

一种 Co/Ca 复合催干水性醇酸树脂防腐涂料的制备

王 姚 邓跃全* 郭李琴 杨 威 蒋正兴

(西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

摘 要 以氢氧化高钴 $[\text{Co}(\text{OH})_3]$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为原料混合形成 Co/Ca 复合催干体系,制备水性醇酸树脂防腐涂料。结果表明:该涂料的表干时间小于 8h,实干时间小于 24h,挥发性有机物含量(VOC)较低,小于 37g/L,远低于标准 300g/L 的要求,耐水性及耐盐水性好,工程应用效果理想;机理分析表明,当用氨水调节 pH 为 8.5 左右时, Co^{3+} 和氨水形成 $\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_6$ 络合物,在涂膜形成后,氨水挥发, Co^{3+} 被释放,与水性醇酸树脂中的脂肪酸根阴离子基团(L^{n-})结合,发生催干反应,形成 Co_nL_3 缔合物; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的 OH^- 生成水,在涂膜干燥过程中挥发离去, Ca^{2+} 与 L^{n-} 形成 Ca_nL_2 缔合物,从而起到对水性醇酸树脂的辅助催干。

关键词 Co,Ca,催干剂,水性醇酸树脂防腐涂料,制备

Preparation of waterborne alkyd resin anticorrosive coating by Co/Ca composite drying

Wang Yao Deng Yuequan Guo Liqin Yang Wei Jiang Zhengxing

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621010)

Abstract A waterborne alkyd resin anticorrosive coating was prepared by Co/Ca composite drying system, which formed by $\text{Co}(\text{OH})_3$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The results showed that the surface drying time of the coating was less than 8h, and the dry time of that was less than 24h. The Volatile Organic Content (VOC) was low, which was only 37g/L and far below the standard requirements of 300g/L. Its water resistance and salt water resistance was good, and the effect of engineering application was ideal. The mechanism analysis showed that when the pH was about 8.5 adjusted by ammonia water, there was a $\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_6$ complex that formed by Co^{3+} and ammonia. After the coating film formed, the ammonia was volatilized and Co^{3+} was released. Co^{3+} was combined with the fatty acid anion group (L^{n-}) in the waterborne alkyd resin to cause a reaction and form a Co_nL_3 associate. In $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution, the OH^- formed water that evaporated and left during the drying process of the coating film. Ca^{2+} was combined with L^{n-} to form a Ca_nL_2 associate to act as an auxiliary drying of the waterborne alkyd resin.

Key words Co,Ca,drier,waterborne alkyd resin anticorrosive coating,preparation

目前在钢结构防腐涂料中,醇酸树脂防腐涂料因其成本低、制备工艺成熟而得到广泛应用,占据钢结构防腐涂料的绝大部分,油性醇酸树脂防腐涂料虽然干燥性、耐水性等性能好,但会产生大量的挥发性有机溶剂,造成环境严重污染,不符合绿色建筑发展的要求,在多个领域被强制性禁止使用,油改水势在必行,水性醇酸树脂防腐涂料由于使用水溶剂,含有的有毒有害物质、挥发性有机物、刺激性气味的物质少,具有绿色、健康、环保的特点,因此在环保风暴

的形势下,引起了行业的高度重视^[1-5],但目前水性醇酸树脂防腐涂料仍存在问题,其干燥慢、耐水性、耐盐水性能较差,限制了其规模化应用,干燥主要通过催干剂来实现,目前催干剂主要为油性醇酸树脂用催干剂,使用 Co、Mn 等金属离子和低沸点有机溶剂来制备,而水性醇酸树脂催干剂应用成功较少,部分通过和有机溶剂及助剂混用,能达到溶于水的要求,但同样有较大气味和有机物挥发,在生产和使用环节会给环境带来污染,需要进行改进^[6-11]。

基金项目:王姚(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向为环保涂料制备与应用。

作者简介:邓跃全(1964-),男,主要从事生态功能材料,环保防腐涂料研究。

本研究提出采用一种 Co/Ca 复合全水性催干体系,制备水性醇酸树脂防腐涂料的新方法,对相关性能指标进行测试,并进行工程应用实验。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

