

环氧树脂和聚氯乙烯粉末涂料

——《钢管涂塑技术》(3)

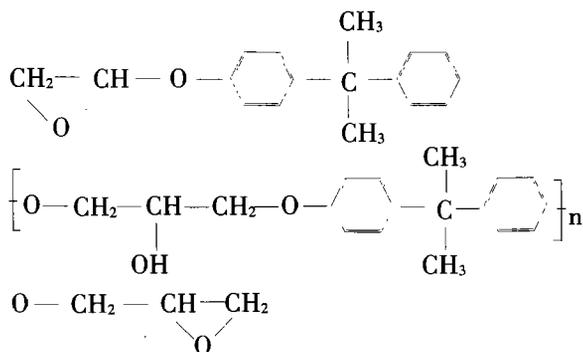
1 环氧树脂粉末涂料

环氧树脂粉末涂料是由固态环氧树脂和少量的助剂制成。

1.1 环氧树脂

环氧树脂是大分子主链上含有醚键和仲羟基，同时两端含有环氧基团一类聚合物的总称，是环氧氯丙烷与双酚 A 或多元醇缩聚产物。由于环氧基的化学活性，可用多种含有活泼氢的化合物使其开环，固化交联生成网状结构。因此，环氧树脂是一种热固性树脂。未固化的环氧树脂具有一般热塑性塑料所特有的因温度变化而改变其流动状态的通性，而固化后的环氧树脂由于是交联的网状结构，具有许多独特的优异性能。

目前国内外生产的环氧树脂，品种多而杂。但广泛使用的环氧树脂是用环氧氯丙烷与双酚 A 缩合而成的双酚 A 型环氧树脂，其分子结构为



双酚 A 型环氧树脂分子质量 M 计算公式为

$$M = 340 + 284n$$

式中 n —— 聚合度。

因分子质量的不同，环氧树脂的物态既可是流动的液体，也可为坚硬的固体。环氧树脂粉末涂料采用双酚 A 型环氧树脂为主体，其分子质量选用 1 400 以上。另外，环氧树脂还有个重要性能指标——环氧值，是指每 100g 环氧树脂含有环氧基的当量数，如树脂分子质量为 1 400，每个分子中含环氧基 2 个当量，故其环氧值为 $2 \times 100 \div$

$1400 = 0.14$ 。环氧值是环氧树脂粉末涂料配制时加入固化剂用量的重要依据。

1.2 环氧树脂主要特性

因环氧树脂结构中含有不同的结构单元和化学键，从而使其具有一系列优良的性能。环氧树脂的主要特性如下：

(1) 极佳的附着力。环氧树脂结构中含有不易

水解的脂肪羟基($\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}$)和醚键($\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—O—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—}$)，

使它能与相邻界面之间产生电磁引力。另外，在固化过程中活泼的环氧基能和介质表面特别是金属表面上的游离键起反应而形成牢固的化学键，从而使环氧树脂涂层获得极好的附着力。

(2) 良好的机械性能。由于环氧树脂固化涂层结构中具有刚性的苯环和柔性的烃键，以及在环氧树脂固化过程中没有小分子副产物生成，不产生气体，体积收缩小，热膨胀系数也小，因此使环氧树脂固化涂层不会因温度和应力的作用而产生龟裂。

(3) 优异的耐化学腐蚀性能。环氧树脂固化涂层含有稳定的苯环、醚键等，结构致密，可耐酸、耐碱和耐有机溶剂。环氧树脂虽含有亲水的羟基，但与聚脂、酚醛树脂中的羟基不同，只要配方得当，通过交联结构的隔离作用可获得良好的耐水性，同时因固化涂层的附着力好，涂层无气孔，使各种腐蚀介质难以渗透到金属表面，所以耐腐蚀性极好。

