

潜伏性环氧固化剂的制备及其水性环氧涂料的性能研究

周建萍, 赵海芳, 刘志雷, 曾庆煜

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

[摘要] 以双酚 A、甲醛、双氰胺等为原料,合成了环氧树脂潜伏性固化剂,采用差热分析(DTA)研究了潜伏性固化剂/环氧树脂 E-51 体系的固化行为,并研究了所配制水性环氧涂料乳液的稳定性和漆膜性能。研究表明:该潜伏性固化剂固化 E-51 环氧树脂的最佳用量为 45%,固化温度为 150 ℃;乳液稳定性好,以 3 000 r/min 离心 30 min 不分层,乳液粒径为 0.38 μm,室温下可储存 6 个月以上,而且该水性涂料漆膜表面光滑平整,性能优良。

[关键词] 水性环氧树脂;潜伏性固化剂;双氰胺;改性;储存期

[中图分类号] TQ630.4⁺93

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)02-0105-04

Preparation of Latent Curing Agent and the Performance of Its Water-based Epoxy Coating

ZHOU Jian-ping, ZHAO Hai-fang, LIU Zhi-lei, ZENG Qing-yu

(School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

[Abstract] A kind of latent curing agent for waterborne epoxy was synthesized using bisphenol A, formal-dehyde and dicyandiamide as monomers. The curing properties of the latent curing agent/epoxy E-51 were characterized by DTA. The stability and film property of the prepared water-borne epoxy emulsion were studied. Results show that the optimal content of curing agent is 45% and the curing temperature is 150 ℃ when epoxy resin was cured with the synthesized latent curing agent. The particle size of the water-based epoxy resin emulsion is about 0.38 μm and won't delaminated at 3 000 r/min centrifugation for 30 min and has a storage period up to 6 months. Its cured paints have good film properties.

[Key words] waterborne epoxy; latent curing agent; dicyandiamide; modification; storage period

传统的环氧涂料在绝缘、防腐等领域具有广泛的应用^[1],但是由于近年来“可持续发展”战略的提出,人类环保意识不断增强,具有高挥发性有机物排放的溶剂型涂料受到了日趋严格的使用限制,因此,不含挥发性有机溶剂的水性环氧涂料成为了当前研究的热点^[2-4]。市场上已投入应用的水性环氧树脂涂料大都是双组分的^[5-7],不仅需要分装储运,且存在适用期和水释放等问题,因而单组分水性环氧涂料的研究逐渐引起了人们的重视。

单组分水性环氧涂料的开发,关键在于潜伏性固

化剂。笔者所在课题组在前期研究工作中利用甲醛对双氰胺进行改性,合成了用于单组分水性环氧涂料的潜伏性固化剂,并研究了其配制的水乳型环氧涂料的性能,结果表明该类水性涂料漆膜性能优良,但在室温储存期只有 4 个月,漆膜耐水性也有待提高^[8]。酚醛树脂作为环氧树脂的潜伏性固化剂,具有固化速度快、与环氧树脂相容性好、固化物耐热性好且耐水性优良的特点。结合前期的研究基础,文中采用双酚 A 型酚醛树脂对双氰胺进行改性,以期结合酚醛树脂和双氰胺的优点,获得乳液稳定、储存期长、漆膜性能优异的

[收稿日期] 2011-10-15; **[修回日期]** 2011-12-19

[基金项目] 江西省材料中心资助项目(2008AZ1013);江西省教育厅资助项目(GJJ10509)

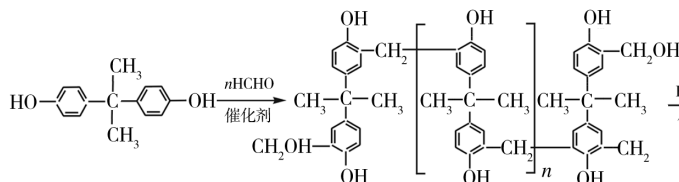
[作者简介] 周建萍(1971—),女,湖南人,博士,副教授,主要研究方向为功能材料。

