

海洋大气环境下高耐候性涂层体系的研究

张燕, 李颖, 奚愚生, 李继红

(中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039)

摘要: 针对海洋大气环境, 开发了具有高耐候性的有机涂层体系, 该涂层体系包括底漆和面漆。通过分析, 确定了涂层体系的基本结构。通过综合性能测试, 探讨了树脂玻璃化温度(t_g)和各组分对涂层性能的影响。测试结果表明, 该涂层体系具有良好的环境适应性, 各项性能均能满足海洋大气环境下防腐漆的要求。

关键词: 防腐; 面漆; 底漆; 海洋大气环境

中图分类号: TG174.461 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2012)04-0074-05

Development of Corrosion Preventive Coating for Marine Atmosphere

ZHANG Yan, LI Ying, XI Yu-sheng, LI Ji-hong

(No.59 Research Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China)

Abstract: Coating system with excellent weathering performance was developed for marine atmosphere, which included primer and top coating. The structure of the coating system was determined through analysis. The influence of vitrification temperature of resin and technical parameters on coating performance was discussed based on comprehensive performance tests. The results showed that the coating system has excellent environmental worthiness, can meet the application requirement of marine atmospheric environment.

Key words: anticorrosion; top coating; primer; marine atmosphere

海洋大气环境是腐蚀能力最强的大气环境, 具有高盐、高湿、雨水多、紫外线辐射强等特点, 易使防腐漆膜老化, 产生起泡、脱落、粉化、开裂等现象, 从而不能有效隔绝有害成分的侵入, 导致金属类基材严重腐蚀。根据海洋大气环境的特点, 防腐涂层应设计成由高防腐性底漆和高耐候性面漆组成的涂层体系。

1 涂层体系的设计

海洋大气环境对有机涂层的影响主要体现在光老化和氯离子穿透, 因此在设计涂层体系时重点考虑光和氯离子的影响。把涂层体系设计成双层结构, 即底漆和面漆, 可同时满足不同的性能要求。

收稿日期: 2012-06-11

作者简介: 张燕(1968—), 女, 辽宁人, 高级工程师, 主要从事装备环境工程的研究。

底漆树脂要求对基材附着力大,且成膜致密,以便有效阻隔氯离子的穿透,在腐蚀介质作用下持久发挥防护作用^[1]。氯醚树脂形成的漆膜致密,水和氧的渗透率极低,且对基材附着力大,一般情况下不会水解,能在海水等腐蚀介质中持久发挥作用^[2-5]。用氯醚树脂改性环氧树脂,可降低其热塑性,增强耐溶剂性,进一步提高附着力和机械性能。这两类树脂在成膜过程中能形成互穿网络结构,使两者的特性得到更充分的发挥,从而获得致密、机械性能优良的漆膜。

光老化是在海洋腐蚀环境中引起面漆老化的重要原因之一,易导致面漆漆膜变色、粉化、龟裂,减弱漆膜对腐蚀介质的屏蔽作用,使其丧失装饰性和防护等功能^[6-7]。因此,在选择面漆成膜树脂时,要求其成膜物必须具有较强的抗紫外线辐射能力;同时,由于海洋服役环境具有盐雾重和湿度高等特点,面漆还必须具有高耐候特性。

具有适当玻璃化温度(t_g)的脂肪族丙烯酸聚氨酯成膜树脂体系和氟树脂体系在紫外光区无大的吸收峰,能够抵御紫外线的降解,满足海洋腐蚀环境下面漆的使用要求。但是,氟树脂成膜物体系的表面张力小^[8],漆膜的重涂性差且价格昂贵;而脂肪族丙烯酸聚氨酯具有优良的耐水性、耐油性、耐化学药品性和机械物理性能,有助于提高涂层的防腐性能^[9-10]。

根据上述分析,本涂层体系采用氯醚树脂改性的环氧树脂制备富锌底漆,脂肪族丙烯酸聚氨酯树脂作为面漆。

2 涂层体系的制备

2.1 底漆的制备

1) 原料包括环氧树脂 E-20 和 E-44、氯醚树脂 MP35、树脂 HCPE、ARADUR125-3 聚酰胺树脂、纳米锌粉、氧化锌、CP52 增塑剂、二甲苯、JTY-1 颜料分散助剂、NDZ201 颜料分散助剂、866 流动助剂、5400 流动助剂。

