

新型低表面能铝合金模板漆的制备研究

王玺¹, 刘岳麟², 王浩¹, 宋欢欢², 王学龙², 李超宇²

(1.甘肃第四建设集团有限责任公司, 兰州 730000; 2.中昊北方涂料工业研究设计院有限公司, 兰州 730101)

摘要:以聚醚多元醇、多官能异氰酸酯等为主要原料反应合成NCO封端的异氰酸酯预聚物,并用含氟羟基树脂及羟基环氧树脂进行改性,制备出新型低表面能铝合金模板漆。对影响模板漆关键性能的因素进行研究,制备的涂层交联密度高,与铝合金附着粘接性强,耐磨性好,表面能低,疏水、耐沾污性能优异,能够为铝合金模板提供持久的耐环境因素及耐介质性等防腐蚀保护。

关键词:铝合金模板;低表面能;环氧改性;防腐蚀;模板漆

中图分类号:TQ637 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-9548(2024)04-0014-05

Study on the Preparation of New Low Surface Energy Aluminum Alloy Template Paint

WANG Xi¹, LIU Yue-lin², WANG Hao¹, SONG Huan-huan², WANG Xue-long², LI Chao-yu²

(1.Gansu Fourth Construction Group Co., Ltd., Lanzhou 730000, China;

2.North Paint & Coatings Industry Research and Design Institute Co., Ltd. of China Haohua, Lanzhou 730101, China)

Abstract: In this study, polyether polyols and polyfunctional isocyanate were used as main raw materials to prepare NCO blocked isocyanate prepolymer. In addition, fluorinated hydroxyl resin and small molecule hydroxyl epoxy resin were used as modifier to synthesize a new-type of low surface energy aluminum alloy template paint. The factors affecting of template paint's key properties were studied, the prepared coating has high cross-linking density, strong adhesion to aluminum alloy and high wear resistance, it also has low surface energy, excellent hydrophobic and stain resistance performance, which can provide durable corrosion protection against oil, chemical media and environmental factors for aluminum alloy template.

Key words: aluminium alloy template; low surface energy; epoxy modification; anti-corrosion; template paint

0 引言

21世纪初期,铝合金建筑模板因其密度小、质量轻、强度高、拆装简便、使用寿命长等特点,在建筑混凝土浇筑脱模中备受关注^[1],并迅速替代木模板、组合钢模板等传统模板,成为高质量建筑施工的首选。经过十几年的发展,铝合金模板在应用过程中存在的问题也随之暴露出来,铝合金表面活性大,市售传统模板漆与铝合金模板匹配性不佳^[2],附着力及水润湿性差所产

生的缺陷,使得铝合金与强碱性混凝土透过缺陷直接接触,一方面,接触发生的化学反应产生的气体(H₂)吸附在界面上造成界面孔蚀及蜂窝麻面,不仅如此,混凝土透过缺陷处与模板发生局部粘连,严重影响脱模质量,影响耐久性;另一方面,铝合金模板受强碱性混凝土腐蚀后,脱模质量明显下降,需不定期清除表面残留污染物,造成模板表面粗糙度增加,降低模板使用寿命^[3]。

针对以上问题,结合建筑工地施工条件,铝合金模板多在室外环境存放,受自然环境侵蚀较严重,且受施工周期影响,这就要求所制备的模板漆不仅要与铝合金基材具有优异的附着匹配性,还要具有快干、易施工、高交联、与模板附着性能优异、耐磨、对气泡等吸附

收稿日期:2023-09-20

作者简介:王玺(1981—),男,本科,工程师,主要从事建设项目管理及现场施工技术研究等工作。E-mail:276931770@qq.com。

通讯作者:刘岳麟,E-mail:470988998@qq.com。

性小、易脱模、耐化学介质腐蚀性能好、单次涂刷重复使用次数多等特点。湿固化聚氨酯(MCPU)涂料为单组分体系,因其可以与空气中的水汽发生交联反应生成高强度的氨基键和脲键,在耐化学腐蚀及“三防”性能方面较传统单组分涂料有明显优势。此外,该涂料还具有高硬度、高耐磨、易施工等特点^[4-7]。

