

双组分水性环氧涂料固化成膜机理探讨

周立新^{1,*}, 杨卓如², 叶楚平¹, 李陵岚¹

(1. 湖北大学化学化工学院, 湖北 武汉 430062; 2. 华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510641)

摘 要: 比较了水性环氧树脂涂料与溶剂型环氧树脂涂料、单组分乳胶涂料的成膜过程, 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。环氧树脂乳胶粒的尺寸是影响水性环氧涂料成膜的最重要因素, 乳胶粒的界面黏度, 环氧树脂的玻璃化温度, 固化剂与环氧树脂的相容性以及涂装施工的环境温度、湿度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: 水性环氧树脂涂料; 固化; 成膜机理; 乳胶粒径

中图分类号: TQ630.7

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X(2009)02-0043-03

Study on the mechanism of film formation of two-component waterborne epoxy resin coatings // ZHOU Li-xin*, YANG Zhuo-ru, YE Chu-ping, LI Ling-lan

Abstract: The film formation processes of waterborne and solvent-based epoxy resin coating materials as well as single-component emulsion coating material 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 is the most important influencing factor and the interface viscosity of emulsion particle, the vitrification temperature of epoxy resin, the compatibility of epoxy resin and curing agent as well as the temperature and humidity of construction site have important effect on the film formation, consequently affecting the physical and chemical performance of film.

Keywords: waterborne epoxy resin coating material; curing; film formation mechanism; emulsion particle size

First-author's address: College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China

1 前言

环氧树脂涂料附着力高、防腐性能优良, 是目前应用数量最多、应用范围最广的重防腐涂料之一。世界每年大约 40% 以上的环氧树脂用于制造涂料, 其中大部分用于金属的防腐蚀领域。环氧树脂优异的性质

不仅在溶剂型防腐涂料中得到了充分体现, 而且国外水性环氧防腐涂料也成为了发展最快的水性防腐涂料品种^[1]。

涂料的固化成膜是指涂覆到基材表面的涂料由液态(或粉末态)转化成无定型固态薄膜的过程, 这一过程也称为涂料的固化或涂料的干燥。涂料的固化成膜是一个复杂的物理或物理化学过程, 按成膜机理不同, 可分为溶剂挥发成膜、热熔融冷却成膜、化学成膜、乳胶凝聚成膜等多种方式。对于不同的涂料体系, 其成膜方式可能是单一的, 也可能是上述几种甚至全部成膜机理的综合体现。环氧树脂在固化成膜过程中, 通过固化交联反应, 中小分子的环氧树脂由可溶、可熔的线形或支链分子转变成最终的不溶、不熔的体型结构, 稳定、细腻的环氧树脂水基乳液是形成高性能水性环氧树脂涂膜的基础。但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。研究和掌握水性环氧树脂涂料的固化成膜过程与特点, 对于指导水性环氧树脂涂料的实际应用具有重要意义。

2 水性环氧树脂涂料的固化成膜过程

2.1 溶剂型环氧涂料及单组分聚合物乳胶涂料的成膜过程

溶剂型环氧树脂涂料的固化成膜包含溶剂挥发成膜与化学成膜两种成膜机理。环氧树脂与固化剂均以分子形式均匀地分散在溶剂相中, 反应体系为均相体系, 环氧树脂分子与固化剂分子可以自由充分接触。随着溶剂的挥发, 环氧树脂与固化剂反应, 若固化反应完全, 则能够形成结构致密、均一的涂膜。单组分聚合物乳胶涂料的成膜是典型的高分子扩散过程, 理论上这一过程可细分为 3 个阶段: 水分挥发、乳胶粒

收稿日期: 2008-06-06 修回日期: 2008-07-07

作者简介: 周立新(1967-), 女, 博士, 副教授, 主要从事涂料等精细化工产品研究与开发。

作者联系方式: (E-mail) zhoulixin987@sohu.com。

子变形和粒子合并^[2-5]。乳胶涂料在涂覆以后，乳胶粒子仍能以布朗运动的形式自由运动。随着水分挥发，它们的运动逐渐受到限制，最终乳胶粒子相互靠近，变成紧密堆积，如图 1 所示。粒子之间形成很小的空隙并被水所充满，产生巨大的毛细管压力，随着水分的继续挥发，毛细管压力越来越大，最终克服粒子间界面膜存在的电位阻或机械位阻作用。在巨大的毛细管压力作用下，乳胶粒内的聚合物分子透过界面膜在粒子间相互扩散、融合，乳胶粒子发生自黏合作用，形成均匀的涂膜。因此，单组分聚合物乳胶涂料的成膜过程是一个纯粹的物理过程。

