

乳化型水性固化剂的固化行为与成膜机理探讨

倪维良¹, 王留方¹, 朱亚君¹, 刘志远¹, 柳云骐² (1. 中海油常州涂料化工研究院, 江苏常州 213016; 2. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东青岛 266555)

摘要: 乳化型水性固化剂在成膜过程中兼具乳化与固化功能, 直接影响了水性涂料的固化成膜和涂层性能。比较了水性环氧树脂涂料与溶剂型环氧树脂涂料的成膜过程, 探讨了双组分水性环氧树脂涂料的成膜机理, 分析了影响水性环氧树脂涂料成膜的因素; 环氧乳液的粒径、固化剂与环氧树脂的相容性以及水从环氧乳液中的挥发速率等都会影响水性环氧树脂涂料的成膜过程, 进而影响涂膜的物理化学性能。

关键词: 固化行为; 成膜机理; 水性固化剂

中图分类号: TQ 630.4 文献标识码: A 文章编号: 0253-4312(2012)02-0030-06

Curing Behavior and Mechanism of Film Formation of Emulsion - Type Waterborne Curing Agent

Ni Weiliang¹, Wang Liufang¹, Zhu Yajun¹, Liu Zhiyuan¹, Liu Yunqi²

(1. CNOOC Changzhou Paint & Coatings Industry Research Institute, Changzhou, Jiangsu 213016, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266555, China)

Abstract: The emulsion - type curing agent, with both curing and emulsion function during film forming process, will directly affect the crosslinking process and film performance. The film formation processes of waterborne and solvent - based epoxy resin coating materials were compared. The mechanism of film formation of two - component waterborne epoxy resin coatings was discussed and the factors affecting film formation were analyzed. The emulsion particle size and the compatibility between epoxy resin and curing agent, as well as water evaporation rate from the epoxy emulsion have important effects on the film formation, which consequently affect the physical and chemical properties of film.

Key Words: curing behavior; film forming mechanism; waterbased curing agent

水性环氧涂料是指以水作为主要溶剂或分散介质将溶剂型的环氧树脂水性化的涂料。水性环氧涂料具有环境友好、生产施工安全、不易燃、无(低)毒性、设备易清洗等方面的优势, 在涂料工业的发展中显示出越来越广泛的应用前景^[1]。水性涂料在成膜过程中亲水性的固化剂要进入树脂相, 而树脂与固化剂之间在亲水性与疏水性方面存在很大差别, 导致了溶度参数的不匹配从而影响了其成膜性能。由于水性环氧树脂乳液属于多相体系, 且干燥过程伴随着固化交联反应, 其成膜过程与均相体系的溶剂型环氧树脂涂料以及高聚物乳胶涂料相比具有不同的特点, 水性环氧涂料的固化成膜直接影响涂膜的性能, 如硬度、光泽、防锈性能、耐化学品性等。水性环氧清漆的制备是水性固化剂与环氧树脂混合形成均一稳定乳液的过程, 若固化剂能够很好地乳化环氧树脂, 使环氧乳液均匀稳定, 则固化过程中交联密度将大大提高, 固化漆膜性能将明显提高^[2]。

现行水性固化剂只强调水溶性, 很少涉及固化剂对环氧树脂的乳化性能, 为此, 本文合成了一种乳化型水性固化剂, 同时对其水性固化剂的固化成膜过程及固化行为进行了详细的讨论, 同时分析了水性环氧树脂涂料的固化成膜过程及特点。

1 实验部分

1.1 试剂

环氧树脂(E-44): 工业级, 蓝星新材料无锡树脂厂; 三乙烯四胺(TETA)、丙二醇甲醚、聚乙二醇(PEG): 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器

扫描电镜: S-4800 日本日立公司; Zetasizer Nano S 动态光散射仪: 英国 Malvern 公司; 偏光显微镜(POL-280): 泽仕光电科技(上海)有限公司; 自动界面张力仪(JYW-200D):

作者简介: 倪维良(1984—)男, 硕士, 研究方向: 石油有机化学、特种涂料技术研发。

承德市世鹏检测设备有限公司

1.3 涂膜性能测试方法标准

GB/T 1725—1979 (1989) 涂料固体含量测定法; GB/T 6739—2006/ISO 漆膜铅笔硬度测定法; GB/T 1731—1993 漆膜柔性测定法; GB/T 1732—1993 漆膜耐冲击性测定法; GB/T 1720—1979 (1989) 漆膜附着力测定法; GB/T 9724—2007 色漆和清漆耐液体介质的测定; GB/T 1733—1993 漆膜耐水性测定方法。

