

6 环氧树脂涂料

环氧树脂主要是指分子中含环氧基团 ($\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—CH—CH—} \end{array}$) 的聚合物。

环氧树脂有较好的耐化学药品性，尤其是耐碱性，对各种基材有极好的黏结性，极好的韧性、硬度和柔软性，优良的耐水性。大多数环氧树脂需要固化形成交联网状结构，以形成有用的涂膜，交联反应可以通过环氧基团也可以通过羟基基团反应。

环氧树脂涂料具有以下显著特点。

1) 突出的附着力

环氧树脂分子结构中所含有的醚基 (—O—) 和羟基 (—OH) (也包括环氧树脂与胺类固化剂固化后所生成的醚键和羟基) 都是强极性基团，这些基团可以使环氧树脂分子与基材表面，特别是金属表面之间产生很强的黏结力。

2) 良好的耐腐蚀性

在环氧涂料固化成膜后，由于分子中含有稳定的苯环和醚键，分子结构又较为紧密，因此对化学介质的稳定性较好，如对中等浓度的酸、碱和盐等介质，基本上能长期满足大多数环境的需要。

然而，树脂分子中的苯环和醚键易受日光照射等的影响而破坏，因此环氧涂层的耐候性较差，不适用于外用涂层的表层。

3) 品种、性能的多样性和应用的广泛性

环氧树脂涂料可以通过改变配方中的环氧树脂、固化剂、所混入的颜料和填料，甚至稀释剂的种类等形成很多性能各异的不同品种。这些品种按照各自的特性可以在不同的温度、湿度条件下固化；它们的固化时间和固化后涂层的厚度也可以因品种的不同而有大幅度的变化；固化后的涂层可以在不同的环境介质中使用。

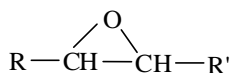
4) 体现了当代涂料的发展方向

由于环氧树脂涂料配方多样化的优点，它在高固体分、水性化和无溶剂化等新型环保涂料的开发研制方面已经走在了其他涂料的前面，并且取得了较大的进展，其中不少品种已经

获得了成功的应用。

6.1 环氧树脂的类型

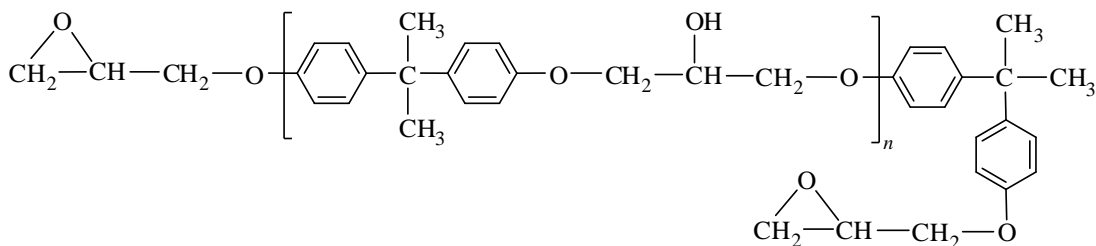
环氧树脂的结构可以用以下通式来表示：



当 R 或 R' 或二者为六元脂肪环时，称为脂肪族环氧树脂；当 R 或 R' 为不饱和脂肪酸时，如豆油中的油酸，称环氧化油；当 R = H 或 R' 为多元酸时，则称缩水甘油酯型环氧树脂；当 R = H 或 R' 为多元羟基苯酚时，则称缩水甘油醚型环氧树脂。现将几种主要涂料用环氧树脂简单介绍如下。

6.1.1 双酚 A(BPA)型环氧树脂

双酚 A 型环氧树脂也称通用环氧树脂。作为通用型的双酚 A 环氧树脂，用途非常广泛，同时也是很多特种树脂的生产原料。近几年，双酚 A 环氧树脂主要向高纯度方面发展。高纯度有两种含义：一是指氯、末端羟基及其他杂质含量极低，分子两端全是环氧基；二是指树脂中的相对分子质量分布很窄，甚至窄到极限，变成由相同分子组成的环氧树脂纯净物。前者被广泛地用于食品、医药方面的涂料；后者作为纯净物，不但为进一步研究环氧树脂提供了条件，而且还开辟了新的应用领域。双酚 A 环氧树脂结构如下：

