超耐候金属纳米防腐涂料的研制

江燕红[1]，谢志刚[2]，廖瑞莹[2]

(1广州化工研究设计院，广州 510430；2广州珠江化工集团有限公司，广州 510385)

摘 要：采用具有高效的耐候防腐性能的FEVE氟碳树脂，添加能够有效改善涂料体系的颜料悬浮性、耐老化性、特殊光学性能及环保性能的纳米TiO_2和SiO_2，颜填料及分散剂等研制出超耐候金属纳米防腐涂料；分别讨论了氟碳树脂、纳米材料、分散剂的选取对涂料性能的影响。

关键词：超耐候；纳米TiO_2；纳米SiO_2；氟树脂；防腐涂料

Preparation of Metal Extra Weather Resistance Anticorrosive Nano-material Coatings

JIANG Yan-hong[1], XIE Zhi-gang[2], LIAO Rui-ying[2]

(1 Guangzhou Research & Design Institute of Chemical Industry, Guangzhou 510340;
2 Guangzhou Pearl River Chemical Industry Group Ltd, Guangzhou 510385, China)

Abstract: The metal extra weather resistance anticorrosive nano-material coatings contained the fluoroethylene vinyl ether copolymer with high performance of weather resistance and rotproofness, nano titanium dioxide and nano silica white which can effectively improved the pigment suspending power, ageing resistance, special optical and environmental protection performance of the coating system, other pigment, filler and disperser. The influence to the coating performance of the fluororesin, nano-material and disperser were discussed respectively.

Key words: extra weather resistance; nano titanium dioxide; nano silica white; fluororesin; anticorrosive coatings

随着人们生活水平的不断提高和审美意识的增强，轻工产品、车辆、户外大型构筑物以及大型建筑幕墙、钢铁桥梁、海洋设施等涂装行业对金属表面用涂料的质量要求越来越高。除了必需的较高硬度、装饰性能，较好的附着力等性能外，还着重要求漆膜具有耐物理变化、耐化学品性，耐腐蚀性和耐盐雾、湿热等超卓的耐候性能；要求在化工大气和海洋湿热环境条件下可使用10年或15年以上，而在酸、碱、盐和溶剂介质里并在一定湿度的腐蚀条件下，能使用5年以上。

FEVE氟碳树脂能常温固化，耐候性能超卓，应用领域广泛[1]。而纳米涂料具有特殊的光学性能及其它物理性能，基于纳米材料在涂料中的特殊作用而开发的常温固化超耐候金属纳米防腐涂料具有超卓的优点，与普通涂料相比，对基体能起到更好的保护和装饰作用，并对整个涂料配套系统形成完整保护，延长其使用寿命，涂料的耐候性能得到很大提高，并能满足不同底材、不同档次的要求，能够多方面满足市场的需求。

1 实验部分

1.1 主要原材料和实验仪器

氟碳树脂(国产，固体份50%)，纳米TiO_2和SiO_2(进口，30～100 nm)，分散剂(进口)，流平剂(进口)，消泡剂(进口)，颜填料(进口)，溶剂(国产)，固化剂(进口)；

SFJ-400砂磨分散搅拌一体机(上海现代环境工程技术有限公司)，电子天平，LDN-1粘度计，QCJ型漆膜冲击器，QBY-Ⅱ型摆杆式漆膜硬度计(天津市精科材料试验机厂)，SQ-500-2型盐雾箱(日本)，WEL-6XS-HC型氙灯气候试验机(日本)。

1.2 产品制备

将氟碳树脂加入分散容器内，在搅拌下加入分散剂、流平剂、消泡剂、流变助剂搅拌均匀后，加入颜填料高速分散20 min，然后加入玻璃珠进行研磨分散；当浆料的细度小于20 μm时，加入纳米TiO_2和SiO_2搅拌均匀，用溶剂调整粘度，得到成品。

2 结果与讨论

2.1 树脂的选择

作者简介：江燕红，女，本科，助理工程师，主要从事涂料的研发工作。E-mail: jiangyh@gzchemical.com.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

