

ICS 87.040

G 51

备案号:16338~16339—2005

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3792~3793—2005

氟树脂涂料 (2005)

2005-07-10 发布

2006-01-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会发布

ICS 87.040

G 51

备案号: 16339—2005

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3793—2005

热熔型氟树脂(PVDF)涂料

Hot-melt fluorocarbon resin(PVDF) coatings

2005-07-10 发布

2006-01-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会发布

前　　言

本标准非等效采用美国建筑材料协会 AAMA 2605-02《铝型材和板材的超高性能有机涂层的自发光性规范、性能要求和试验方法》。

本标准的附录 A、附录 B 为规范性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：中国化工建设总公司常州涂料化工研究院。

本标准参加起草单位：上海三爱富新材料股份有限公司、珠海市氟特科技有限公司。

本标准主要起草人：唐瑛、朱东、侯汉亭、冯国萍。

本标准为首次发布。

本标准委托全国涂料和颜料标准化技术委员会负责解释。

热熔型氟树脂(PVDF)涂料

1 范围

本标准规定了热熔型氟树脂(PVDF)涂料产品的要求、试验方法、检验规则及标志、包装和贮存等内容。

本标准适用于以聚偏二氟乙烯树脂(PVDF)和丙烯酸酯类树脂为主要成膜物,加入颜填料(清漆不加)、溶剂、助剂等制成的热熔型氟树脂涂料。该涂料主要用于金属表面的预涂装,起装饰和保护作用。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

- GB 178—1977(1989) 水泥强度试验用标准砂
- GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法
- GB/T 1740—1979(1989) 漆膜耐湿热测定法
- GB/T 1766—1995 色漆和清漆 涂层老化的评级方法
- GB/T 1865—1997 色漆和清漆 人工气候老化和人工辐射暴露(滤过的氙弧辐射)(eqv ISO 11341 : 1994)
- GB/T 6040—2002 红外光谱分析方法通则
- GB/T 6682—1992 分析试验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696 : 1987)
- GB/T 6739 涂膜硬度铅笔测定法
- GB/T 9274—1988 色漆和清漆 耐液体介质的测定(eqv ISO 2812 : 1974)
- GB 9278 涂料试样状态调节和试验的温湿度(GB/T 9278—1988, eqv ISO 3270 : 1984)
- GB/T 9286—1998 色漆和清漆 漆膜的划格试验(eqv ISO 2409 : 1992)
- GB/T 9750—1998 涂料产品包装标志
- GB/T 9754—1988 色漆和清漆 不含金属颜料的色漆漆膜之20°、60°和85°镜面光泽的测定(eqv ISO 2813 : 1978)
- GB/T 9761—1988 色漆和清漆 色漆的目视比色
- GB/T 9792—1988 金属材料上的转化膜 单位面积上膜层质量的测定 重量法
- GB/T 13491—1992 涂料产品包装通则
- YS/T 429.1—2000 铝幕墙板 板基
- ISO 6272-2 : 2002 色漆和清漆 快速变形(耐冲击性)试验 第2部分:落锤试验(小面积冲头)
- ISO 15528 : 2000 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料——取样
- ASTM B 117-03 盐雾设备的操作
- ASTM D 714-02 色漆起泡程度的评定
- ASTM D 968-93(2001) 落砂法试验有机涂层的耐磨性
- ASTM D 1654-92(2000) 涂装了色漆或涂料的试样经受腐蚀环境后的评定
- ASTM D 1730-67(1998) 涂漆用铝板和铝合金板的表面处理

3 要求

产品应符合表1的要求。

表 1 要求

项 目	指 标
容器中状态	搅拌混合后均匀无硬块
树脂中 PVDF 树脂含量, %	≥ 70
涂膜外观	外观正常
涂膜颜色一致性	符合商定的颜色
耐溶剂擦拭性, 次(丁酮)	≥ 200
光泽(60°)	商定
铅笔硬度(擦伤)	≥ F
附着力	干附着力, 级 ≤ 1 湿附着力, 级 ≤ 1; 试验区域无起泡等涂膜病态现象 沸水附着力, 级 ≤ 1; 试验区域无起泡等涂膜病态现象
耐冲击性	通过
耐磨性, L/μm	≥ 2.8
耐化学性	耐盐酸性(15 min) 无变化 耐砂浆性(24 h) 无变化 耐硝酸性(30 min) 颜色变化 $\Delta E \leq 5.0$ 耐洗涤剂性(72 h) 无异常 耐窗洗液性(24 h) 无异常
耐湿热性(4000 h)	起泡程度不超过图 4 中“少量”、起泡大小“No. 8”
耐盐雾性(4000 h)	划线处破坏 ≥ 7 级, 未划线区破坏 ≥ 8 级
耐人工气候老化性(4000 h)	变色 ≤ 2 级 失光 ≤ 2 级 白色漆粉化 ≤ 1 级, 其他颜色漆粉化 ≤ 2 级 无其他涂膜病态现象

