

丙烯酸改性聚硅氧烷涂料的制备及涂装应用研究

孙振红, 鲁 钰, 李 晗, 杨鹏飞, 张国伟
(西北永新涂料有限公司, 兰州 730046)

摘要: 为解决西北地区环境条件下, 湿固化丙烯酸改性聚硅氧烷涂料漆膜脆、与环氧中间漆的配套层间附着力差、漆膜易脱落开裂等问题, 探讨了氢化双酚 A 环氧树脂对丙烯酸改性聚硅氧烷树脂的共混改性、温湿度及涂装间隔时间等对配套性的影响, 确定了最佳的氢化双酚 A 环氧树脂用量、涂装时间间隔、温度和湿度。结果表明: 氢化双酚 A 环氧树脂用量为 1%~3%, 可有效提高湿固化丙烯酸改性聚硅氧烷面漆的漆膜柔韧性; 涂装间隔时间控制在 8 h 以内, 环境温度在 5~40 °C、相对湿度在 30%~80%, 涂层体系配套性能优异, 层间附着力最好。

关键词: 丙烯酸改性聚硅氧烷树脂; 湿固化; 涂装间隔时间; 氢化双酚 A 环氧树脂

中图分类号: TQ633 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2025)02-0010-05

Study on Preparation and Application of Acrylic Modified Polysiloxane Coatings

SUN Zhen-hong, LU Yu, LI Han, YANG Peng-fei, ZHANG Guo-wei
(Northwest Yongxin Coatings Co., Ltd., Lanzhou 730046, China)

Abstract: In order to solve the problems of brittle film of moisture-curing acrylic modified polysiloxane coating, poor adhesion between the matching layer and epoxy intermediate paint, and easy peeling and cracking of the paint film, the effects of hydrogenated bisphenol A epoxy resin on the blending modification of acrylic modified polysiloxane resin, temperature and humidity and coating interval time on the compatibility were discussed. The optimum dosage of hydrobisphenol A epoxy resin, coating time interval, temperature and humidity were determined. The results show that the film flexibility of wet cured acrylic modified polysiloxane finish can be improved effectively when the dosage of hydrobisphenol A epoxy resin is 1%~3%. The coating interval time is controlled within 8 hours, the ambient temperature is controlled between 5~40 °C, and the relative humidity is controlled between 30%~80%. The coating system has excellent matching performance and the best interlayer adhesion.

Key words: acrylic modified polysiloxane resin; moisture-curing; coating interval time; hydrogenated bisphenol A epoxy resin

0 引言

聚硅氧烷涂料主链为 Si—O 键, 其键能高达 446 kJ/mol (紫外线能量为 314~419 kJ/mol), 因此不受阳光中紫外线的影响。而且 Si—O 键已经被氧化, 成键稳定, 所以聚硅氧烷面漆有优异的耐候性, 良好的热稳

定性和耐化学腐蚀性^[1-2]。但与重防腐涂装工程常用的聚氨酯、氟碳涂料相比, 具有无机杂化特性的丙烯酸改性聚硅氧烷涂料漆膜脆、层间附着力差、易脱落开裂等。

聚硅氧烷配套涂装在钢桥^[3]首次涂装应用中漆膜出现针孔、层间附着力差、漆膜脱落、开裂等诸多问题以来, 聚硅氧烷涂料的施工应用成为研究的重点。张鑫等^[4]分析了丙烯酸聚硅氧烷面漆在桥梁混凝土结构涂装过程中的注意事项, 针对存在的问题提出了改进措施。Eeil G^[5]研究了环境湿度对聚硅氧烷涂料固化过程

收稿日期: 2024-08-02

作者简介: 孙振红(1974—), 女, 硕士, 正高级工程师, 主要从事聚硅氧烷涂料、耐高温涂料、氟碳涂料、丙烯酸聚氨酯涂料及底表面处理环氧防锈漆等产品的研制。Email: 373237423@qq.com。

