

# 基于聚氨酯改性的防腐涂料的制备及对材料防腐性能的研究

## 摘 要

水性聚氨酯作为环保高性能材料已经成为研究热点。然而水性聚氨酯的耐水性较差,使其应用范围受到限制。本论文旨在通过接枝改性水性聚氨酯,提高其耐水性,然后将其制备成富锌涂料,考察其耐蚀性能。

本文分别以生物资源蓖麻油和小分子硅烷偶联剂KH550( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )为原料,对水性聚氨酯进行改性,乳液红外分析证实了改性剂的有效接枝。文中研究了  $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 、二羟甲基丙酸(DMPA)、环氧树脂 E-44 和三羟甲基丙烷(TMP)对水性聚氨酯乳液及涂膜性能的影响,重点考察了蓖麻油和 KH550 的用量对涂膜机械性能和耐水性能的影响。

然后将两种改性后的水性聚氨酯分别制备成不同锌粉含量的富锌涂料,利用稳态极化曲线、腐蚀电位、电化学阻抗(EIS)、X 射线衍射(XRD)和扫描电镜及能谱(SEM-EDS)等方法对改性聚氨酯的富锌涂层进行表征,考察了富锌涂层在 3%NaCl 电解液中的电化学行为。同时研究了添加少量铝粉的富锌涂层的耐蚀性能。

结果表明蓖麻油和 KH550 的引入增加了水性聚氨酯体系的交联度,提高了聚氨酯涂膜的耐水性,使其吸水率下降,得到了综合性能良好的水性聚氨酯乳液。以改性水性聚氨酯为基料制备成富锌涂料,通过电化学方法和表面观察的测试分析,研究了锌粉含量不同的水性聚氨酯富锌涂层和未添加蓖麻油改性的水性聚氨酯富锌涂层的腐蚀行为。锌粉含量增加可以相应的提高涂层的阻抗,并且在浸泡过程中,锌粉含量高的涂层的阴极保护时间要长,涂层的耐蚀性要好。与未添加蓖麻油改性的水性聚氨酯富锌涂层相比,添加了蓖麻油改性的水性聚氨酯富锌涂料具有良好的防腐蚀性能。此外,添加少量铝粉可以提高涂层的屏蔽作用,增强其耐蚀性能。

**关键词:** 水性聚氨酯; 蓖麻油; 硅烷偶联剂; 富锌涂层; 耐蚀性能

# **Preparation of anticorrosion coatings based modified polyurethane and the research with anticorrosion performance**

## **Abstract**

Waterborne polyurethane is becoming a research focus of materials owing to its environmental friendly performance and good properties. However water resistance of waterborne polyurethane is poor, and its application is limited. This paper aims to graft and modify waterborne polyurethane, and improve its water resistance, then used to prepare zinc-rich coatings and study its anticorrosion performance.

In this paper, waterborne polyurethane were modified by biological resource castor oil and silane coupling agent KH550( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) as materials respectively. Infrared of emulsion confirmed the effective graft of modifiers. We have studied the effects of  $n(\text{NCO})$ :  $n(\text{OH})$ , dimethylol propanoic acid(DMPA), trimethylolpropane(TMP) and epoxy resin E-44 about the properties of waterborne polyurethane emulsion and films, and focusly inspected the consumption of castor oil and KH550 on mechanical properties and water resistance of films.

Then the two modified waterborne polyurethane were used to prepare zinc-rich coatings with different amounts of zinc powder respectively. Modified waterborne polyurethane zinc-rich coatings were characterized by linear sweep voltammetry testing, corrosion potential test, electrochemical impedance spectroscopy(EIS), X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy and spectroscopy(SEM-EDS). The electrochemical behavior of the zinc-rich coatings were investigated in 3% NaCl electrolyte. Meanwhile, the anticorrosion of the zinc-rich coatings with a small amount of aluminum powder were studied.

The results showed that the instruction of castor oil and KH550 increased the crosslinking degree of waterborne polyurethane system, improved the water resistance of waterborne polyurethane films, made their water absorption declined, and got the waterborne polyurethane emulsion with excellent properties. Zinc-rich coatings were prepared with modified waterborne polyurethane. Corrosion behaviors of the modified waterborne polyurethane zinc-rich coatings and unmodified waterborne polyurethane zinc-rich coatings were researched by electrochemical methods and surface observation test. The increasement of zinc powder could raise the impedance value of the coatings accordingly, and in the immersion process, the coating with higher zinc powder content had a longer cathodic protection duration and good anticorrosion performance. Compared with

unmodified waterborne polyurethane zinc-rich coatings, castor oil modified waterborne polyurethane zinc-rich coatings had excellent anticorrosion. Moreover, the introduction of a small amount of aluminum powder contributed to increasing the barrier effect and improving the anticorrosion performance of the coatings.

**Keywords:** Waterborne polyurethane; Castor oil; Silane coupling agent; Zinc-rich coatings; Anticorrosion

## 插图清单

图 1-1 水性聚氨酯反应过程图 .....	6
图 2-1 电化学分析系统示意图 .....	10
图 2-2 电极阻抗的能斯特示意图 .....	12
图 3-1 蓖麻油环氧改性的水性聚氨酯红外谱图 .....	15
图 3-2 蓖麻油的分子结构式 .....	18
图 3-3 蓖麻油添加量对水性聚氨酯涂膜吸水率的影响 .....	19
图 3-4 蓖麻油添加量对水性聚氨酯涂膜力学性能的影响 .....	20
图 4-1 蓖麻油改性前后水性聚氨酯富锌涂层的稳态极化曲线 .....	25
图 4-2 三种涂层的腐蚀电位 $E_{\text{corr}}$ 随着浸泡时间的变化曲线 .....	25
图 4-3 涂层 $C_1$ 和 $C_3$ 浸泡 5 天后的 EIS 谱图 .....	26
图 4-4 涂层 $C_1$ 和 $C_3$ 浸泡 80 天后的 EIS 谱图 .....	27
图 4-5 (a)未改性涂层浸泡 5 天后的 EIS 谱图;(b)未改性涂层浸泡 20 天后的 EIS 谱图 .....	28
图 4-6 交流阻抗等效电路图 .....	28
图 4-7 涂层 $C_1$ 浸泡 90 天后的 EIS 及拟合效果图 .....	29
图 4-8 浸泡 30 天后涂层的 SEM 图: (a) $C_1$ ; (b) $C_3$ .....	29
图 5-1 有机硅 KH550 改性的水性聚氨酯红外谱图 .....	34
图 5-2 KH550 改性水性聚氨酯的交联机理 .....	35
图 5-3 KH550 含量对涂膜力学性能的影响 .....	36
图 5-4 KH550 含量对水性聚氨酯涂膜吸水率的影响 .....	37
图 5-5 KH550 改性前后水性聚氨酯富锌涂层的稳态极化曲线 .....	38
图 5-6 三种涂层的腐蚀电位 $E_{\text{corr}}$ 随着浸泡时间的变化曲线 .....	38
图 5-7 涂层 $S_1$ 和 $S_3$ 浸泡 5 天后的 EIS 谱图 .....	39
图 5-8 涂层 $S_1$ 和 $S_3$ 浸泡 80 天后的 EIS 谱图 .....	40
图 5-9 浸泡 30 天后涂层的 SEM-EDS 图: (a) $S_1$ ; (b) $S_3$ .....	40
图 5-10 浸泡 30 天后涂层放大 3000 倍的 SEM 图: (a) $S_1$ ; (b) $S_3$ .....	41
图 6-1 涂层 $S_1$ 和 $A_1$ 的稳态极化曲线 .....	44
图 6-2 涂层 $S_1$ 和 $A_1$ 腐蚀电位随浸泡时间的变化曲线 .....	44
图 6-3 涂层 $S_1$ 和 $A_1$ 浸泡 80 天后的交流阻抗图 .....	45

