

接枝环氧树脂/硅溶胶杂化水分散液的制备与表征*

丁 莉 陈凤婷 王贵友 胡春圃** 吴树森

(华东理工大学材料科学与工程学院 超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

摘 要 利用原位分散法制备了接枝环氧树脂/硅溶胶杂化水分散液,并通过红外光谱和 ζ 电位测定,表征了接枝环氧树脂与硅溶胶之间的杂化作用.实验结果表明,与接枝环氧树脂水分散液相比,杂化水分散液的粒径和粘度均减小.按此探讨了形成杂化水分散液的历程.初步测定了杂化水分散液成膜后的表面性能,发现它们具有更高的硬度和更好的疏水性能,与成膜过程中硅溶胶在膜表面的富集效应有关.

关键词 环氧树脂,硅溶胶,杂化水分散液,表征,表面性能

杂化材料是继单组分材料、复合材料和梯度功能材料之后的第四代材料,是一种均匀的多相材料,其中至少有一相的尺寸至少有一个维度在纳米数量级,纳米颗粒相与其它相间通过化学(共价键、螯合键)或物理(氢键等)作用在纳米水平上复合,因而它与具有较大微相尺寸的复合材料有明显的区别.有机-无机杂化材料兼具了有机聚合物与无机材料的特性,正成为研究的热点,也是开发新型材料的有效手段.虽然人们对这类材料进行了较多的研究,但迄今为止仅 Shim 等^[1]通过首先制备环氧树脂水分散液,再与工业硅溶胶(确切粒径并未标明)简单共混的两步法,制备了用于金属表面的水性环氧树脂/硅溶胶复合涂料,并初步考察了成膜后的耐溶剂性和耐腐蚀性能,但按此制备的复合水分散液的固含量仅为 15%~22%,降低了其实用价值.本文在合成乙烯基单体接枝环氧树脂的同时,选取实验室制备的、粒径明确的硅溶胶,通过后者与水混合后进行的原位分散法,制备了固含量较高(30%~33%)的环氧树脂/硅溶胶有机-无机杂化水分散液,对纳米硅溶胶相与树脂相间的杂化效应进行了表征,并初步测定了所形成的膜的表面性能.

1 实验

1.1 原料及精制

双酚 A 型环氧树脂(E609),上海树脂厂生产.甲基丙烯酸,化学纯,上海试剂研究所生产.苯乙烯,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产.

三乙胺,分析纯,上海菲达工贸有限公司和桥分公司生产.丙二醇丁醚,化学纯,上海涂料供销实业总公司分装.正丁醇,分析纯,上海菲达工贸有限公司和桥分公司生产.过氧化二苯甲酰(BPO),上海凌峰化学试剂有限公司生产,使用前用氯仿溶解,再经乙醇沉淀,重结晶精制后,真空干燥备用.固含量 10%、单一粒径分布的硅溶胶(粒径分别为 10 nm、20 nm 和 40 nm),由实验室制备^[2].

1.2 水性环氧树脂的合成及其杂化水分散液的制备

先将 E-609 溶解在少量丙二醇丁醚与正丁醇的混合溶剂中,升温至 110~115℃,缓慢滴加甲基丙烯酸、苯乙烯与 BPO 的混合物,反应约 3 h 后,降温至 60℃,加入三乙胺中和成盐.此时若在高速搅拌下加水分散,即制备了由乙烯基单体接枝的环氧树脂(简称接枝环氧树脂)水分散液(简称环氧树脂水分散液);若以硅溶胶代替部分水进行原位分散,就可制备水性环氧树脂与硅溶胶的杂化水分散液(硅溶胶中的固体质量为接枝环氧树脂的 10%),体系的 pH 值在 7.5~8.0 之间.

1.3 膜的制备

将所制备的水分散液加入一定量的固化剂(甲醚化的三聚氰胺树脂)混匀后,涂覆在不同的基材表面(玻璃板用于接触角和硬度测定、四氟乙烯板用于衰减全反射(ATR)测试),于 100~120℃时加热 10 min,再在 160℃时加热 10 min.

