

# 双组分胺固化水性环氧防腐底漆应用配方的探讨

马继亮

(大昌华嘉化学国际贸易(上海)有限公司, 上海 200233)

**摘要:** 从实际应用的角度讨论常温胺固化双组分水性环氧防腐底漆性能的影响因素, 概括了水性环氧体系中环氧乳液、分散体和固化剂的分类特点, 以及不同体系的配方特点、成膜机理和固化成膜的变化过程。同时也从高性能配方设计和施工应用的视角对该体系中成膜树脂的选择、优化和固化剂的搭配, 成膜助剂的影响, 各种功能性助剂的选用与平衡, 功能性填料的作用和不同类型防锈颜料的防锈机理和应用特点, 环氧基与固化剂活泼氢的当量比对涂料和涂膜性能的影响等进行了比较全面的介绍。

**关键词:** 双组分胺固化水性环氧; 防腐底漆; 高性能配方

**中图分类号:** TQ637.81      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1007-9548(2025)08-0006-07

## A Brief Discussion on How to Develop and Optimize the Formulation of 2K Waterborne Amine-epoxy Anti-corrosion Primer

MA Ji-liang

(DKSH Performance Materials China Co., Ltd., Shanghai 200233, China)

**Abstract:** Based on practical experience and from the perspective of formulator, key factors on performance of 2K waterborne epoxy-amine anti-corrosion primer were introduced in this paper, types and characteristics of epoxy emulsions, dispersions and curing agents used in water-borne epoxy system as well as formulation features, film-forming mechanism and the process of curing were summarized. Meanwhile, how to choose, balance and optimize binders, coalescing agent, additives, function fillers and various anti-corrosion pigments in high performance formulations, as well as performance dependent on the equivalent ratio of epoxy groups to active hydrogen also were introduced comprehensively based on viewpoints of formulators and application.

**Key words:** 2K waterborne amine-epoxy; anti-corrosion primer; high performance formulation

### 0 引言

环氧树脂作为最大的热固性树脂之一, 因其卓越的性能, 从国民生活到军事、国防都有着非常广泛的应用<sup>[1]</sup>。据统计 2017 年世界环氧树脂使用量 300 多万 t, 环氧树脂用量占比最大的属于涂料领域, 约占总量的 50%<sup>[2-4]</sup>, 见图 1。环氧涂料以环氧树脂为主要成膜物质, 具有附着力好、耐化学品性能突出、硬度高和热稳

定性好等特点, 被大量使用在汽车、食品加工、轻工业、海洋工程、船舶和防腐以及电子工业等领域。传统溶剂型环氧涂料含有较多有机溶剂, 在生产和使用过程中会消耗大量的能量, 并产生有害挥发性有机物 (VOC)<sup>[5-6]</sup>。随着人们健康意识的增强、溶剂价格的上涨以及环保法规的加强和完善, 企业更加重视环保型涂料技术的开发<sup>[7]</sup>。水性环氧涂料作为被商业化引入的一种环境友好型涂料体系, 具有巨大的潜力和应用前景, 已逐渐成为地坪涂料、交通工具涂料和工业维护防腐涂料等领域的首选<sup>[8-10]</sup>。自从 20 世纪 60 年代开始研究环氧树脂的水性化以及 70 年代开发出第一代水性环氧树脂体系以来, 水性环氧经过不断地改进和换代,

收稿日期: 2024-08-09

作者简介: 马继亮(1983—), 男, 硕士, 主要从事汽车修补漆、大巴、铁路以及轨道交通等车辆相关涂料的应用研究工作。E-mail: David.ma@dksh.com。

其性能已越来越接近或达到传统溶剂型环氧<sup>[1]</sup>。常温胺固化水性双组分环氧防腐底漆,因其对金属基材优异的附着力、良好的耐腐蚀性以及突出的耐化学介质性等,广泛应用于汽车修补漆、工程机械、巴士车辆、铁路运输、高铁以及轨道交通等领域。

