

环氧树脂水性化制备技术及防腐性能研究进展

吴杨敏^{1,2}, 周升国², 卢光明¹, 赵文杰¹

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室

浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201;

2.江西理工大学 材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 环氧树脂以其优异的性能而被广泛应用于工业生产的各个领域,但是随着各国纷纷限制甚至禁止挥发性有机物(VOC)的排放,发展水性环氧树脂成为大势所趋。水性环氧树脂最大的优点是 VOC 排放量低甚至为零,并且其耐腐蚀、耐盐雾、机械强度、电气绝缘等性能也非常出色,这对于水性环氧树脂在更严苛环境下的应用有着重要意义。系统地介绍了防腐环氧树脂水性化的主要方法。机械法制备工艺简单、成本低廉,是环氧树脂水性化较为普遍的一种方法;化学改性法可以获得均一、稳定的纳米级别的水性环氧树脂乳液;相反转法是一种获得具有高分子量水性环氧树脂乳液的有效方法;固化剂乳化法能够利用固化剂直接与环氧树脂发生反应制备水性环氧涂层。阐述了水性环氧树脂涂层的制备过程,并分析了实验条件对涂层防腐性能的影响规律,重点讨论了其研究现状和影响涂层性能的因素。通过对当前水性环氧树脂制备方法的总结和分析,展望了其今后的发展趋势。

关键词: 水性环氧树脂;防腐性能;机械法;化学改性;相反转法;固化剂乳化

中图分类号: TG147 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0135-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.019

Waterborne Preparation Technology and Corrosion Resistance of Epoxy Resins

WU Yang-min^{1,2}, ZHOU Sheng-guo², LU Guang-ming¹, ZHAO Wen-jie¹

(1.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo 315201, China;

2.School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

ABSTRACT: Epoxy resins are widely used in various fields of industrial production due to excellent performance. However, as various countries limit or even prohibit emission of volatile organic compounds (VOC) one by one, developing waterborne epoxy resin represents the general trend. The top advantage of waterborne epoxy resin is low or even zero VOC emission, in ad-

收稿日期: 2017-06-18; 修订日期: 2017-07-20

Received: 2017-06-18; Revised: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(51775540); 浙江省重点研发计划(2015C01SA790002); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA13040601); 宁波市自然科学基金(2016A610263)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51775540), Zhejiang Province Key Technology Project (2015C01SA790002), The Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA13040601) and Ningbo Municipal Nature Science Foundation (2016A610263).

作者简介: 吴杨敏(1992—), 男, 硕士生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: WU Yang-min (1992—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 赵文杰(1981—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋功能防护材料。

Corresponding author: ZHAO Wen-jie (1981—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: marine functional protective materials.

dition to excellent corrosion resistance, salt spray resistance, mechanical strength and electrical insulation, these advantages are of great significance to application of waterborne epoxy resin in even more stringent environment. Main preparation methods of waterborne anticorrosive epoxy resin were introduced in detail. Mechanical method is a common method of preparing waterborne epoxy resin due to simple preparation process and low cost. Chemical modification method can be used to obtain uniform and stable nano-level waterborne epoxy resin emulsion. Phase inversion method is an effective method of obtaining an aqueous epoxy resin emulsion with high molecular weight. Curing agent emulsifying method can be used to prepare waterborne epoxy coating by making the curing agent directly react with the epoxy resin. Preparation process of waterborne epoxy resin coating was expounded, and rule of effect of experimental conditions on corrosion resistance of the coating was analyzed. Moreover, research progress and influencing factors of coating properties were discussed emphatically. Future development trend was prospected by summarizing and analyzing current preparation methods of waterborne epoxy resin.

KEY WORDS: waterborne epoxy resin; corrosion resistance; mechanical method; chemical modification; phase inversion method; curing agent emulsifying

环氧树脂是一类具有优良的物理机械、电绝缘、耐化学腐蚀、耐热及粘接等性能的热固性材料^[1,2],已广泛应用于涂料、航空航天、船舶运输、机械、电子、建筑等各个领域^[3-7]。然而,环氧树脂在制造及施工过程中会有大量挥发性有机化合物(VOC)外泄,是空气的主要污染物,对环境造成了严重的污染,对人体健康构成了严重的威胁^[8]。为此,世界各国都在积极制定相应的法规政策,规定和限制 VOC 的排放^[9]。我国环保部早在 2013 年就制定了大气污染防治行动计划,2015 年初又发布了环保法。水性环氧树脂最大的特点就是 VOC 含量为零或者特别低^[10,11],以水为分散介质或溶剂的水性环氧树脂不会污染环境^[12],符合国家的可持续发展战略,而且水性环氧树脂生产技术已经有了极大的进步和发展,使得水性涂料逐步代替溶剂型涂料变得可能。

然而,水性环氧树脂的耐腐蚀性没有溶剂型环氧树脂涂料好^[13],而且又由于水的电导率较高,可能会引起涂层耐腐蚀性下降^[14,15]。随着水性环氧树脂的不断发展,其应用范围不断扩大,加之使用环境也不断复杂化,水性环氧树脂耐水性差、硬度低、固化时间长等问题也渐渐暴露出来^[16,17],水性环氧树脂的防腐性能面临着新的挑战,而这些问题的解决都依赖于环氧树脂水性化制备方法和技术。