## 表格清单

表 2-1 实验所用的仪器.....	10
表 3-1 实验所用原材料 .....	13
表 3-2 R 值对水性聚氨酯乳液和涂膜的影响 .....	16
表 3-3 DMPA 的用量对水性聚氨酯乳液和涂膜的影响 .....	17
表 3-4 不同含量蓖麻油制备的水性聚氨酯乳液性能 .....	18
表 3-5 环氧树脂的用量对水性聚氨酯乳液和涂膜性能的影响 .....	20
表 3-6 三羟甲基丙烷的用量对水性聚氨酯乳液和涂膜性能的影响 .....	21
表 4-1 实验所用原材料.....	23
表 4-2 蓖麻油改性水性聚氨酯富锌涂料配方 .....	23
表 5-1 实验所用原材料 .....	32
表 5-2 KH550 水性聚氨酯富锌涂料配方 .....	33
表 5-3 不同含量 KH550 制备的水性聚氨酯乳液性能 .....	36
表 6-1 实验所用原材料.....	43
表 6-2 富锌涂料的配方.....	43

## 特别声明

本学位论文是在我的导师指导下独立完成的。在研究生学习期间，我的导师要求我坚决抵制学术不端行为。在此，我郑重声明，本论文无任何学术不端行为，如果被发现有学术不端行为，一切责任完全由本人承担。

学位论文签名：孙伟

签字日期：2010年4月28日

# 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得合肥工业大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

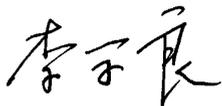
学位论文作者签名： 签字日期：2010年4月28日

# 学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解合肥工业大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权合肥工业大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期：2010年4月28日

签字日期： 年 月 日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

## 致 谢

本论文得到了导师李学良教授的精心指导，李学良老师治学严谨，学识渊博，思想深邃，视野宽阔，为我营造了一种良好的精神氛围。授人以鱼更授人以渔，置身其间，耳濡目染，潜移默化，使我不仅接受了全新的思想观念，树立了宏伟的学术目标，领会了基本的思考方式，掌握了通用的研究方法，其严以律己、宽以待人的崇高风范，朴实无华、平易近人的人格魅力，与无微不至、感人至深的人文关怀，令人如沐春风，倍感温馨，使我在硕士研究生三年学习生活中受益匪浅。在我的研究生生涯即将结束之际，我向我的导师李学良教授献上最衷心的感谢，谢谢老师对我的帮助！

同时，也要深深感谢帮助过我的每一位师长，感谢在我读研期间和我一起共同努力、携手共进的宋华巍、邢高瞻、张向峰、李培佩、陈洁洁等同学对我的鼓励和帮助，在此，由衷的谢谢大家，送上我诚挚的祝福！

最后衷心的感谢我的父母及家人对我的照顾和关心，对我的学业给予了极大的鼓励与支持！非常感谢你们，是你们让我懂得了珍惜眼前难能可贵的学习机会！

孙炜

2010年4月于合肥工业大学

# 第一章 绪论

## 1.1 金属的腐蚀与防护概述

材料受周围环境介质的化学或电化学反应而发生损坏和变质的现象称为腐蚀。在工业发达国家每年由于材料腐蚀所造成的经济损失约占国民生产总值的3.5~4.2%左右<sup>[1]</sup>，而研究腐蚀的主要对象是金属。国民经济各个领域都有金属腐蚀现象的存在，不仅影响社会的发展，而且给经济带来巨大损失，因此金属腐蚀已成为困扰世界各国的重大难题。据统计，全世界因腐蚀而损耗的金属量每年达到1亿吨以上，占总产量的20%~40%<sup>[2]</sup>，其中有1/3因腐蚀而废弃不能再次使用。除此之外，金属腐蚀还会导致严重的资源危机，因此减少金属损耗对于减缓资源危机是十分重要的。金属防腐不仅仅是一个技术问题，而且是一项重大战略任务，它已经关系到资源、能源、环保等方面，防止或减轻腐蚀，已经引起了人们的极大关注，因此研究有效和可行的防腐措施具有重大的战略意义<sup>[3]</sup>。

### 1.1.1 金属腐蚀的类型

金属腐蚀是指金属材料表面或是环境介质发生化学或电化学反应，而引起的金属退化与破坏。目前金属腐蚀类型按机理不同主要分为以下几种<sup>[4]</sup>：

(1)物理腐蚀，是指金属由于单纯的物理溶解而引起的破坏。造成这种腐蚀原因是由于物理溶解作用所形成合金或液态金属渗入晶界引起的。

(2)化学腐蚀，是指金属材料表面发生纯化学作用所引起的破坏。然而金属材料表面发生纯化学腐蚀的情况很少见，这种腐蚀主要是金属在高纯度有机化合物和干燥气体中发生的。

(3)电化学腐蚀，是指电解质溶液与金属表面发生包括阳极和阴极反应在内的电化学反应而引起的破坏。阳极反应即所谓的氧化过程，是指金属离子从金属中转移到介质中并释放出电子；阴极反应即所谓的还原过程，是指介质接受来自阳极金属中的电子的过程<sup>[5]</sup>。

电化学腐蚀的腐蚀过程包括两个相对独立并且同时进行的过程。由于在腐蚀的金属表面上存在着在时间或是空间上分开的阳极区域以及阴极区域，腐蚀反应过程中由于电子从阳极区传递到阴极区，必然导致有电流的产生。由此可见，金属的电化学腐蚀实质上是因为电偶电池短路而引起的结果，这种原电池称之为腐蚀电池。金属在大气、海水或各种电解质溶液中发生的腐蚀都包括在电化学腐蚀范围内，因此电化学腐蚀是金属腐蚀中最常见和普遍的一种腐蚀。

### 1.1.2 金属腐蚀的防护

金属腐蚀的过程非常复杂，造成腐蚀的原因各不相同并且多种多样，因此，针对金属设备或器材等所处的环境介质不同应当采取相应的防腐蚀措施进行保护。目前在实际应用中广泛应用的防腐措施主要包括了以下几种<sup>[6]</sup>：

(1)金属表面改性，是指在金属的冶炼过程中加入适量的惰性金属或是非金

属物质，用来改变金属的结晶形态以及其化学活性，从而提高金属的抗蚀性能和钝化能力<sup>[7-9]</sup>；

(2)介质处理，是指尽可能的消除金属材料所处环境中的腐蚀因素，如调节介质的pH，尽量使金属处于干燥环境，除去锅炉中的氧气等；

(3)电化学保护，主要包括阳极保护和阴极保护。阳极极化是指针对容易产生钝化层的金属材料采用外加阳极电流的方法促使其表面钝化，用以降低金属的腐蚀程度。阴极保护就是利用电化学原理对金属材料进行外加阴极极化，从而保护金属材料，防止或减小金属腐蚀的几率；

(4)添加缓蚀剂，是指在金属材料所处的环境介质中添加少量的无机或有机物质用以阻止或减缓金属腐蚀，继而起到保护金属材料的作用。此类方法采用的缓蚀剂主要包括有阳极型、阴极型和混合型三种类型<sup>[10]</sup>；

(5)金属材料表面采用覆盖层处理，是指在用抗蚀性和屏蔽性好的金属或是非金属物质处理金属材料表面，使金属材料与腐蚀介质相隔离，继而起到保护金属材料的目的。由于金属大都因为金属表面局部损伤而导致其腐蚀疲劳加剧，继而产生腐蚀。为了减缓或防止腐蚀，必须改善金属材料表面的性能。表面保护包括有金属表面覆盖保护层和金属表面改性，主要可以分成以下四种类型：

