

高固体分 FEVE 氟碳涂料的性能测试及应用前景

高冬

(常州市特种涂料有限公司, 江苏 常州 213119)

摘要: 以 GK-573 氟树脂为基体制备了性能优异的高固体分 FEVE 氟碳涂料。对基体氟树脂的红外光谱和氟碳涂料的耐候性进行分析测试, 其性能完全满足各项行业标准, 同时对高固体分 FEVE 氟碳涂料的性能、经济效益、VOC 排放进行分析, 结果表明其具有一定的市场前景。

关键词: 高固体分; FEVE 氟碳涂料; 耐候性; 应用前景

中图分类号: TQ637 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2024)05-0007-04

Performance Test and Application Prospect of High Solid FEVE Fluorine Coating

GAO Dong

(Changzhou Special Paint Co., Ltd., Changzhou 213119, Jiangsu, China)

Abstract: High solid FEVE fluorine coating with excellent performance was prepared by using GK-573 fluororesin as matrix. The infrared spectrum of the matrix fluororesin and the weather resistance of the fluorine coating were analyzed and tested, its performance fully meets various industry standards. Meanwhile, the performance, economic benefit and VOC emission of high solid FEVE fluorine coating are analyzed, the results show it has a certain market prospect.

Key words: high solid content; FEVE fluorine coating; weather resistance; application prospect

0 引言

近年来随着中国基建方面的快速发展, 国内钢结构桥梁的建造也进入了高速发展期, 钢结构桥梁一般建设在江河、湖泊、海洋及深山中, 处于 C4 及 C4 以上的大气腐蚀环境, 而桥梁的耐久性和安全性是桥梁设计的一个最基本的准则, 为了确保钢桥能够长久稳定地服役, 根据钢桥所处地理环境来合理地设计涂层配套是至关重要的一个环节。目前钢结构桥梁防腐涂层配套设计常用的标准有 JT/T 722—2023、Q/CR 749.1—2020 等。从以上标准可以看出, 处于 C4 及 C4 以上腐蚀环境中的涂层外表面面漆大多为氟碳面漆及聚硅氧烷面漆。

目前国内常见的氟碳涂料有聚四氟乙烯涂料 (PTFE)、聚偏二氯乙烯涂料 (PVDF)、氟烯烃-乙烯基

醚(酯)(FEVE)三大系列^[1]。而应用在防腐领域的主要是 FEVE 氟碳涂料, 其一般是由氟烯烃(三氟烯烃或四氟烯烃)与乙烯基醚(酯)共聚的氟树脂、耐候颜料、填料、助剂、溶剂以及 HDI 组成的。聚氨酯涂料的 C—C 键能为 358 kJ/mol, 聚硅氧烷在主链上主要是 Si—O 键, 其键能为 445 kJ/mol, FEVE 氟树脂中的 C—F 键能为 485 kJ/mol, 其键能比聚氨酯涂料和聚硅氧烷涂料键能都要高, 在紫外线等光热介质的作用下, C—F 键难以断裂, 因此 FEVE 氟树脂涂料具有更好的耐紫外光性能以及耐酸碱等腐蚀介质性能。

目前市售 FEVE 氟碳涂料施工状态下 VOC 多在 450 g/L 以上, 体积固体分在 45%~63%, 而高固体分涂料一般是指在施工状态下不挥发物体积分数大于或等于 70% 的一类溶剂型涂料^[2]。为了制备 VOC 更低的 FEVE 氟碳涂料, 本文采用 GK-573 氟树脂为基体制备了高固体分 FEVE 氟碳涂料, 同时对 GK-573 氟树脂的红外光谱、涂层的常规性能及耐候性能进行了分析评价。

收稿日期: 2023-07-06

作者简介: 高冬(1983—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事重防腐涂料的研发和涂装等工作。E-mail: 442166636@qq.com。

1 试验部分

1.1 试验原材料与仪器设备

FEVE 氟树脂:GK-573,日本大金氟化工,其主要参数见表 1 所列;钛白粉:R960,科慕化学;填料:市售;BYK 助剂:毕克助剂;紫外线吸收剂和稳定剂:巴斯夫;其他原材料均为市售。

表 1 GK-573 氟树脂基本技术参数

物理性能	规格
加热残分/%	70.0~74.0
黏度/(mPa·s)	1 100~4 200
羟值/(mgKOH·g ⁻¹)	55.0~65.0
酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	1.5~4.5

涂料快速分散试验机:上海现代环境工程技术有限公司;刮板细度计:天津森日达;拉拔仪 DeFelsko AT:德国狄夫斯高;傅里叶红外光谱:FT-IR Spectrum Two,Perkin Eimer;QUV-B 老化试验箱:美国 Q-LAB 公司。