要获得具有优异综合性能的防腐涂料,首先需要选用一种具有各种综合优良性能的树脂,这是本产品研制的一个重点。

我们选用了具有相同结构的不同厂家生产的 FEVE 氟树脂,并对两种氟树脂的树脂性能和成漆性能进行对比(编号 A 和 B),见表 1、表 2。

表 1　两种 FEVE 氟树脂性能及价格对比

项　目	型　号	
	A	B
固体含量/%	51.2	51.8
羟基量/mgKOH/g	44.3	51.5
粘度(涂-4 杯,25℃)/mPa·s	77	92
酸值/(mgKOH/g)	6.95	5.63
外观色度(Fe-Co)	3	3
价格/(元/kg)	65	55

表 2　两种氟树脂成漆后性能对比

项　目		A		B	
		清漆	白漆	清漆	白漆
固化剂类型		HX-T	HX-T	HX-T	HX-T
OH/NCO		1:1.1	1:1.1	1:1.1	1:1.1
表干/实干/min		31/60	25/60	23/60	21/60
混合后有效使用期/h		11	11	11	11
柔韧性/mm		1	1	1	1
冲击强度/cm		50	50	50	50
硬度/摆杆		0.79	0.75	0.88	0.83
光泽/60°		89	85	93	88
附着力/划格,2mm		100/100	100/100	100/100	100/100
耐洗刷性/次		10000 次不露底	10000 次不露底	10000 次不露底	10000 次不露底
耐化学品性(25±2℃,30d)	10% H_2SO_4	漆膜无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	漆膜无变化
	10% NaOH				
	甲苯				

影响耐候防腐蚀性能的主要结构因素有极性基团数目及其极性大小、双键的多少、侧链的长短及其对称性等。一般说来,极性基团的数目越多,极性越大,而且在成膜后交联不完全时,涂层的吸水性以及对水、氧和电解质的透过性也就越大,耐候防腐性也就越差。树脂含双键越多,且成膜后未完全交联时,其涂膜的渗透性也就越大,耐候防腐性能也不好。树脂的侧链越长,而且对称性不好时,涂层的渗透性也就越大,耐候防腐性能也不好。从表 1 和表 2 的指标对比可知,两种树脂成漆后的性能接近,而且 B 树脂的硬度及光泽比 A 树脂突出,这是由于树脂高分子链结构中的氟烯烃和烷基乙烯基酯的交替排列决定的,严格的交替排列能提高 FEVE 氟树脂的耐候性和耐用腐蚀性等问题[2]。另外 B 树脂的酸值及价格比 A 树脂低,因此综合考虑成本与性能,本产品选用了 B 公司的 FEVE 氟树脂为基料。

2.2　纳米材料的选择

目前可用于涂料的纳米材料主要有纳米 TiO_2、SiO_2、Al_2O_3、ZnO、ZrO_2、$CaCO_3$、Fe_2O_3 等。国内已有添加纳米粒子到涂料改善漆膜防腐性能的报道[3]。

纳米 TiO_2 对紫外线具有很好的吸收作用,而且粒径是影响吸收能力的重要因素之一。纳米尺寸的 TiO_2 吸收紫外线的能力更强。纳米 TiO_2 粒子通过高速分散-砂磨-超声波分散这三个分散步骤,使硅烷偶联剂充分的包裹在粒子外表面,减少了粒子表面存在的羟基,减少了纳米粒子间的吸附作用[4]。这样纳米表面能得到了有效的降低,在添加至漆膜中后,团聚行为大大减少,提高了纳米粒子的应用效率。纳米 SiO_2 为无定型结构,具有良好的吸收紫外光、反射红外线的功能。纳米 SiO_2 的分子状态呈三维链状结构或称三维网状结构、三维硅石结构,纳米 SiO_2 本身存在的结构缺陷使其具有很高的表面活性。应用在涂料体系中,能够有效的改善涂料体系的颜料悬浮性、粘结强度、功能性、耐老化性、特殊光学性能及环保性。研究表明 SiO_2 对波长小于 400nm 的紫外光吸收率达 70% 以上,同时对波长大于 800nm 的红外线反射率达 70% 以上。添加纳米 SiO_2 或纳米 TiO_2 制得的纳米涂料,可显著降低由于紫外线照射而造成的颜色衰减,大大提高涂料的抗老化性能。基于涂料耐候防腐性能的要求,我们最终选取了纳米 TiO_2 和 SiO_2。表 3 列出了配制成漆后白色漆膜的耐候性能。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 3 漆膜耐候性能

