

一种高分散性富锌漆的制备及性能研究

邓静伟¹, 唐囡¹, 尹桂来¹, 刘志雷², 刘光明²

(1. 国网江西省电力科学研究院, 南昌 330096; 2. 南昌航空大学, 南昌 330063)

摘要: 目的 提高锌粉在富锌漆中的分散性。方法 利用硅烷偶联剂 KH550 与过量环氧树脂 E-44 反应制备长链分散剂, 之后与锌粉砂磨接枝, 制得高分散性锌浆液; 以有机膨润土与气相二氧化硅作为防沉剂, 在二甲苯+正丁醇混合溶剂中高速分散后, 加入改性锌浆和其它助剂, 高速搅拌制得富锌漆 A 组份; B 组份为聚酰胺 650 固化剂。将 A, B 组份混合, 制备涂层, 测试涂层的性能。结果 加入分散剂后, 漆膜附着力由不加分散剂时的 2 级升高到 1 级, 柔韧性由 3 mm 减小为 2 mm, 抗冲击性能由 30 kg·cm 提高到 50 kg·cm, 电化学阻抗性能提升 1 倍以上。结论 由高分散性涂料制备的富锌涂层具有良好的综合性能。

关键词: 富锌漆; 偶联剂; 分散剂

中图分类号: TQ630.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2013)06-0101-05

Study of Preparation and Properties of High Dispersed Zinc-rich Coating

DENG Jing-wei¹, TANG Nan¹, YIN Gui-lai¹, LIU Zhi-lei², LIU Guang-ming²

(1. State Grid Jiangxi Electric Power Research Institute, Nanchang 330096, China;

2. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the dispersion of zinc in zinc-rich coating. **Methods** The high dispersed zinc slurry was prepared by zinc powder and dispersant, which was obtained by the reaction between KH550 and epoxy under sanded conditions. The part A of zinc-rich coating was first prepared by mixing bentonite and aerosol in dimethylbenzene and butanol under high stirring conditions, then the prior prepared zinc slurry and other auxiliary agents were added and stirred. Part B of zinc-rich coating was polyamide 650 dissolved in mixed solvents. Part A and B were finally mixed to make the coating. **Results** Comparing the properties of the coatings with or without the dispersant, we found that the adhesion changed from level 2 to level 1, flexibility decreased from 3 mm to 2 mm, shock resistant increased from 30 kg·cm to 50 kg·cm, and the electrochemical impedance was doubled. **Conclusion** The coating prepared by high dispersed zinc-rich paint showed good comprehensive properties.

KEY WORDS: zinc-rich coating; coupling agent; dispersant

富锌涂料是一种最常用的重防腐底漆, 涂层中的锌粉可以对钢铁基材起到牺牲阳极的保护作用^[1-5]。在富锌涂料中, 为保证涂层具有一定的导电性能, 美国钢铁结构涂装协会 (SSPC) 规定: 有机富锌漆干膜中的

锌粉至少要占干膜质量的 77%。德国则要求更高, 要求达到干膜质量的 85.4%^[6]。对于如此高固含量的涂层, 其抗渗透、附着力等性能在很大程度上取决于锌粉在涂料体系中的分散性。

收稿日期: 2013-09-10; 修订日期: 2013-10-25

Received: 2013-09-10; Revised: 2013-10-25

基金项目: 国家电网公司科技项目 (521820130014)

Fund: Supported by State Grid Practical Project (521820130014)

作者简介: 邓静伟 (1982—), 男, 湖南长沙人, 博士, 工程师, 主要研究方向为电网金属材料、高性能涂料。

Biography: DENG Jing-wei (1982—), Male, from Changsha, Hunan, Doctor, Engineer, Majored in metal materials for electric system and high performance coating.