另外，环氧树脂因环氧基的化学活性高，利用这一点可应用各种树脂对环氧树脂进行改性。

1.3 环氧树脂粉末涂料的配制

环氧树脂粉末涂料是以分子质量较高的固态环氧树脂为主体，添加一定量的固化剂、填料、颜料、增韧剂、流平剂等助剂制成。

(1) 环氧树脂。采用双酚 A 型环氧树脂，其软化点以 $85 \sim 95^\circ\text{C}$ 为宜，树脂的分子质量分布范围狭窄，使其软化点和熔融温度比较接近。在通常的

固化温度下,环氧树脂应具有适当的熔融粘度,以便获得较好的润湿性和流平性,同时又不产生流挂现象。树脂中不应含胶质颗粒,以免形成块状物而影响流平性。树脂对固化剂应有较高的反应性,同时还应有很好的载色力。常用的环氧树脂是E-12,另外根据需要还可选用E-20, E-06和E-03,其性能指标如表1所示。

表1 粉末涂料用环氧树脂的性能指标

牌号	软化点 /℃	环氧值	平均分子量
E-20	64~76	0.18~0.22	850~1050
E-12	85~95	0.09~0.14	1400
E-06	110~135	0.04~0.07	2900
E-03	113~155	0.02~0.045	3800

(2) 固化剂。其作用是把可溶(熔)的环氧树脂转化成不溶(熔)的物质。用于固化环氧树脂的固化剂有2种:一种是仅发生催化作用的固化剂,它使环氧树脂本身的结构聚合成为网状结构,并不加入树脂的分子中,故也称为催化剂,如单官能团胺、BF₃·SnCl₄等;另一种固化剂要参与化学反应并构成固化后树脂中的一部分链段,如多元胺、多元酸和多元酸酐等。

环氧树脂固化时固化剂的用量因其作用的不同而有所不同,若是起催化作用,则其用量仅需满足催化即可,通常每100份树脂要用5~15份固化剂;若是起固化作用,则其用量应满足环氧基团所需固化剂的计算量(按当量计),因为只有如此才能使环氧基团与固化剂全部反应,生成最多的网状结构,使固化后的环氧树脂具有最佳的机械性能。

环氧树脂粉末涂料一般采用无毒的固体固化剂,在室温下固化剂应是潜伏性的,性能稳定,环境温度的变化对其影响也不大,而且在粉末涂料配料制备过程中固化剂也应是潜伏性的。最好是在150℃下才开始反应进行固化,并且在固化过程中不应有挥发性的副产物产生。

环氧树脂粉末涂料常用固化剂品种有双氰胺、咪唑类化合物、酸酐类、酚醛树脂二酰肼系和聚酰胺系化合物,其中用得较多的是双氰胺类固化剂。为了加快固化速度,双氰胺类固化剂常与咪唑类化合物、胍类、酰肼类、吡啶、嘧啶、呱啶、呱嗪衍生物、三嗪、脲衍生物等配合使用。目前国内广泛采用双氰胺-咪唑固化体系,其涂料的喷涂性、涂

层的耐腐蚀性能和机械性能等都比较好,而且成本低。

固化剂用量应依据环氧树脂的环氧值而定,不同品种固化剂用量也因其分子质量不同而有差异。

(3) 填料。环氧树脂粉末涂料加入适当的填料,不仅可以减少环氧树脂用量,降低成本,而且还能改善树脂的放热效应,减小系数,改善涂层的耐磨性、耐热性和机械性能。

环氧树脂粉末涂料所用的填料,通常以非金属氧化物粉末和矿物粉末为主,填料应为中性或接近中性的物质,不与环氧树脂粉末涂料中的其他组分发生化学反应,不含结晶水分和挥发性物质,但填料本身应耐化学腐蚀。对于防腐蚀型的环氧树脂粉末涂料,其所用填料主要有:云母粉、石英粉、瓷粉、钛白粉、二氧化硅等。云母粉可以提高涂层抗冲击强度;石英粉可以提高涂层的硬度和机械强度,同时也改善涂层的耐磨性;瓷粉和钛白粉可以提高涂层的附着力,二氧化硅可以改善环氧树脂的粉碎加工性。

