

醇溶性无机富锌底漆的制备及工程化研究

任江涛, 谭海龙, 李清材, 颜维虎

(中昊北方涂料工业研究设计院有限公司, 兰州 730101)

摘要: 研制了一种以乙基纤维素、锌粉以及其他填料、溶剂为 A 组分, 正硅酸乙酯 (TEOS)、硼酸三甲酯水解液为 B 组分的醇溶性无机富锌底漆。结果表明: 研制的醇溶性无机富锌底漆的力学性能、耐高温防腐性能和配套性能优异, 在实际使用中可以满足耐高温和耐腐蚀的需要, 具有良好的经济效益和社会效益。

关键词: 无机富锌; 正硅酸乙酯; 耐高温防腐; 配套性; 工程化

中图分类号: TQ637 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2024)10-0009-03

Preparation and Engineering Study of Alcohol-soluble Inorganic Zinc-rich Primer

REN Jiang-tao, TAN Hai-long, LI Qing-cai, YAN Wei-hu

(North Paint & Coatings Industry Research and Design Institute Co., Ltd., of China Haohua, Lanzhou 730101, China)

Abstract: A kind of alcohol-soluble inorganic zinc-rich primer with ethyl cellulose, zinc powder and other fillers and solvents as A component and TEOS and trimethyl borate hydrolysate as B component was developed. The results show that the developed alcohol-soluble inorganic zinc-rich primer has excellent mechanical properties, high temperature and corrosion resistance and supporting properties. It can meet the needs of high temperature and corrosion resistance in practical use, and has good economic and social benefits.

Key words: inorganic zinc enrichment; ethyl orthosilicate; high temperature and corrosion resistance; compatibility; engineering

0 引言

无机富锌底漆具有干燥迅速、长效防腐、耐冲击性好、可修复性好、不易老化、施工效率高等优点, 适用于钢结构、海洋工程、耐高温涂层、重工业防腐等领域。目前, 无机富锌底漆已发展为耐候性、耐热性优异的涂料品种, 应用前景广阔。无机富锌底漆一般分为两种, 即水性无机富锌底漆和醇溶性无机富锌底漆。水性无机富锌底漆对施工的环境要求较高, 需要在干燥条件下施工, 施工难度较大; 醇溶性无机富锌底漆能通过吸收空气中的水分发生反应进而固化, 可在大部分环境下施工, 避免了地域的局限性。

收稿日期: 2024-04-24

作者简介: 任江涛(1995—), 男, 本科, 助理工程师, 主要从事耐温、耐酸、耐磨及耐腐蚀等特种涂料的研究工作。E-mail: 1522654289@qq.com。

1 醇溶性无机富锌底漆成膜机理及防腐原理

1.1 TEOS 水解缩合反应

试验结果表明, TEOS 的水解和缩合是同时进行的, 分为 3 个步骤。第一步, TEOS 水解生成硅酸和醇; 第二步, 硅酸之间或硅酸和 TEOS 之间的缩合反应形成低聚物并形成 Si—O—Si 键; 第三步, 生成的低聚物发生缩聚反应, 范德华力、氢键和化学键力向三维延伸形成稳定的化学结构。

1.2 醇溶性无机富锌底漆的成膜及防腐原理

1.2.1 醇溶性无机富锌底漆的成膜

A 组分和 B 组分混合均匀后加入适当的稀释剂, 在稀释剂挥发成膜过程中, 空气中的水分不断进入漆膜表面及内层结构继续水解, 低聚物的缩聚活性也逐渐增加, 并通过缩聚反应形成低聚物。同时, 聚合物与锌离子反应生成硅酸锌, 与基材表面的铁离子反应生成复合涂层。成膜过程如图 1 所示。

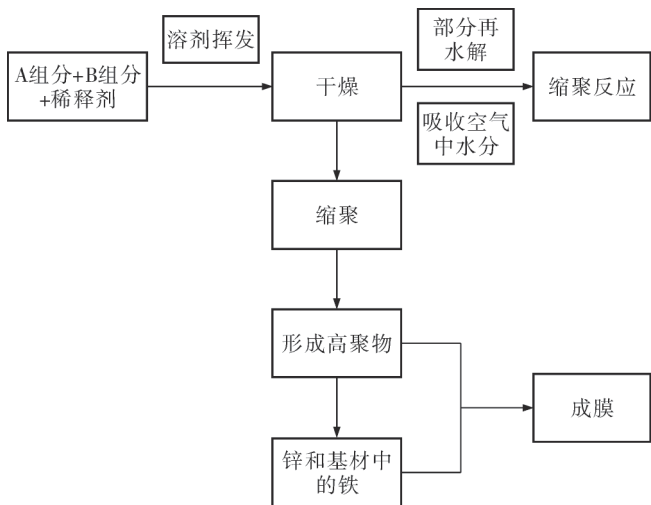


图1 醇溶性无机富锌底漆的成膜

1.2.2 醇溶性无机富锌底漆的防腐原理

基本原理主要有 2 个方面:1)电化学保护——由于金属锌与铁相比具有更高的反应性及其失去电子的趋势,因此,锌起到牺牲阳极的作用。2)化学防护——锌在涂层界面发生反应,形成锌盐和锌螯合物,由于漆膜的特殊结构,锌螯合物填补了涂层的空隙。这些物质是极不溶解和稳定的化合物,可以保护铁基质免受水、盐、氧等的损伤。