提高锌粉分散性最常用的方法是在涂料中加入防沉剂。虽然该方法可以起到防沉降效果^[7-8],但锌粉是无机填料,与树脂的界面结合力差,因此锌粉颗粒与树脂的界面处存在缺陷,这会导致涂层的力学性能及抗渗透性能变差。对锌粉表面进行改性可以提高界面结合力,但目前相关的研究并不多。曾凡辉等在富锌涂料中加入硅烷偶联剂对锌粉进行表面改性,提高了其在涂料中的分散性及涂层的附着力,大幅度提高了涂层的耐盐雾性能^[9-11];刘福春等通过球磨高分子分散剂与纳米锌粉制备高分散性纳米锌浆的方法,提高了富锌底漆的防腐性能^[12]。上述方法分别是利用短链硅烷偶联剂和分散剂与锌粉表面发生化学反应,从而实现锌粉表面改性的,其接枝的分子链比较短或者没有反应性基团,因此改性锌粉颗粒与树脂基体形成的键合作用力小,对涂层性能的改进有限。文中利用硅烷偶联剂 KH550 与过量环氧 E-44 反应,制备长链状分散剂,希望与锌粉反应后具有更好的分散效果,以提高涂层的附着力、致密性及耐蚀性能。

1 实验

1.1 主要原料

环氧树脂 E-44,工业级,福建省南平市双龙化工有限公司;环氧树脂 E-20,工业级,江苏三木化工;硅烷偶联剂 KH550,工业级,江苏晨光偶联剂有限公司;锌粉,500 目,天津市宏利达锌品有限公司;有机膨润土,工业级,浙江安吉天龙有机膨润土有限公司;气相二氧化硅,工业级,扬州昊能化工有限公司;聚酰胺 650,工业级,上海尧山实业有限公司;磷铁粉,工业级,郑州汇金粉体科技有限公司;二甲苯、正丁醇、丙酮等溶剂,均为市售工业级。

1.2 涂料制备

将一定量的硅烷偶联剂 KH550 与环氧树脂 E-44 按照摩尔比 1:6 混合,加入二甲苯与正丁醇的混合溶剂(质量比 7:3),在 80 ℃ 加热反应 2 h,室温搅拌 8 h 后,获得长链分散剂。按比例加入锌粉,经高速砂磨机球磨 50 min,过滤后,制得改性料浆,备用。

将环氧树脂 E-20 加热溶解到二甲苯与正丁醇的混合溶剂中,加入一定量的有机膨润土和气相二氧化硅,于 3150 r/min 条件下高速搅拌 15 min,之后加入改性锌浆、磷铁粉、流平剂、消泡剂,继续搅拌 30 min,补充混合溶剂,调节至适当黏度,得组份 A。将聚酰胺 650、促进剂苯酚溶解到一定量混合溶剂中,得组份 B。将组份 A 与组份 B 按照一定比例混合,搅拌均匀后熟化 20 min,在热镀锌试片上喷涂,室温固化 7 天后,测

试性能。

1.3 测试与表征

1) 傅里叶变换红外光谱。采用 KBr 压片法,利用德国 Bruker 有限公司 V70 型傅立叶红外光谱仪(FT-IR)对分散剂进行表征。

2) 附着力。用画格器测试,画格间距 1 mm。

3) 硬度。用铅笔硬度计进行测试。

4) 抗冲击强度。用落锤式冲击试验机测试。

5) 柔韧性。用 QTY-32 漆膜圆柱弯曲试验器测试。

6) 耐盐雾性能。采用 3.5% (质量分数) NaCl 溶液, pH=6.88。喷雾用量为经 24 h 喷雾后,每 80 cm² 面积上约为 1.6 mL/h。试验箱内温度为 (35±2) ℃,相对湿度为 90% 以上,喷雾器压力为 110 kPa,试样被测试面与垂直方向呈 30° 夹角。

7) 耐水性。100 ℃ 自来水浸泡,记录涂层起泡或脱落的时间。

8) 电化学阻抗。涂层试样在室温下分别浸泡 3, 45, 88, 142, 188, 284 h 后,利用 Parstat 2273 电化学工作站测定阻抗谱,浸泡期间每天更换介质溶液。腐蚀介质为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液,测试时采用三电极体系,频率范围为 0.01 ~ 1.00×10⁵ Hz。利用 ZSimpWin 软件进行数据处理与分析。

