

# 水性环氧乳液的制备与防腐性能研究

薛晓龙, 方 岸

(清远雅克化工有限公司, 广东 清远 511540)

**摘要:** 以固体环氧(E20)和聚乙二醇(PEG4000)为基础原料,采用顺丁烯二酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、有机氟单体改性合成了一种环氧乳化剂,并采用相反转工艺制备了固含为50%的E20环氧乳液。研究了聚乙二醇与丙烯酸酯类共聚物的配比、GMA的用量以及有机氟单体的用量对乳液性能的影响。结果表明:在乳化剂用量为固体环氧E20的15%、乳化温度70℃、乳化剪切速率1200 r/min的工艺条件下, $m(\text{聚乙二醇}):m(\text{丙烯酸共聚物})$ 为7:3、GMA占丙烯酸单体量的20%、有机氟单体占丙烯酸单体量的5%,合成的环氧乳液具有良好的稳定性和防腐性。

**关键词:** 固体环氧; 环氧乳液; 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 有机氟

**中图分类号:** TQ633 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2024)11-0018-04

## Preparation and Anti-corrosion Properties of Aqueous Epoxy Emulsion

XUE Xiao-long, FANG An

(Qingyuan Yakoo Chemical Co., Ltd., Qingyuan 511540, Guangdong, China)

**Abstract:** A kind of epoxy emulsifier was synthesized from solid epoxy (E20) and polyethylene glycol (PEG 4000) as raw materials by modification of maleic anhydride, glycidyl methacrylate (GMA) and organic fluorine monomer. The E20 epoxy emulsion with solid content of 50% was prepared by the reverse transformation process. The effects of the ratio of polyethylene glycol to acrylate copolymer, the amount of GMA and the amount of organic fluorine monomer on the properties of the emulsion were studied. The results show that under the conditions of emulsifier dosage of 15% of solid epoxy E20, emulsifying temperature of 70 °C, emulsifying shear rate of 1 200 r/min,  $m(\text{polyethylene glycol}):m(\text{acrylic copolymer})=7:3$ , GMA accounted for 25% of the amount of acrylic monomer, organic fluorine monomer accounted for 5% of the amount of acrylic monomer, the synthesis of epoxy emulsion has good stability and corrosion resistance.

**Key words:** solid epoxy resin; epoxy emulsion; glycidyl methacrylate; organic fluorine

## 0 引言

水性环氧树脂对金属基材具有良好的附着力,同时还具有安全环保、经济适用等优点,已在防腐领域得到了重要的应用<sup>[1-2]</sup>。油性环氧树脂不具有亲水性,无法溶解或分散在水中,必须通过化学反应在分子链中引入聚乙二醇、聚丙二醇、磺酸盐等亲水基团,借助机械剪切力的作用才能均匀地分散在水中<sup>[3-5]</sup>。目前,国

内大多使用聚醚和环氧反应制备大分子嵌段型乳化剂来乳化环氧,该法降低了乳化剂分子链上的环氧基含量,使得漆膜固化后的耐化学品性能降低。本文以甲基丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯、丙烯酸丁酯、乙烯基氟等单体对聚醚大分子环氧乳化剂进行接枝改性,增加了亲水链段的环氧基含量,降低乳化剂在漆膜固化过程中的游离性,同时氟乙烯基单体的引入,可以降低漆膜的表面张力,进而提高漆膜的疏水性和耐化学品性。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

聚乙二醇( $M_n=2\ 000, 4\ 000, 6\ 000$ ),工业级,陶氏化学;E20 固体环氧,工业级,中国石化岳阳巴陵分公

收稿日期: 2024-05-09

作者简介:薛晓龙(1993—),男,本科,主要从事水性羟基丙烯酸二级分散体、水性丙烯酸乳液、水性聚酯、水性环氧酯、水性环氧乳液等树脂的合成工作。E-mail:838197642@qq.com。

司;顺丁烯二酸酐,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸丁酯,工业级,吉林石化;过氧化苯甲酸叔丁酯,工业级,阿克苏;BY450(有机氟单体),工业级,北京佰源化工;乙二醇单丁醚、丙二醇甲醚,工业级,陶氏化学;去离子水,自制;3986 环氧固化剂,亨斯迈化工;磷酸锌,威海天创精细化工有限公司;GB-4 云母粉,滁州格锐矿业有限公司;钛白粉,龙蟒化工;沉淀硫酸钡,陕西富化化工有限公司。