1.4 乳化型水性环氧树脂固化剂的制备

室温下将环氧树脂 E-44 用丙二醇甲醚溶解,加入带有冷凝器和搅拌装置的反应容器中,用漏斗缓慢加入聚乙二醇 (PEG),用三氟化硼乙醚溶液做催化剂并注意观察体系温度,保持反应温度,反应 2 h;然后用滴液漏斗慢慢加入三乙烯四胺 (TETA),控制反应温度,反应 2 h;减压蒸馏除去小分子胺,用醋酸调节 pH 成盐;然后再加入适量水稀释,使固化剂溶解于水,得到固含量和黏度适中的水性环氧树脂固化剂。

2 结果与讨论

2.1 固化剂表面张力的测定

乳化型水性固化剂具有乳化性能是由于固化剂具有羟基、胺等有表面活性的基团,表面张力、亲水亲油平衡值 (HLB 值) 影响固化剂的水溶性及乳化性能。表面张力越小,HLB 值越大表面活性明显,乳化性能提高则涂膜性能提高。

图 1 为乳化型固化剂对表面张力的影响。

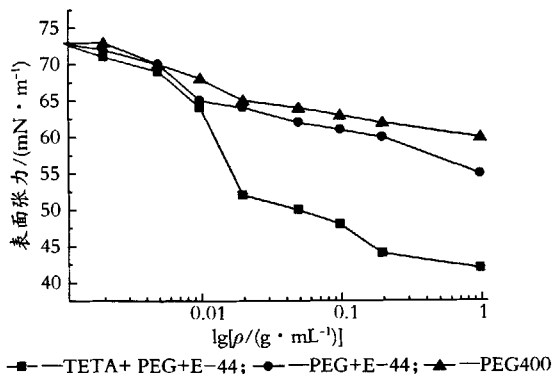


图 1 乳化型固化剂质量浓度对数对表面张力的影响

Fig. 1 Plots of surface tension versus logarithm of concentration on synthesized emulsion-type curing agent

由图 1 可以看出,对比水溶液的表面张力,聚乙二醇 400 与其环氧的加成物具有一定的表面活性,表面张力从 74 mN/m 降低到 55~65 mN/m^[3]。其中明显降低表面张力的是合成的乳化型水性固化剂,在临界胶束浓度小于 0.01 g/mL,表面张力降为 40~45 mN/m。由于合成的固化剂分子结构中既有亲油链段又有亲水链段,亲水链段使高聚物能够溶于水,导致亲油链段能够覆盖在空气/水溶液表面或油/水界面上使表面张力降低。当质量浓度增加到临界胶束浓度 (CMC) 左右时,水溶液的表面张力下降趋势减弱但仍呈现下降趋势。因此合成的乳化型固化剂具有较强的表面活性剂。

2.2 乳化型水性环氧树脂固化剂的乳化性能

固化剂与环氧树脂混合后是否能得到均一的乳液,环氧乳液粒径大小起决定作用,固化剂与环氧形成乳液的过程中固化剂的乳化性能越好,得到的乳液的粒径分布小,固化涂膜性能就越高。

乳化型水性环氧树脂固化剂的乳化性能主要通过乳化环氧树脂得到的环氧乳液粒径来体现。由于合成得到的固化剂链段中既有亲水性的胺基,又有亲油性的环氧基,因而合成的固化剂具有乳化剂的功能,属于两性的表面活性剂。

图 2 为固化剂对环氧乳液粒径分布的影响。

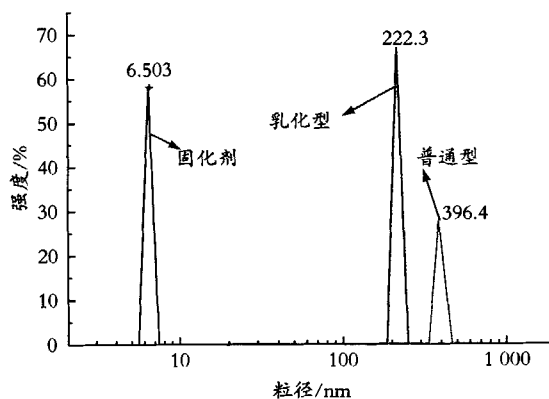


图 2 固化剂对环氧乳液粒径分布的影响

Fig. 2 Effect of the epoxy curing agent on the particle size of emulsion

由图 2 可以看出,合成的乳化型固化剂粒径为 6.5 nm,普通水性固化剂与环氧树脂混合乳液的粒径为 396.4 nm,乳化型水性固化剂与环氧树脂混合后乳液的粒径为 222.3 nm。从而可知乳化型水性固化剂能够很好地乳化环氧树脂,得到乳液粒径较小的固化体系,达到了不外加乳化剂就能够直接乳化环氧树脂的目的。