2 结果与讨论

2.1 分散剂的表征

长链状分散剂为硅烷偶联剂 KH550 中的胺基与过量环氧树脂 E-44 反应制得,利用偶联剂中的硅氧键对锌粉表面进行改性,可以提高锌粉在涂料中的分散性,从而提高涂层的附着力、致密性和整体抗蚀性能。图 1 为硅烷偶联剂及长链状分散剂 KH550-E44 的红外谱图。

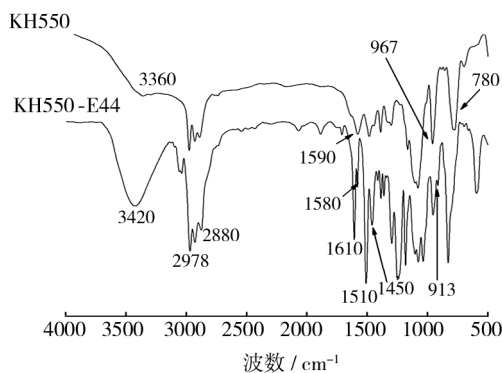


图 1 KH550 及分散剂 KH550-E44 的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of KH550 and KH550-E44

在 KH550 的谱图中,3360 cm^{-1} 处出现了一 NH 伸缩振动峰,2978 ~ 2890 cm^{-1} 处为亚甲基伸缩振动吸收峰,1590 cm^{-1} 处为胺基面内弯曲振动吸收峰,967 cm^{-1} 处为 Si—OC₂H₅ 中硅氧键的伸缩振动吸收峰^[13],780 cm^{-1} 处为胺基面外弯曲振动吸收峰。

当 E-44 中的环氧基与 KH550 中的胺基反应后,在 3420 cm^{-1} 处出现了 E-44 中羟基的吸收峰,其强度大于胺基的吸收峰,位置重叠。2978 ~ 2890 cm^{-1} 处为甲基和亚甲基伸缩振动吸收峰。1610, 1580, 1510, 1450 cm^{-1} 处为 E-44 上苯环骨架伸缩振动的特征吸收峰,与胺基的面内弯曲振动吸收峰位置重叠,但从其峰型判断,在 1580 cm^{-1} 处的苯环吸收峰尖锐,与胺基的宽吸收峰不同。967 cm^{-1} 处保留了硅氧键的吸收峰,表明反应过程中,硅氧键没有被破坏。913 cm^{-1} 处出现了环氧基团的吸收峰,而 780 cm^{-1} 处没有出现 KH550 谱图上的伯胺基面外弯曲振动吸收峰,可能是由于 KH550 上的伯胺与 E-44 的环氧基发生了反应的缘故。

上述分析表明, KH550 已经与环氧 E-44 发生反应,生成了长链状分散剂。

2.2 分散剂对涂层性能影响

按照前述涂料制备方法,改变分散剂用量(以占环氧树脂质量的百分比计)制备涂料。固化膜中锌粉的质量分数为 78%,厚度为(80±5) μm 。测试涂层的性能,结果见表 1,涂层耐水性试验后的形貌如图 2 所示(图上发白的部分为未浸入水中部分)。

表 1 分散剂用量对富锌涂层性能的影响

Tab. 1 Effects of dispersant ratios on the properties of zinc-rich coatings

分散剂用量/%	0	10	20	30	40
柔韧性/mm	3	3	2	2	3
抗冲击强度/(kg·cm)	30	40	50	50	45
硬度(H)	4	4	4	4	4
附着力/级	2	1	1	1	1
耐水性(168 h)	起小泡	起小泡	起小泡	起小泡	不起泡
耐盐雾(500 h)	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化