①金属材料表面覆盖耐蚀金属或合金层；②金属材料表面层的改性；③促使金属材料表面形成化学膜；④金属表面涂敷有机涂层<sup>[11-12]</sup>。

目前国内外开发了许多不同种类的金属表面防腐处理技术，其中以有机涂层防护应用最为广泛<sup>[13-16]</sup>。有机涂层防护是指在金属材料表面涂敷上一层耐蚀性能优越的有机化合物，有机化合物固化成膜后起到有效屏蔽、减缓腐蚀和电化学保护等多方面的作用，由于其选择性宽、应用范围广、节省能源、防腐效果好和施工应用方便等优点，已经成为最有效、最经济及研究最多的表面防护方法之一<sup>[17]</sup>。

## 1.2 金属防腐涂料的研究现状

在各种防腐技术中，因为涂料防腐蚀技术<sup>[18-19]</sup>具备多种优越性从而得到了广泛应用。由于其施工操作简便，适用性广泛，不受设备器材等形状大小的约束，并且修复成本低，而且可以节省能源；同时防腐用涂料可以和其它防腐蚀类措施一起使用，能够形成完善的防腐蚀体系。然而防腐涂料的主要缺点是抵御强烈腐蚀介质的能力差，而且涂层的强度较差。当然，防腐的涂料品种配套也很重要，只要选择恰当的体系，涂料防腐仍然是目前实际应用中较为简便、有效和经济的防腐蚀措施之一。在防腐工程的实际应用中，防腐涂料可以广泛的应用于金属器材和设备的内外表面。据腐蚀和防腐蚀协会研究调查结果表明，在防腐涂料、金属材料表面层改性、金属表面进行覆盖层处理、介质处理、添加缓蚀剂、电化学保护以及腐蚀研究等多种防腐蚀技术投资中，防腐涂料的研究经费占总投资的62.5%，从而凸现出防腐涂料在金属防腐研究中的重要地位

以及研究开发的重要价值：

防腐涂料除了应具备涂料的基本性能以外，还应该具有以下几种特点：

(1)高耐蚀性，即涂层的透气性和渗透性小，在腐蚀介质中不容易溶胀溶解，或是被破坏分解等，并且应该处于较为稳定的状态；

(2)高耐候性，即指能够较好地适应户外环境的变化，并且具备良好的抗紫外辐射能力；

(3)高耐久性，主要是指涂层在使用过程中不被破坏，具有较长的使用寿命。

### 1.2.1 国外金属防腐涂料的研究现状

随着全球对环境保护越来越为重视，涂料的发展应该向无毒害、节能环保和经济高效等原则上靠拢，因此防腐性能优异而且遵循环保法则的涂料产品得到了迅速发展。主要包括有以下几种涂料：

(1)粉末涂料，是一种不含有机溶剂、以粉末熔融成膜的新型涂料。环氧粉末涂料是目前防腐工程中较为常用的粉末涂料，环氧粉末涂料与传统溶剂型防腐涂料相比，具有无有机化合物排放、操作使用方便、固化时间短和防腐性能优异等优点。随着对金属材料表面防腐的要求越来越高，粉末涂料得到了更为广泛的重视和研究；

(2)含氟涂料，主要是指一种成膜物质为氟树脂的新型防腐涂料，比传统防腐涂料的使用寿命要长，能够耐多种强烈化学介质腐蚀，并且在高温下使用对涂层的性能基本没有影响，可以多种设备的内表面涂覆涂料；

(3)鳞片涂料，是由具备优异的耐腐蚀性能和良好的屏蔽性的玻璃鳞片和热固性树脂组成。如国外的玻璃鳞片聚酯和乙烯基涂料，以及含片状不锈钢粉末的环氧树脂涂料等，可应用于烟道气脱硫装置、设备接缝的密封材料等，涂层的耐久性好，性能优于其它涂料；

(4)导电涂料，目前国外的许多家公司对导电涂料的研究投入很大，并且开始生产此类产品。导电涂料的主要研究方向是以开发高导电性和低成本的新型导电填料为主；

(5)富锌涂料，是指锌粉含量处于80~90%之间的一种涂料，固化后涂膜的厚度仅为100微米，并且其具备了价格低廉和防腐性能优异等优点<sup>[20-24]</sup>，由于其具有无污染、处理件耐蚀性好等特点，倍受人们的青睐。

### 1.2.2 国内金属防腐涂料的研究现状

目前我国工业的发展迅速，对于防腐涂料要求也越来越高，在原有的基础上针对不同的使用范围开发出了许多防腐性能优异的新型涂料<sup>[25]</sup>，并且在实际生活中得到了广泛应用。新开发的这些涂料不仅具有优异的防腐性能，而且某些性能指标已经处于世界领先水平，如我国自主开发的HFP快速固化防腐粉末涂料、DS-2耐高温水性防锈底漆和YJF-氟树脂重防腐涂料等。除了防腐性能优异以外，我国涂料的研究开发也应该向低成本、高节能和环保等方向看齐，这

与国外涂料的发展是基本一致的。目前国内防腐涂料体系的研究主要包括了以下几种类型：

(1)粉末涂料，由于其它防腐涂料使用范围的限制，近几年我国对于粉末涂料的研究开发的投入逐渐加大，应用也逐渐变得广泛。我国自主开发的HFP系列快速固化防腐粉末涂料，可以应用于石油化工的运输管道及其附属设备和构件的内外防腐，该涂料可在较高温度下使用，并且快速固化，耐蚀性能优异，主要性能指标已达到国外粉末涂料的标准，并且比同类产品节能14%以上；

(2)防锈底漆，我国漆类产品的品种较多，但大部分产品的耐蚀性能较差，而防锈底漆的开发有效地解决了这个问题，此类产品可以提高涂层与基体的黏合力；

(3)鳞片涂料，玻璃鳞片树脂可以应用于容器密封和设备修补上等多种场合，目前在我国的发展速度惊人，也有着较为广泛的应用。中国石油天然气总公司管道科学研究院独立开发研制的GH-8以及GHL-9玻璃鳞片涂料防腐性能都非常优异，可以在强烈的腐蚀介质中使用，并且使用效果良好；

(4)含氟涂料，随着国内涂料行业竞争日益激烈，氟树脂涂料也得到大力发展，其中北京化工厂贮存98%的 $H_2SO_4$ 氏碳钢贮罐使用聚三氟乙烯树脂能耐强化学药品腐蚀，常温下耐绝大多数的有机溶剂，使用效果良好。国内首次研制成功的YJF氟橡胶重防腐涂料解决了传统防腐涂料不能在强腐蚀介质和高温环境两种情况共同存在的条件下使用的技术难题，此系列的防腐涂料在高低温情况下都能够正常使用，可以耐强烈腐蚀介质和有机介质的腐蚀，并且制备以及操作工艺简便，具有优异的耐腐蚀性能和良好的社会效益；

(5)富锌涂料，根据其成膜物质不同主要分为有机富锌涂料和无机富锌涂料两大类，涂料中主要含有大量活性填料-锌粉，并且固化后涂膜中锌粉含量达到80~90%，目前国内应用最为广泛的富锌涂料是作为底漆用的有机富锌涂料。有机富锌涂料的成膜物质主要包括聚氨酯、氯化橡胶、环氧树脂、聚苯乙烯、环氧-聚酰胺等树脂，具有较好的耐蚀性，耐水性和耐磨性，在化工和石油化工行业中应用最为广泛，并且收到了良好的效果<sup>[16, 26-29]</sup>。

我国涂料工业的已经发展了几十年，在大量的研究基础上开发出了许多耐蚀性能良好的防腐涂料，但与国外诸多优异的防腐涂料相比还存在有较大差距，因此开发出高性能的防腐涂料已经成为国内科技工作者的当务之急。

### 1.3 聚氨酯基富锌涂料的发展与改性

富锌涂料是目前我国最常用的重防腐涂料之一，其保护机理主要概括为牺牲保护和屏蔽保护两个方面。

牺牲保护是富锌涂料的保护机理之一<sup>[30-32]</sup>。在原电池中锌的电极电势要高于金属钢铁的电极电势，这就会导致在任何电解质溶液中，锌和钢铁连接在一起时，锌会首先牺牲自己保护金属钢铁，这就是所谓的牺牲阳极保护阴极。作