水性环氧涂料。

1 实验

1.1 主要原材料

双氰胺、多聚甲醛、双酚 A, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 环氧树脂 E-51, 工业级, 蓝星化工有限公司; 单环氧化合物 A、乳化剂, 均为自制。



最后加入一定量的单环氧化合物 A, 在 120 °C 继续反应, 当体系变成无色透明后, 减压蒸馏溶剂, 得到环氧树脂潜伏性固化剂。

1.3 单组分水性环氧涂料的配制

将一定量的乳化剂、E-51 环氧树脂及 45% 的潜伏性固化剂(文中涉及的固化剂用量均为占环氧树脂质量的百分比)混合后, 采用相反转法配制乳液, 用水稀释后得到固含量为 50% 的单组分水性环氧涂料。取用离心机进行离心稳定性测试, 离心稳定的涂料用 BT-9300H 型激光粒度分布仪进行粒径测试。

为作比较, 将双氰胺进行研磨并过 400 目筛, 得到粒径小于 37 μm 的粉体, 然后取一定量(环氧树脂质量的 10%)高速分散到固含量为 50% 的环氧树脂水乳液中, 马上取样固化, 得到的漆膜用于性能测试。

1.4 测试

1) 红外光谱。采用 KBr 压片法, 在 BRVKER 公司 VERTEX70 型傅立叶红外光谱仪上测得。

2) 固化剂固化性能。采用 Diamond TG/DTA 分析仪对潜伏性固化剂/环氧树脂体系进行固化性能测试, 温度范围 30~250 °C, 升温速度分别为 5, 10, 15 °C/min, 气氛为高纯 N₂。

3) 漆膜性能。将配制好的水性环氧涂料于室温(25 °C)下高速搅拌 15 min, 之后取样制备漆膜, 采用 ZKGJ 型光泽仪测试漆膜 5 个不同部位的光泽度, 每 15 天为一个测试周期。漆膜的表面形貌采用 DM1500 型金相显微镜放大 40 倍拍摄。实验中, 漆膜按照 GB/T 1727—79 进行制备。

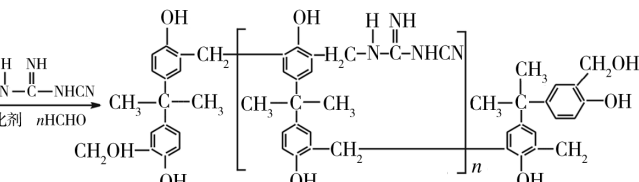
2 结果与讨论

2.1 酚醛改性双氰胺的红外光谱表征

图 1 为双氰胺改性前后的红外光谱图。可以看

1.2 潜伏性固化剂的合成

按照多聚甲醛与双酚 A 物质的量比为 1 : 1, 每 1 mol 双酚 A 加 5 mL 溶剂, 在反应装置中加入多聚甲醛、双酚 A、催化剂及溶剂丙二醇甲醚, 于 80 °C 反应 45 min, 再加入一定量的双氰胺, 升温至 120 °C 反应, 取样滴定测甲醛含量, 以确定反应程度, 达到标准后, 得到酚醛改性的双氰胺, 取样用于红外光谱测试。反应方程式如下:



出, 在改性后的双氰胺图谱上, 3 330~3 444 cm⁻¹ 处—NH₂ 的 N—H 伸缩振动吸收峰消失, 1 646 cm⁻¹ 和 1 589 cm⁻¹ 处—NH₂ 的 N—H 弯曲振动吸收峰也消失, 可见改性产物中不含—NH₂, 说明双氰胺的—NH₂ 基团参与了反应; 在 2 175 cm⁻¹ 处出现了双氰胺结构中氰基(—C≡N)的特征吸收峰, 说明体系中的氰基未参与反应。由此可见, 双氰胺与其它胺类化合物一样, 与酚醛反应时, 是—NH₂ 参与反应。