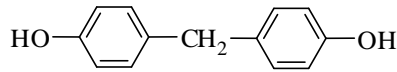


n 为重复结构单元数，称为聚合度，一般为 0~19， n 实际上是一系列同系物的平均值。

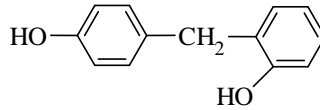
6.1.2 双酚 F(BPF)型环氧树脂

不同的酚可以得到不同的甘油醚型环氧树脂，如以苯酚和甲醛缩合，得到的双酚 F，是

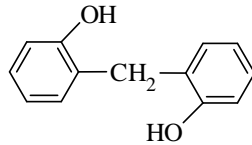
3 种异构体的混合物：



4, 4'体



4, 2'体



2, 2'体

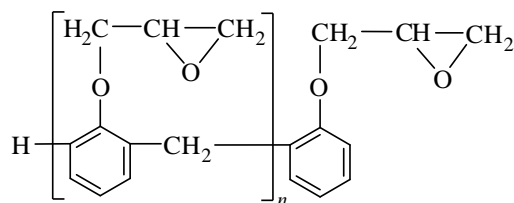
BPF 型环氧树脂最大的特点是黏度低，而固化物的性能几乎和 BPA 型相同（耐热性比 BPA 型差）。目前，已经开发出了黏度更低的，几乎是纯净品的 BPF 二缩水甘油醚。

6.1.3 双酚 S (BPS) 型环氧树脂

BPS 环氧树脂的特点是固化物的耐热性好、韧性强、热膨胀率低。BPS 环氧树脂涂料正向着绝缘粉末涂料应用方面开发。

6.1.4 热塑性酚醛环氧树脂

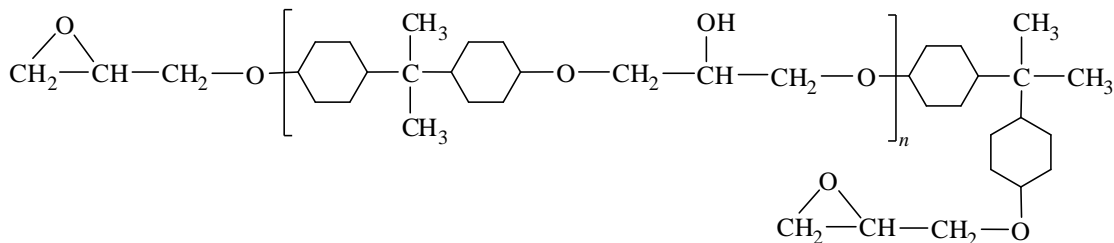
由 novolac 热塑性线型酚醛树脂与环氧氯丙烷可以制得酚醛环氧树脂：



热塑性酚醛环氧树脂，特别是邻甲酚醛环氧树脂，由于其耐热性好而受到关注。降低树脂的可水解氯含量，提高树脂的纯度，一直是人们追求的目标。高纯度的可水解氯含量低于 10×10^{-6} 的邻甲酚醛环氧树脂，早已在日本上市。

6.1.5 脂环族环氧树脂

以氢化双酚 A 与环氧氯丙烷可以制得氢化双酚 A 环氧树脂：



6.1.6 缩水甘油胺型环氧树脂

在缩水甘油胺型环氧树脂中，二氨基二苯基甲烷的四缩水甘油胺树脂与固化剂二氨基二苯砜一起使用，在飞机制造业上广泛用于制作玻璃钢复合材料。但在强度和韧性方面不是很理想，并且吸湿后机械性能下降。通过改性可以改进其在耐水性、韧性和机械强度等方面的性能。

除以上类型外，随着科学技术的发展，还不断开发出了阻燃性环氧树脂、耐热性环氧树脂、耐热耐水性环氧树脂等新型功能性环氧树脂。

6.2 环氧树脂的重要质量指标

1) 环氧值 A

每 100 g 环氧树脂中含有环氧基的物质的量称为环氧值。如相对分子质量为 340 的环氧树脂，其两端均为环氧基，则环氧值为

$$A = \frac{2}{340} \times 100 = 0.58 \text{ mol}/100 \text{ g}$$

2) 环氧指数 B

每 1 kg 环氧树脂中所含环氧基的物质的量称为环氧指数， $B = 10A$ 。

3) 环氧当量 C (或 EEW)

含有 1 mol 环氧基的树脂质量称为环氧当量，单位为 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。环氧树脂的相对分子质量越高，其环氧当量越大。

$$\text{环氧当量} = \frac{1\,000}{\text{环氧指数}}, \text{ 即 } C = 1\,000/B$$

$$\text{环氧当量} = \frac{100}{\text{环氧值}}, \text{ 即 } C = 100/A$$

4) 羟基值 F

每 100 g 环氧树脂中含有羟基的物质的量称为羟基值。如相对分子质量为 1 000 的环氧树脂，分子中含 4 个羟基，则羟基值为

$$F = \frac{4}{1\,000} \times 100 = 0.4 \text{ mol}/100 \text{ g}$$

5) 羟基当量 H

含有 1 mol 羟基的树脂质量称为羟基当量，单位为 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$$\text{羟基当量} = \frac{100}{\text{羟基值}}, \text{ 即 } H = 100/F$$