为阴极保护的锌的腐蚀速率还受到水和空气中湿气、水的电导率、环境温度以及锌的暴露量等诸多因素的影响。在被水完全浸湿或连续潮湿的环境中锌的耐腐蚀性不会持久；在高温中，锌的腐蚀速率也会加快。因为此时锌颠倒了极性，实际上它不是阻止钢铁的腐蚀，而是促进了钢铁腐蚀。

另一个重要机理就是锌的屏蔽保护作用<sup>[30-31]</sup>，是指锌在大气或是其它环境中，因其比钢铁活泼，比钢铁腐蚀快，在腐蚀过程中和空气中的氧、二氧化碳以及湿气等反应，可能生成了大量锌的氧化物、氢氧化物或碳酸盐类的腐蚀产物，与钢铁底材之间形成一层屏蔽层。这种硬而不溶的锌的腐蚀产物转化成有效的屏蔽保护层，减缓和封闭了腐蚀介质对锌和金属的腐蚀，提高了屏蔽能力使钢铁的腐蚀速率大大降低。同时锌还具有自动修复功能。当腐蚀产物屏蔽层破裂时，暴露的锌会自动形成更多的锌盐，直到所有的锌用完为止<sup>[33-34]</sup>。

根据成膜物质的不同，富锌涂料一般分为无机富锌涂料和有机富锌涂料两大类。有机富锌涂料的成膜物质主要是树脂和颜料<sup>[35]</sup>，传统的有机富锌涂料是以合成树脂（如环氧、聚酯树脂等）为成膜物质，以高含量锌粉为填料的防腐蚀涂料，但其成膜物质都是溶剂型的，有机化合物(VOC)挥发量大，严重污染环境，随着人们生活水平提高和环保意识的加强，加上涂料中VOC的排放受到严格的限制<sup>[36-38]</sup>，溶剂型树脂必将被淘汰。因此，开发出屏蔽效果好、有机化合物排放低的有机树脂一直是人们孜孜以求的目标。近年来水性树脂的迅速发展，给这一问题的带来了解决方法。

其中以水性聚氨酯(PU)<sup>[39-43]</sup>最为代表。水性聚氨酯是以水替代有机溶剂作为分散介质而合成的高分子材料，目前已成为最重要的水性树脂材料之一。水性聚氨酯主要是采用内乳化法制备，以多异氰酸酯与多元醇类化合物为基本原料，经预聚反应后，加入亲水性化合物引入亲水性基团，然后由小分子扩链剂增大分子量，最后通过胺类中和，在水中高速乳化分散合成的，是由刚性链段(硬段)和柔性链段(软段)交替组成的嵌段型共聚物。

其中硬段由多异氰酸酯与小分子扩链剂组成，软段由低聚物多元醇类组成。其构型可近似表示为：

~硬段~软段~硬段~软段~硬段~软段~



氨酯涂膜性能的重要方法之一，目前在大部分水性聚氨酯产品中，都会采用交联改性的方法用来提高树脂体系的交联程度，从而获得良好的涂膜性能。采用交联改性可以分为内交联和外交联两种方法。内交联是通过采用多官能度的聚醚或聚酯类多元醇以及小分子交联剂如三羟甲基丙烷等形成交联，也可以通过向聚氨酯体系中引入反应性基团，经热处理后形成交联；除此之外还可以引入硅氧烷等在水解过程中形成交联。而外交联则相当于双组分体系，即在产品使用前在水性聚氨酯主剂中加入交联剂组分，然后在成膜过程中或成膜后进行热处理产生交联反应。

但近年来，随着社会的进步和发展，石油等不可再生资源的逐渐减少和枯竭，水性聚氨酯的原材料价格逐渐增加，成本上升，将天然可再生的生物资源引入聚氨酯制备出高性能聚氨酯材料已经成为聚氨酯工业开发的一个热点和人们努力的目标。作为可再生生物资源的纤维素、木质素、淀粉和蓖麻油等<sup>[59]</sup>天然原材料，不仅来源丰富、价格低廉，而且具有可降解性和环境污染少等特点。这些可再生的生物资源中含有大量的羟基，可为聚氨酯工业提供廉价的原材料来源，理论上可以替代部分聚酯或聚醚等多元醇类化合物和多异氰酸酯类反应合成聚氨酯材料，降低石油类产品的使用量，同时又可降低生产成本，这在聚氨酯工业的发展道路上具有深远的战略意义。

Y.Kurimoto<sup>[60]</sup>等人在聚氨酯的合成中引入了木质素，研究了聚氨酯涂膜的机械性能，在研究中发现增加木质素的含量，涂膜的硬度明显增大，使得断裂伸长率下降。Seung-Kyu Ha<sup>[61]</sup>等人在聚氨酯制备过程中采用淀粉替代部分聚己内酯二醇同二苯基甲烷二异氰酸酯反应，研究了聚氨酯连续相中淀粉的分布状况以及淀粉的添加量对聚氨酯力学性能的影响。除此之外，Yongshang Lu<sup>[62]</sup>等人利用菜籽油多元醇制备了一种新型水性聚氨酯产品，Sandip D. Dessai<sup>[63]</sup>等人采用土豆淀粉和天然油等进行了酯交换反应制成了聚酯多元醇，然后和甲苯二异氰酸酯反应合成了聚氨酯胶粘剂，这些都为采用天然可再生生物资源改性水性聚氨酯提供了理论基础。

可再生类蓖麻油属于脂肪酸类的三甘油酯，其中脂肪酸中除了含有 90%的蓖麻油酸（9-烯基-12-羟基-十八酸），还包括有 10%的不含羟基的油酯和亚油酸，其羟值为 163mgKOH/g，其中羟基占 4.94%，羟基摩尔数为 345。如果按照羟值推算的话，可以认为蓖麻油中含三官能度的物质占 70%、二官能度占 30%，计算推出羟基的平均官能度为 2.7<sup>[64]</sup>，这种独特的分子结构给水性聚氨酯改性的提供了基本的理论依据，其中三官能度蓖麻油可以作为交联剂用以提高体系的交联度，二官能度蓖麻油可用于替代部分聚醚或聚酯类多元醇以及类似于 1, 4-丁二醇类的小分子扩链剂。除此之外，蓖麻油组分中非极性类脂肪酸长链可以赋予涂膜良好的耐水性能。目前国内外只有少量关于采用蓖麻油制备水性聚氨酯及其改性产品的报道<sup>[64-65]</sup>。

有机硅化合物自20世纪40年代工业化使用以来,得到了广泛的研究与应用,它是一类具有特殊分子结构的化合物,是由硅氧原子交替结合成硅氧烷链无机骨架,并在硅原子上连接有甲基等有机基团的聚合物,是集有机物和无机物功能于一体,有利于有机和无机化合物偶联,与无机基材如金属、玻璃等粘接。有机硅化合物表面能低,具有耐寒、耐老化、憎水、耐有机溶剂、耐辐射等许多优异性能<sup>[66-67]</sup>:①较低的玻璃化转变温度( $T_g$ ),约-123℃,可以耐低温;②由于分子中的Si-O结构键能很强,约451kJ/mol,故具有优异的热稳定性、抗氧化稳定性、耐紫外光(UV)辐射和耐候性等特点;③因其分子间吸引力低,可以提供较好的柔韧性;④耐冲击性优异;⑤表面能低,较易迁移到聚合物表面,赋予涂层表面良好的防水性和表面防污性。综上所述,若将有机硅化合物引入到水性聚氨酯树脂分子中,能够获得物理性能与力学性能互补的材料,其最大特点就是耐水性得到大幅提升。