氢氧化钠、氢氧化钙、六水氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氨水、亚硝酸钠,均为分析纯,市售;分散剂 5040,天津赫普菲乐新材料有限公司;消泡剂 XHD103,自贡市鑫海达化工有限公司;金红石型钛白粉(R-996),四川龙蟒钛业股份有限公司;多聚磷酸锌,威海宏业精细化工有限公司;石粉,四川雅安宝兴县宇涛实业有限责任公司;成膜助剂醇酯-12,广州雅创贸易有限公司;羟乙基纤维素,广州市润宏化工有限公司;增稠剂 ZC804,佛山市广正化工有限公司;水性醇酸树脂 389-9W,济南海德化工有限公司。

电子天平(AL104 型),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;电动离心机(80-2 型),常州澳华仪器有限公司;实验分散砂磨机(SDF400 型),莱州市成悦化工机械厂;漆膜干燥时间测定器(GZQ 型),上海瞰翔仪器设备有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9070A 型),上海齐欣科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 氢氧化高钴 $[\text{Co}(\text{OH})_3]$ 沉淀浆体的制备

称取一定量的 NaOH 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体,分别配制 1.5mol/L NaOH 溶液和 0.5mol/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液。

取 100mL $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液于烧杯中,缓慢加入 120mL(过量 10%~20%)NaOH 溶液,边加边搅拌,使其充分反应,然后静止 2d 以上,待沉淀颜色从玫红色完全变为棕褐色,使其被空气完全氧化为 $\text{Co}(\text{OH})_3$,用倾泌法弃去上层清液后,重复用纯净水洗涤 3—4 次,离心分离,获得 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀浆体,含钴 4.5%。

1.2.2 Co/Ca 复合催干水性醇酸树脂防腐涂料的制备

所需原料配比(质量分数,下同):水,20%;分散剂 5040,4%;消泡剂 XHD103,1%;成膜助剂醇酯-12,7%;水性醇酸树脂 389-9W,50%; $\text{Co}(\text{OH})_3$,5%;氢氧化钙,0.3%~0.5%;金红石型钛白粉(R-996),15%;多聚磷酸锌,3%;石粉,10%;亚硝酸钠,1%;氨水,3%~5%;羟乙基纤维素,5%;增稠剂 ZC804,1%~3%。

制备方法:先加入水,再依次加入分散剂 5040、

消泡剂 XHD103 和成膜助剂醇酯-12,搅匀后加入水性醇酸树脂 389-9W,搅匀,加入 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 和氢氧化钙,高速分散 10min,再加入金红石型钛白粉(R-996)、多聚磷酸锌、石粉、亚硝酸钠,高速分散后,用氨水调节 pH 在 8.5 左右,加入羟乙基纤维素、增稠剂 ZC804,搅拌均匀,砂磨 0.5h 以上,用 120 目筛过滤,制得 Co/Ca 复合催干水性醇酸树脂防腐涂料。

1.2.3 防腐涂层试块的制备

使用切割机切割出若干 $10\text{cm} \times 10\text{cm} \times 0.3\text{cm}$ 的铁片,用砂纸打磨至表面光滑后,用水反复清洗干净,置于烘箱中烘干,取出烘干后的铁片,将配制好的防腐涂料均匀涂刷在铁片上,自然晾干后,再次涂刷,反复涂刷至其达到规定要求厚度,备用。

1.2.4 Co/Ca 复合催干水性醇酸树脂防腐涂料性能测试

(1)漆膜干燥时间检验

将制作好的铁片样板按 GB/T 1728—1979^[12] 的规定进行初期干燥性检验,测试性能指标以 HG/T 4847—2015^[13] 的规定为标准。首先,用手指轻轻触摸漆膜表面,观察是否轻微发黏却没有漆粘在手指上,若是,即可判定表面干燥。其次,将一张定性滤纸放于漆膜表面(光滑面接触漆膜),将干燥时间测定器轻轻放在滤纸上面且开始计时,30s 后移去干燥时间测定器,将样板翻转至漆膜向下后滤纸能自由下落,即判定漆膜实际干燥。