环氧树脂水性化的方法^[18-20]有很多,最常用的方法有机械法、化学改性法、相反转法、固化剂乳化法

等。本文全面介绍了当前环氧树脂水性化的方法和技术,并重点归纳了其防腐性能和研究现状。

1 机械法

机械法即直接乳化法,是指环氧树脂在外加乳化剂的情况下^[21,22],通过高速搅拌或者超声振荡分散得到水性环氧乳液,制备过程如图 1 所示。机械法制备的水性环氧乳液的分散相粒子尺寸较大且分布不均匀,易出现沉淀现象,稳定性较差,成膜不均匀,防腐性能较为一般,但因为机械法操作简单、成本低廉,所以仍是目前应用广泛的一种环氧树脂水性化方法。

近年来,越来越多的研究人员着眼于研究通过乳化剂的制备和改性,来进行机械法制备水性环氧涂层。施雪珍等^[23]将不同分子量的表面活性剂分子链段引入到环氧树脂中,制备出了反应活性较强的水性环氧乳化剂,并利用该乳化剂制备水性环氧树脂涂层。实验结果表明,乳化剂对涂层的稳定性和耐腐蚀性影响很大,当乳化剂添加量在 13%~15% (质量分数) 之间时,涂层的阻抗值和腐蚀电位最大。这是因为向浓度一定的乳化剂中慢慢倒入去离子水,乳化剂分子会逐渐包裹水分子形成一种新型的液滴表面,随着去离子水的加入,水滴间的相互吸引力逐步增强,当水量增加到一定的临界值时,由去离子水占据主导地

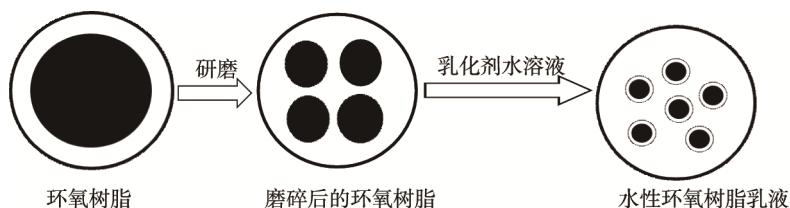


图 1 机械法制备水性环氧树脂示意图

Fig.1 Schematic diagram for preparation of waterborne epoxy resin in mechanical method

位, 此时液滴之间的相互吸引力稍大于排斥力, 体系之间的界面张力达到最低, 乳液的稳定性达到最好, 粒子的尺寸达到最小, 因而制备的水性环氧涂层的性能达到最优。

B. Liu 等^[24]利用聚硫橡胶改性十二烷基苯磺酸钠, 获得一种新型的乳化剂, 并利用该乳化剂成功制备出水性环氧涂层。塔菲尔曲线测试显示, 改性后的水性环氧涂层腐蚀电流密度比纯水性环氧涂层低了 3 个数量级, 同时腐蚀电位高于纯涂层, 薄膜防腐性能得到了极大的提高。聚硫橡胶是一种含有硫醇的低分子量聚合物, 添加到树脂中能够与环氧基发生反应, 并且聚硫橡胶颗粒呈岛状分散在涂层中, 能够有效阻隔腐蚀介质的侵入, 达到保护涂层的效果。

采用机械法可以通过控制乳化剂浓度、反应时间、反应温度等因素, 获得防腐性能不同的水性环氧涂层。机械法操作简单, 成本相对较低, 应用范围广泛。但是在实际工业生产中, 该法不够稳定, 乳液中粒子尺寸不理想, 表面张力过大, 容易发生团聚, 导致涂层的防腐性能在一定程度上受到影响。因此, 针对不同的环境, 选择和使用合适的乳化剂、控制乳化剂的改性和浓度等是制备防腐型水性环氧涂层的关键点。

2 化学改性法

化学法又称自乳化法, 是目前制备水性环氧树脂最常见的一种方法。它是将一些亲水性的基团引入到环氧树脂分子链上, 从而使树脂具有亲油亲水的性质, 具备自乳化能力。化学改性法的基本原理是: 对改性后的树脂进行加水乳化时, 疏水性高聚物分子链会聚集成微粒子状态, 离子基团或者极性基团分布在这些微粒的表面, 由于带有同种电荷而相互排斥, 所以只要满足一定动力学条件, 就可以形成稳定的水性环氧树脂乳液^[25]。根据引入亲水基团性质的不同, 化学改性法又可以分为三种: 阴离子型、阳离子型和非离子型。

2.1 阴离子型化学改性法

阴离子型化学改性法是指在环氧树脂分子链中引入一些功能性基团进行改性的方法。

利用环氧树脂含有活性大的亚甲基分子链段这个特点进行自由基接枝改性, 是阴离子型化学改性法获得水性环氧树脂的研究重点。李文芳等^[26]采用自由基接枝共聚的方法, 以甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯和苯乙烯为原料对环氧树脂进行改性接枝, 得到了化学性质稳定的水性环氧树脂乳液, 再利用钛白粉为颜料, 制备了水性环氧涂料。钛白粉具有良好的分散性和耐候性, 一般树脂很难在水中分散, 而通过改性引