2.3 固化剂的贮存稳定性和固化剂分子模型

将固化剂溶液滴入水中,呈乳白色混浊状,搅拌产生大量泡沫。说明固化剂具有强的表面活性,同时说明固化剂的水溶液不是真溶液,是以微粒状分散于水中。

固化剂分子模型见图 3。

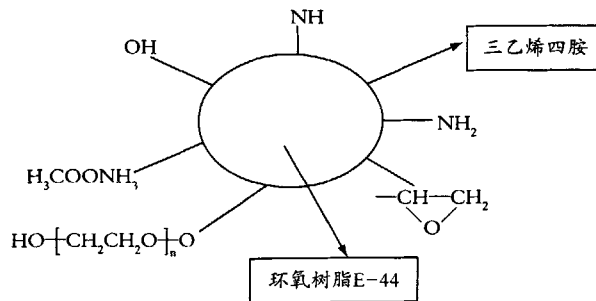


图 3 乳化型水性固化剂分子模型

Fig. 3 Molecular models for the emulsion-type water-based curing agent

由图 3 可以看出,乳化型水性固化剂的分子结构较大,位于胶粒中心的环氧树脂周围分布着亲水性的羟基、多元胺,其

中包括多元胺大量的仲胺及少量伯胺,聚乙二醇的羟基、醋酸成盐的季铵盐。固化反应以此模型为活性中心,亲水基将固化剂分子很好地溶解在水中,同时固化剂分子乳化环氧树脂使之形成均一的乳液。活泼氢与环氧发生开环反应,形成网状的膜结构。此过程生成叔胺起到催化作用加速固化交联反应的进行,乳液中的水随之挥发涂膜逐步形成。

可判断乳化型水性固化剂与环氧树脂成膜过程为^[4]:固化剂与环氧树脂组成的环氧乳液体系随着水分的蒸发,水性固化剂与环氧树脂微粒的表面进行接触并发生化学交联反应,在这一过程中固化剂分子作为活性中心向环氧树脂微粒内部扩散进一步交联固化,随着水分的蒸发,环氧树脂微粒相互接近,在毛细管压力下凝结成致密膜。随着时间延长固化交联反应完全,涂膜性能达到稳定的值。

2.4 偏光显微镜下固化剂与环氧乳液的形态

利用偏光显微镜 POL-280 跟踪表观漆膜的成膜过程,从喷漆成膜开始至每隔 5 min 拍照一次观察漆膜的表面变化到漆膜表面形态无变化停止。

图 3 给出了固化剂分子结构的模型,由于固化剂为水溶性大分子,在偏光显微镜下能观察固化剂对环氧树脂的乳化作用及与环氧树脂的固化交联反应。将水性固化剂与环氧树脂混合成稳定的乳液体系,利用偏光显微镜跟踪环氧固化体系乳液至凝胶的图像,见图 4 和图 5。

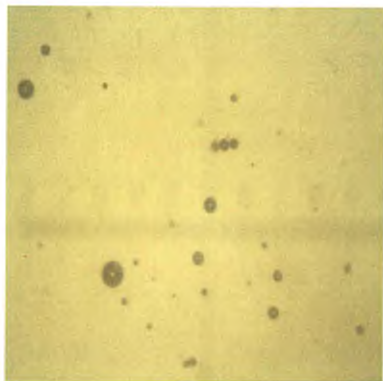


图 4 溶剂型环氧乳液形态分布
Fig. 4 Solvent-based epoxy emulsion form of distribution

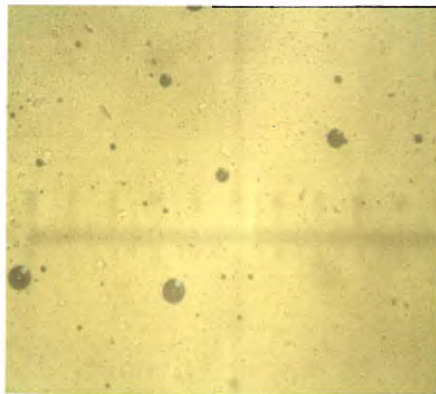


图 5 水性环氧乳液的形态分布
Fig. 5 Waterborne epoxy emulsion form of distribution
由两种类型的环氧乳液体系与固化剂的固化开始时的偏