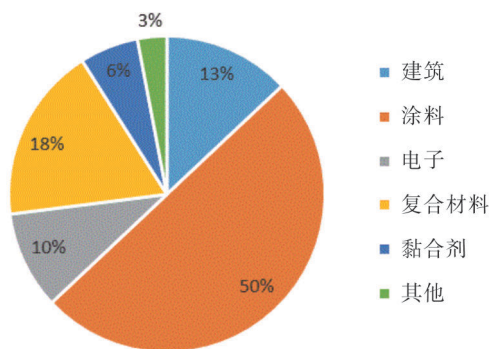


图1 环氧树脂各行业用量分布

### 1 双组分水性环氧涂料构成

双组分水性环氧涂料分为主体树脂和固化剂两个组分,一般会按照常规的双组分配方一样把颜填料和助剂加入到主体树脂组分中,有时也会把颜填料等组分全部加在固化剂组分中,出于配方稳定性和两组分配比的特定需求,也有两个组分都加入部分颜填料。主体树脂组分为小分子液体环氧、高分子环氧乳液或高分子固体环氧分散体;固化剂组分为胺类以及加成物,常用的多为亲水改性聚酰胺、聚胺基多胺以及脂肪胺或脂环胺等的加成物;它们和在涂料生产中起作用的润湿剂、分散剂和消泡剂,在运输和储存阶段起作用的防沉剂、流变剂以及施工应用阶段的防闪锈、流平、抗流挂等助剂,改善涂层与基材附着力的偶联剂,以及各种结构的起物理防锈和化学防锈的防锈颜料,赋予涂层各种性能的功能填料、助溶剂、成膜助剂等共同构成双组分水性环氧涂料的基本框架。

### 2 双组分水性环氧涂料成膜、固化机理

水性环氧树脂体系的发展历史表明在其发展过程中先后经历了两种不同的技术路线,但是其各有不同的优缺点,依据体系中所用环氧树脂的物理状态把它们分为I型体系和II型体系两大类<sup>[12-13]</sup>。GALGOCI E

等<sup>[14]</sup>按照两个组分的物理形式将常温固化双组分水性环氧涂料细分为5种类型,见表1所列。I型环氧体系以环氧当量(EEW)在175~240之间的液体或半固体环氧为主成膜物,固化剂在两组分混合后不仅充当交联剂同时也承担着乳化环氧树脂的作用。在大部分情况下,即使不加入助溶剂,固化剂也能很好乳化环氧组分并形成聚结良好、涂膜均一、性能优异的涂层,因此I型环氧体系能够做到不含有有机挥发物的零VOC涂料。II型环氧体系是将环氧当量(EEW)在450~650之间的高分子量固体环氧树脂按特有的工艺和专用的设备预分散而形成的液体乳液或固体分散体,由于在制备过程中已经被预先乳化成具有一定乳化能力的较稳定状态,固化剂只需要起到固化交联作用,不再需要其必须具备乳化环氧树脂的功能,像环氧树脂一样只作为一个单独的分散相存在于体系内。因此成膜助剂的选择和使用是获得高质量涂膜非常关键的因素,通常情况下,在II型环氧的加工、制造过程中使用和含有的溶剂量不能充分满足粒子的聚结成膜,为了确保能够获得高质量的涂膜,必须在制作配方的过程中额外加入一些共溶剂。

表1 常温固化双组分水性环氧涂料分类

类型	环氧树脂	固化剂
1	液体或液体乳液	水溶性固化剂
2	固体分散体	水溶性固化剂
3	液体或固体乳液	含酸性基或胺基官能团丙烯酸分散体
4	液体或液体乳液	胺分散体
5	固体分散体	胺分散体

双组分水性环氧是一种多相体系的涂料,其成膜机理既不同于聚合物乳液也不同于双组分溶剂型环氧。在溶剂型体系,树脂和固化剂都是以分子形式溶解在溶液中的均相体系,随着溶剂的挥发,树脂和固化剂发生交联而形成三维网状形态的均一、连续的涂膜。双组分水性环氧涂料一般是两相或多相体系,ALEX WEGMANN<sup>[15]</sup>认为水性环氧体系的成膜过程是由水包油转变为油包水的相反转过程,其成膜过程如图2所示。

