

卷材涂料T弯/杯突性能影响因素研究

Research on Factors Influencing T-Bend and Cupping Performance of Coil Coatings

周春利,冯春苗,吴奎录,李大鸣(中海油常州涂料化工研究院有限公司,江苏常州213016)

摘要:重点研究了影响卷材涂料T弯和杯突试验性能的一些主要因素,包括:前处理、底/面漆树脂体系、催化剂对涂层T弯和杯突试验性能的影响。

关键词:彩涂板;基板;前处理;聚酯树脂

中图分类号: TQ630.7⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2418(2014) 09-0019-04

0 引言

卷材涂料主要通过辊涂的方法,将涂料涂覆于冷轧钢板、镀锌钢板、镀铝锌钢板等金属薄板表面,然后制成预涂卷材(简称彩涂板),具有涂装质量好、高效、节能、环保的优点。客户将彩涂板后加工成型制成各种部件或产品,广泛应用于建筑、家电和汽车等行业。因此,在加工成型过程中要求彩涂板具有优良的机械加工性能。通常彩涂板的机械加工性能是通过T弯或杯突试验来进行表征。T弯或杯突性能越好,说明涂料柔韧性愈好,彩涂板愈容易加工成型。T弯反映出涂层受到快速变形时涂层的抵抗开裂或与金属基材剥离的能力,而杯突反映的是在慢速拉伸情况下的涂层的抵抗开裂或与金属基材剥离的能力^[1]。T弯是涂层在一维方向上的形变,杯突是涂层在二维方向上的形变。本文针对卷材涂料的T弯、杯突等性能,重点研究了影响涂层柔韧性的主要影响因素,包括:前处理、底/面漆树脂体系、催化剂。

1 实验部分

1.1 仪器设备

磁性测厚仪 Mikrotest1V:毕克加特纳公司;刮棒:翁开尔上海国际贸易公司;WE202-2型电热干燥箱:国产;高温烘箱:澳大利亚进口;电子天平:国产;GFJ-0.4高速分散机:上海现代环境工程技术有限公司;实验室小型砂磨机:上海赛杰化工设备有限公司;涂层杯突试验仪:上海现代环境工程技术有限公司;T弯仪:广州德

满亿仪器有限公司。

1.2 试验方法

在前处理液预钝化处理过的基板上,用刮棒涂布底漆,烘干后用刮棒涂布面漆,烘干。检验复合涂层的性能。底漆和面漆均为中海油常州环保涂料有限公司生产。

工艺条件:基板:无锌花热镀锌钢板,7.5 cm × 15 cm × 0.5 mm;前处理液刮棒:RDS3#;干膜厚:1~2 μm;烘烤条件:140 /40~60 s;底漆和面漆刮棒:RDS10# + RDS24#;干膜厚:5 μm(底漆)+14~15 μm(面漆);烘烤板温:224 。

1.3 检验方法

制好的样板按下述方法检验涂层膜厚及T弯、杯突等性能。

膜厚按GB/T 1764—1979漆膜厚度测定法进行。T弯按GB/T 13488—2006中的7规定进行。耐溶剂擦拭按GB/T 23989—2009中7.2仪器法(B法)的规定进行,有机溶剂为丁酮(MEK)。杯突性能按GB/T 9753—2007的规定进行。铅笔硬度按GB/T 6739—2006中的规定进行。涂料贮存稳定性按GB/T 6753.3—1986中的2规定进行。

2 结果与讨论

2.1 前处理对涂层T弯/杯突性能的影响

对基材的前处理可以提高涂层的附着力、T弯和杯

突等性能。前处理一般包括 脱脂清洗、化学转化处理、钝化处理等。形成化学转化膜主要是通过基材表面金属原子对与前处理液反应,并以化学结合的方式提高了涂层与基材的结合力。

试验采用相同的涂料体系,底漆和面漆分别为 HY-JD-101 白底漆和 HY-JD-02 雪白面漆。考察不同涂覆量的环保型无铬前处理液在基板上对涂层 T 弯和杯突性能的影响^[2]。试验结果如表 1。