环氧树脂粉末涂料应先用与之相适应的偶联剂进行处理,以改善填料与环氧树脂的相容性。填料的用量视品种的不同而定,一般为粉末涂料总量的10%~30%。

(4) 颜料。防腐蚀用环氧涂层对色彩并无严格要求,涂层颜色一般以灰色和黑色居多。选择颜料主要考虑其耐候性、耐迁移性和分散性。配制黑色涂料可加入炭黑颜料,而配制灰色涂料可加入钛白和群青颜料。

(5) 增韧剂。固化后的环氧树脂有很多优点,但在使用中涂层的韧性不足,抗冲击性差,为了提高涂层的冲击韧性,应加入适量的增韧剂。

增韧剂分为非活性和活性两种。活性增韧剂带有活性基团,能直接参与固化反应,有效地改善涂层的脆性及易开裂等性能。常用的活性增韧剂主要有单官能团环氧植物油和多官能团的热塑性聚酰胺树脂、聚硫橡胶、丁腈橡胶等。非活性增韧剂不带活性基团,不能参与固化反应,其增韧效果不如活性增韧剂。常用的非活性增韧剂有邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯和各类磷酸酯等。

增韧剂的用量一般控制在环氧树脂用量的5%~10%以内。因为加入增韧剂会降低环氧树脂粉末涂料的软化点,从而降低环氧树脂涂层的耐热性能,所以要控制增韧剂的用量。

(6)流平剂。在喷涂固化过程中环氧树脂粉末涂料有一个粉末熔融成膜过程, 涂料能否在此过程中形成一个平整、光滑、均匀的涂层, 这一特性即为涂料的流平性。缩孔和桔皮是涂料在流平与成膜过程中产生的常见缺陷。加入流平剂, 可以有效地克服涂料产生缩孔与桔皮弊病。

环氧树脂粉末涂料常用的流平剂有丙烯酸脂共聚物类、醋丁纤维素类、环氧化豆油脂肪酸和氯化松脂醇, 一般用量是环氧树脂用量的 0.5% ~ 2%。

1.4 环氧树脂粉末涂料的制备工艺

环氧树脂粉末涂料是由固态环氧树脂加入各种助剂, 经混合、挤出、压片、粗粉碎、微粉碎、筛分等工序而制成, 其工艺流程如下: 环氧树脂 + 各种助剂 → 配料 → 混合 → 挤出 → 压片 → 粗粉碎 → 微粉碎 → 筛分 → 包装 → 成品。

(1)配料混合工序。将环氧树脂与各种助剂按配方比例放入高速混合机中, 在高速旋转作用下各组分上下翻转, 很快就混合均匀。

(2)挤出工序(包括挤出、压片和粗粉碎)。将混合均匀的物料经螺杆挤出机熔融充分混合后挤出, 经压片冷却后由 1 个破碎辊, 将已呈脆性的薄片粉碎成粒径为 1 ~ 3mm 的物料, 供微粉碎机进行再加工。螺杆挤出机可采用改进型单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。

(3)微粉碎与筛分工序。将挤出的物料放入微粉碎机中进行微细粉碎, 粉碎后经筛分设备过筛, 达到规定目数的粉末即为成品, 而粗粉末返回粉碎机重新粉碎。目前常用的微粉碎机及筛分设备有 ACM 磨 - 三元高频震动筛、球磨机 - G 型震动筛和气流粉碎机 - G 型震动筛。

1.5 环氧树脂粉末涂料喷涂工艺控制

由于环氧树脂粉末涂料的比热容大, 受热易结块, 难以流动, 一般喷涂前将环氧树脂粉末涂料借助空气分散, 这就是流化。粉末流化后容易流动而方便了喷涂施工。环氧树脂粉末涂料可以采用静电喷涂、热喷涂、流动槽浸涂等多种加工方法。防腐蚀涂层均采用热喷涂, 即将钢管或管件先加热到一定温度, 然后将流化的环氧树脂粉末涂料均匀地喷涂到钢管表面, 形成一层较厚的环氧树脂涂层, 随后将环氧树脂涂塑钢管放入固化炉中, 在固化温度下固化一定时间, 出炉冷却后即获得性能良好的环氧树脂涂层。

