

改性纳米 TiO_2 /环氧-聚氨酯水性防腐涂料的研制

王升文

(扬州工业职业技术学院化工学院,扬州 225127)

摘 要 以改性纳米 TiO_2 /环氧-聚氨酯为成膜物质,通过添加颜填料和多功能助剂,制得性能优异的水性防腐涂料。探讨了乳液、玻璃鳞片和氧化铁红用量对涂膜耐蚀性能、附着力和抗冲击力等综合性能的影响。结果表明:当乳液、玻璃鳞片和氧化铁红质量含量分别为 40%、30% 和 22% 时,涂膜的耐蚀性能、附着力和抗冲击性能最佳。此外,水性防腐涂料的热稳定性能亦明显改善。

关键词 改性纳米 TiO_2 , 环氧-聚氨酯, 玻璃鳞片, 氧化铁红

Development of modified nano- TiO_2 /epoxy-polyurethane waterborne anticorrosive coating

Wang Shengwen

(The Department of Chemical Engineering of Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127)

Abstract Modified nano-titanium dioxide/epoxy-polyurethane was used as film-forming material to prepare waterborne anticorrosive coatings with excellent performance by adding pigments, fillers and multi-functional additives. The effects of the amount of emulsion, glass flake and iron oxide red on the corrosion resistance, adhesion and impact resistance of the coating were discussed. The results shown that when the dosage of emulsion, glass flake and iron oxide red were 40%, 30% and 22% respectively, the corrosion resistance, adhesion and impact resistance of the coating were the best. In addition, the thermal stability was also significantly improved.

Key words modified nano- TiO_2 , epoxy-polyurethane, glass flake, iron oxide red

当今,随着环保意识增强,溶剂型防腐蚀涂料已逐渐被水性防腐蚀涂料所取代,但水性涂料在使用过程中存在稳定性能差、破乳、絮凝、耐介质性能差等一系列问题^[1]。众所周知,环氧树脂具有优良的附着力、良好的耐腐蚀性和抗渗透性能,但其耐候性能差、易粉化^[2]。聚氨酯的耐候性能强,如果环氧树脂对聚氨酯进行改性,可以优势互补,得到性能优良的成膜物质,在优化配方后,有望制得性能优异的水性防腐蚀涂料。

本研究以自制改性纳米 TiO_2 /环氧-聚氨酯为成膜物质,通过添加颜填料和多功能助剂,优化配方后,制备得到贮存稳定性能好、耐蚀性能和机械力学性能优异的水性防腐蚀涂料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

纳米 TiO_2 , 自制; 油酸, 南京曙光化工总厂; 环

氧树脂(E-51, 工业级), 岳阳石化总公司; 聚氨酯(工业级), 上海鹏博盛聚氨酯公司; 玻璃鳞片(工业级), 河北邢台化学试剂有限公司; SN-5040 分散剂(工业级), 日本诺普科助剂公司; 成膜助剂 CS-12(工业级), 南通瑞泰化工有限公司; AMP-95 多功能助剂(工业级), 南通哈泰化工有限公司; 消泡剂 CF-555(工业级), 山东金海川化工有限公司; PE-100 润湿剂、滑石粉(1250 目), 均为工业级, 常州友昌化工有限公司; 磷酸锌(45%)、三聚磷酸铝(APZ-99)、氧化铁红 190, 均为工业级, 上海化学试剂公司; 三乙胺(分析纯), 西陇化工股份有限公司; 981 杀菌剂(工业级), 广州华夏助剂化工有限公司; 云母粉(800 目, 工业级), 合肥雄鹿化工有限公司; 增稠剂 3116、流平剂 3322, 均为工业级, 广州冠志化工有限公司。

1.2 改性纳米 TiO_2 /环氧-聚氨酯乳胶的制备

油酸改性的纳米 TiO_2 (5g) 与丙酮(40mL) 均匀混合, 调节 pH=7~8, 将其分散液逐滴加入到二苯

基甲烷二异氰酸酯(MDI)中,继续加入聚醚(18mL)和催化剂二月桂酸二丁基锡(2 滴),加入一缩二乙二醇(1.2mL)和二羟甲基丙酸(3.6g)、升温至 75℃,反应 2.5h,加入环氧树脂(4g)和催化剂二月桂酸二丁基锡(3 滴),60℃下反应 2h;最后加入三乙胺(3.6mL)和去离子水(50mL),磁力搅拌,乳化 40min,脱去丙酮溶剂即得改性纳米 TiO₂/环氧树脂-聚氨酯乳胶。

