

[研究简报]

双酚 A 型环氧树脂水基化微粒分析*

杨振忠 赵得禄 徐 懋 许元泽

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室, 北京, 100080)

关键词 相反转技术, 水基化微粒, 双酚 A 型环氧树脂, 粒子尺寸及结构**分类号** O633.13, O648.2

高分子树脂水基化微粒化就是使高分子树脂以微粒形式分散于水中, 高分子乳液、悬浮液都属于此范畴. 因其不含有机溶剂, 且具有无环境污染及不易失火等优点, 故这方面的研究正成为高分子技术的一个研究热点. 通常的乳液聚合或悬浮聚合方法是从小分子单体到聚合物水基化体系的化学反应过程, 一般只适于制备加聚物的水基化体系, 而不适用于制备缩聚物的水基化体系.

本文提出的相反转技术是一种有效的制备高分子水基化体系的方法, 它几乎能将所有的高分子树脂通过物理的乳化方法制成相应的水基化体系^[1,2], 大大拓宽了其制备范围. 相反转^[3,4]原指小分子乳液的连续相从油相变为水相(反之亦然)的过程, 在相反转点(连续相转变点)附近, 体系中油水相的界面张力最小. 因此, 在这期间制出的乳液具有最小的分散相尺寸; 同理, 可通过相反转方法将高分子树脂乳化为乳液, 且分散相的尺寸很小^[1,2]. 其中, 水基化微粒的大小及形态对体系的性质起着关键性作用^[5].

本文报道了相反转技术制备双酚 A 型环氧树脂的水基化微粒化体系, 并初步分析了乳化剂浓度对微粒的大小及结构的影响.

1 实验部分

1.1 原料 双酚 A 型环氧树脂 E-20(津东化工厂), 高分子乳化剂 E 1.8(本实验室合成)为 PEG10000 和 E-20 的多嵌段共聚物, 根据 GPC 分析结果确定其结构为:



1.2 相反转技术制备环氧树脂水基化微粒 环氧树脂 E-20 与乳化剂 E 1.8 以一定比例、在一定温度下搅拌混合均匀, 然后加水直到体系的电阻突然降低. 此时体系的连续相由环氧树脂变为水相, 即发生了相反转, 体系可分散于水中. 再加适量的水冷却稀释至一定浓度, 即制成环氧树脂水基化微粒化体系^[2].

1.3 微粒表征 将上述水基化微粒化体系进一步稀释至很小浓度, 超声处理 1 min, 功率为 25 W, 用 Microtrac X100 粒度分析仪进行粒度及分布分析. 用滴管取少量上述样品滴在金属载台上, 室温真空干燥, 表面镀金膜, 以日立 S-530 扫描电镜进行形态观察.

2 结果与讨论

实验结果表明, 以相反转技术制备高分子树脂水基化微粒化体系时, 影响水基微粒大小及形态的因素很多, 如高分子树脂的分子量、乳化温度、乳化剂的化学结构特征及其浓度、

收稿日期: 1996-11-22. 联系人及第一作者: 杨振忠, 男, 28 岁, 博士研究生.

* 中国科学院高分子物理联合开放实验室资助课题.

搅拌情况等, 其中乳化剂浓度对微粒大小及其形态的影响最为显著. 所以在其它变量一定时, 通过改变乳化剂浓度, 可以很容易地控制微粒大小及其结构特征. 在乳化剂浓度很小 (3.25%) 时, 所得的微粒是一种类分子筛的多孔复合结构[见图 1(A)].

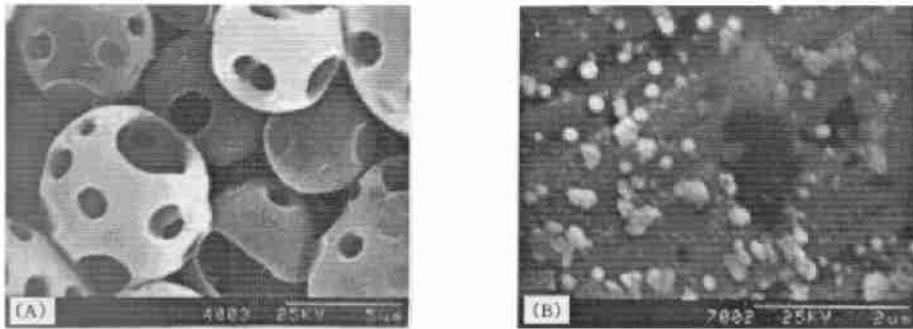


Fig. 1 The morphology of the particles by SEM prepared at 3.25%(A) and 12.5%(B) concentrations of the emulsifier

扫描电镜所测的粒径结果与由粒度分析仪所得结果[如图 2(B)]大致相同, 平均尺寸为 8~10 μm . 当乳化剂浓度较大 (12.5%) 时, 所得到的水基微粒尺寸明显减小, 为亚微米级. 乳化剂浓度增加, 粒径减小, 这与 Philip 等^[7]的实验结果及 Pons 等^[8]的理论分析结果一致.

但有趣的是, 乳化剂的浓度还影响微粒的结构特性. 乳化剂浓度较高时, 所得到的微粒形态与上述情况完全不同, 不是多孔结构, 而是单个粒子, 平均尺寸小于 0.3 μm [图 1(B)], 即小于可见光波长, 体系为不透明的乳白色. 同时, 粒度分析结果[图 2(A)]表明, 粒径的平均尺寸约为 2 μm , 这似乎与扫描电镜结果 (0.3 μm) 相矛盾. 因为粒度分析仪反映的是体系中的粒子对光的散射作用, 仅靠它还不能区分粒子是否发生了聚集过程, 但可配合扫描电镜的结果来说明这个过程.

