

生物基异山梨醇型环氧固化剂的制备及性能研究

张朝群^{1*}, 李世哲¹, 王也铭¹, 黄丹²

(1. 吉林工程技术师范学院, 吉林 长春 130052; 2. 永光(苏州)光电材料有限公司, 江苏 苏州 215126)

摘要:利用生物基单体异山梨醇代替石油基单体双酚 A 合成了生物基环氧树脂 SIE-21, 考察了催化剂用量、添加形式、滴加速度、反应时间等对 SIE-21 的影响。以 SIE-21、二乙烯三胺、聚丙二醇二缩水甘油醚为原料, 成功制备了生物基水性环氧树脂涂料固化剂, 同时考察了反应时间、反应温度等对 SIE-21 及固化剂性能的影响, 并对最优化固化剂进行了简单的固化性能测试。结果表明, 通过引入异山梨醇单体, 生物基环氧树脂固化剂的吸水率可达 17%, 且具有一定的拉伸强度。异山梨醇作为生物可再生原料可以制备性能较好的水性环氧树脂涂料固化剂。

关键词:异山梨醇; 生物基环氧树脂; 固化剂

中图分类号: TQ630

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)04-0202-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.039

Preparation and properties of biological isosorbitol-based epoxy resin curing agent

ZHANG Chao-qun^{1*}, LI Shi-zhe¹, WANG Ye-ming¹, HUANG Dan²

(1. Jilin Engineering Normal University, Changchun 130052, China;

2. Everlight (Suzhou) Advanced Chemicals Ltd., Suzhou 215126, China)

Abstract: Biobased epoxy resin SIE-21 is synthesized by using isosorbitol as monomer to replace bisphenol A. The effects of the dosage, adding form and dropping speed of catalyst, as well as reaction time on SIE-21 are discussed. Biological waterborne curing agent for epoxy coatings is successfully prepared from SIE-21, diethylene triamine and polypropylene glycol diglycidyl ether. The effects of reaction time and temperature on the products are investigated. The curing performance of the optimized curing agent is tested also. The results verify that after addition of isosorbitol monomer, the curing agent exhibits a 17% of absorption rate to water, and has a certain tensile strength. As a bio-renewable raw material, isosorbitol can be used to prepare water-soluble curing agent for epoxy coatings.

Key words: isosorbitol; biological epoxy resin; curing agent

环氧树脂是一种重要的热固性树脂材料, 其固化收缩率小、稳定性高、附着力强、电绝缘性优良、工艺延展性好、耐热性以及耐化学腐蚀性优异, 可与多种基材产生较强的粘结性, 作为胶黏剂、涂料和复合材料的树脂基体。目前, 环氧树脂作为复合材料的基体树脂被广泛应用于航空航天、军工、电子电器、建筑、汽车、家电等领域^[1-7]。

环氧树脂种类繁多, 其中, 双酚 A 型环氧树脂产量占环氧树脂总产量的 75%~80%, 被称为通用环氧树脂。然而, 传统双酚 A 型环氧树脂因原料双酚 A 存在慢性毒性效应和雌激素效应致使在使用的过程中存在诸多安全隐患; 传统的溶剂型环氧树脂不溶于水只溶于有机溶剂, 已经无法满足环保标准的要求^[8-11]。目前我国环氧树脂供需不合理矛盾较为突出, 难以实现规模优势, 从而造成了社会资源

的严重浪费。因此, 新型水性环氧树脂涂料固化剂的开发是发展水性环氧体系的关键^[12-13]。综上所述, 寻找和开发生物基水性环氧涂料固化剂成为解决环境、能源、安全问题的必要途径。

异山梨醇由玉米、谷物等制备而来, 来源于生物可再生资源; 近年来, 以异山梨醇为单体的基础研究越来越受关注, 将生物型原料异山梨醇用于合成涂料、树脂、塑料等聚合产品, 在降低石油在化学工业中的消耗, 发展非生物基聚合物的同时, 为农业领域开拓新的高附加值市场, 而且产成品生产和使用中更加的绿色、环保、安全^[14-15]。

因此, 笔者利用生物基单体异山梨醇代替传统双酚 A 合成了生物基环氧树脂 SIE-21, 并与自制水性环氧树脂乳液复配成双组分水性环氧体系。考察了催化剂用量、添加形式、滴加速度、反应时间、反应