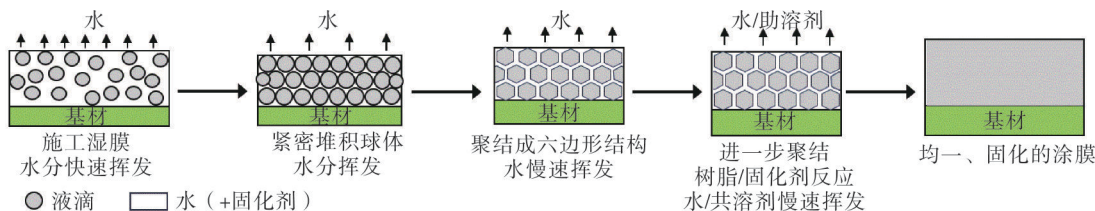


图2 水性涂料成膜示意

水作为连续相的分散介质,树脂液滴是分散相。涂膜施工后,随着大部分水分挥发、逃离涂膜后,颗粒之间相互靠近,形成紧密堆积的球体;由于水分的进一步挥发,紧密堆积的球体进一步聚结形成六边形结构,在此阶段固化剂和树脂发生交联反应而形成均一的固化膜。因此环氧树脂乳液分散相的粒径越小,与固化剂的相容性越好,越容易和固化剂融合并固化。由于固化是由环氧胶颗粒表面的固化剂颗粒扩散到胶粒内部的扩散控制过程,乳胶粒越小,胶粒的总表面积较大,而且表面固化剂浓度相对较低,表面固化速度就越慢,固化剂分子有足够的时间扩散到胶粒内部进行固化反应,形成均一且固化完全的膜。而对于粒径较大的乳胶粒,表面的固化剂分子需要很长的时间才能扩散到胶粒内部,此时胶粒表面高浓度的固化剂已经开始反应并硬化,阻止了固化剂的进一步扩散,影响涂膜最终的交联。I型环氧体系和II型环氧体系其固化成膜机理在环氧树脂与固化剂形成胶粒的路径也略有不同,I型环氧混合工艺与成膜机理如图3所示,II型环氧混合工艺与成膜机理如图4所示。对于I型环氧体系,由易于乳化的低分子量液体环氧树脂和水性环氧固化剂组成,胺固化剂具有很好的水溶性并完全溶解在水相中<sup>[9]</sup>。当环氧树脂和水溶性固化剂混合后,固化剂首先对环氧树脂进行乳化而形成包含环氧树脂和固化剂的乳液颗粒。对于II型环氧体系,由高分子量固体环氧树脂乳液或分散体与水性环氧固化剂组成<sup>[17]</sup>,疏水的环氧树脂分子经过引入亲水链端表面活性剂得到比较稳定的环氧树脂乳液或分散体,不再需要固化剂对其进行乳化,因而固化剂充当交联、固化功能。当水性固化剂和环氧树脂混合后,形成内部是固体环氧而外部是固化剂的乳液颗粒。

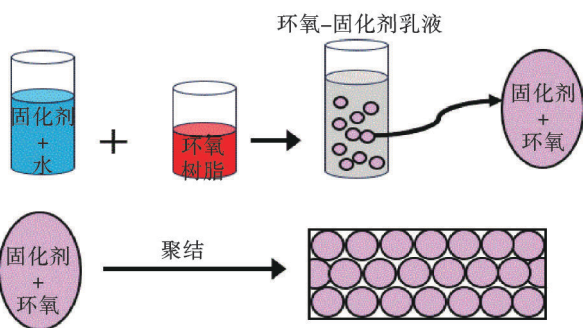


图3 I型环氧混合工艺与成膜机理

常温双组分水性环氧涂料的交联固化过程见图5,包括水分的挥发、粒子的聚结、固化剂的扩散和交联等一系列物理和化学交织的复杂过程。

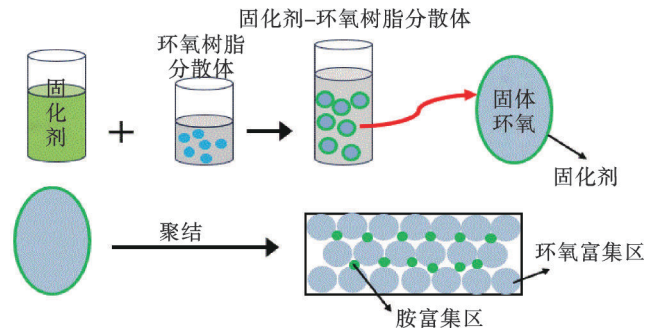


图4 II型环氧混合工艺与成膜机理

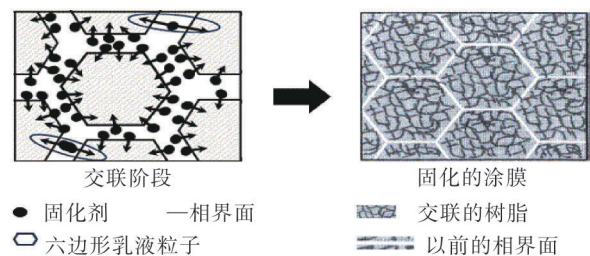


图5 水性双组分环氧涂料交联固化示意

CROLL S G<sup>[18]</sup>把水性涂料干燥过程分为4个不同阶段,如图6所示。第1阶段是水和助溶剂的自由挥发;第2阶段干燥速率接近恒定,但是其速率比前一阶段的自由蒸发速率低;第3阶段是降速过程,干燥速度属于扩散控制,与表面水的浓度成比例;随着时间的推移和水分进一步挥发,干燥进程进入第4阶段,固化的涂膜中水分接近一常数,固化涂膜形成。