6) 酯化当量 E

酯化 1 mol 单羧酸 (如 60 g 乙酸或 280 g C_{18} 脂肪酸) 所需环氧树脂的质量称为酯化当量 E ，单位为 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。环氧树脂中羟基和环氧基都能与羧酸进行酯化反应，并且酯化反应时 1 个环氧基相当于 2 个羟基，即酯化当量可表示为

$$E = \frac{100}{2A + F}$$

因此，通过羟基值和环氧值可计算出酯化当量的近似值。

6.3 环氧树脂固化剂及固化机理

固化剂也称交联剂。利用固化剂中的官能团与环氧树脂中的羟基或环氧基反应，可使环

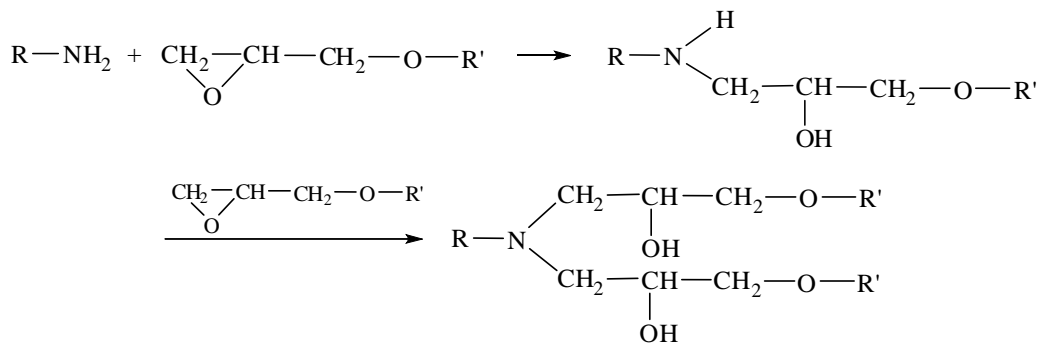
氧树脂扩链、交联，从而达到固化的目的。在工业上应用最广泛的固化剂有胺类、酸酐类和含有活性基团的合成树脂。

6.3.1 有机胺类固化剂

有机胺类固化剂是环氧树脂中最常用的一类固化剂。根据氮原子上取代基数目不同，胺可分为一级胺、二级胺和三级胺；按结构则可分为脂肪族胺和芳香族胺。

6.3.1.1 有机胺类固化剂的固化机理

一级胺、二级胺对环氧树脂的固化作用是按亲核加成机理进行的，其固化过程可用下式表示：



含有质子基团的化合物如苯酚等，可以促进胺类的固化。由于质子使羟基上的活性氢首先与环氧基上的氧原子形成氢键，使环氧基进一步极化，这样就有利于胺类化合物上的氮原子对环氧基 $\text{C}^{\delta+}$ 原子的亲核进攻，同时完成氢原子的加成。

研究表明，醇类对胺类固化剂的促进作用按一级醇>二级醇>三级醇的次序变化。各种类型的促进剂对双酚 A 环氧和二乙烯三胺固化体系凝胶化的影响见表 6.1。

表 6.1 促进剂对双酚 A 环氧和二乙烯三胺固化体系凝胶化的影响

促进剂	凝胶化缩短时间/min	促进剂	凝胶化缩短时间/min
甲 醇	1	水	5
乙 醇	2	苯硫醇	17
正丙醇	1	硫羟基乙醇	14
正丁醇	2	间甲酚	10.5
乙二醇	7	对甲酚	11
丙二醇	8	双酚 S	13

甘油	12	苯酚	13
三羟甲基丙烷	12	邻氯代酚	15
乙酸	12	双酚 A	16
二氯乙酸	14	对硝基苯酚	20.5
甲酸	18		

具有吸电子基团（如羰基、腈基、硝基等）的化合物可以抑制胺类固化剂的交联反应。

6.3.1.2 有机胺类固化剂

脂肪族多胺是最早应用于环氧树脂的固化剂，它能在室温下迅速固化双酚 A 环氧树脂，对缩水甘油环氧基以外的其他环氧基活性不大。由于芳香胺的苯环与胺基直接相连，氮原子上的未共用电子对的电子密度降低，故与脂肪胺相比，芳香胺的碱性弱、活性低，需加热才能使环氧树脂固化。典型的有机胺固化剂见表 6.2。