收稿日期: 2021-04-07; 修回日期: 2022-02-10

基金项目: 吉林工程技术师范学院科研项目(BSKJ202003); 吉林省教育厅科学技术研究规划项目(JJKH20220181KJ)

作者简介: 张朝群(1984-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为有机化学及生物基材料, 通讯联系人, 21991293@qq.com。

温度等对生物基环氧树脂 SIE-21 及固化剂性能的影响,并对产品的性能进行了评价。

1 材料与试剂

1.1 实验试剂与仪器

异山梨醇(Is)、环氧氯丙烷(EPI)、二乙烯三胺(DETA)、聚丙二醇二缩水甘油醚(PPGDGE)、无水乙醇、丙酮、丙二醇、氢氧化钠、盐酸、酚酞,国药集团化学试剂有限公司生产,所有试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器

利用美国 Thermo 公司生产的 VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪并采用液体涂膜法对合成的样品进行红外表征;利用上海安德仪器设备有限公司生产的 NDJ-1 旋转黏度计进行黏度测试;利用 TH-5000N 型电脑控制电子拉力试验机并根据国家标准 GB/T 1040.2—2006 进行拉伸测试。

2 实验方法

2.1 生物基环氧树脂的合成

在装有磁力搅拌器、球形冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计的四口烧瓶中加入 40 g 异山梨醇及 240 g 环氧氯丙烷,待体系达到稳定回流时,用恒压滴液漏斗加入 40 g 氢氧化钠溶液,控制滴速缓慢滴加催化剂,体系保持温度和搅拌速度,反应结束后用分液漏斗过滤除去固形物,然后用旋转蒸发器去除过量有机溶剂,得到淡黄色黏稠的生物基异山梨醇型环氧树脂 SIE-21。

2.2 生物基环氧树脂涂料固化剂的合成

在装有磁力搅拌器、恒压漏斗、温度计的三口烧瓶中加入二乙烯三胺,向体系内缓慢滴加聚丙二醇二缩水甘油醚[$n(\text{PPGDGE}) : n(\text{DETA}) = 2 : 1$],控制滴加速度,维持反应温度为 60~80℃,反应结束后除去多余的溶剂,得加成物。在氮气保护的条件下,向体系中滴入生物基环氧树脂 SIE-21、丙二醇溶液,滴加结束后,继续反应一定时间得到最终产物。

2.3 测试与表征

2.3.1 样品制备

将生物基环氧树脂 SIE-21 和制备的水性环氧涂料固化剂按照一定的比例混合,搅拌均匀后倒入模具中,室温固化 5 d 后从模具中取出,等完全干透后再进行实验测试。

2.3.2 环氧值的测定

通过盐酸-丙酮法测定环氧值。取 $V(\text{HCl}) :$

$V(\text{丙酮}) = 1 : 40$ 的混合液,密闭储存于棕色玻璃瓶中备用(现用现配)。酚酞指示液:取酚酞 1 g 溶于 100 mL 乙醇中。混合指示液:精准称取样品 0.5~1.0 g(精准至 0.000 2 g),置于 250 mL 锥形瓶中,精准加盐酸-丙酮溶液 20 mL,密闭,摇匀置于暗处,静置 30 min,加入酚酞指示剂 3 滴,用 0.15 mol/L 氢氧化钠溶液滴定直至变红,通过公式计算环氧值:

$$EPV = (V_0 - V)C/10W \quad (1)$$

式中: V 为试样消耗标准氢氧化钠溶液的体积,mL; V_0 为空白试验消耗标准氢氧化钠溶液的体积,mL; C 为氢氧化钠标准溶液的浓度,mol/L; W 为试样质量,g。

