

水性环氧树脂的合成及其乳液性能研究

周存^{1,2*}, 刘子龙^{1,2}

(1. 天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387;

2. 天津市纺织纤维界面处理技术工程中心, 天津 300270)

摘要:环氧树脂的磷酸化是制备水溶性环氧树脂的一种新的途径。研究了五氧化二磷磷酸化环氧树脂的工艺条件, 讨论了温度、时间、投料比等因素对环氧树脂磷酸化过程的影响, 利用红外光谱对合成的产物进行了结构表征, 并对其水乳液的性能进行了测试。实验结果表明, 所制备的产物为环氧磷酸酯类化合物, 且具有较好的表面活性, 其临界胶束浓度(*cmc*)为0.3% (质量分数), 当乳液质量分数增大到临界胶束浓度以上时, 气-液表面张力缓慢增大到44.2 mN/m并保持稳定; 乳液质量分数在30%以下时, 具有良好的机械稳定性, 属假塑性流体。

关键词:环氧树脂; 环氧磷酸酯; 乳液; 稳定性

中图分类号: TQ322.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0118-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.030

Synthesis of epoxy phosphate and its emulsion property

ZHOU Cun^{1,2*}, LIU Zi-long^{1,2}

(1. School of Environment and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

2. Tianjin Engineering Research Center of Textile Fiber Interface Treatment Technology, Tianjin 300270, China)

Abstract: The phosphorylation of epoxy resin is a new way to synthesize waterborne epoxy resin dispersions. The effects of reaction temperature, reaction time and molar ratio on the phosphorylation are studied. The obtained epoxy phosphate is characterized by IR. Its emulsion property is also tested. The results show that the product is a kind of epoxy phosphate ester compound and has good surface activity. Its critical micelle concentration (*cmc*) is 0.3% (mass fraction). The surface tension of the gas-liquid is slowly increased to 44.2 mN/m and remains stable, when the mass fraction of emulsion is greater than the *cmc*. This emulsion is a kind of pseudo plastic fluid and exhibits good mechanical stability, when the mass fraction of emulsion is less than 30%.

Key words: epoxy resin; epoxy phosphate; emulsion; stability

环氧树脂具有较低的收缩率, 优异的粘接性能, 良好的稳定性, 较高的机械强度, 优良的电绝缘性和良好的加工性^[1-2], 无论在航空航天、电子电气、国防军事等新技术领域, 还是在交通、水利、化工等通用技术领域都发挥了其优异性能, 得到了广泛应用^[3-4]。环氧树脂不溶于水, 溶于丙酮等有机溶剂, 十二五以来, 由于对挥发性有机化合物的限制^[5], 研究环氧树脂水性化的途径成了一个热门课题^[6-7]。

笔者用五氧化二磷作磷酸化试剂与环氧树脂反应, 通过控制不同的反应条件, 制备出的环氧磷酸酯具有较好的水溶性, 其乳液的机械稳定性较好。

1 实验部分

1.1 原料

环氧树脂 618, 工业品, 天津津东化工厂生产; 五氧化二磷, 化学纯; *N*-甲基吡咯烷酮, 化学纯; 氢氧化钾, 化学纯; 丙酮, 化学纯。

1.2 环氧磷酸酯的制备

将一定量的 618 环氧树脂加入到装有温度计及机械搅拌装置的三口瓶中, 加入溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮, 加热搅拌使树脂完全溶解, 升温至 60℃ 开始分批次逐步加入五氧化二磷, 滴加完毕后, 于 60℃ 恒温反应 3~6 h。然后加入相对磷酸酯质量 2% 的蒸馏水, 水解 1 h, 降至室温后, 加入氢氧化钾使溶液成中性。反应原理如图 1 所示。

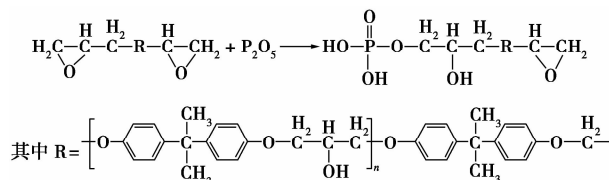


图1 磷酸化环氧树脂原理

1.3 环氧磷酸酯乳液的制备

取一定量的环氧磷酸酯盐, 在 40℃ 预热 10 min, 使改性后的树脂黏度降低, 然后在搅拌下缓慢滴加蒸馏水, 配制成一定的固含量, 即得改性环氧

磷酸酯乳液。

1.4 树脂环氧值的测定

采用 GB/T 1677—2008 中所述的方法测定所得树脂的环氧值,其操作步骤如下:精确称取 0.5 ~ 1.0 g 试样(精确至 0.000 1 g),置于 250 mL 具塞磨口三角锥形瓶中,精确加入盐酸-丙酮溶液 20 mL,密塞。摇匀后放置暗处,静置 30 min。加入混合指示剂 5 滴,用 0.15 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至紫蓝色,同时作空白试验。

