

常温固化水性环氧树脂固化剂的制备及其应用性能

董群锋¹, 刘传奇¹, 牛红让¹, 皮桢桢², 裴克梅²

(1.中国浙江天女集团制漆有限公司,浙江 桐乡 314505; 2.浙江理工大学化学与化工学院,杭州 310018)

摘要:以间苯二甲胺、环氧树脂和聚乙二醇为原料,优化制备了具有优异综合性能的常温可固化的水性环氧固化剂,利用红外光谱测试其分子结构,并测试了以其为固化剂制备的水性环氧涂层性能。结果表明:该水性环氧固化剂黏度约为4 600 mPa·s,固含量50%左右,活泼氢当量159 g/mol;与E44环氧树脂配成的清漆25℃下适用期为3~4 h,涂层铅笔硬度约5H,柔韧性0 T,耐冲击性约50 cm,附着力0级。

关键词:常温固化;水性环氧固化剂;环氧树脂;间苯二甲胺

中图分类号:TQ633 文献标志码:A 文章编号:1007-9548(2025)06-0001-04

Synthesis and Performance Study of Room Temperature Curing Waterborne Epoxy Curing Agent

DONG Qun-feng¹, LIU Chuan-qi¹, NIU Hong-rang¹, PI Zhen-zhen², PEI Ke-mei²

(1.Zhejiang Tiannv Group Paint Co., Ltd., Tongxiang 314505, Zhejiang, China.

2.School of Chemistry and Chemical Engineering, School of Science, Zhejiang SCI-TECH University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper reports the development of a high-performance, ambient-temperature-curing waterborne epoxy hardener, utilizing meta-xylene diamine (MXDA), epoxy resin, and polyethylene glycol as primary materials. The molecular microstructure was analyzed by FTIR spectroscopy, and the properties of the waterborne epoxy coatings produced with this hardener were also evaluated. Results indicated that the viscosity of the waterborne epoxy hardener was approximately 4 600 mPa·s, with a solids content of around 50% and an active hydrogen equivalent weight of 159 g/mol. The pot life of the varnish, formulated with E44 epoxy resin, was 3 to 4 hours at 25 °C, and the coating exhibited a pencil hardness of approximately 5H, a flexibility of 0 T, an impact strength of about 50 cm, and an adhesion rating of 0.

Key words: ambient temperature curing; waterborne epoxy hardener; epoxy resin; meta-xylylenediamine

0 引言

水性环氧树脂涂料是一种环保型涂料,以水为分散介质,结合了环氧树脂的优异性能和水性涂料的环保特性。按分散体系,水性环氧树脂涂料可以分为:水溶性环氧涂料和水乳型环氧涂料。水溶性环氧又可分为水溶性阴离子树脂涂料(阳极电泳涂料)和水溶性阳离子树脂涂料(阴极电泳涂料),常采用水溶性固化剂

三聚氰胺甲醛树脂、苯代三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂和异氰酸酯封闭物等。水溶性阴离子树脂涂料的树脂由羟基含量较高的环氧树脂与酸、酸酐反应,再与胺中和得到水溶性阴离子型树脂;水溶性阳离子树脂涂料的树脂是由环氧树脂与胺加成,再引入半封闭的多异氰酸酯作交联剂,最后用酸中和而得到。水乳型环氧涂料是采用合适的乳化剂将较低相对分子质量的环氧树脂乳化,并使其具有良好的贮存和使用稳定性。实用中常温固化型者大多是水乳化涂料。水乳化环氧涂料主要由环氧树脂、固化剂、水、助剂和填料等组成。水性环氧树脂涂料的固化剂是确保涂料固化和性能的关键成分,它与水性环氧树脂反应,形成交联结构,赋予涂层