表 1 不同涂覆量的前处理液对涂层 T 弯和杯突性能的影响

项目	w(前处理液)/%				
	未处理	1	5	10	15
T 弯性能	2T 无裂纹	2T 无裂纹	1T 无裂纹	2T 无裂纹	3T 无裂纹
杯突性能/mm	7	7	8	7	6

从表 1 可以看出,随着前处理液涂覆量的增加,涂层 T 弯和杯突性能先变好后变差,当前处理液质量分数为 5% 时,涂层 T 弯和杯突性能最好。试验中所使用的环保型无铬前处理液是由与铬元素同族元素的金属盐和磷酸盐等组成。先将前处理液涂覆于基板,再经过加热,处理液与基材发生反应并被烘干,最终脱去多余的水分而形成一层化学转化膜。这种膜是一种无定型的水合金属氧化物层,由于这些膜本身是无机物,本性是硬而脆的。所以当前处理液质量分数为 1% 时,基材表面还不能形成一层完整且致密的化学转化膜,对涂层的 T 弯和杯突性能没有明显提高,随着涂覆量的增加,特别是当前处理液质量分数 > 5% 时,化学转化膜厚度增加,脆性增加,T 弯和杯突性能变差。

2.2 底漆树脂体系对涂层 T 弯/杯突性能的影响

2.2.1 基料树脂的选择

彩涂板用底漆根据所用基料树脂主要分为环氧体系和聚酯体系 2 种^[3]。通常底漆中基料树脂的选择不仅要考虑对底材具有良好的附着力,还要考虑到配套面漆后的涂层间附着力和柔韧性,所以环氧体系多采用高分子质量未改性的双酚 A 型环氧树脂,聚酯体系多采用中高相对分子质量的线型聚酯树脂。试验采用中海油常州环保涂料有限公司生产的高相对分子质量的 HY-C-01 环氧树脂和 3 种不同玻璃化转变温度(T_g)的中高相对分子质量的线型聚酯树脂 HY-C-04(T_g 为 5 左右)、HY-C-15(T_g 为 15 左右)、HY-C-09(T_g 为 25 左右)分别作为主体树脂,封闭型脂肪族聚氨酯树脂封-1 为固化剂(配套面漆为 HY-JD-02 雪白面漆)。在其他条件一定的情况下,研究几种底漆用基料树脂对涂层综合性能的影响,试验结果如表 2。

表 2 不同底漆基料树脂对涂层综合性能的影响

编号	基料树脂	T 弯性能	杯突性能/mm	硬度	耐 MEK 擦拭/次
1	HY-C-01	0T 有大量裂纹 1T 有少量裂点 2T 无裂纹	7	3H	> 100
2	HY-C-04	0T 无裂纹	9	3H	> 100
3	HY-C-15	0T 有少量裂点 1T 无裂纹	8	3H	> 100
4	HY-C-09	0T 有大量裂点 1T 无裂纹	8	3H	> 100

从表 2 可以看出,涂层 T 弯和杯突性能最好的是 T_g 为 5 的 HY-C-04 聚酯树脂,最差的是 HY-C-01 环氧树脂。HY-C-01 树脂为高分子质量未改性的双酚 A 型环氧树脂,结构中具有较长的分子链,可提高涂层的成膜性和柔韧性,其所含大量仲羟基和环氧基团,使涂层对金属底材具有良好的附着力和耐腐蚀

性,但分子链中所含大量双酚 A 刚性结构,会使固化后涂层偏硬,故 T 弯和杯突性能不及线型聚酯树脂。3 种中高相对分子质量线型聚酯树脂 HY-C-04、HY-C-15 和 HY-C-09 的结构中均含大量极性基团(如酯基)对金属基材具有良好的附着力,不含刚性结构且聚酯树脂 T_g 越低,固化后涂层的 T 弯和杯突性能越好^[4]。