2.3.3 黏度的测定

(1) 黏度随温度的变化规律

分别取一定量的样品置于旋转黏度计中,将旋转黏度计夹套通入规定温度循环水,测量样品的黏度。

(2) 黏度随浓度的变化规律

分别取一定量的样品置于烧杯中,室温恒温条件下,向其中加入计量的蒸馏水,充分搅拌并静止,待气泡消失之后,再置于旋转黏度计中测定其黏度。

2.3.4 力学性能

标准试样为钢和钢的粘结样品,其搭接长度为 12.5 mm,胶层厚度为 0.08~0.15 mm,金属片宽度为 10 mm,拉伸速率为 10 mm/min。

2.3.5 平衡吸水率测试

环氧树脂完全固化后,将样品加工成 20 mm×10 mm×5 mm 的等大试样,放入烘箱中干燥至恒重后,质量记为 m_1 。将试样放入蒸馏水中,浸泡至恒重后取出,将样品表面的水完全擦干,质量记为 m_2 。平衡吸水率计算式为:

$$\text{平衡吸水率} = (m_2 - m_1)/m_2$$

3 结果与讨论

3.1 红外表征

生物基环氧树脂 SIE-21 的红外光谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,908 cm^{-1} 处为环氧结构的特征吸收峰,3 434 cm^{-1} 处为环氧树脂主链上仲羟基的伸缩振动吸收峰。证实异山梨醇与环氧氯丙烷已经反应完全,成功合成了生物基环氧树脂。生物基环氧树脂固化剂的红外光谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,与图 1 的生物基环氧树脂 SIE-21 相比,908 cm^{-1} 处的环氧结构特征峰消失,说明活泼的

伯胺基团已经与环氧树脂发生开环反应,环氧基团在反应中被打开,目标产物已得到。3 200~3 400 cm^{-1} 区间出现的伸缩振动吸收峰是由于固化剂浓度较高时, $-\text{NH}_2$ 同时和羟基发生缩合作用, $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰向低波数方向移动。

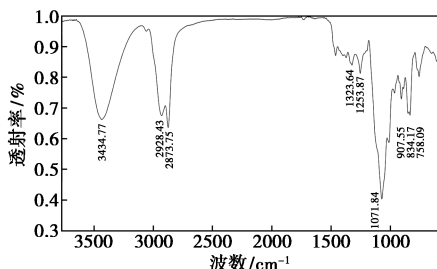


图 1 生物基环氧树脂 SIE-21 的红外光谱

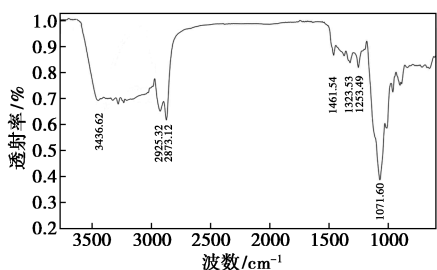
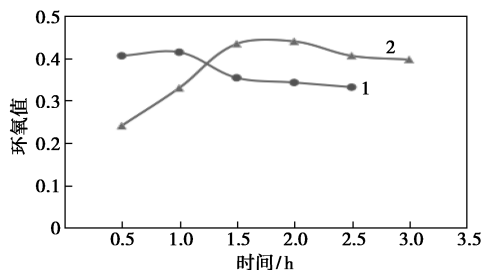


图 2 生物基环氧树脂固化剂的红外光谱

3.2 反应时间对环氧树脂环氧值的影响

以异山梨醇为原料,与环氧氯丙烷合成环氧树脂,考察滴加催化剂前异山梨醇与环氧氯丙烷混合时间对环氧树脂环氧值的影响,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,环氧值呈现先下降后上升的趋势,在向反应体系加入催化剂之前对原料进行充分混合,对目标产品的合成有利,故而滴加催化剂前,将异山梨醇与环氧氯丙烷混合 0.5~1 h。



1—混合时间的影响;2—反应时间的影响

图 3 反应时间对生物基环氧树脂 SIE-41 环氧值的影响

与此同时,反应时间对环氧树脂环氧值的影响结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,环氧值随反应时间的增加呈先上升后下降的趋势,说明反应时

间有助于反应充分进行。当反应时间为 2 h 时,环氧值达到最高值,再增加反应时间,环氧值逐渐下降,说明此时反应已经完全,再延长反应时间,副反应增多。

3.3 反应时间对固化剂环氧保留率的影响

选定 $n(\text{PPGDGE}) : n(\text{DETA}) = 2 : 1$,考察生物基水性环氧树脂涂料固化剂的合成过程中,反应时间对生物基水性环氧涂料固化剂环氧保留率的影响,以环氧树脂滴加完成为起点测量环氧值,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,环氧保留率随着反应时间的增加逐渐降低。反应初期,环氧保留率下降很快,说明反应初期的反应速率非常快,随后下降速度越来越慢,说明反应仍在进行,延长反应时间可以提高反应程度,到 3 h 左右时反应趋于结束,因此,环氧树脂滴加完全后的反应时间应控制在 3 h。