$$\text{环氧值(摩尔数/100 g)} = [(V_1 - V_2)N/10W]$$

式中, V_1 、 V_2 分别为空白溶液与试样消耗的 NaOH 的体积, mL; N 为 NaOH 标准溶液的浓度, mol/L; W 为试样质量, g。

1.5 产物的分离

实验制备的产物中包括环氧树脂的磷酸单酯、双酯,未反应的环氧树脂及少量的游离磷酸和溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮,因此,用可溶解环氧树脂的丙酮进行萃取分离^[8],同时能将溶剂溶解,用丙酮萃取 2 次后剩下的物质即是环氧磷酸酯。

1.6 树脂红外光谱的测定

在 NaCl 晶片上成膜并用红外光谱仪测定树脂的红外光谱。

1.7 环氧磷酸酯乳液性能的测定

将环氧磷酸酯溶于不同量的水,配制成不同质量分数的乳液,分别测试其乳液性能。

1.7.1 机械稳定性的测定

将环氧磷酸酯在转速为 3 000 r/min 离心分离

机中分离 10 min,观察其分层情况。

1.7.2 界面张力的测定

用界面张力仪测定不同质量分数乳液的气-液界面张力。

1.7.3 乳液浊度的测定

用浊度仪测定不同质量分数乳液的浊度。

1.7.4 黏度的测定

用旋转黏度计测定其黏度。然后改变剪切速率,测试同一质量分数乳液的黏度,观察其黏度变化。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂磷酸化反应中环氧值与反应温度、时间和投料比的关系

2.1.1 反应温度的影响

在反应时间为 3 h,投料比 $n(618):n(P_2O_5)$ 为 3:1 时,测定环氧树脂的环氧基转化率与反应温度的关系,结果如图 2 所示。

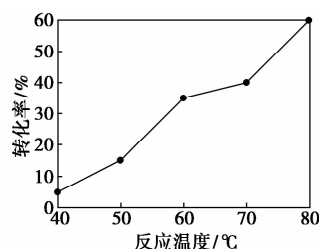


图 2 温度对环氧基转化率的影响

由图 2 可以看出,反应温度为 40 °C 时,由于温

samarium diiodide-base system[J]. Tetrahedron Letters, 1994, 35: 4169-4172.

[6] 王洪军,汪星全,张丽,等. 对苯二酚催化加氢制备 1,4-环己二醇的研究[J]. 分子催化, 2010, 24: 315-321.

[7] Guo X, Wang X, Guan J, et al. Selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol over Ru/ZSM-5 catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(5): 733-740.

[8] 王陆华. 苯选择加氢制环己烯[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.

[9] 张晔,付海燕,李瑞祥,等. 聚乙二醇稳定的 RuB 纳米粒子催化苯选择加氢为环己烯的性能研究[J]. 无机化学学报, 2013, 29: 577-582.

[10] 张聪. 苯酚选择性加氢制环己酮催化剂研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2014, 15: 31-33.

[11] Zhang W, hen J, Liu, et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to alkane fuels over bifunctional zeolite-supported metal catalysts[J]. Acs Sustainable Chem Eng, 2013, 2(4): 683-691.

[12] 汪星全. 对苯二酚催化加氢生成 1,4-环己二醇的研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2012.

[13] 董鹏. Ru 基催化剂液相催化对苯二酚加氢反应的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2013. ■

(上接第 117 页)

Brønsted 酸的作用下会继续脱水生成少量的副产物环己醇和环己烷。产物分析中没有检测到环己酮(4-羟基环己酮脱羟基所得);检测到了环己烷,为环己醇进一步脱水加氢所得到。

参考文献

[1] Li Gui-Xian, Dong P, Wang X R, et al. Study of catalytic hydrogenation of 1,4-benzenediol over Ru/HY catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2012, 01: 26-31.

[2] 孙亮,荣泽明,张文君,等. Ru-Rh/AC 催化对苯二酚选择性加氢制备 1,4-环己二醇[J]. 石油化工, 2013, 42(2): 146-151.

[3] Adkins H, Billica H R. The preparation of raney nickel catalysts and their use under conditions comparable with those for platinum and palladium catalysts[J]. J Am Chem Soc, 1948, 70(2): 695-698.

[4] 安华娟,翁徐钰. 1,4-环己二酮的合成研究[J]. 浙江化工, 2006, 37(2): 5-25.