表 6.2 典型的有机胺固化剂

名称	活性氢数目	使用期/min (25 °C)	固化条件	性能
乙二胺	4		20 °C, 4 d (或 100 °C, 30 min)	低黏度，可在室温下快速固化环氧树脂，固化后的树脂耐化学药品性好，但体系发热大，使用期短，固化剂对皮肤有刺激
二乙烯三胺	5	25		
三乙烯四胺	6	26		
四乙烯五胺	7	27	20 °C, 7 d (或 100 °C, 30 min)	
己二胺	4		80~100 °C, 2 h	室温下固化不完全，固化后的树脂柔性好，耐水性好
间苯二胺	4	480	(1) 85 °C, 2 h (2) 175 °C, 1 h	室温下可固化，加热条件下可与环氧树脂混溶。固化完全后的耐湿热、耐老化性能好，毒性比脂肪族胺低
4,4'-二氨基二苯甲烷	4	480	(1) 80 °C, 2 h (2) 150 °C, 2 h	
4,4'-二氨基二苯砒	4	180	(1) 125 °C, 2 h (2) 200 °C, 2 h	

6.3.2 有机酸酐固化剂

二元酸和酸酐均可作为环氧树脂的固化剂。固化后的树脂具有较高的机械强度和耐热性。但由于酯键的影响，其耐碱性较差。大多数酸酐活性低，必须加热才能达到固化目的。

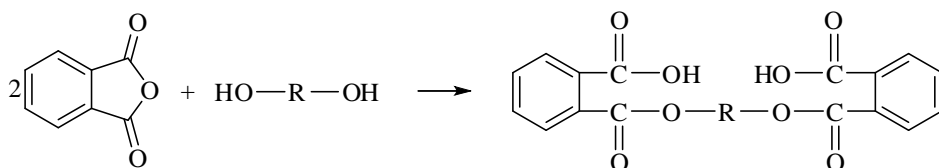
涂料工业中主要使用液体酸酐加成物，由于工艺性能不佳，很少使用二元酸类固化剂。

6.3.2.1 有机酸酐的固化作用

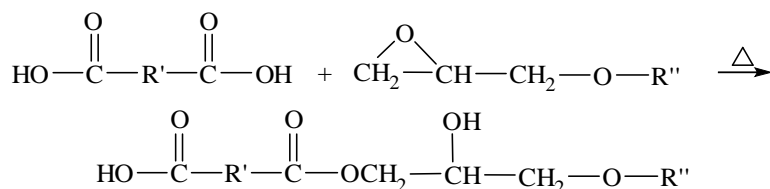
酸酐并不能直接与环氧基作用，但在活性氢或三级胺的作用下，可实现固化。根据酸酐的开环方式，其固化方式可分成以下两类：

1) 活性氢的作用

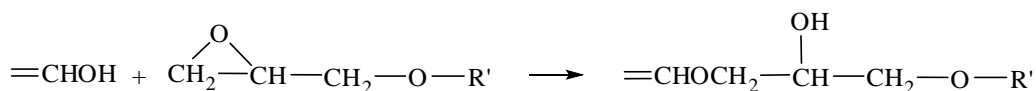
环氧树脂分子中的羟基或加入树脂中的多羟基化合物可以使酸酐开环形成羧基：



该羧基再与环氧基加成形成酯基，这种加成型酯化反应是酸酐固化环氧树脂的主要反应。

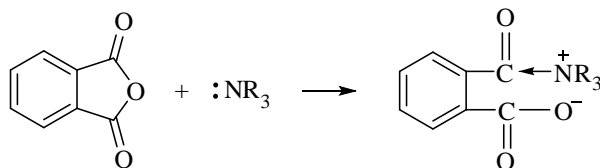


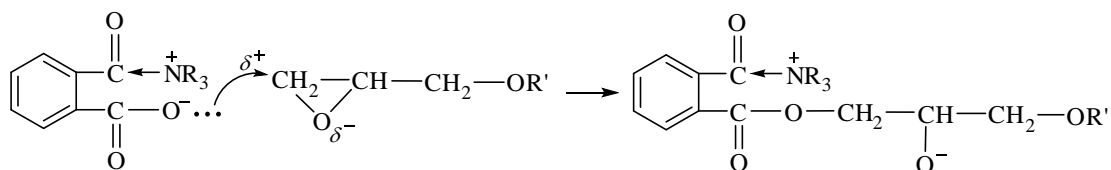
此外，在高温条件下还能发生环氧基和羟基的醚化反应。



2) 三级胺对酸酐开环的催化作用

三级胺可与酸酐形成一个离子对，当环氧基插入此离子对时，羧基负离子开环形成酯键和一个新的阴离子，该阴离子可继续与酸酐形成新的离子对，或使环氧基开环，进一步发生醚化反应。