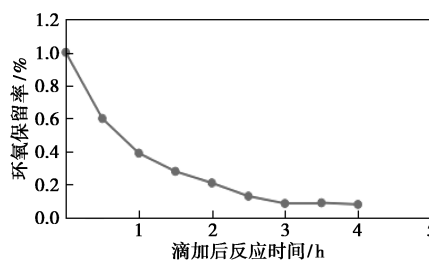


图 4 反应时间对生物基环氧树脂固化剂环氧保留率的影响

3.4 反应温度对黏度的影响

在合成的过程中,考察生物基环氧树脂 SIE-21 及生物基环氧树脂固化剂合成过程中反应温度对产物黏度的影响,结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,随着反应温度的升高,环氧树脂 SIE-21 的黏度变化并不明显,温度达到 110℃ 时黏度达到最大值,温度继续升高不利于反应的进行。

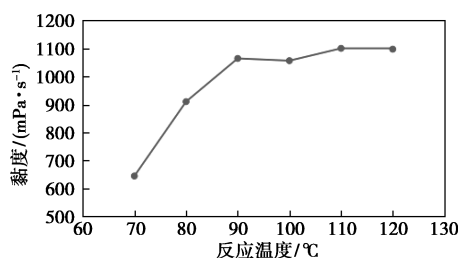


图 5 反应温度对生物基环氧树脂 SIE-21 黏度的影响

反应温度对生物基环氧树脂固化剂黏度的影响如图 6 所示。由图 6 中可以看出,环氧树脂固化剂

的黏度(50%水溶液)随反应温度的升高呈现先升高后降低的规律,这是因为温度升高,致使固化剂分子质量变大,黏度变高。当温度达到60℃后再增加反应温度,固化剂的黏度下降较快,这是因为温度过高使胺基和环氧基的反应活性增大,最终固化剂产物的支化程度大大增加,形成交联网状结构。因此,固化剂合成反应温度设定在60℃较为合理。

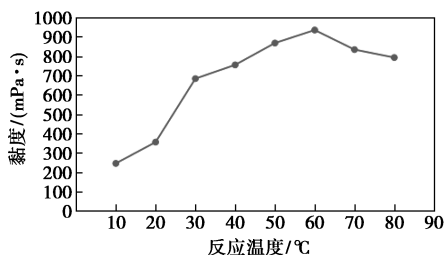


图6 反应温度对生物基环氧树脂固化剂黏度的影响

3.5 生物基环氧树脂固化剂力学性能

由于生物基环氧树脂固化剂中含有刚性的环状结构,固化剂表现出更高的硬度,在试验中,将生物基环氧树脂SIE-21和制备好的生物基水性环氧固化剂按照一定的比例混合,搅拌均匀,取12.5 mm×10 mm的钢样条进行固化后测量拉伸强度,结果如图7所示。从图7中可以看出,环氧树脂固化剂的力学性能随反应温度的升高也呈先升高后降低的规律,这与受固化剂的乳化能力、反应程度的影响有关。此外,由于固化剂中含有一定量的刚性基团及柔性长脂肪链和较多的酯键、羟基等极性基团,使得固化剂内聚能较大,因此,生物基固化剂展现了较好的力学性能。

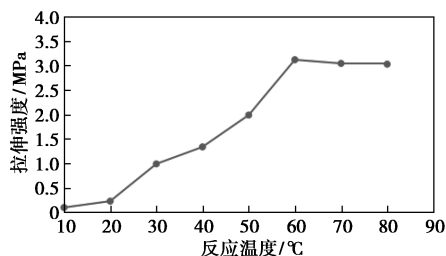


图7 反应温度对异山梨醇环氧树脂固化剂力学性能的影响

3.6 水溶性及吸水率

水溶性及吸水率是评价固化剂的又一重要指标。将固化剂配成50%的水溶液后,肉眼观察发现溶液无分层现象,说明乳化作用较好。这是因为相比于双酚A单体来说,异山梨醇本身具有优异的水