结合表 1 和图 2 可知,锌粉质量分数为 78% 的环氧 E-20 体系涂层力学性能较差,附着力为 2 级,抗冲击强度只有 30 kg·cm,柔韧性为 3 mm,但其耐水性和耐盐雾性能较好,100 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 168 h 刚刚起小泡,盐雾试验 500 h 表面不起泡。当树脂中加入 10% 的分散剂后,涂层的抗冲击强度和附着力明显提高,分别达到 40 kg·cm 和 1 级,而柔韧性未明显提高,耐水性和耐盐雾性能依旧维持在较高水平。进一步提高分散剂用量至 20% 和 30% 时,涂层冲击强度达到 50 kg·cm,柔

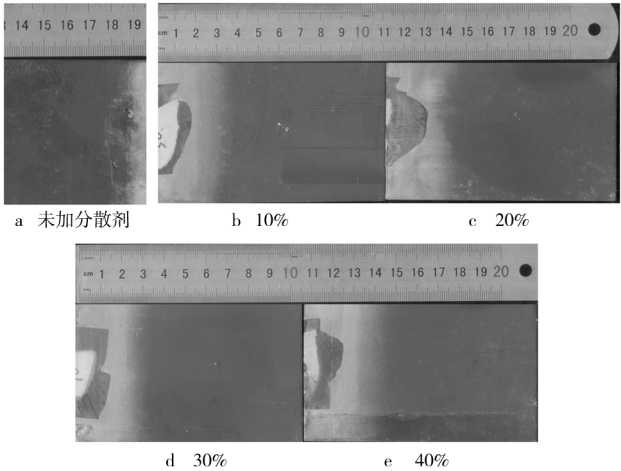


图 2 涂层试样耐水试验 168 h 后的形貌

Fig. 2 Pictures of coating samples after Water resistance tests for 168 h

韧性也提高到了 2 mm,附着力为 1 级,耐水性和耐盐雾性能同样在较好水平。而继续增加分散剂用量至 40% 时,涂层柔韧性和抗冲击强度反而下降了,这可能是由于树脂体系中含有大量的 E-44 环氧树脂,短链的分子结构提高了树脂的交联密度,增加了涂层的脆性。

图 3 和图 4 为分散剂含量不同的涂层样品的电化学阻抗谱测定结果。图 5 为等效电路图, R_s , C_p , R_{po} , C_d 和 R_d 分别为溶液介质电阻、涂层电容、涂层表面微孔电阻、涂层/基材界面双电层电容、基体金属腐蚀反应线性极化电阻。从图 3 可以看出,无论是哪种富锌涂层,浸泡 3 h 的阻抗谱都出现了 2 个时间常数,即高频端的大容抗弧和低频区的小容抗弧,前者代表电荷传递过程及反应涂层抗渗透的能力,后者代表反应电极界面产物的生成过程^[14]。

对于未加分散剂制得的涂层,如图 3a 所示,随着浸泡时间的延长,高频区容抗弧的半径逐渐减小,表明涂层对电解质溶液的阻挡能力逐渐变弱,电解质溶液已经渗入到涂层与基材界面。从其对应的阻抗 Bode 图(图 4a)也可以看出,随着浸泡时间的延长,阻抗值呈现逐渐降低趋势。

对于加入不同用量分散剂制得的涂层,无论是 Nyquist 图,还是 Bode 图,都保持了与不加入分散剂时相似的趋势,浸泡 3 h 时的阻抗值都在 $10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 之间,与不加入分散剂时的相差不大,并没有 1 个数量级以上的提升。当分散剂用量为 20% 时,涂层阻抗值相对最大,比不加分散剂时提高了 1 倍,这可能是由于分散剂起到了连接锌粉颗粒与树脂基体的作用,增强了其抗渗透性能,随着腐蚀时间的增长,相比其它样品保持了相对较高的阻抗值。而当分散剂用量为 40% 时,涂层阻抗性能相对最差,浸泡 45 h 的阻抗值已经小于 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,这可能是由于漆膜中存在的分