4 试验方法

4.1 取样

产品按 ISO 15528 : 2000 的规定取样。取样量根据检验需要确定。

4.2 试验样板的制备

4.2.1 底材及底材处理

4.2.1.1 底材为铝合金板, 应符合 YS/T 429.1—2000 的规定, 其牌号、状态和厚度由双方商定, 耐冲击性项目试板应选择在 18 N·m 范围内冲击时凹陷深度能大于 2.7 mm 的铝板。

4.2.1.2 底材在喷涂之前应进行预处理, 除去表面油污、脏物和疏松氧化层, 并在表面形成能和涂层牢固结合的化学转化膜。其处理方法应符合 ASTM D 1730-67(1998) 中 4.5 无定形磷酸铬处理方法或 4.7 无定形铬酸盐处理方法的要求, 化学转化膜重量按 GB/T 9792—1988 中方法测定, 应为 400 mg/m² ~ 800 mg/m²。

4.2.2 制板要求

耐溶剂擦拭性项目制板时, 配套底漆制板要求由涂料供应商提供, 氟涂层与配套涂层颜色应有区别, 以便于结果的判断, 氟涂层厚度按热熔型氟树脂涂料品种统一规定为: 色漆(25±2) μm; 金属闪光漆(25±2) μm, 配套清漆(13±2) μm; 珠光漆(35±2) μm。

其余制板项目配套品种、涂装道数、间隔、涂层厚度、干燥条件等由涂料供应商提供。通常情况下需用配套体系涂料制板的项目应使用统一的制板要求。

4.3 试样的状态调节和试验温度

硬度和耐磨性项目试板在试验前至少在 GB 9278 规定条件下调节 1 h, 试验在 GB 9278 规定条件下进行; 其余项目试板在试验前至少在 18 ℃~27 ℃ 室温下调节 1 h, 除另有规定外, 试验在 18 ℃~27 ℃ 室温下进行; 耐盐酸性、耐硝酸性和耐氯洗液性项目试验前溶液温度预先调整到 18 ℃~27 ℃。

4.4 容器中状态

打开容器, 用调刀或搅拌棒搅拌, 允许容器底部有沉淀, 若经搅拌易于混合均匀, 则评为“搅拌混合后均匀无硬块”。

4.5 树脂中 PVDF 树脂含量

按附录 A 进行。

4.6 涂膜外观

样板在散射阳光下目视观察, 如涂膜均匀, 无流挂、发花、针孔、开裂和剥落等涂膜病态, 则评为“外观正常”。

4.7 涂膜颜色一致性

按 GB/T 9761—1988 规定进行。由于涂装设备和工艺等对最终的涂膜颜色影响较大, 因此本项目试验用样品和参比样均应是实际生产线现场涂装的样品。

4.8 耐溶剂擦拭性

按附录 B 进行。

4.9 光泽(60°)

按 GB/T 9754—1988 规定, 对于金属闪光漆和珠光漆类, 该方法并不适用, 仅作为参考方法。

4.10 铅笔硬度

按 GB/T 6739 规定进行。

4.11 附着力

4.11.1 干附着力

按 GB/T 9286—1998 规定进行。

4.11.2 湿附着力

样板按 4.11.1 中规定切割后, 浸入(38±2)℃符合 GB/T 6682—1992 中三级水要求的水中 24 h, 取出后用滤纸擦干, 在 5 min 内按 GB/T 9286—1998 中规定方法完成胶带撕离试验。