聚氨酯类产品不仅具备了优异的性能,并且与其他类高分子材料有着良好的相容性,改性后的水性聚氨酯将多种材料的各自优势结合起来,克服各自的缺点,使其性能得到明显改善,然后作为富锌涂料的基料,以高含量锌粉作为填料,制备成具有良好耐蚀性能的有机富锌涂料。

#### 1.4 本文研究目的与主要内容

有机富锌涂料是应用较为广泛的防腐涂料之一,但目前常用的有机富锌涂料的成膜物质多是溶剂型树脂,带来了严重的环境污染问题,随着人们对环保意识的增强和环保法规的健全,人们正在积极寻找有机物挥发量低的树脂替代。水性聚氨酯树脂具有独特的结构和良好的性能,受到了越来越多的关注,具有广阔的应用前景和发展空间,它具有低VOC含量、优异的耐磨性、柔韧性、耐寒性和耐候性等优点,但由于其分子结构中含有一定量的亲水基团,形成涂膜的耐水性较差,这对于防腐用涂料是个致命的缺点。因此改性水性聚氨酯树脂,降低其吸水率,提高耐蚀性能,一直是该材料的研究重点。

本课题以研制低成本、耐水性好和耐蚀性能优异的改性水性聚氨酯富锌涂料为核心,研究的主要内容包括:

(1) 以可再生的生物资源蓖麻油和环氧树脂共同接枝改性水性聚氨酯,系统研究了树脂合成过程中异氰酸酯与羟基基团的比例,二羟甲基丙烷、蓖麻油和环氧树脂用量对水性聚氨酯乳液和涂膜性能的影响,重点考察了蓖麻油的用量对涂膜耐水性能和力学性能的影响,确定了内乳化法制备水性聚氨酯的最佳合成配方。

(2) 采用硅烷偶联剂 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷改性水性聚氨酯,解决了有机硅改性时存在的相容性差的问题,考察了硅烷偶联剂用量对水性聚氨酯涂膜耐水性能和力学性能的影响,确定了水性聚氨酯合成配方中硅烷偶联剂的含量,得到了综合性能良好的树脂。

(3) 用上述合成的水性聚氨酯树脂制备成不同锌粉含量的富锌涂料，利用稳态极化、腐蚀电位、交流阻抗等电化学测试和扫描电镜及能谱等分析方法对改性聚氨酯的富锌涂层进行表征，同时考察了不同锌粉含量对制得具有良好耐蚀性能富锌涂料的影响。

(4) 研究了添加少量铝粉的改性水性聚氨酯富锌涂层的电化学行为，并与高锌粉含量的富锌涂层进行了比较，考察了其耐蚀性能。

## 第二章 实验与实验方法

### 2.1 主要实验仪器

本实验所用主要仪器如表2-1所示。

表 2-1 实验所用的仪器

仪器设备	型号	生产厂家
调温恒温电热套	HDW500	常州国华电器有限公司
电动搅拌器	HJ-25	上海索谱仪器有限公司
傅立叶红外光谱仪	Spectrum-2000	美国Perkin-Elmer公司
微机控制电子万能实验机	CMT4304	深圳市三思材料控制有限公司
扫描电子显微镜及能谱仪	JSM-6490LV	日本电子株式会社
电化学工作站	CHI660B	上海辰华仪器有限公司

其中电化学工作站中的电化学分析系统示意图如下所示：

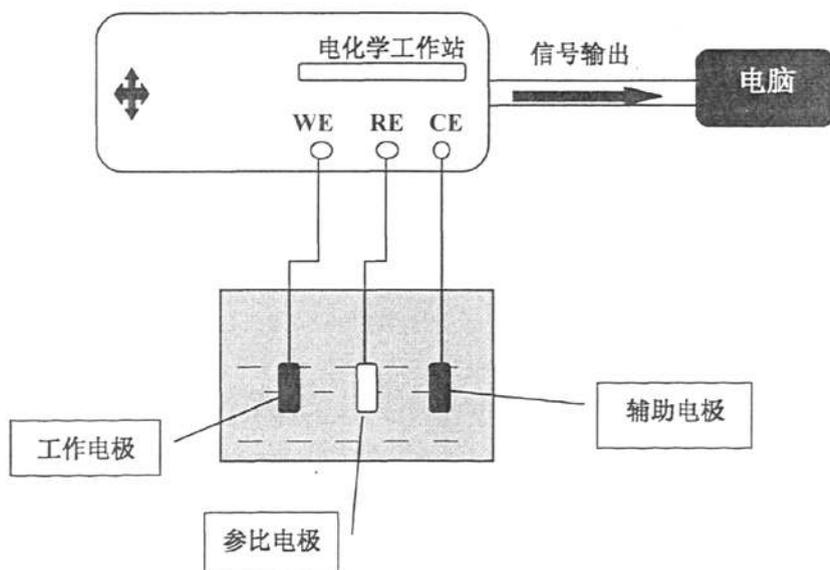


图 2-1 电化学分析系统示意图

### 2.2 材料表征手段和测试方法

#### 2.2.1 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)

物质自发或受激发产生的红外射线进行分光后，得到红外发射光谱，物质的温度和化学组成决定了物质的红外发射光谱；对被激发后所吸收的红外射线进行分光，可得到红外吸收光谱。每种分子的组成和结构决定了物质独有的红外吸收光谱，这是一种分子光谱。分子的红外吸收光谱属于带状光谱。在原

子也具有红外发射和吸收光谱，但都属于线状光谱。红外光谱具有高度的特征性，不仅可以用来研究分子物质的结构和化学键，而且对于表征和鉴别各种化学物种及其基团也具有广泛的应用。

本文中样品的傅立叶变换红外光谱(FT-IR)测试是在 Perkin-Elmer Spectrum-2000 傅里叶变换红外光谱仪上进行的。采用溴化钾(KBr)压片法，在  $500\sim 4000\text{cm}^{-1}$  区间内测定。

### 2.2.2 扫描电子显微镜及能谱仪(SEM-EDS)

通过扫描电子显微镜可以得到物质的表面基本形貌。SEM的工作原理是因为由从电子枪中发射出来的电子束，在加速电场和电磁透镜的作用下形成一个直径为5毫米的极细电子束，然后在扫面线圈作用下，在样品表面做光栅状扫描，被加速的高能电子打在样品表面上，然后激发出次级电子，由探测体进行收集，再转化为光信号，再经光电倍增管和放大器转变为电信号传输到显像管中，从而得以成像，显现出样品的扫面图，其中二次电子的多少决定了样品的表面结构和形貌。

能谱仪是扫描电子显微镜的重要附属配套仪器，结合扫描电子显微镜，能够在短时间内对材料表面微观区域内的元素分布进行定性定量分析。

本文样品的SEM-EDS测试是采用日本产的JSM-6490LV型扫描电子显微镜及能谱分析仪进行的主机为钨灯，加速电压为0.5-30KV，能谱为Si(Li)探测器，分辨率为Mn(K $\alpha$ )133eV。

### 2.2.3 X射线衍射法(XRD)

通过X射线衍射分析，可以得到晶体结构的相关信息。X射线衍射法是指采用X-射线按一定的角度射入晶体，与晶体中的电子发生作用后得到的X-射线的衍射图。由于每种晶体都有其固有的点阵结构，因此在与晶体中电子发生作用后就会生成相应的衍射图，所以从X射线衍射谱图上，可以判断出样品的物相以及晶格常数等参数。

### 2.2.4 稳态极化曲线

稳态极化曲线又称线性扫描伏安法，是指先控制恒定的电流(或电压)，待响应电压(或电流)恒定后开始测量，此时我们认为研究电极表面上的电化学反应是一种稳态过程，然后在测试中获得稳态极化曲线。

对于本文研究的腐蚀体系来说，在稳态极化曲线分析过程中，我们逐渐增加阳极的电势，观察随着浸泡时间的增加电流密度变化情况，研究电极表面上的改性水性聚氨酯富锌涂层耐蚀性能的优劣。