影响。康瑞瑞^⑨研究了环氧云铁中间漆固化剂结构与组成对配套附着力的影响以及 2 种不同温湿度环境下涂装间隔对配套性的影响。

本文重点探讨氢化双酚 A 环氧树脂对丙烯酸改性聚硅氧烷树脂的共混改性以及西北地区温度、湿度、涂装间隔时间等对配套性能的影响,确定了最佳的温度、湿度区间及涂装间隔时间,对丙烯酸改性聚硅氧烷涂料在西北地区施工应用具有一定的借鉴意义。

1 试验部分

1.1 试验原料及仪器

丙烯酸聚硅氧烷树脂(固量(75±2)%),上海,工业级;SA730 即氨基硅氧烷的混合物作为固化剂,上海,工业级;钛白粉(金红石型),杜邦,工业级;磷酸锌,威海,工业级;氢化双酚 A 环氧树脂,环氧值 0.41~0.44,烟台,工业级;分散剂、消泡剂,毕克,工业级;有机锡,试剂级;除水剂、防沉剂,工业级;醋酸丁酯、丙二醇甲醚醋酸酯、二甲苯,工业级。

JOV13 恒温恒湿空调,约顿;Q-PANEL 人工加速老化箱,美国;智能型盐雾试验机,四川思创倍科科技有限公司;GD7010 高低温试验箱,上海基玮试验仪器设备有限公司;高低温交变湿热试验箱,南京金陵环试仪器设备有限公司;紫外光老化试验箱,南京金陵环试仪器设备有限公司;全自动振荡混匀机,郑州三华科技实业有限公司;BGD742/5 高速分散机(防爆型),东莞市瑞派电子科技有限公司;HX-101 恒温循环水槽,北京长流科学仪器公司。

1.2 丙烯酸改性聚硅氧烷涂料的制备

如表 1 所示配方,将丙烯酸改性聚硅氧烷树脂加入不锈钢研磨罐,在转速 800~1 200 r/min 下搅拌均匀,将原料 2~7 依次加入研磨罐中,搅拌均匀至无干粉,加入适量 1~2 mm 铅珠进行研磨,研磨转速控制在 3 700~4 500 r/min,温度≤60℃,直至漆浆细度≤35 μm,将研磨转速调整为 1 000~1 500 r/min,然后依次加入有机锡、丙二醇甲醚醋酸酯和乙酸丁酯混合均匀后,用丝绢过滤至样罐中,用二甲苯调整黏度至合格的范围,即得丙烯酸改性聚硅氧烷涂料。

1.3 样板的制备及检测方法和标准

试验所有样板的制备执行 HG/T 4755—2014《聚硅氧烷涂料》标准中规定的制备方法,全项性能检测执行该标准产品性能技术要求。

1.4 性能检测

按照 HG/T 4755—2014 标准对丙烯酸聚硅氧烷面漆各项指标进行性能检测,检测指标及检测结果见表 2。

表 1 丙烯酸改性聚硅氧烷涂料配方

序号	原料	质量分数/%
1	丙烯酸改性聚硅氧烷树脂	45~55
2	分散剂	1.2~1.4
3	有机膨润土	0.6~1.2
4	气相二氧化硅	0.6~1.2
5	钛白粉	18~23
6	磷酸锌	5~10
7	氢化双酚 A 环氧树脂	1~5
8	有机锡	0.02~0.05
9	丙二醇甲醚醋酸酯	2~4
10	乙酸丁酯	2~4
11	二甲苯	4~6
12	除水剂	0.05~0.08
13	SA730 氨基硅烷混合物	12.5

