

影响环氧底漆附着力的因素分析及其研究

马艳青, 李博文, 张全伟, 谈 珍, 徐鹏兵, 郑玉龙, 王进忠
(中昊北方涂料工业研究设计院有限公司, 兰州 730101)

摘要: 通过对两种分子量的环氧树脂底漆进行试验研究, 探讨了固化剂类型, 基材种类以及附着力促进剂对其附着力的影响。结果表明, 不同固化剂体系涂膜附着力的优异程度为: 环氧聚氨酯体系>环氧聚酰胺体系(大分子聚酰胺)>环氧聚酰胺体系(小分子聚酰胺)>环氧改性脂环胺体系。对常见的基材体系研究表明, 在硫酸阳极化处理过的铝板上, 环氧底漆附着力表现最为优异。加入附着力促进剂, 会一定程度上改善漆膜附着力, 并且在同种基材上其附着力的表现也存在差异。

关键词: 环氧底漆; 附着力; 固化剂; 基材; 附着力促进剂

中图分类号:TQ633 文献标志码:A 文章编号:1007-9548(2024)05-0011-04

Analysis of Factors Affecting the Adhesion of Epoxy Primer

MA Yan-qing, LI Bo-wen, ZHANG Quan-wei, TAN Zhen, XU Peng-bing,
ZHENG Yu-long, WANG Jin-zhong

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

Abstract: In this paper, the effects of curing agent type, substrate type and adhesion promoter on the adhesion of epoxy resin primers with two molecular weights were studied. The results show that different curing agent system, the excellent degree of adhesion of paint film is: epoxy polyurethane system > large molecular weight epoxy polyamide system \geq small molecular weight epoxy polyamide system \geq epoxy modified lipocyclic amine system. For common base material systems, the study showed that the adhesion of epoxy primer was the best on anodized sulfuric acid aluminum plate. The adhesion of the paint film can be improved to a certain extent by adding adhesion promoter, and the performance of the adhesion on the same substrate is also different.

Key words: epoxy primer; adhesion; curing agent; base material; adhesion promoter

0 引言

环氧树脂都含有环氧基, 但环氧树脂的种类繁多, 一般根据碳结构来分类, 因为碳结构差异较大, 所以其性质有一定差别。同一种类、不同牌号的环氧树脂因分子量、分子量分布差异, 其黏度、软化点、化学反应性等理化性质也有差别, 包括对基材的附着力也有一定差异^[1]。即使是同一种类同一牌号的环氧树脂, 其固化物的性质也因固化剂及固化工艺的不同而有所不同。也就是说, 环氧树脂的性质与其分子结构、固化工艺等

有关。一般来说, 双酚 A 型环氧树脂的应用最为广泛, 其分子结构中含有环氧基、亚甲基链、醚键、羟基等, 其中, 双酚 A 骨架提供强韧性与耐热性; 含有的羟基提高反应性与粘接性; 环氧基、醚键便于分子链的旋转, 具有一定韧性; 耐化学品性由醚键来提供^[2]。其次, 酚醛环氧树脂的应用也比较广泛, 酚醛环氧树脂相对于双酚 A 型环氧树脂来说, 其特点是分子中含有 2 个以上的环氧基, 可提高涂层交联密度, 进而提高漆膜的耐化学品性、耐热性、防腐性等, 但缺点是形成的漆膜较脆, 与基材的附着力降低, 且需要较高的固化温度。酚醛环氧树脂常用于储罐内壁防腐、集成材料的封装材料、PCB 油墨、结构胶粘剂等领域^[3]。常规环氧树脂漆膜的附着力来自其仲羟基与底材间的氢键。在湿态时,

收稿日期: 2023-06-29

作者简介: 马艳青(1990—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事防腐涂料的研发工作。E-mail: 756969134@qq.com。