对环氧树脂粉末涂料喷涂工艺的控制, 要依据环氧粉末涂料的品种而定。通常情况下, 喷涂温度为 180 ~ 200℃, 固化温度为 150 ~ 180℃, 固化时间为 20 ~ 30min。应保证固化时间, 以使环氧树脂涂层充分固化交联。

1.6 环氧树脂涂层性能

环氧树脂涂层的附着性能、耐热性能、机械性能和耐化学腐蚀性能各自特点如下:

(1)附着性能。由于环氧树脂本体与金属表面有极好的附着力, 所以环氧树脂涂层对金属表面的附着力也较好, 远远优于聚乙烯涂层。

(2)耐热性能。环氧树脂涂层属于热固性涂层, 具有优异的耐热性能, 使用温度达 90 ~ 100℃ (一般型), 最高可达 150℃ (耐热型)。

(3)机械性能。环氧树脂涂层具有优良的机械强度, 硬度高, 热膨胀系数小, 比较柔韧, 但由于是热固性涂层, 其柔韧性要比聚乙烯涂层差。

(4)耐化学腐蚀性能。环氧树脂涂层具有良好的耐化学腐蚀性能, 能耐一般有机溶剂, 耐稀酸、稀碱、强碱、盐等无机溶液, 但不耐氧化性酸如浓硝酸、浓硫酸等的腐蚀, 耐水性非常好。环氧树脂涂层耐化学腐蚀性能如表 2 所示。

表 2 环氧树脂涂层耐化学腐蚀性能一览

介质	浓度%	温度/℃	耐蚀性
硫酸	10	100	优
盐酸	15	100	优
磷酸	10	100	优
醋酸	50	100	优
氢氟酸	50	100	优
氨水	10	100	优
氢氧化钠	10	100	优
氯化钠	10	100	优
次氯酸钠	5	100	优
苯胺	100	100	优
二乙撑二胺	100	100	优
二氯苯	100	100	优
氯甲烷	100	100	优
异丙醇	100	100	优
煤油/甲苯	50/50	100	优
苯酚/异丙醇	20/80	100	优
石油	100	常温	优

2 聚氯乙烯粉末涂料

聚氯乙烯(PVC)塑料粉末, 为白色无定型粉末, 具有热塑性, 密度 1.35 ~ 1.46g/cm³, 不溶

于水、酒精、汽油，在醚、酮、氯化脂肪烃和芳香烃中能溶胀或溶解，在常温下可耐任何浓度的盐酸、浓度在 90% 以下的硫酸、浓度为 50% ~ 60% 的硝酸以及浓度在 20% 以下的烧碱溶液腐蚀，在盐类溶液中也相当稳定。聚氯乙烯本体的稳定性差，光、热都容易使其解析出氯化氢而变色，需加入各种稳定剂。

聚氯乙烯粉末涂料是以聚氯乙烯为主体，加入稳定剂、颜料、增塑剂(硬质涂层则不加)、流平剂、改性剂等各种助剂，经混合裂化、挤出造粒、粉碎筛选等工序加工而成。它保持了聚氯乙烯特有的耐腐蚀、耐酸、耐碱、高强度等优良性能，同时经过改性，使其具有良好的热稳定性。

聚氯乙烯涂层具有良好的绝缘性能，耐电压指数可达 30kV/mm 以上。聚氯乙烯涂塑钢管可在

-40 ~ 70℃ 温度范围内长期使用，耐太阳紫外线辐射性能优良，在室外自然环境下使用 20 多年，其塑膜不退色、不老化。因聚氯乙烯树脂的着色性能好，可制成多种颜色的涂层，故其十分适用于高速公路护栏用钢管和城市路灯锥形钢管电杆的涂塑。