由于反应中间物能进一步打开环氧基使链发生增长，故用酸酐固化环氧树脂时可不按化学反应方程式计算，其用量相当于环氧基物质的量的 70% ~ 90%。

6.3.2.2 有机酸酐固化剂

酸酐固化剂可分脂肪族酸酐、脂环族酸酐和芳香族酸酐三种。常见的有机酸酐固化剂及其性能见表 6.3。涂料中主要使用液体酸酐加成物，如顺丁烯二酸酐和桐油的加成物。

表 6.3 有机酸酐固化剂及其性能

名称	固化条件	性能
聚壬二酸酐	三级胺促进固化反应， 150 °C，4 h	产物有较好的热稳定性，延伸率可达 100%，可与其他酸酐混用
70 酸酐	150 °C，4 h 或 180 °C，2 h	丁烯二酸酐与各种共轭烯烃的加成物；用量一般为计算值的 80% ~ 90%；液体，毒性小，挥发性小，固化后的产物具有较好的柔性
桐油酸酐 308	100 ~ 120 °C，4 h	
647 酸酐	150 ~ 160 °C，4 h	
邻苯二甲酸酐	160 °C，4 h	固化后树脂的热性变温度可达 150 °C，耐化学试剂性好，大气中的老化性好，但耐碱性差

6.3.3 低相对分子质量聚酰胺

低相对分子质量聚酰胺是亚油酸二聚体或桐油酸二聚体与脂肪族多元胺反应生成的一种琥珀色黏稠状树脂。由于树脂的分子结构中含有较长的脂肪酸碳链和活泼胺基，所以树脂具有很好的弹性和附着力，室温下能与环氧树脂产生交联反应，所以是环氧树脂的优良固化剂和增韧剂。

在室温条件下，主要是低相对分子质量聚酰胺上的一级胺和二级胺的活性氢与环氧基加成，当温度升至 60 °C 以上时，可发生酰胺基和羟基与环氧基的交换反应。

6.3.4 潜固化剂

为了延长使用期限，人们研制了各种潜固化剂。这种固化剂在常温下是稳定的，但在一定条件下，可以游离出活性基团，使环氧树脂固化。

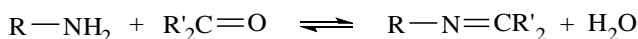
6.3.4.1 双氰胺

双氰胺是白色晶体，熔点 207 ~ 209 °C，毒性小，难溶于环氧树脂，常将其充分粉碎后分散在液体树脂内，在室温下可贮存 6 个月以上，也可将其与固体树脂共同粉碎，制成粉末涂料。

双氰胺至少在 150 °C 才能固化环氧树脂，170 °C 以上固化较完全，脲和咪唑类的衍生物可使固化温度下降。

6.3.4.2 丁酮亚胺

在酸性条件下，胺与酮反应形成酮亚胺，该物质与水反应又能重新分解成酮和胺。



利用丁酮和己二胺反应制成的丁酮亚胺可与环氧树脂配漆，密闭贮存在罐内。当涂刷后漆膜接触空气中的水分时，则丁酮亚胺可水解形成丁酮和己二胺，使环氧树脂固化。

6.4 原料的选择

在设计环氧树脂涂料配方时，首先涉及对环氧树脂及其固化剂的选择。进行环氧树脂和固化剂的选择，就要掌握环氧树脂膜的性能，然后才能对溶剂、颜填料和助剂等组分进行选择。

6.4.1 环氧树脂类型的选择

6.4.1.1 环氧树脂膜的耐化学药品性

通常，膜内不宜含有可被腐蚀介质破坏的化学键及极性基团，如膜内含有酯键时，耐化学药品性极差；含有碳-氧-硅键时，会降低耐汽油和耐盐水性。试验证明，醚键和脂肪族羟基具有优良的耐化学药品性。

环氧树脂分子中的脂肪族羟基有一定的亲水性，这种羟基有助于水分子在膜内积集或穿过，导致膜的防水性下降。环氧树脂膜内羟基含量可由下式计算：

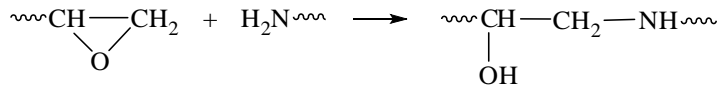
$$HV = \frac{E \times (HPV + EPV)}{(E + A + P)} - B$$