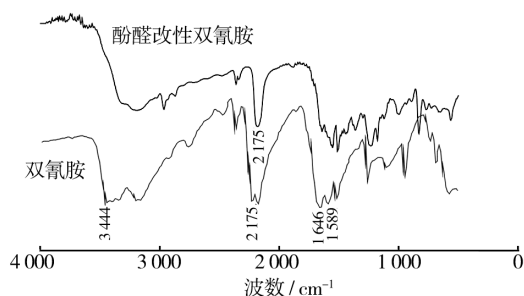


图 1 双氰胺改性前后的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of dicyandiamide before and after modification

2.2 单环氧化合物 A 用量对乳液稳定性的影响

实验中发现酚醛改性的双氰胺黏度较大, 用其作固化剂配制的乳液稳定性差, 在放置过程中很容易分层, 因此采用单环氧化合物 A 对酚醛改性双氰胺进行进一步改性, 以增加水性环氧乳液的稳定性。

从表 1 数据可以看出, 加入单环氧化合物 A 量少时, 乳液的稳定性差, 当其用量逐渐提高时, 乳液稳定性提高, 粒径变小。当加入量为双酚 A 投料量的 0.8 倍时, 乳液粒径稳定。以后的实验中, 固化剂都为以该比例合成。

2.3 潜伏性固化剂/E-51 环氧树脂的固化行为

2.3.1 固化剂用量的影响

固化剂的用量对环氧树脂固化体系的固化反应有

表 1 单环氧化合物 A 用量对乳液稳定性和粒径的影响
Tab.1 Effect of content of compound A on the stability and the particle size of epoxy emulsion

n 单环氧化合物 A : n 双酚 A	乳液稳定性	乳液粒径/ μm
0.5 : 1	3 000 r/min, 30 min 分层	
0.6 : 1	3 000 r/min, 30 min 分层	
0.7 : 1	3 000 r/min, 30 min 不分层	1.24
0.8 : 1	3 000 r/min, 30 min 不分层	0.38
1 : 1	3 000 r/min, 30 min 不分层	0.38

很大影响,若固化剂用量少,环氧基反应效率低,交联固化反应进行就不彻底,相应的放热效应就小;反之,若固化剂超量,则固化效率低,导致交联密度低,降低产物分子量,同时过量的固化剂会吸收反应热,使得固化反应总的放热量减少。只有固化剂用量最佳时,固化反应放出的热量最多,可以通过体系固化的 DTA 放热曲线确定固化剂的最佳用量^[9]。

图 2 为潜伏性固化剂用量分别为 35%, 40%, 45%, 50% 时,以相同升温速率(10 °C/min)进行固化反应所测得的 DTA 曲线。可以看出,固化剂用量不同,放热峰面积也不同,当用量为 45% 时,放热峰面积最大,即固化过程中放热量最多,固化最为完全。因此,固化剂的最佳用量为 45%,以后的实验中,均以此用量的固化剂配制涂料。

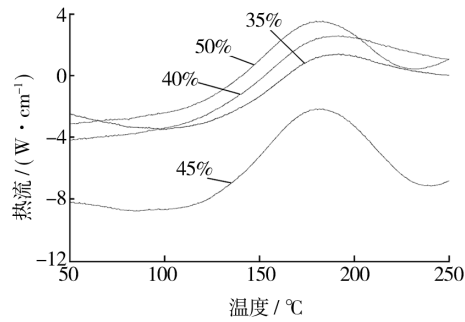


图 2 不同配比的固化剂/环氧树脂体系的 DTA 曲线
Fig.2 DTA curves of curing agent/epoxy resin at different ratios

2.3.2 固化温度优化

固化剂用量为 45% 时,采用不同升温速度进行固化反应 DTA 分析,结果见图 3,从图 3 得出这几个固化过程的起始温度(t_i)和峰顶温度(t_p),见表 2。

