

超低温固化环氧涂料的研制及其性能研究

张鹏飞

(佐敦涂料(张家港)有限公司,江苏 苏州 215634)

摘要: 利用特种环氧自催化反应和迈克尔加成放热反应,制得可低温固化的环氧防腐涂料。对比测试低温固化环氧和普通环氧固化涂料在不同温度下的 T_g ,对比计算出低温固化环氧在不同温度下的固化程度都高于普通常温固化环氧。通过测试低温固化环氧在各个温度下的干燥速度和防腐性能,得出此低温固化涂料不仅低温固化速度快,而且防腐性能好。最后分析了不同颜基比、溶剂、固化促进剂以及不同硅烷偶联剂的使用对涂料施工性能、干燥性能和防腐性能的影响。

关键词: 超低温; 环氧涂料; 性能

中图分类号: TQ637

文献标志码: A

文章编号: 1007-9548(2024)02-0014-04

Development of Ultralow Temperature Curing Epoxy Coating and Study of the Property

ZHANG Peng-fei

(Jotun Coating (Zhangjiagang) Co., Ltd., Suzhou 215634, Jiangsu, China)

Abstract: Low temperature curable epoxy anticorrosive coatings were prepared by special epoxy autocatalytic reaction and Michael addition exothermic reaction. The T_g of low temperature curing epoxy and ordinary epoxy curing coatings at different temperatures were contrast tested., through the comparative calculations, The curing degree of low temperature curing epoxy at different temperatures is higher than that of ordinary room temperature curing epoxy. After testing the dry speed and anti-corrosive property of low temperature curing epoxy coating, get the result that this products not only has property of fast dry speed in low temperature but also has good anti-corrosive property. Finally, the effects of different PVC solvents, curing accelerators and different silane coupling agents on the application performance, drying performance and anti-corrosion performance of the coating were analyzed.

Key words: ultralow temperature; epoxy coating; performance

0 引言

环氧涂料具有优异的防腐性能和耐化学品性能,是防腐涂料中最为重要的一种涂料,广泛用于船舶、港口机械、桥梁、石化、储罐、风电核电等领域。目前常用的环氧树脂固化剂有双氰胺、咪唑类、酸酐类、芳香胺、聚酰胺等,对他们的研究已较为深入^[1-2],其中咪唑类固化剂一般用于粉末涂料中,需要进行高温烘烤,而脂

肪胺、芳香胺、聚酰胺类固化剂可以在常温下反应,也是液体环氧涂料使用最为广泛的固化剂。虽然腰果酚胺等芳香类固化剂可以在 0 °C 甚至 -5 °C 左右固化,但是低于 -10 °C 都不能进行固化。硫醇类固化剂可以实现低温快速固化,并且固化产物具有良好的韧性^[3],但是其价格昂贵,气味不友好,不适用于普通防腐涂料领域。

本文研制了一款可以在 -15 °C 环境下施工和固化的环氧涂料,通过与常规室温固化的环氧涂料进行 T_g 、盐雾、冷凝、干燥等对比,得出此低温固化环氧涂料不仅具有良好的低温固化性能,还具有优异的防腐性能。分析了不同颜基比和不同催化剂对于干燥性能和防腐性

收稿日期: 2023-04-17

作者简介: 张鹏飞(1984—),男,硕士,高级工程师,主要从事工业防腐涂料的新产品研发和老产品维护工作。E-mail: Pengfei.zhang@jotun.com.cn。

能的影响,不同溶剂的使用对涂膜截面针孔的影响,以及不同附着力促进剂对涂膜干燥和防腐性能的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料和仪器

环氧树脂 E51, KUKDO 公司; 环氧树脂 EPALLOY 7200, CVC 公司; 丙烯酸酯、蜡粉, 阿克玛; 钛白粉, 龙蟒; 滑石粉、云母粉, 欧米亚; 硫酸钡, 贵州永安; 分散剂、消泡剂, BYK 公司; 固化促进剂 2950, 亨斯迈; 固化剂, 自制。

冲击测试仪、柔韧性测试仪, 上海现代; 拉开法附着力测试仪、BK 干燥测试仪, 标格达; 高速分散机, Diaf 公司; 盐雾试验机, CW 特种设备公司; 冷凝结露箱, QCT 公司; 无气喷涂设备, GRACO。

1.2 低温固化环氧涂料的制备

低温固化环氧涂料配方见表 1 所列。

表 1 低温固化环氧涂料配方

组分	原料名称	质量分数 %
A 组分	液体环氧 E51	5.0~20.0
	环氧树脂 7200	5.0~15.0
	丙烯酸酯	1.0~5.0
	润湿分散剂	0.1~0.6
	消泡剂	0.1~0.5
	蜡粉	0.2~1.0
	滑石粉	5.0~20.0
	硫酸钡	5.0~15.0
	云母粉	5.0~10.0
	钛白粉	3.0~10.0
B 组分	溶剂	5.0~15.0
	固化剂	10.0~25.0
	固化促进剂 2950	0.2~1.0
	溶剂	1.0~5.0