4.11.3 沸水附着力

样板按 4.11.1 中规定切割后, 浸入沸水(试验用水符合 GB/T 6682—1992 中三级水的要求, 温度为 95 ℃~100 ℃)中 20 min, 取出后用滤纸擦干, 在 5 min 内按 GB/T 9286—1998 中规定方法完成胶带撕离试验。

4.12 耐冲击性

按 ISO 6272-2:2002 规定进行。

采用 15.9 mm 球形冲头, 在 18 N·m 范围内冲击涂层表面, 使试板凹陷深度在(3±0.3)mm 范围之间, 然后在变形区域按 GB/T 9286—1998 中规定方法进行胶带撕离试验。如变形区域内无漆膜脱落和开裂[试板凹坑圆周上允许有少量微小开裂(按 GB/T 1766—1995 评定开裂数量等级不超过 2, 开裂大小等级不超过 S2), 但不能有脱落], 则评为“通过”。

4.13 耐磨性

按 ASTM D 968—93(2001) 中方法 A 规定进行。试验用砂应符合 GB 178—1977(1989) 的要求, 砂子量以 L 计, 涂层厚度以 μm 计。

4.14 耐化学性

所用试剂均为化学纯, 所用水均符合 GB/T 6682—1992 中三级水要求。

4.14.1 耐盐酸性

按 GB/T 9274—1988 中丙法进行。在样板上滴加 10 滴体积分数为 10% 的 HCl 溶液(盐酸浓度为

36%~38%),盖上表面皿。放置 15min 后,用自来水冲洗,洗去残留酸液后,用滤纸擦干。在散射阳光下目视观察,如三块试板中有二块未出现起泡、开裂、剥落、变色、失光等漆膜病态现象,则评为“无变化”。如出现以上涂膜病态现象按 GB/T 1766—1995 进行描述。

4.14.2 耐砂浆性

将 75 g CaO 和 225 g 干砂与适量的水混合制成砂浆,其中 CaO 和干砂应用 10 目金属筛过筛。立即用合适的模框在样板表面堆砌成长为 52 mm、宽为 25 mm、厚为 12 mm 的砂浆块,然后在(47±1)℃、相对湿度(96±2)% 条件下放置 24 h,取出后用湿布或 10% HCl 溶液清除掉砂浆残留物。在散射阳光下目视观察,如三块试板中有二块未出现起泡、开裂、剥落、变色和失光等漆膜病态现象则评为“无变化”。如出现以上漆膜病态,按 GB/T 1766—1995 进行描述。

注:橙色、黄色和金属闪光涂层允许有轻微失光或轻微变色,这一点在选择颜色前相关方应予以讨论确定。

4.14.3 耐硝酸性

在 250 mL 广口瓶中加入 120 mL 硝酸溶液(浓度为 65%~68%),然后将样板涂层向下覆盖在瓶口上,放置 30min 后,用自来水冲洗涂层表面,冲去附着的酸雾后用滤纸擦干,再放置 1 h 后,用色差仪测量暴露在酸雾中涂层表面和未暴露部分颜色变化(ΔE)。

4.14.4 耐洗涤剂性

按 GB/T 9274—1988 中甲法进行。将试板浸入温度为(38±2)℃ 的 3% 洗涤剂溶液(洗涤剂组成:53% 焦磷酸钠、19% 无水硫酸钠、7% 硅酸钠、1% 无水碳酸钠、20% 十二烷基苯磺酸钠)中 72 h,取出后用滤纸擦干,然后按 GB/T 9286—1998 中规定方法进行胶带撕离试验。在散射阳光下目视观察,如三块试板中有二块未出现明显失光、明显变色、起泡、剥落等漆膜病态,则评为“无异常”。如出现以上漆膜病态,按 GB/T 1766—1995 进行描述。

4.14.5 耐窗洗液性

按 GB/T 9274—1988 中丙法进行。在样板上滴加 10 滴窗洗液(窗洗液组成:5% 丙二醇甲醚、5% 丙二醇、35% 异丙醇、55% 水),盖上表面皿,放置 24 h,然后用自来水冲洗涂层表面,冲去残留窗洗液后,用滤纸擦干,在散射阳光下目视观察并记录下观察到的外观情况。再放置 4 h 后,按 4.11.1 进行附着力测定。如三块试板中有二块未出现起泡、开裂、剥落、明显变色和明显失光等漆膜病态,附着力测试结果不大于 1 级,则评为“无异常”。如出现以上漆膜病态,按 GB/T 1766—1995 进行描述。