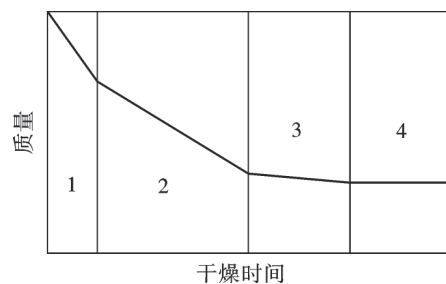


图6 水性环氧涂料干燥的4个阶段

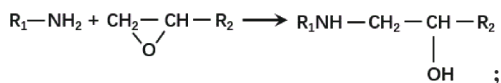
双组分环氧涂料常温固化历程比较复杂,开始阶段固化温度 $T_{固}$ 远远高于体系的玻璃化温度 $T_g$ ,完全满足成膜的温度条件,随着反应的进行,体系的 $T_g$ 逐渐升高并达到凝胶点,甚至趋向于无限增大,这时体系中物料组分的迁移性降低,交联反应也受扩散控制。在固化成膜的后期阶段特别是玻璃化之后,反应速率极低,原料组分处于一个“冻结”状态,处于此阶段的组分在不改变反应条件的情况下不能够达到完全反应。处于“冻结”状态的组分表面看起来和完全固化的部分一

样,但其机械性能和化学完整性较差。通过提升固化温度(如加热)来增加环境温度与聚合物的  $T_g$  的温度差,能够避免出现固化组分出现“冻结”状态。对于常温固化的双组分环氧涂料来说,通过强制烘烤(如 70 或 80  $^{\circ}\text{C}$ )能够优化涂膜的固化条件和涂膜性能。

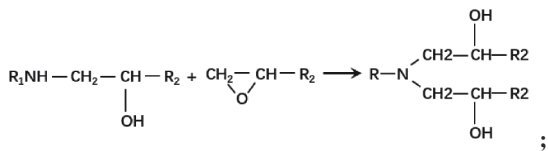
### 3 水性环氧涂料化学反应

环氧树脂分子含有羟基和环氧基两种活性反应基团,在不同条件下可以与多元胺类、咪唑类、硫醇类、异氰酸酯以及酸酐等多种物质固化交联,形成三维立体网络结构。多元胺类固化剂主要应用于水性涂料和胶黏剂的固化,包括酰胺化多胺、聚酰胺、多胺-环氧加成物等种类,几乎占到环氧固化剂总量的 70%<sup>[19]</sup>。这类固化剂的化学反应机理主要包含 3 个阶段,具体如下。

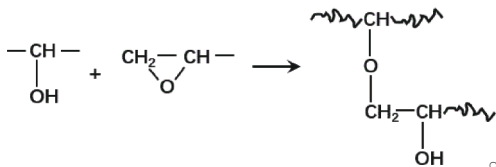
第一阶段:伯胺与环氧基团反应生成仲胺



第二阶段:仲胺与环氧基团反应



第三阶段:胺基、羟基与余下环氧基团反应生成三维网状结构



首先固化剂分子中自带的伯胺与环氧基团中位阻较小的碳原子发生亲核反应,环氧基团打开后,一端碳连接含有新形成的羟基而另一端连接形成的仲胺基;然后,新形成的仲胺基和分子中含有的仲胺基与环氧基团发生同样的亲和反应,生成含有叔胺基和一个新羟基的分子;最后,没有活性氢的叔胺基的活泼孤电子对与环氧基的碳原子键合、开环而引发阴离子加聚反应或者引发环氧键上生成的羟基与环氧树脂中的环氧键继续反应,形成巨大的交联网状结构。根据反应过程和性能检测,第一步和第二步为主反应,相对于前两步的反应,第三步反应是否可以忽略主要取决于胺类固化剂的结构和类型<sup>[20]</sup>。如果是脂肪胺类,第三步的反应程度很小,可以忽略不计;如果是芳香胺,活性较高,第三步的反应程度较大,则不可以忽略。

## 4 双组分环氧涂料的影响因素

### 4.1 配方部分

双组分水性环氧防腐底漆配方组分有成膜物质、助溶剂、成膜助剂、着色颜料、防锈颜料、填料、防闪锈

剂、附着力促进剂以及其他助剂。金属防腐涂料主要通过以牺牲比基体铁活性更高的金属的电化学保护、成膜物与颜填料形成钝化层的隔离和屏蔽作用、防锈颜料改变金属表面性能并钝化基体金属的钝化和缓蚀作用以及绝缘性优异涂膜的电阻效应等方面达到防腐目的<sup>[21]</sup>。防锈底漆既要兼顾与底材和面漆的配套性又要具有防锈效果,通过选择不同类型和作用机理防锈颜料的搭配,不同功能的填料、助剂的加入来优化其综合性能。一般颜基比(P/B)设计在 1.5~1.8,涂膜的综合性能较好,颜料体积浓度(PVC)相对于 P/B 对配方的设计更精准一些,经过一些试验验证随着双组分水性环氧防腐底漆 PVC 的提高,涂层的附着力、耐水性、耐盐雾性都相应地降低,通常情况下 PVC 设定在 30%~40%时,涂膜能够更好地平衡各方面性能。