入亲水性基团后, 这些树脂在水中的分散性大大提高, 从而获得具有良好防腐性能的水性环氧涂料。实验结果表明, 在水性环氧乳液的固含量为 20% 时, 该水性环氧涂层具有优异的防腐性能和涂膜性能。

H. Wang 等^[27]通过乳液接枝共聚技术, 将苯乙烯丙烯酸分子链段引入环氧树脂中, 成功制备了环氧量为 70% 的丙烯酸/环氧复合乳液, 得到了规范球形状状态的复合乳胶, 直径范围在 150~300 nm, 呈现窄的尺寸分布。苯乙烯丙烯酸和环氧树脂因为进行了自由基接枝聚合, 分别表现为亲水和亲油性质的二者相容性增加, 乳液能够在室温下与固化剂发生固化反应, 产生交联结构, 使得涂层表现出良好的耐腐蚀性能。

E. Tang^[28]等设计了一种具备高接枝率的环氧接枝的高效方法: 使用丙烯酸单体作为溶剂, 在丙烯酸和环氧树脂之间进行酯化反应, 所获得的反应产物仍然留在单体溶液中, 与其他单体一起乳化成细乳液液滴, 最后通过细乳液共聚制备环氧接枝丙烯酸酯复合胶乳。他们通过盐雾试验评价防腐性能, 对丙烯酸添加量进行单因素考察, 实验结果显示, 涂层的耐腐蚀性能随着丙烯酸添加量的增加而增加, 丙烯酸质量分数达到 4% 时, 涂层的防腐性能达到最佳; 而丙烯酸含量继续增加, 涂层的耐腐蚀性急剧下降。这是因为: 通过酯化将丙烯酸引入到环氧分子链中, 使得不饱和双键成为共聚反应点, 然后与液滴中的其他单体共聚形成复合胶乳。通过交联反应改善了环氧树脂和聚丙烯酸酯树脂之间的相容性, 并且改善了涂层的耐腐蚀性。然而当丙烯酸含量进一步增加时, 环氧基被过度消耗, 导致复合分子链中残留的环氧基少或没有, 在成膜过程中交联。

Pan G 等^[29]通过自由接枝技术, 利用苯乙烯、丙烯酸等对环氧树脂进行化学改性, 得到水性环氧-丙烯酸复合乳液, 并考察了环氧树脂浓度对涂层防腐性能的影响。实验结果表明, 环氧树脂浓度提高会导致胶乳粒径的降低, 当其质量分数达到 10% 时, 粒径最低, 直径为 120 nm, 增大了乳液的分散稳定性, 优化了涂层的防腐性能。

范一波等^[30]通过化学改性法, 利用马来酸酐接枝环氧树脂, 制备水性环氧涂层。实验结果表明, 在以醋酸丁酯为溶剂, 反应温度为 130 °C, 反应时间为 4 h, 马来酸酐与环氧树脂的质量比为 8.6:100 的条件下, 所制得的水性环氧涂层具有最优的防腐性能。环氧树脂主链上的仲羟基作为活性基团引入羧基, 使得产物具有良好的水分散性和涂膜性能。

韩峰等^[31]利用丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯等对环氧树脂进行自由基接枝, 制备出水性环氧涂层, 考察了聚乙二醇相对分子质量 (分别为 200、400、600、800 和 1000) 对涂层防腐性能的影响。实验结果显示, 当聚乙二醇的相对分子质量为 200 时,

涂层的耐碱时间最长,防腐性能最佳。这是因为聚乙二醇具有亲水性质,相对分子质量越大,涂层遇水越容易膨胀;另一方面,由于涂层的亲水性质,毛细管和微孔扩大,腐蚀介质更容易渗透而对基底造成腐蚀。

利用氨基酸、胺基苯甲酸、苯磺酸等化合物与环氧基发生胺基反应,从而获得水性环氧涂层,是另一个研究热点。张肇英等^[32]利用对氨基苯甲酸改性环氧树脂,成功制备出水性环氧涂层。研究发现,制备出的水性环氧涂层比一般环氧涂层具有更优异的机械力学性能和防腐蚀性能。这是因为引入的羧酸基团会与环氧基团进行反应,降低其环氧值,使得交联密度也随之降低,涂层与基底的结合更紧密,因此防腐性能比纯的环氧树脂涂层好。

Zhang Z 等^[33]利用对氨基苯甲酸改性双酚 A 型环氧树脂,并在几种不同环境下考察了涂层的性能。研究者把水性环氧涂层和普通溶剂型环氧涂层分别浸泡在 97 号汽油、3%NaCl 溶液中。在 97 号汽油中,两者的性能相似,涂层有效期都只有 20 天左右;而在 3%NaCl 溶液中,通过单体扩链得到的水性环氧涂层有效期为 3 个月,远远优于普通溶剂型涂层,显示出优异的防腐蚀性能。

高利民等^[34]利用十二烷基苯磺酸、过硫酸铵和苯胺为原料,采取乳液聚合法成功制备了掺杂态聚苯胺,再以不同方式进行后处理,成功制备出了聚苯胺/水性环氧树脂防腐防静电复合涂层。实验结果表明,聚苯胺质量分数为 15%的复合涂层具有最佳的耐盐水性,在盐水中浸泡 20 天,涂层表面没有发生一点变化;聚苯胺质量分数为 10%的复合涂层具有最佳的耐腐蚀性能,且其表面电导率最大值为 10^{-5} S/cm。