2 醇溶性无机富锌底漆的制备

2.1 主要原料和仪器

乙基纤维素,上海德榜化工有限公司;有机膨润土,海明斯;4A 分子筛粉,重庆正源昊业化工科技有限公司;硅微粉,华威硅微粉有限公司;锌基料,湖南新威凌;乙二醇丁醚、正丁醇、硼酸三甲酯,诚力精细化工有限公司;以上原料均为工业级。

便携式液压拉开法附着力测定仪,石家庄卓普科技有限公司;马弗炉,安合美诚有限公司;盐雾箱:YWX/F-120。

2.2 醇溶性无机富锌底漆的制备

A 组分基础配方见表 1,B 组分基础配方见表 1。

表 1 醇溶性无机富锌底漆 A 组分基础配方

原料	质量分数/%
乙基纤维素	0.3~0.4
有机膨润土	1.1~1.4
4A 分子筛粉	1~2
硅微粉	2.8~3.5
锌基料 TYPE III	65~80
乙二醇丁醚	2.5~3.5
正丁醇	1.8~2.5

表 2 醇溶性无机富锌底漆 B 组分基础配方

原料	质量分数/%
正硅酸乙酯(TEOS)	95~98
硼酸三甲酯	1~2

A 组分制备工艺:将乙二醇丁醚、正丁醇投入搅拌容器中,低速搅拌下加入乙基纤维素、有机膨润土,中速分散 20 min,再加入 4A 分子筛粉、硅微粉,在 800~1 000 r/min 转速下搅拌 20 min,最后加入锌基料高速搅拌 30 min,即制得醇溶性无机富锌底漆 A 组分。

B 组分制备工艺:将正硅酸乙酯、硼酸三甲酯按照一定比例,混合均匀即制得醇溶无机富锌底漆 B 组分。

2.3 样板的制备

将 A、B 组分混合均匀后加入适当的稀释剂,采用空气喷涂方式制备样板。样板制备完毕,在 25 °C、65% 相对湿度条件下,喷水养护一定时间。

MEK(丁酮)擦拭试验样板采用 400 目砂纸打磨,然后用乙二醇丁醚、正丁醇混合稀释剂擦拭干净,喷涂干膜厚度为 25 μm;耐盐雾性、耐热性及配套性能测试采用 3.8 mm 喷砂钢板。

2.4 性能测试

拉开法附着力按 GB/T 5210—2006 进行测试;耐中性盐雾按 GB/T 1771—2007 进行测试;耐热性按 HG/T 4565—2013 进行测试;MEK 擦拭试验按 GB/T 23989—2009 中 A 法进行测试,测定溶剂为丁酮;固含量按 GB/T 1725—2007 进行测试;密度按 GB/T 6750—2007 进行测试。

3 结果与讨论

醇溶性无机富锌底漆符合 HG/T 3668—2020、HG/T 4565—2013、ISO 12944 标准;测试结果:醇溶性无机富锌底漆涂层附着力均为涂层的内聚破坏,其耐热性为 400 °C、24 h 不起泡、不起皱、不脱落;配套有机硅铝粉耐高温涂层的耐热性为 400 °C、24 h 不起泡、不起皱、不脱落;底漆耐热后的二次附着力均为涂层的底漆内聚破坏。

3.1 水解度对 TEOS 水解的影响

由反应过程可知,TEOS 以水为反应物,因此其水解液中羟基的含量可以通过调节水量来控制。表 3 为不同水解度下凝胶时间测试结果。

从表 3 可以看出,随着水解度的增加,凝胶时间不断减小,当水解度为 100%时,凝胶时间为 0 s,生成了白色凝胶,此时羟基含量高,涂层强度最好。

3.2 催化剂的选择及用量

TEOS 水解缩合反应催化剂有酸性催化剂和碱性催化剂 2 种。本研究选择硼酸三甲酯作为催化剂,硼

原子的电子结构为 $2s^2 2p^1$, 其中 p 轨道上有一个空轨道, 使其具有 Lewis 酸性。甲酯基团中的碳原子带有部分正电荷, 使其具有 Lewis 碱性。不同含量硼酸三甲酯下, 水解液的稳定曲线见图 2。

