无溶剂超厚膜型环氧重防腐涂料的研制

□ 王 犇[1],李 震[2],刘 志[3],杨小刚[4,5]
(1.青岛科技大学环境与安全工程学院,山东青岛 266042;2. 流亭机场海关,山东青岛 266108;3.青岛科技大学化工学院,山东青岛 266042;4.中国科学院海洋研究所,山东青岛 266071;5.中国海洋大学,山东青岛 266003)

摘要：研制了由高分子量和低分子量搭配的环氧树脂与改性聚酰胺固化剂反应,再添加适量的硅基聚合剂、活性稀释剂、颜填料和助剂等得到了无溶剂超厚膜型环氧重防腐涂料,该涂料不含有机溶剂,对环境无污染,一次喷涂干膜厚度可达1 200～1 300 μm,对涂层的基础物性进行了测试,并讨论了各组分对涂层的影响。

关键词：超厚膜;重防腐;无溶剂;环氧树脂
中图分类号：TQ630.7+9 **文献标识码**：A **文章编号**：1006-2556(2009)03-0038-03

Preparation of solvent-free, super-thick film heavy-duty epoxy coatings

Wang Ben[1], Li Zhen[2], Liu Zhi[3], Yang Xiaogang[4,5]
(1. College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, Shandong Province;
2. The Customs of Qingdao Liuting Airfield, Qingdao 266108, Shandong Province;
3. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, Shandong Province;
4. Institute of Oceanology of the Chinese Academy of Sciences (IOCAS), Qingdao 266071, Shandong Province;
5. Ocean University of China, Qingdao 266003, Shandong Province)

Abstract: In this paper, with blended epoxy of high molecule weight and low molecule weight reacted with modified amine curing agent, and silicon polymerizing agent, active diluent, pigment and other additives added into it, we have prepared the solvent-free, super-thick film heavy-duty epoxy coatings. The coatings are of non organic solvent and non environment pollution, and the film thickness of one spraying is 1200~1300μm. It also tests the basic physical properties and discusses the influence of every component on film.

Keywords: super-thick film, heavy-duty, solvent-free, epoxy

0 引 言

现代涂料工业发展的目标是高性能化与低污染化的涂料品种取代污染性、传统性的溶剂型涂料品种。随着人们对环境保护的要求日益迫切和严格,开发无溶剂型,即不含挥发性有机物(VOC)或不含有害的空气污染物(HAP)的涂料成为新的研究方向,无溶剂超厚膜型涂料具有无空气污染、安全无毒、施工工具易于清洗等优点,可替代目前广泛使用的溶剂型涂料,具有很高的经济效益和社会效益。

超厚膜涂料[1]是指喷涂一道涂料的干膜厚度大于1 mm的涂料,使用时常选择喷涂干膜厚度为2～3 mm,甚至更厚,以达到长期使用、无需维修的效果。

本文配制了一种无溶剂超厚膜型环氧重防腐涂料,该涂料不使用有机溶剂,有效避免了因有机溶剂挥发而造成的针孔,提高了涂层的密闭性,且单道涂膜厚度可达1 250 μm。并测试了涂层的基本物理性能。

1 试验部分

1.1 原料与仪器

原料：环氧树脂(601、604、E51、618、634、6101),廊坊诺尔信化工公司;SHB液态环氧树脂,日本DNT涂料公司;颜料,拜耳(上海)公司;硅基聚合剂、改性聚酰胺,添加剂,青岛迪恩特海洋防腐涂料公司。

仪器：涂厂、镀层测厚仪(MC2000C型),山东济宁科电仪器厂;锥形磨(QZM型),天津市精科材料试验机厂;漆膜附着力测验仪(QFZ型)、磨耗仪

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(QMH型)、漆膜冲击器(QCJ型)、漆膜摇摆式硬度计(QBY型),天津伟达试验机厂。

1.2 试验部分

先将环氧树脂、活性稀释剂按一定比例装入反应釜中,使其充分混溶后加入一定量的颜填料,继续搅拌0.5 h,再将混合物加入到锥形磨中研磨分散至规定的细度,再补加一定量的硅基聚合剂、添加剂等助剂进行混溶处理后得到成品。其参考配方如表1。

