1999, 71(891):45-52.
- [10] 贺行洋,秦景燕.防水涂料[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [11] 许人良.纳米颗粒表征技术的进展:粒度分级和zeta电位测量[J].颗粒学报,2008,6:112-115.
- [12] Thomas G. Mason estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes-Einstein equation[J]. 2000, 39(4):371-378.
- [13] Eidupontde. Aqueous dispersions of epoxy resins; US, 6258875[P]. 2001-07-10.
- [14] 王进,杜宗良,李瑞霞,等.环氧树脂水基分散体系的相反转乳化和[J].功能高分子学报,2000,(2):141-144.
- [15] Yang Z Z, Xu Y Z, Zhao D L, *et al.* Preparation of waterborne dispersions of epoxy resin by the phase-inversion emulsification technique[J]. Colloid and Polymer Science, 2000, 278, (11): 1103-1108.
- [16] 倪维良,柳宇骥,陈克磊.水性环氧树脂专用乳化剂的制备及性能研究[J].涂料工业,2010,40(12):61-64. ■