2) 制备工艺:按氯醚改性环氧树脂体系配方对原料进行称量,并倒进反应容器里,加入一定量的溶剂,在搅拌条件下加热至 80 °C,保温至反应容器中

成膜树脂体系完全溶解,变成无色透明物质为止,调整树脂固体分至 50%(质量分数)左右,出料、过滤后待用。按照颜基比为 2.0~2.5 的要求,精确称量氯醚改性环氧富锌防腐底漆的颜填料和助剂,并用高速分散机搅拌混合均匀,再在多用途高速球磨机中进行研磨,直到原漆细度小于 50 μm 为止。

2.2 面漆的制备

选择甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸己内酯,在引发剂的作用下,采用同步滴加法进行聚合反应,通过测定酸价控制反应历程。为使合成的丙烯酸树脂玻璃化温度控制在设计参数以内,并控制成膜树脂的成本,将丙烯酸树脂合成为两种不同 t_g 的树脂,再按比例混合,制备出综合性能好的面漆成膜树脂体系。合成高 t_g 丙烯酸树脂时,选择甲基丙烯酸甲酯、羟辛酯、丁酯和丙烯酸等单体;合成低 t_g 丙烯酸树脂时,选用少量的甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸、适当的羟辛酯、大量的异辛酯、己内酯等单体。制备出的 4 种不同 t_g 的成膜树脂主要性能参数见表 1。

表 1 树脂的参数值

Table 1 Parameter value of the resin

树脂编号	玻璃化温度/°C	软化点/°C	羟基值/mg	酸价/mg
1 [#]	<20		136	3.1
2 [#]	39.2	118.9, 151.7	102	3.7
3 [#]	28.8, 87.3	142.7, 167.7	121	4.2
4 [#]	<20	169.4	92	4.7

注:羟基值和酸价都按每克树脂所含 KOH 的质量计。

3 性能测试

3.1 底漆性能测试

称取一定量的原漆,按与原漆质量比 5:1 加入 ARADUR125-3 固化剂,混合均匀,再用专用稀释剂稀释至喷涂黏度,在一定喷涂压力下喷涂,漆膜厚度控制在 30~50 μm ,在室温下自然放置 24 h,或加热到 100 °C 保持 30 min。将制备好的试板,先进行漆膜厚度测试,然后在室温下放置 7 天,进行性能测试,结果见表 2。

表2 氯醚改性环氧富锌防腐底漆漆膜性能测试

Table 2 Performance tests of epoxy zinc-rich prime coatings modified by vinyl chloride-ethyl ether resin

检测项目	测试条件	测试结果	测试方法
漆膜颜色及外观		平整,光滑,灰色	目测
附着力		0级	GB/T 9286
柔韧性		1 mm	GB/T 1731
耐冲击性		50 cm	GB/T 1732
铅笔硬度		HB	GB/T 6739
耐水性	(40 ± 1) °C, 1000 h	不起泡,不生锈,轻微变色	GB/T 5209
耐盐水性	3%(质量分数)NaCl溶液, 1000 h	不起泡,不生锈,轻微变色	GB/T 1763
耐人造海水性	1000 h	不起泡,不生锈,轻微变色	GB/T 1763
耐湿热性	1000 h	1级	GB/T 1740
耐盐雾性	1000 h	不起泡,不生锈,不起皱	GB/T 1771
耐柴油性	0#柴油, 24 h	不起泡,不脱落,轻微变色	GB/T 9274
耐汽油性	90#汽油, 24 h	不起泡,不脱落,轻微变色	GB/T 9274
耐碱性	(55 ± 1) °C, 4 h	不起泡,不发黏,轻微变色	JB/Z 111
耐酸性	24 h	不起泡,不发黏,轻微变色	JB/Z 111

由表2可见,由氯醚改性环氧树脂的成膜体系、锌粉、填充料和助剂组成的配方,经研磨制备出的高防腐性底漆,其漆膜的物理化学性能均满足海洋环境下防腐底漆的各项性能要求。

3.2 面漆性能测试

利用合成的不同 t_g 树脂,进行梯度 t_g 设计。通过

物理混合改性,配制成成膜树脂基料,适量添加各种颜料、助剂后,先进行高速预分散,分散均匀后,再倒入研磨设备中进行研磨分散,用刮板细度计测细度,直至漆液细度低于 $30\mu\text{m}$ 。出料后,在已喷涂氯醚改性环氧富锌底漆的试板上喷涂,完成试板制备。