[5] Komaichi Y. Novel and facile reduction of Phenol derivatives with

度较低,五氧化二磷与环氧基的酯化速度较慢;反应温度为 60~70℃时,环氧基转化率较小;反应温度超过 70℃时,环氧基含量急剧下降,这与发生的副反应有关,因此,反应温度控制在 50~60℃时较好。

2.1.2 反应时间的影响

反应时间的长短决定反应程度及副反应的发生,在投料比 $n(618):n(P_2O_5)$ 为 3:1,反应温度为 60℃时,测定环氧值转化率与反应时间的关系,结果如图 3 所示。

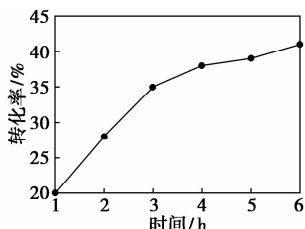


图 3 时间对环氧基转化率的影响

由图 3 可以看出,由于环氧基的反应活性较大,易发生开环反应,因此,起始的 1 h 内反应比较快,由于五氧化二磷是分批次加入,每次刚加入时都会导致反应速度的即时加快,完全加入后,会充分反应一段时间;当反应时间超过 3 h 后,反应速度变慢,环氧值变化不明显,因此,控制反应时间在 3 h 左右。

2.1.3 投料摩尔比的影响

从理论上来说,如果环氧基能全部参加反应,环氧树脂与五氧化二磷的摩尔比应该为 1:1,但实质上环氧基不能完全反应,不同的摩尔比会造成反应程度的不同。考察在 60℃反应 3 h,环氧基的转化率与投料摩尔比的关系,结果如表 1 所示。

表 1 投料摩尔比对环氧基转化率的影响

$n(618):n(P_2O_5)$	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
环氧基转化率/%	86.3	75.9	66.2	65.5	64.8

由于过低的环氧基转化率会影响亲水性基团的数量,进而影响产物的水溶性,同时当投料摩尔比超过 3:1 时,过量的树脂也未能与五氧化二磷反应生成磷酸酯,因此控制投料摩尔比为 3:1,既保持较高的环氧基数量,同时又使改性后的树脂有较好的水溶性。

2.2 红外光谱

改性前的环氧树脂和改性后的环氧磷酸酯的红外光谱图如图 4 所示。

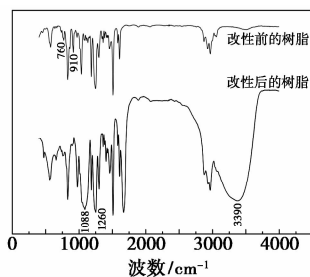


图 4 改性前和改性后的树脂的红外光谱图

由图 4 可以看出,改性后的 618 环氧树脂在 910 cm^{-1} 和 760 cm^{-1} 处的 2 个环氧基吸收峰减弱, 1 088 cm^{-1} 处的吸收峰对应 P—O—C 的伸缩振动,同时在 1 260 cm^{-1} 增加了一个 P=O 的强吸收峰,而在 3 390 cm^{-1} 处羟基的吸收峰明显加强,表明五氧化二磷主要与环氧基发生了亲核加成反应生成了磷酸酯类化合物^[9]。

2.3 不同质量分数乳液性能的测试

2.3.1 机械稳定性

机械稳定性随乳液质量分数的变化情况如表 2 所示(以溶液质量 20 g 为例)。

表 2 不同质量分数乳液的机械稳定性

乳液质量分数/%	1	5	10	20	30	40	50	60	70
是否分层	否	否	否	否	否	是	是	是	是
沉淀质量/g	0	0	0	0	0	0.6	2.9	4.1	6.0

由表 2 可知,在乳液质量分数 $\leq 30\%$ 时,乳液的机械稳定性较好,当乳液的质量分数 $> 30\%$ 时,会出现沉淀,这是由于乳液质量分数增大时形成胶束,当受到外力作用时,胶束聚集数增大,导致产生沉淀。

2.3.2 界面张力的测试

界面张力随乳液质量分数的变化情况如图 5 所示。

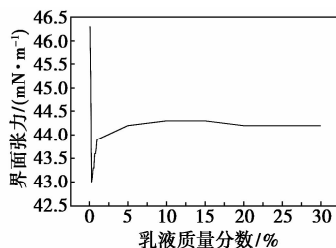


图 5 界面张力随乳液质量分数的变化

由图 5 可知,制备的环氧磷酸酯盐乳液的临界胶束浓度 (cmc) 为 0.3% (质量分数),当乳液质量分数增大到临界胶束浓度以上时,气-液表面张力缓慢增大到 44.2 mN/m 并保持稳定。