1.2 高固体 FEVE 氟碳涂料的制备

按照表 2 配方制备高固体分 FEVE 氟碳涂料,其工艺为:1)在样罐中加入称量好的氟树脂 GK-573 和溶剂,开动高速分散机,在 300 r/min 搅拌下,缓慢加入 BYK 分散剂,分散 5~10 min;2)加入颜填料,2 500~3 000 r/min 分散 1 h,至刮板细度 30 μm 以下;3)加入剩余助剂后继续分散 10 min,然后过滤得成品。

表 2 高固体分氟碳涂料基本配方

组分	原材料	质量分数/%
主剂	GK-573	46~52
	防沉剂	0.3~0.5
	R960 钛白粉	18~20
	填料	21~25
	二甲苯	3~6
	醋酸丁酯	1~4
	BYK 分散剂	0.4~0.7
	BYK 流平剂	适量
	BYK 消泡剂	适量
	紫外线吸收剂	适量
	紫外线稳定剂	适量
	固化剂	HDI 3300

1.3 人工气候老化试验性能的测定

老化试验按照 GB/T 14522—2008《机械工业产品

用塑料、涂料、橡胶材料人工气候老化试验方法(荧光紫外灯)附录 C 中表 C3.1 典型试验条件示例第 7 暴露周期类型进行,即在(60±3)℃温度下,采用 UVB-313 nm 光源 4 h 干燥,4 h 冷凝,辐射强度(0.71±0.02) W/(m²·nm)。

涂层评价按照 GB/T 1766—2008《色漆和清漆涂层老化的评级方法》进行,包括失光、变色、粉化等。

2 结果与讨论

2.1 GK-573 氟树脂红外光谱分析

GK-573 氟树脂红外光谱见图 1 所示。

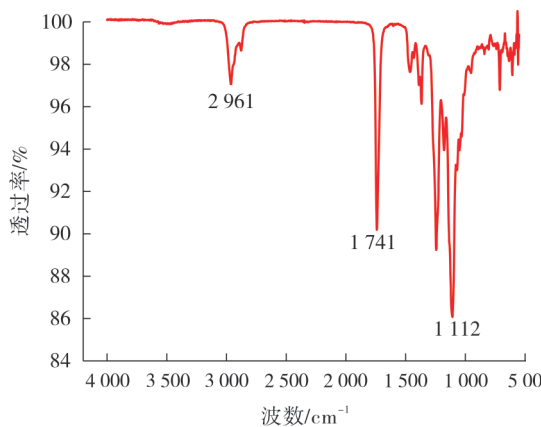


图 1 GK-573 氟树脂红外光谱

从图 1 可以看出:1 110~1 250 cm⁻¹ 之间有非常强的吸收,这是 GK-573 氟树脂中特有的 C—F 键的伸缩振动峰,1 741 cm⁻¹ 处是—CH₂—CO—OR 酯基团的伸缩振动吸收峰,2 961 cm⁻¹ 处是—CH₃ 的伸缩振动吸收峰。

2.2 FEVE 氟碳涂料性能测试

不同行业涉及到氟碳涂料的标准不同,对制备的高固体分 FEVE 氟碳涂料进行性能测试,结果见表 3 所列。

从表 3 可以看出,采用 GK-573 氟树脂制备的氟碳涂料性能完全能满足上述标准要求。

2.3 耐人工气候老化性能测试

人工紫外老化试验 4 000 h 的测试数据见图 2~3 所示。

经过 4 000 h 的 QUVB-313 老化试验,高固体分 FEVE 氟碳涂料涂层无粉化、脱落以及生锈现象发生。

从图 2 可以看出,随着人工紫外老化试验的进行,高固体分 FEVE 氟碳涂层的保光率逐渐下降,在 2 000 h 时,涂层的保光率为 88.6%,2 000 h 后,氟碳涂层的保光率下降缓慢,4 000 h 时涂层的保光率为 85.7%,按 GB/T 1766—2008 评定方法,涂层失光等级为 1 级,很轻微失光。