对制备的试板,按照相关测试方法进行测试,结果见表3。

表3 耐海水漆试板性能测试结果

Table 3 Seawater resistance testing result of the coating plate

检测项目	测试条件	性能	测试方法
漆膜颜色及外观		平整、光滑,符合色板要求	目测
附着力		0级	GB/T 9286
柔韧性		1 mm	GB/T 1731
耐冲击性		50 cm	GB/T 1732
铅笔硬度		2H	GB/T 6739
耐水性	(40 ± 1) °C	1000 h	GB/T 5209
耐盐水性	3%(质量分数)NaCl溶液	1500 h	GB/T 1763
耐人造海水性		1500 h	GB/T 1763
耐湿热性	480 h	1级	GB/T 1740
耐盐雾性		1000 h	GB/T 1771
耐光老化性		1000 h	GB/T 1865, GB/T 1766
耐柴油性	0#柴油	24 h	GB/T 9274
耐汽油性	90#汽油	24 h	GB/T 9274
耐碱性	(55 ± 1) °C	4 h	JB/Z 111
耐酸性		24 h	JB/Z 111

3.3 氯醚树脂与环氧树脂的相容性测试

用韧性最好的3种环氧值的环氧树脂E-20, E-42, E-44对氯醚树脂进行改性前,首先对3种环氧树脂与氯醚树脂进行相容性试验,结果见表4。

表4 氯醚树脂与环氧树脂的相容性试验

Table 4 Compatibility test between vinyl chloride-ethyl ether resin and epoxy resin

环氧 树脂	$m(\text{氯醚树脂}):m(\text{环氧树脂})$				
	9:1	7:3	5:5	3:7	1:9
E-20	不相容	不相容	7 d 分层	相容	相容
E-42	相容	相容	相容	相容	相容
E-44	相容	相容	相容	相容	相容

3.4 固化剂影响测试

环氧树脂的固化剂种类很多,综合考虑底漆的活化期、机械性能和防腐性能,选用聚酰胺类固化剂进行实验。采用了4种牌号的聚酰胺进行研究,对比其对涂膜性能的影响,结果见表5。

表5 不同聚酰胺树脂对涂膜性能的影响

Table 5 Influence of different polyamide resin on performance of coatings

涂层 性能	聚酰胺树脂			
	650	ARADUR125-3	651	315
柔韧性	差	好	好	优异
附着力	好	好	好	优异
耐水性	好	好	一般	一般

作为面漆的固化剂,应具有良好的溶解性、相容性和反应活性。在树脂与其混合后,施工时限能够满足生产要求,保障必要的干燥速度和贮存稳定周期。目前,丙烯酸聚氨酯漆的固化剂品种较多,根据面漆在海洋大气环境中的使用要求,选用耐候性能优异且不易粉化变色的脂肪族异氰酸酯作为固化剂,并对面漆的3种固化剂(其牌号分别为N75, HDT-90和3390)进行了涂层性能测试,结果见表6。

表6 脂肪族异氰酸酯种类对涂层性能的影响

Table 6 Influence of different aliphatic isocyanate on the performance of coatings

涂层 性能	脂肪族异氰酸酯		
	N75	3390	HDT-90
干燥速度	慢	一般	快
硬度	较软	较硬	硬
耐水性	一般	好	好

4 结果与讨论

4.1 环氧树脂环氧值对性能的影响

在氯醚改性环氧富锌防腐底漆中,环氧树脂的环氧值对其性能有重要影响。当不同当量的环氧树脂与酰胺基发生交联反应时,生成不同性能的分子结构,性能差异特别大。若用这些大分子环氧树脂与多胺反应,会形成体型分子结构。

因此,要制备出漆膜性能好的防腐底漆,就必须对成膜物用的环氧树脂进行改性,才能达到防腐涂层的要求。实验中选择了韧性最好的3种环氧值的环氧树脂E-20, E-42, E-44进行氯醚树脂改性。

4.2 氯醚树脂与环氧树脂相容性的影响

由表4可以明显看出,环氧树脂E-42和E-44与氯醚树脂相容性较好,而E-20环氧树脂与氯醚树脂比例小时,出现不相容现象。当两者比例相等时,样品存放7 d出现分层,但当环氧树脂所占的比例较大时,两者相容性较好。此外,试验中发现,添加了两种环氧树脂的底漆均稳定好,不分层,且漆膜透明。

4.3 固化剂的影响

由表5可以看出,聚酰胺树脂ARADUR125-3固化剂的综合性能最佳,因此选用ARADUR125-3聚酰胺树脂作为改性环氧树脂成膜体系的固化剂。

由表6可以看出, HDT-90固化剂的固化硬度高、耐水性佳、使用效果最好。因此,选用HDT-90脂肪族异氰酸酯作为面漆的固化剂。同时,进一步的实验结果表明,随着固化剂HDT-90用量的增大,面漆耐水性增加,柔韧性降低,硬度增大。结合各方