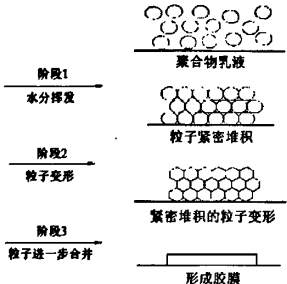


图 1 单组分聚合物乳胶涂料成膜过程
Figure 1 Film formation process of waterborne single-component polymer emulsion coatings

2.2 水性环氧涂料的成膜及其与乳胶涂料、溶剂型环氧涂料成膜过程的比较

水性环氧树脂是 O/W 乳化体系，环氧树脂以乳胶微粒的形式分散在水中，是多相分散体系。当环氧树脂与固化剂(通常是水溶性的胺、聚酰胺等)混合后，固化剂溶解在水相中，其成膜过程可用图 2 表示^[6]。

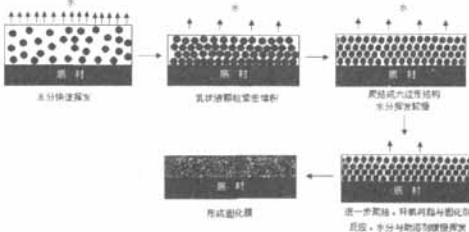


图 2 水性环氧涂料的干燥成膜过程
Figure 2 Drying and film formation process of waterborne epoxy resin coatings

水性环氧涂料涂覆后，在适宜的条件下，水分很快挥发，大部分水分挥发后，分散相微粒相互靠近，形成紧密堆积，残存少量的水填充在乳胶微粒的缝隙间，形成巨大的毛细管压力，相互靠近、堆积的乳胶微粒在毛细管压力下变形成六边形结构。与单组分聚合物乳胶涂料一样，环氧树脂以及部分固化了的环氧树脂在乳胶粒子间相互扩散，直至形成均一、连续的涂膜。

与单组分乳胶涂料不同的是，在水分挥发、粒子变形、粒子合并阶段都伴随着环氧树脂与固化剂之间的化学反应。因此，水性环氧体系的固化过程中，物理过程与化学反应交织进行，是一个典型的物理化学过程。

在固化成膜过程中，固化剂分子首先和环氧树脂分散相粒子的表面接触并在表面发生固化反应。随着交联反应的进行，环氧树脂分散相的分子量和玻璃化温度逐渐提高，使固化剂分子向环氧树脂分散相粒子内部的扩散速度逐渐变慢，这意味着环氧树脂分散相粒子内部进行的固化反应较其表面的少，内部交联密度也较低。同时，随着固化反应的进行，环氧树脂分散相粒子逐渐变硬，粒子之间相互凝结成膜的难度加大。A. Wegmann^[6]认为，水性环氧树脂涂料同溶剂型环氧树脂涂料相比，很难形成均相、完全固化的涂膜，并认为这是影响水性环氧树脂涂膜性能的首要原因。

笔者的研究表明，应用合适的工艺得到细腻稳定的环氧树脂乳液体系，并选择合适的固化剂，在适宜的固化条件下仍然能够得到防腐性能、物理机械性能等综合性能优良的水性环氧树脂涂膜，但与溶剂型环氧树脂涂膜相比，仍然存在一定的差距^[7-8]。

3 影响水性环氧涂料成膜过程的因素

环氧树脂与固化剂之间的反应场所为乳胶粒子/水的界面以及乳胶粒内部，固化剂与环氧树脂之间的固化反应速率由固化剂的扩散过程控制^[9]。乳胶粒的大小，乳胶粒的界面黏度，环氧树脂的玻璃化温度，环氧树脂与固化剂的相容性等对水性环氧树脂的固化成膜有很大的影响。

3.1 分散相粒径对水性环氧涂料成膜过程的影响

乳胶粒的大小对固化成膜过程的影响如图 3 所示^[6]。

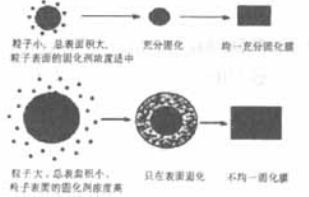


图 3 环氧树脂乳胶粒的大小对成膜过程的影响
Figure 3 Effect of emulsion particle size on the film forming process of epoxy resin coating