收稿日期:2024-07-12

基金项目:桐乡市重点科技计划项目 202301024。

作者简介:董群锋(1986—),男,硕士,主要从事水性涂料新产品的开发。E-mail:peikemei@zstu.edu.cn。

硬度、附着力、耐化学性和耐磨性。

水性环氧固化剂是一种新型的环氧树脂固化剂,具有水溶性和环保性的特点,其研究和应用受到了广泛关注^[1]。水性环氧固化剂是水性环氧体系的重要组成部分,其组成和结构对涂膜的物理化学性能起决定性作用^[2-3]。国内外对环氧固化剂的研究相对活跃,固化剂的品种多并且保密性强,开发新型的环氧固化剂有利于开辟环氧树脂新用途。水性环氧固化剂的研发主要包括水性化以及改性两个方面。环氧固化剂的改性要求固化产物具有耐热性好、强度和韧性高、固化速度可控、固化反应温度范围较宽等,并且适用于特殊极端环境,例如寒冷天气、潮湿环境等。这就需要广大研究者致力于开发新的固化剂改性技术,如用有机硅、聚氨酯、有机磷化物、无机纳米粒子等方法改性。固化剂改性让环氧涂料可以走向多功能化,如阻燃型、重防腐型、高耐热型、耐寒涂料及胶黏剂等。对特殊环境、特殊行业具有适用性和专用性,如作为汽车车身底漆、食品罐内外涂层、石油罐内以及家用电器的涂装及粘接等。已有研究主要集中在以下几个方面:分子结构设计与合成、固化性能优化、应用领域拓展、性能评价与标准制定^[4-5]。总体而言,水性环氧固化剂作为环保型固化剂,在化工和材料科学领域具有广阔的应用前景,其性能优化和应用拓展是未来深入研究的重点。

常温固化水性环氧固化剂是一种特殊类型的固化剂,它具有在常温条件下与环氧树脂发生反应并固化的能力,常用于涂层材料、密封胶、胶黏剂等领域。它们能够与环氧树脂形成良好的结合,实现优异的耐磨损、耐腐蚀、耐化学品等性能。此外,由于固化过程不需要高温处理,还能节约能源成本并减少环境影响。在实际应用中,常温固化水性环氧固化剂的选择要考虑到与环氧树脂的相容性、固化速度、最终固化后的性能要求等因素。不同的产品配方可能需要不同类型或特定配比的固化剂,以达到最佳的性能表现和应用效果。环氧常温固化剂主要是多元胺类,如脂肪族多元胺、脂环族多元胺、聚酰胺和芳香族多元胺等^[6]。多元胺类固化剂固化速度太快,且有较大毒性,一般通过改性来改善缺陷^[7-10]。芳香胺类固化涂层具有出色的耐热性、耐腐蚀性和抗冲击强度,但芳香族多元胺大多为固态,使用时需要加热,且固化产物易黄变^[11-12]。聚酰胺类能实现在常温条件下固化环氧树脂,其涂层材料有较好的柔韧性和抗腐蚀性能,但其固化反应快,操作时间偏短,对施工不利,此外耐候性弱^[13-16]。

本文采用环氧树脂-多元胺加成合成法,催化剂采用三氟化硼乙醚($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$),首先合成环氧树脂和聚乙二醇预聚物,再对间苯二甲胺小分子环氧固化剂

(MXDA)改性,制备了一种环氧树脂用常温固化水性固化剂。通过 FT-IR 光谱分析确认了目标环氧固化剂的分子结构,探索合成因素对反应物性能的影响规律,获得了制备的最佳工艺方案。

1 试验部分

1.1 试验原料和仪器

环氧树脂 E20、E44,工业级,浙江天女集团制漆有限公司;聚乙二醇(PEG),分子量 800、1 000、2 000,分析纯,天津科密欧公司;三氟化硼乙醚溶液,分析纯,上海阿拉丁公司;间苯二甲胺(MXDA)、丙二醇甲醚(PM),分析纯,上海麦克林公司;去离子水,自制。