溶性,且异山梨醇环氧树脂固化剂同时含有亲水性链段及亲油性链段,因此可以与水性环氧乳液形成良好的相容性。

同时,用等当量的异山梨醇环氧树脂固化剂固化环氧树脂SIE-21,待其完全固化并干燥后,测得固化物的吸水率为17%,由于异山梨醇单体的亲水性性质,导致生物基环氧树脂固化剂吸水率较高。同时,改性固化剂水溶性具有很好的储存稳定性,长时间存放后无沉淀和分层现象。

4 结论

将异山梨醇与环氧氯丙烷反应合成了生物基异山梨醇型环氧树脂,并以此为基础通过与二乙烯三胺、聚丙二醇二缩水甘油醚反应合成了生物基的水性环氧树脂涂料固化剂。通过FT-IR表征了其特征官能团,并通过实验确定了反应的最佳时间分别为2 h及3 h,反应温度分别为110℃及60℃。在此基础上,将生物基固化剂与生物基环氧树脂SIE-21混合固化,测试样条最大拉伸强度可达4 MPa左右,固化物的吸水率可达17%,综合性能较好。同时,改性固化剂水溶性具有很好的储存稳定性,长时间存放后无沉淀和分层现象,异山梨醇型生物基水性环氧涂料固化剂具有替代传统的双酚A型环氧固化剂的性质,开发生物基水性环氧涂料固化剂也为解决环境、能源、安全问题提供了新的思路和途径。

参考文献

- [1] 狄宁宇,曹万荣,沈鉴峰,等.水性环氧树脂涂料的最新研究进展[J].绝缘材料,2009,42(4):27-30.
- [2] 任华,孙建中,吴斌杰,等.一种新型含羰环结构高耐热型环氧树脂的合成[J].浙江大学学报,2007,41(5):848-852.
- [3] Lubin G. Handbook of composites [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1982:48-74.
- [4] Ha Q P, Maurice J M. Epoxy Resins [J]. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, 13:156-244.
- [5] Guangqi L U, Sun J, Zhou Q. Synthesis and characterization of waterborne epoxy curing agent modified by silane [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007, 15(6):899-905.
- [6] 黄凯,梁亮,李丹.非离子型自乳化水性环氧树脂乳液的研制[J].涂料工业,2010,40(9):53-57.
- [7] 洪啸吟,冯汉保.涂料化学[M].北京:科学出版社,2005:225-227.
- [8] Ruth A K, Shuk M H, Patricia A H. An evaluation of evidence for the carcinogenic activity of bisphenol A [J]. Reprod Toxicol, 2007, 24:240-252.

(下转第211页)