固化剂与环氧树脂的固化反应首先从乳胶粒界面开始，完全反应则需要透过界面膜进入到乳胶粒内部。乳胶粒粒径较小时，乳胶粒具有较大的比表面积，按比例配合的固化剂在乳胶粒表面的分布浓度较低，固化反应速率相对较慢，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。因此，能够形成均一的、固化完全的硬膜。相反，乳胶粒粒径较大时，乳胶粒的比表面积相对较小，固化剂在乳胶粒表面的浓度相对较高，乳胶粒表面快速固化。随着固化的进行，界面壳层变硬从而阻止了固化剂进一步向乳胶粒内部扩散，导致乳胶粒内部固化不完全，形成的涂膜物理化学性能下降，主要表现在涂膜的光泽度、硬度降低，涂层的渗透性增高，耐水性、耐化学品性下降，干燥时间延长。涂膜与涂料的性能与分散相粒径的关系如图4所示^[10]。

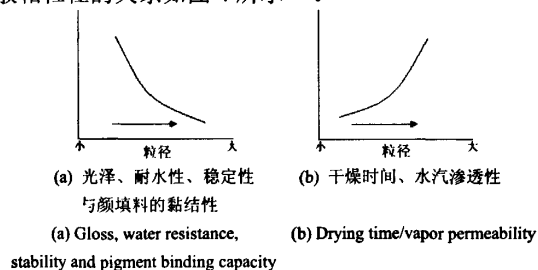


图4 涂膜与涂料的性能随分散相粒径的变化趋势
Figure 4 Variation trend of coating film and coating properties with emulsion particle size

因此，乳胶粒粒径越小，分布范围越窄，固化进行得越完全，形成的涂膜越致密均一，涂膜的物理化学性能越好。乳胶粒的大小及其分布不但是影响乳液稳定性的重要因素，也是影响涂膜最终性能的最主要的因素。

3.2 其他因素对水性环氧树脂涂料固化成膜的影响

水性环氧涂料的固化成膜反应由固化剂的扩散过程控制，分散相的界面黏度和玻璃化温度会影响固化剂的扩散速率，有可能成为固化剂向乳胶粒内部扩散的壁垒。黏度越大、玻璃化温度越高，越不利于固化剂分子的扩散。随着乳胶粒表面固化反应的进行和壳层的硬化，乳胶粒内部的固化反应最终可能进行得不完全，导致涂膜性能的下降。分散相颗粒的界面黏度、玻璃化温度与环氧树脂的种类、乳化剂的选择、乳化方式以及固化反应进行的程度等因素有关^[11]。

可用作环氧树脂的固化剂种类很多，但固化剂与环氧树脂的相容性对固化成膜有着重要的影响。固化剂与环氧树脂的相容性越好，固化剂的扩散越容易，越有利于固化。环氧树脂是亲油性的，多胺类固化剂一般是亲水的，为了改善两者的相容性，通常可将胺类固化剂改性成环氧-多胺加成物。

此外，环境温度、湿度会直接影响固化反应速率、水分挥发速率，从而影响其固化成膜。温度越高，固

化反应及水分挥发的速率都较快，如果固化速率高于水分的挥发速率，漆膜中就会凝聚水分，将会导致涂膜的性能降低。因此，水性环氧涂料施工时的温度、相对湿度、通风等条件的控制比溶剂型的更严格，施工时，相对湿度不超过85%，最好在65%以下^[12]。

4 结论

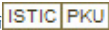
双组分水性环氧涂料是非均相体系，固化剂与环氧树脂分别位于两相中，水相中的固化剂向环氧树脂乳胶粒中的扩散控制着固化成膜过程。因此，影响固化剂扩散速率、固化剂与环氧树脂反应进程的因素都会影响双组分水性环氧树脂涂料的成膜。环氧树脂乳胶粒的大小是影响双组分水性环氧涂料成膜的最重要的因素，乳胶粒粒径小、分布范围窄有利于形成均一、致密的涂膜。分散相的界面黏度、玻璃化温度也会影响固化剂向乳胶粒内部的扩散，界面黏度大、玻璃化温度高不利于固化剂的扩散，最终会导致乳胶粒内部固化不完全而使涂膜的性能下降。固化剂与环氧树脂的相容性越好，越利于固化剂的扩散，从而有利于成膜过程。

参考文献:

- [1] 李国荣, 张慰盛, 管从胜. 重防腐涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 7.
- [2] VISSCHERS M, LAVEN J, GERMAN A L. Current understanding of the deformation of latex particles during film formation [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 30 (1/2): 39-49.
- [3] TOUSSAINT A, DE WILDE M. A comprehensive model of sintering and coalescence of unpigmented latexes [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 30 (3): 113-126.
- [4] 朱世雄, 金喜高, 陈柳生, 等. 激光共聚焦荧光显微技术研究高分子乳胶膜的深层结构形态[J]. 中国科学: B 辑, 1998, 28 (5): 453-459.
- [5] 贾世军, 陈柳生, 金喜高. 微乳液聚合和寡链高分子凝聚态研究进展[J]. 功能高分子学报, 1997, 10 (3): 408-417.
- [6] WEGMANN A. Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32 (1/4): 231-239.
- [7] 周立新. 环氧树脂的相反转乳化与水性环氧树脂防腐涂料的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2004: 90-102.
- [8] 周立新, 杨卓如. 水性环氧防腐涂料的研制[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26 (4): 28-31.
- [9] WISANRAKKIT G, GILLHAM J K. The glass transition temperature (T_g) as an index of chemical conversion for a high- T_g amine/epoxy system: chemical and diffusion-controlled reaction kinetics [J]. Journal of Coatings Technology, 1990, 62 (783): 35-50.
- [10] REITANO P A, SZURGYLO T. Using emulsifier to improve water-reducible resin systems [J]. Modern Paint and Coatings, 1990 (7): 44-47.
- [11] 陶永忠, 陈铤, 顾国芳. 室温固化水性环氧树脂涂料[J]. 涂料工业, 2001, 31 (1): 36-38.
- [12] 庞启财. 水性工业重防腐涂料[J]. 现代涂料与涂装, 2003 (2): 16-19.

[编辑: 韦凤仙]

双组分水性环氧涂料固化成膜机理探讨

作者: [周立新](#), [杨卓如](#), [叶楚平](#), [李陵岚](#), [ZHOU Li-xin](#), [YANG Zhuo-ru](#), [YE Chu-ping](#),
[LI Ling-lan](#)
作者单位: [周立新, 叶楚平, 李陵岚, ZHOU Li-xin, YE Chu-ping, LI Ling-lan\(湖北大学化学化工学院, 湖北, 武汉, 430062\)](#), [杨卓如, YANG Zhuo-ru\(华南理工大学化工与能源学院, 广东, 广州, 510641\)](#)
刊名: [电镀与涂饰](#) 
英文刊名: [ELECTROPLATING & FINISHING](#)
年, 卷(期): 2009, 28(2)
被引用次数: 3次

参考文献(12条)

1. [李国莱;张慰盛;管从胜](#) [重防腐涂料](#) 1999
2. [VISSCHERS M;LAVEN J;GERMAN A L](#) [Current understanding of the deformation of latex particles during film formation](#)[外文期刊] 1997(1/2)
3. [TOUSSAINT A;DE WILDE M A](#) [A comprehensive model of sintering and coalescence of anpigmented latexes](#) [外文期刊] 1997(03)
4. [朱世雄;金喜高;陈柳生](#) [激光共聚焦荧光显微技术研究高分子乳胶膜的深层结构形态](#) 1998(05)
5. [贾世军;陈柳生;金熹高](#) [微乳液聚合和寡链高分子凝聚态研究进展](#)[期刊论文]-[功能高分子学报](#) 1997(03)
6. [WEGMANN A](#) [Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coatings](#)[外文期刊] 1997(1/4)
7. [周立新](#) [环氧树脂的相反转乳化和水性环氧树脂防腐涂料的研究](#)[学位论文] 2004
8. [周屯新;杨卓如](#) [水性环氧防腐涂料的研制](#)[期刊论文]-[电镀与涂饰](#) 2007(04)
9. [WISANRAKKIT G GILLHAM J K](#) [The glass transition temperature\(Tg\) as an index of chemicl conversion for a high-Tg amine/epoxy system:chemical and diffusion-controlled reaction kinetics](#) 1990(783)
10. [REITANO P A;SZURGYJLO T](#) [Using emulsifier to improve water-reducible resin systems](#) 1990(07)
11. [陶永忠;陈铤;顾国芳](#) [室温固化水性环氧树脂涂料](#)[期刊论文]-[涂料工业](#) 2001(01)
12. [庞启财](#) [水性上业重防腐涂料](#)[期刊论文]-[现代涂料与涂装](#) 2003(02)

引证文献(3条)

1. [姚唯亮;杜飞飞;孙凌](#) [新型水性环氧体系在防腐涂料中的应用前景](#)[期刊论文]-[上海涂料](#) 2011(9)
2. [张永涛;刘晓暄](#) [真空镀膜涂料的研究进展](#)[期刊论文]-[涂料工业](#) 2011(5)
3. [王永珍;张亚峰;邝健政;高南;徐宇亮](#) [自乳化水性环氧涂料的研究](#)[期刊论文]-[涂料工业](#) 2011(3)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_ddyts200902014.aspx