### 1.2 试验仪器

BDG 152 数字式旋转黏度计,广州标格达实验室仪器用品有限公司;Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Electron 公司;IKA EUROSTAR 60 control 搅拌机,艾卡(广州)仪器设备有限公司。

### 1.3 试验制备

#### 1.3.1 水性环氧乳化剂 R1 的合成

水性环氧乳化剂 R1 合成路线如图 1 所示。

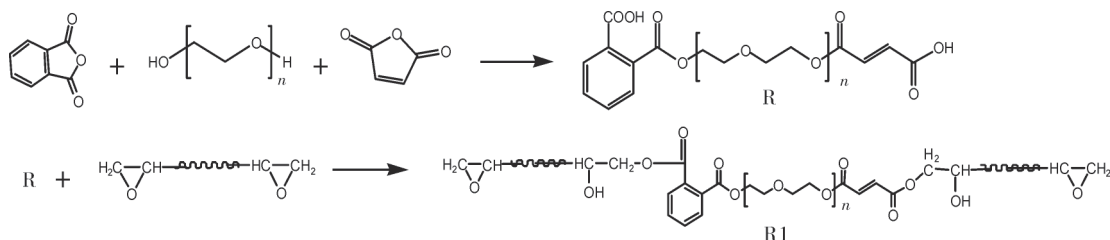


图 1 水性环氧乳化剂 R1 合成路线

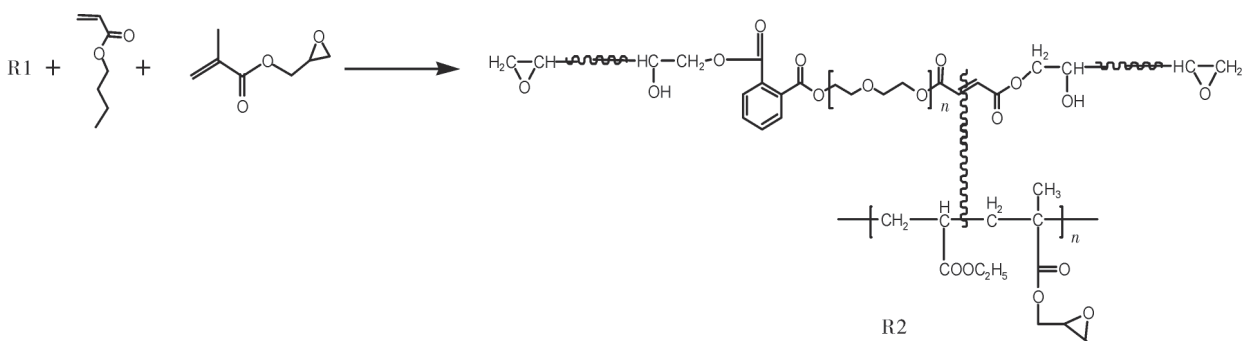


图 2 水性环氧乳化剂 R2 合成路线

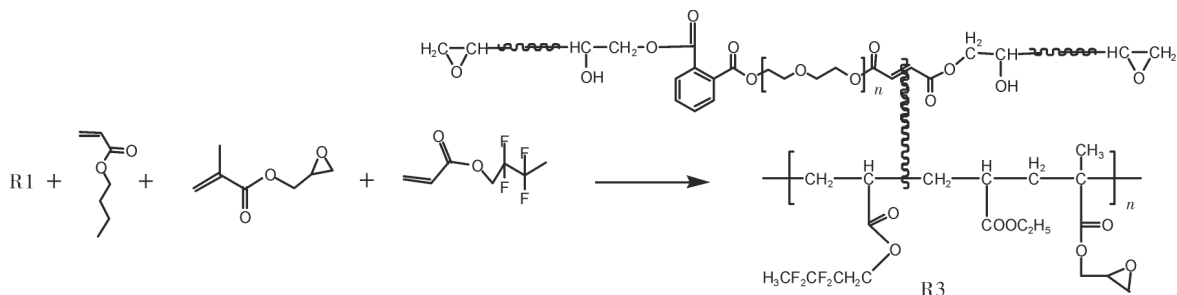


图 3 水性环氧乳化剂 R3 合成路线

将聚乙二醇投入反应釜中,升温至 100 ℃溶解,抽真空脱水 1 h,加入苯酐、顺丁烯二酸酐,在 100~120 ℃反应至酸值为 15~20 mgKOH/g,加入 E20 固体环氧,反应至酸值为 1~3 mgKOH/g,降温至 70~80 ℃,加入丙二醇甲醚稀释至 70%固体分。