注:漆:催化固化剂=(8~10):1(质量比)。

2 结果与讨论

2.1 树脂的研究

丙烯酸改性聚硅氧烷作为第二代聚硅氧烷涂料的树脂,虽然在装饰性、耐老化、施工性能、机械性能等方面比第一代环氧改性聚硅氧烷树脂有了很大的进步,但在国家的大型项目中应用并不多:一方面改性聚硅氧烷树脂比纯聚硅氧烷树脂在耐候性和防腐性上还是有所降低;另一方面受制于聚硅氧烷改性限制,比如太低的有机聚合物改性就会使漆膜过多地呈现出聚硅氧烷无机聚合物特性^[7],即玻璃化,漆膜柔韧性差,发脆,钝器易致漆膜开裂,边口呈锯齿状等漆膜弊病,其他性能如易加工性、挠性、柔韧性等大大减弱,层间附着力差,易出现漆膜开裂和剥落现象(见图 1)。环氧改性聚硅氧烷涂料具有良好的附着力、柔韧性,缺点是涂层易黄变和粉化,究其原因在于双酚 A 型环氧树脂分子链段中含有苯环、双键的不饱和结构,在紫外线照射下容易断裂,造成涂层黄变和粉化,户外耐候性、耐紫外线性能较差。因此,新研制的聚硅氧烷涂料要集中改善漆膜的柔韧性和户外耐候性,合理控制涂装间隔范围,降低漆膜开裂脱落的风险。



图 1 聚硅氧烷脆化及配套聚硅氧烷面漆脱落

本研究借鉴环氧改性聚硅氧烷涂料的思路,采用

氢化双酚 A 环氧树脂^[8-10]替代双酚 A 环氧树脂对丙烯酸改性聚硅氧烷树脂进行混拼改性,探讨了氢化双酚 A 环氧树脂用量对漆膜柔韧性、层间附着力以及防腐性和耐候性的影响。按照 HG/T 4755—2014 标准规定

基料中硅氧键含量(全漆)≥15%,结合主成膜物丙烯酸改性聚硅氧烷树脂中硅氧键含量,通过不同数量的氢化双酚 A 环氧树脂对其进行混拼改性,考察改性后的漆膜性能,具体数据见表 3。

表 2 检测指标及检测结果

项目	检测方法	检测指标	检测结果
容器中的状态	HG/T 4755—2014 4.4	搅拌后均匀无硬块	合格
细度/ μm	GB/T 1724—2019 B 法	商定	35
不挥发物含量/%	GB/T 1725—2007	≥75	82.7
表干时间/h	GB/T 1728—2020	≤2	1.5
实干时间/h	HG/T 4755—2014 4.8	≤24	22
漆膜外观	HG/T 4755—2014 4.10	正常	正常
基料中硅氧键含量(全漆)/%	HG/T 4755—2014 4.9	≥15	18.4
VOC 含量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	HG/T 4755—2014 4.12	≤390	220
适用期/h	GB/T 9754—2007	≥4	6
光泽(60°)/%	GB/T 6739—2006	商定	72
铅笔硬度(擦伤)	GB/T 6742—2007	≥F	H
弯曲试验/mm	GB/T 1732—2020	≤3	1
耐冲击性/cm	GB/T 1768—2006	50	50
耐磨性(500 g, 500 r)/g	GB/T 5210—2006	≤0.04	0.035
附着力(拉开法)/MPa	GB/T 9274—1988	≥5	10
耐酸性(50 g/L H_2SO_4)	GB/T 9274—1988	240 h 无异常	360 h 无异常
耐碱性(50 g/L NaOH)	JG/T 25—1999	240 h 无异常	360 h 无异常
耐湿冷热循环性(10 次)	GB/T 1740—2007	无异常	20 次无异常
耐湿热性(3 000 h)	GB/T 1771—2007	不起泡、不生锈、不脱落	4 200 h 无异常
耐盐雾性(3 000 h)	GB/T 1865—2009	不起泡、不生锈、不脱落	4 200 h 无异常
耐人工气候老化性(3 000 h)	HG/T 4755—2014 4.4	不起泡、不脱落、不开裂,粉化≤2 级,变色≤2 级,失光≤2 级	4 200 h 无异常

表 3 氢化双酚 A 环氧树脂用量对漆膜性能的影响

项目	丙烯酸改性聚硅氧烷树脂与氢化双酚 A 环氧树脂质量比				
	45:0	45:1	45:3	45:5	45:5
表干时间/h	0.8	1.0	1.5	2.5	>4
实干时间/h	10	15	22	>24	>32
耐冲击性/cm	30	50	50	50	
弯曲试验/mm	3	2	1	1	
附着力(拉开法)/MPa	15	3.2	10.8	3.7	