江传力等^[35]通过利用 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 对环氧树脂进行自由基接枝,从而引入亲水链段,制备出水性环氧涂层,并考察了不同溶剂对于乳液的影响。丙酮、正丁醇等单一溶剂溶解乳液时,乳液的吸收率达到 90%以上,但经过 30 min 会出现微沉淀现象;利用丙酮和正丁醇的混合溶液作为溶剂,当二者的质量比为 1:2 时,乳液能够静置 60 min 而不出现沉淀,具有极佳的稳定性,制备的涂层有良好的耐蚀性。

杨瑞影等^[36]利用对氨基苯甲酸对环氧树脂进行改性,同时采取铝锌合金协同作用来制备水性环氧涂层。测试电化学交流阻抗谱表明,改性涂层的阻抗要比未改性涂层大 2 个数量级,同时浸泡电位也比未改性涂层高,充分显示了水性环氧涂层优异的防腐蚀性能。鳞片状铝锌合金具有比重小、分散性好等特点,能够降低涂层孔隙率,限制腐蚀性物质的扩散,改善涂层屏蔽性能,从而提高涂层的防腐性能。

阴离子型的环氧树脂水性化技术因为采用扩链

或自由基接枝等形式,能够引入亲水性基团,提高乳液的相容性和分散稳定性,是一种获得优异防腐性能涂层的技术手段。

2.2 阳离子型化学改性法

阳离子型化学改性法是指在环氧树脂分子链中引入含胺基的化合物,再加入挥发性有机一元弱酸中和得到阳离子型水性环氧树脂的改性方法。

陈永等^[37]利用二乙醇胺和双酚 A 型环氧树脂发生加成开环反应引入亲水基团,通过醚化法得到一种性能优异的水性环氧乳液,并控制二乙醇胺的添加量,制备出水性环氧涂层。实验结果表明,当反应温度为 80 °C、氮元素的质量分数为 1.74%~1.82%时,水性环氧涂层的防腐蚀性能达到最佳。这是因为随着二乙醇胺的增加,亲水基团的数量会增加,环氧基团数量下降,而环氧基团的减少说明了体系内可交联基团的数量减少,造成涂层的密度和硬度均下降,所以在保证水分散体系稳定的前提下,应尽量保持环氧基团的数量。

刘波等^[38]将二乙醇胺改性后的环氧树脂与双氰胺进行结合,分别控制反应时间、反应温度和固化剂用量等不同因素,制备了水性环氧涂层。研究发现,二乙醇胺与酚醛环氧树脂进行开环加成反应,再利用乙酸进行中和,从而得到水性环氧涂层。当反应温度为 80 °C、反应时间为 100 min 时,涂层的防腐性能达到最佳;当改性双氰胺/环氧树脂的配比为 25:100 时,反应放热量最大,反应程度也趋于完全,涂层的性能达到最佳。

利用此法能够快速简单制备出性能相当的水性环氧涂层,但是此类方法使用含有胺基的碱性化合物作为固化剂,两者之间容易发生反应,破坏乳液的稳定性,影响涂层质量。

2.3 非离子型化学改性法

非离子型化学改性法是指在环氧树脂分子链中引入亲水性的聚氧乙烯基团,同时能够确保每一个改性环氧树脂分子链中含有两个以上环氧基的改性方法。

田澄等^[39]利用非离子型高分子乳化剂对环氧树脂进行乳化分散来制备水性环氧乳液,考察了乳化剂含量对水性环氧涂层性能的影响。随着乳化剂含量的增加,乳液的离心稳定性先是急速增大,当乳化剂质量分数增加到 10%以上时,离心稳定性缓慢增加,变化不大;涂层的抗盐雾性能则是先上升后下降,在乳化剂质量分数为 12.5%最优。这是因为乳化剂的含量较低时,导致乳液粒径大,反应不能完全进行,涂层存在缺陷;乳化剂含量增加后,亲水链段增多,使涂层膨胀,水等腐蚀物质容易穿透。

李晋等^[40]利用聚乙二醇对环氧树脂进行非离子型化学改性制备水性环氧涂层。实验结果表明, 当树脂与聚乙二醇的摩尔比为 1:1, 在 90 °C 下反应 6 h 时, 能够得到粒径大小为 200 nm 的球状颗粒, 提升了乳液的分散稳定性和涂层的性能。

陈俊芳等^[41]对环氧树脂 E-44 采用聚乙二醇 (PEG) 进行化学改性, 并利用相反转技术制备了水性环氧涂层, 同时考查了 PEG 相对分子质量等因素对涂层性能的影响。实验结果表明, 当 PEG 的相对分子质量为 6000, 反应温度为 60 °C 时, 乳液的亲油亲水性达到相对一个比较好的平衡状态, 此时亲油基能完全渗透到环氧液滴中, 而亲水基可以通过氢键与水分子充分缔合, 从而涂层展示出最优的防腐性能。

X. Yuan 等^[42]利用聚乙二醇 (PEG) 改性水性环氧乳液, 并考察 PEG 相对分子质量 (分别为 400、800、1000、1500、2000、4000、6000) 对乳液及水性环氧涂层的影响。研究结果显示, 相对分子质量为 2000 的 PEG 改性后的乳液表现出均一稳定、无沉淀等特性, PEG 相对分子质量超过 2000 的乳液出现了微沉