A 组分的制备: 将环氧树脂 E51、7200 依次加入搅拌釜中, 在搅拌状态下依次加入适量溶剂、分散剂、消泡剂、丙烯酸酯、蜡粉、滑石粉等填料, 在 800~1 200 r/min 转速下搅拌, 待温度升到 60 ℃, 降低搅拌速度保温 15 min, 加入剩余的溶剂, 即得低温固化环氧涂料的 A 组分。

B 组分的制备: 将固化剂、固化促进剂和溶剂加入搅拌釜中, 400~600 r/min 搅拌 10~15 min, 即得低温固化环氧涂料的 B 组分。

1.3 性能测试与表征

按照 GB/T 9271 的要求进行制板, 涂膜的基本性能按照 HG/T 4566—2013《环氧树脂底漆》进行测试。

贮存稳定性按照 GB/T 6753.3—1986 进行测试。盐雾性能测试按照 GB/T 1771—2007 的方法进行, 涂膜厚度在 100~120 μm, 基材为 150 mm×75 mm×3 mm 的喷砂钢板, 粗糙度为 20~40 μm。耐冷凝性能按照 GB/T 1740—2007 进行测试, 膜厚测试的底材与盐雾板相同。按照 GB/T 5210 的方法进行拉开法附着力测试。

2 结果与讨论

2.1 低温固化涂层的机理分析

2.1.1 特种环氧的自催化反应

普通环氧树脂中苯环结构可以提供环氧的刚性和耐热性能, 但是不能促进固化反应的速度。本试验采用苯环上带有羟基特种环氧作为原料, 由于苯环上的酚羟基很容易与苯环产生共轭效应, 使得邻近的环氧基团更加容易开环反应, 所以低温下此结构的环氧比普通环氧活性更强。

2.1.2 迈克尔加成放热反应

含有双键结构的丙烯酸酯类物质与反应活性强的伯胺进行迈克尔加成反应, 会释放出热量。在低温条件下, 虽然环境温度很低, 但是迈克尔加成反应释放的热量可以在分子级别加速环氧基团与胺固化剂的活泼氢反应。另一方面, 迈克尔加成反应是十分迅速的, 短时间内产生的高浓度叔胺加成物也能与环氧基团反应形成致密的网状结构。

2.2 低温固化涂料的性能测试

2.2.1 干燥性能对比测试

选取常温固化环氧涂料和低温固化涂料, 使用 BK 干燥测试仪在各种温度下进行测试对比, 结果见表 2 所列。从测试数据可知, 在不同温度下尤其在低温干燥条件下, 低温固化产品比常规的环氧涂料干燥速度快很多。

表 2 BK 测试仪测试干燥时间结果

测试条件	涂料类别	T1	T2	T3	T4
23 ℃ (相对湿度 50%)	低温固化涂料	1.0	1.2	1.5	2.0
	常温固化涂料	1.7	2.5	3.0	7.0
5 ℃ (相对湿度 80%)	低温固化涂料	2.0	3.5	4.0	7.0
	常温固化涂料	3.5	7.5	8.0	16.0
-10 ℃	低温固化涂料	6.0	12.0	12.0	16.0
	常温固化涂料	11.0	36.0	40.0	>48.0

注: T1、T2、T3、T4 表示 BK 干燥测试仪指针划过漆膜留下各种痕迹的不同干燥时间点。

BK 干燥仪器测试的数据只表示干燥速度的快慢, 并不能直观反应出涂料的表干和硬干等性能。在各种温度条件下, 测试低温固化涂料的表干和实干时间,

见表3所列。在实际施工过程中,由于北方低温下湿度低,加上良好的通风,往往可复涂干燥时间比实验室恒温箱里面测试时间短很多。

表3 各种温度下的表干和实干时间

项目	温度/℃						
	-15	-10	-5	0	5	23	40
表干/min	60	50	45	40	35	25	15
实干/h	72	48	24	20	15	3	1

2.2.2 不同温度下固化涂膜的 T_g 对比测试

测试低温固化涂料和常温固化涂料在不同温度条件下固化7 d后涂膜的 T_g , 以及测试两种涂料在极端固化条件下的 T_g , 计算在各温度下的相对固化程度(式1), 结果见表4所列。

$$\text{固化程度} = \frac{\text{各温度下固化7 d的 } T_g}{\text{完全固化 } T_g} \times 100\% \quad (1)$$