表 2 不同升温速度下的 DTA 曲线热效应参数
Tab.2 Parameters of thermal effects on the DTA curves at different heating rate

升温速度/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	$t_i/^{\circ}\text{C}$	$t_p/^{\circ}\text{C}$
5	102	166
10	117	180
15	120	197

为了消除升温速率对固化体系的影响,由表 2 中

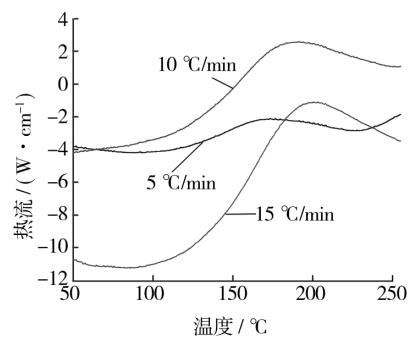


图 3 不同升温速度下固化体系的 DTA 曲线
Fig. 3 DTA curves of Curing system at different heating rate
的 t_i 和 t_p ,采用外推法求出恒温条件下固化反应放热峰的 t_i 和 t_p ,外推曲线见图 4。从图 4 可知,采用改性后的固化剂,在恒温条件下的 $t_i=95^{\circ}\text{C}$, $t_p=150^{\circ}\text{C}$,即该体系在恒温下固化时,凝胶温度 $t_{\text{gel}}=95^{\circ}\text{C}$,固化温度 $t_{\text{cure}}=150^{\circ}\text{C}$ ^[10]。

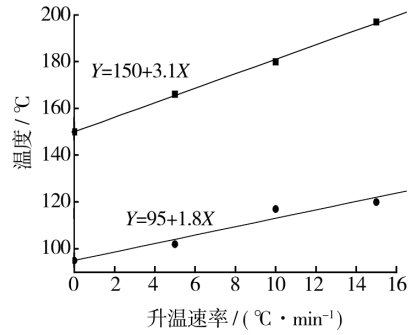


图 4 特征温度与升温速率的关系
Fig. 4 The relationship of the characteristic temperatures and heating rate

2.4 单组分水性环氧涂料储存稳定性

对于水性涂料,放置时间越长,漆膜的光泽度越差,因此可以用光泽度来衡量水性环氧涂料的储存期,一般以漆膜的光泽度下降到初始光泽度的 75% 为使用终点^[11]。从图 5 可以看出,本实验配制的单组分水性环氧涂料在室温放置过程中,漆膜的光泽度慢慢下降,在 6 个月内从 99.3 光泽单位下降到 82.4 光泽单

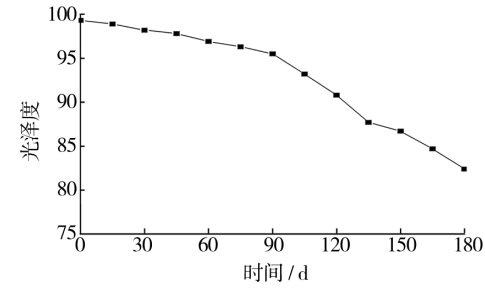


图 5 水性环氧涂料涂层光泽度随时间的变化
Fig. 5 The variation of glossiness of water-based epoxy coating with time

位,即下降到初始光泽度的 83%,说明该单组分水性环氧涂料具有 6 个月以上的储存期,相比甲醛改性双氰胺固化剂的储存期更长^[8]。

2.5 漆膜的主要性能

从表 3 可以看出,双氰胺改性后,漆膜性能提高,尤其是耐水性提高的幅度很大,附着力的提高也较为明显。从图 6 可以看出,双氰胺固化的漆膜表面粗糙,有凹陷,而潜伏性固化剂固化的漆膜表面平整。这是由于双氰胺与环氧树脂相容性差,在固化过程中,固化剂要通过渗透与环氧基团反应,随着反应的进行,固化剂粒子外层与环氧基团反应,其玻璃化温度(T_g)大幅度提高,阻碍了固化剂粒子向环氧树脂的渗透和扩散,最终导致涂层表面比较粗糙,由于漆膜不平整,使得其附着力小,水容易渗透,耐水性差;而改性后,由于固化剂与环氧树脂相容性好,会发生湍流状态的均匀混合,得到的漆膜很均匀,表面光滑平整,因此漆膜附着力大,耐水性好。