本研究采用湿固化方法制备的聚氨酯树脂,产品先以聚醚多元醇、多官能异氰酸酯等为主要原料合成NCO封端的异氰酸酯预聚物,并用含氟羟基树脂和羟基环氧树脂进行改性。所制备的铝合金模板漆—NCO含量高,为涂层贡献较高的交联密度,与铝合金附着粘接性强,耐磨性好,表面能低,疏水、耐沾污性能优异,可为铝合金模板提供持久的防腐蚀保护,有效提高铝合金模板重复周转次数。

1 试验部分

1.1 主要原料

多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI),麦克林生化科技股份有限公司;VORANOLTM 2110TB 聚醚二元醇、VORANOL CP300 三官能聚醚多元醇,陶氏化学;含氟羟基树脂 GK570,大金;环氧树脂,三木化工;除水剂,进口;稳定剂,国产;催干剂,国产;基材润湿剂,BYK;低气味环保溶剂,国产;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),北京三安;以上原料均为工业级。

1.2 合成工艺及涂料制备

1.2.1 改性异氰酸酯预聚物的制备

加入计量的VORANOLTM 2110TB和VORANOL CP300,120℃真空除水3h,降温至60℃以下,加入适量低气味环保溶剂,充分搅拌均匀;在复配的聚醚多元醇中按比例加入GK570,并加入计量的PAPI及DBTDL,反应2h后,温度升高至80℃,保温至体系NCO含量(采用二正丁胺法测定)小于等于理论值时,加入计量的羟基环氧树脂,出料即得改性异氰酸酯预聚物。

1.2.2 新型低表面能铝合金模板漆的制备

在制备好的改性异氰酸酯预聚物中加入低气味环保溶剂调节至合适黏度,再加入除水剂、稳定剂、催干剂、基材润湿剂,搅拌均匀20min以上,过滤封装,得新型低表面能铝合金模板漆。

1.3 测试与表征

1.3.1 —NCO含量的测定

采用二正丁胺法测定体系的一NCO含量。

1.3.2 红外谱图结构分析

使用美国珀金-埃尔默(PERKIN-ELMER)公司的SPECTRUM 2000红外分析仪对合成的改性异氰酸酯预聚物进行红外谱图特征结构分析。

1.3.3 水接触角(WCA)测试

使用瑞典佰奥林(Biolin Scientific)公司的Attension Theta Flex光学接触角测量仪对改性异氰酸酯预聚物的水接触角进行测试。

1.3.4 热失重分析(TGA)测试:

使用德国耐驰(NETZSCH)公司的DSC 204 F1对不同含量GK570的异氰酸酯预聚物进行热失重分析,N₂流速50 mL/min,温度40~800℃,升温速率为10℃/min。

1.3.5 涂层耐磨性测试

使用标格达BGD 523漆膜磨耗仪对涂层耐磨性进行测试,测试条件为500 g×500 r。

1.4 新型低表面能铝合金模板漆及涂层技术指标

新型低表面能铝合金模板漆及涂层的技术指标见表1。

表1 新型低表面能铝合金模板漆及涂层技术指标

检验项目	指标要求	检测方法
容器中的状态	均一液体,无结块	
固含量/%	50±3	
漆膜外观	平整光滑	目视
表干时间/h	≤8	GB/T 1728
实干时间/h	≤24	GB/T 1728
附着力/级	1	GB/T 1720
铅笔硬度	≥3H	GB/T 6739
耐冲击性/cm	50	GB/T 1732
柔韧性/mm	1	GB/T 1731
耐磨性(500 g×500 r)/mg	≤3	GB/T 1768
耐盐水性(5%NaCl)	720 h无起泡、剥落、明显变色	GB/T 1733
耐油性(200#溶剂油)	720 h无起泡、剥落、明显变色	GB/T 9274
耐水性	720 h无起泡、剥落、明显变色	GB/T 9274
耐饱和氢氧化钙(80℃)	250 h无起泡、剥落、明显变色	GB/T 9265