1.4 测试及表征

环氧树脂水分散液或杂化水分散液在 KBr 盐

* 2003-06-30 收稿,2003-09-04 修稿;上海市科委纳米专项基础研究项目(项目号 0212nm008);** 通讯联系人

片涂膜后,用 Nicolet Magna-IR550 红外光谱仪进行测定,并用 Nicolet AVATAR360 FT-IR 仪对膜的表面进行测定.水分散液的表现粘度用 NDJ-79 型旋转变式粘度计在 25℃时测定.水分散液粒径及其分布用 Microtrac UPA 150 型粒度仪测定.水分散液粒子的形态和结构用 JEOL TEM-1200EX II 透射电镜观察.ζ 电位用 Brookhowen 公司生产的 Zeta Potential Analyzer 测定.涂膜硬度用 QBY 型摆杆式漆膜硬度计,按 GB/T 1730-93 测试.水在膜表面接触角用 JC2000A 型接触角测量仪进行测定.

2 结果与讨论

2.1 杂化水分散液

图 1 列出了环氧树脂水分散液(EP)和加了不同粒径硅溶胶的环氧树脂杂化水分散液(为方便起见,用 EP-SOL_{xy} 表示,其中 xy 代表硅溶胶以纳米为单位的粒径)的红外谱图.图 1 显示出,不加硅溶胶的 EP 在 3415 cm⁻¹ 处出现环氧树脂骨架上羟基的特征吸收峰;而在 EP-SOL10、EP-SOL20 和 EP-SOL40 中,环氧树脂骨架上的羟基吸收峰分别位移至 3395、3385 和 3380 cm⁻¹ 处.羟基特征吸收峰向低波数方向位移,且峰型变宽,表明环氧树脂大分子链上的羟基与硅溶胶粒子表面的羟基^[3]之间形成了氢键,即两者确实发生了杂化作用.

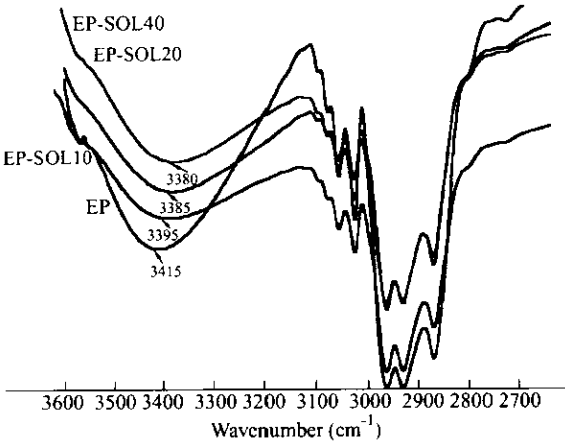


Fig. 1 IR spectra of epoxy water dispersion and epoxy/silica sol hybrid water dispersions

表 1 表明,添加不同粒径的硅溶胶后,环氧树脂/硅溶胶杂化水分散液的粘度及粒径都有所减小.图 2 列出了这些杂化水分散液的粒径分布,其中在 10 nm、20 nm 或 40 nm 处并未出现粒径分布,表明体系中不存在单个的硅溶胶粒子.进一步通过透射电镜观察了 EP-SOL10 的粒子形态,发现体

系中并无游离的硅溶胶粒子,只有极少量的硅溶胶粒子附着在环氧树脂颗粒表面,如图 3 所示.因此认为,在接枝环氧树脂中加入硅溶胶,同时进行水分散与杂化的过程中,由于硅溶胶粒径较小,容易被环氧树脂大分子链包裹,形成复合颗粒分散在水中;部分未被完全包裹的硅溶胶粒子镶嵌在复合颗粒表面,这种镶嵌结构对于 40 nm 的硅溶胶颗粒可能更明显.必须指出,由 TEM 测得的 EP-SOL10 粒径为 60 nm 左右,比由粒度仪测得的粒径(98 nm)要小得多.用 TEM 观察 EP-SOL10 时,样品已在铜网上挥发去水份,而粒度仪测定的是水分散液体系.由于亲水的环氧树脂大分子链的水合作用,使水分散液体系中的颗粒有一定程度的溶胀,故粒度仪测得的粒径较大.在杂化水分散液中,由于硅溶胶粒子表面上的羟基与环氧树脂大分子链上的羟基形成氢键,减弱了后者的水合作用,使复合颗粒在水中的溶剂化体积减小,因此粒径变小.当体系中硅溶胶的质量相同时,粒径愈大,粒子数目愈少,与环氧树脂间的杂化作用减弱,因此 EP-SOL40 粒径下降的幅度较小.添加 10 nm 和 20 nm 硅溶胶的杂化水分散液的粒径基本一致,可能与体系中 20 nm 硅溶胶的粒子大小及数目已足以使复合颗粒的杂化作用趋于完全有关.通常在形成乳液的过程中,乳化液滴的平均直径 D_p 与 Weber 准数之间存在如下关系^[4]:

$$D_p/D = 0.08(1 + 4.47\Phi) W_e^{-0.6} \tag{1}$$

式中, D 为搅拌器直径, Φ 为分散相在容器中所占体积分数;准数 $We = N^2 D^3 \rho / \sigma$,其中 N 为搅拌器转速, ρ 为分散介质质量密度, σ 为界面张力.在分散条件一定,即 N 、 D 、 Φ 、 ρ 不变的条件下, σ 愈小, D_p 愈小.由此可见,在形成杂化水分散液时,水分散液粒径变小,必然与其界面张力下降有关,这从另一个角度证实分散过程中的确发生了杂化作用.

Table 1 Properties of epoxy water dispersion and epoxy/silica sol hybrid water dispersions

Samples	Particle diameter of silica sol (nm)	Solid content of dispersion (%)	Viscosity (mPa·s)	Particle diameter of dispersion (nm)
EP	-	33	63	121
EP-SOL10	10	30	31	98
EP-SOL20	20	30	35	97
EP-SOL40	40	30	27	104

表 1 的实验结果同时表明,环氧树脂水分散

液与杂化水分散液的粘度有较大差异. 根据 Einstein 粘度公式^[5]:

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (2)$$

悬浮液或胶体分散液的粘度与分散相的流体力学体积分数(ϕ)有关. 前已述及, 杂化水分散液中的颗粒是以接枝环氧树脂大分子链包裹硅溶胶粒子的方式存在的, 颗粒的水合作用较弱, 因此它们在

整个水分散体系中所占的流体力学体积分数下降, 导致体系粘度降低. 对于不同粒径的杂化水分散液, 体系的粘度随粒径变小而增加, 这一现象与聚氨酯水分散液的测定结果一致^[6], 可能是在较小粒径的胶体水分散液中, 胶粒吸附的水合层较厚, 使它们在体系中总的流体力学体积分数增大, 故实测粘度增加.