试验研究表明:不添加氢化双酚 A 环氧树脂时,漆膜更多表现出聚硅氧烷无机性能,即漆膜脆,耐冲击和弯曲开裂,而随着有机物含量的增加,漆膜的耐冲击性、弯曲性能及拉开法附着力都有明显的改善,当丙烯酸改性聚硅氧烷树脂与氢化双酚 A 环氧树脂质量比为(40~45):(1~3)时,漆膜的耐冲击性等机械性能较好。

氢化双酚 A 环氧树脂分子结构中有多种极性基团,如羟基和醚基都是强极性基团,由于这些基团的极

化,使环氧树脂分子与相邻涂层界面产生电磁吸力,进而提升附着力,防止漆膜脱落;而环氧基也可与含有活泼氢的基材表面形成化学键,提升附着力。此外,氢化双酚 A 环氧树脂分子结构致密,具有很强的内聚力,内应力小,降低漆膜开裂的机率。从分子结构看,氢化双酚 A 型环氧树脂分子结构中没有苯环,取而代之的是饱和六元环,克服了双键的断裂缺陷,表现出良好的耐紫外线性能,解决了双酚 A 型环氧树脂耐候性差、易黄变粉化的问题。

2.2 温度对涂层性能影响

温度对大多数溶剂型涂料涂层的固化速度起着决定性的作用。温度过低(低于 5 ℃)会严重影响涂料的固化性能,表现为漆膜干得慢,固化时间长,甚至不能完全固化,漆膜机械性能及耐性严重降低,直接影响涂装体系的使用寿命。同时表干太慢,容易被灰尘等杂物污染,影响外观和装饰效果。气温太高时,适用期会明显缩短,在高温下或者气流速度大的地方,如门口、过道等处施工容易出现橘皮、皱纹、针孔等弊病。

本文开发的可室温固化的湿固化丙烯酸改性聚硅氧烷面漆,结合西北地区环境情况,考察了不同环境温度对漆膜性能的影响。将已喷涂面漆的样板立即放置在相对湿度为(30±2)%,设定温度为(5±1)℃、(23±1)℃、(35±1)℃、(55±1)℃、(75±1)℃的烘箱里,考察在相同湿度条件下不同温度对涂层性能的影响,见表4。

表4 不同温度下漆膜性能对比

项目	干燥温度设定/℃				
	5±1	23±1	35±1	55±1	75±1
表干时间/h	2.5	2.0	1.5	0.6	0.3
实干时间/h	28	22	16	6	2.5
耐冲击性/cm		50	50	40	漆膜脱落
柔韧性/mm		2	2	3	漆膜开裂
划格法附着力/级		1	1	2	漆膜脱落
光泽(60°)/%		45	45	27	15

通过表4可以得出:随着温度升高,漆膜干燥时间明显缩短,有利于提高涂装效率。但其耐冲击性、柔韧性和附着力等机械性能在(55±1)℃和(75±1)℃时明显下降,更多表现出丙烯酸改性聚硅氧烷涂料的脆性,对涂层配套性不利。由表4可知:室温固化的涂层虽然干燥时间长一些,但是各种性能都非常优异,施工方便。故涂装环境温度建议控制在高于5℃并且不超过40℃为宜。

2.3 湿度对涂层性能影响

在西北地区,全年降水较少,冬季气温较低,夏季较为炎热,距海较远,并且被山岭重重阻隔,湿润气流难以到达,全年空气的相对湿度一般都在10%~50%之间。涂料涂装的最佳湿度是40%~70%,但湿固化丙烯酸改性聚硅氧烷涂料是利用大气中的水分进行固化,对相当湿度范围可以适当拓宽。将已喷涂面漆的样板立即放置在温度为(23±2)℃,设定相对湿度为(15±1)%、(30±1)%、(60±1)%、(80±1)%以及(90±1)%的环境中,考察在相同温度条件下不同相对湿度对涂层性能的影响,见表5。

表5 不同湿度下漆膜性能对比

项目	相对湿度设定/%				
	15±1	30±1	60±1	80±1	90±1
表干时间/h	8	1.5	1	0.8	0.8
实干时间/h	36	17	14	10	10
耐冲击性/cm	40	50	50	40	35
柔韧性/mm	3	1	1~2	2~3	3
附着力/级	3	1	1	2~3	3