当水透过漆膜到达底材,水与金属表面间形成的氢键超过仲羟基的氢键而置换之,使附着力大为下降^[4]。

在一般施工现场,会发现底漆并不完全施工于平板件表面,大部分会施工于不规则的零件表面,故而附着力是底漆或者底面漆配套着重考察的性能之一。基于以上背景,本文对几种特定基材上环氧底漆的附着力作了一系列探讨与分析,研制出附着力表现优异的涂层系统,并解决了在特定基材表面附着力差这个现象,满足施工现场需求。

1 试验部分

1.1 主要原料

主要原材料见表1所列。

表1 主要原材料

物料种类	物料名称
树脂	酚醛环氧树脂、双酚A型环氧树脂
助剂	消泡剂、偶联剂、附着力促进剂、分散剂
填料	云母粉、沉淀硫酸钡、滑石粉
溶剂	二甲苯、醋酸丁酯、正丁醇、环己酮
固化剂	聚酰胺固化剂、改性脂环胺固化剂、聚氨酯固化剂

1.2 主要仪器及设备

BGD756 篮式砂磨机、BGD740/2 高速分散机、BGD504/2 钉耙式漆膜划格器,标格达精密仪器(广州)有限公司;刮板细度计;W-71 型喷枪;3M610 型胶带;ATA-A 自动型拉拔法附着力测定仪,Defelsko 公司;Fischer MPOR 测厚仪,菲希尔公司。

1.3 样漆制备

根据表2~3 配方,在高速搅拌下配制漆液,用篮式砂磨机研磨至细度<30 μm,出料作为样漆。

表2 环氧聚酰胺体系底漆基础配方

物料名称	质量分数/%
环氧树脂1	35~40
酚醛环氧树脂	3~5
分散剂	0.5
偶联剂	0.5
消泡剂	0.2
颜填料	30~35
溶剂	20~22

表3 环氧聚氨酯体系底漆基础配方

物料名称	质量分数/%
环氧树脂2	35~40
分散剂	0.5
消泡剂	0.2
颜填料	40~45
溶剂	18~20

1.4 漆膜样板制备

因本文选用两种方法对漆膜进行附着力的判定,故在制备样板时选用的基材种类及尺寸均有所区分。

划格法基材选择 LY12CZ 铝合金,尺寸为 150 mm×75 mm×1 mm,表面处理方式依次为 600 目砂纸打磨、导电阳极化处理、硫酸阳极化处理。在处理过的铝板上喷涂样漆,厚度控制在(23±3) μm,表干后放入 80 °C 烘箱烘烤 3 h 后进行性能检测。

拉开法基材选择 2024-T3 铝合金,尺寸为 150 mm×75 mm×6 mm,表面处理方式为阿洛丁化学氧化处理。在处理过的铝板上喷涂样漆,厚度控制在(23±3) μm,表干后放入 80 °C 烘箱烘烤 3 h 后进行性能检测。

1.5 检测方法

1)划格法附着力按照 GB/T 9286《色漆和清漆 漆膜的划格试验》进行检测,按标准中提及的 6 级分类法,对样板划格区域的涂层脱落面积情况进行评定^[5]。

2)拉开法附着力按照 GB/T 5210《色漆和清漆 拉开法附着力试验》中 9.4.2 节“使用单个试柱从单侧进行试验”规定的试验方法进行,试验中,被试品处于温度(23±2) °C和相对湿度(50±5)%的条件下。通过观察被破坏表面的状态来确定破坏类型,包括涂层之间的附着破坏和内聚破坏,也包括胶黏剂的内聚破坏和胶结破坏^[6]。

2 结果与讨论

2.1 不同固化剂对环氧底漆附着力的影响

环氧树脂与固化剂的反应:环氧基是三元环,非常活泼,其固化往往是给电子的亲核试剂进攻的结果^[7]。因分子化学组成和分子结构的差异性,固化剂分类较多,所以首先探讨不同固化剂对环氧底漆附着力的影响。本文选用的固化剂为聚氨酯、小分子量聚酰胺、大分子量聚酰胺、改性脂环胺。