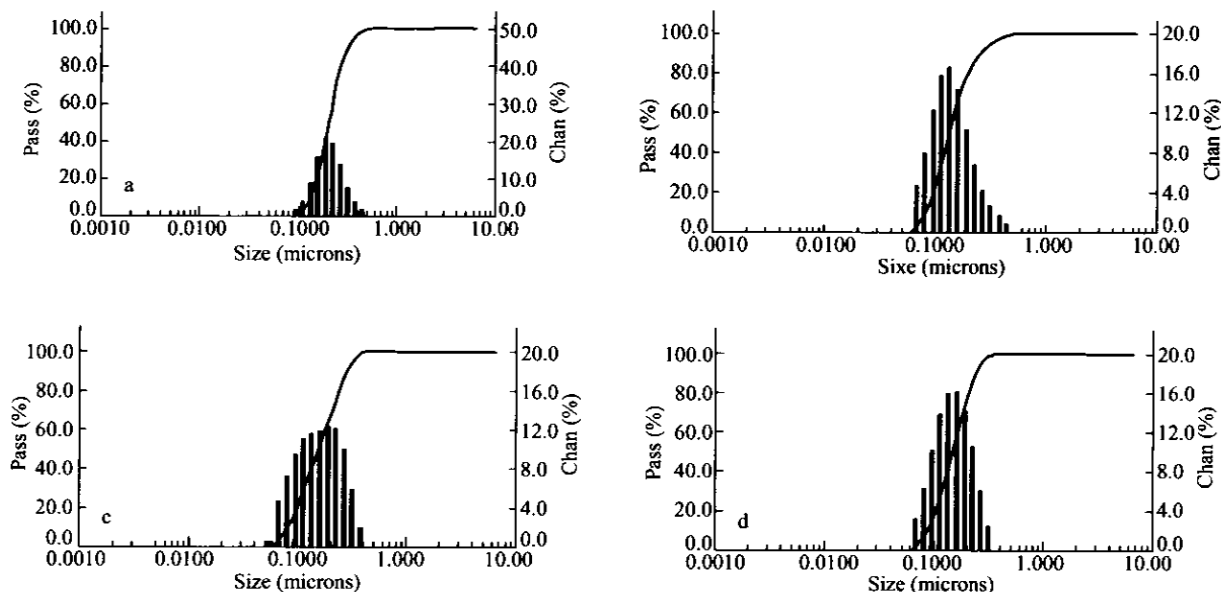


Fig. 2 Particle distribution of epoxy water dispersion and epoxy/silica sol hybrid water dispersions

a) EP; b) EP-SOL10; c) EP-SOL20; d) EP-SOL40

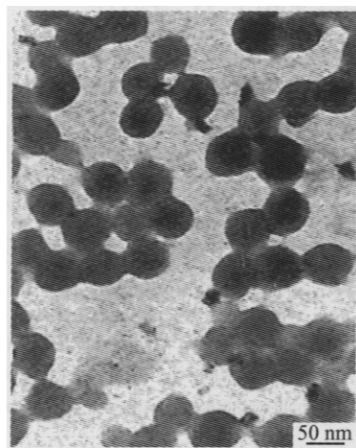


Fig. 3 TEM photograph of EP-SOL10

由于接枝环氧树脂颗粒以及硅溶胶粒子表面都带有电荷, 它们的电性质与介质的 pH 值有关. 根据 DLVO 理论^[7], 影响胶体聚结不稳定的主要因素是胶粒之间的排斥位能, 后者主要取决于表面电性质. ζ 电位在一定程度上反映了颗粒表面的带电情况, 可用于表征水分散液的稳定性, ζ 电位愈大(如未特别指出, 下文均指的是 ζ 电位的绝对值), 体系愈稳定. 图 4 列出了环氧树脂水分

散液、硅溶胶和杂化水分散液的 ζ 电位与 pH 值的关系. 从中可以看出, 在杂化水分散液贮存和使用的 pH 范围内(即碱性条件下), 其 ζ 电位较未杂化前有所增大, 均在 40 mV 以上, 表明杂化作用使得水分散液的稳定性提高. 图 4 显示出, 接枝环氧树脂的等电点在 pH = 4.3 处, 纯硅溶胶的等电点在 pH = 2 附近, 而两者杂化后的等电点偏向于接枝环氧树脂 (pH $\approx$ 4), 这可能与硅溶胶粒子只是少量镶嵌在环氧树脂颗粒表面, 不可能较多地改变原来树脂颗粒表面的电性质有关. 此外, 在 pH < 7 的范围内, 杂化水分散液的 ζ 电位增幅不大, 介于接枝环氧树脂和纯硅溶胶的 ζ 电位之间; 在 7 < pH < 10 的范围内, 杂化水分散液的 ζ 电位增幅较大, 超过了接枝环氧树脂和纯硅溶胶的 ζ 电位. 已知一般羧酸的 pKa 值在 4~5 之间, 是一种弱酸; 加入强酸时, 可以使羧酸盐重新转变为羧酸^[8]. 因此当在实验过程中加入盐酸溶液, 调节体系的 pH < 7 时, 环氧树脂颗粒表面的铵盐 (COO⁻NR₃H⁺) 有可能会逐渐转变为羧酸, 使表面所带负电荷减少; 对硅溶胶而言, 虽然表面带的是

二价负离子(SiO_3^{2-}),但由于它们只是少量镶嵌在复合颗粒的表面,对表面电荷的影响较小,因此水分散体系的 ζ 电位变化不大.在 $7 < \text{pH} < 10$ 的碱性条件下,环氧树脂颗粒表面又以铵盐形式存在,它们的电离程度随pH值增加而增大,同时硅溶胶的电离程度也较高,两者的协同效应使杂化水分散液的 ζ 电位有较大幅度增加,这从另一个角度又证实了两者之间杂化作用的存在.随着体系pH值的进一步升高,杂化体系的 ζ 电位又降低,这一现象较为复杂,可能与体系中进一步形成氢键等因素有关,有待进一步研究.