通过表5可以得出:在温度相同的情况下,随着湿度的升高,干燥时间明显缩短,但是漆膜机械性能也明显降低,说明随相对湿度的增加,烷氧基硅氧烷的聚合有明显的提高,更多地显示出聚硅氧烷的性能,所以机械性能有明显的下降;而相对湿度偏低,烷氧基硅氧烷的聚合不充分,更多体现有机丙烯酸性能。由表5可知,湿固化丙烯酸聚硅氧烷面漆在相对湿度为30%~80%时,综合性能最优。需要强调的是,这里所说的湿度不只指施工时的湿度,而是指施工及漆膜固化这一全过程的空气湿度。如果涂料需要2d才能实干,那么要求在施工后的2d内,湿度不能超出最佳范围。

由表4~5可知,在西北地区,温度高于5℃并且不超过40℃,相对湿度大于30%小于80%,湿固化丙烯酸聚硅氧烷面漆综合性能最优。特别提醒,雨雪、大风、大雾等恶劣天气应停止施工。

2.4 涂装间隔时间对涂层性能影响

卢常巧等^[4]在重防腐涂料涂装施工中分析了涂装间隔时间的必要性和重要性。聚硅氧烷涂料与环氧中间漆之间以及聚硅氧烷面漆之间的涂装间隔时间,目前文献中关于这方面的报道较少。本研究探讨不同温湿度条件下,涂装间隔时间对层间附着力的影响,给出适用于西北地区的涂装间隔时间,结果见表6~7。

表6 不同温湿度条件下面漆与中间漆涂装间隔时间对层间附着力的影响

涂装时间间隔/h	附着力(拉开法)/MPa		
	35℃/ 相对湿度 22%	25℃/ 相对湿度 42%	15℃/ 相对湿度 56%
4	9.5	12.3	8.1
8	8.7	11.3	7.6
16	7.3	8.6	6.2
24	5.7	5.5	4.3
48	4.3	5.1	3.2

表7 不同温湿度条件下面漆自重涂间隔时间对层间附着力的影响

涂装时间间隔/月	附着力(拉开法)/MPa		
	35℃/ 相对湿度 22%	25℃/ 相对湿度 42%	15℃/ 相对湿度 56%
0.5	11.8	17.1	10.3
1	11.3	16.8	10.1
3	10.5	13.5	8.8
6	7.6	10.1	6.2
8	6.1	7.6	5.8

由表6~7可知,不同温度和湿度条件下,随着丙

烯酸聚硅氧烷涂料施工间隔时间的延长,其附着力(拉开法)会逐渐降低。由表 6 可知,面漆与中间漆涂装间隔时间最好控制在 8 h 以内,原则上不超过 24 h。由表 7 可知,如果下道面漆在 3 个月内涂装,附着力是可以接受的。如果涂装间隔超过半年,附着力会明显下降,但仍大于 5 MPa。因此,建议不要过分放大涂装间隔的区间。如果涂装间隔时间太长,表面要进行粗化处理或者喷涂相应稀释剂,以便提供合适的附着力。

3 结语

本研究以丙烯酸改性聚硅氧烷树脂为主成膜物,探讨了共混环氧树脂的类型、用量及对漆膜性能影响,优选氨基硅氧烷的混合物作为湿固化固化剂,获得高固含、低 VOC 含量、非异氰酸酯固化,具有优异的柔韧性、良好的耐盐雾性和高耐候性的氢化双酚 A 环氧改性丙烯酸聚硅氧烷涂料。针对西北地区环境条件,探讨涂装环境温湿度、涂装间隔时间等对丙烯酸改性聚硅氧烷涂料与环氧云铁中间漆的层间附着力及机械性能的影响,给出最佳的温湿度和涂装间隔时间的控制范围,对丙烯酸改性聚硅氧烷涂料在西北地区施工应用具有一定参考价值。

参考文献:

[1] Zheng S X, Li J H. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals[J].*Journal of Sol Gel Sci-*

ence and Technology,2010,54(2):174-187.