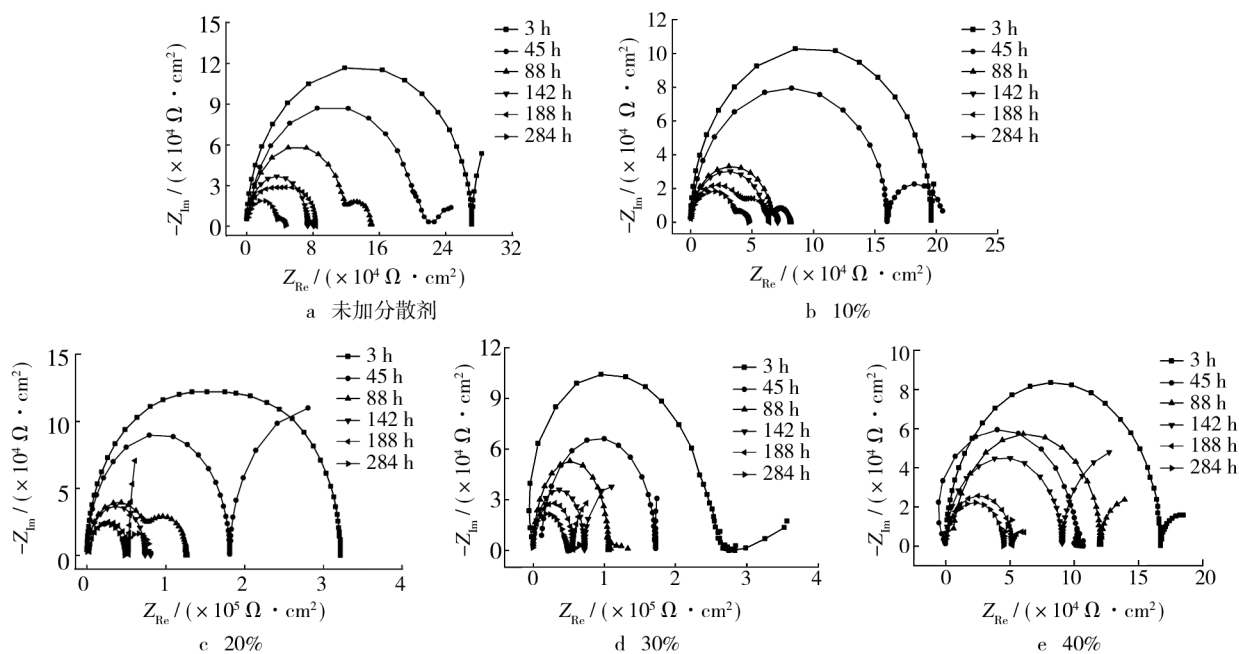


图3 分散剂含量不同的涂层 Nyquist 图

Fig. 3 Nyquist plots of the coatings with different content dispersant

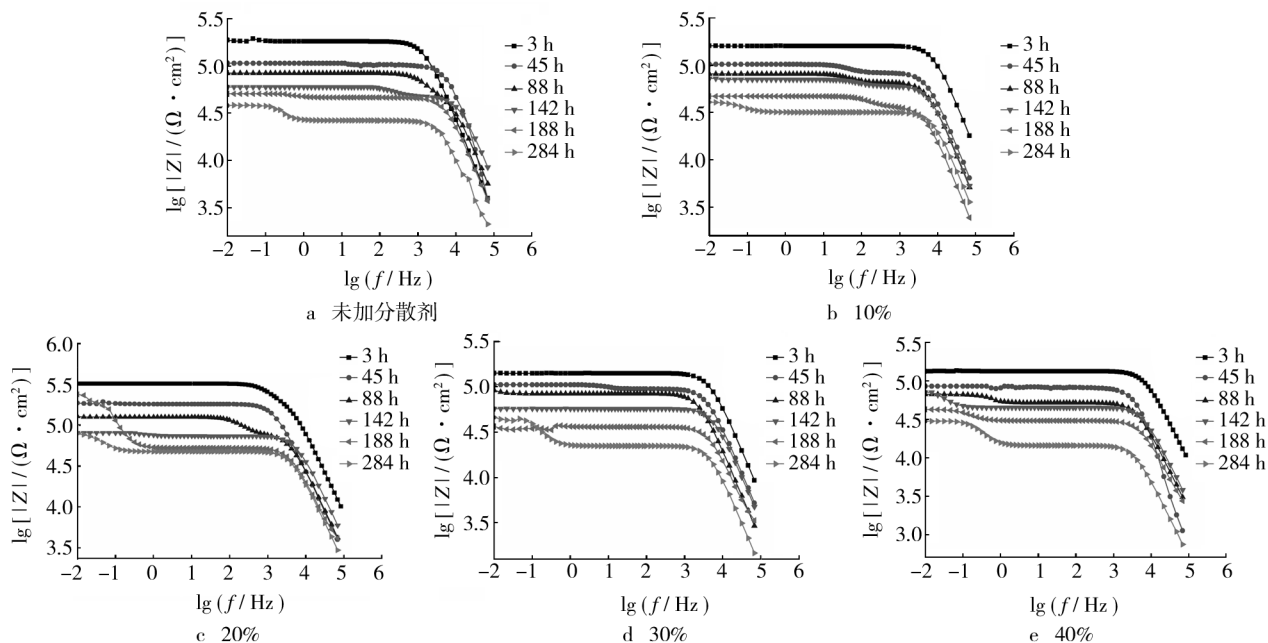


图4 分散剂含量不同的涂层 Bode 图

Fig. 4 Bode plots of the coatings with different content dispersant

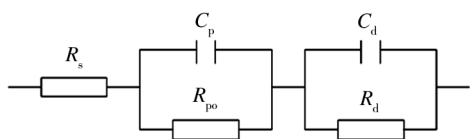


图5 等效电路

Fig. 5 Equivalent electric circuit diagrams of the coatings

分散剂有部分硅氧烷基没有反应,而遇水后发生水解反应的缘故。

通过电化学阻抗分析可知,虽然加入分散剂后,锌粉与树脂之间的界面结合有所增强,但由于锌粉含量高,仅有少量的环氧树脂填充在锌粉之间,形成的有机涂层薄,致使小分子物质容易渗透,相比一般有机涂层的阻抗值较小^[15]。这说明富锌漆不能单独作为防腐涂料使用,必须与其它中间漆(如云铁漆)、面漆(如聚氨酯漆)等结合使用,发挥各自的优点,才能起到良好的防腐效果。

3 结论

1) KH550 与环氧 E-44 反应制备的分散剂可以显著提高富锌涂料的力学性能,使其具有良好的附着力、柔韧性和抗冲击性能,延长涂层的防护时间。

2) 在树脂中加入 20% 的分散剂,对涂层的抗渗透性改善最为明显。