光显微镜可以明显看出,大分子的固化剂分子分布于乳液中,大致呈球状并且为活性中心与周围环氧乳液发生交联固化成膜^[5]。从图 5 可以看出,乳液体系中有亮白色的液滴,此白色液滴为环氧乳液中的水滴。由于合成的水性固化剂有乳化环氧树脂的作用形成初步的相反转,但由于乳化能力的限制,乳液的粒径较大包覆了较小的水滴。

图 6 和图 7 为 2 种体系固化成膜后的形态。

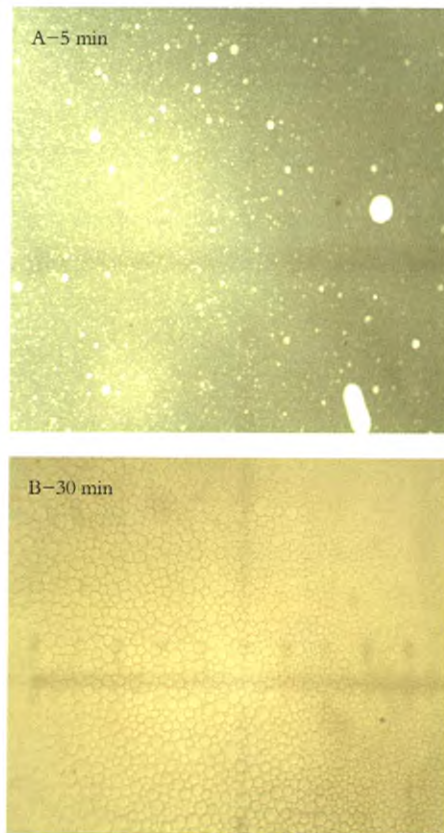


图 6 水性环氧体系随时间固化交联成膜的乳液形态
Fig. 6 Waterborne epoxy system curing of the emulsion form of cross-linked film with time

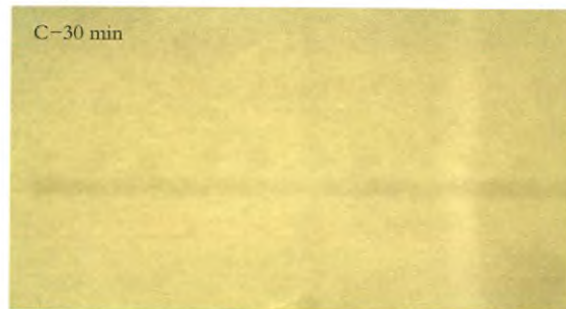


图 7 溶剂型环氧体系固化交联成膜形态
Fig. 7 Solvent-based epoxy system in curing the form of cross-linked film

由图 6 和图 7 可以看出,随固化时间延长,溶剂型与水性固化交联成膜的性能有差别,水性环氧体系固化时间 5 min 及 30 min 后能明显看出膜的表面形态为致密的活性中心到基本成膜的网状结构,但溶剂型则看出均一光滑的膜结构。由于交联固化程度高则比水性体系的膜性能更好。所以合成高效