首先选用聚酰胺,是因为该类固化剂具有极好的高光泽成膜性,快速干燥,无诱导期,低于 5 °C 固化,良好的漆膜硬度和非常好的耐溶剂和耐腐蚀性,耐化学品性能也非常优异^[8]。聚酰胺本质上是一种改性的多元胺固化剂,用亚油酸二聚体与脂肪族多元胺(通常采用乙二胺和二乙烯三胺)缩合而成,分子结构中含有酰胺基和氨基,产物中有 3 个活泼氢原子,可与环氧基反应,对环境湿度不敏感,对基材有良好的润湿性,故而会表现出较好的附着力。聚酰胺的特点:常温下即可与环氧树脂反应,且配比范围较宽,有较好的交联度,操作灵活;聚酰胺分子结构中有较长的脂肪烃碳链,使分子中各键之间具有较大的自由度,赋予其良好的柔韧性^[9];若在制备过程中加入改性成分,成膜物具有良好

的防腐蚀性能。其次,选用改性脂环族,是因为它具有较好的耐氨盐化反应特性,甚至在高湿度的恶劣固化条件下具有最好的综合耐化性能,特别是对于矿物酸和溶剂,符合美国运输署无腐蚀性产品的标准^[10]。而选择聚氨酯固化剂是因为聚氨酯分子中既含有氨基又含有异氰酸酯基,与环氧树脂分子中的羟基或环氧基反应,固化的成膜物质具有优异的耐化学品性、耐水性以及耐溶剂性。

大分子量环氧树脂的仲羟基与多异氰酸酯的异氰酸基交联反应,在室温下即可进行,干燥的漆膜具有优异的耐水性、耐溶剂性、耐化学品性和柔韧性。不同固化剂体系在同一基材所对应的漆膜附着力表现见表 4 所列。

表 4 不同固化剂体系漆膜拉开法附着力数据

固化剂种类	拉开法附着力/MPa	破坏形式
改性脂环胺	8.76	附着力失效
小分子量聚酰胺	13.59	内聚破坏
大分子量聚酰胺	15.44	内聚破坏
聚氨酯	19.14	涂层与胶粘剂发生了黏结破坏

由表 4 可知,在相同漆膜厚度下,环氧聚氨酯体系的附着力表现最为优异,环氧聚酰胺体系次之,环氧改性脂环胺的附着力最差。这是由于高分子量的环氧树脂,有多个羟基与异氰酸酯反应固化,交联密度大;而每个环氧树脂分子中仅含两个环氧基供聚酰胺或脂环胺交联,交联密度较低^[11],所以环氧聚氨酯体系的附着力相对环氧聚酰胺或环氧脂环胺体系来说表现比较优异。在漆膜的交联固化过程中因高度的收缩而产生可观的应力,但就在这过程中也有部分的应力可随着分子构型的转换而消失。漆膜在使用中尚有残留的溶剂和交联时降解的小分子在缓慢地挥发着,还有老化过程中的交联反应也还在继续进行,这些都会导致漆膜的收缩而形成应力,导致附着力的表现差异很大^[12]。

2.2 不同基材对环氧底漆附着力的影响

环氧底漆直接附着于基材表面,底漆与基材的结合是二者相互作用的结果,故基材种类对二者的结合力有一定影响。通常,当金属作为基材,其表面会有许多氧化物、油污、沾污物和在下环境中形成的异物,如气体和水分吸着后生成的物质,这些物质间隔了涂料与基材的直接接触,阻碍了漆膜的附着^[13],所以基材的表面处理也对漆膜的附着有一定的影响。本文中划格法选用的基材为电镀锡薄钢板(马口铁板)、LY12CZ 裸铝合金、导电阳极化处理铝合金、硫酸阳极化处理铝合金。阳极化处理是铝及其合金表面最常见的处理方式,利用电解原理,在相应的电解液和特定的工艺条件

