

无铬钝化剂用阳离子聚氨酯乳液的合成及性能研究

王志强, 宋 杨, 穆永成, 张 蕾
(沈阳帕卡瀚精有限公司, 沈阳 110000)

摘要: 为合成出高耐盐雾、附着力良好的无铬钝化剂用阳离子聚氨酯乳液, 本研究是在合成聚氨酯预聚体后, 先利用双氨基硅烷对其进行后扩链, 再利用氨基磷酸酯进行封端处理合成出聚氨酯乳液。试验结果表明: 通过 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷对其后扩链、3-氨基丙基单磷酸酯封端处理后得到的聚氨酯乳液, 较常规聚合无扩链、无封端, 或用普通扩链剂扩链的聚氨酯乳液, 耐盐雾性能与附着力性能大幅提升。由此聚氨酯乳液制备的无铬钝化液涂装附着力可达到 100%, 耐盐雾性能可达到 168 h。

关键词: 聚氨酯乳液; 后扩链; 封端处理; 无铬钝化; 附着力; 耐盐雾性能

中图分类号: TQ633 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2026)03-0007-04

Synthesis and Performance Study of Cationic Polyurethane Emulsion for Chromium-Free Passivators

WANG Zhi-qiang, SONG Yang, MU Yong-cheng, ZHANG Lei
(Shenyang Parkerizing Co., Ltd., Shenyang 110000, China)

Abstract: To synthesize a cationic polyurethane emulsion with high salt spray resistance and excellent adhesion for chromium-free passivator, following the synthesis of the prepolymer, this study employed diaminosilane for subsequent chain extension and amino phosphate ester for end-capping treatment to synthesize the polyurethane emulsion. Experimental results indicate: polyurethane emulsion obtained by subsequent chain extension and 3-aminopropyl monophosphate capping treatment of N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, compared to conventional polyurethane emulsions that do not undergo chain extension or end-capping, or those extended using ordinary chain extenders, salt spray resistance and adhesion performance have been significantly enhanced. The coating adhesion of the chromium-free passivation solution prepared from this polyurethane can reach 100%, with salt spray resistance achieving 168 hours.

Key words: polyurethane emulsion; subsequent chain extension; end-capping treatment; chromium-free passivation; coating adhesion; salt spray resistance

0 引言

金属表面钝化处理可以显著提高材料耐腐蚀性, 并延长使用寿命。传统含铬钝化剂在金属表面形成致密钝化膜, 具有良好耐蚀性能, 且因产品稳定、价格低

廉等优势一直广泛应用, 如六价铬、三价铬化合物。而六价铬产品对身体伤害及环境危害极大, 在国际上已被严格限制使用, 三价铬产品对环境及健康的影响也日渐备受瞩目^[1]。目前, 国家大力提倡环保型无铬钝化剂的研发与使用, 该技术包括锆系、钛系、钼系、硅烷偶联剂以及有机聚合物等体系。

聚氨酯乳液体系因分子的可设计性, 具有良好的成膜性能、附着力、环保等优势特点^[2], 在无铬钝化领

收稿日期: 2025-10-16

作用简介: 王志强(1974—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事水性树脂及涂料研究相关工作。E-mail: wangzhiqiang@syparker.com。

域展现出显著优势。然而,现阶段技术中仍然存在一些问题,首先是耐盐雾性能达不到要求,聚氨酯乳液的分子结构中没有与金属基材化合键作用的基团,盐雾时间一般只能达到 72 h 或 96 h,无法满足耐腐蚀高端要求。其次,现有钝化剂主要靠物理吸附,喷粉后经过百格加杯凸处理很容易发生涂层脱落,甚至有些在百格后、未杯凸前就会脱落。

我国在聚氨酯乳液方面的研究主要集中在阴离子领域^[3-6],阳离子聚氨酯因独特的电荷性质和分子结构研究相对较少^[7],需要开发出高耐盐雾性、涂装附着力性能优异的阳离子聚氨酯乳液。