的乳化剂及将乳液体系中的水尽快从水性环氧体系挥发出去,成为水性环氧涂料应用与发展的关键⁶。

2.5 涂膜形成机制的 SEM 分析

利用偏光显微镜对合成的固化剂涂膜固化机理进行研

究。为进一步观察涂膜的形貌,利用扫描电镜对成膜的形貌及固化的机理做更进一步的研究。图 8 给出了水性环氧涂料固化剂与环氧树脂固化后漆膜实干后的扫描电镜照片。

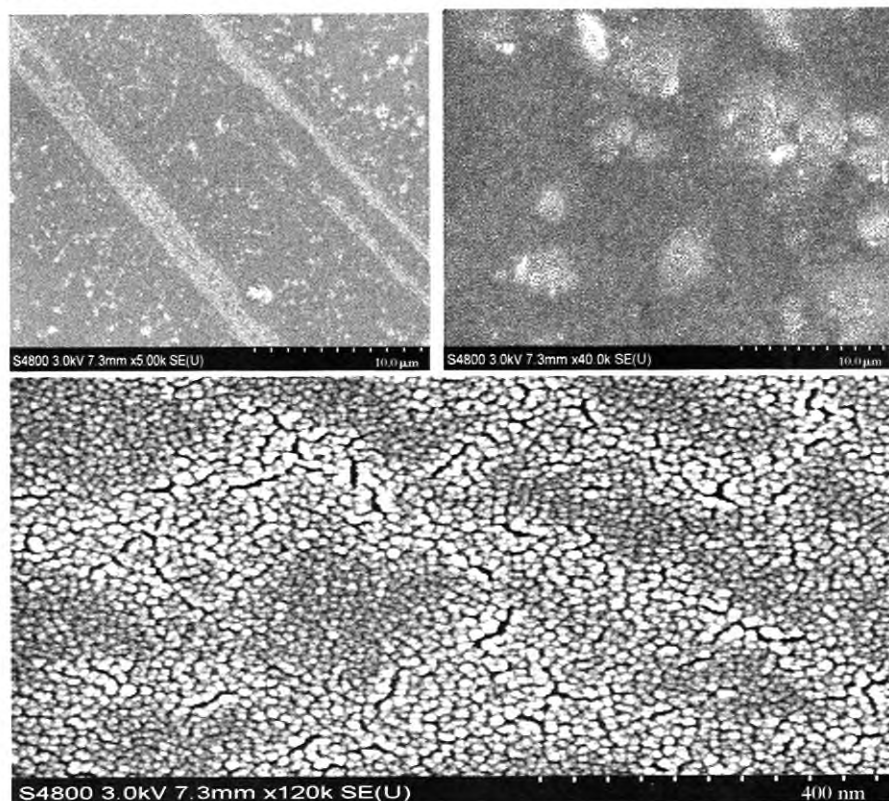


图 8 固化剂成膜的扫描电镜照片
Fig. 8 SEM of coating film

由图 8 可看出,膜结构为均匀致密的层状结构,说明固化剂与环氧树脂交联反应完全。当放大 10 万倍至纳米级,可以清晰地看出颗粒的排列结构为规则排列,400 nm 结构的扫描电镜的照片中的一些裂缝可能是在固化交联过程中水分挥发的空隙。可见在水性固化剂与环氧乳液形成致密的膜结构前将水分从乳液体系中尽快地挥发出去是水性环氧涂料的关键。从 SEM 的膜照片分析可以判定固化交联反应成膜为网状结构,同时以固化剂为活性中心向周围扩散成膜。各个活性中心有序排列由于水挥发过程中导致膜结构中有一定的间隙。

2.6 水性环氧涂料固化行为与成膜机理

溶剂型环氧涂料中溶剂容易挥发,其成膜过程是溶剂先从体系中挥发,然后胺类固化剂与环氧树脂反应固化成膜,不存在凝结成膜过程⁷。在水性体系中由于水挥发较慢,所以对于水性环氧树脂乳液的成膜则是在水分蒸发的过程中,固化剂与环氧树脂微粒的表面便进行接触,发生固化交联反应,然后固化剂分子向环氧树脂微粒内部扩散,发生进一步的交联固化反应。在毛细管压力作用下,伴随水分的蒸发,致使环氧树脂微粒相互接近,凝结固化成均一的膜。

图 9 为水性环氧涂料干燥成膜过程。

由图 9 可知,环氧涂料固化剂与环氧乳液固化交联及其

成膜过程是一个扩散控制的过程⁸,主要包含 4 个过程:首先是环氧涂料体系中水的蒸发,然后活性固化剂粒子的聚结,进而是以固化剂为活性中心的扩散,最后固化剂与环氧树脂的交联反应,固化速率低的体系可得更均一的漆膜。尽管体系中的水能促进固化反应,但乳液或者乳胶体系含水量较多,漆膜常温不易干燥,则会影响膜的硬度、附着力等性能,由于高温加热干燥的条件下漆膜易变黄及粉化,因而较低温度下除去乳液中过多的水是水性环氧涂料性能的关键⁹。