- 式中 HV ——交联固化涂膜内羟基含量, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$;
 E ——交联固化涂膜内环氧树脂质量, g ;
 A ——交联固化涂膜内固化剂质量, g ;
 P ——交联固化涂膜内颜填料质量, g ;
 HPV ——交联固化前环氧树脂的羟基值, $\text{mol}/100\text{g}$;
 EPV ——交联固化后由环氧基产生的羟基值, $\text{mol}/100\text{g}$;
 B ——交联固化时消耗掉的羟基值, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

利用以上公式可以计算出环氧树脂涂膜内羟基含量, 当膜内羟基含量高时, 有利于蒸馏水穿过, 因此其耐水性下降。

6.4.1.2 环氧树脂膜的有效交联密度

环氧树脂与胺类固化剂反应通式如下:



选用多元胺与相同相对分子质量、不同官能度的环氧树脂反应, 其有效交联密度网络如图 6.1:

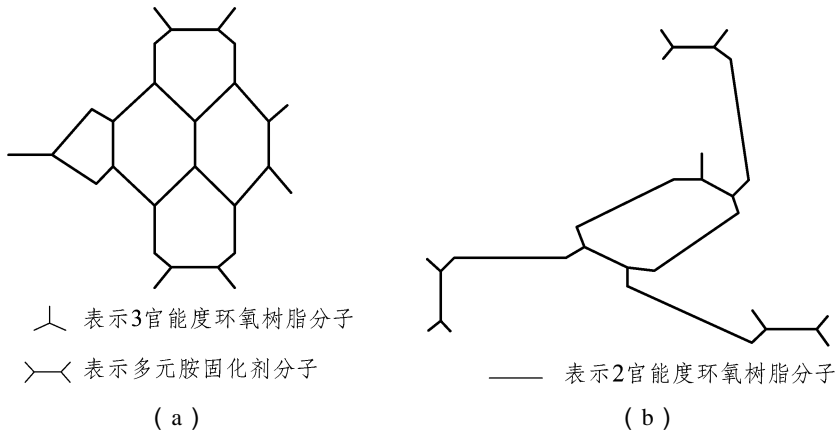


图 6.1 环氧树脂膜有效交联密度示意图

5 分子的 3 官能度环氧树脂与 5 分子的多元胺反应时, 产生有效高交联密度网络[图 6.1 (a)]; 同样数目分子的 2 官能度环氧树脂与同样数目分子的多元胺反应时, 产生低有效交联密度网络[图 6.1 (b)]。

有效交联密度的计算公式如下:

$$\rho = FC_w$$

- 式中 ρ ——有效交联密度, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (或 $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) ;
 F ——每个交联固化剂分子生成网目数;

C_w ——单位质量膜内固化剂的摩尔浓度， $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (或 $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)。

采用不同固化剂与不同种类环氧树脂交联固化成膜时，通过测定环氧树脂膜的抗张强度、硬度、剥离强度、玻璃化温度与 M_c 的关系，可以确定达到较好物理机械性能时的最佳交联密度 ρ 。

6.4.1.3 环氧树脂膜的玻璃化温度

环氧树脂膜不仅保证有优越的防止腐蚀介质穿透能力，而且必须保证当腐蚀介质（包括水分子）浸渍时，应保持强的“湿态”黏结力。环氧树脂膜的玻璃化温度 (T_{gx}) 是影响膜的内应力和黏结力的重要结构因素，环氧树脂膜的 T_{gx} 可用下式表达：

$$T_{gx} = T_g + K\rho$$

式中 T_{gx} ——交联固化后环氧树脂膜的玻璃化温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_g ——未交联固化的环氧树脂的玻璃化温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

K ——常数， $^{\circ}\text{C}\cdot\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (或 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)；

ρ ——环氧树脂膜的有效交联密度， $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (或 $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)。

T_{gx} 由 T_g 和 ρ 决定。当采用与环氧基进行交联固化反应的固化剂时， T_g 与 ρ 成反比，即 T_g 高的环氧树脂，膜的 ρ 值低， ρ 值随 T_g 增加而减小。故 T_g 和 ρ 值变化的综合结果才确定 T_{gx} 的数值大小。环氧树脂膜的 T_{gx} 越高，膜产生的内应力越大，膜与底材黏结强度降低，弹性较差。反之， T_{gx} 越低，膜与底材黏结强度提高，弹性较好。 T_{gx} 太低时，膜弹性由于交联固化不充分而下降（通常称为膜发软），会导致防腐蚀介质能力减弱。