下,电解液中的氧化剂被作为阳极的铝氧化,在铝板上形成一层氧化膜的过程。同种环氧底漆在不同基材上的漆膜附着力表现见表 5 所列。

表 5 不同基材体系漆膜拉开法附着力数据

基材种类	拉开法附着力/MPa	破坏形式
马口铁板	—	—
导电阳极化铝板	11.78	内聚破坏
LY12CZ 裸铝合金	10.50	内聚破坏
硫酸阳极化处理铝合金	15.88	内聚破坏

由表 5 可知,环氧底漆在硫酸阳极化处理的铝合金板上的附着力表现最好,几乎为 0 级,且拉开法附着力结果也是几种基材中最优的。这是因为用硫酸阳极化处理过的铝板,在板面上生成了一层沉积膜,即有一定厚度的化学转化膜,这种转化膜以离子键与金属基材结合而无界面,并且表面毛糙,有利于底漆的渗入,增大了有效附着面积,附着力增强^[13]。

2.3 不同类附着力促进剂对环氧底漆附着力的影响

使用附着力促进剂的作用是:当它介入漆膜与基材之间形成附着良好的漆膜-附着力促进剂-底材的界面体系,从而提高了原来附着力较差的底材-漆膜界面。附着力促进剂按照对基材增进附着的机理可以分为三类:含有共价键反应官能团(偶联剂);有其他吸引力结合的;以化学相似性而增加附着力的;同时,它们还都会有特定的官能团与漆膜结合^[14]。附着力促进剂的用量一般较低,使之形成几乎是单分子层的。其加入方法可分为两种:一是可制成溶液作为基材的预处理,二是直接添加在涂料中,化学结合在成膜聚合物上^[15]。

在上述配方 1 的基础上分别加入附着力促进剂 1、2、3,来考察其在硫酸阳极化处理过的铝板上的附着力表现,具体数据见表 6 所列。

表 6 不同附着力促进剂漆膜拉开法附着力数据

种类	拉开法附着力/MPa	破坏形式
附着力促进剂 1	15.60	内聚破坏
附着力促进剂 2	16.69	涂层与胶粘剂发生了黏结破坏
附着力促进剂 3	18.34	涂层与胶粘剂发生了黏结破坏

由表 6 可知,加入附着力促进剂对漆膜的附着力有显著提高,在环氧底漆中加入附着力促进剂 1 的附着力为 1 级,而加入附着力促进剂 2 与附着力促进剂 3 的附着力均为 0 级。附着力促进剂 1 的化学组成是含酸性基团的羟基功能共聚物溶液,不含有机硅;附着力促进剂 2 是一种共聚物溶液;附着力促进剂 3 属于硅烷偶联剂,它的一端是含有环氧基、氨基或者乙烯基

的一些反应官能团,故可以与三聚氰胺树脂或异氰酸酯等含 NCO 的树脂反应并交联入树脂体系中,提高附着力,可改善直接施工于金属的附着力^[6]。由此可知,含有不同附着力促进剂的环氧底漆在同一基材上的附着力表现也存在差异,而对于硫酸阳极化处理过的铝板,附着力促进剂 3 为最优选择。

3 结语

本文对几种特定基材上环氧底漆的附着力作了探讨与分析,如不同类固化剂、不同基材种类、不同基材处理方式以及不同类附着力促进剂对环氧底漆附着力的影响,研制出附着力表现优异的涂层体系,并解决了在特定基材表面、不规则零部件表面附着力差的问题,满足施工现场需求。

参考文献:

- [1] 刘丹,伍方,赵文杰,等.环氧树脂防腐性能研究进展[J].中国材料进展,2015(11):852-861.
- [2] 吕志新.一种环氧树脂涂料的生产与应用[J].化工管理,2017(34):32-34.
- [3] 刘晓蓓,王晓洁,惠雪梅.耐高温环氧树脂研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2013(3):118-121.
- [4] 许君.涂层附着力测试方法比较及影响因素探讨[J].现代涂料与涂装,2012(10):18-20.
- [5] 王宗田.附着力测定方法及其影响因素[J].现代涂料与涂

装,2010(8):22-24.