水性环氧树脂体系中,固化剂溶解在水中。由于环氧树脂是疏水性的,它以乳液形式分散于水中而非水的真溶液,水性固化剂与环氧乳液分别存在于两相中,固化剂伴随水分的挥发从水相中通过扩散才能进入环氧树脂颗粒中,并与环氧乳液中的环氧树脂粒子发生固化交联。固化剂的固化行为受到以下一些因素的影响¹⁰。

(1) 环氧乳液粒径大小。水性环氧涂料体系中水性固化剂与环氧乳液中的环氧树脂粒子组成均一体系,固化剂首先通过扩散与乳液中的粒子结合,若固化反应完全则需要透过界面膜进入到乳胶粒内部。较小的乳胶粒具有较大的比表面积,能与水性固化剂有充分的时间与空间扩散进入乳胶粒内部与环氧树脂进行固化反应,提高固化涂膜性能。

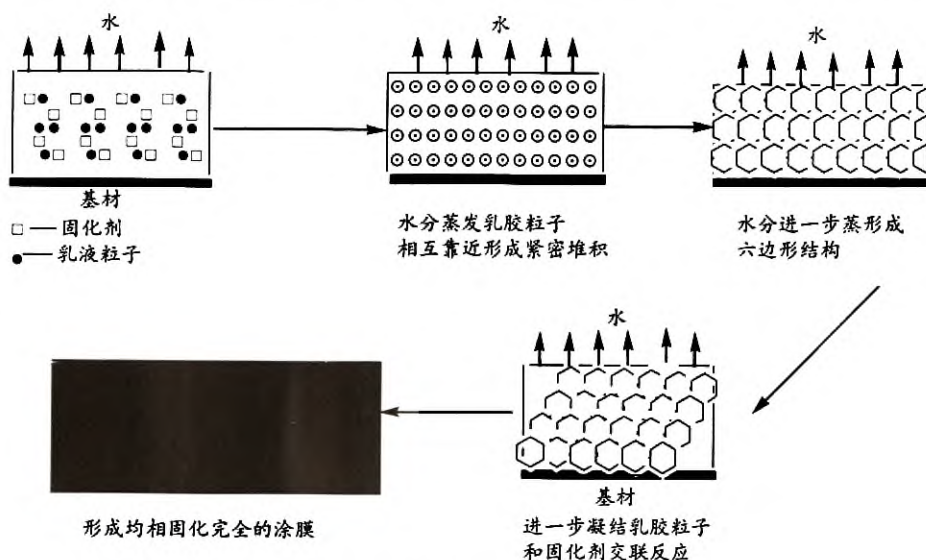


图9 水性环氧涂料干燥成膜过程

Fig. 9 Drying and film formation process of waterborne epoxy resin coatings

(2) 水性固化剂活泼氢当量。水性固化剂活性强,则固化交联反应快,容易在环氧颗粒表面形成致密的硬化层,从而阻止固化剂向环氧树脂扩散;反之水性固化剂的反应活性太弱,则固化反应速度太慢,导致涂膜硬度降低。所以适宜的固化剂活性对固化涂膜性能尤为重要。

(3) 水性固化剂与环氧树脂匹配性与相容性。固化剂与环氧乳液匹配性及相容性越好,固化剂与环氧固化交联越容易,且扩散速率快成膜致密,提高涂膜硬度、耐冲击性等涂膜性能;反之,匹配性与相容性差时,固化剂活性中心很难扩散到环氧胶粒中心发生固化交联反应,导致涂膜性能下降,从而出现固化活性中心核、壳两种结构的涂膜形貌。致使涂膜硬度、附着力等性能大大降低。

(4) 固化剂乳化环氧树脂的性能。水性固化剂乳化环氧树脂,能使乳液的粒径减小同时又利于固化扩散的交联反应,水性固化剂与环氧胶粒形成均一体系,则水性固化剂通过扩散到达环氧树脂颗粒中心的时间缩短,有利于固化交联反应,同时缩短固化时间。

2.7 乳化型水性固化剂涂膜性能指标

将合成固化剂与标准液态环氧树脂等物质的量配合后(如乳化型水性固化剂:环氧树脂=1:3,质量比),参照地坪涂料化工行业标准 HG/T 3829—2006 测试结果见表1。

3 结 语

(1) 合成的水性固化剂兼具乳化环氧树脂和固化环氧树脂的功能,不仅有较好表面活性,而且水溶性突出,可以使环氧树脂在不用外加表面活性剂的情况下,很好地与固化剂水溶液形成均一乳液。