本研究以合成涂装附着力性能好、耐盐雾性能优异的阳离子聚氨酯乳液为目的,利用双氨基硅烷后扩链及氨基磷酸酯封端的特殊工艺^[8],得到阳离子聚氨酯乳液,用于制备无铬钝化剂,其与钝化剂的其他组分相容性良好。利用硅烷与磷酸酯的双重作用,显著提升了钝化后板材的耐盐雾性能与粉末涂料的涂装附着力性能。

1 试验部分

1.1 试验原料和仪器

试验原料:聚碳酸酯二醇(UH-100),日本宇部兴产株式会社;二羟甲基环己烷(CHDM),凯凌化工有限公司;三羟甲基丙烷(TMP),中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),德固赛化学有限公司;N-甲基二乙醇胺(MDEA),伊士曼化学公司;丙酮,国药集团化学试剂有限公司;醋酸,国药集团化学试剂有限公司;N-(2-氨基乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷,上海探圭新材料有限公司;3-氨基丙基单磷酸酯,国药集团化学试剂有限公司;辛酸亚锡,国药集团化学试剂有限公司;配制无铬钝化剂所用药品除去离子水和乳液外均为国药集团化学试剂。

试验仪器:悬臂搅拌器,RW40 digital;烘箱,ST-110;箱式烘箱,TSA-101;循环水真空泵,SHZ-D;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S;KDM 型可控温电热套;赛普斯手持 X-荧光仪,X-200;盐雾试验箱,Q-FOG;表面性能测定机,3K-84A;傅里叶变换红外光谱仪,Perkin Elmer Spectrum;激光粒度分析仪,BT-9300Z。

1.2 阳离子聚氨酯乳液的制备

阳离子聚氨酯乳液参考配方见表 1,本文采用丙酮法合成聚氨酯乳液。首先在装有搅拌器、温度计、冷凝器、脱真空导管的干燥四口烧瓶内依次加入聚碳酸酯二元醇(UH-100)、二羟甲基环己烷(CHDM)和三羟甲基丙烷(TMP),然后升温,在 110 ℃下真空脱水 30 min,脱水后降温至 80 ℃,加入两滴辛酸亚锡作为催化

剂,然后缓慢滴加异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),30 min 左右滴完,继续反应 2 h;然后将体系降温到 60 ℃后,加入 N-甲基二乙醇胺和丙酮溶剂,继续反应 2 h,通过二正丁胺滴定法测定体系中的—NCO 含量达到理论值后,得到聚氨酯预聚体。

表 1 阳离子聚氨酯乳液参考配方

原料名称	质量分数/%
聚碳酸酯二醇(UH-100)	20~25
二羟甲基环己烷(CHDM)	0.5~0.8
三羟甲基丙烷(TMP)	0.2~0.4
异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)	20~25
N-甲基二乙醇胺(MDEA)	4~5
冰醋酸	1~4
N-(2-氨基乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷	4~5
3-氨基丙基单磷酸酯	2~3
丙酮	若干

将预聚体降温至 40 ℃,加入与 N-甲基二乙醇胺等物质的量的冰醋酸进行中和,中和反应 15 min;然后在高速剪切(2 000 r/min 以上)条件下,缓慢加入去离子水分散成乳液。10 min 后加入 N-(2-氨基乙基)3 氨丙基三甲氧基硅烷进行后扩链,30 min 后再加入封端剂 3-氨基丙基单磷酸酯进行封端,继续反应 1 h 后,升温到 40 ℃下减压蒸馏脱出丙酮,得到固含量约为 30%的阳离子聚氨酯乳液。