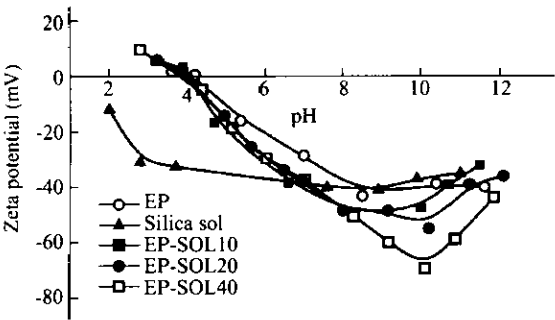


Fig. 4 Zeta potential versus pH value for different water dispersion systems

2.2 膜的表面性能

表2列出了杂化水分散液成膜后的表面性能.与环氧树脂水分散液成膜后的表面性能相比,杂化水分散液成膜后的硬度以及水在膜表面的接触角均明显增大,这是体系中疏水的 SiO_2 在成膜过程中向表面迁移,使得膜的表面硬度增加,表面能下降所致,为此通过ATR对EP-SOL10和EP-SOL40在四氟乙烯板上所成膜的表面组成进行半定量分析.图5列出试样的FT-IR图谱,图6列出它们的ATR图谱.在这些图谱中,以 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 区间的 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的一组伸缩振动峰作为内标峰,通过 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动峰($1000 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$)与内标峰的相对峰面积,可以计算 SiO_2 在成膜时与空气接触的表面以及膜

Table 2 Surface properties of different films made from the epoxy water dispersion or epoxy/silica sol hybrid water dispersions

Samples	Contact angle (water drop on the film)(°)	Pendulum Hardness
EP	86	0.88
EP-SOL10	97	0.96
EP-SOL20	94	0.96
EP-SOL40	90	0.96

本体中的相对含量^[9].纯硅溶胶的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动峰是位于 $1000 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 处的一个强的宽峰,未加硅溶胶的EP在此区间也存在一组特征吸收峰(归属于环氧树脂),如图5所示.由此可见,EP-SOL10和EP-SOL40在此波数区间内呈现的应是后者与 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动峰的叠合峰,故必须扣除该组吸收峰的相对峰面积,才能获得 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的相对峰面积.对图5和图6的红外图谱中有关特征吸收峰的面积进行半定量的归一化处理,结果如表3所示.

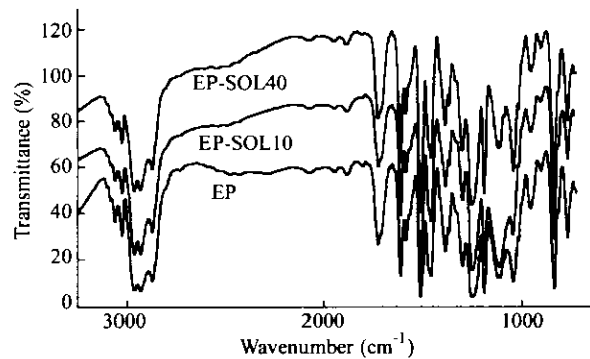


Fig. 5 FT-IR spectra of EP, EP-SOL10 and EP-SOL40

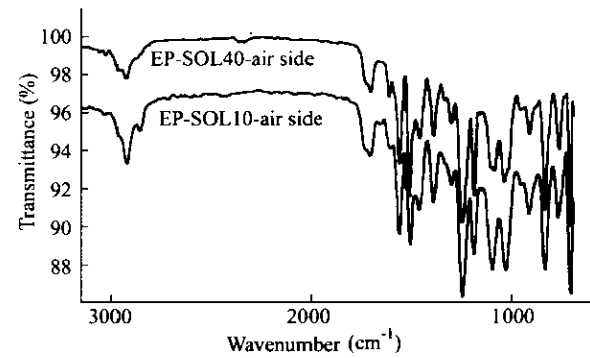


Fig. 6 ATR spectra of air side of films of EP-SOL10 or EP-SOL40

Table 3 Results of half-quantitative analysis of FT-IR spectra and ATR spectra

Samples	$A_{1000-1250 \text{ cm}^{-1}}$	$A_{\text{Si-O-Si}}$	Relative contents of SiO_2^a
	$-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$	
EP-bulk	0.80	0	0
EP-SOL10-bulk	1.02	0.22	1.0
EP-SOL10-air side	2.58	1.78	8.1
EP-SOL40-bulk	1.02	0.22	1.0
EP-SOL40-air side	3.96	3.16	14.4