淀, PEG 相对分子质量远远低于 2000 的乳液则出现分层现象。相对分子质量为 2000 的 PEG 改性得到的水性环氧涂层具有最佳的成膜能力和防腐性。

利用化学改性法得到的乳液粒径可以达到纳米级别, 粒径极小, 使得乳液的稳定性较好, 具有一定的实际生产意义。但是此法也存在不足之处: 一是生产成本较高, 应用在企业生产等方面时, 推广有一定的难度; 二是制备时步骤较多, 每一个步骤都需要严格控制, 精确操作。因此, 降低生产成本和简化实验步骤是未来化学改性法的两个热点研究方向。只有解决了这两个问题, 利用化学改性技术制备水性环氧乳液才能实现真正意义上的生产和推广。

3 相反转法

相反转法是制备高相对分子质量的水性环氧树脂的一种比较常见且有效的方法, 制备过程如图 2 所示。它是通过物理作用, 添加乳化剂, 使树脂从油包水状态转成水包油状态的改性方法^[43]。

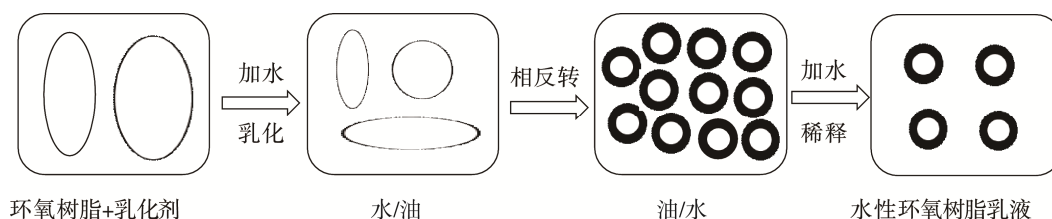


图 2 相反转法制备水性环氧树脂乳液

Fig.2 Preparation of waterborne epoxy resin in phase inversion method

施雪珍等^[44]开发了一种反应活性较高的新型水性环氧树脂乳化剂, 并利用相反转法成功制备出了水性环氧涂层。研究发现, 反应时间控制在 4~6 h 制备出的涂层具有更优的性能。这是因为反应时间过短会导致反应不完全, 反应时间过长又会引起其他副反应或者可逆反应, 这些都会对涂层的性能造成影响。

方华高等^[45]对丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯等单体进行接枝共聚, 后利用相反转技术成功制备出水性环氧涂层, 并寻求了固化剂的最优含量。经过实验, 当固化剂的质量分数为 3% 时, 涂层耐碱性最优, 具体表现为涂层出现气孔、小泡的时间最晚。这是因为随着固化剂的增多, 乳液的固化密度增大, 当固化剂过量时, 反应还没完全进行就已经固化。

相对来说, 相反转法是一种制备水性环氧乳液较为常见的方法, 在实际生产中也应用较广。用这种方法制备乳液, 乳液的粒径较小, 可以达到微米级别, 这就使得乳液的稳定性较好且成膜性能优异。另外, 此方法较为简单, 适合大面积推广应用。但是, 温度、乳化剂的浓度和种类都对乳液的稳定有很大影响, 造成涂层的性能变化不一。低温有助于发生相反转, 但

是低温也造成了体系黏度变高, 使搅动更加困难, 分散很难均一稳定, 导致涂层性能变差。对于相反转法来说, 研究应趋向于对温度的精确控制。

4 固化剂乳化法

固化剂乳化法是指用具有乳化能力的固化剂直接与环氧树脂反应, 制备水性环氧涂层的一种有效改性方法。

Lu Guangqi 等^[46]利用三甲氧基硅烷 (GPTMS) 等合成了一种新型的水性环氧固化剂, 并利用该固化剂与环氧树脂反应制备水性环氧涂层。当 GPTMS 质量分数为 3%~5% 时, 乳液的分散性最稳定, 涂层的硬度、耐水性和粘附性显著提高, 耐腐蚀性能较好。这是因为 GPTMS 质量分数在 3%~5% 范围内时, 能够与树脂分子链中的环氧基反应, 同时交联度也处于最佳值, 涂层的阻隔性能增强。

熊远钦等^[47]利用聚乙二醇 (PEG-2000) 等在固化剂分子链中引入环氧基团, 得到亲水性固化剂, 并制备水性环氧涂层。通过测试塔菲尔曲线, 得出涂层

在 3%NaOH 溶液与 3%H₂SO₄ 硫酸溶液中的阻抗为 $2.5 \times 10^6 \Omega$ 和 $3.2 \times 10^5 \Omega$, 涂层显示出优良的耐腐蚀性。这说明合成的新型亲水性固化剂与树脂发生交联反应, 产生了较好的交联网络, 有效阻隔了腐蚀介质渗透, 从而使涂层表现出优异的防腐性能。

祝宝英等^[48]采用聚乙二醇二缩水甘油醚、双酚 A 型环氧树脂及多胺类聚合物等合成低温干固化水性环氧固化剂, 与环氧树脂反应制备水性环氧薄膜, 并考察胺氢基与环氧基物质的量比对涂层性能的影响。当胺氢基与环氧基的比值为 0.8 时, 涂层显示最佳的防腐性能。这是因为当比值较低时, 反应不能完全进行, 交联密度低, 涂层不能阻挡腐蚀物质的渗透; 当比值过高时, 反应过度, 涂层内应力较大使得其结构和稳定性遭到破坏。