3) 由于富锌涂层中填料量大,无论是加入分散剂,还是不加入分散剂,单独使用的防腐效果都不佳,必须与中间漆、面漆结合使用。

参考文献

[1] 胡涛,薛银飞,王建军,等. 气相二氧化硅对环氧富锌涂料性能的改性研究[J]. 广东化工,2009,36(5):11—15.
HU Tao, XUE Yin-fei, WANG Jian-jun, et al. Study on the Property of Aerosil in Epoxy Oxygen and Rich Zinc Coating [J]. Guangdong Chemical, 2009, 36(5): 11—15.

[2] 何丽芳,郭忠诚. 水性无机富锌涂料的应用研究[J]. 表面技术,2006,35(1):55—58.
HE Li-fang, GUO Zhong-cheng. Application Study on Waterborne Inorganic Zinc-rich Coating [J]. Surface Technology, 2006, 35(1): 55—58.

[3] 傅晓平,龙兰,李岩,等. 环氧富锌聚苯胺杂化金属重防腐水性涂料的研制[J]. 表面技术,2009,38(2):80—84.
FU Xiao-ping, LONG Lan, LI Yan, et al. Research on Metal Heavy Anticorrosive Waterborne Coating of Epoxy Zinc Rich and Polyaniline Hybrid [J]. Surface Technology, 2009, 38(2): 80—84.