表 3 水性环氧树脂涂料涂层主要性能

Tab.3 Main properties of the coating prepared from the water-based epoxy coating

测试项目	采用潜伏性固化剂	采用双氰胺	检测标准
漆膜外观	光滑平整	粗糙	
附着力	0	2	GB/T 1720—79
铅笔硬度	6H	6H	GB/T 6739—86
冲击强度 (kg·cm)	50	50	GB/T 1732—79
柔韧性	2mm 以下	2mm 以下	GB/T 1731—79
耐水性	64 h 漆膜 开始起泡	1 h 起皱, 5 h 起泡明显	GB 1733—79 乙法

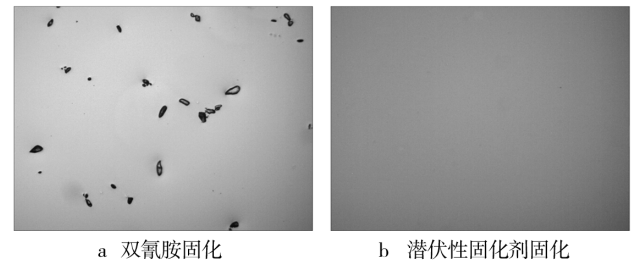


图 6 水性环氧树脂涂料漆膜表面金相图 40×
Fig. 6 Metallographic image of water-based epoxy coating surface

3 结论

1) 合成潜伏性固化剂时的单环氧化合物 A 用量越多,最终配制的单组分水性涂料越稳定,乳液粒径越小。当单环氧化合物 A 的物质的量为双酚 A 的 0.8 倍时,乳液粒径仅为 0.38 μm,离心不分层。

2) 潜伏性固化剂固化 E-51 环氧树脂的最佳用量为 45%,固化时的凝胶化温度为 92 ℃,固化温度为 150 ℃。

3) 单组分水性环氧树脂涂料的储存期达 6 个月,用其制备的漆膜表面光滑平整,耐水性和附着力较双氰胺固化的漆膜有大幅度提高。

[参 考 文 献]

[1] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[2] MA Cheng-yin, DENG Cui-yan, ZHENG Wen-ji. Waterborne Epoxy Resin Modified by AMPS[J]. Journal of Wuhan University of Technology—Materials Science Edition,2007,12(4):649—652.

[3] 陈永福,钟军,王琴. 水性环氧富锌防腐涂料的研制[J]. 表面技术,2009,38(6):90—93.

[4] 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.

[5] ELMORE Jim D,KINCAID Derek S,KOMAR Pratap C. Waterborne Epoxy Protective Coatings for Metal[J]. Journal of Coatings Technology, 2002,74(931):63—69.

[6] 祝宝英,胡中,庄振宇,等. 非离子水性环氧低温固化剂的制备及固化研究[J]. 涂料工业,2009,39(12):51—54.

[7] 胡剑青,周继亮,涂伟萍. 一种非离子型室温固化水性环氧固化剂的制备方法:中国,200710026284.1[P]. 2007-01-12.

[8] 周建萍,曾庆煜,曹万荣,等. 甲醛改性双氰胺水性环氧树脂潜伏性固化剂的研制[J]. 涂料工业,2010,40(12):13—16.

[9] 刘振海. 热分析导论[M]. 北京:化学工业出版社,1991:198—207.

[10] 张竞,黄培. 环氧树脂固化动力学研究进展[J]. 材料导报,2007(9):58—61.

[11] 周继亮,涂伟萍. 水性环氧树脂涂料适用期的研讨[J]. 中国涂料,2008(2):23—25.