### 2.2.5 腐蚀电位

不同金属在不同的腐蚀介质中都有着其各自的电位，称之为该金属在此类介质中的腐蚀电位。从腐蚀电位研究中我们可以得出金属失电子的难易程度，腐蚀电位越负越容易失去电子，我们将此部位称之为阳极区，相反得到电子的

部位称之为阴极区。阳极区中的金属由于失去电子受到腐蚀从而使得阴极区中得到电子的部位受到保护。

不同的金属在相同的腐蚀介质中具有不同的腐蚀电位，在本文的实验过程中我们考察了未添加蓖麻油改性与添加蓖麻油改性的水性聚氨酯富锌涂层，以及不同锌粉含量富锌涂层中腐蚀电位的变化，从而评价涂层的耐蚀性能。

### 2.2.6 交流阻抗法(EIS)

交流阻抗法是涂层防腐蚀性能的重要指标之一，其主要原理是在工作电极上加上一个交流信号，然后在平衡电极电位附近进行扰动，在电位达到稳定状态后，测量其振幅或相位。交流阻抗测定是研究电极以及电解质界面的重要方法，通过交流阻抗谱可以了解电解质界面的电化学反应情况，特别适合于研究复杂的电极反应过程。

图 2-2 给出了标准的电极交流阻抗的 Nyquist 谱图<sup>[68]</sup>，图形是由高频区的半圆以及低频区的一条 45 度直线组成，半圆的直径代表电极界面反应过程中的极化阻抗，直线代表了界面离子扩散引起的 Warburg 阻抗，主要反映了溶液中离子在电极界面上的动力学情况。

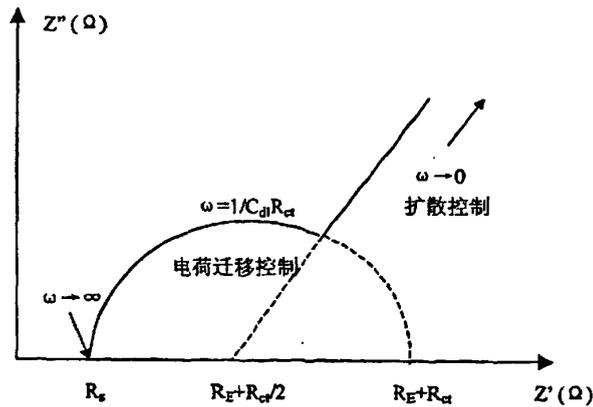


图 2-2 电极阻抗的能斯特示意图

## 第三章 蓖麻油环氧改性水性聚氨酯的性能研究

### 3.1 引言

水性聚氨酯是目前发展势头迅猛的材料之一，它具有溶剂型聚氨酯的耐高低温性、耐磨性优、柔韧性好、附着力强且软硬度可调范围广等特点。水性聚氨酯是以水为分散介质，具有无毒无害、不污染环境等特点，随着人们对环保意识的增强和环保法规的健全水性聚氨酯倍受青睐，并已广泛用于涂料、胶粘剂和纺织印染等领域。但目前水性聚氨酯在性能上还存在许多缺点，国内生产的水性聚氨酯产品中大部分都在其分子链中引入了-COOH等亲水性基团，造成了聚氨酯涂膜较差的耐水性和耐溶剂性等，需要加以改性。

蓖麻油作为可再生原材料之一，其价格低廉、来源丰富，同时，蓖麻油具有独特的分子结构，按羟基计算含70%三官能团和30%二官能团，平均官能度为2.7，这种独特的结构为其改性聚氨酯提供了理论依据<sup>[69]</sup>，因此，基于蓖麻油改性的水性聚氨酯研究具有重要的价值和应用前景。

本章采用蓖麻油和环氧树脂接枝改性水性聚氨酯，蓖麻油中的二官能度能替代部分多元醇降低成本，三官能度作为交联剂可以增加树脂的交联度；同时接枝具有高模量和优良附着力的环氧树脂<sup>[70-72]</sup>，发挥各自的性能优势，获得了综合性能良好的树脂。

### 3.2 实验部分

#### 3.2.1 所用化学试剂

表 3-1 实验所用原材料

Reagents	Grade	Supplier
异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	工业级	青岛新宇田化工有限公司
聚氧化丙烯二醇(N220, 相对分子量为2000)	工业级	上海斐卓聚氨酯有限公司
二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)	分析纯	阿拉丁试剂公司
1, 4-丁二醇(BDO)	分析纯	国药集团
二羟甲基丙酸(DMPA)	工业级	江阴摩尔化工新材料有限公司
三羟甲基丙烷(TMP)	分析纯	国药集团
环氧树脂E-44	工业级	广州东风化工实业公司
蓖麻油(CO)	工业级	天津化学试剂三厂
N-甲基吡咯烷酮(NMP)	分析纯	国药集团
丙酮	分析纯	国药集团
三乙胺(TEA)	分析纯	国药集团
乙二胺(EDA)	分析纯	国药集团

聚醚多元醇 N220 和蓖麻油使用前在 120℃，0.09 MPa 下真空脱水 1 h；二

羟甲基丙酸(DMPA)使用前需在烘箱中 110℃条件下干燥 2h; 丙酮, 使用前用 4A 分子筛脱水处理。

### 3.2.2 交联改性水性聚氨酯乳液的制备

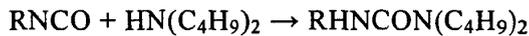
将蓖麻油、聚醚多元醇N220加入四口烧瓶中, 装上温度计、搅拌装置和回流冷凝器, 加入IPDI和少量的DBTDL, 升温至75℃反应2h; 然后添加DMPA(用少量NMP溶解)、扩链剂进行扩链反应2h; 用二正丁胺法测试-NCO含量达理论值后再加入环氧树脂E-44和TMP保温反应3h。降至室温条件下, 用三乙胺中和上述预聚体, 加入去离子水进行高速剪切分散; 然后加入乙二胺扩链制得交联改性水性聚氨酯乳液。

同时制备了未添加蓖麻油改性的水性聚氨酯。具体制备方法同上, 配方中其余物质所占比例与上述制备的添加蓖麻油改性的水性聚氨酯相同。

### 3.2.3 分析测试方法

#### (1) 反应过程中-NCO含量的测定:

①原理: 异氰酸酯基与二正丁胺进行定量反应, 过量的二正丁胺用标准盐酸滴定反应。反应方程式如下:



②试剂: 将26g二正丁胺溶解于100mL经过分子筛脱水的甲苯中, 制成甲苯-二正丁胺溶液, 然后贮于棕色瓶内备用; 0.5mol/L标准盐酸溶液, 无水甲苯; 异丙醇; 0.1%溴酚蓝指示剂。

③操作: 移取少量的反应后样品置于250 mL的锥形瓶中, 加入无水甲苯25 mL, 塞上瓶塞, 用力摇晃使试样完全溶解于无水甲苯中。将二正丁胺无水甲苯溶液于移于另一锥形瓶中, 塞上瓶塞, 摇匀后加入异丙醇100 mL, 然后滴入溴酚蓝指示剂4~5滴, 用0.5mol/L标准盐酸溶液滴定至溶液由蓝色变成黄色, 记录盐酸消耗量, 计算结果。同时做空白试验。

测定过程中平行进行3次, 取其平均值。按照下列公式计算:

$$\text{NCO}\% = 4.202 \times C \times (V_1 - V_2) / W \times 100$$

其中 $V_1$ 为空白实验所消耗的0.5mol/L盐酸标准滴定溶液体积/mL;  $V_2$ 为样品消耗的0.5mol/L盐酸标准滴定溶液体积/mL;  $C$ 为0.5mol/L盐酸标准滴定溶液的摩尔浓度(mol/L);  $W$ 为样品的质量/g<sup>[73]</sup>。