固化剂的品种和分子结构也是影响 T_{gx} 的重要因素。例如，用不同胺类化合物交联固化环氧树脂 Epon 828 时，固化剂分子中含刚性苯基，会使交联固化网络的链段不易伸展，导致 T_{gx} 和杨氏模量提高；固化剂分子中含长脂肪碳链，会导致 T_{gx} 和杨氏模量下降。

6.4.2 溶剂的选择

环氧树脂涂料除无溶剂和粉末涂料两种类型外，都必须采用溶剂，合理地选配溶剂是配方设计的重要环节之一。

6.4.2.1 溶剂对环氧树脂的溶解性

溶剂的溶度参数 (δ) 由范德华力产生的溶度参数 (δ_d)、偶极力产生的溶度参数 (δ_p) 和氢键力产生的溶度参数 (δ_H) 组成， $\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2)^{1/2}$ 。 δ 的重要作用是预测某种聚合物在各种溶剂中的溶解性。溶剂与聚合物的 δ 值基本接近是溶解的必要条件，还应考虑溶剂与

聚合物间形成氢键的能力及溶剂分子中存在官能团的性质，这样才会准确地预测溶剂对聚合物的溶解性。例如，E-20 环氧树脂形成极弱氢键时的溶度参数是 $21.73 \sim 22.76 \text{ J}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$ ，而与溶剂形成中等强度氢键时的溶度参数是 $17.43 \sim 27.27 \text{ J}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$ ，溶剂对环氧树脂的溶解能力由溶剂的溶度参数、形成氢键能力和官能团性质决定。

在选配混合溶剂时，由于几种参数的综合效应，既保证环氧树脂的充分溶解，又可选用价格便宜的溶剂。值得注意的是，选择溶剂应考虑环境效应及溶剂的相对惰性。

6.4.2.2 溶剂的挥发速率

溶剂作为制备涂料的媒介物，可以调节施工黏度，满足施工性能。当施工结束后，要求它以适当的速度挥发，则溶剂的挥发速度也是确定溶剂品种的技术关键之一。

所有溶剂的表面张力都在相当窄的范围内变化。水的表面张力比大多数有机溶剂都高，所以它的挥发速度不快。由试验测得，有机溶剂的挥发速度随着它的沸点和表面张力的上升而下降。涂料中的溶剂挥发，对涂膜的性能影响甚大。挥发速度快，流平性差，涂膜出现针孔和附着力下降等弊病；挥发速度慢，增加涂膜内溶剂残留量，会影响涂膜防护性能。只有恰当地控制溶剂挥发速度，才能保证涂膜的优异性能。

实践证明，采用醇（或醇醚）和芳烃类组成混合溶剂时，就会达到合理的挥发速度。

6.4.2.3 环氧涂料常用溶剂和稀释剂

环氧涂料常用的溶剂和稀释剂如表 6.4 所示。

表 6.4 环氧涂料常用的溶剂和稀释剂

溶剂及稀释剂类别	举 例	溶剂及稀释剂类别	举 例
芳烃类	二甲苯、甲苯、高沸点芳烃混合物	醇醚类	丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丁醚、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚
酮类	甲基异丁基酮、甲乙酮、甲基异戊基酮、丙酮、环乙酮	酯类	丙二醇甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、乙酸乙酯
醇类	正丁醇、异丙醇、乙醇、甲醇		

在表 6.4 的各类溶剂中，酮、醇醚和酯类溶剂是环氧树脂的优良溶剂，二甲苯仅对环氧树脂有有限的溶解性，主要起稀释作用，醇类不能溶解环氧树脂，只能作稀释剂使用。制备涂料时，用的都是混合溶剂，主要由二甲苯与一定量的极性溶剂（酮、醇、醇醚和酯等）混合使用。使用溶剂时几个值得注意的问题如下。

(1) 酮溶剂可以额外地延长环氧涂料的使用期。

(2) 为安全考虑, 应尽可能采用较高闪点的醇、醇醚和酯类, 丙二醇醚类代替乙二醇醚类以降低毒性。

(3) 酮和酯不可用于固化剂组分的配制, 因为这些溶剂要同固化剂起反应, 可影响固化剂组分的贮存稳定性, 并对涂膜有不良影响。但酮和酯仍可用于环氧组分中, 这是由于环氧和固化剂之间的反应要远快于酮、酯和固化剂之间的反应。