表4 各温度下的 T_g 和固化程度

固化条件	低温固化 涂料 T_g /℃	常温固化 涂料 T_g /℃	低温固化 涂料的固 化程度/%	常温固化 涂料的固 化程度/%
-15℃(7 d)	51	34	46	36
-10℃(7 d)	50	37	45	39
-5℃(7 d)	51	40	46	43
0℃(7 d)	54	39	48	41
5℃(相对湿度 80%, 7 d)	60	40	54	43
23℃(相对湿度 50%, 7 d)	79	56	71	60
40℃(14 d)+60℃ (7 d)	112 ^①	94 ^①		

注:①完全固化的最终 T_g 。

由表4可知, 低温固化产品在各温度下都比常规环氧产品具有更好的干燥性能。

2.2.3 低温固化涂料的复涂附着力测试

把涂料、底材和施工设备分别放置在5℃、-15℃环境下, 待温度降低至相应温度后, 进行涂装施工; 然后间隔3 d、7 d、14 d、21 d、30 d进行自身复涂和复涂低温固化聚脲面漆; 最后在相应的温度下干燥21 d后进行附着力测试, 结果见表5所列。

2.2.4 低温固化涂料的防腐性能测试

在-15℃的喷房里面放置喷砂钢板, 稀释剂和涂料的A、B组分, 待涂料、稀释剂和底材温度都降低至相应温度后, 进行高压无气喷涂, 间隔24 h后喷涂第2道, 确保2道干膜总厚度在200 μm。在此环境下放

置21 d后进行各项性能测试。同时在5℃的环境下进行同样的制板。测试涂膜30 d的镁电极阴极防护性能, 90 d的抗盐雾性能, 60 d的持续抗冷凝性能, 60℃耐热水性能按照ISO 20340进行90 d的循环性能测试。各项涂膜性能测试结果见表6所列。

表5 不同固化温度不同时间间隔复涂拉开法附着力 MPa

间隔 时间/d	固化温度5℃		固化温度-15℃	
	自身复涂	复涂低温固化聚脲	自身复涂	复涂低温固化聚脲
3	19.35	12.02	16.49	6.2
7	18.02	9.50	16.63	5.26
14	18.15	12.05	16.33	5.90
21	18.48	12.98	16.77	5.83
30	17.51	14.11	16.36	6.67

注:附着力断裂面层间断裂均小于50%。

2.2.5 低温固化涂料的机械性能测试

T-Bar测试: 在-15℃的喷房里面放置T型喷砂铁板, 稀释剂和涂料A、B组分, 待涂料稀释剂和底材都降温到-15℃后, 进行高压无气喷涂施工。继续放置在-15℃环境下14 d, 然后放置到60℃烘箱3个月。此测试模拟在冬季户外施工, 然后涂装工件转移到室内暖气环境后或低温涂装施工后的涂装工件到夏天高温情况下涂膜的情况。此低温固化涂料在T型喷砂底材直角处, 涂膜膜厚到达500 μm干膜都没出现开裂。

2.3 低温固化涂料性能的影响因素

2.3.1 涂料不同PVC的影响

颜基比(PVC)直接影响涂膜的物理干燥性能, 而物理干燥性能会影响涂膜的可复涂性能。一般情况下同一个配方, PVC高的涂料, 填料用量越大, 配方成本越低。而且高PVC涂料涂膜孔隙率大, 有利于溶剂的挥发, 也会相应增加干燥速度。低温固化涂料在低温下树脂反应速度慢, 要等到树脂完全固化再进行下一道涂装往往需要很久。所以适当提高PVC, 在低温下能帮助溶剂快速挥发, 留下树脂和固化剂在复涂下一道涂料后继续固化, 有利于缩短整个涂装工期。

2.3.2 涂料中不同溶剂的影响

液体环氧树脂E51一般用二甲苯就能很好地溶解, 分子量稍微大一点的E20环氧树脂使用二甲苯混合丁醇也能很好地溶解。分子量很大的固体环氧树脂则需要加入溶解力更强的酮类等溶剂才能溶解。

本试验在冬季中国北方施工过程中, 由于户外施工, 风速很高, 涂膜表干时间很快。由于表干过快, 温度过低, 溶剂来不及挥发, 导致涂膜中有大量的小孔。对比测试苯类溶剂、酯类溶剂和酮类溶剂, 结果可知: 大