(2) 水性环氧树脂系统的固化机理不同于溶剂型系统,固化是在胶粒级别上进行的。通过对涂料固化及其成膜过程研究发现环氧胶乳的固化是一个扩散控制过程,首先是环氧涂料体系中水的蒸发,然后活性固化剂粒子的聚结,进而是以固

表1 乳化型水性固化剂涂膜性能指标

Table 1 Coating performance of emulsion-type water-based curing agent

检测项目	测试结果
适用期/h	4
表干时间/h	4
铅笔硬度 ⁽¹⁾ (24 h/7 d)	3H/4H
柔韧性/mm	1
耐冲击性/cm	50
涂膜耐水性/d	5(漆膜无变化)
附着力/级	1
涂膜耐酸性(5% H ₂ SO ₄)/d	7(漆膜无变化)

注:(1)一划伤。

化剂为活性中心的扩散,最后固化剂与环氧树脂的交联反应。

(3) 用扫描电镜观察了固化成膜的形貌,研究了固化行为的影响因素。从SEM的膜照片分析可以断定固化交联反应成膜为网状或层状结构,同时以固化剂为活性中心向周围扩散成膜,各个活性中心有序排列,固化过程中水挥发导致膜结构中有一定的间隙但固化交联的结构为有序致密的膜结构。而乳液体系中的水如何尽快从水性环氧体系挥发出去则成为水性环氧涂料应用与发展的关键。

参考文献

- [1] 刘国杰,耿耀宗. 涂料应用科学与工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1994.
- [2] 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,2006,44(11):19-22.
YE W J, SUN Z H, SUN P Q, et al. Synthesis of non-ionic emulsifier and preparation of water-borne epoxy resin emulsion[J]. Shanghai Coatings, 2006,44(11):19-22.
- [3] DUBOW IK D A, LUCAS P A. A novel waterborne epoxy resin for zero-voc two component coatings[J]. Surface Coatings International (A), 2001(3):126-130.

- [4] 何青峰,陈志明. 水性环氧乳液及其固化机理研究进展[J]. 涂料工业, 2004, 34(6), 32-35.
HE Q F, CHEN Z M. Progress in development of waterborne epoxy emulsion and its curing mechanism[J]. Paint & Coatings Industry, 2004, 34(6), 32-35.
- [5] 范亚平,任天斌,黄艳霞,等. 水性环氧树脂涂料及其固化机理的研究[J]. 涂料工业, 2006, 36(7), 17-21.
FAN Y P, REN T B. Study on waterborne epoxy resin coatings and its curing mechanism[J]. Paint & Coatings Industry, 2006, 36(7), 17-21.
- [6] GERLITZ, MARTIN, FISCHER, et al. Water dilatable amine curing agents for aqueous two component epoxy resin systems [P]. USP: 6653369, 2003-11-25.
- [7] LU C Q, SUN J H. Synthesis and characterization of waterborne epoxy curing agent modified by silane[J]. Chin J Chem Eng, 2007, 15(6): 899-905.
- [8] 周继亮,涂伟萍,夏正斌. CARDURAE-10 改性水性环氧固化剂及其室温固化机理[J]. 热固性树脂, 2005, 20(2): 1-9.
ZHOU J L, TU W P, XIA B. Waterborne epoxy curing agent modified by CARDURA E-10 and the cured mechanism under ambient cure conditions. [J] Thermosetting Resin, 2005, 20(2): 1-9.
- [9] REN H, SUN J Z, WUB J, et al. Synthesis and curing properties of a novel novolac curing agent containing naphthyl and dicyclopentadiene moieties[J]. Chin J Chem Eng, 2007, 15(1): 127-131.
- [10] AYMAN M, ATTA AHMED F, EI-KAFRAWY. New epoxy resins based on recycled poly (ethylene terephthalate) as organic coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58(7): 13-22.

收稿日期 2011-12-25(修改稿)

(上接第25页)

- [8] LI A L, XIONG J P, ZUO Y, et al. Thermal decomposition kinetics of polyurethane adhesive[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(10): 1622-1626.
- [9] SOW C, RIEDL B, BLANCHET P. Kinetic studies of UV-waterborne nanocomposite formulations with nanoalumina, nanosilica[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 67: 188-194.
- [10] SHARMA A, RAO T R. Kinetics of pyrolysis of rice husk[J]. Bioresource Technology, 1999, 67(1): 53-59.
- [11] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [12] FLYNN J H, WALL L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science Part B, 1966, 4(5): 323-328.