(2) 红外光谱: 采用傅立叶红外光谱仪 spectrum-2000(美国 Perkin-Elmer 公司)分析, KBr 压片, 测定范围 500~4000cm<sup>-1</sup>。

(3) 乳液贮存稳定性: 根据《涂料贮存稳定性试验方法》(GB6753.3-86), 采用人工加速贮存方法测试水性聚氨酯乳液的贮存稳定性。取大约200g乳液置于广口瓶中, 塞上瓶塞, 置于恒温干燥箱内, 在(50±2)℃条件下储存30d, 检查是否有凝胶物及凝聚物等沉淀产生。

(4) 固含量: 称取 1~2g(准确至 0.001g)水性聚氨酯乳液放入烘干的称量瓶

中，置于 $(110\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥箱中干燥 5 小时左右。取出称量瓶并密封好，放在干燥器内冷却 0.5 小时后称重，然后再放入干燥箱中烘 0.5 小时后冷却称重，直至恒重(两次称重相差小于  $0.001\text{g}$ ，取最小值)。水性聚氨酯乳液的固含量 $= (M_2 - M_1) / M \times 100\%$ ，其中  $M$  为水性聚氨酯乳液质量(g)， $M_1$  为称量瓶质量(g)， $M_2$  为称量瓶和干燥物质量(g)。

(5) 耐溶剂性测试：在室温下将涂膜浸泡在四氢呋喃 48 h，观察涂膜的变化。

(6) 吸水率：将乳液涂于聚四氟乙烯板上，在室温下放置 7 d 自然干燥成膜(厚度约为  $0.3\text{ mm}$ )，将其裁成  $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ ，称其质量记为  $W_0$ ，在常温下浸入纯净水中，24 小时后取出，用滤纸吸干表面水分称量其浸入后质量  $W_1$ ，计算其在水中的吸水率 $= (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\%$ 。

(7) 力学性能：将涂膜冲成哑铃形，在室温下采用 CMT4304 微机控制电子万能实验机(深圳市三思材料控制有限公司)检测拉伸强度和断裂伸长率，依照 GB13022-91 测试，试验速度： $50\text{ mm/min}$ 。

### 3.3 结果和讨论

#### 3.3.1 蓖麻油环氧改性水性聚氨酯红外光谱分析

图 3-1 给出了蓖麻油改性水性聚氨酯的红外光谱图。谱图中  $3480\text{ cm}^{-1}$  处的羟基特征峰消失，同时在  $3300\text{ cm}^{-1}$  和  $1544\text{ cm}^{-1}$  处出现 N-H 的特征吸收峰，这些都表明 NCO 基和羟基全部反应生成氨基甲酸酯基。在  $2931\text{ cm}^{-1}$  和  $2860\text{ cm}^{-1}$  处为蓖麻油脂肪酸中甲基和亚甲基的特征峰，说明蓖麻油已与聚氨酯反应。 $1710\text{ cm}^{-1}$  处酯羰基的特征峰，由于与氨基甲酸酯基形成氢键使得特征峰发生偏移。由文献<sup>[74]</sup>可知， $915\text{ cm}^{-1}$  和  $830\text{ cm}^{-1}$  处是环氧基团的特征吸收峰，跟踪  $915\text{ cm}^{-1}$  处的峰强度可以表征环氧基团是否开环，图中  $915\text{ cm}^{-1}$  和  $830\text{ cm}^{-1}$  处环氧基团的特征峰消失，说明环氧发生了开环反应。

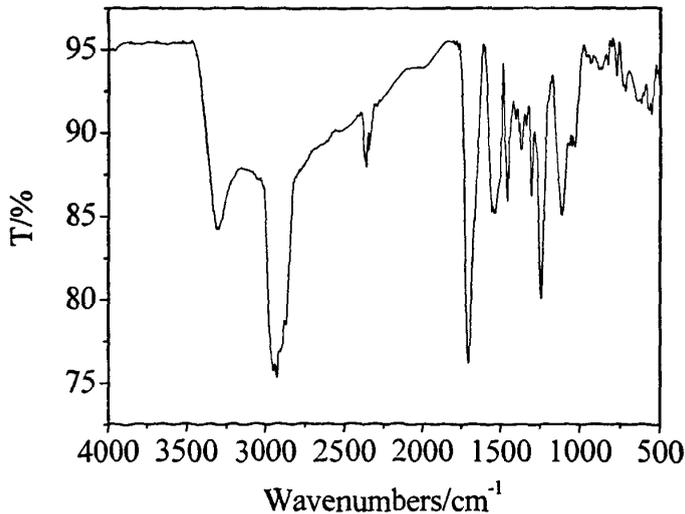


图 3-1 蓖麻油环氧改性的水性聚氨酯红外谱图

### 3.3.2 NCO/OH比(R值)对水性聚氨酯性能的影响

在水性聚氨酯树脂的制备过程中，NCO基团不仅要与聚醚二元醇分子中的OH基团反应，同时也与加入的小分子扩链剂BDO和蓖麻油以及环氧树脂上的OH基团发生反应，从而使分子链不断增长。NCO基团用量很大程度上影响了水性聚氨酯乳液和涂膜的性能，并且对制备的水性聚氨酯树脂分子链段中的交联程度起着关键作用。在实验的制备过程中我们研究了不同R值对水性聚氨酯乳液以及涂膜性能的影响，见表3-2。

表 3-2 R 值对水性聚氨酯乳液和涂膜的影响

R 值	乳液外观	贮存稳定性	固含量/%	耐溶剂性	吸水率/%
1.1	乳白色不透明	无明显变化	28.7	溶解	11.8
1.3	蓝色半透明	无明显变化	34.2	无变化	5.1
1.4	微蓝相半透明	无明显变化	35.1	无变化	2.8
1.5	乳白色不透明	少量沉淀	36.4	溶解	6.8
1.7	白色石灰水状	大量沉淀	/	/	/

注：DMPA 质量分数为 4%，CO 质量分数为 7%，E-44 质量分数为 4%，TMP 质量分数 1%

由表 3-2 中可以看出，R 值较小时，虽然可以分散乳化，贮存稳定性较好，但合成的水性聚氨酯预聚体溶液的粘度较大、分子量大，当加入三乙胺中和后用蒸馏水乳化分散时出现相转变点的时间较长，需要更多的水进行分散，成膜性能不好，所以乳液的固含量较低，涂膜耐溶剂性差，吸水率高。R 值增大后，聚合物链中硬段含量增加，聚氨酯预聚体体系中游离的 NCO 基团也相应的增加，在乳化扩链阶段会形成较多的交联，生成更多的疏水性链段，如氨基甲酸酯以及脲键等，使硬段区更为集中，增强了硬段结晶微区的交联作用，限制了水、有机溶剂等小分子向分子链之间的渗入，降低了聚氨酯的吸水率<sup>[75]</sup>，提高了涂膜耐溶剂性。从表格中可以看到，随着体系中 R 值的进一步增大，其吸水率反而增加，这是因为 R 值较高，体系中会存在有过量的 NCO 基团，在乳化扩链过程中，胺类扩链剂上活泼氢都会与过量的 NCO 基团发生反应，这就就会形成过多的交联，导致预聚体的分散性变差，涂膜吸水率上升。当 R 值超过 1.7 之后乳液的贮存稳定性明显变差，这是由于 R 值越大，预聚物中存在有大量的 NCO 集团，在乳化分散过程中形成大量不溶于水的脲类物质，易相互碰撞而粘连，不易被剪切力分散，最终使得分散液粒径增大，从外观看行成石灰水状，