1.3 无铬钝化剂的制备

无铬钝化剂的参考配方见表 2,按配方量依次称取原料,加入搅拌器中混合均匀,得到无铬钝化剂。

表 2 无铬钝化液参考配方

原料名称	质量分数/%
去离子水	64.5
冰醋酸	1
硅烷偶联剂 KH-560	2
磷酸氢二钠	15
钼酸钠	7
阳离子聚氨酯乳液	10
表面活性剂	0.5

1.4 性能测试与应用检测

1.4.1 乳液检测要求

傅里叶变换红外光谱分析^[9]:先将合成的聚氨酯乳液干燥成膜,然后溶解在丙酮溶液中,配制成 1%的溶液,将溶液涂敷在溴化钾盐压片上,在真空烘箱中脱

除溶剂丙酮。在 Perkin Elmer Spectrum 傅里叶变换红外光谱仪上进行测试,测定区间为 450~4 000 cm^{-1} 。

黏度:利用 NDJ-5S 型旋转黏度计,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下测试相同固含量乳液的黏度。

贮存稳定性:将样品置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 培养箱中热贮 15 d,观察乳液变化。

吸水性:取干净整洁的玻璃片,将聚氨酯乳液置于玻璃片上干燥成膜,成膜后称取膜质量记为 M_1 ,将膜浸于水中 24 h,取出后用滤纸吸干表面水分,再次称重,质量记为 M_2 ,吸水率($\%$)= $(M_2-M_1)/M_1 \times 100\%$ 。

1.4.2 无铬钝化液检测要求

将合成出的聚氨酯乳液配制成无铬钝化液,将无铬钝化液涂于脱脂后的镀锌板上,确保经 200 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,涂膜厚度控制在 0.6~1.0 g/m^2 之间,常温养护 24 h,然后进行盐雾试验和涂装附着力试验。

耐盐雾试验:将涂好的板子置于盐雾箱内,每日观察腐蚀变化情况,记录出现锈蚀的时间或锈蚀面积。

涂装附着力性能测试:第一步,将涂膜后的板子进行脱脂与无磷化药剂处理,处理后于 200 $^{\circ}\text{C}$ 、180 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 15 min,拿出样板冷却至室温。第二步,分别在未处理、脱脂处理、脱脂加无磷化药剂处理后的板子上喷涂粉末涂料,喷粉后于 200 $^{\circ}\text{C}$ 固化 10 min,确保干燥后的粉末涂料厚度在 60~100 μm 之间。第三步:划百格,然后分别在百格部位杯凸 7 mm、5 mm、3 mm 深度,并用 3M 胶带粘贴于百格部位,迅速撕开剥离下来,观察杯凸部位涂料剩余情况。

耐摩擦试验:利用往复摩擦试验机测试涂膜后板材表面的动摩擦系数及摩擦次数。

2 结果与讨论

2.1 阳离子聚氨酯乳液的结构与性能表征

合成阳离子聚氨酯乳液的红外光谱见图 1。

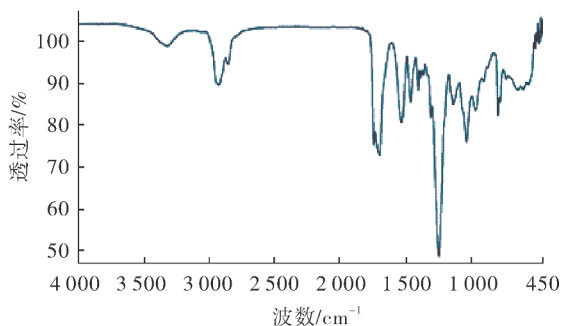


图 1 合成聚氨酯乳液的红外光谱

从图 1 可以看出,2 270 cm^{-1} 处的 $-\text{NCO}$ 特征吸收峰完全消失,表明反应完全。在 3 320 cm^{-1} 处出现 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰,1 740 cm^{-1} 和 1 690 cm^{-1} 处出现

氨基甲酸酯和脲键中 $\text{C}=\text{O}$ 的强伸缩振动峰,1 540 cm^{-1} 处为 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩的耦合峰,这些均为聚氨酯的特征吸收峰,结果表明成功合成了目标产物。