试验项目	试验时间	原始光泽 /%	失光率 /%	色差 /△E	失光 /级	粉化	其它老化现象(起泡、裂纹、生锈等)	备注
人工加速老化	2000 h	80	24.7	6.49	轻微			——
大气老化	3年	80	34.6	——	3	轻微		清洗后漆膜更洁净
耐中性盐雾	1000 h	漆膜无变色,无起泡、生锈和脱落等现象,评定为“一级”。						
耐湿热性试验	1000 h	漆膜无变色,无起泡、生锈和脱落等现象,评定为“一级”。						

2.3 分散剂的选择

纳米材料由于具有高的表面活性,在涂料中易结聚成团,失去其纳米结构及特性。分散剂的主要作用是提高基料树脂对各类颜填料及纳米材料的润湿性能,使它们能充分铺展,减少它们之间的絮凝和团聚,以达到均匀稳定的分散效果[5],充分发挥颜填料及纳米材料的作用,形成均一致密的漆膜,因此分散剂的选用相当重要。表 4是几种进口和国产分散剂(编号 D1、D2、D3、D4)的使用效果对比。

表 4 几种分散剂的使用效果对比

性能	品种			
	D1	D2	D3	D4
浮色(1个月)	无	无	轻微	轻微
返粗(1个月)	无,20 μm	无,20 μm	少许粗粒,25 μm	少许粗粒,25 μm
分层(1个月)	无	无	无	无
贮存稳定性(3个月)	无沉淀	无沉淀	轻微沉淀	轻微沉淀

注:以天蓝色为例,对全量的 0.6%,研磨到细度≤20 μm。

超耐候金属纳米防腐涂料为适应市场,需要研制色彩斑斓的系列产品,在生产和贮存过程中要防止产品出现浮色、分层等问题。通过一系列的试验,得到表 4的结果,对于天蓝色的超耐候金属纳米防腐涂料分散剂 D1和 D2两种分散剂的效果较好。但是,针对不同的颜填料及纳米材料,我们最终选用了 D1和 D2这两种分散剂(BYK 公司及陶氏公司)混合使用在本产品的众多颜色得到良好效果,用量为 0.5~2%。

2.4 固化剂的品种和用量的确定

固化剂的作用是利用其所含的 -NCO 基团与基料树脂进行交联反应,提高漆膜的交联密度,形成均一致密且性能超卓的涂膜。我们分别选用了德国 Bayer公司的 Desmoder N-75缩二脲、HDI三聚体 Desmoder 3390及日本聚氨酯工业株式会社的 CORONATE HX-T固化剂做试验,其指标及漆膜基本性能如表 5及表 6。

表 5 固化剂技术指标对比

固化剂	指标			
	固含量 /%	NCO 含量 /%	色泽(加德纳)	粘度 /(mPa·s,23 ℃)
Desmoder	75	16.5	≤1	225
Desmoder	90	19.6	≤1	650
HX-T	77	15.7~16.7	≤1	650~850

表 6 漆膜性能对比

固化剂	漆膜性能									
	OH/NCO	表干 /实干 /min	使用寿命 /h	柔韧性 /mm	冲击强度 /(kg·cm)	硬度 /(摆杆)	光泽 /(60°)	附着力 /(划格,mm)	耐洗刷性	人工加速老化
Desmoder N-75	1∶1.1	2/60	16	1	50	0.75	88	100/100	10000次不露底	不起泡,不脱落,无粉化,变色≤2级
Desmoder 3390	1∶1.1	16/60	11	1	50	0.81	89	100/100	10000次不露底	同上
HX-T	1∶1.1	14/60	11	1	50	0.82	88	100/100	10000次不露底	同上

(下转第 77页)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3.3　吸收过程设备强化

当前甲醛吸收塔内㶲损过大，主要是是甲醛从露点温度降温过程的显热和水蒸汽的冷凝潜热没有得到合理的利用。建议应用新型高效传质传热一体化吸收冷凝塔，提高冷凝冷却及吸收效率，减少循环水和电的消耗；或采用多段式吸收塔，将精馏和吸收两个过程耦合进行，同时完成脱醇脱水和反应气体的吸收。吸收塔中采用强化传质和逆流吸收，消除反混吸收中大量液体循环。吸收塔中上部为脱醇脱水段、下段为吸收段，脱醇段充分利用反应产物带入的部分热量和甲醛溶解热对产品进行脱醇脱水。从而减少消耗水蒸汽和冷却水。