- [2] Neil W. Evolution of Inorganic/organic hybrid systems for the protective coating Industry[J].*Journal of Physical Chemistry Letters*,2005(8):30-33.
- [3] 戴润达. 重庆菜园坝长江大桥钢桁梁防腐[J]. *世界桥梁*,2007(1):75-77.
- [4] 张鑫,高冬,万贵章,等. 丙烯酸聚硅氧烷涂料在武汉杨泗港大桥混凝土主塔及墩上的应用研究[J]. *现代涂料与涂装*,2020(2):27-29.
- [5] Eeil G. Comparison between epoxy polysiloxane and acrylic polysiloxane finishes[C]. *Los Angeles: Coession 2007 Nace International*,2007:1-11.
- [6] 康瑞瑞. 丙烯酸改性聚硅氧烷涂料耐候性与配套性研究[J]. *涂料工业*,2023(6):22-29.
- [7] 庞启财. 新一代重防腐涂料技术-有机聚合物改性聚硅氧烷涂料[J]. *中国涂料*,2004(4):30-36.
- [8] 张静,蒋建明,桂泰江,等. 环氧聚硅氧烷重防腐涂料的研究[J]. *现代涂料与涂装*,2008(12):15-20.
- [9] 李洪春,张广成,陈挺,等. 氢化双酚 A 型环氧树脂的合成与表征[J]. *西安大学学报*,2008(1):85-88.
- [10] 龙御云. 氢化双酚 A 型环氧树脂的生产及性能[J]. *热固性树脂*,2005(1):22-25.
- [11] 卢常巧,李敏凤. 重防腐涂料的涂装间隔时间[J]. *电镀与涂饰*,2015(22):1307-1310. ◆

(上接第 9 页)下,3 种表面成膜型涂料,其表面层氯离子扩散系数比素混凝土提高 4 个等级;3 种渗透型涂层,其表面层氯离子扩散系数比素混凝土提高 2 个等级,表面成膜型涂料的抗氯离子侵蚀性能优于渗透型涂层;复合型涂层比其任意一种涂层的防护效果都好,对较重要的海工构筑物的附加防腐涂层可选用复合型;水胶比对涂层的阻隔有效性的测试结果影响不大。

参考文献:

- [1] 杜攀峰. 混凝土防腐涂料的抗氯离子侵蚀性能研究[D]. 杭州:浙江大学,2007.
- [2] Xiao J, Lu C H, Jiang S, et al. Research and application of anticorrosive coating for reinforced concrete of coastal buildings[J]. *Journal of Coastal Research*,2020,103:417-421.
- [3] 赵羽羽,杜攀峰,金伟良. 混凝土防腐涂料抗氯离子侵蚀性能试验研究[J]. *建筑科学与工程学报*,2009,26(2):26-31.
- [4] 苏海防,王锐劲,黄君哲,等. 膏体硅烷在高性能混凝土中的保护效果[J]. *中国港湾建设*,2007,149(3):30-35.
- [5] 徐爱敏,国建飞,张桓,等. 海工混凝土涂料的性能检测与

对比研究[J]. *现代涂料与涂装*,2011,14(7):35-37.

- [6] 熊建波,王胜年,吴平. 硅烷浸渍剂对混凝土保护作用的研究[J]. *混凝土*,2004,179(9):42-45.
- [7] Batis R G. Carbonation resistance and anticorrosive properties of organic coatings for concrete structures [J]. *Journal of Surface Engineering Materials and Advanced Technology (English)*,2013,3(1):67-74.
- [8] Zhang G L, Xie Q Y, Ma C F, et al. Permeable epoxy coating with reactive solvent for anticorrosion of concrete [J]. *Progress in Organic Coatings: An International Review Journal*,2018,117:29-34.
- [9] Chi J F, Zhang G L, Xie Q Y, et al. High performance epoxy coating with cross-linkable solvent via Diels-Alder reaction for anti-corrosion of concrete [J]. *Progress in Organic Coatings*,2019,139:105473,1-7.
- [10] Elnaggar E M, Elsokary T M, Shohide M A, et al. Surface protection of concrete by new protective coating[J]. *Construction and Building Materials*,2019:245-252. ◆