[4] 周学杰,张三平,郑鹏华,等. 底涂层在水环境中防腐性能研究[J]. 装备环境工程,2008,5(4):1—5.
ZHOU Xue-jie, ZHANG San-ping, ZHENG Peng-hua, et al. Study of Anti-corrosion Performance of Primer in Water Environment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2008, 5(4): 1—5.

[5] 刘宏宇,张松,何巍. 沿海钢结构设施的防腐研究[J]. 装备环境工程,2010,7(5):152—155.
LIU Hong-yu, ZHANG Song, HE Wei. Study of Anticorrosion of Steel Structures in Coastal Regions [J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5): 152—155.

[6] 于晓辉,朱晓云,郭忠诚,等. 鳞片状锌基环氧富锌重防腐涂料的研制[J]. 表面技术,2005,34(1):53—55.
YU Xiao-hui, ZHU Xiao-yun, GUO Zhong-cheng, et al. Development of Amicable Flake Zinc Based Heavy Duty Anticorrosive Epoxy Coating [J]. Surface Technology, 2005, 34(1): 53—55.

[7] HAMMOUDA N, CHADLI H, GUILLEMOT G, et al. The Cor-

rosion Protection Behaviour of Zinc Rich Epoxy Paint in 3% NaCl Solution [J]. Advances in Chemical Engineering and Science, 2011(1): 51—60.

[8] 张建新,冯俊,胡爱琼,等. 环氧富锌底漆防沉降的研究[J]. 中国涂料,2009,24(11):54—57.
ZHANG Jian-xin, FENG Jun, HU Ai-qiong, et al. Study on Anti-sedimentation of Epoxy Zinc-rich Primer [J]. China Coatings, 2009, 24(11): 54—57.

[9] 曾凡辉,姜其斌,包胜军,等. 铁路桥梁支座用环氧富锌防腐涂料耐盐雾性能研究[J]. 现代涂料与涂装,2008,11(2):12—14.
ZENG Fan-hui, JIANG Qi-bin, BAO Sheng-jun, et al. Study on Salt-fog Resistance of Zinc-rich Anti-corrosive Epoxy Coating for Bridge Support of Railway [J]. Modern Paint & Finishing, 2008, 11(2): 12—14.

[10] 王伟,陈科宇. 硅烷偶联剂对无机富锌涂料的作用机理探讨[J]. 中国涂料,2013,28(4):50—53.
WANG Wei, CHEN Ke-yu. Study on Mechanism of Silane Coupling Agent in Preparation of Inorganic Zinc-rich Coatings [J]. China Coatings, 2013, 28(4): 50—53.

[11] 谢德明,冯海,马晓春. 硅烷处理对富锌涂层行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2005,17(4):237—239.
XIE De-ming, FENG Hai, MA Xiao-chun. Influence of Silane Modification on Performance of Zinc-rich Coatings [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(4): 237—239.

[12] 刘福春,韩恩厚,柯伟. 一种纳米氧化锌浆料组合物及其制备方法:中国, CN1178994C [P]. 2004-12-08.
LIU Fu-chun, HAN En-hou, KE Wei. One Composition of Nano Zinc Oxide Paste and Its Preparation Method: China, CN1178994C [P]. 2004-12-08.

[13] 鲍亮,徐洪耀,吴振玉,等. 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性水性聚氨酯的研究[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(2):250—253.
BAO Liang, XU Hong-yao, WU Zhen-yu, et al. Study on Aqueous Polyurethane Modified with 3-Aminopropyltriethoxysilane [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(2): 250—253.

[14] 苏润刚,李春华,钱烨. 牙科用铬合金在不同 pH 值的人工唾液中耐腐蚀性能的研究[J]. 华西口腔医学杂志,2010,28(1):34—37.
SU Run-gang, LI Chun-hua, QIAN Ye. Study on the Corrosion Resistance of Cr Alloy in the Artificial Saliva with Different pH Value [J]. West China Journal of Stomatology, 2010, 28(1): 34—37.

[15] LIU X W, XIONG J P, LV Y W, et al. Study on Corrosion Electrochemical Behavior of Several Different Coating Systems by EIS [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64(4): 497—503.