线棒涂布器 ZY-50/400,东莞优图仪器股份有限公司;铅笔硬度仪 QHQ-A,东莞久力电子科技有限公司;漆膜冲击试验仪 QCJ-50/100,珠海天创仪器有限公司;漆膜划格器 BGD503,东莞华国精密仪器有限公司;漆膜附着力测试分析仪 QFZ-II,天津材料试验机厂;T型弯折机试验仪 WZJ-II,天津世博伟业公司;扫描电子显微镜 SU8010,日立公司;纳米激光粒度电位分析仪 ZS90,英国 Malvern 公司。

1.2 水性环氧固化剂的合成

环氧基三元环中 C 原子与 O 原子之间的静电极化导致氧原子周围的电子云密度增加,O 原子易受到亲电攻击,C 原子易受亲核攻击,进而 C—O 键断裂、环氧基开环^[7]。本文首先引入亲水链段聚乙二醇到环氧树脂中(缩写为 EP),然后利用环氧基与 MXDA 中的胺反应制备目标固化剂,合成原理如图 1 所示。

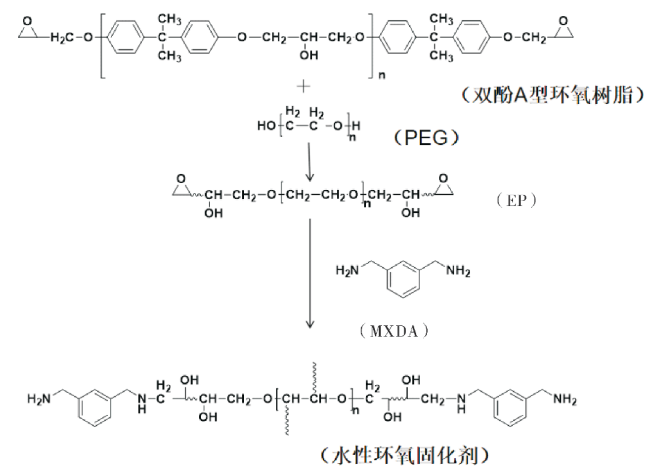


图 1 常温固化水性环氧固化剂的合成原理

1.3 清漆及涂层的制备

先用 1 200 目砂纸打磨马口铁片,并用无水乙醇清洗备用。将制备的水性环氧固化剂与 E44 环氧树脂

混匀,加入适量的去离子水搅拌均匀,控制固含量在25%左右,即为水性环氧清漆。使用50 μm线棒涂布器将清漆涂布到马口铁片上,并放置在恒温恒湿箱中25℃下养护7 d。

1.4 测试和表征

利用傅里叶变换红外光谱仪测试环氧树脂E20、环氧树脂-聚乙二醇预聚物(EP1K)以及常温水性环氧固化剂的分子结构特征峰。将装有待测样品的西林瓶放置在恒温60℃的鼓风干燥箱中进行热贮稳定性测试。膜层附着力依据GB/T 9286—1998进行测试,膜层铅笔硬度依据GB/T 6739—2006进行测试,柔韧性依据GB/T 1731—1993进行测试,耐冲击性依据GB/T 1732—1993进行测试,干燥性能依据GB/T 1728—1989进行测试,耐溶剂性依据GB/T 23989—2009进行测试,耐水性依据GB/T 1733—1993进行测试。

2 结果与讨论

2.1 合成原料种类和用量的优化

按物质量比为1:1:4将不同分子量的PEG、E20、MXDA投料,催化剂 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 的用量占E20与PEG预聚物总质量的0.3%,研究PEG亲水单体分子量(800、1 000、2 000)对产物性能的影响规律,结果见表1。

表1 PEG分子量对水性环氧固化剂性能的影响

项目	PEG分子量		
	800	1 000	2 000
产物外观	黄色液体	淡黄色液体	橙色液体
热贮稳定性(60℃)	1 d分层	7 d稳定	5 d分层
柔韧性/T	1	0	0
铅笔硬度	4H~5H	5H	2H
耐水性(48 h)	不合格	合格	不合格