表 6 涂料的各项防腐性能

项目	固化温度/°C	测试结果	测试标准
镁电极阴极剥离测试 (30 d)	-15	表面无锈,无起泡,平均剥离直径 13 mm	ASTM G8
	5	表面无锈,无起泡,平均剥离直径 11 mm	
耐盐雾测试(90 d)	-15	表面无锈,无起泡,锈蚀蔓延小于 1.5 mm;拉开法附着力 12.0 MPa; 附着力断裂面层间断裂小于 50%	GB/T 1771
	5	表面无锈,无起泡,锈蚀蔓延小于 1.5 mm;拉开法附着力 13.6 MPa; 附着力断裂面层间断裂小于 50%	
持续凝露测试(60 d)	-15	表面无锈,无起泡,拉开法附着力 9.7 MPa;附着力断裂面层间断裂小于 50%	GB/T 1740
	5	表面无锈,无起泡,拉开法附着力 10.3 MPa;附着力断裂面层间断裂小于 50%	
60 °C水浸泡测试(60 d)	-15	表面无锈,无起泡,拉开法附着力 11.0 MPa;附着力断裂面层间断裂小于 50%	ASTM D870-02
	5	表面无锈,无起泡,拉开法附着力 12.6 MPa;附着力断裂面层间断裂小于 50%	
3 d 盐雾+3 d QUV-A+1 d 冷凝, 循环测试 3 个月	-15	表面无锈,无起泡,锈蚀蔓延大于 2.0 mm;拉开法附着力 10.4 MPa; 附着力断裂面层间断裂小于 50%	ISO 20340
	5	表面无锈,无起泡,锈蚀蔓延大于 2.0 mm;拉开法附着力 8.8 MPa; 附着力断裂面层间断裂小于 50%	

量使用酮类溶剂,可以延长漆膜的开放时间,有效防止涂膜针孔。使用酮类溶剂在单道施工干膜 227 μm 情况下,涂膜横截面没有针孔,而使用其他溶剂在干膜 130 μm 时,涂膜横截面则会出现大量针孔。

2.3.3 不同固化促进剂的影响

不同种类的固化促进剂对环氧树脂体系,尤其是低温固化体系的促进效果及固化性能有较大影响^[4-5],对涂膜防腐性能也有影响。本试验对比了市面上常用的 K-54 和 Accelerator2950 对涂料干燥性能和盐雾性能的影响。2950 和 K-54 的结构类似,都具有催化作用的酚羟基,但是 2950 的 3 个侧链结构上比 K-54 的侧链多了一 $\text{CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 基团,此基团中的一 NH— 结构可以参与环氧基团的反应,增加成膜物分子量,有利于涂膜的硬化。R—NH—结构类似迈克尔加成放热反应第一步的产物,有利于降低迈克尔反应的反应速率,让迈克尔加成反应缓慢放热,持续在微观条件下加速固化涂膜。K-54 和 2950 干燥性能如表 7 所列,在低温下 2950 可以明显加速固化,而在高温下 2950 的催化作用不明显。因为高温下仅仅侧链结构的叔胺参与反应加速固化,而在低温下,迈克尔加成反应放热时间对加速固化的贡献更大。

表 7 两种固化促进剂对干燥的影响

促进剂种类及用量	干燥类别	温度/°C				
		40	23	0	-5	-15
K-54, 5%	表干/min	15	25	40	45	60
	实干/h	1	3	20	24	72
2950, 5%	表干/min	15	25	40	45	60
	实干/h	0.8	2.5	17.0	20.0	60.0

2.3.4 不同硅烷偶联剂的影响

常用的硅烷偶联剂有含双键结构的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、含环氧结构的 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)和含 NH_2 —结构的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)。通过研究表明,KH570 和 KH550 分别添加在涂料的两个组分里面,有利于加速涂膜的固化。双键结构和氨基结构都有利于迈克尔加成反应的正向进行,少量的偶联剂有利于增加与底材的附着力,同时增加涂膜的防腐性能。

3 结语

低温固化环氧涂料和普通常温固化环氧涂料在各种温度下进行干燥速度对比,得出低温固化涂料在各个温度条件下都明显比常温固化涂料干燥速度快。通过测试不同温度固化条件下涂膜的 T_g ,得出低温固化环氧在各个温度下的固化反应程度高于常温固化涂料。分析了环氧树脂自催化和迈克尔加成反应放热的机理,低温固化环氧涂料有着很好的低温固化性能。通过测试不同温度固化条件下涂膜的耐盐雾、耐冷凝、耐热水浸泡、阴极剥离、循环测试,证明此低温固化环氧涂料具有很好的防腐性能。最后通过分析涂料的颜基比,不同溶剂的使用,不同固化促进剂以及不同硅烷偶联剂的使用,得出提高涂料的颜基比,使用酮类溶剂有利于防止针孔的弊端和提高干燥速度,使用反应型固化促进剂以及混合使用含双键和氨基基团硅烷偶联剂可以加速低温固化性能和提高防腐性能。

参考文献:

- [1] 何崇军,蔡立彬,崔英德.环氧树脂固化体系研究进展[J].广东化工,2002(4):109-111. (下转第 24 页)