Chengyin MA 等^[49]利用 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 作为改性剂, 制得水性环氧涂层。研究发现, 反应 2 h 制备的涂层具有最佳防腐性能。通过 DSC 测试得出, 反应完全进行时间为 2 h, 所得到的乳液具有良好的水分散稳定性且平均粒径达到 140nm。时间短会造成反应不完全, 时间过长会造成其他副反应, 都会影响乳液的稳定性, 导致涂层不均匀, 性能较差。

K. Zhang 等^[50]利用三乙烯四胺 (TETA)、缩水甘油基三羧酸酯 (GTCE) 等改性固化剂, 制备水性环氧涂层。实验结果显示, 当乳液与改性固化剂质量比为 3:1 时, 所制备的水性环氧涂层的性能最佳, 防腐性能优异。这是由于 GTCE 的加入削弱了伯胺的活性, 并使反应完全固化, 涂层的性能达到最佳。

利用固化剂乳化法改性得到的水性环氧涂层具有较好的防腐性能, 因为可以通过对其进行加成、接枝、扩链等引入表面活性作用极强的链段, 能够灵活运用分子设计使树脂更好地乳化, 可以提高树脂与固化剂的相容性, 从而使水性环氧涂层的防腐性能更好。而这种改性方法又有一个较为明显的不足, 就是制备得到的固化剂有效期较短, 严重限制了其使用范围和使用时间。未来对于延长固化剂有效期的研究将会是一个热点, 只有解决了有效期较短这个问题, 这种改性方法才可能得到有效推广并应用于实际生产。

5 展望

近年来水性环氧树脂发展迅速, 其防腐性能也在一定程度上有了跨越式的提高, 但也存在一些问题亟待解决。通过对现有环氧树脂水性化方法的分析、总结及对涂层防腐性能的考察, 对今后的研究重点有以下几点展望:

第一, 环氧树脂水性化的技术各有优缺点, 应该针对具体场合、特定领域, 有目的地选择合适的技术,

这是获得高性能水性环氧树脂的关键。

第二, 改进和完善环氧树脂水性化技术是提高防腐性能的关键, 根据环氧树脂水性化的工艺条件并结合理论模拟和实验考察, 深究各种因素对涂层的影响规律, 探明其内在防腐机理。

第三, 绿色环保的水性环氧树脂将是防腐蚀领域重点发展的对象, 但其在有些方面还是远远不如溶剂型涂料, 应用的范围也没有溶剂型涂料广泛。如何进一步提高水性环氧树脂的防腐性能, 是未来发展的一个重要方向。

第四, 要获得水性化环氧树脂重防腐涂料, 需要综合考虑纳米化、复合化、填料、涂装工艺、施工条件等影响因素。

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, 2014.
CHEN Ping, LIU Sheng-ping, WANG De-zhong. Epoxy Resin and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [2] WETZEL B, HAUPERT F, MING Q Z. Epoxy Nanocomposites with High Mechanical and Tribological Performance[J]. Composites Science & Technology, 2003, 63(14): 2055-2067.
- [3] MENG F, LIU L, TIAN W, et al. The Influence of the Chemically Bonded Interface between Fillers and Binder on the Failure Behaviour of an Epoxy Coating under Marine Alternating Hydrostatic Pressure[J]. Corrosion Science, 2015, 101:139-154.
- [4] HERGENROTHER P M, THOMPSON C M, SMITH J G, et al. Flame Retardant Aircraft Epoxy Resins Containing Phosphorus[J]. Polymer, 2005, 46(14): 5012- 5024.
- [5] GORTER T, REINDERS A H M E. A Comparison of 15 Polymers for Application in Photovoltaic Modules in PV-powered Boats[J]. Applied Energy, 2012, 92(2): 286-297.
- [6] XU X, THWE M M, SHEARWOOD C, et al. Mechanical Properties and Interfacial Characteristics of Carbon-nanotube-reinforced Epoxy Thin Films[J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(15): 2833.
- [7] HANSEN C J, WU W, TOOHEY K S, et al. Self-healing Materials with Interpenetrating Microvascular Networks[J]. Advanced Materials, 2009, 21 (41): 4143.
- [8] ANDERSSON C. New Ways to Enhance the Functionality of Paperboard by Surface Treatment—A Review[J]. Packaging Technology and Science, 2008, 21(6): 339.
- [9] ATHAWALE V D, NIMBALKAR R V. Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources: An Overview[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2010, 88(2): 159.