4.15 耐湿热性

按 GB/T 1740—1979(1989) 规定进行。结果评定按 ASTM D 714-02 进行。

4.16 耐盐雾性

按 ASTM B 117-03 规定,划线后进行试验,划线时应划透化学转化膜。结果评定按 ASTM D 1654—92(2000) 进行。

4.17 耐人工气候老化性

按 GB/T 1865—1997 规定进行。结果评定按 GB/T 1766—1995 进行。

注 1:天然暴晒也是户外用涂料重要试验项目之一,由于试验需长期进行,所以难以作为产品质量验收的试验项目。但是天然暴晒更接近涂料实际使用环境,根据试验结果可准确预测按相同生产工艺和质量管理生产的涂料的实际耐候性,其数据更具有说服力。

注 2:4.15、4.16 中所用试板应用合适的涂料(如丙烯酸聚氨酯涂料等)进行封边和封背,并确保试验过程中封边、封背的涂膜不破坏。

5 检验规则

5.1 检验分类

5.1.1 产品检验分为出厂检验和型式检验。

5.1.2 出厂检验项目包括容器中状态、涂膜外观、耐溶剂擦拭性、光泽、硬度、附着力和耐冲击性。

5.1.3 型式检验项目包括本标准所列的全部技术要求,可根据需要进行。

5.2 检验结果的判定

5.2.1 检验结果的判定按 GB/T 1250—1989 中修约值比较法进行。

5.2.2 所有项目的检验结果均达到本标准要求时,该产品为符合本标准要求。

6 标志、包装和贮存

6.1 标志

按 GB/T 9750—1998 的规定进行。

6.2 包装

按 GB/T 13491—1992 中一级包装要求的规定进行。

6.3 贮存

产品贮存时应保证通风、干燥,防止日光直接照射并应隔绝火源,远离热源。产品应根据类型定出贮存期,并在包装标志上明示。

附录 A

(规范性附录)
树脂中 PVDF 树脂含量的测定

A.1 范围

本方法适用于热熔型氟树脂(PVDF)涂料中 PVDF 树脂含量的测定。

A.2 原理

根据 PVDF 树脂在甲苯和二甲苯等溶剂中不溶解,但在二甲基甲酰胺(DMF)中溶解性较好,而丙烯酸酯类树脂在甲苯和二甲苯等溶剂中溶解性较好的特性,从而可通过多次离心法将涂料中 PVDF 树脂、丙烯酸酯类树脂和颜填料完全分离(助剂含量少忽略不计),再用重量法测定 PVDF 树脂的含量。

A.3 试剂和仪器设备

所用试剂均为化学纯。

A.3.1 混合溶剂:甲苯和二甲苯(1:1)。

A.3.2 二甲基甲酰胺(DMF)。

A.3.3 丙酮。

A.3.4 离心管:50 mL(也可根据实际离心分离效果确定离心管容量)。

A.3.5 离心机:5 000 r/min~15 000 r/min。

A.3.6 分析天平:感量 1 mg。

A.3.7 傅里叶变换红外光谱仪。

A.4 操作步骤

A.4.1 清漆的离心分离

A.4.1.1 在 50 mL 离心管(A.3.4)中加入约 15 g 样品,再加入混合溶剂(A.3.1)到接近管口处(留有一定空间,防止溢出),将样品和混合溶剂混合均匀后,在离心机(A.3.5)中离心分离 1 h,用表面皿收集上层清液后再继续按上述要求加入混合溶剂进行离心分离,共重复 5 次,沉降部分最后再加入丙酮离心一次。

注:离心转速、离心时间和离心次数等可根据实际离心分离效果进行调整。

A.4.1.2 将清液部分(丙烯酸酯类树脂和溶剂)和沉降部分(PVDF 树脂和少量溶剂)在(160±2)℃条件下烘至恒重,分别准确称出烘干后的上层清液质量($m_{清}$)和沉降物质量($m_{沉}$)。