#### 4.1.1 环氧树脂、固化剂

环氧树脂是含有 2 个及以上环氧基团的低分子量预聚物。应用在低温固化环氧防腐涂料里的环氧树脂以缩水甘油醚类化学结构为主,双酚 A 型是目前应用最多的通用型环氧树脂,占了整个环氧树脂量的 90%以上<sup>[22]</sup>。

环氧树脂分子中各类官能团为树脂及涂料提供了较多的功能,羟基和醚提供了强力的润湿性、黏结性和广泛的与基材附着力<sup>[23]</sup>;环氧基团提供涂料体系的反应活性,使固化涂膜具有很强的内聚力和黏结力;醚键的存在以及与 C—C 键的组成使得分子具有很好的柔韧性和树脂的耐碱性;同时苯环的存在提高了涂层的刚性、硬度和耐热性<sup>[24]</sup>。环氧树脂 HLB 值在 3 以下,具有较强的疏水性,水性体系的环氧树脂是通过将油性环氧分子乳化、引入亲水链段等水性化技术处理并使其稳定分散在水中<sup>[25]</sup>。双组分水性环氧涂料是通过环氧树脂与固化剂反应成膜,固化剂对于最终涂膜的物理和化学性能至关重要。室温固化双组分水性环氧体系使用脂肪族改性多元胺类,如聚酰胺、聚胺基多胺以及多胺-环氧加成物等,不同种类水性环氧固化剂对比如表 2 所列。

表 2 不同种类水性环氧固化剂对比

类型	结构	特点
聚酰胺	C <sub>36</sub> 二聚脂肪酸与多元胺缩聚产物	相容性较好,适用期较短,柔韧性差,不包含双键易被氧化
酰胺化多胺	C <sub>18</sub> 单脂肪酸与多元胺缩聚产物	适用期长,施工性好,相容性差,易发生相分离、固化不充分
多胺-环氧加成物	环氧树脂与多元胺加成物	综合性能好

相比较而言,酰胺化多胺和聚酰胺类固化的涂膜

耐介质性较差,而且在常温下固化反应速度较慢<sup>[20]</sup>,多胺-环氧加成物类固化剂由于在胺分子上引入了环氧树脂,增加了与成膜物环氧树脂的相容性,其本身又具有较好的水溶性,因此这类固化剂体系综合性能良好。环氧树脂和固化剂的搭配是搭建配方时最重要的考量因素,两者要有良好的相容性、相近的 HLB 值以及溶解度参数,从而更利于两相的均匀混合、固化,形成最佳的固化涂层。

#### 4.1.2 助溶剂和成膜助剂

双组分水性环氧涂料体系一般情况下都需要添加亲水性有机溶剂作为其助溶剂或成膜助剂,I 型液体环氧体系可以不加成膜助剂而使用 12~14 个碳醇的缩水甘油醚活性稀释剂,做到零 VOC 涂料。成膜助剂以高沸点的醇醚为主,也有部分醇类、酮类和酯类溶剂。醇类因其与体系混溶性不好,不加或少加,酯类可以加一些亲水性好的,常见的有乙二醇丁醚、乙二醇单正丙醚、乙二醇苯醚等乙二醇系类以及丙二醇甲醚、丙二醇丙醚、丙二醇苯醚、二丙二醇甲醚、二丙二醇丁醚、三丙二醇丁醚等丙二醇系列和二丙酮醇、苯甲醇、丙三醇等。成膜助剂可以降低树脂在交联过程中体系的最低成膜温度,促进乳胶粒子的塑性流动和弹性形变,改

善粒子成膜时的聚结性能;促进固化剂分子扩散和两相组分的相容性,同时还可以调节涂料的黏度和外观,提高体系开放时间和涂料的冻融稳定性、颜料润湿性、涂膜流平性,也有利于施工过程中空泡和针孔问题的解决。成膜助剂的添加须结合性能和施工条件并通过梯度试验确定其种类、比例和最佳添加量。成膜助剂添加量不足会使得涂料不能形成连续、完整的涂膜,而添加量过多一方面多余的成膜助剂长期残留在涂层中,降低涂层的耐性,另一方面也增加了 VOC 的排放量。

#### 4.1.3 防锈颜料和功能性填料

水性防腐底漆含有大量的功能性填料和防锈颜料,与钛白、炭黑以及一些提供遮盖的氧化铁黄、铁红等无机颜料共同构成底漆的颜填料体系。水性体系颜填料具有选择性,依据颜填料的吸水、吸油值低,水溶性离子盐含量低以及不与体系的树脂、固化剂反应的原则进行筛选。防锈颜料包括以物理防锈为主的氧化锌、云母粉、云母氧化铁、玻璃鳞片、铝粉等和以化学防锈为主的改性磷酸锌、磷酸铝锌、三聚磷酸铝、偏硼酸钡等以及具有复合防锈功能的复合钛铁粉、离子交换型防锈颜料(GRACE A 系列和 C 系列产品)等<sup>[27]</sup>。常见防锈颜料及其防锈机理如表 3 所列。