- [10] PATHAN S, AHMAD S. s-triazine ring-modified Waterborne Alkyd: Synthesis, Characterization, Antibacterial, and Electrochemical Corrosion Studies[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(10): 1246.
- [11] PATHAN S, AHMAD S. Synthesis, Characterization and the Effect of the s-triazine Ring on Physico-Mechanical and Electrochemical Corrosion Resistance Performance of Waterborne Castor Oil Alkyd[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(45): 14227.
- [12] LUO Z, LV Z, JIANG D, et al. Aqueous Tape Casting of Boron Carbide Ceramic[J]. Ceramics International, 2013, 39(2): 2123.
- [13] RAMEZANZADEH B, NIROUMANDRAD S, AHMADI A, et al. Enhancement of Barrier and Corrosion Protection Performance of an Epoxy Coating through Wet Transfer of Amino Functionalized Graphene Oxide[J]. Corrosion Science, 2016, 103: 283-304.
- [14] CHEN F, LIU P. Conducting Polyaniline Nanoparticles and Their Dispersion for Waterborne Corrosion Protection Coatings[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(7): 2694-702.
- [15] QIU S, CHEN C, CUI M, et al. Corrosion Protection Performance of Waterborne Epoxy Coatings Containing Self-doped Polyaniline Nanofiber[J]. Applied Surface Science, 2017, 407: 213.
- [16] CAO M, WANG H, CAI R, et al. Preparation and Properties of Epoxy-modified Tung Oil Waterborne Insulation Varnish[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(45): 42755.
- [17] GOGOI S, KARAK N. Bio-based High-performance Waterborne Hyperbranched Polyurethane Thermoset[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 26(6): 589.
- [18] PERAZZO A, PREZIOSI V, GUIDO S. Phase Inversion Emulsification: Current Understanding and Applications[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2015, 222: 581-599.
- [19] LIU M, MAO X, ZHU H, et al. Water and Corrosion Resistance of Epoxy-Acrylic-Amine Waterborne Coatings: Effects of Resin Molecular Weight, Polar Group and Hydrophobic Segment[J]. Corrosion Science, 2013, 75(7): 106.
- [20] YANG Z Z, XU Y Z, ZHAO D L, et al. Preparation of Waterborne Dispersions of Epoxy Resin by the Phase-inversion Emulsification Technique. 1. Experimental Study on the Phase-inversion Process[J]. Colloid & Polymer Science, 2000, 278(12): 1164-1171.
- [21] 徐晶, 刘国军, 刘素花, 等. 环氧改性含磷苯丙防锈乳液的合成[J]. 涂料工业, 2011, 41(3): 42-44.
- XU Jing, LIU Guo-jun, LIU Su-hua, et al. Synthesis of Epoxy Modified Styrene-Acrylic Emulsion Containing Phosphorus for Antirust Emulsion[J]. Paint & Coatings Industry, 2011, 41(3): 42-44.
- [22] GAO H, HU G, LIU K, et al. Preparation of Waterborne Dispersions of Epoxy Resin by Ultrasonic-assisted Supercritical CO₂ Nanoemulsification Technique[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 39: 520-527.
- [23] 施雪珍, 陈铤, 顾国芳. 水性环氧树脂乳液的研制[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(3): 306-310.
- SHI Xue-zhen, CHEN Ting, GU Guo-fang. Preparation of Waterborne Epoxy Resin Emulsion[J]. Journal of Functional Polymers, 2002, 15(3): 306-310.
- [24] LIU B, WANG Y. A Novel Design for Water-based Modified Epoxy Coating with Anti-corrosive Application Properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1): 219.
- [25] HEO J H, LEE J W, LEE B, et al. Chemical Effects of Organo-Silanized SiO₂ Nanofillers on Epoxy Adhesives[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 54(6): 184.
- [26] 李文芳, 宫正康, 赵丹丹, 等. 一种水性环氧防腐涂料的制备与性能研究[J]. 胶体与聚合物, 2017(1): 29-31.
- LI Wen-fang, GONG Zheng-kang, ZHAO Dan-dan, et al. Study on the Preparation and Properties of a Waterborne Epoxy Anticorrosive Coating[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2017(1): 29-31.
- [27] WANG H, YANG F, ZHU A, et al. Preparation and Reticulation of Styrene Acrylic/Epoxy Complex Latex[J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(6): 1523.
- [28] TANG E, BIAN F, KLEIN A, et al. Fabrication of an Epoxy Graft Poly(St-Acrylate) Composite Latex and Its Functional Properties as a Steel Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(11): 1854.
- [29] PAN G, WU L, ZHANG Z, et al. Synthesis and Characterization of Epoxy-Acrylate Composite Latex[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(8): 1736-1743.
- [30] 范一波, 曹瑞军, 范圣强. 自乳化水性环氧树脂的合成[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 22(2): 40-43.
- FAN Yi-bo, CAO Rui-jun, FAN Sheng-qiang. Synthesis of Self-emulsifying Waterborne Epoxy Resin[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2010, 22(2): 40-43.
- [31] 韩峰, 陈志明, 何青峰, 等. 水性环氧-丙烯酸树脂制备及其涂膜性能[J]. 涂料工业, 2003, 33(3): 1-3.
- HAN Feng, CHEN Zhi-ming, HE Qing-feng, et al. Preparation of Waterborne Epoxy-Acrylic Resin and Its Coating Performance[J]. Paint & Coatings Industry, 2003, 33(3): 1-3.
- [32] 张肇英, 黄玉惠, 廖兵, 等. 环氧树脂水基化化学改性的研究[J]. 广州化学, 2000, 25(2): 7-11.
- ZHANG Zhao-ying, HUANG Yu-hui, LIAO Bing, et al. Study on Waterborne Epoxy Resin by Chemical Modification[J]. Guangzhou Chemistry, 2000, 25(2): 7-11.
- [33] ZHANG Z, HUANG Y, LIAO B, et al. Studies of Waterborne Emulsion of Chemically Modified Epoxy Resin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 15(1-2): 26-29.