6.4.3 固化剂的选择

试验证明, 多元胺固化剂在常温下与环氧树脂交联固化的涂膜有很好的附着力、较高的硬度、优良的耐脂肪烃溶剂性, 耐稀酸(碱)性和耐盐水性; 但这类固化剂对人体和环境有危害。目前, 广泛使用胺加成物及合成树脂固化剂。

在选择固化剂时, 应考虑固化剂的固化反应性及分子结构特点。例如, 芳胺加成物不仅低温固化效果好, 而且涂膜显示出优异的耐水性和防介质渗透性; 曼尼期碱对底材润湿力强、低温固化快、耐化学药品性和耐水性优良; 低相对分子质量聚酰胺树脂可形成突出柔韧性的涂膜; 酸酐及其衍生物可在高温固化, 涂膜具有优异的电绝缘性。

涂料施工后, 应在限定时间内固化, 否则会使涂膜出现弊病而影响性能。用聚酰胺 300[#] 作为固化剂, 水杨酸作为固化促进剂, 胺当量/环氧当量 = 0.5:1, 固化温度 30~35℃, 不同环氧树脂的固化速度如图 6.2 所示。

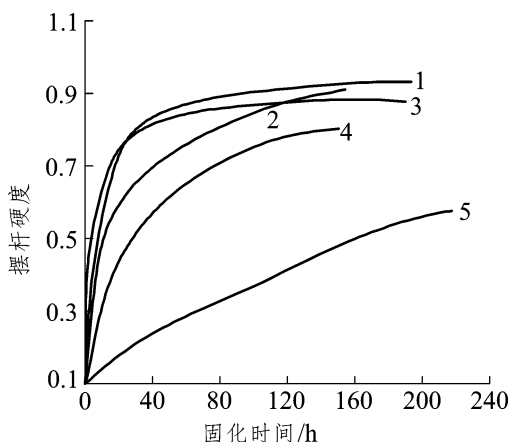


图 6.2 几种环氧树脂交联固化速度曲线

1—E-44; 2—HW-28; 3—F-44; 4—E-20; 5—CE-4

由图 6.2 知, 在交联固化初期, F-44 的固化速度最快, 经 17 h 达到硬度 0.7, 由于分子中酚羟基对交联固化反应起促进作用, E-44 的固化速度也很快, 经 19 h, 硬度为 0.7, 因为它的环氧值高, 与活泼氢开环反应几率大; E-20 的固化速度比 E-44、F-44 和 HW-28 慢, 主要由于 E-20 中的脂肪族羟基对固化反应促进作用差; CE-4 的固化速度最慢, 是因为分子中

的羰基对固化剂开环反应起抑制作用。除环氧树脂结构影响交联固化速度外，固化剂结构、固化促进剂及填料品种也影响交联固化速度，应全面分析诸因素对固化速度的贡献，才能准确地选用固化剂。

6.4.4 颜填料的选择

颜料、填料在涂料的配制中可通过各种物理机械方法获得均匀的分散，并达到最佳的效果。颜料、填料的体积浓度（PVC）和临界体积浓度（CPVC）对涂料的性能有重要影响，涂料和涂膜的许多性能随PVC的变化而逐渐发生变化。当PVC低于CPVC时，基料的数量除包围、润湿颜料、填料外还有多余；而当配方中的PVC高于CPVC时，则涂膜中的基料数量不足以包围和润湿所有的颜料、填料，因此必有部分颜料、填料在涂膜中较疏松地存在。

下面是环氧涂料常用的颜料、填料及其性能、特点。

1) 着色颜料

氧化铁红：良好的耐久性、耐化学药品性和耐热性、好的着色力，但色相发暗。

镉红：好的耐久性、耐光性、耐热性和耐化学药品性，优良的着色性能。

钛白粉：优良的不透明性和遮盖力，好的耐久性、耐光性、耐化学药品性和耐热性。分金红石型和锐钛型两种，后者易粉化。

氧化铁黑：好的耐久性、着色力和耐化学药品性。

炭黑：好的耐热性和着色力。

2) 保护颜料

磷酸锌：无毒，白色但遮盖力差，好的耐久性和耐化学药品性，优良的耐蚀性，最佳的是带2个结晶水结构的。

锌粉：耐蚀和电导性好，可保护基体不腐蚀；同酸性介质反应。

三磷酸铝：优良的耐蚀性和对铁的钝化性。

3) 功能性颜料

石墨：提高耐热性、导电性和对金属的保护性，改善润滑性和耐磨性。

氧化锌：提供杀菌和防霉性，提高耐久性和耐紫外光性，改善在氧化性介质里的硬度和耐磨性。

氧化亚铜：提供耐污性能。

有机锡化合物：提供耐污性能。