1.3 水性涂料配方及制备工艺

水性防腐蚀涂料配方见表 1。

表 1 水性防腐蚀涂料配方

	原料	质量份/份
制浆	水	210
	PE-100 润湿剂	2
	消泡剂 CF-555	2
	SN-5040 分散剂	8
	乙二醇	25
	TiO ₂	130
	成膜助剂 CS-12	8
	玻璃鳞片	25
	云母粉(800 目)	35
	滑石粉(1250 目)	35
	氧化铁红 190	22
	磷酸锌	80
	三聚磷酸铝	25
	AMP-95 多功能助剂	2
调漆	981 杀菌剂	1
	自制乳胶	370
	流平剂 3322	3
	增稠剂 3116	3
	乙二醇丁醚	5
	消泡剂 CF-555	2

水性涂料的制备工艺:

(1)取配方量的水、杀菌剂等加入到搅拌釜中,然后依次加入配方量的成膜助剂、润湿剂、乙二醇、分散剂、多功能助剂、消泡剂等,600r/min 搅拌 15~20min。

(2)在上述分散液搅拌过程中,缓慢加入氧化铁红、磷酸锌、三聚磷酸铝、玻璃鳞片等防腐蚀颜填料,将搅拌速率调至 2000~2500r/min,分散 25~30min,调 pH=7,研磨至粒度小于 40μm。

(3)往搅拌釜中缓慢加入研磨好的防腐浆料,500r/min 低速搅拌下,逐渐加入配方量的自制乳胶、流平剂、增稠剂及其他助剂,搅拌均匀,得到水性防腐蚀涂料。

1.4 性能测试

耐酸碱性按照 GB/T 9274—1988 测试;耐盐雾性按照 GB/T 1771—2007 测试;耐冲击性能按 GB/T 1732—1993 测试;附着力按照 GB/T 1720—1979 测试;铅笔硬度按照 GB/T 6739—1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 树脂的选择对涂料性能的影响

研究发现,环氧树脂和聚氨酯作为成膜物质各有其优缺点^[3-4],见表 2。

表 2 环氧树脂和聚氨酯作为成膜物质的优缺点

树脂种类	优缺点	
	优点	缺点
环氧树脂	粘附性能、耐腐蚀性较好	耐候性较差、易黄变
聚氨酯	耐候性、物理机械性能较好	附着力、耐水性欠佳

选用环氧树脂改性聚氨酯可以弥补各自的不足,可以有效发挥两者的优势。因此,环氧树脂改性聚氨酯不失为制备水性防腐蚀涂料成膜物质较理想的途径。

2.2 乳液用量对涂膜理化性能的影响

乳液用量对涂膜理化性能的影响见表 3。

表 3 乳液用量对涂膜理化性能的影响

涂膜性能	$\omega(\text{乳液})/\%$				
	25	30	35	40	45
耐酸时间/h	18	57	75	94	83
耐碱时间/h	27	39	48	76	52
耐盐雾时间/h	28	64	89	112	93
表干时间/min	11	16	19	21	34
铅笔硬度	H	H	2H	2H	H
附着力/级	2	2	1	1	1
平均破坏强度(耐冲击)/(N·cm)	310	330	380	400	360

由表 3 可知,玻璃鳞片和氧化铁红用量一定时,随着纳米 TiO₂ 改性环氧-聚氨酯乳液用量的增加,涂膜的耐蚀性能和抗冲击性能逐渐提高,当乳液用量增加到 40%时,其综合性能最佳。这是因为乳液用量增加,能够更好地包裹玻璃鳞片和氧化铁红颗粒,涂膜在基体表面连续成膜,使涂层有更好的附着力和抗冲击力^[5],涂层的耐酸耐碱耐盐雾性能明显提高;但乳液用量超过 40%时,其综合性能反而下降,这是由于随着乳液用量的增加,玻璃鳞片用量相

对减少,涂膜的抗渗透性能下降,耐腐蚀性能和抗冲击能力降低。

2.3 玻璃鳞片用量对涂膜性能的影响

玻璃鳞片用量对涂膜理化性能的影响见表 4。由表 4 可知,纳米 TiO_2 改性环氧-聚氨酯乳液和氧化铁红用量一定时,随着玻璃鳞片用量的增加,涂膜的耐蚀性能和抗冲击性能逐渐提高,这是玻璃鳞片的屏蔽效应导致的^[6]。但随着玻璃鳞片用量超过 30%,涂膜的综合性能反而下降,这是因为过多的鳞片不利于鳞片在涂层中平行排列,使涂层内部的空隙和缺陷增加,导致涂层致密性降低,抗渗透能力下降^[7]。因此,鳞片的最佳用量为 30%,涂膜的综合性能最佳。