- [6] 江水旺,陶乃旺,王华清.涂层附着力测试方法分析比较[J].上海涂料,2015(7):38-42.
- [7] 苏亚,谢小林,陈鹏群.环氧树脂室温快速固化剂的研究[J].热固性树脂,2017(5):42-45.
- [8] Huang Z Y, Zhu H X, Jin G F.Thiourea modified low molecular polyamide as a novel room temperature curing agent for epoxy resin[J].RSC advances,2022,28(12):18215-18223.
- [9] 张剑飞,王进忠,李斌,等.环氧涂层在金属基材上附着力影响因素探讨[J].现代涂料与涂装,2018(2):1-4.
- [10] 于喜年.金属防腐涂层附着力影响因素分析[J].大连铁道学院学报,2006(2):42-45.
- [11] 翟兰兰,凌国平.高分子涂层与金属的附着力及其研究进展[J].材料导报,2005(7):79-81.
- [12] 张黎黎,陈凯锋,梁宇,等.高屏蔽耐温酚醛环氧重防腐涂料的制备及性能研究[J].涂料工业,2020(2):38-42.
- [13] 边洁.有机涂层附着力与金属表面预处理研究的新进展[J].山东机械,2004(1):25-27.
- [14] 朱闰平,杨军.氨基硅烷偶联剂对 AEM 与金属粘合性能的影响[J].橡胶工业,2005(3):160-162.
- [15] 谢国先,邱大健,李朝阳,等.氨基硅烷偶联剂对环氧涂层附着力的影响[J].材料保护,2008(3):22-24.
- [16] 孙鹏,董劲,黄惠,等.附着力促进剂对铝阴极板表面环氧涂层性能的影响[J].涂料工业,2021(12):14-21. ◆

(上接第 6 页)

- [7] 张聪聪.聚氨酯弹性体的制备及性能研究[D].杭州:浙江大学,2019.
- [8] 尚修娟.单质铁、锌催化的己内酯开环聚合反应[D].苏州:苏州大学,2016.
- [9] 周庆军.双组分弹性聚氨酯涂料的制备与性能研究[D].长沙:湖南大学,2014.
- [10] 钟发春,傅依备,尚蕾.聚氨酯弹性体的结构与力学性能[J].材料科学与工程学报,2003,21(2):212-214.

- [11] Christenson E,James M A,Hiltner A,et al.Relationship between nanoscale deformation processes izabeth M. and elastic behavior of polyurethane elastomers [J].Polymer,2005,46:11744-11754.
- [12] 黄虹,代清华,刘秀生,等.无溶剂聚氨酯弹性涂料的制备及性能[J].电镀与涂饰,2016,35(14):715-719.
- [13] 孙世刚,常友,李同信.聚天门冬氨酸酯的合成及其在聚脲中的应用[J].全面腐蚀控制,2015,29(6):74-78. ◆

(上接第 10 页)

4 结语

1)采用 GK-573 氟树脂制备了性能优异的 FEVE 氟碳涂料,其体积固体分高达 72%,4 000 h 人工气候老化试验,其保光率在 85%以上,涂层变色等级 0 级,其他性能指标也完全满足行业及领域标准。

2)对制备的高固体分 FEVE 氟碳涂料性能、经济效益、VOC 排放进行分析,结果表明在相同耐候性前提下,高固体分 FEVE 氟碳涂料在经济效益及 VOC 排

放方面都优于丙烯酸聚硅氧烷涂料。

参考文献:

- [1] 徐芸莉,赵新建,盛春芽.FEVE 氟碳涂料中氟树脂成分定性分析研究[J].新型建筑材料,2011(2):59-60.
- [2] 钟鑫,牛潼凤,胡文峰.重防腐用氟碳涂料的研究[J].上海涂料,2008(12):9-11.
- [3] 沈浩.制漆配色调制工[M].北京:化学工业出版社,2006. ◆