表1 超厚膜涂料底漆的参考配方

原材料	ω/%
基料组分	
SHB液态环氧树脂	20~30
防锈颜填料	60~85
活性稀释剂	5~15
硅基聚合剂	5~15
触变剂	1~10
其他助剂	1~10
固化剂组分	
改性聚酰胺	70~95
硅基聚合剂	5~20
其他助剂	1~10

对SHB涂层的进行基本性能测试,结果见表2。

表2 无溶剂超厚膜环氧(SHB)涂层基本性能

项 目	检测结果			
密度/(g/cm³)	1.45			
黏度/(mPa·s)	15~20			
固体含量/%	>95			
干燥时间				
温度/℃	5	20	30	40
表干/h	12	5	4	3
实干/h	48	16	12	9
标准干膜厚度(层)/μm	1 200~1 300			

注:密度和黏度均在20 ℃下测定。

1.3 基础物性测试

对SHB涂层进行物理性能测试,结果见表3。

表3 无溶剂超厚膜环氧(SHB)涂层物理性能

试验项目		测定值	试验条件	
			试验体	试验方法
拉伸试验	抗拉强度/(kg/cm²)	191	自由膜	ASTM D 2370-68
	延伸率/%	2.7		
	抗拉硬度/(kg/cm²)	7 980		
弯曲试验	弯曲强度/(kg/cm²)	360	自由膜	ASTMD 790-70
	弯曲硬度/(kg/cm²)	18 200		
压缩试验	压缩强度/(kg/cm²)	200	自由膜	ASTMD 695-69
抗冲击试验	Gardner试验冲击/(kg·m)	>2.2	涂装板	ASTM G14-77 4磅
附着力试验	附着强度/(kg/cm²)	>70	涂装板	附着试验机 JISK6850
	切应力/(kg/cm²)	220		
耐磨试验(1 kg)/mg		130	涂装板	JISK6902CS-17
吸水率(24 h)/%		0.15	自由膜	JISK6911
24 h水蒸气透过量/(g/m²)		0.2	自由膜	ASTM E-96

注:抗冲击试验,锤重2 kg,高度1.1 m;耐磨试验,物重1 kg,转速1 000 r/min。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂对涂料性能的影响

环氧树脂有优良的附着力和低收缩率,对水、中等酸、碱和其他溶剂有良好的耐蚀性和抗渗透性,可以与多种固化剂配合使用,成膜性好,能同各种树脂、填料和助剂良好地混溶而配制成一系列常用的水性化和厚膜化等环保型重防腐涂料。通过一系列的物理和化学改性,可以改善其耐候性差、易粉化、高温下承受强腐蚀介质(强酸、碱和溶剂)能力差等缺点,奠定了其在重防腐涂料中的主导地位。

环氧树脂对涂层性能影响较大。要一次形成较厚的涂层,不仅要考虑涂料的触变性能,同时应注意涂料的固含量、黏度以及厚膜涂料的韧性、附着强度等。相对分子质量较大的环氧树脂,由于其固含量较低,虽然涂层韧性及防腐蚀性能较好,但一次成膜较薄;虽然可以提高涂料的固含量,但最后形成的涂层较脆,耐冲击性能较差,而且在触变剂相同的条件下,采用该类树脂,施工过程中更容易流淌,对形成厚膜不利。

经多次筛选对比,本试验选择了高分子量环氧树脂和低分子量环氧树脂相搭配,使得底漆既有好

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的机械性能,又有较好的附着力。

2.2 固化剂对涂料性能的影响

环氧树脂优异的性能只有与适当的固化剂配合后才能体现出来,使用不同的固化剂,环氧树脂所反映出的性能差别很大,固化剂的结构与品质将直接影响环氧树脂的应用效果。

海洋环境下用的重防腐涂料大多为现场施工,因此多采用室温和低温固化剂,即主要为胺类固化剂。脂肪族胺类固化剂由于毒性较大且受温度和潮湿条件的限制,不易于操作,因此较少使用;而芳香族胺类固化剂由于大部分是固体,难与树脂混合;环氧重防腐涂料中经常使用的是聚酰胺类固化剂,其固化过程主要是通过聚酰胺末端的伯、仲胺上的氢与环氧基反应。