#### 1.3.2 水性环氧乳化剂 R2 的合成

水性环氧乳化剂 R2 合成路线如图 2 所示。

将 R1 乳化剂投入反应釜中,升温至 120~130 ℃,滴加苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯的混合溶液,滴加时间控制在 3.5~4.0 h,滴毕保温 3 h,降温至 100 ℃,加入丙二醇甲醚调整至 70%固体分。

#### 1.3.3 水性环氧乳化剂 R3 的合成

水性环氧乳化剂 R3 合成路线如图 3 所示。

将 R1 乳化剂投入反应釜中,升温至 120~130 ℃,滴加苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸丁酯、乙炔基氟单体、过氧化苯甲酸叔丁酯的混合溶液,滴加时

间控制在 3.5~4.0 h,滴毕保温 3 h,降温至 100 ℃,加入丙二醇甲醚调整至 70%固体分。

### 1.3.4 水性环氧乳液的制备

将一定量的 E20 固体环氧和环氧乳化剂 R1(或者 R2、R3)投入反应釜中,升温至 70 ℃溶解,在 1 200 r/min 的转速下,加水分散,加水时间控制在 1.0~1.5 h,加完保温 0.5 h,调整固体分至 50%,依次制得环氧乳液 ER1、ER2、ER3。

### 1.3.5 水性环氧底漆的制备

A 组分:将一定量的水、分散剂、消泡剂、钛白、炭黑、磷酸锌、CAPP 改性磷酸锌、滑石粉、云母粉、沉淀硫酸钡等粉料投入研磨罐中,研磨至细度<30 μm,过滤备用;将一定量的环氧乳液投入调漆罐中,在搅拌过程中依次加入水浆、润湿剂、流平剂、防闪锈助剂等分散均匀,过滤出料。

B 组分:将一定量的水性胺类固化剂、乙二醇单丁醚、水在搅拌过程中混合均匀,过滤出料。

## 2 测定与表征

### 2.1 乳化剂红外分析

美国 Thermo Electron 公司的 Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪。

### 2.2 乳液制漆性能测试

根据 GB/T 6739—2006 对漆膜的硬度进行测定;根据 GB 1720—1979 对漆膜附着力进行测定;根据 GB/T 1731—1993 对漆膜柔韧性进行测定;根据 GB/T 1732—1993 对漆膜的耐冲击性进行测定;根据 GB/T 1733—1993 对漆膜的耐水性进行测试;根据 GB/T 9274—1988 对漆膜的耐酸碱性进行测试;根据 GB/T 1771—2007 对漆膜的耐中性盐雾性能进行测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 乳化剂的红外分析

R1、R2、R3 乳化剂的红外分析如下:3 431 cm<sup>-1</sup> 和 3 415 cm<sup>-1</sup> 为环氧树脂上羟基的伸缩振动峰;2 870 cm<sup>-1</sup> 和 2 872 cm<sup>-1</sup> 为环氧树脂上活泼亚甲基碳氢键的伸缩振动峰;1 105 cm<sup>-1</sup> 和 1 109 cm<sup>-1</sup> 为聚乙二醇分子链上碳氧键的伸缩振动峰;1 726 cm<sup>-1</sup> 处有弱的吸收峰,这是由于顺酐与聚乙二醇和环氧基反应生成少量的羰基引起的;1 730 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰加强,这说明丙烯酸酯类链段与顺酐进行良好的接枝;1 234 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是碳氟键的特征吸收峰。

### 3.2 聚乙二醇 PEG 分子量对乳液的影响

采用 PEG2000、PEG4000、PEG6000,在环氧基与聚醚羟基物质的量比为 1.3:1 的条件下合成了 R1 系列乳化剂,并用其乳化固体环氧 E20。在乳化剂添加量为固体环氧 15%、乳化温度 70 ℃、分散转速 1 200 r/

min、环氧乳液固体分为 50%的情况下,测试不同分子量聚醚对乳液的影响,结果如表 1 所列。

表 1 不同分子量聚乙二醇对环氧乳液的影响

| 项目                 | PEG2000 | PEG4000 | PEG6000 |
|--------------------|---------|---------|---------|
| 乳液细度/μm            | 50      | 20      | 20      |
| 乳液黏度(25 ℃)/(mPa·s) | 1 000   | 3 000   | 50 000  |
| 乳液稳定性(50 ℃)        | 7 d 内分层 | 30 d 正常 | 30 d 正常 |
| 乳液稳定性(5 ℃)         | 30 d 正常 | 30 d 正常 | 30 d 正常 |