表3 高固体分 FEVE 氟碳涂料性能测试结果

项目	HG/T 3792—2014	JT/T 722—2023	Q/CR 749.1—2020	测试结果
在容器中状态	搅拌后均匀无硬块		颜色均匀一致,涂层平整	满足
不挥发物含量/%	≥50	≥60	≥60	82
体积固体分/%				72
细度/ μm	≤35	≤30	≤30	26
溶剂可溶物氟含量/%	20	≥24	≥22	25
表干时间/h	2	2	2	2 h 已表干
实干时间/h	24	24	24	24 h 已实干
遮盖率(白色和浅色)	≥0.9			0.92
涂膜外观	正常			正常
铅笔硬度	≥F			H
弯曲性/mm	2	2	2	2
耐冲击性/cm	50	50	50	50
附着力/MPa	≥5	≥5	≥5	9.2
耐酸性(50 g/L H_2SO_4)	168 h 无异常		240 h, 样板表面无明显变色、无泡、无锈	通过
耐碱性(50 g/L NaOH)	168 h 无异常		240 h, 样板表面无明显变色、无泡、无锈	通过
耐湿冷热循环(10次)	无异常			无异常
耐湿热性(1 000 h)	不起泡, 不生锈, 不脱落			通过
耐盐雾性(1 000 h)	不起泡, 不生锈, 不脱落			通过
耐人工气候老化	3 000 h 不起泡、不脱落、不开裂, 不粉化, $\Delta E \leq 3.0$, 保光率 $\geq 80\%$	3 000 h, 允许 2 级变色和 2 级失光	3 000 h, 0 级, 白色与浅色保光率 $\geq 80\%$, 其他色 $\geq 70\%$	通过
耐磨性(500 r/500 g)/g		≤0.05		0.03
摆杆硬度		≥0.6		0.8
适用期/h		≥5	≥2	8
重涂性		重涂无障碍		重涂无障碍
涂层断裂伸长率/%			≥50	52

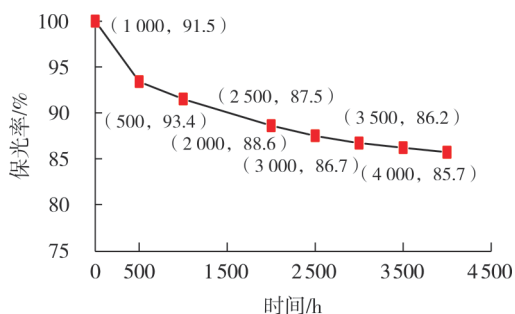


图2 GK-573 氟碳涂料人工紫外老化保光率曲线

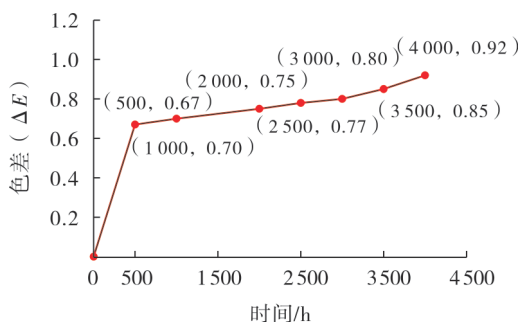


图3 GK-573 氟碳涂料人工紫外老化试验色差曲线

从图3可以看出,在0~500 h内,高固体分 FEVE 氟碳涂层的色差变化稍大,在500 h时色差 ΔE 为0.67,随着人工紫外老化试验的进行,色差变化趋于稳定,4 000 h时色差 ΔE 为0.92,按照 GB/T 1766—2008 评定,涂层变色等级为0级,变色程度为无变色。

以上试验表明高固体分 FEVE 氟碳面漆人工紫外老化试验完全能满足现行领域中标准要求。分析认为:这主要是由于四氟乙烯(TFE)和共聚单体形成的共聚物交替程度高,分子链的缺陷少,氟单体可以对共聚物的单体提供足够的保护^[3],并且 FEVE 氟树脂对紫外光区波长在 220~400 nm 之间的中长波可以透过 95%以上,只有波长小于 220 nm 的紫外光能破坏氟树脂中的 C—F 键,这就是 FEVE 氟树脂耐候性能优异的主要原因。

2.4 颜基比(P/B)对氟碳涂料耐候性的影响

涂料的耐候性除了与基体树脂、颜填料等有关之外,配方中颜基比的设计对涂层的耐候性影响也比较大。

为了保证制备的高固体分 FEVE 氟树脂涂料具有较好的遮盖力和极佳的耐候性,试验采用钛白粉 R960 和基体树脂 GK-573 的 P/B 在 0.45~0.75 之间变化,结果表明:P/B 在 0.58~0.65 之间,FEVE 氟树脂涂层的耐候性最好。分析认为:体系中 P/B 较低时,树脂基体能完全包裹住钛白粉,涂料的耐候性很好,但涂料的遮盖力较差,不能满足实际施工要求;当体系中 P/B 升高时,涂层的遮盖力明显提高,涂层的耐候性也没受到影响,但 P/B 超过 0.68 以后,涂层的耐候性能明显下降。这可能是由于 P/B 突破临界值以后,FEVE 氟树脂不能充分包裹钛白粉和填料,虽然本试验中的 R960 钛白粉是经过二氧化硅及氧化锆包裹处理的,其包裹量在 8.8%以上,但由于二氧化钛是光化学活性非常高的物质,其粒子表面存在许多光活化点,若包裹在有水分存在的情况下,经太阳光照射会加速其光化学反应,引发自由基反应从而破坏涂膜,造成耐候性能的降低。