2.3 颜料的种类、含量及粒度对涂料性能的影响

颜料对涂料的储存性、施工性及涂膜的物理机械性能等有较大的影响,对涂膜的吸湿性及阻燃性也有一定的影响。涂料中颜料的含量对涂层的物理性能也有一定的影响,无溶剂型环氧涂料要求一次涂覆便达到一定的厚度,应加入足够量的颜料,但含量过高时,涂层的耐冲击能力迅速下降,同时涂层的光泽、致密性均会下降,同时还要保证颜料的体积浓度相对较低,由于要求一次成膜超过1 000 μm,因此应选择较细的颜料,试验研究发现,当颜料细度在800目以上时,涂层的抗流挂性能显著提高。

本试验综合考虑初后期的防锈性能、降低涂膜的透气性等因素,选用了粒度1 000目左右的磷酸锌、云母氧化铁和三聚磷酸铝作防锈颜填料,PVC控制在35%~40%。

2.4 触变剂对涂料的影响

要使涂料一次形成较厚的涂层,触变剂起着极为关键的作用,然而,触变剂的用量亦不是越多越好,当其用量过大时,涂料不经搅拌,几乎就没有流动性,增加了喷涂施工的难度,严重时,会滞留在输漆管道内无法排出,从而损坏喷涂装置,且涂刷涂层表面平整性较差,刷痕严重,光泽性也达不到要求。因此,触变剂的用量应适当,以既可达到厚涂层要求又可满足施工喷涂要求为准。

常用的触变剂有:氢化蓖麻油、有机膨润土、气相二氧化硅、聚酰胺蜡和改性脲溶液等。其中氢化蓖麻油对温度的变化比较敏感;改性脲溶液性能较好,添加方便,但价格较高。

为了得到良好的触变性能,还要在配方中加入控制絮凝的润湿分散剂,使得整个涂料体系形成可控絮凝状态。由可控絮凝形成的三维网状结构,可进一步改善涂料的抗流挂性能。常用的助剂有BYK公司的Anti-terra203,Henkel公司的923S等。

2.5 硅基聚合剂的作用

用硅基聚合剂(聚硅氧烷)来改性环氧树脂,能大大改善环氧树脂的耐热性、耐水性、韧性、耐候性等性能。通常聚硅氧烷和环氧树脂的相容性较差,不易共混,因此采用反应的方法来改性。在催化剂作用下,由低分子量聚硅氧烷的烷氧基、羟基、氨基、羧基、巯基等活性基团与低分子量的环氧树脂的仲羟基及环氧基反应而得。

有机硅改性环氧树脂具有优异的力学性能、电性能、耐热性、耐水性和粘结性能,可用于高温、高湿、温度剧变环境下使用的防护涂料和绝缘材料。

2.6 增韧剂对涂料性能的影响

选择增韧剂首先要考虑其黏度;其次要考虑其性能,如增韧效果、耐介质性能等;最后还要综合考虑成本等因素,如CTBN增韧就非常成熟,增韧效果也较好,但其价格较高,黏度也较大。聚丙二醇缩水甘油醚,增韧效果好,黏度低,但耐介质效果较差。

本试验选择聚氨酯增韧,不仅效果好,使得涂层机械强度和冷热交变性能都有很大的改善,且耐介质性也有提高,成本也较合适。

2.7 填料的选用对涂料性能的影响

填料的选用,主要考虑屏蔽性能、耐介质性能以及吸油度。如云母粉由于其片状结构,能很好地赋予涂层屏蔽性能和力学性能,且耐介质性能好,吸油度较高,容易增加体系的黏度;沉淀硫酸钡吸油度低,填充量大,可提高涂层的耐磨性,屏蔽紫外线,耐介质性能好;滑石粉吸油度大,耐介质性能好;硅微粉则吸油度低,耐介质性能好。

3 结 论

本文对环氧重防腐涂料各组分作用进行了深入的分析,结合海洋环境下的涂装实际,对各组分对涂层性能的影响进行了分析。无溶剂超厚膜环氧涂料固含量高,无溶剂挥发,VOC含量极低,一次涂装能达到1 200 μm以上,减少施工涂装道数,既缩短了工期,又有效地减少了环境污染。该涂层干燥后收缩率低,抗渗透性能好,综合物理性能优异。

基金项目:山东省自然科学基金Y2005B13资助。

参考文献

[1] 宋官武,沈建荣,蔡启上,等.超厚膜涂料的应用[J].涂料工业,1999(3):24-25

收稿日期 2009-02-13

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net