

高固体份耐候氟碳涂料的研制及应用研究

吕秋生¹ 薛玉华²

1. 中航西安飞机工业集团股份有限公司 西安 710089

2. 海洋涂料国家重点实验室, 海洋化工研究院有限公司 青岛 266071

摘要: 采用国产化耐候低粘度氟碳树脂并科学选择耐候异氰酸酯三聚体、助剂和优化配方, 研究显示:所研制的高固体份氟碳涂料具有固含量大于70%, 控制-NCO/-OH当量比在1.0~1.2和颜基比在0.6~0.8之间, 漆膜韧性好, 50cm反冲无任何裂纹, 其耐候性优异, 2000h人工老化色差小于2, 耐水性及液压油良好, 达到了降低VOC并实现了国产化目标, 能全部在航空航天等领域推广应用。

关键词: 高固体份; 氟碳; 耐候; 研制; 应用研究

引言: 氟碳涂料旨以氟树脂为主要成膜物质的涂料, 含有大量F-C键, F-C键键能非常强, 所以具有特别优越装饰性、耐化学品性、良好的耐候性和防腐蚀性, 当前已成功应用于各类机械、桥梁、车辆、轮船、飞机等领域, 成为涂料装饰领域研究的重点。然而, 当前长效型的氟碳涂料仍以溶剂型涂料为主, 固含量稍低, 普小于65%, VOC较高, 不利于施工工人身体健康还会对环境造成一定的污染。

近些年, 各国各项环境法规日趋严格, 很多国家对VOC含量提出了严格限制, 不但保证了防护效果, 还减少了VOC的排放和施工过程中的有机损耗, 并成了行业内人们极需解决的一个重要问题^[1-7]。高固体份氟碳涂料的研究开发正是解决该问题的重要途径之一。

该研究通过国产化涂料树脂选择与涂料配方优化, 制备出固含量大于70%的高固体份耐候氟碳涂料, 可极大降低了VOC的排放。研究表明, 本国产化氟碳涂料具有适宜的干燥时间, 韧性好, 50cm反冲无任何裂纹, 2000h人工老化色差 ΔE 小于2, 耐磷酸酯液压油和耐水等性能优异, 适用于航空航天等领域。

1 实验部分

1.1 原材料

树脂: 氟碳树脂(国产, 进口); 固化剂: 六亚甲基二异氰酸酯缩二脲及三聚体, 万化化学及科思创; 颜料: 钛白粉, 酞菁蓝, 炭黑, 无机红等; 填料: 云母粉, 滑石粉, 超细硫酸钡; 助剂: 润湿分散剂, 抗流挂剂, 消泡剂, 流平剂及各类光稳定剂; 溶剂: 醋酸丁酯, 二甲苯等^[1]。

1.2 涂料的制备

根据配方按顺序加入树脂、少量稀料及润湿分散剂等助剂充分搅拌均匀后, 加入钛白粉、炭黑、酞菁蓝、

无机红、滑石粉等颜填料, 尽量采用边加边搅拌形式, 直到分散至无块状物, 再用砂磨机研磨分散, 一直到分散到细度小于 $15\mu\text{m}$ 为止备用^[2]。最后往调漆缸中补加剩余的助剂及色浆等, 调整颜色、光泽及固含量后, 取样后再做出厂检测, 合格后方可过滤包装。

2 结果与讨论

2.1 氟碳树脂的选择

从表1就可以知道, 通过国产氟碳树脂与进口两种氟碳树脂做对比试验, 结果发现: 国产氟碳树脂表干性, 附着力及老化性能与国外旗鼓相当, 紫外老化2000h色差都在2.0以内, 但有极高的固体分, 基料固大于70%, 涂料VOC含量较略, 可以满足国家对环境的严相关要求, 而国外两种氟碳树脂只能做到小于65%, 故选择国产氟碳树脂作为漆膜主体树脂^[3]。

表1 树脂对涂料性能影响

检测项目	国产氟碳树脂	国外氟碳树脂①	国外氟碳树脂②
表干性, min	50	40	60
50cm冲击性能	反冲无裂纹	反冲微小裂纹	反冲无裂纹
固体分, %	73	62	60
附着力/级 (划圈法)	1	1	1
紫外老化 (2000h)	1.4	1.5	1.5