合成阳离子聚氨酯乳液的粒径分布见图 2,可以看出,合成乳液的平均粒径为 100 nm 左右,且乳液粒径分布较窄,均一性良好。

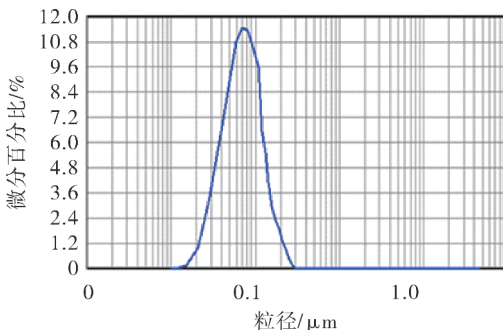


图 2 合成聚氨酯乳液的粒径分布

2.2 后扩链对无铬钝化剂性能的影响

后扩链是聚氨酯乳液合成过程中至关重要的环节,通常是指聚氨酯预聚体分散于水中后加入扩链剂,使其在乳胶粒的水相界面与预聚体末端的 $-\text{NCO}$ 反应,进一步延长分子链的过程。后扩链剂像分子胶水一样,将多个预聚体连接在一起,显著提高物理机械性能。

本研究对后扩链进行详细试验,通过未扩链、乙二胺扩链和双氨基硅烷(本文指 $\text{N}-(2-\text{氨基乙基})-3-\text{氨基丙基三甲氧基硅烷}$)扩链后的聚氨酯乳液配制成无铬钝化剂进行对比,结果见表 3。

表 3 未扩链、乙二胺扩链和双氨基硅烷扩链对钝化剂性能的影响

项目	耐盐雾性/h	涂装附着力/ $\%$			动摩擦系数	摩擦次数
		直喷	180 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$		
未扩链	96	100	2 14	0 9	0.160	11
乙二胺扩链	120	100	100 33	97 38	0.135	19
双氨基硅烷扩链	144	100	100 100	100 76	0.081	31

从表 3 可以看出:使用 $\text{N}-(2-\text{氨基乙基})-3-\text{氨基丙基三甲氧基硅烷}$ 扩链结果明显优于乙二胺扩链。耐盐雾方面,该配方不扩链盐雾 96 h 即出现腐蚀;使用乙二胺扩链 120 h 便可见板材腐蚀;使用 $\text{N}-(2-\text{氨基乙基})-3-\text{氨基丙基三甲氧基硅烷}$ 扩链的可达到 144 h。涂装方面,未扩链经高温(180 $^{\circ}\text{C}$ /200 $^{\circ}\text{C}$)后涂装结果几乎为 0;乙二胺扩链经高温脱脂加磷化处理效果较差;而 $\text{N}-(2-\text{氨基乙基})-3-\text{氨基丙基三甲氧基硅烷}$ 扩链的除 200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的脱脂加磷化处理效果略逊色外,其他表现良

好。耐摩擦性能方面表现出同样的趋势,经 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷扩链耐摩擦性能最好,乙二胺扩链次之,不扩链效果最差。

双氨基硅烷作为后扩链剂,利用硅烷中的氨基与异氰酸基团的反应,从而将硅烷基团接入其中,而硅烷中的 Si-OR 在水中会自发水解形成 Si-OH,与无铬钝化液制备过程中加入的硅烷发生缩合反应,形成 Si-O-Si 键,使涂层结构更饱满、致密;另外, Si-OH 与金属基材表面的羟基(-OH)也会发生缩合反应,形成牢固金属硅氧共价键 Si-O-Me,显著提高聚合物与金属的附着力,避免了因简单物理吸附的附着力差而导致粉末涂料脱落的问题。除此之外,硅烷的加入也会提高钝化涂层的耐水性、耐潮湿性等性能。

乙二胺扩链的结果并没有达到理想状态,分析原因主要有两点:第一,在阳离子体系中,体系通常为酸性,乙二胺加入后会先反应消耗成盐;第二,在阳离子体系中虽然乙二胺扩链理论可行,但在实际操作中仍然存在显著的问题。乙二胺是伯胺,与-NCO 反应迅速,阳离子聚氨酯乳液依赖于分布在乳胶粒表面的季铵盐阳离子基团通过静电作用维持稳定,乙二胺也带有正电性,胺基会质子化为-NH³⁺,破坏经典稳定机制,这种机制也表现在大多数胺类扩链剂中。