表 3 常见防锈颜料及其防锈机理

名称	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	吸油量/(mL·(100 g) <sup>-1</sup> )	防锈机理
氧化锌	5.5	<12	形成致密而稳定的氧化锌层
云母粉	2.8	56~74	细鳞片状结构,平行取向排列,物理阻隔
云母氧化铁	5.0	14	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,结构类似云母状,物理屏蔽作用
玻璃鳞片	1.6		平行、重叠排列,物理屏蔽和阻隔腐蚀介质
铝粉	2.7		片状结构,形成十几层平行排列,物理屏蔽腐蚀介质
改性磷酸锌	2.5~3.0	20~30	磷酸锌在金属腐蚀时在其表面和 Fe <sup>3+</sup> 形成牢固且致密的 Fe[Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]络合物沉淀层而抑制阳极反应,同时 Zn <sup>2+</sup> 与阴极的 OH <sup>-</sup> 生成 Zn(OH) <sub>2</sub> ,达到阴极极化作用,还与体系中羟基、羧基络合提高涂层附着力和抗渗性
三聚磷酸铝			解离生成的三聚磷酸根离子(P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sup>3-</sup> 对腐蚀生成的 Fe <sup>3+</sup> 有很强的螯合作用,在涂层与基材表面形成钝化膜而阻止基材的进一步腐蚀
偏硼酸钡	3.3	30	提供初期防腐性,高碱性可以中和酸性离子;硼酸盐离子钝化、形成保护层
复合钛铁粉	3.0~4.5	10~25	以 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 为载体的复合粉,由于纳米改性材料大大改善涂层中粉料的填充致密度从而提高对腐蚀介质的屏蔽作用,比表面积大的纳米材料与其他组分产生混合相间很大的作用力而显著提升附着力;以聚磷酸钛(铁)为载体的复合粉,磷酸根与铁生成附在基材表面牢固的磷酸铁络盐,纳米材料的引入形成超常致密漆膜,有效阻隔、屏蔽侵蚀介质的进入
离子交换无定形二氧化硅	1.8	60~80	二氧化硅颗粒吸附侵蚀离子并置换钙离子;二氧化硅颗粒释放出离子并反应得到 CaSiO <sub>3</sub> 和 Fe <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 复合钝化物,沉积在涂层和基材界面形成稳定的保护层

功能性填料可以改善涂料中的一些性能,如流平性、不渗透性、光泽度、储存稳定性和耐磨性等,同时也提高了涂料的固含并降低涂料成本和 VOC。碳酸钙在

防锈底漆中既有补强和填充作用,提高硬度、耐磨性和悬浮性,又能吸收酸性介质,由于水解生成氢氧化钙,从而增加对底材的附着力,有利于防锈和防沉。硫酸钡

易于研磨、填充性好、流平性好、不渗透性好,提高漆膜的硬度和耐磨性。滑石粉是含有硅酸镁的水合物,片状结构的滑石粉的不同片层之间通过微弱的范德华力连接,相邻层间在外力作用下极易产生滑动,能够提高其他颜料颗粒的悬浮性和涂料的抗流挂性,增强涂膜的打磨性,降低涂膜收缩率以及吸收涂膜收缩时的伸缩应力,降低或避免漆膜的开裂。高岭土与滑石粉一样属于硅酸盐类填料,主要成分为水合硅酸铝,在底漆中可以改进分散体系颗粒的悬浮性,防止颜料沉降,并在一定程度上增强漆膜硬度。

在设计底漆配方选择防锈颜料和功能填料时,通过不同防锈机理颜料的复配达到优异的防锈效果,同时在选择填料时要兼顾功能性和施工性相匹配,尽最大可能地发挥填料在涂料体系中的作用。对耐酸、碱介质要求比较突出的场所可以稍多采用氧化铁红和硫酸钡这类对酸、碱比较稳定的物质;若从提高涂膜耐化学品性和机械性能考虑,可以多筛选片状结构的云母和滑石粉;考虑到胺类固化剂的碱性,一般应避免把酸性和吸水性高的颜填料引入体系。