(2)漆膜耐水性检验

按 GB/T 1733—1993 中的规定检验^[14]。将铁片样板放入盛有蒸馏水或去离子水的水槽中,并使样板的 2/3 处在液面以下,整个过程在常温下进行。浸泡至少 24h 后从水槽中取出,用滤纸吸干铁片样品表面,观察并记录是否有变色、失光、生锈、脱落、起泡等现象。

(3)漆膜耐盐水性检验

按 GB/T 9274—1988^[15] 中的规定检验。配制 3% 氯化钠溶液,将铁片样板浸入配制好的氯化钠溶液中,并使铁片样板的 2/3 处于液面以下,同样浸泡至少 24h 后取出,用滤纸擦拭表面除去残余的液体,观察并记录是否出现变色、失光、生锈、脱落、起泡等现象。

2 结果与讨论

2.1 Co/Ca 复合催干水性醇酸树脂防腐涂料性能分析

以 HG/T 4847—2015 中的规定为参照,检验

Co/Ca 复合催干的水性醇酸树脂防腐涂料的各项性能,结果见表 1。

表 1 Co/Ca 复合催干水性醇酸树脂防腐涂料的性能

检测项目	检测结果	指标要求
在容器中状态	搅拌混合均匀,呈稳定一致状态	搅拌混合均匀,呈稳定一致状态
细度 $a/\mu\text{m}$	≤ 10	30
结皮性(48h)	不结皮	不结皮
冻融稳定性(3 次循环)	不变质	不变质
热储存稳定性(50 ± 2) $^{\circ}\text{C}$, 7d	通过	通过
遮盖力(黄色)	≤ 100	商定
不挥发物含量/%	≥ 50	40
挥发性有机物含量(VOC 含量)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	≤ 37	300
施工性	施工无障碍	施工无障碍
闪锈抑制性	正常	正常
漆膜外观	正常	正常
干燥表干时间/h	< 8	8
干燥实干时间/h	> 24	24
耐水性(24h)	无异常	无异常
耐盐水性(3% NaCl, 24h)	无异常	无异常

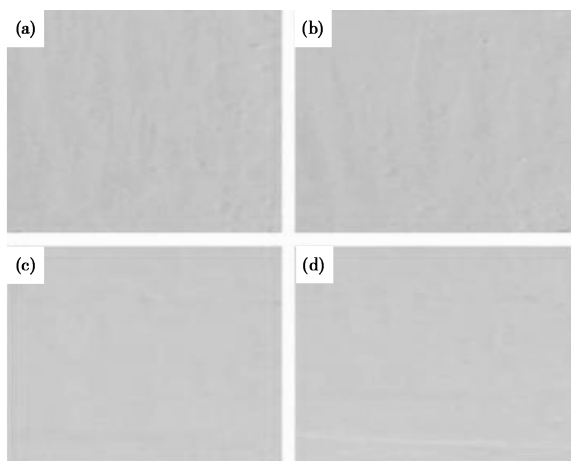


图 1 Co/Ca 复合催干水性醇酸树脂防腐涂料试验样板
[(a)泡水前;(b)泡盐水前;(c)泡水 24h;(d)泡盐水 24h]

2.1.1 理化性能分析

由表 1 可知,使用 Co/Ca 复合催干的水性醇酸树脂防腐涂料在容器中的状态良好,其细度、结皮性、冻融稳定性、热储存稳定性、遮盖力、不挥发物含量、施工性、漆膜外观、闪锈抑制性及干燥时间(表干和实干)等都符合 HG/T 4847—2015 水性醇酸树脂涂料行业标准的要求,说明制得的水性醇酸树脂防腐涂料以上性能都较好,表干时间小于行业指标