综上所述, HY-C-01树脂可用在对涂层柔韧性要求不高的建筑用彩涂板底漆中, HY-C-04树脂可用在对涂层柔韧性要求较高的家电用彩涂板底漆中。

2.2.2 固化剂的选择

彩涂板中底漆常用的固化剂为氨基树脂和封闭型聚氨酯树脂2种^[6]。试验采用HY-C-04树脂作为基料

树脂,分别以中海油常州环保涂料有限公司生产的封闭型聚氨酯树脂BIN-10和封-1,市售高亚氨基高甲醚化三聚氰胺树脂R-717、全甲醚化三聚氰胺树脂Cymel 303和丁醚化脲醛氨基树脂521为固化剂(配套面漆为HY-JD-02雪白面漆)。在其他条件一定的情况下,研究几种固化剂对涂层综合性能的影响,试验结果如表3。

表3 不同固化剂对涂层综合性能的影响

编号	固化剂	T弯性能	杯突性能/mm	硬度	耐MEK擦拭/次	涂料贮存稳定性
1	BIN-10	0T无裂纹	9	3H	80-90	无变化
2	封-1	0T无裂纹	9	3H	80-90	无变化
3	部分醚化R-717	0T有裂纹 1T有大量裂点 2T无裂纹	7	3H	> 100	凝胶
4	全醚化Cymel 303	0T有裂纹 1T有少量裂点 2T无裂纹	7	3H	> 100	无变化
5	脲醛521	0T有少量裂点 1T无裂纹	8	3H	70-80	无变化

从表3可以看出,固化剂为封闭型聚氨酯树脂的T弯和杯突性能最好,其次是脲醛氨基树脂521,全甲醚化氨基树脂Cymel 303和高亚氨基高甲醚化氨基树脂R-717最差。封闭型聚氨酯固化剂结构中含有脂肪环和大量线性脂肪链段,经高温—NCO基团被解封与聚酯树脂中的羟基加成反应生成氨基酯键,使涂层具备了高柔韧性的特性。氨基树脂中Cymel 303和R-717结构中均含有三嗪类含氮杂环共轭刚性结构,Cymel 303为6官能度的单体型氨基树脂,结构中大量甲氧基与聚酯树脂中羟基以醚交换进行反应形成三维网状结构,自缩聚倾向小;而R-717为聚合型氨基树脂,黏度比Cymel 303大,结构中含有甲氧基和亚氨基,在长期贮存或高温烘烤过程中有自缩聚倾向,这会增加涂层硬度和交联密度,但也会导致涂料的稳定性变差。521多为线性聚合物,主要是丁氧基甲基与聚酯树脂的羟基反应,所以采用氨基树脂Cymel 303和R-717固化后涂层的T弯和杯突性能要比封闭型聚氨酯树脂和脲醛521差,但耐溶剂(MEK)性能明显好于封闭型聚氨酯树脂和脲醛521。显然,Cymel 303可用在对涂层柔韧性要求不高的建筑用彩涂板底漆中,BIN-10和封-1可用在对涂层柔韧性要求较高的家电用彩涂板底漆中。

2.3 面漆树脂体系对涂层T弯/杯突性能的影响

彩涂板用面漆中主体树脂多为中高相对分子质量的聚酯树脂,固化剂以全甲醚化三聚氰胺树脂Cymel 303为主。通常在面漆配方设计时,不但要考虑聚酯分子链段的柔韧性,还要考虑聚酯和氨基固化后涂层对底漆涂层的附着力、交联密度和硬度,所以需要适当拼用一部分带有支化度的聚酯树脂。试验将不同类型的聚酯树脂按表4(质量分数,下同)混合,然后与Cymel 303按85:15比例混合。其中HY-C-15的羟值约为15~20 mgKOH/g;HY-C-17为中高相对分子质量的支化型聚酯树脂,羟值约为80~100 mgKOH/g。配套HY-JD-101白底漆。试验结果如表4。