从表 1 可以看出,聚醚的分子量越大,环氧乳液的细度、稳定性越好,但环氧乳液的黏度会越大。这说明通过小分子量的聚醚合成的乳化剂,乳化剂主链上环氧链段较少,乳化剂本身与环氧树脂形成氢键的几率较低,这就会造成环氧乳液的稳定性差;但分子量大的乳化剂会造成环氧乳液黏度增大,影响操作使用,所以本试验选用 PEG4000 进行后续试验。

### 3.3 聚乙二醇与丙烯酸酯类单体比例对乳液的影响

以 PEG4000 合成的 R1 乳化剂为底料,苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯为基本改性原料,在引发剂过氧化苯甲酸叔丁酯为丙烯酸酯类单体单体的 8%、甲基丙烯酸缩水甘油酯为丙烯酸单体的 15%的条件下,合成了丙烯酸改性的环氧乳化剂 R2,探究 PEG4000 与丙烯酸酯类单体的比例对乳液的影响,如果如表 2 所列。

表 2 PEG4000 与丙烯酸酯类单体的比例对乳液的影响

| 项目                 | m(聚乙二醇):m(丙烯酸酯类单体) |               |               |                      |
|--------------------|--------------------|---------------|---------------|----------------------|
|                    | 10:0               | 8:2           | 7:3           | 6:4                  |
| 乳液细度/μm            | 20                 | 20            | 20            | 40                   |
| 乳液黏度(25 ℃)/(mPa·s) | 1 800              | 2 600         | 3 500         | 4 600                |
| 乳液稳定性(50 ℃)        | 30 d 正常            | 30 d 正常       | 30 d 正常       | 15 d 分层              |
| 乳液稳定性(5 ℃)         | 30 d 正常            | 30 d 正常       | 30 d 正常       | 30 d 正常              |
| 乳化难易程度             | 难乳化                | 易乳化           | 易乳化           | 难乳化                  |
| 清漆耐水性(40 ℃)        | 漆膜平整,5~6 d 起泡      | 漆膜平整,6~7 d 起泡 | 漆膜平整,7~8 d 起泡 | 漆膜不平整,板面有颗粒,7~8 d 起泡 |

从表 2 可以看出,丙烯酸酯类单体对环氧乳化剂进行改性,乳化工艺更好把控,这是由于:丙烯酸酯类单体通过自由基聚合接枝到聚醚链上,形成了一种主链亲水、侧链亲油的结构,这种结构更加有利于环氧树脂在乳化过程中形成水包油的乳胶粒;随着丙烯酸链

段的提高,漆膜的耐水性进一步提高,这是由于:在聚醚大分子链上引入了甲基丙烯酸缩水甘油酯,漆膜在固化过程中,该单体参与反应,降低了乳化剂的游离性,进而提高漆膜的耐水性。所以,本试验选用 PEG4000 与丙烯酸链段质量比 7:3 进行后续试验。

### 3.4 甲基丙烯酸缩水甘油酯用量对乳液的影响

在 PEG4000 与丙烯酸链段质量比 7:3 的前提下,探究了甲基丙烯酸缩水甘油酯 GMA 占丙烯酸酯类单体的百分含量对漆膜性能的影响,结果见表 3 所列,进而合成了环氧乳化剂 R21。

表 3 GMA 单体占丙烯酸酯类单体的百分比对漆膜性能的影响

| 项目         | GMA 占丙烯酸单体的量/% |            |            |            |            |
|------------|----------------|------------|------------|------------|------------|
|            | 0              | 10         | 15         | 20         | 25         |
| 铅笔硬度       | H              | H          | 2H         | 2H         | 2H         |
| 附着力/级      | 0              | 0          | 0          | 0          | 2          |
| 清漆耐水性(40℃) | 漆膜平整,5~6 d     | 漆膜平整,6~7 d | 漆膜平整,7~8 d | 漆膜平整,8~9 d | 漆膜平整,6~7 d |
|            | 起泡             | 起泡         | 起泡         | 起泡         | 起泡         |

从表 3 可以看出,随着 GMA 单体用量的增加,漆膜的耐水性、硬度进一步提高,但用量从 20% 增加至 25% 时,漆膜附着力下降,从而导致耐水性下降。这是由于:漆膜的交联密度过大,降低了漆膜对基材的附着力,从而引起耐水性下降。所以,本试验选用 GMA 单体占丙烯酸酯类单体量的 20% 进行后续试验。