除此以外,所制备的新型低表面能铝合金模板漆涂布在铝合金模板表面,要求达到20次以上重复周转次数。

2 结果与讨论

2.1 改性异氰酸酯预聚物结构表征

利用红外光谱分析仪进行结构表征,图1为纯异氰酸酯预聚物以及改性异氰酸酯预聚物的红外光谱,可知:3 400 cm⁻¹处无—OH特征峰,3 303 cm⁻¹处为氨基甲酸酯基团上—NH的伸缩振动峰,1 709~17 33 cm⁻¹处为C=O的特征吸收峰,说明—OH已被—NCO完全反应,且体系中—NCO基团还有剩余,2 937 cm⁻¹、2 851 cm⁻¹处为聚醚多元醇上—CH₂—的伸缩振动峰,1 112 cm⁻¹为C—O—C的特征吸收峰,1 600 cm⁻¹为

PAPI 苯环上共轭双键的红外吸收峰,911 cm⁻¹、767 cm⁻¹处出现环氧基的特征峰,1 180 cm⁻¹为 GK570 中 F—C 的特征吸收峰。上述结果可证明异氰酸酯预聚物中存在环氧及有机氟结构。

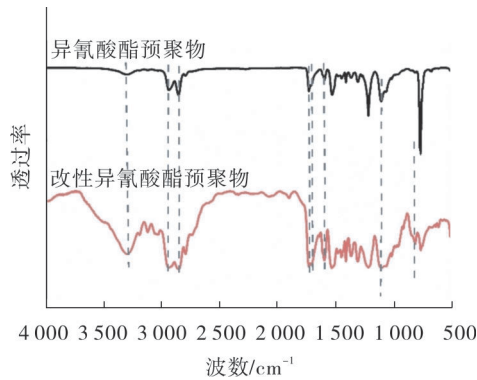


图1 异氰酸酯预聚物和改性异氰酸酯预聚物的红外光谱

2.2 涂层性能影响因素研究

2.2.1 聚醚多元醇对性能影响的研究

聚醚多元醇作为制备聚氨酯常用的原材料之一,因其分子结构中醚键的作用,所制备的聚氨酯在耐水解性、耐碱性、柔韧性等方面表现优异。此外,聚醚多元醇还具有高固低黏的特点,在保证漆膜有效膜厚的前提下,较低的黏度对施工提供便利条件。

作为聚氨酯预聚物的软段,聚醚多元醇的分子量及官能度对干性、交联密度、耐介质性能、耐磨性等性能有决定性的影响,综合考虑,本研制过程中,采用 VORANOLTM 2110TB 二官能与 VORANOL CP300 三官能聚醚多元醇复配制备异氰酸酯预聚物,以提高涂层综合性能,并对聚醚多元醇复配比例进行了探究,结果见表 2(A 表示 2110TB 树脂,B 表示 CP300 树脂)。

表 2 不同比例聚醚复配对涂层性能的影响

项目	$n_A : n_B$				
	8 : 2	6 : 4	5 : 5	4 : 6	2 : 8
实干时间/h	<18	<15	<13	<10	<10
铅笔硬度	2H	2H	2H	3H	3H
划格法附着力/级	1	1	1	1	2
柔韧性/mm	1	1	1	1	1
耐水性((23±2)℃)	480 h 漆膜密集小泡	720 h 漆膜个别小泡	720 h 漆膜完好	720 h 漆膜完好	720 h 漆膜完好
耐饱和氢氧化钙(80℃)	168 h 漆膜密集小泡	250 h 漆膜均匀小泡	250 h 漆膜完好	250 h 漆膜完好	250 h 漆膜完好

随着 CP300 树脂含量升高,涂膜交联度逐渐增大,耐水、耐饱和氢氧化钙性能明显有所提升,实干时间明显有所改善,当 $n_A : n_B$ 大于 4:6 时,涂层对铝合金基材的附着粘接强度略有下降。综合以上,在项目研制中,将 2110TB 和 CP300 树脂的复配比例控制在 4:6 左右为宜。