2.2 固化剂的选择

固化剂对漆膜的性能有极其重要的影响因素。脂肪族或脂环族类异氰酸酯化合物因具有突出的耐候性, 当前应用范围较广, 比如六亚甲基二异氰酸酯(HDI)缩二脲(Desmodur N75, WANNATE HB-75等)、HDI三聚体(Desmodur N3390、WANNATE HT-90等)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)三聚体等。HDI缩二脲是线性结构, 柔韧性相对较好, HDI三聚体因交联成膜后偏向形成三维网

状结构,漆膜干燥速度、硬度以及耐候性好^[4]。通过表2对科思创与万华化学固化剂性能作对比试验后,发现万华化学固化剂的性能与科思创相当,完能替代使用,且WANNATE HT-90HDI三聚体相对WANNATE HB-75 HDI

缩二脲漆膜硬度则更高,耐化学品性及耐水性更好,冲击性能相当。所以,选万华WANNATE HT-90HDI三聚体作为漆膜固化剂^[5]。

表2 固化剂对漆膜性能影响

检测项目	铅笔硬度	50cm冲击性能	耐蒸馏水7d (40℃)	耐磷酸酯液压油7d
DesmodurN75	2H反冲没裂纹表面个别微泡表面个别微泡	反冲没裂纹	表面个别微泡	表面个别微泡
WANNATEHB-75	2H	反冲没裂纹表面个别微泡表面个别微泡	表面个别微泡	表面个别微泡
DesmodurN3390	3H	反冲没裂纹	表面没泡	表面没泡
WANNATEHT-90	3H	反冲没裂纹	表面没泡	表面没泡

2.3 助剂的选择

助剂在涂料体系中用量不是不多,但他对涂料的性能会起很大的作用,助剂价格相对较贵,也表示其的重要性。涂料中需加的助剂通常包含湿分散剂、流平剂、消泡剂、抗流挂剂、防老化剂和催干剂等,他的用量加入极少,从0.01%~5%之间不等,用来决定涂料的各项性能要求。其中,流平剂与消泡剂这两类助剂以有机硅类居多,因其可以明显降低涂层表面张力,能起到很好的施工表面效果,但他的局限性就是涂层表面张力降低则会影响到漆膜的复涂,从而会降低其各类涂层的配套性^[6]。

想要使涂膜平整光滑,无缩孔、凹陷和桔纹等表面缺陷,选择适当的流平剂相当重要。通常流平剂的品种分为下面几类:有机硅类化合物、有机氟类化合物、高沸点溶剂、聚丙烯酸酯类共聚物、醋酸丁酸纤维素(CAB)等。经过实验发现,单一的流平剂通常很难达到满意的效果。有机硅类化合物、有机氟类化合物及高沸点溶剂主要起短波流平,而聚丙烯酸酯类共聚物主要起长波流平。有机硅类化合物和有机氟类化合物可以通过可控制的不相容从而降低涂料体系的表面张力,漆膜复涂性变差,但是醋酸丁酸纤维素与树脂体系的相容性有限,也会影响到层间结合^[7]。据有关试验表示:涂层层间附着

力的影响程度按顺序为:有机硅氧烷类、有机氟类>有机硅或者有机氟改性的丙烯酸酯类>醋酸丁酸纤维素>聚丙烯酸酯类>高沸点溶剂。聚丙烯酸酯类流平剂和有机硅或者有机氟类流平剂复配使用,短波与长波流平协同增效,能使漆膜达到一个很好的流平效果,优点是对涂膜层间附着力影响较小。

消泡剂的选择与流平剂的选择相似,不但保证漆膜有好的消泡能力,还要不影响涂膜后期复涂。经过大量试验:聚丙烯酸酯与有机硅类助剂搭配使用可使漆膜流平性与消泡性最佳,漆膜平整光滑。