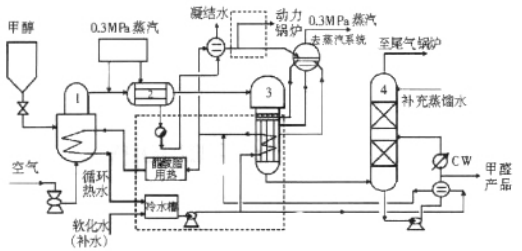


图 5 用能改进后甲醛装置工艺流程简图

1 蒸发器 2 过热器 3 反应器及急冷器 4 吸收塔

3.4　节能效果分析

传统甲醛生产过程通过实施能量系统优化改进，包括工艺设备与过程强化、反应产物热量回收、低温位热量综合利用等，预期能够取得以下方面的节能降耗、减污增效效果：

（1）多产蒸汽供其它耗汽装置使用，降低锅炉产汽负荷，节省燃料；

（2）通过热联合实现多输出低温热；

（3）节省吸收塔循环冷却水消耗量；

（4）降低吸收塔循环泵耗电。

4　结　论

甲醇氧化制甲醛反应气热量的充分回收利用和吸收过程的强化是甲醛装置节能的关键所在，将甲醛装置低温余热纳入全厂范围综合考虑，与其它装置热联合，优化利用，以及采用先进的吸收工艺和强化设备是甲醛装置节能降耗的重要举措，是该行业主要清洁生产工艺改造方案之一，节能效果显著。

参考文献

[1] 戴自庚.甲醛生产[M].成都：电子科技大学出版社，1993.51-68.

[2] 况宗华.甲醛生产技术综述[J].化工设计通讯，2001，21(3)：5-7.

[3] 李世杰.甲醛工业生产现状及工艺路线比较[J].中氮肥，2000，(1)：7-8.

[4] 华贲，戴自庚.甲醛装置的火用分析和能量综合优化[J].石油炼制(石油化工节能专辑)，1992，(6)：53-58.

[5] 黎新理，陈清林，华贲.甲醛生产装置用能分析和改进[J].广东化工，2007，173(34)：115-118.

[6] 龚蔚成.甲醛装置的设计与节能技术[J].化工设计通讯，2001，27(2)：19-22.

[7] 陈清林，尹清华，王松平，等.过程系统能量流结构模型及其应用[J].化工进展，2003，22(3)：239-243.

[8] 廖家祺，陈安民.炼油厂低温热回收利用的途径及技术[J].炼油设计，2000，30(9)：60-62.

（上接第 56 页）

从表 6 的漆膜性能对比可知，三种固化剂在配比量相同的情况下，各项性能基本比较接近。考虑到成本和经济水平，我们选用了日本聚氨酯工业株式会社的 CORONATE HX-T 作为固化剂。

3　结　论

（1）对 FEVE、纳米添加剂、分散剂和固化剂进行了对比选择，认为采用 B 公司 FEVE 氟碳树脂为基料、添加纳米 TiO_2 和 SiO_2、混合使用 BYK 公司及陶氏公司的两种分散剂、并选用日本聚氨酯工业株式会社的 CORONATE HX-T 作为固化剂，具有较好的配伍性和性价比。

（2）所配制的超耐候金属纳米防腐涂料，经检测漆膜硬度大于 0.7，附着力小于 2 级，耐冲击 50 cm，耐洗刷性 10000 次不露底，耐化学品性 30 天漆膜无变化，耐盐雾性 1000 h、耐湿热性 1000 h、人工加速老化 2000 h 漆膜均不起泡、不脱落、无裂纹、变色小于 2 级，表现出独特的超耐候及防腐性能。

参考文献

[1] 管从胜，王威强.氟树脂涂料及应用[M].北京：化学工业出版社，2004.20-23.

[2] 倪玉德.FEVE 氟碳树脂与氟碳涂料[M].北京：化学工业出版社，2006.44-52.

[3] 曹京宜，杨光付，张锋，等.纳米材料在舰艇防锈涂料中的应用研究[J].涂料工业，2005，35(3)：13-16.

[4] 陈淑华，江燕红.对纳米 TiO_2 在水相中分散稳定的研究[J].中国涂料，2008，23(1)：43-45.

[5] 叶少英，霍丽华，邱星林.分散剂在铁钛防锈涂料中的应用[J].中国涂料，2006，119(5)：21-22.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net