2.2.2 羟基环氧树脂种类对涂层性能的影响

为进一步改善涂层与铝合金基材的附着粘接性能,本研究采用羟基环氧树脂对异氰酸酯预聚物进行改性,由于环氧树脂含有大量反应活性较大的羟基及醚键等极性基团,故环氧树脂与底材表面形成电磁吸附或化学键,使其对多种类基材均具有优良的附着力。此外,混凝土本身呈强碱性,会与铝合金基材发生化学反应,造成铝合金表面钝化保护膜的失效,进一步导致铝合金中铜、铁等不同金属间因电位差而形成接触腐蚀,从而使碱性更强。环氧树脂中没有酯键,耐碱性能突出,用环氧树脂对异氰酸酯进行改性,增加体系活性位点,可有效提高涂层附着力及耐介质性能。E-06、E-03 等环氧树脂分子量大,环氧值较低,环氧当量较大,

不适于用作本体系,本研究以中小分子羟基环氧树脂对聚氨酯预聚物进行改性,测试结果见表 3。

表 3 羟基环氧树脂种类对涂层性能影响

项目	环氧树脂种类		
	E-51	E-44	E-20
实干时间/h	16	13	11
耐冲击性	50 cm 漆膜完好	50 cm 漆膜完好	50 cm 漆膜轻微裂纹
柔韧性/mm	1	1	1
划格法附着力/级	0	0	1
耐磨性(500 g×500 r)/mg	0.9	1.2	2.3
耐水性((23±2)℃)	720 h 漆膜完好	720 h 漆膜完好	720 h 漆膜完好
耐氢氧化钙饱和溶液(80℃)	250 h 漆膜完好	250 h 漆膜完好	250 h 漆膜完好

从表 3 可以看出,用 E-51、E-44 进行改性可有效提高体系交联度,附着力、耐磨性、耐介质性能表现优异,但由于其分子量较低,对干性有一定影响,E-44 干

性明显优于 E-51;E-20 分子量适中, 综合性能较好, 耐冲击有轻微裂纹, 且由于其为固体, 溶解需大量溶剂, 不适用于模板漆高固低黏体系。综上, 本研究选用液态 E-44 环氧树脂对异氰酸酯预聚物进行改性。

2.2.3 羟基环氧树脂加量对涂层性能的影响

本产品采用 E-44 改性异氰酸酯预聚物, 进一步对 E-44 的引入量进行探究, 以环氧树脂中羟基与多元醇羟基物质的量之比为变量探究涂层性能, 结果见表 4。

表 4 E-44 引入量对涂层性能影响

项目	n (E-44) : n(聚醚多元醇)				
	0 : 1	0.10 : 1	0.15 : 1	0.20 : 1	0.30 : 1
实干时间/h	18	15	12	11	10
划格法附着力/级	1	0	0	0	0
低温柔韧性	无裂纹及掉漆现象	无裂纹及掉漆现象	无裂纹及掉漆现象	轻微裂纹, 但无漆膜脱落	有裂纹, 但无漆膜脱落
耐水性((23±2) °C)	360 h 漆膜密集小泡	720 h 漆膜完好	720 h 漆膜完好	720 h 漆膜完好	720 h 漆膜完好
耐氢氧化钙饱和溶液(80 °C)	200 h 漆膜密集小泡	250 h 漆膜完好	250 h 漆膜完好	250 h 漆膜完好	250 h 漆膜完好

通过表 4 性能对比, 将羟基环氧树脂引入量控制在 15% 为宜。

2.2.4 含氟羟基树脂加量对涂层性能的影响

GK570 中含有键长较短、键能较大、结构稳定的 F—C—, 它的存在进一步提高了涂层的化学稳定性、低表面能及防污性。分别对加入不同含量 GK570 的铝合金模板漆进行疏水、热稳定性检测, 并对涂层的附着力等性能进行探究。