### 3.5 乙烯基氟单体用量对乳液的影响

在 PEG4000 与丙烯酸链段质量比 7:3 和甲基丙烯酸缩水甘油酯 GMA 占丙烯酸酯类单体 20% 的前提下,探究有机氟单体占丙烯酸单体的百分比对漆膜性能的影响,结果见表 4 所列,进而合成了环氧乳化剂 R3。

表 4 乙烯基氟单体占丙烯酸酯类单体的百分比对漆膜性能的影响

| 项目         | 乙烯基氟单体占丙烯酸单体量的百分比/% |             |              |              |              |
|------------|---------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
|            | 0                   | 3           | 5            | 7            | 9            |
| 铅笔硬度       | 2H                  | H           | 2H           | 2H           | 2H           |
| 附着力/级      | 0                   | 0           | 0            | 0            | 0            |
| 清漆耐水性(40℃) | 漆膜平整,8~9 d          | 漆膜平整,9~10 d | 漆膜平整,10~11 d | 漆膜平整,10~11 d | 漆膜平整,10~11 d |
|            | 起泡                  | d 起泡        | d 起泡         | d 起泡         | d 起泡         |

从表 4 可以看出,随着乙烯基氟单体的用量增加,漆膜的耐水性进一步提高,这是由于:有机氟作为一种疏水单体,降低了漆膜的表面张力,减少水分对漆膜的

渗透,进而提高了漆膜的耐水性,结合成本考虑,选乙烯基氟单体占丙烯酸单体量的 5%。

### 3.6 不同环氧乳液制备双组分底漆的性能

水性环氧制备防腐灰漆试验配方见表 5 所列。

表 5 水性环氧制备防腐灰漆试验配方

| 组分       | 材料        | 用量/g | 备注   |
|----------|-----------|------|------|
| 水浆       | 去离子水      | 80   | 自制   |
|          | BYK 024   | 2    | 毕克化学 |
|          | Tego 755w | 12   | 迪高化学 |
|          | 炭黑        | 10   | 欧励隆  |
|          | 磷酸锌       | 80   | 威海天创 |
|          | 钛白粉       | 30   | 龙蟒化工 |
|          | GB-4 云母粉  | 40   | 滁州格锐 |
|          | 沉淀硫酸钡     | 100  | 陕西富化 |
| 环氧 A 组分  | 环氧乳液      | 440  | 自制   |
|          | 水浆        | 350  | 自制   |
|          | Tego 270  | 2    | 迪高化学 |
|          | MP 200    | 5    | 迈图   |
| 固化剂 B 组分 | 3986      | 135  | 亨斯迈  |
|          | 乙二醇单丁醚    | 40   | 陶氏   |
|          | HALOX 150 | 5    | 海洛斯  |

注:按照  $m_A : m_B$  为 4 : 1 混合均匀使用。

水性环氧灰漆性能测试结果见表 6 所列。

表 6 水性环氧灰漆性能测试结果

| 项目  | ER1 环氧乳液 | ER2 环氧乳液  | ER3 环氧乳液   |
|---|----------|-----------|------------|
| 光泽(60°)/%   | 20       | 20        | 20         |
| 铅笔硬度  | H        | 2H        | 2H         |
| 附着力/级   | 0        | 0         | 0          |
| 耐冲击性/cm   | 50       | 50        | 50         |
| 耐水性(40℃)  | 5~6 d 起泡 | 8~9 d 起泡  | 10~11 d 起泡 |
| 耐酸性<br>(0.05 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | 72 h 无起泡 | 120 h 无起泡 | 168 h 无起泡  |
| 耐碱性<br>(0.1 mol/L NaOH)                             | 72 h 无起泡 | 120 h 无起泡 | 168 h 无起泡  |
| 耐盐雾性/h  | 400      | 700       | 900        |

## 4 结语

试验表明,在乳化剂用量为固体环氧 E20 的 15%,乳化温度 70℃,乳化剪切速率 1 200 r/min 的工艺条件下, $m$ (聚乙二醇): $m$ (丙烯酸共聚物): $m$ (甲基丙烯酸缩水甘油酯 GMA 占丙烯酸单体量的 20%、有机氟单体占丙烯酸单体量的 5%),合成的环氧乳液具有良好的稳定性和防腐性。

(下转第 24 页)