A.4.2 色漆、金属闪光漆和珠光漆(以下简称色漆)的离心分离

A.4.2.1 同 A.4.1.1。

A.4.2.2 将 A.4.2.1 中收集的上层清液部分(丙烯酸酯类树脂和溶剂)在(160±2)℃条件下烘至恒重,准确称出质量($m_{色1}$)。

A.4.2.3 在沉降部分(PVDF 树脂、颜填料和少量溶剂)(不进行烘干操作)中加入二甲基甲酰胺(A.3.2),按 A.4.1.1 要求进行多次离心分离,沉降部分最后再加入丙酮离心一次。

A.4.2.4 将 A.4.2.3 中收集的上层清液(PVDF 树脂和溶剂),在(160±2)℃条件下烘至恒重后,准确称出质量($m_{色2}$)。

A.4.2.5 将 A.4.2.3 中经过多次分离的沉降部分(颜填料和少量溶剂),在(160±2)℃条件下烘干(不

需恒重，红外鉴定用)。

A. 4.3 离心分离情况的鉴定

将以上经离心分离和烘干的各组分按 GB/T 6740—2002 中要求用傅里叶变换红外光谱仪 (A. 3. 7) 进行定性测试, 鉴定 PVDF 树脂、丙烯酸酯类树脂和颜填料各组分之间已分离完全, 否则试验应重新进行。

注：对特定产品的出厂检验，如进行了多次试验摸索后，能找出并确定各组分能完全分离的试验参数（离心转速、离心时间和离心次数），在此情况下可省去 A.4.3 步骤。但仲裁检验不可省。

A. 4. 4 结果计算

A. 4.4.1 清漆中 PVDF 树脂含量按式(A.1)计算：

式中：

P_{PVDF} —— PVDF 树脂在所有树脂中的质量百分数；

$m_{\text{清}1}$ ——上层清液(丙烯酸酯类树脂和溶剂)烘干后的质量,单位为克(g);

$m_{\text{沉}2}$ ——沉降部分(PVDF 树脂和少量溶剂)烘干后的质量, 单位为克(g)。

A. 4.4.2 色漆中 PVDF 树脂含量按式(A.2)计算:

式中：

P_e ——PVDF 树脂在所有树脂中的质量百分数；

m_{e1} ——上层清液(A. 4. 2. 1 中收集,丙烯酸酯类树脂和溶剂)烘干后的质量,单位为克(g);