收稿日期 2011-09-28

(上接第29页)

- [10] 张会轩,冯之榴. 核/壳结构聚丙烯酸酯塑料增韧剂的制备与结构控制[J]. 应用化学, 1997, 14(3): 93-95.
ZHANG H X, FENG Z L. Preparation and structure control of poly (butyl acrylate)/poly (methyl methacrylate) core/shell impact modifier[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1997, 14(3): 93-95.
- [11] STUBBS J M, SUNDBERG D C. Measuring the extent of phase separation during polymerization of composite latex particles using modulated temperature DSC [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, 43(19): 2790-2806.
- [12] LEE S R, SEUL S D. A study on the synthesis of acrylic composite particles and investigation of their characterization [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2002, 19(2): 318-323.
- [13] AGUIAR A, GONZALEZ-VILLEGAS S, RABELERO M, et al. Core-shell polymers with improved mechanical properties prepared by microemulsion polymerization [J]. Macromolecules, 1999, 32(20): 6767-6771.

收稿日期 2011-08-04

图书订购

《涂料工业》杂志淘宝网畅销书:

涂料助剂(第二版);水性涂料;地坪涂料及自流平地坪材料;功能性建筑涂料;环境友好配方设计;聚合物胶乳配方与应用;涂料合成树脂工;建筑涂料与涂装工;制漆配色调制工等。

2011年会议论文集及培训教材:

1. 第4届氟硅涂料培训教材
3. 涂料配方设计培训教材
5. 防腐蚀涂料年会论文集

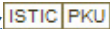
2. 水性聚氨酯行业年会论文集
4. 2011 氟硅涂料行业年会论文集

如有需要者请与信息中心会议部联系:0519-83299526,也可在涂料工业淘宝网购买。

乳化型水性固化剂的固化行为与成膜机理探讨

作者: [倪维良](#), [王留方](#), [朱亚君](#), [刘志远](#), [柳云骐](#), [Ni Weiliang](#), [Wang Liufang](#), [Zhu Yajun](#), [Liu Zhiyuan](#), [Liu Yunqi](#)

作者单位: [倪维良, 王留方, 朱亚君, 刘志远, Ni Weiliang, Wang Liufang, Zhu Yajun, Liu Zhiyuan\(中海油常州涂料化工研究院, 江苏常州, 213016\)](#), [柳云骐, Liu Yunqi\(中国石油大学\(华东\)化学工程学院, 山东青岛, 266555\)](#)

刊名: [涂料工业](#) 

英文刊名: [Paint & Coatings Industry](#)

年, 卷(期): 2012, 42(2)

参考文献(10条)

1. 刘国杰;耿耀宗 [涂料应用科学与工艺学](#) 1994
2. 叶文见;孙绍晖;孙培勤 [非离子型乳化剂的合成及其水性环氧乳液的制备](#)[期刊论文]-[上海涂料](#) 2006(11)
3. DUBOW IK D A;LUCAS P A [A novel waterborne epoxy resin for zero-voc two component coatings](#) 2001(03)
4. 何青峰;陈志明 [水性环氧乳液及其固化机理研究进展](#)[期刊论文]-[涂料工业](#) 2004(06)
5. 范亚平;任天斌;黄艳霞 [水性环氧树脂涂料及其固化机理的研究](#)[期刊论文]-[涂料工业](#) 2006(07)
6. GERLITZ;MARTIN;FISCHER [Water dilatable amine curing agents for aqueous two component epoxy resin systems](#) 2003
7. LUG Q;SUN J H [Synthesis and characterization of waterborne epoxy curing agent modified by silane](#)[期刊论文]-[Chinese Journal of Chemical Engineering](#) 2007(06)
8. 周继亮;涂伟萍;夏正斌 [CARDURAE-10改性水性环氧固化剂及其室温固化机理](#) 2005(02)
9. REN H;SUN J Z;WUB J [Synthesis and cureing properties of a novel novolac curing agent containing naphthyl and dicyclopentadiene moieties](#)[外文期刊] 2007(01)
10. AYMAN M;ATTA AHMED F;EI-KAFRAWY [New epoxy resins based on recycled poly\(ethylene terephthalate\)as organic coatings](#) 2007(07)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_tlgy201202008.aspx