#### 4.1.4 配方助剂

相对于溶剂型环氧底漆配方而言,除了溶剂型体系里的常规分散剂、流平剂外,水性环氧体系里还需要加入基材润湿剂、消泡剂、防闪锈剂、附着力促进剂等,特别要关注整个流变体系的建立。由于水性涂料里的溶剂由传统的有机溶剂替换成表面张力很高的水,导致水性涂料对基材的润湿、渗透和铺展能力大大降低,必须加入硅类或聚合物类润湿剂来提高整个体系的润湿性能。由于各种表面助剂的引入也导致水性涂料体系的泡沫很多,必须额外加入消泡剂来抑制泡沫的产生并释放或消除已经产生的泡沫,在研磨阶段加入改性有机硅消泡剂并配合调稀阶段加入非硅类且与体系相容性相对较好的聚合物消泡剂,可减少或消除泡沫带来的漆膜弊病。防闪锈剂有亚硝酸钠溶液、有机缓蚀剂等类型,可以单独使用也可以两者搭配在配方中。由于环氧水性涂料体系含有不少醇或醇醚助溶剂以及固化剂中部分游离小分子胺不利于体系的增稠和缔合,再加上一些厚膜施工要求,环氧体系的流变助剂选择有一定难度。水性环氧体系控制流变和增稠常见有两个方向来优化体系流变特性,更好地平衡流平和流挂性能。一个是水性聚酰胺蜡浆搭配提供中高剪增稠范围的聚氨酯增稠剂,如海名斯水性聚酰胺蜡 THIXATROL P2100W,另一个是膨润土预凝浆搭配中高剪切增稠的聚氨酯增稠剂,如膨润土Bentone EW NA、LT、DE等产品,聚氨酯增稠剂 Rheolate 350D。

#### 4.1.5 胺活性氢/环氧当量比、适用期

双组分中环氧树脂和胺的参数对涂料的制备、应用和涂膜的性能都起着至关重要的作用。适用于常温双组分胺固化体系的环氧树脂一般是分子量 400 以内的液体环氧和分子量在 900~1 100 的固体环氧乳液或分散体,广泛用作一般工业、汽车修补、船舶和重防腐的环氧底漆。环氧树脂环氧当量、胺固化剂的活性氢当量都影响着涂料的使用和性能。环氧当量越高则固化交联的密度越低,漆膜的硬度和耐性会下降;胺固化剂的活性氢当量低和固体含量的提高能够加快反应速度并提高漆膜的干燥速度;胺的活性氢当量高,则反应活性低,与环氧树脂固化反应的时间长,有利于在漆膜干燥过程中各组分的均匀分布,能够延长适用期,减少涂膜缺陷并提高漆膜抗渗透能力。胺固化剂的活性氢与环氧的当量比决定着涂料的性能,不同比值影响到涂膜的耐化学品性、防腐性、耐磨性和适用期,但是对于不同的体系,当量比也不相同。

环氧 I 型体系,胺固化剂和液体环氧能够完全反应,当量比按照 1:1 或者环氧稍微过量一点(一般过量 5%~10%,最多 20%)可以明显改善涂膜的耐水性和硬度,形成综合性能较好的涂膜。当两个组分混合后, I 型体系的黏度像溶剂型双组分环氧一样随着时间的推移逐渐升高,直至到凝胶,因此该体系具有可视的反应终点和适用期,而且适用期较短(1~2 h)。环氧 II 型体系,两个组分混合在水中大部分仍然是处在独立的两个相中,在固化交联过程中会出现富氧区和富胺区,亲水性的胺过量会导致耐水和耐腐蚀性能降低。一般在环氧底漆配方设计中也是采用环氧过量,设置活性氢与环氧当量比为 0.5~0.8,由于相对亲油的环氧树脂过量有助于提高涂膜耐水性和抗腐蚀性,有些情况下也有通过固化剂过量来提高涂膜固化速度和交联密度来改进涂膜的干燥性、耐溶剂和耐污性。环氧 II 型体系的适用期判断比较复杂,当两组分混合后,环氧树脂以微粒状态分散在胺固化剂水溶液中,体系的黏度主要由水相黏度决定。随着时间的推移,固化剂粒子不断接触环氧树脂表面并扩散到其内部,导致水相中固化剂浓度降低并表现为体系黏度略微下降<sup>[29]</sup>。当环氧颗粒表面黏度达到一定程度,固化剂分子的扩散速度逐渐减慢甚至有停止的趋势,整个体系黏度基本保持不变。所以该体系的适用期不能通过黏度变化来判断,可以通过光泽、附着力、耐介质性等的变化判定其适用期,相对于 I 型体系,其适用期稍长(2~6 h)。

#### 4.2 施工和环境因素

施工和环境因素是开发涂料配方时必须考虑的一

个重要因素,而且它对水性涂料的影响远大于对溶剂型涂料的影响。双组分水性涂料成膜过程都涉及到水的挥发和成膜物的交联两个过程,通过控温、控湿、通风等方式来降低施工风险,提升涂膜品质。双组分水性涂料施工窗口:温度 15~30 ℃,相对湿度 30%~80%。极端的施工条件不利于优异涂膜的形成和涂料真实性能的呈现。