随着 GK570 加入量的变化, 铝合金模板漆的水接触角变化如图 2 所示, 热失重曲线变化如图 3~4 所示, 相关数据整理及其他性能检测结果见表 5。

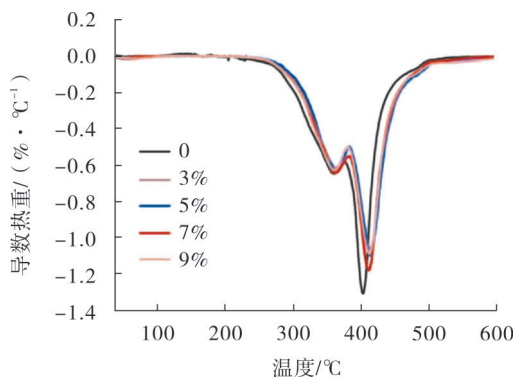


图 4 不同含量 GK570 涂层的 DTG 曲线

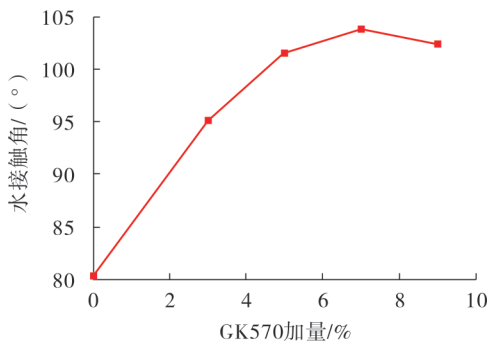


图 2 不同含量 GK570 对水接触角的影响

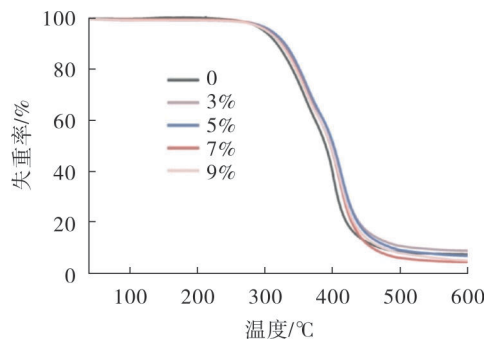


图 3 不同含量 GK570 涂层的 TGA 曲线

表 5 GK570 引入量对涂层性能的影响

项目	GK570 添加量/%				
	0	3.0	5.0	7.0	9.0
水接触角/(°)	80.3	95.2	101.6	103.9	102.4
T _{d5%} /°C	303	310	315	309	307
T _{d10%} /°C	321	330	337	328	327
T _{dmax} /°C	403	414	415	412	413
表干时间/h	4	3	2	2	2
实干时间/h	20	17	13	12	10
铅笔硬度	2H	2H	3H	3H	3H
划格法附着力/级	1	1	0	0	0
耐磨性/mg	5.2	3.6	1.8	1.5	1.2
耐盐水性 (5%NaCl)	480 h 漆膜密集小泡	720 h 漆膜完好	720 h 漆膜完好	720 h 漆膜完好	720 h 漆膜完好
耐水性 ((23±2) °C)	120 h 漆膜密集小泡	480 h 漆膜密集小泡	720 h 漆膜完好	720 h 漆膜完好	720 h 漆膜完好
耐饱和氢氧化钙(80 °C)	96 h 完好	200 h 完好	250 h 完好	250 h 完好	250 h 完好

由图 2 可以看出, 随着 GK570 添加量的增大, 涂层的水接触角增大, 涂层疏水性提高, 当 GK570 加入

量为7%时,接触角由最初的80.3°增大到103.9°。与此同时,由图3和图4可以看出,随着GK570加量的增大,涂层的热稳定性逐渐提升。以上结果表明,GK570可有效降低涂层表面能,提高涂层的疏水性。—CF₃基团的键能大于C—O—C基团,有利于提高热稳定性。随着GK570的持续加入,涂层接触角变化略有下降,热分解温度趋于稳定,甚至有所降低。可能是GK570加量过多导致体系相容性下降。从数据上看添加量为7%时性能最优,但是羟基含氟树脂成本较高,且从现场施工结果显示,当GK570添加量为5%时,所制备的铝合金模板漆重复周转次数可达22次,完全满足现场使用需求,综合考虑,本产品内GK570的添加量以5%为宜。