面的性能要求,经过多次试验,确定固化剂 HDT-90 与丙烯酸树脂的羟基值与异氰酸酯之比为(1.05 ~ 1.15):1 较好。

5 结论

1) 要获得适应海洋环境的防腐底漆树脂体系,必须采用适当环氧值的环氧树脂,用适量的氯醚树脂改性,而且固化剂和防腐颜料的选择对漆膜的机械性能、物理化学性能和综合耐腐蚀性能有重要影响。同时,氧化锌能提高氯醚树脂在高温下的稳定性,而且具有化学防腐颜料的功能。

2) 选择甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸己内酯,先采用同步滴法聚合出高、低两种不同 t_g 的树脂,再按比例混合,可制备出综合性能好的耐候性面漆成膜树脂体系;用牌号为 HDT-90 的脂肪族异氰酸酯作为面漆的固化剂,干燥速度快,可获得硬度、耐水性、耐腐蚀性等性能优异的漆膜。

参考文献:

- [1] 吴石. 地面装备用防腐涂层体系现状及发展趋势[J]. 表面技术, 2008, 37(4): 67—68.
- [2] 吕国斌, 杨建军. 氯醚防腐涂料的研制及其性能[J]. 材料保护, 2011, 44(7): 14—17.
- [3] 蒋娟, 成海玲. 氯醚树脂在涂料中的应用[J]. 上海涂料, 2010, 48(8): 53—55.
- [4] 王兴智, 张小琴. 改性氯醚防腐涂料的研究[J]. 现代涂料与涂装, 2009, 12(10): 4—6.
- [5] 徐春容. 改性氯醚树脂涂料的研制[J]. 现代涂料与涂装, 2011, 14(8): 36—40.
- [6] 韩文礼, 徐忠苹. 紫外线对有机涂层的破坏机理及应对措施[J]. 石油工程建设, 2007(4): 18—20.
- [7] 李红良, 刘谦. 海洋防腐涂料的研究进展[J]. 宁波化工, 2011(2): 27—30.
- [8] 魏文政, 周光华, 张德琪. 氟树脂改性丙烯酸聚氨酯耐海水高耐候面漆研究[J]. 表面技术, 2003, 32(5): 32—33.
- [9] 王鼎. 丙烯酸长效防腐涂料的研制[J]. 安徽化工, 2000(2): 22—23.
- [10] 孙秀萍, 乔支新. 水性环氧-丙烯酸酯防腐涂料系统的制备与研究[J]. 现代涂料与涂装, 2011, 14(7): 7—9.

(上接第 46 页)

气膜长度约为狭缝高度的 10.2 ~ 11.3 倍, 与 300 ~ 400 mm 壁面温度较低的区域相对应。

4) 狭缝高度和重叠长度一定, 主流速度低于 30 m/s 时, 冷却气膜长度随主流速度的增加逐渐延长; 主流速度为 30 ~ 40 m/s 时, 冷却气膜长度几乎不变, 不再受主流速度的影响。

参考文献:

- [1] WAITZ I A, QiU Y J, MANNING T A, et al. Enhanced Mixing with Streamwise Vorticity[J]. Prog Aerospace Sci, 1997, 33: 323—351.
- [2] 张靖周, 李立国, 高潮, 等. 波瓣喷管红外抑制系统的实验研究[J]. 航空动力学报, 1997, 12(2): 212—214.

- [3] 林文光. 舰用燃气轮机排气红外抑制方案探讨[J]. 船舶工程, 1993(3): 51—55.
- [4] 王晓岛. 引射器/扩压器型红外抑制装置三维湍流场及热辐射场数值研究[D]. 上海: 上海交通大学, 1991.
- [5] 杜朝辉, 钟芳源. 船用燃气轮机排气红外抑制装置的流动分析[J]. 船舶工程, 1995(6): 25—28.
- [6] 周绍荣, 杜朝辉, 陈汉平. 舰船排气系统红外抑制装置的湍流场及温度场分析[J]. 红外与毫米波学报, 2000(2): 134—138.
- [7] 柯峰. 开口后台阶引射及窄宽度二维台阶绕流的湍流非定常特性实验研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [8] 马会民, 陈汉平, 苏明, 等. 三维引射流动数值模拟及紊流模型选择[J]. 上海交通大学学报, 2006, 40(2): 326—330.