## 5 结语

双组分水性环氧防腐底漆配方设计不仅涉及配方中树脂、固化剂、助剂、PVC、胺的活泼氢与环氧的当量比、各种防锈颜料和填料的选择及比例,还要涉及到施工条件和应用,在一般原则指导下结合具体应用方向不断调整、完善配方,达到广泛的施工应用性和高涂膜性能的结合。

## 参考文献:

- [1] 祖立武,李纪东,刘嘉欣,等.环氧树脂改性国内外研究现状[J].化工新型材料,2022(12):6-11.
- [2] KUMAR, SUDHEER, KRISHNAN, et al. Synthesis and characterization of petroleum and biobased epoxy resins: a review [J]. Polymer International, 2018, 67(7): 815-839.
- [3] KUMAR S A, DENCHEV Z. Development and characterization of phosphorus-containing siliconized epoxy resin coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 66(1): 1-7.
- [4] VOM SAALF S, HUGHES C. An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment [J]. Environmental Health Perspectives, 2005, 113(8): 926-933.
- [5] DE MEIJER M. Review on the durability of exterior wood coatings with reduced VOC-content [J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 43(4): 217-225.
- [6] TANABE H, OHSUGI H. A new resin system for super high solids coating [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32(1-4): 197-203.
- [7] MURILLO E A, LÓPEZ B L. Novel waterborne hyperbranched acrylated-maleinized alkyd resins [J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 72(4): 731-738.
- [8] WU G, LIU D, LIU G, et al. Thermoset nanocomposites from waterborne bio-based epoxy resin and cellulose nano whiskers [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 127: 229-235.
- [9] LU Y, LAROCK R C. New hybrid latexes from a soybean oil-based waterborne polyurethane and acrylics via emulsion polymerization [J]. Biomacromolecules, 2007, 8(10): 3108-3114.
- [10] HUANG X, WEN X, CHENG J, et al. Sticky superhydrophobic filter paper developed by dip-coating of fluorinated waterborne epoxy emulsion [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(22): 8739-8746.
- [11] HARE C H. Water based epoxies: state of the art and new development [J]. Modern Paint and Coatings, 1996, 2: 21-32.
- [12] WALKER F H, COOK M I. Two-component waterborne epoxy coatings [J]. ACS Symposium Series, 1997, 663: 71-93.
- [13] DUBOWIK D A, LUCAS P A. A novel waterborne epoxy resin for zero-VOC, two-component coatings [J]. Surface Coatings International, Part A, 2001(3): 126-130.
- [14] GALGOCI E, KOMAR P C. New waterborne epoxy system for ambient cure coatings [J]. European Coatings Journal, 1998: 342-349.
- [15] ALEX WEGMANN. Chemical resistance of waterborne epoxy-amine coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 1997 (32): 231-239.
- [16] 陶永忠,陈铤,顾国芳. I型水性环氧树脂涂料的研制 [J]. 胶体与聚合物, 2001(2): 19-22.
- [17] 陈铤,顾国芳. II型水性环氧树脂乳液及其固化过程的研究 [J]. 建筑材料学报, 2001(4): 356-361.
- [18] CROLL S G. Drying of latex paint [J]. Coat Technology, 1986 (58): 41-49.
- [19] 王学学,杨建军,吴庆云,等. 水性环氧树脂固化剂的研究进展 [J]. 涂料工业, 2018(8): 55-60.
- [20] RICCARDI C C, WILLIAMS R J J. A kinetic scheme for an amine-epoxy reaction with simultaneous etherification [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(2): 3445-3456.
- [21] 杜建伟,范云鹏. 浅谈液态环保型环氧防腐涂料 [J]. 现代涂料与涂装, 2011(9): 11-15.
- [22] 陈平,王德中. 环氧树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 24-25.
- [23] 王胜辉,王涛,梁淑华,等. 通用型高性能水性环氧防腐底漆的制备和性能研究 [J]. 中国涂料, 2021(8): 29-33.
- [24] 聂长华,陈君华,胡剑青,等. 环氧树脂水性化的研究进展 [J]. 精细化工, 2019(7): 1279-1285.
- [25] RATNA D, VARLEY R, RKS R, et al. Studies on blends of epoxy-functionalized hyperbranched polymer and epoxy resin [J]. Journal of Materials Science, 2003(1): 38.
- [26] HARE CLIVE H. Protective coatings: fundament of chemistry and composition [M]. Pittsburgh: Technology Publishing Company, 1994: 215.
- [27] 庄振宇,胡中,祝宝英,等. 烘烤型水性底面合一涂料中防锈原料的选择 [J]. 上海涂料, 2009(12): 10-13.
- [28] 顾国芳,陈铤,陶隽,等. II型水性环氧树脂涂料特性研究 [J]. 化学建材, 2001(3): 16-20.