所要求的 8h,实干时间小于指标要求的 24h,能解决目前水性醇酸树脂涂料的干燥性难题;从图 1 可以看出,该水性醇酸树脂防腐涂料的耐水性和耐盐水性也完全符合指标要求,耐水性检验和耐盐水性的样板均未出现水溶、起泡、变色、返锈等现象,泡水、泡盐水 24h 前后的样板相差无异,表明本实验所制得的水性醇酸树脂防腐涂料同时满足耐水和耐盐水性且效果良好。

2.1.2 环保性分析

从表 1 可以看出,其挥发性有机物含量(VOC 含量)小于 37g/L,远远小于指标要求的低于 300g/L,说明制备的水性醇酸树脂防腐涂料含有的有毒有害物质、挥发性有机物少,基本上达到了净味的要求,相对于目前市面水性醇酸树脂防腐涂料要好得多,这是由于本实验所制 Co/Ca 复合催干剂是全水性产品,几乎没有刺激性气味,具有绿色、健康、环保的特点,减少了生产和使用环节造成的环境污染。

2.1.3 工程应用效果分析

在四川某公司进行了工业化生产和涂装应用实验,产品各项性能都稳定,应用于钢结构的防腐效果也较好。在生产和大量的工程应用过程中,基本没有有味道气体放出,深受工人欢迎,干燥性能达到要求,涂装完成的钢结构经过数月的露天存放,能不生锈,不发泡,漆膜完好,能达到工程应用的要求,图 2 为涂装过程中的构件示意图。



图 2 水性醇酸树脂防腐涂料涂装过程构件示意图

2.2 机理分析

水性醇酸树脂含有苯酚以及油酸,其中有一定量的羧酸基,能与 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解为 Ca^{2+} ,再加入氨水至 pH 为 8.5 左右。 Co^{3+} 和氨水在分散砂磨工序中,形成一定量的 $\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_6$ 络合物,在涂膜形成后,氨水将挥发离去,从而使得 Co^{3+} 释放出来,与水性醇酸树脂中的脂肪酸根阴离子基团(L^{n-})结合,形成 Co_nL_3 缔合物,进而发生自由基反应^[7],从而实现水性醇酸树脂的主催干作用。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的 OH^- 生成水,在

涂膜干燥过程中挥发离去,消除了干扰,避免使用 Cl^- 或 NO_3^- 等阴离子带来的腐蚀破坏以及对水性醇酸树脂的干燥干扰,同时 Ca^{2+} 得到活化,与溶液中的 L^{n-} 形成 Ca_nL_2 缔合物,从而实现对水性醇酸树脂的辅助催干作用。此外, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 价格便宜,安全环保,本方法成功将其应用于水性醇酸树脂辅助催干剂,有较好的意义。

Co、Ca 及其复合催干机理为:主催干剂 Co 通过本身变价,即 $\text{Co}(\text{II})-\text{Co}(\text{III})-\text{Co}(\text{II})$,从而催化氧的获取、质子的释放、双键的活化、酸的分解及过氧化物的分解,加速涂料的自动氧化和干燥过程^[7],而辅助催干剂 Ca^{2+} 有助于促进主催干剂的活性,提高了主催干剂吸氧和过氧化物的分解速率,研究表明 Ca^{2+} 单独使用时,没有任何催干能力,当其与 Co 一起使用,效果非常显著,一方面在有强阳离子(Ca^{2+})的脂肪酸盐存在时,Co 容易失去电子由 +2 价变为 +3 价,形成不稳定的八面体构造,从而增加了 Co 的活性,另一方面 Ca^{2+} 不易发生氧化还原,能吸附在颜填料表面,以减少主催干剂 Co 被颜填料吸附后而使整个体系干性减慢。此外,辅助催干剂 Ca^{2+} 还有络合作用,可与树脂聚合物中的羟基形成六配位的络合物,提高涂膜交联性能,增强涂膜的硬度^[16-18]。

3 结论

本实验在水性介质中采用 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、氢氧化钙以及氨水,调节 pH 为 8.5,形成 Co/Ca 复合催干体系,制备了水性醇酸树脂防腐涂料,并对水性醇酸树脂防腐涂料的相关性能指标进行测试和开展工程应用实验,结果表明:

(1)制得的水性醇酸树脂防腐涂料在容器中的状态良好,其细度、结皮性、施工性、耐水性及耐盐水性等性能均符合 HG/T 4847—2015 水性醇酸树脂涂料行业标准的要求,其中干燥性、挥发性有机物含量(VOC 含量)比较突出:表干时间小于 8h、实干时间小于 24h;VOC 含量小于 37g/L,远远低于行业指标 300g/L 的限量要求,绿色环保;工业化生产和涂装应用实验也表明产品各项性能都稳定,生产过程中刺激性气体放出少,干燥性能和防腐性能都能达到工程应用的要求。

(2)机理分析表明,当 pH 为 8.5 左右时, Co^{3+} 和氨水形成 $\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_6$ 络合物,在涂膜形成后,氨水挥发,从而使得 Co^{3+} 释放出来,与水性醇酸树脂的脂肪酸根阴离子基团(L^{n-})结合,发生催干反

应,从而起到对水性醇酸树脂的主催干作用; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的 OH^- 生成水,在涂膜干燥过程中挥发离去,消除了干扰,而 Ca^{2+} 得到活化,与溶液中的 L^{n-} 形成 Ca_nL_2 缔合物,从而起到对水性醇酸树脂的辅助催干。

本方法制备的 Co/Ca 复合全水性催干剂具有协同催干和环保性好的特点,有良好的防腐性能,成本低,应用前景好。

参考文献

- [1] 李自军.聚苯胺的合成及其在水性醇酸树脂防腐涂料中防腐性能研究[D].西安:长安大学,2018.
- [2] 谢海,孟庆泉.水性醇酸防腐涂料改性研究进展[J].涂层与防护,2018,39(3):49-52.
- [3] 李至秦,魏金伯,康瑞端,等.改性水性醇酸防腐涂料的研制与研究[J].涂料技术与文摘,2017,38(11):22-26.
- [4] 彭伏德.有机硅丙烯酸酯聚氨酯改性水性醇酸防腐涂料的制备及性能[J].上海涂料,2017,55(5):16-20.
- [5] 王明晶,李永文,张新宇,等.水性丙烯酸改性醇酸防腐涂料的研制[J].中国涂料,2017,32(3):57-60.
- [6] 伍剑辉,彭辉云,石成芬.催干剂对水性醇酸树脂涂料性能的影响[J].中国涂料,2008,23(9):24-27.
- [7] 丁奋.水性醇酸树脂用催干剂的制备与性能研究[D].上海:华东理工大学,2014.
- [8] 张素英.稀土催干剂及其应用[J].辽宁化工,1991(2):25-27.
- [9] 关地.不粘性钴催干剂的制备与应用[J].化工时刊,1993(12):19-20.
- [10] 姚伯龙,钮晓彬.复合催干剂的研制[J].江南大学学报,2001,16(2):5-9.
- [11] 王赓.绿色建材——现代建筑材料的环保性分析[J].科技致富向导,2010(33):22.
- [12] 国家标准总局.GB/T 1728—1979 漆膜、腻子膜干燥时间测定法[S].北京:中国标准出版社,1979:509-510.
- [13] 国家标准总局.HG/T 4847—2015 水性醇酸树脂涂料[S].北京:中国标准出版社,2015:1-5.
- [14] 国家技术监督局.GB/T 1733—1993 漆膜耐水性测定法[S].北京:中国标准出版社,1993:422-423.
- [15] 国家标准总局.GB/T 9274—1988 色漆和清漆耐液体介质的测定[S].北京:中国标准出版社,1988:476-479.
- [16] Bieleman J. Additives for coatings [J]. Jct Coatings Tech, 2008,4(4):40-46.
- [17] Athawale V D, Chamanker A V. The effects of driers on film properties of alkyd resin [J]. Pigment & Resin Technology, 1997,26(6):378-381.
- [18] Mallécol J, Barry A M, Ciampi E, et al. Influence of drier combination on through-drying in waterborne alkyd emulsion coatings observed with magnetic resonance profiling [J]. Journal of Coatings Technology, 2002,74(933):113-124.

收稿日期:2019-06-05