2.2.5 —NCO—OH 当量比(R 值)对涂层性能的影响

本产品利用体系中—NCO 同空气中的—OH 发生反应,—NCO 含量越高,R 值越大,体系交联密度越高,固化后生成的氨酯键和脲键越多,涂层的硬度和耐介质性能也越好;但当—NCO 基团含量过高时,—OH 组分不足,从而导致涂层硬度及脆性提高。本研究已对聚醚多元醇的结构、分子量以及支化度进行优化设计,并对有机硅改性含氟羟基树脂添加量进行了筛选,保证了涂层的附着粘接性、柔韧性以及耐冲击等性能。理论上湿固化类型聚氨酯 R 值一般设计为 2:1 即可,考虑到本产品对涂层强度与耐磨性等要求较高,本研究以 R 值为 3:1 进行配方设计,过剩的—NCO 基团可以进一步与空气中的水汽生成脲键,能有效提高涂层强度,且游离 PAPI 的蒸气压较低,不会对环境造成毒害影响。根据涂层性能检测结果,产品性能指标均满足设计要求,见表6。

表6 R 值为 3:1 时涂层性能检测结果

项目	指标要求	检测结果
表干时间/h	≤8	2
实干时间/h	≤24	12
附着力/级	1	0
耐磨性(500 g×500 r)/mg	≤3	1.6
耐盐水性(5%NaCl)	720 h 无起泡,剥落,明显变色	720 h 无起泡,剥落,明显变色
耐水性((23±2) °C)	720 h 无起泡,剥落,明显变色	720 h 无起泡,剥落,明显变色
耐饱和氢氧化钙(80 °C)	250 h 无起泡,剥落,明显变色	250 h 无起泡,剥落,明显变色

2.3 新型低表面能铝合金模板漆性能检测及对比

将本研究涂料产品送第三方进行性能检测,并与目前国内同类产品进行对比,结果见表7。

表7 产品性能检测结果

检验项目	本研究产品	国内对比样
容器中状态	均一液体,无结块	均一液体,无结块
固含量/%	67.8	42.9
单道膜厚/μm	30~40	15~20
漆膜外观	平整光滑	漆膜不连续,有缩孔及缺陷
表干时间/h	2	6
实干时间/h	12	18
划格法附着力/级	1	3
铅笔硬度	3H	H
耐冲击性/cm	>50	>50
柔韧性/mm	1	1
耐磨性/mg	1.4	4.8
耐盐水性(5%NaCl, 25 °C×720 h)	无起泡,无剥落,无变色	漆膜密集小泡
耐油性(200# 溶剂油, 25 °C×720 h)	无起泡,无剥落,无变色	漆膜密集小泡,变色明显
耐水性(25 °C×720 h)	无起泡,无剥落,无变色	漆膜密集小泡
耐饱和氢氧化钙(80 °C×250 h)	无起泡,无剥落,无变色	漆膜密集小泡,铝合金基材变色发白,腐蚀明显

国内同类产品与铝合金基材的附着粘接性、耐磨性及腐蚀介质的抗耐性方面与本项目研制的产品存在较大区别,因国内相关产品与铝合金基材匹配性能差,涂层缺陷较多,大大影响了其附着性、耐磨性及耐介质性能。本研究制备的涂层具有高交联度,耐介质性能优异,通过对树脂结构的进一步优化设计,提高了涂层与铝合金的附着粘接性及耐磨、耐沾污性能,涂层综合性能优异。

3 结语

1)采用二、三官能聚醚多元醇复配的方法,同多官能异氰酸酯合成异氰酸酯预聚物,并用GK570与E-44环氧树脂进行改性,外加除水剂、稳定剂、催干剂等制备了湿固化类型低表面能环氧改性铝合金模板漆。试验表明:当二官能及三官能聚醚多元醇复配比例为4:6、E-44引入量为15%、GK570加入量为5%、R值为3时,所制备的新型低表面能铝合金模板漆漆膜性能达到最优。

2)最终制备得到的涂层具有快干、交联密度高、与铝合金基材附着性能优异、低表面能、耐磨性好、耐介质性能优异等特点,各项指标均达到要求。

参考文献:

[1] 戴桂扬.铝合金模板在建筑施工中的应用[J].中国住宅设施, 2012(10):51-53. (下转第36页)