m_{e2} ——上层清液(A. 4. 2. 3 中收集, PVDF 树脂和溶剂)烘干后的质量, 单位为克(g)。

A.4.5 結果表示

结果取两次平行测定的算术平均值，平行测定的相对误差不大于 2%。

附录 B

(规范性附录)
耐溶剂擦拭性试验方法

B. 1 原理

本方法采用具有一定负荷的擦拭头(接触面包有用溶剂润湿的脱脂棉)在试板表面作直线往复运动,来进行耐溶剂擦拭试验。

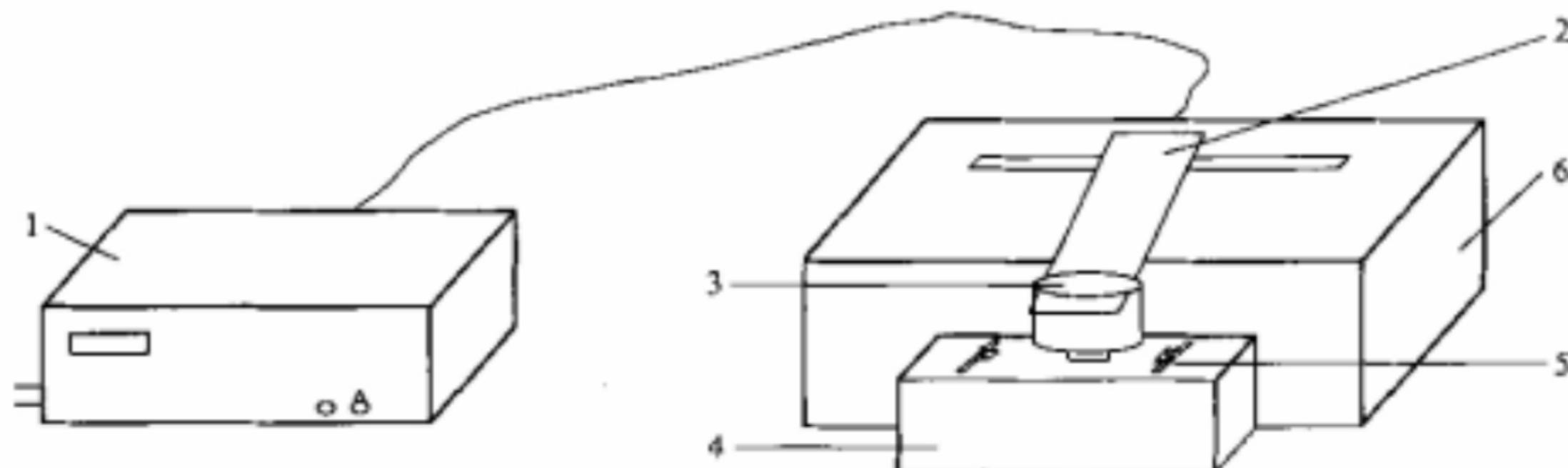
B. 2 主要材料和仪器

B. 2. 1 擦拭用溶剂

丁酮,化学纯。

B. 2. 2 试验仪器

B. 2. 2. 1 耐溶剂擦拭仪,如图 B. 1 所示。



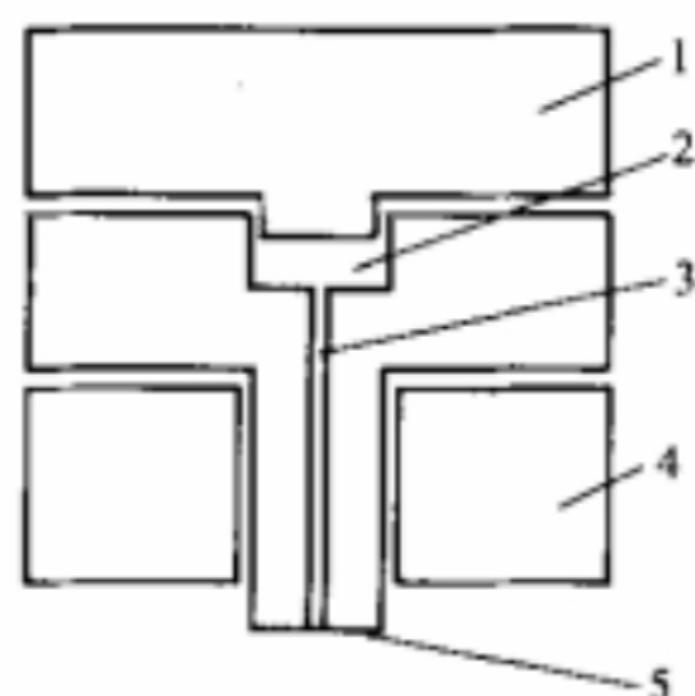
- 1——控制器;
- 2——滑动臂;
- 3——擦拭头;
- 4——试板台;
- 5——样板夹;
- 6——电机及机箱。

图 B. 1 耐溶剂擦拭仪示意

B. 2. 2. 2 仪器参数: 擦拭行程:(12±0.5)cm; 接触面直径:(14±0.5)mm; 对试板负荷:(1000±10)g; 擦拭频率:每分钟(60±5)次往复。

B. 3 试验步骤

B. 3. 1 试验在18℃~27℃的室温下进行。取适量脱脂棉用规定溶剂润湿后,挤至无溶剂滴下,包在擦拭头(截面示意图见图 B. 2)接触面上,然后取适量脱脂棉,放入擦拭头内腔及溶剂导孔,滴入适量溶剂,将擦拭头固定在滑动臂上。



1——上螺母(固定擦拭头);

2——内腔;

3——溶剂导孔;

4——下螺母(固定脱脂棉);

5——接触面。

图 B. 2 擦拭头截面示意

B. 3.2 将样板固定在试验台上, 调整前后位置, 使擦拭头能落在样板中间。

B. 3.3 擦拭至规定次数后(以一次往复运动记一次)或试板长度的中间 8 cm 的区域内露出底漆后, 停止试验。试验过程中应保持脱脂棉湿润但不允许有溶剂滴下, 否则应重新进行试验。

B. 4 试板检查

在散射阳光下目视检查试板长度的中间 8 cm 的区域的涂膜, 观察其是否破损并露出底漆。

B. 5 结果评定

同一试样制备二块样板进行平行试验, 擦拭至规定次数时, 两块试板中有一块未露出底漆即评为“合格”。