2.3 封端对聚氨酯性能的影响

封端是用特定的封端剂与聚氨酯预聚体未反应的 NCO 端基反应,形成稳定的封闭结构。本试验通过选择不同封端剂考察对性能的影响效果。其原理是利用氨基与-NCO 反应形成脲键^[9],将反应剩余的-NCO 封闭起来,避免与其他物质反应,同时引入其他官能团,利用不同官能团特性,提高涂层性能。

以双氨基硅烷扩链为基础配方,封端剂用量均以反应掉体系中所有一NCO 时所消耗的量来试验,因此本文不再对封端剂的用量进行探讨说明。

首先对由 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550)和氨基丙基单磷酸酯封端后合成的聚氨酯乳液进行性能检测,结果见表 4。

表 4 采用不同封端剂的聚氨酯乳液测试结果对比

项目	黏度/(mPa·s)	贮存稳定性	吸水率/%
后扩链	76	良好	11.7
后扩链+KH-550 封端	129	良好	5.1
后扩链+3-氨基丙基单磷酸酯封端	113	良好	5.9

结果表明,封端后的乳液较之前相比黏度略有增长,吸水率明显降低。

将 KH-550 作为封端剂加入聚氨酯体系中配制的钝化剂,168 h 耐盐雾腐蚀面积为 9%,200 °C 涂装附着力可提升至 95% 以上,耐摩擦性提高至 44 次,检测结果见表 5。

表 5 不同封端剂的聚氨酯乳液对钝化剂性能的影响

项目	耐盐雾性 /%	涂装附着力/%				动摩擦 系数	摩擦 次数	
		直喷	180 °C	200 °C	76			
后扩链	9	100	100	100	100	0.081	31	
后扩链+KH-550 封端	5	100	100	100	99	95	0.094	44
后扩链+3-氨基丙基单磷酸酯封端	0	100	100	100	100	100	0.083	60

结果表明,通过封端剂中的硅氧烷基团的水解、硅羟基的缩合实现了交联,改善了湿态和干态附着力,涂层坚硬而具有良好的弹性。3-氨基丙基单磷酸酯作为封端剂加入聚氨酯体系中后表现出更为优异的物理化学性能,168 h 耐盐雾腐蚀面积为 0%,涂装附着力均为 100%,耐摩擦性提高至 60 次。由此可见:磷酸酯基团接枝到聚氨酯乳液当中后,进一步提高与金属基材键合能力;同时,形成磷酸盐保护层,有效阻隔腐蚀介质(如氧气、水、氯离子)渗入,提高防腐能力;磷酸酯基团较有机硅氧烷基团的表现更为优异。

3 结语

本研究在聚氨酯自身性能的基础上,利用 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷后扩链和 3-氨基丙基单磷酸酯封端的双重作用,显著提升阳离子聚氨酯乳液的综合性能。由此聚氨酯制备的无铬钝化剂安全环保,符合环境要求,其耐盐雾性能可达到 168 h,粉末涂料涂装附着力性能达到 100%,耐摩擦次数可达 60 次,极大满足无铬钝化剂的要求,市场前景广阔。

参考文献:

- [1] 朱霏,张利波,尹少华,等.热镀锌产业无铬钝化研究进展[J].可持续发展,2019(4):638-646.
- [2] 翟金清,陈焕钦.水性聚氨酯涂料研究进展[J].高分子材料科学与工程,2003(2):43-47.
- [3] 邓丽桦,隋智慧,赵文菁,等.水性聚氨酯的改性研究进展[J].化工新型材料,2024(9):26-30.
- [4] 阮红梅,张良均,陈刚.室温多重固化水性聚氨酯乳液的合成及性能[J].现代涂料与涂装,2019(1):1-4.
- [5] 李桂琴,刘其平,刘玉萍,等.水性聚氨酯及水性聚氨酯涂料浅析[J].现代涂料与涂装,2022(12):12-13.