由表1可知:PEG800因亲水链短,反应产物亲水性不足,热贮稳定性不通过;分子量1 000的PEG制备水性环氧固化剂的稳定性合格,涂层的柔韧性、铅笔硬度以及耐水性能优异;当使用分子量为2 000的PEG时,由于柔性亲水链长,亲水性强,一方面降低了固化物内聚强度,涂层的硬度降低,另一方面涂层耐水性不符合要求。因此,分子量为1 000的聚乙二醇是最佳亲水原料选择。

环氧树脂与MXDA物质的量比一方面影响固化剂的乳化性能,另一方面影响其固化性能。本试验将不同物质的量比的环氧树脂-聚乙二醇预聚物与MXDA反应制备水性环氧固化剂,涂层性能的系统测试结果见图2和表2。

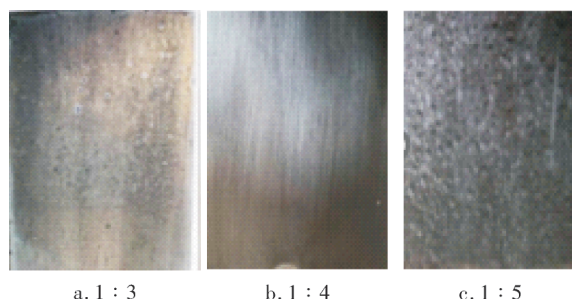


图2 不同 $n(\text{E20}):n(\text{MXDA})$ 涂层在10% HCl溶液中浸泡48 h的外观

表2 不同 $n(\text{E20}):n(\text{MXDA})$ 对水性环氧固化剂及其涂层性能的影响

性能	$n(\text{E20}):n(\text{MXDA})$		
	1:3	1:4	1:5
清漆适用期/h	<2	3~4	2~3
表干时间/h	5	3	4
实干时间/h	≤10	≤6	8
耐酸性(10% HCl, 48 h)	不合格	合格	合格
耐碱性(5% NaOH, 48 h)	合格	合格	不合格
耐水性(48 h)	不合格	合格	不合格
耐冲击性/cm	45	50	30
附着力/级	2~3	0	1
铅笔硬度	4H	5H	6H

由图2和表2可知:在MXDA较低用量情况下,体系中的羟基比较多,促进伯胺氢的活性,体系存在较多柔韧性好的环氧树脂E20和PEG,涂料适用期较短,硬度较低,耐水性较差;MXDA用量增加,会导致体系中活性胺基含量提高,柔性组分环氧树脂E20和聚乙二醇占比变小,导致涂层变脆,耐冲击性能降低。MXDA用量过高,导致固化时放热剧烈,适用期变短,对施工产生不利后果。研究结果表明:当E20环氧树脂与间苯二甲胺的物质的量比为1:4时,水性环氧固化剂综合性能突出。

2.2 红外光谱分析

E20、环氧树脂-聚乙二醇预聚物(EP1K)及水性环氧固化剂(CA1)的红外光谱见图3。由图3可知:EP1K的912 cm^{-1} 处环氧基特征峰强度减弱,说明聚乙二醇与环氧树脂发生了环氧基开环反应,且有剩余环氧基存在。1 150 cm^{-1} 处醚键的吸收峰明显存在,表明PEG醇羟基和环氧树脂环氧基反应。环氧基因反应生成羟基,导致EP1K中3 400 cm^{-1} 处羟基特征峰强度增加。水性环氧固化剂CA1的环氧基特征峰完全消失,表明最终反应产物中无剩余环氧基。3 250 cm^{-1} 处为仲胺N—H吸收峰,其存在表明固化剂中有仲胺基。红外光谱分析表明,该化学反应进程和产物与预期设计原理