表 4 玻璃鳞片用量对涂膜理化性能的影响

涂膜性能	玻璃鳞片用量/%				
	20	25	30	35	40
耐酸时间/h	60	103	168	105	80
耐碱时间/h	56	97	152	95	78
耐盐雾时间/h	87	102	148	103	79
表干时间/min	25	20	12	18	26
铅笔硬度	H	H	2H	2H	H
附着力/级	2	2	1	1	2
平均破坏强度(耐冲击)/ ($\text{N}\cdot\text{cm}$)	360	385	403	390	370

2.4 氧化铁红用量对涂膜性能的影响

氧化铁红用量对涂膜理化性能的影响见表 5。由表 5 可知,纳米 TiO_2 改性环氧-聚氨酯乳液和玻璃鳞片用量一定时,随着氧化铁红颜料用量的增加,涂膜的耐蚀性能以及抗冲击性能相应增加,但增至 22%时,其综合性能反而下降。这是因为颜料用量过低时,遮盖力不足,涂膜附着力差,耐冲击强度低;

表 5 氧化铁红用量对涂膜理化性能的影响

涂膜性能	氧化铁红用量/%				
	15	17	19	22	24
耐酸时间/h	54	65	78	95	86
耐碱时间/h	48	56	68	74	65
耐盐雾时间/h	81	93	102	116	90
表干时间/min	19	20	23	21	26
铅笔硬度	H	H	2H	2H	H
附着力/级	2	2	1	1	2
平均破坏强度(耐冲击)/ ($\text{N}\cdot\text{cm}$)	396	435	480	520	470

但过多的颜料会使涂层内部的空隙和缺陷增加,导致涂层致密性降低,其综合性能反而下降^[8]。结果表明,颜料氧化铁红的最佳用量为 22%。

2.5 热稳定性能分析

纳米 TiO_2 改性环氧-聚氨酯涂膜的热失重曲线见图 1。测试在氮气保护下进行, $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温至 600°C 。E51-PU 为环氧-聚氨酯涂膜的热失重曲线, TiO_2 -E51-PU 为 0.6% (质量分数) 的 TiO_2 改性环氧-聚氨酯涂膜的热失重曲线图。

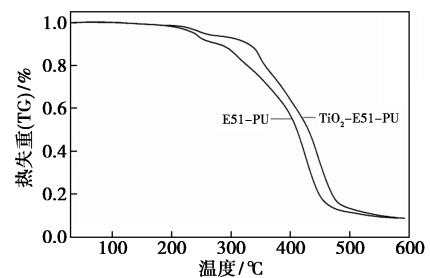


图 1 纳米 TiO_2 改性环氧-聚氨酯涂膜的热失重曲线图

由图可知,环氧-聚氨酯的硬段相起始分解温度为 237.2°C , 添加 0.6% TiO_2 硬段相起始分解温度为 252.3°C 。可见,0.6% 纳米 TiO_2 改性环氧-聚氨酯涂膜热稳定性能提高,相比环氧-聚氨酯涂膜,其分解温度上升了 15.1°C 。

2.6 水性防腐涂料综合性能

将自制的水性涂料在处理后的马口铁板上喷涂 2 道涂层,1d 后再喷涂 1 道涂层,在湿度 60%、温度 25°C 条件下,干燥 150h,制得总干膜厚度为 $110\mu\text{m}$ 的防腐涂层,测试结果见表 6。

表 6 水性防腐涂料的性能测试结果

序号	项目	检测结果	测试方法
1	气味和毒性	在混合、使用和固化过程中应健康和安全	实测
2	容器中状态	无结块、无结皮、无外来杂质	FTMS-141-3011
3	喷涂性能	流平性良好、不起皱、不流挂、不起泡	BMS10-83
4	干燥时间	表干: $\leq 30\text{min}$;实干:4h	FTMS 141 方法
5	附着力/级	1	GB/T9286—1998
6	耐冲击性/ ($\text{N}\cdot\text{cm}$)	≥ 400	GB/T1732—1993
7	铅笔硬度	2H	$\geq \text{H}$
8	耐水性	$23\pm 2^\circ\text{C}$, 24h, 无起泡、无剥起	BMS10—83
9	耐盐雾性	涂层系统 100h, 无起泡、不生锈	BMS10—83
10	耐腿色性	168h 日光等照射不腿色	BMS10—83
11	耐划伤性	5kg 载荷不划伤涂层	ASTM D 2197
12	耐磨损性	100 圈, 质量损耗 $\leq 5\text{mg}$	FTMS 141 方法

(下转第 126 页)