2.3.3 乳液浊度的测试

乳液浊度随质量分数变化情况如图6所示。

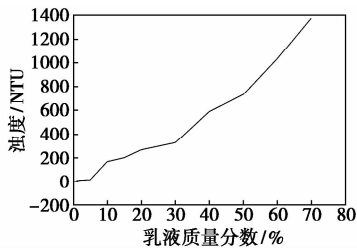


图6 乳液浊度随质量分数变化的曲线

由图6可知,在质量分数低于30%时,乳液浊度较小,溶液呈透明状,乳液浊度与质量分数的曲线斜率大致正比于质量分数,当乳液质量分数大于30%时,浊度急剧增加,乳液不再透明。这是因为浊度是光线投过溶液时受到阻碍的程度,对于乳液体系来说,浊度大小既与乳液中胶团的粒径大小有关,又与胶团数量有关。由机械稳定性的测试,当乳液质量分数大于30%时,乳液体系不稳定,胶束聚集增多,胶团数量也有较大变化,从而导致乳液浊度变化较大。

2.3.4 黏度测试分析

在转子型号为CP52,测试温度为25℃,剪切速率为4 s⁻¹的条件下,不同质量分数的乳液与黏度的变化情况如图7所示。乳液质量分数一定时,黏度随剪切速率的变化情况如图8所示。

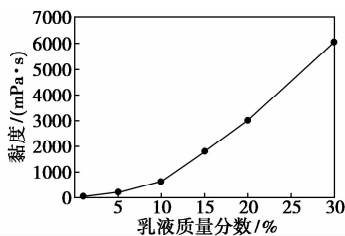


图7 乳液质量分数对乳液黏度的影响

由图7可知,乳液的黏度随着乳液质量分数的增大而增加。当乳液质量分数不足10%时,乳液黏度较低,且质量分数对乳液黏度的影响较小;当质量分数超过10%时,乳液黏度迅速增大,且质量分数对其影响也相应增大,导致黏度变化较为显著。这是因为当乳液质量分数较低时,体系中的分子在水中分散较为均匀有序且间距较大,当受到外力的作用时,阻力较小,造成黏度较低。当质量分数增大到一定程度时,体系中的分子紧密堆积,粒子间接触面积增大,受到外力剪切时,阻力增大,使乳液黏度增大。由此可知,乳液黏度的大小与体系中水的质量

分数密切相关,所以,该乳液可用作碳纤维的上浆剂,根据需要调节水的质量分数,从而改变一些黏度较大浆料造成纤维的粘结成束或黏度较低时分散不均匀的缺点。

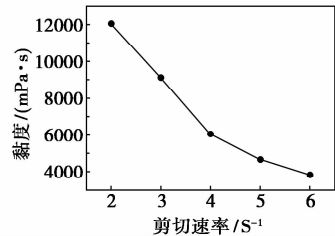


图8 剪切速率对乳液黏度的影响

由图8可知,改性后的环氧磷酸酯的水乳液的黏度随剪切速率的增加而下降,即所谓剪切变稀,属假塑性流体。其原因是:当剪切速率从低到高转变时,无规缠结的大分子开始转向分子取向和缠结点减少,造成黏度降低。

3 结论

(1) 五氧化二磷与环氧树脂发生的酯化反应能显著提高树脂的水溶性,酯化条件为反应温度为60℃,反应时间为3 h,投料摩尔比为 $n(618) : n(P_2O_5) = 3 : 1$ 。

(2) 制备的环氧磷酸酯具有较好的表面活性,其临界胶束浓度(质量分数)为0.3%。

(3) 环氧磷酸酯乳液质量分数在30%以下时,具有良好的机械稳定性,属假塑性流体。

参考文献

- [1] 陈平,刘胜平,王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011:1-13.
- [2] 龚妍,龙新文. 双酚F及双酚F环氧树脂的研究进展[J]. 精细石油化工,2013,30(5):71-75.
- [3] 周天寿,沈志明,王宝根. 水性环氧及其在建筑中的应用[J]. 化学建材,2001,(4):16-18.
- [4] 张肇英,黄玉惠,等. 环氧树脂水基化学改性的研究[J]. 广州化学,2000,25(2):7-11.
- [5] 夏新年,刘玉堂,徐伟箭. 环氧树脂水性化的研究进展[J]. 现代化工,2003,23:97-99.
- [6] 马承银,郑文姬,等. 水性环氧树脂的制备和固化机理的探讨[J]. 高分子通报,2006,(1):28-33.
- [7] Zhang Z Y, Huang Y H, Liao B, et al. Studies on particle size of waterborne emulsion derived from epoxy resin[J]. Eur Polym J, 2001,37(6):1207-1211.
- [8] 丁莉,王贵友,等. 接枝环氧树脂水分散液的合成、分离与表征[J]. 功能高分子学报,2004,17(2):165-170.
- [9] 朱国民,王善琦,席海萍. 环氧磷酸酯-丙烯酸接枝共聚反应的研究[J]. 塑料工业,1995,(2):5-8. ■