2.5 防沉剂对氟碳涂料耐候性的影响

涂料体系中颜填料的密度一般比基体树脂的密度大很多,为了防止颜填料沉积到容器的底部,通常要加入一些防止颜填料沉淀的助剂。常见的防沉助剂有:有机改性膨润土、氢化蓖麻油、气相二氧化硅、聚乙烯蜡、聚酰胺蜡、改性聚脲溶液。这些防沉助剂在涂料中经有机溶剂溶解后溶胀,能在粒子之间产生氢键,从而在涂料体系中形成立体的网状结构,赋予涂料一种结构黏度。涂料中有一定的剪切速率时,氢键结构被破坏,导致涂料黏度下降;当剪切速率停止时,氢键又会恢复以前的网状结构,黏度再度增加,这就是防沉助剂使涂料形成触变性的基本原理^[4]。

在对氟碳涂料耐候性的测试中发现,有机改性膨

润土的加入对涂层的耐候性能影响很大,在同一组配方中,加入有机改性膨润土,4 000 h 老化试验后涂层的保光率只有 70%,而不加有机改性膨润土的配方中,涂层的保光率保持在 85%以上;氢化蓖麻油对温度的控制非常严格,一般使用温度不能超过 60 ℃,否则很容易结晶析出,由于面漆一般都要过砂磨,因此很少在面漆中使用;气相二氧化硅由于具有较强的消光作用,在高光面漆中使用也较少。因此,氟碳面漆中的防沉助剂建议使用聚乙烯蜡、聚酰胺蜡、改性聚脲溶液,或者两两搭配来使用。

3 高固体分 FEVE 氟碳涂料在桥梁领域的应用前景

3.1 性能方面

从试验结果可以看出,高固体分 FEVE 氟碳涂料的常规理化性能和人工加速老化性能都是十分优异的,完全符合相关行业或各部委标准中的技术指标,该高固体分 FEVE 氟碳涂料优异的性能必将得到越来越多的设计者及业主的认可,其应用也将成为重防腐领域发展的主流趋势。

3.2 经济效益方面

溶剂型涂料中有机溶剂的挥发对涂装人员的身体健康危害较大,同时也会造成环境污染。而采用高固体低黏涂料是目前降低 VOC 排放的一个有效途径,本文制备的高固体分 FEVE 氟碳涂料在经济效益、VOC 排放方面的数据见表 4 所列。根据 JT/T 722—2023《公路桥梁钢结构防腐涂装技术条件》CX 中的配套体系来进行说明,配套体系中的聚硅氧烷面漆采用丙烯酸聚硅氧烷面漆的参数,虽然环氧改性聚硅氧烷涂料体积固体分更高,但耐候性略差,价格较为高昂,实际应用案例也不多见。

表 4 高固体分 FEVE 氟碳涂料经济指标及 VOC 排放数据

涂料品种	设计干膜厚度/ μm	体积固体分/%	理论用量/ $(\text{L}\cdot\text{m}^2)$	建议损耗系数	单价/ $(\text{元}\cdot\text{m}^2)$	VOC/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	VOC 排放/ $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$
高固体分氟碳涂料	80	72	0.111 1	1.8	低	385	77
常规氟碳涂料	80	63	0.127 0	1.8	中	460	105
丙烯酸聚硅氧烷涂料	120	74	0.162 2	1.8	高	320	93

从表 4 可以看出,高固体分 FEVE 氟碳涂料单位面积用量比常规氟碳涂料减少 13%左右,按照市面上涂料售价计算,高固体分 FEVE 氟碳涂料单位面积成本造价最低,其次为常规氟碳面漆,采用丙烯酸聚硅氧烷面漆造价最高,这说明高固体分 FEVE 氟碳涂料在实际应用中带来的经济效益也是非常显著的。

3.3 VOC 排放方面

从表 4 可以看出,在涂料施工状态下,丙烯酸聚

硅氧烷涂料的 VOC 含量最低,这主要是由于在 CX 腐蚀环境下,氟碳面漆干膜厚度设计为 80 μm ,聚硅氧烷面漆干膜厚度设计为 120 μm ,因此单位面积下聚硅氧烷面漆 VOC 排放量更高。以上分析可知,在达到相同的耐候性前提下,高固体分 FEVE 氟碳涂料在单位面积上的 VOC 排放量要比丙烯酸聚硅氧烷涂料更有优势。

(下转第 14 页)