^a The contents of SiO_2 is relative to that in the bulk of EP-SOL10 or EP-SOL40.

表3表明,EP-SOL10或EP-SOL40成膜后,其与空气接触表面上(EP-SOL10-air side和EP-

SOL40-air side) 的 SiO_2 含量明显较本体 (EP-SOL10-bulk 和 EP-SOL40-bulk) 多, 证实成膜过程中疏水的 SiO_2 确实向表面迁移, 从而使水在膜表面的接触角增大, 提高了膜的疏水性. 虽然 EP-SOL10 膜表面的 SiO_2 量仅约为 EP-SOL40 膜的一半 (0.56 倍), 但 10 nm 硅溶胶粒子的比表面积是 40 nm 硅溶胶粒子的 4 倍, 因此它们在 EP-SOL10

膜表面所占的面积大致上为 40 nm 硅溶胶在 EP-SOL40 膜表面所占面积的 2.2 倍, 所以水在 EP-SOL10 膜表面的接触角较大. 然而, 对于摆杆硬度而言, 添加 3 种不同粒径硅溶胶的膜表面的实测值并无差别, 说明在实验范围内, 它们对表面上硅溶胶的富集量的差异并不敏感.

REFERENCES

- 1 Shim J Y, Kim H O, Song K M. US patent, C08k, 5994447. 1999-11-30
- 2 Yu Zhigang(喻志刚), Yang Qiaolong(袁养龙), Ying Shengkang(应圣康). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 2000, 17(4): 74
- 3 Iler R K. The Chemistry of Silica. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1979. 355, 659
- 4 Wu Shusen(吴树森). Interfacial Chemistry and Colloidal Chemistry(界面化学与胶体化学). Beijing(北京): High Education Press(高等教育出版社), 1993. 33 ~ 34
- 5 Robert D V, Marjorie J V. Colloid and Interface Chemistry. Reading MA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1983. 347 ~ 348
- 6 Hu Yongsheng(胡永生), Tao Yong(陶勇), Hu Chunpu(胡春圃). Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2001, 24(2): 99 ~ 102
- 7 Robert D V, Marjorie J V. Colloid and Interface Chemistry. Reading M A: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1983. 268 ~ 274
- 8 Xu Shouchang(徐寿昌). Organic Chemistry(有机化学). Beijing(北京): High Education Press(高等教育出版社), 1993. 312 ~ 313
- 9 Yu Zhigang, Zhang Zhaobin, Yang Qiaolong, Ying Shengkang. Advances in Polymer Technology, 2002, 21(4): 268 ~ 274

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF WATERBORNE EPOXY RESIN/SILICA SOL HYBRID WATER DISPERSIONS

DING Li, CHEN Fengting, WANG Guiyou, HU Chunpu, WU Shusen

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology,
Key Laboratory for Ultrafine Materials, Ministry of Education, Shanghai 200237)

Abstract Waterborne epoxy resin/silica sol hybrid dispersions were prepared by *in-situ* dispersion of graft epoxy resin with both the silica sol and water simultaneously. The hybrid interaction between the graft epoxy resin and the silica sol with different particle sizes was observed through the measurements of FT-IR spectra and ζ potential. Compared with the graft epoxy resin water dispersion, the hybrid dispersions exhibited lower viscosity and smaller particle size. In this case, a mechanism of forming the hybrid water dispersion was proposed and discussed. Some surface properties of films prepared from these hybrid water dispersions were measured. The higher hardness and better water resistance for such surfaces of films were observed, resulting from the enrichment of silica sols on the surfaces of the hybrid films.

Key words Epoxy resin, Silica-sol, Hybrid dispersion, Characterization, Surface property