用于输送腐蚀性介质的涂塑钢管，一般不采用聚氯乙烯涂料。这是因为，聚氯乙烯涂料的各项性能指标与线性低密度聚乙烯(LLDPE)塑粉涂料相比，均存在一定差距，而价格又比 LLDPE 涂料高。因此，目前用于输送腐蚀性介质的涂塑钢管，大多采用 LLDPE 塑粉涂料。

(续)

赵三元 孙胜 柏永清
孙冰心 庞永俊 编撰

● 信息

太原重工股份有限公司中标西气东输工程五个制管设备供货项目

2000 年 5 月 12 日，中国石油物资装备(集团)总公司在华北石油钢管厂组织召开了西气东输管道工程制管设备技术交流及商务谈判会议。在该次会议中，宝鸡石油钢管厂、华北石油钢管厂、辽阳石油钢管厂等为了向西气东输工程等提供优质的螺旋焊管，面向社会公开招标 6 个技术改造项目。太原重工股份有限公司凭借与太原矿山集团设计研究院强强联合的优势和雄厚的技术力量、先进的工艺装备及检测手段，一举中标 5 个技术改造项目，并于 5 月 17 ~ 18 日签订了正式供货合同。中标的 5 个工程项目是：为宝鸡石油钢管厂和辽阳石油钢管厂设计、制造 20MN 钢管水压试验机组各 1 套；为宝鸡石油钢管厂和辽阳石油钢管厂设计制造 $\Phi 508 \sim 1\ 420\text{mm}$ 螺旋焊管机组各 1 套；为华北石油钢管厂设计制造 $\Phi 508 \sim 2\ 200\text{mm}$ 螺旋焊管机组 1 套。这 5 个工程项目的设备总重量为 1 730.1t。

螺旋焊管机组包括：开卷机、矫正机、对中装置、液压剪、铣焊机、圆盘剪、铣边机、板面清扫设备、递送机、板边预弯设备、成型机和后桥设备等。机组采用左螺旋上卷式，外控可调成型法，全线采用液压调整，PLC 自动控制及大屏幕数字显示。未加工的螺旋焊管料规格为：钢板厚度 6 ~ 20mm，钢板宽度 1 200 ~ 2 000mm，钢板材质 API-5L X70 级，钢卷外径 1 200 ~ 2 300mm，钢卷内径 610 ~ 760 mm，钢卷最大重量 32t。螺旋焊管成品：外径 508 ~ 2 200mm，壁厚 6 ~ 20mm，管长 8 ~ 15m，每根钢管最大重量 10.5t。焊接方式为内外双丝埋弧焊，成型工艺为前摆式断续生产。机组运行速度为 0.5 ~ 3m/min，焊接速度为 0.8 ~ 1.8m/min。20MN 钢管水压试验机组是与上述机组配套的，用于螺旋焊管成品的水压试验。水压试验的最大压力为 25.4MPa，稳定时间 5 ~ 20s，试验能力为 6 ($\Phi 1\ 420\text{mm}$) ~ 20 ($\Phi 508\text{mm}$) 根/h。

从新疆到上海的西气东输管道约长 4 200km，需要大量的大直径螺旋焊管。国家对西气东输工程将投资 1 200 亿元人民币，一期工程投资 388 亿元。像类似的输气管道还有 8 条，总长约 40 000km，届时将需要大批的螺旋焊管。

目前太原重工股份有限公司对承接的 5 个合同项目已展开工作。

(太原重型机械(集团)有限公司设计研究院 曹自立)

乌克兰 2000 年 1 月的钢管产量大幅下降

在俄罗斯减少从乌克兰进口钢管的数量和乌克兰钢管生产企业开拓国外市场的努力又收效甚微的双重影响下，乌克兰钢管生产企业 2000 年 1 月份的生产与往年同期相比大幅下降，全国钢管总产量仅为 7.3 万 t。

(攀钢集团成都无缝钢管有限责任公司 杜厚益)