表 3 水解度对 TOES 水解的影响

水解度/%	凝胶时间/s
100	凝胶, 白色胶状物
80	10
60	101
40	2 200
20	>3 500

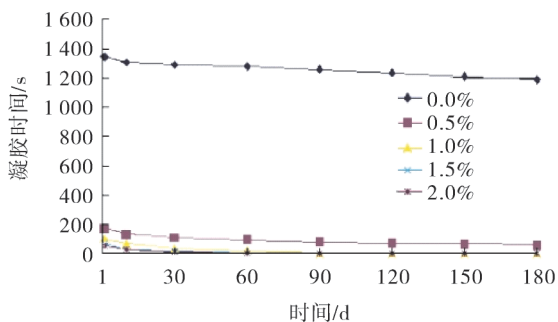


图 2 不同硼酸三甲酯含量条件下水解液稳定性曲线

3.3 锌粉含量对防腐性能的影响

通过测试 $80 \mu\text{m}$ 干膜在 St3 喷砂钢板喷水养护 7 d 后不同锌粉含量醇溶性无机富锌底漆耐盐雾时长, 40% 锌粉含量耐盐雾为 380 h; 50% 锌粉含量耐盐雾为 480 h; 60% 锌粉含量耐盐雾为 800 h; 70%、80% 锌粉含量耐盐雾分别为 1 200 h 无明显变化、2 200 h 无明显变化, 样板无起泡、生锈等失效行为, 漆膜具备良好的防腐性能。

3.4 耐溶剂擦拭试验结果

将 100% 纯棉布料用丁酮 (MEK) 润湿, 在漆膜表面选择 $150 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 区域进行测试, 一个来回为一次, 50 次为测试结果。图 3 为 3.8 mm 喷砂钢板, 干膜厚度 $80 \mu\text{m}$ 的样板在不同养护时间下丁酮擦拭 50 次后的表面状态。可以看出, 喷水养护 24 h 和 48 h, 脱粉程度、软化程度、失光程度均为 5 级, 固化程度及化学稳定性优良。

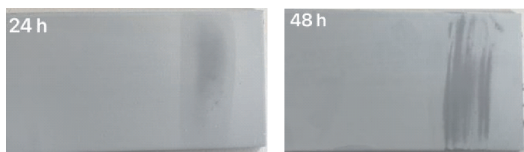


图 3 MEK 擦拭试验

3.5 不同比对附着力的影响

醇溶性无机富锌底漆 $80 \mu\text{m}$ 干膜在 St3 喷砂钢板喷水养护 7 d 后, 按 A:B=4:1、5:1 两个配比, 测试结果均符合要求 (指标 $\geq 3 \text{ MPa}$), 均为底漆涂层内聚力破坏。

3.6 醇溶性无机富锌底漆及配套涂层耐热性

图 4a 为底漆涂层对照板, c 为底漆/有机硅铝粉耐高温对照板, b、d 为耐温测试板

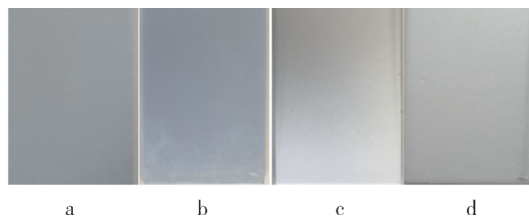


图 4 醇溶性无机富锌底漆及配套有机硅铝粉耐高温涂层耐热性

从测试结果可以看出, 醇溶性无机富锌底漆及配套有机硅铝粉耐高温涂层耐热性测试符合 HG/T 4565—2013 标准, 测试结果为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、24 h 不起泡、不起皱、不脱落。

4 工程化研究

4.1 施工方法

本涂料为双组分醇溶性无机富锌底漆, 其典型干膜厚度为 $80 \mu\text{m}$, 熟化时间 10 min ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), 因此在施工方法的选择上极为重要^[4-5]。

1) 无气喷涂: 稀释剂用量 (体积) 为 A、B 混合后的 0~10%, 喷嘴尺寸为 $0.38\sim 0.43 \text{ mm}$, 此方式为首推荐。

2) 空气喷涂: 稀释剂用量 (体积) 为 A、B 混合后的 10%~15%, 喷嘴尺寸为 $2.0\sim 3.0 \text{ mm}$, 此方式为适用。

3) 刷涂或辊涂: 稀释剂用量 (体积) 为 A、B 混合后的 0~10%, 此方式适合小面积修补。

此外, 涂覆前所有表面应按照 ISO 8504:2000 标准进行处理和评估, 喷砂处理至 Sa2.5 级, 粗糙度 R_z 为 $40\sim 75 \mu\text{m}$ 。

涂有该涂料漆膜的表面, 如受到机械损伤而出现局部锈蚀的部位, 应采用局部喷砂除锈至 Sa2.5 或采用动力工具除锈至 St3 级, 才能进行局部修补。

4.2 涂装

表 4 为实际应用中的涂装数据, 最大重涂间隔取决于涂层暴露环境, 重涂时确保 MEK 擦拭试验达到 4 级及以上。施工与固化时底材温度建议高于 $5 \text{ }^\circ\text{C}$, 并至少高于露点 $3 \text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度不得低于 65% , 并保持较好的通风。在低湿度环境时必须进行喷洒水固化, 喷洒水需均匀, 每天至少 2 次。MEK 擦拭试验达到 4 级时才能涂覆后续涂层, 如果用于化学品 (下转第 18 页)