2.4 颜基比对漆膜性能影响

通过表3能看出,随着颜基比的高升,涂料涂膜硬度、耐水性及耐油性先提高,后降低。当颜基比达到0.6以内时,涂料的颜料含量过低,漆膜硬度偏低,对水和油的屏蔽效果较低,耐性不好^[8]。当颜基比大于0.6而小于等于0.8时,涂料的颜料含量适中,树脂成膜物能对颜料有效包裹,能对水和油起到有效屏蔽功效,性能最佳。当颜基比大于0.8时,树脂成膜物不足于能对颜料有效包裹,涂层交联密度下降,导致其耐性及韧性下降。综合考量,涂料的颜基比应为0.6~0.8左右^[9]。

表3 颜基比对涂料的性能影响

颜基比	铅笔硬度	50cm冲击性能	耐蒸馏水7d (40℃)	耐磷酸酯液压油7d
0.55	HB	反冲没裂纹表面个别微泡表面变软	表面个别微泡表面变软	表面变软
0.6	2H	反冲没裂纹	表面没泡	表面无变化
0.7	3H	反冲没裂纹	表面没泡	表面无变化
0.8	3H	反冲没裂纹	表面没泡	表面无变化
0.85	2H	反冲微小裂纹	表面个别微泡	表面轻微变软
0.9	2H	反冲裂纹	表面微泡	表面变软

2.5 施工工艺研究

高固体份氟碳涂料施工对漆膜的性能及表面效果有

极其重要的影响,施工中的常见问题有:流挂、橘皮、痂子、缩孔等,经过现场施工研究,发现产生的主要因素及解决措施见表4。

表4 施工常见问题产生的原因及解决措施

常见问题	产生原因	解决措施
流挂	气压过高,黏度过低或喷涂中雾化不良	调整好气压或黏度,改善雾化
缩孔	压缩空气含水或表面清洗不干净	压缩空气进行净化处理或表面清理干净
橘皮	施工黏度较高或喷枪离目标过远或环境温度过高,溶剂挥发过快来不及流平	调整施工黏度或者调整好喷枪距离或调整现场温度或加入有助于流平的助剂
痂子	涂层太厚或环境温度过高,漆膜表面干燥过快	按规定厚涂喷涂或加入有助于慢干的溶剂

结束语

通过对氟碳树脂、固化剂、助剂及配方等研究,采用国产化氟碳树脂配万华化学WANNATE HT-90HDI三聚体固化剂,并选择合理的聚丙烯酸酯和改性有机硅助剂,控制-NCO/-OH当量比1.0~1.2和颜基比0.6~0.8左右,所研制的氟碳涂料固含量大于70%,可以显著降低VOC排放,而且漆膜韧性好,具备优异的耐候性、耐化学品性,可以完全在航空航天等领域推广并应用。

参考文献

- [1]柴武,王媛媛,王广超,等.FEVE氟碳涂料研究进展[J].化工新型材料.2022,50(S1):126-129
- [2]于国玲,赵万赛,王学克.氟碳涂料的最新研究进展[J].有机氟工业,2021(1):61-64
- [3]房亚楠,秦立光,赵文杰,等.氟碳涂料在防腐领域的研发现状和发展趋势[J].中国腐蚀与防护学报,

2016,36(2):97-106

- [4]马超凡,马跃,赵巍,等.高固含量、氟含量FEVE氟碳树脂的合成与性能表征[J].塑料科技.2023,51(04):21-25
- [5]杨东伟,高宾,刘宏生,等.高固体分低VOCs氟碳涂料的制备研究[J].中国涂料,2022,37(08):16-21
- [6]刘景,段衍鹏,陈宝林,等.高固含氟碳涂料的制备与性能研究[J].山东化工,2021,50(14):31-33
- [7]罗志权,陈斌,郭琦,等.新型高固体分氟碳涂料的制备研究[J].涂料工业,2015,45(10):25-29+35
- [8]薛玉华,阮润琦,步明升,等.高固体分脂肪族聚氨酯面漆的研制[J].合成材料老化与应用,2016,45(3):35-38+79
- [9]于献,周如东,王李军,等.航空用聚氨酯面漆的研制[J].上海涂料,2014,52(12):1-7