- [34] 高利民, 骈岩杰, 杨建光, 等. 掺杂聚苯胺制备及其在水性防腐防静电涂料中的应用[J]. 涂料工业, 2009, 39(5): 14-18.
GAO Li-min, PIAN Yan-jie, YANG Jian-guang, et al. Preparation of Doped-polyaniline and Its Application in Waterborne Anticorrosive and Antistatic Epoxy Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2009, 39(5): 14-18.
- [35] 江传力, 薛丽梅, 许普查. 环氧树脂水性化反应中新型溶剂的研究[J]. 化工时刊, 2010, 24(7): 12-16.
JIANG Chuan-li, XUE Li-mei, XU Pu-cha. Study on New Solvent of Reaction on Waterborne Epoxy Resin[J]. Chemical Industry Times, 2010, 24(7): 12-16.
- [36] 杨瑞影, 万平玉. 牺牲型水性环氧防腐涂料的研究[J]. 涂料工业, 2002, 32(11): 9-12.
YANG Rui-ying, WAN Ping-yu. Study on Sacrificial Waterborne Epoxy Anticorrosive Coating[J]. Paint & Coatings Industry, 2002, 32(11): 9-12.
- [37] 陈永, 杨树, 石海洋, 等. 阳离子型水性环氧树脂制备及特性研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(5): 23-26.
CHEN Yong, YANG Shu, SHI Hai-yang, et al. Preparation of Cationic Waterborne Epoxy Resin and Its Curing Properties[J]. Paint & Coatings Industry, 2008, 38(5): 23-26.
- [38] 刘波, 杜春林. 水性环氧树脂涂料的研究[J]. 辽宁化工, 2006, 35(8): 444-445.
LIU Bo, DU Chun-lin. Study on Waterborne Epoxy Resin Coatings[J]. Liaoning Chemical Industry, 2006, 35(8): 444-445.
- [39] 田澄, 陈培瑶, 刘天林, 等. 非离子型水性环氧乳液的制备工艺及性能研究[J]. 高分子通报, 2014(4): 55-62.
TIAN Deng, CHEN Pei-yao, LIU Tian-lin, et al. Study on Preparation Process and Properties of Nonionic Waterborne Epoxy Emulsion[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2014(4): 55-62.
- [40] 李晋, 李鹏, 蔡晴, 等. 非离子型水性环氧树脂乳液的合成与性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(1): 178-181.
LI Jin, LI Peng, CAI Qing, et al. Study on Synthesis and Property of Nonionic Waterborne Epoxy Resin Emulsion[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(1): 178-181.
- [41] 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.
CHEN Jun-fang, LI Su-fang, CONG Hong-yun, et al. Study on Properties and Preparation of Waterborne Epoxy Resin Emulsion[J]. Paint & Coatings Industry, 2011, 41(8): 46-49.
- [42] YUAN X, ZHU B, CAI X, et al. Improved Interfacial Adhesion in Carbon Fiber/Epoxy Composites through a Waterborne Epoxy Resin Sizing Agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(17): 44757.
- [43] KUMAR A, LI S, CHENG C M, et al. Flow-induced Phase Inversion of Emulsions in Tapered Microchannels[J]. Lab Chip, 2016, 16(21): 4173.
- [44] 施雪珍, 陈铤, 顾国芳. 相反转法制备水性环氧乳液[J]. 涂料工业, 2002, 32(7): 18-20.
SHI Xue-zhen, CHEN Ting, GU Guo-fang. Preparation of Waterborne Epoxy Emulsion by Reverse Transfer[J]. Paint & Coatings Industry, 2002, 32(7): 18-20.
- [45] 方华高, 方治齐, 李福. 可聚合大分子乳化剂改性水基环氧树脂[J]. 热固性树脂, 2005, 20(3): 20-22.
FANG Hua-gao, FANG Zhi-qi, LI Fu. The Study of Functional Waterborne Epoxy Resin Modified by Polymerizable Macromolecule Emulsifier[J]. Thermosetting Resin, 2005, 20(3): 20-22.
- [46] LU G, 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.
- [47] 熊远钦, 邓红霞, 彭桦, 等. 一种水性环氧固化剂的合成与性能研究[J]. 湖南大学学报(自科版), 2009, 36(11): 53-56.
XIONG Yuan-qin, DENG Hong-xia, PENG Hua, et al. Synthesis of a Waterborne Epoxy Curing Agent and Its Properties[J]. Journal of Hunan University(Natural Sciences), 2009, 36(11): 53-56.
- [48] 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.
ZHU Bao-ying, HU Zhong, ZHUANG Zhen-yu, et al. Preparation of Nonionic Waterborne Low Temperature Epoxy Curing Agent and Its Curing Process[J]. Paint & Coatings Industry, 2009, 39(12): 51-54.
- [49] MA C, DENG C, ZHENG W. Waterborne Epoxy Resin Modified by AMPS[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science English Edition, 2007, 22(4): 649-652.
- [50] ZHANG K, HUANG C, FANG Q, et al. Synthesis of a Self-emulsifiable Waterborne Epoxy Curing Agent Based on Glycidyl Tertiary Carboxylic Ester and Its Cure Characteristics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(6): 44246.