由表4可以看出,随着HY-C-17支化型聚酯树脂加入量增多,树脂体系的交联密度增大,涂层的柔韧性变差,宏观表现为0T出现大量裂纹,杯突性能变差,但硬度和耐MEK明显变好。这说明提高支化性树脂的用量有利于提高涂层的硬度和耐MEK性能。考虑到彩涂板面漆对柔韧性和硬度、耐擦拭性能兼备的要求,最终确定HY-C-15与HY-C-17的最佳比例为3/2。

表4 面漆树脂体系对涂层各项性能的影响

编号	树脂比例 HY-C-15/HY-C-17	T弯性能	杯突性能/mm	耐MEK擦拭/次	硬度
1	5/0	0T无裂纹	9	60	2H
2	4/1	0T无裂纹	9	80	3H
3	3/2	0T有少量裂点	9	> 100	3H
4	2/3	0T有少量裂纹	9	> 100	3H
5	1/4	0T有大量裂纹,1T无裂纹	8	> 100	3H

2.4 酸催化剂用量对涂层T弯/杯突性能的影响

彩涂板面漆中使用的固化催化剂是二壬基萘磺酸

(DNNSA)^[6],它是卷材聚酯类面漆中最常用的一种酸催化剂,具有良好的稳定性和高效的催化效果。试验在其他条件一定的情况下,研究了酸催化剂用量对涂层综合性能的影响,结果如表5。

表5 酸催化剂用量对涂层综合性能的影响

编号	w(DNNSA)/%	T弯性能	杯突性能/mm	耐MEK擦拭/次	硬度
1	0.5	0T无裂纹	9	70	2H
2	1.0	0T无裂纹	9	> 100	3H
3	1.5	0T有少量裂点,1T无裂纹	8	> 100	3H
4	2.0	0T有大量裂纹,1T少量裂点,2T无裂纹	7	> 100	3H

由表5可以看出,随着酸催化剂用量的增加,体系交联固化越完全,涂层变硬变脆,T弯和杯突性能明显变差。酸催化剂用量为1.0%~1.5%(质量分数)对彩涂板面漆的综合性能来说较为适宜。

越大,涂层的T弯和杯突性能越差,随着酸催化剂用量的增加,涂层交联固化越完全,T弯和杯突性能也明显变差。

3 结论

(1) 采用浓度为5%的前处理液对基板进行表面处理后可明显提高涂层的T弯和杯突性能。

(2) 底漆体系中基料树脂和固化剂的选择对涂层T弯和杯突影响较大,当基料树脂是 T_9 为5的HY-C-04中高相对分子质量的线性聚酯树脂,固化剂为封闭型聚氨酯树脂BIN-10和封-1时,涂层T弯和杯突性能最好。

(3) 配套面漆体系中支化型聚酯树脂的加入对涂层的T弯和杯突性能影响很大,支化型聚酯树脂加入量

参考文献

- [1] 虞莹莹. 卷材涂料成膜后加工及使用的性能检验[C]. 北京:第21次全国涂料工业信息年会暨第2届彩板及涂料涂装论坛论文集,2004.
- [2] 刘军,钟宏. 影响彩板T弯性能的因素[J]. 现代涂料与涂装,2006,9(8):8-10.
- [3] 刘登良. 涂料工艺(第四版)[M]. 北京:化学工业出版社,2009:1284.
- [4] 杨小青,朱梅芳,俞剑峰,等. 高耐候卷材涂料用聚酯树脂[J]. 涂料工业,2006,36(12):35-37.
- [5] 杜克敏. 卷材涂料现状[J]. 涂料工业,2004,34(11):39-41.
- [6] 管仲. 卷材涂料的研制[J]. 浙江化工,2004,35(2):25-27.

《涂料技术与文摘》征稿启事

《涂料技术与文摘》诚征行业观察、技术进展、合成技术、市场动态、标准与检测、表面涂饰栏目稿件。欢迎广大业内人士撰稿! 尤其欢迎技术进展及施工应用类文章! 来稿请E-mail发送至cta@asiacoat.com。