和目标一致。

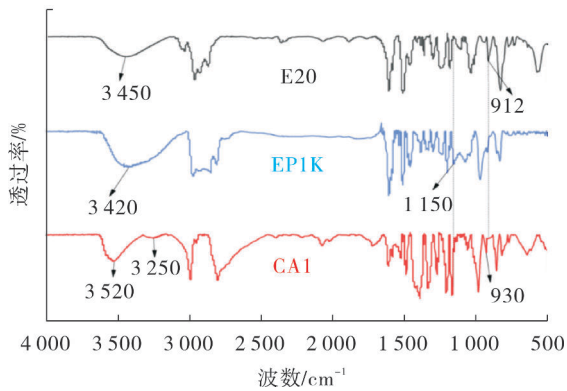


图3 E20、EPIK 和固化剂 CA1 的红外光谱

2.3 性能表征

试验合成的常温固化水性环氧固化剂的主要技术指标见表3,其外观见图4。

表3 常温固化水性环氧固化剂的主要技术指标

性能	测试结果
外观	黄色透明液体
固含量/%	50±5
溶剂	丙二醇甲醚(PM)
活泼氢当量/(g·mol ⁻¹)	159
黏度/(mPa·s)	4 600
清漆适用期/h	3~4
热贮稳定性(60 ℃)/d	>7



图4 水性环氧固化剂 CA1 的外观

由表3和图4可知,合成的水性环氧固化剂外观为黄色透明液体,以PM为溶剂,固含量约50%,黏度4 600 mPa·s左右,热贮稳定性(60 ℃)在7 d以上,活泼氢当量159 g/mol,与E44树脂混合制备清漆的适用期在3~4 h之间。

对水性环氧固化剂常温固化环氧树脂E44涂层的性能进行测试,结果见表4。结果显示,涂层硬度达5H,耐冲击测试通过50 cm,柔韧性为0 T,附着力为0级,耐水性和耐酸碱性在48 h内未见异常。

表4 水性环氧固化剂常温固化环氧树脂E44涂层的性能

性能	应用要求	测试结果
耐冲击性/cm	≥40	50
铅笔硬度	≥3H	5H
附着力/级	1	0
柔韧性/T	2	0
耐酸性(10% HCl, 48 h)	合格	合格
耐碱性(5% NaOH, 48 h)	合格	合格
耐水性(48 h)	合格	合格

3 结语

本文以环氧树脂E20、聚乙二醇、间苯二甲胺为原料,合成制备出一种非挥发性、可常温固化的水性环氧固化剂。将合成的固化剂乳化固化环氧树脂E44制备了水性环氧树脂清漆。结果表明:环氧树脂E20、聚乙二醇(分子量1 000)、间苯二甲胺的最佳物质的量比为1:1:4;水性固化剂固含量大约为50%,活泼氢当量159 g/mol,黏度在4 600 mPa·s左右,60 ℃下热贮存稳定性大于7 d;该水性固化剂固化E44环氧树脂的涂层硬度为5H,耐冲击性通过50 cm测试,柔韧性为0 T,附着力为0级,耐水性及耐酸碱性能通过应用标准的要求。

参考文献:

- [1] WEGMANN A. Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32 (1): 231-239.
- [2] 张冰, 王晖, 苏凯. 水性环氧固化剂的制备及其性能和应用探索[J]. 现代涂料与涂装, 2021(11): 12-15.
- [3] 赵金榜. 水性环氧固化剂的研发简史及其今后发展方向[J]. 现代涂料与涂装, 2014(2): 28-23.
- [4] LI Q, WEINELL C E, KIIL S. Curing-induced internal stress in epoxy coatings: effects of epoxy binder, curing agent, filler, initial solvent concentration, curing temperature, and relative humidity [J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 173: 107175.
- [5] 叶文见, 孙绍晖, 孙培勤, 等. 非离子型乳化剂的合成及其水性环氧乳液的制备[J]. 上海涂料, 2006(11): 19-22.
- [6] 侯雪光, 王卫华. 环氧固化剂的研究现状与未来[J]. 粘接, 2008(1): 49-51.
- [7] 刘守贵, 甘国华, 王家贵. 环氧树脂胺系固化剂改性综述[J]. 热固性树脂, 1996(4): 46-52.
- [8] 王永三. 多胺固化剂的 Mannich 改性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.

(下转第15页)