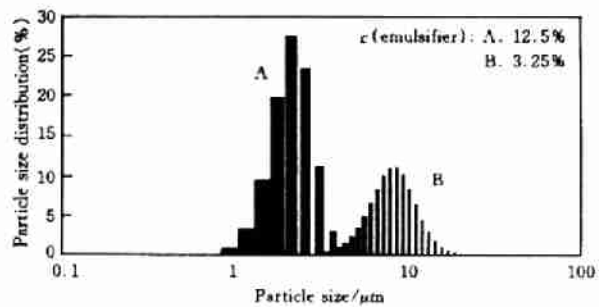


Fig. 2 Effect of concentration of the emulsifier on the particles size and their distribution

乳化剂浓度较小时, 微粒为一种多孔的类分子筛的复合结构, 由扫描电镜得到的粒径与粒度分析仪的结果是一致的, 这说明微粒间无明显聚集现象, 当乳化剂浓度较高时, 由粒度分析仪所得的粒径尺寸远大于扫描电镜结果, 说明粒子之间有明显的聚集结构. 尽管由扫描电镜得到的微粒尺寸小于 0.3 μm (与可见光波长相当), 但从体系的表现上看, 乳液不是透明或泛蓝光, 而是乳白色, 这也证明了微粒间存在聚集结构. 此外, 乳液在稀释过程中及在较强的超声作用下, 仍为乳白色, 说明聚集结构不只是靠微粒间的物理作用 (如氢键), 而且还存在着分子链的连接作用, 其图象可能如图 3 所示. 因为所用乳化剂是一种 E-20/PEG10000 多嵌段共聚物, 乳化剂的亲油组分 E-20 与环氧树脂完全相容, 其存在于环氧树脂相内; 而乳化剂的亲水组分 PEG 能与水形成氢键强相互作用, 其存在于水相中, 故微粒间可靠乳化剂的亲水性长链 (PEG10000) 连接起来.

乳化剂浓度很大时, 粒子不是复合结构, 而是单个粒子. 这是因为当乳化剂浓度较大时,

随着水量的增加,有足够的乳化剂将细小滴包覆,这样既能保证水滴具有恒定的较小尺寸,又能保证其界面膜有足够强度,不至于在剪切场作用下而破坏.当水相浓度满足一定条件时,水滴间的相互吸引作用大于排斥作用,导致连续相由高分子相变为水相,发生完全相反转,形成O/W结构乳液.乳化剂浓度足够小时,随着水量的增加,乳化剂分子不能及时地将细小的水滴包覆形成有足够强度的界面膜,水滴在外界剪切场作用下碰撞并且融合为大水滴,使界面膜的强度进一步降低;当水相含量达到一定值时,随机分散在连续相内的大水滴过早地被破坏而形成连续相,而较小水滴还未及时融合为连续相就被固定在高分子相内,形成了W/O/W结构.这样的相反转是不完全的,W/O/W结构干燥之后便会形成类分子筛结构.

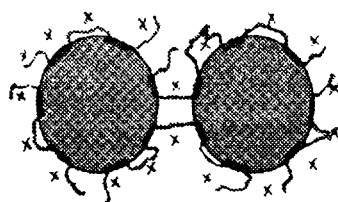


Fig. 3 Schematic illustration of the aggregation

参 考 文 献

- 1 Shunji Kojima, Yoshiki Watanabe. *Polym. Eng. Sci.*, 1993, **33**: 253
- 2 YANG Zhen-Zhong, XU Yuan-Ze, WANG Sheng-Jie *et al.*. *Chinese J. Polym. Sci.*, 1997, **15**(1): 92
- 3 Saito H., Shinoda K.. *J. Colloid Interface Sci.*, 1970, **32**: 647
- 4 Shinoda K., Saito H.. *J. Colloid Interface Sci.*, 1969, **30**: 58
- 5 YANG Zhen-Zhong(杨振忠), XU Yuan-Ze(许元泽), ZHAO De-Lu(赵得禄) *et al.*. *Polym. Bull.* (高分子通报), Submitted
- 6 YANG Zhen-Zhong(杨振忠), XU Yuan-Ze(许元泽), ZHAO De-Lu(赵得禄) *et al.*. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1997, in press
- 7 Philip A. Reitano, Tom Szurgylo. *Modern Paint Coatings*, 1990, **7**: 44
- 8 Pons R., Ravey J. C., Sauvage S. *et al.*. *Colloids and Surfaces A: Physical and Engineering Aspects*, 1993, **76**: 171

Analysis of the Waterborne Particles of Bisphenol A Type Epoxy Resin

YANG Zhen-Zhong*, ZHAO De-Lu, XU Mao, XU Yuan-Ze

(*Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080*)

Abstract The waterborne particles of bisphenol A epoxy resin were prepared by the phase inversion technique, and the effects of the concentration of the synthetic polymeric emulsifier on the particles size and structure were discussed. At lower concentration of the emulsifier, the bigger molecular sieves alike particles were obtained, on the contrary, the smaller particles with some aggregation were prepared at higher concentration of the emulsifier. The formation mechanism of different particle sizes and structure at different concentrations of the emulsifier was proposed. Besides, the probable model of the aggregation was also briefly presented.

Keywords Phase inversion technique, Waterborne particles, Bisphenol A epoxy resin, Size and structure of particle

(Ed.: L, A)