- [2] 陈蕾,王郑.电化学高级氧化技术在工业废水处理中的应用[J].应用化工,2019,48(2):434-437.
- [3] Almomani F, Ali H, Salah Saad M. Electrochemical oxidation of ammonia ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) ON synthesized nickel-cobalt oxide catalyst [J]. International Journal of Hydrogen Energy. 2021, 46(6):4678-4690.
- [4] Candido L, Gomes J A C P. Evaluation of anode materials for the electro-oxidation of ammonia and ammonium ions [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(3):1146-1151.
- [5] Meng X, Khoso S A, Jiang F, et al. Removal of chemical oxygen demand and ammonia nitrogen from lead smelting wastewater with high salts content using electrochemical oxidation combined with coagulation-flocculation treatment [J]. Separation and Purification Technology. 2020, 235:116233.
- [6] Costa C R, Botta C M R, Espindola E L G, et al. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA[®] electrodes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1-2):616-627.
- [7] Zhu X, Hu W, Feng C, et al. Electrochemical oxidation of aniline using Ti/RuO₂-SnO₂ and Ti/RuO₂-IrO₂ as anode [J]. Chemosphere, 2021, 269:128734.
- [8] Song Q, Li M, Wang L, et al. Mechanism and optimization of electrochemical system for simultaneous removal of nitrate and ammonia [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 363:119-126.
- [9] Garcia-Segura S, Ocon J D, Chong M N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents—A review [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 113:48-67.
- [10] Monica M D, Agostiano A, Ceglie A. An electrochemical sewage treatment process [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1980, 10(4):527-533.
- [11] 王佳.炼化含盐污水电化学深度处理技术研究[D].北京:中国石油大学(北京),2019.
- [12] 侯韦竹.电氧化-絮凝耦合工艺深度处理垃圾渗滤液效能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
- [13] Le Luu T, Kim J, Yoon J. Physicochemical properties of RuO₂ and IrO₂ electrodes affecting chlorine evolutions [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21:400-404.
- [14] 周礼,司士辉.钛基金属氧化物电极的制备及性能[J].化工环保,2014,34(1):84-89.
- [15] 尤宏,崔玉虹,冯玉杰,等.钛基 Co 中间层 SnO₂ 电催化电极的制备及性能研究[J].材料科学与工艺,2004,(3):230-233.
- [16] 汪世川,王腾,闫文凯,等.不同浓度盐酸刻蚀对钛基锡铈钨氧化物涂层电极活性和寿命的影响[J].材料保护,2019,52(1):59-64.
- [17] 黄美玲,邵艳群,李贝贝,等.制备方法对钌铱氧化物涂层析氯性能的影响[J].热处理,2012,27(2):31-34.
- [18] 牛晓明,谢发勤.钛基钨钽钴纳米涂层的制备[J].科学技术与工程,2007,(11):2564-2569.
- [19] 代晋国,宋乾武,袁芳,等.pH 对电化学氧化垃圾渗滤液的影响[J].环境工程,2012,30(6):55-59.
- [20] 刘咏,赵仕林,叶宣宏.pH 对电解处理垃圾渗滤液的影响[J].环境工程学报,2009,3(4):653-658.
- [21] 陈金鑫,施汉昌,徐丽丽.pH 值对氨氮电化学氧化产物与氧化途径的影响[J].环境科学,2008,(8):2277-2281.
- [22] 徐浩然,冯向东,张贺,等.电化学氧化系统循环处理工业含氮废水[J].现代化工,2020,40(S1):229-233.
- [23] Gendel Y, Lahav O. Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation [J]. Electrochimica Acta, 2012, 63:209-219.
- [24] Kim K, Kim Y, Kim I, et al. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen [J]. Water Research, 2006, 40(7):1431-1441.
- [25] Li L, Liu Y. Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2-3):1010-1016.
- [26] 王亮,钱晓峰,孙伟钢,等.电化学氧化法处理燃煤电厂高盐氨氮废水研究[J].水处理技术,2020,46(12):94-99.
- [27] 姚梦,石梁,汪冬芳,等.电化学氯化降解养猪废水生化出水氨氮的过程分析[J].工业水处理,2020,40(6):32-35.
- [28] Chen S, Zheng Y, Wang S, et al. Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for chlorine evolution from seawater [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(1):47-51.
- [29] 唐朝春,许荣明.化学法处理氨氮废水研究进展[J].应用化工,2019,48(4):878-882. ■

(上接第 205 页)

- [9] Von Saala F S, Welshonsb W V. Large effects from small exposures. II. The importance of positive controls in low-dose research on bisphenol A [J]. Environmental Research, 2006, 100:50-76.
- [10] Gonzalez G F, Soares B G. Determination of the epoxide equivalent weight of epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) by proton nuclear magnetic resonance [J]. Polym Test, 2003, 22:51-56.
- [11] 肖淑欣,姜晓琴,刘新浩,等.水性环氧树脂固化剂的制备及其与乳液相容性的研究[J].涂料工业,2018,48(3):1-4.
- [12] Chattopadhyay D K, Panda S S, KVS N. Raju. Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 54(1):10-19.
- [13] 姚燕,孟祥玲.环氧树脂用固化剂的研究进展[J].现代涂料与涂装,2007,10(4):37-40.
- [14] Peter S, Reinhard H. 1,4:3,6-Dianhydrohexitols [J]. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, 1991, 49:93-173.
- [15] Swechchha P, Bhausaheb S R, Samir H C. Refining plant oils and sugars to platform chemicals, monomers, and polymers [J]. Green Chem, 2021, 23:4255-4295. ■