导致其贮存稳定性下降，乳液及涂膜性能变差。在实验过程中我们确定 R 值在 1.4 时所制备的水性聚氨酯乳液和涂膜的综合性能较好。

### 3.3.3 DMPA 的用量对水性聚氨酯性能的影响

水性聚氨酯大部分为羧酸型阴离子水性聚氨酯，是采用内乳化法在水性聚氨酯分子链上引入亲水性基团-COOH制备而成的。DMPA作为亲水扩链剂引入聚氨酯分子链结构，用TEA中和，生成铵盐，可使聚氨酯分散于水中制成自乳化乳液。从表3-3可以得出，增加DMPA的含量，导致聚氨酯分散液外观逐渐由乳白色变为半透明到几乎透明的乳液，并且贮存稳定性提高。乳液的外观主要是与聚合物的平均粒径有关，平均粒径越小乳液外观就表现的越透明。体系中-COOH含量越高，预聚体在分散时容易被剪切，分散粒径变小，乳液外观变得透明。当DMPA含量很低时，乳液粒径很大，在成膜过程中，粒子之间有着微小的缝隙，从而使水和有机溶剂等小分子容易渗进胶膜，导致涂膜的耐水性和耐溶剂性下降。随着聚合物中羧基含量的增加，使得离子含量增加，亲水性增大，涂膜吸水率增加。本章中DMPA的添加量选择在4%。

表 3-3 DMPA 的用量对水性聚氨酯乳液和涂膜的影响

添加量/%	乳液外观	贮存稳定性	耐溶剂型	吸水率/%
2	凝胶	/	/	/
3	蓝相乳白 不透明	少量沉淀	溶解	8.8
4	蓝相半透明	无明显 变化	无变化	2.8
5	蓝相半透明	无明显 变化	无变化	3.5
6	蓝相透明	无明显 变化	溶解	10.2

注：n(NCO): n(OH)为 1.4，CO 质量分数为 7%，E-44 质量分数为 4%，TMP 质量分数 1%

### 3.3.4 蓖麻油添加量对水性聚氨酯性能的影响

蓖麻油作为可再生的生物资源原材料之一，是脂肪酸的三甘油酯，其羟值为163mgKOH/g，分子结构中含有4.94%的羟基，羟基摩尔数为345。按照羟值推算，可以认为蓖麻油中含30%的二官能度和70%的三官能度，羟基的平均官能度为2.7。其中二官能度可用于代替部分聚醚(酯)多元醇或扩链剂，三官能度可作为交联剂。本文采用蓖麻油部分代替聚醚多元醇合成水性聚氨酯树脂，既降低了成本，又增加了树脂的交联度。图3-2为蓖麻油分子的结构式。

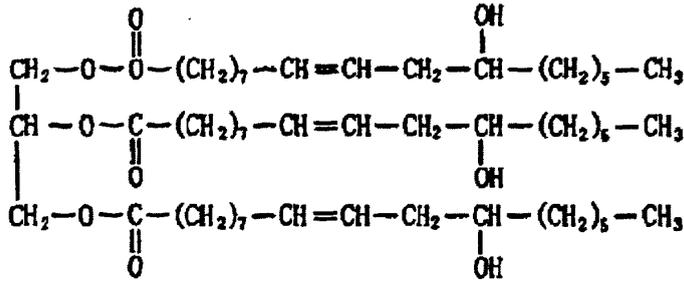


图 3-2 蓖麻油的分子结构式

### 3.3.4.1 蓖麻油添加量对水性聚氨酯乳液性能的影响

由表 3-4 可见，随着蓖麻油添加量增加，复合乳液的外观由清透变化到半透明，乳液的贮存稳定性下降。分析认为，蓖麻油特殊的分子结构使得乳液的交联程度随着蓖麻油用量的增加而增大，交联度越大预聚体的相对分子质量也越大，导致乳液粒径增大，不易乳化，故乳液的外观变得微透，贮存稳定性下降。

表 3-4 不同含量蓖麻油制备的水性聚氨酯乳液性能

添加量/%	1	3	5	7	9
乳液外观	清透	清透	透明	半透明	半透明
贮存稳定性	无明显变化	无明显变化	无明显变化	无明显变化	有沉淀

注：n(NCO): n(OH)为 1.4, DMPA 质量分数为 4%，E-44 质量分数为 4%，TMP 质量分数为 1%

### 3.3.4.2 蓖麻油添加量对涂膜耐水性能的影响

由于工业应用的水性聚氨酯大部分为羧酸型阴离子水性聚氨酯，是采用内乳化法在水性聚氨酯分子链上引入亲水性基团-COOH，然后自乳化于水中形成胶束制备而成的，常温或较低的温度下成膜后这些亲水性基团仍然存在，使得涂膜具有一定的亲水性，限制了水性聚氨酯的应用范围。蓖麻油具有的特殊分子结构，含有较长的憎水脂肪酸侧链，将其引入到水性聚氨酯的链中，既可取代部分多元醇，又可作为交联剂，增加交联度，降低涂膜的吸水率。图 3-3 为蓖麻油的用量对涂膜吸水率的影响(蓖麻油的添加量分别为 0、3%、5%、7%、9%，其它物质比例不变)，图中可以看出，蓖麻油添加量逐渐增加到 7%时，涂膜的吸水率呈下降趋势，说明蓖麻油在反应体系中起到了交联剂的作用，形成交联结构，使得分子间空隙减小，使水分子难以渗入，疏水性增强，改善了水性聚氨酯的耐水性。但当蓖麻油含量继续增加时，涂膜的吸水率反而有所上升，

这是因为反应体系中还会存在过剩的羟基，降低了树脂的耐水性，导致吸水率上升。当蓖麻油含量为 7~8%时，涂膜吸水率最低，降至 3%以下，且随着浸泡时间的增加，其吸水率变化不大。

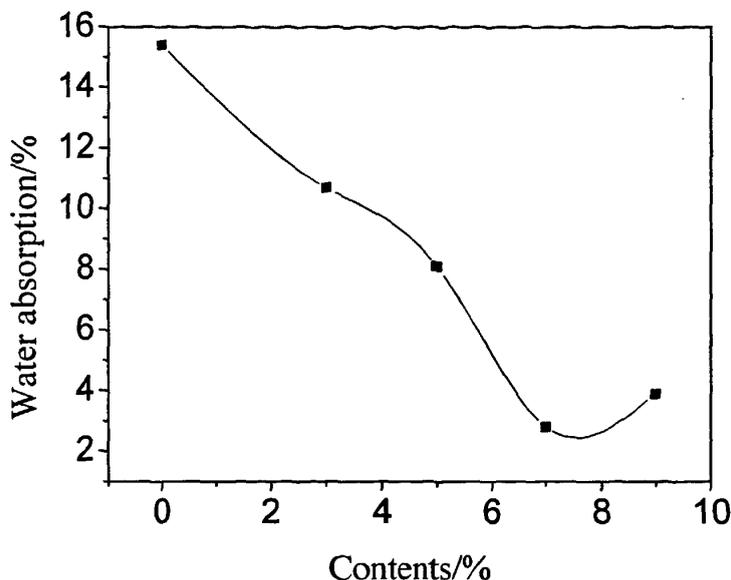


图 3-3 蓖麻油添加量对水性聚氨酯涂膜吸水率的影响

### 3.3.4.3 蓖麻油添加量对涂膜力学性能的影响

图 3-4 给出了不同含量蓖麻油(其余物质所占比例不变)对水性聚氨酯涂膜力学性能的影响。如图中所示，随着体系中蓖麻油含量的逐渐增加，涂膜的拉伸强度先上升后下降，断裂伸长率单调下降。可以推断出蓖麻油在反应过程中起到了交联作用，增加蓖麻油的用量，必然提高反应体系中交联度，使涂膜的内聚强度上升，阻碍了高分子链间的运动，使涂膜拉伸强度提高，但随着蓖麻油含量的增加，交联度过大，应力集中在局部分子链上，承载不均匀<sup>[76]</sup>，故拉伸强度有所下降。蓖麻油含量的增加，使得涂膜的断裂伸长率逐渐增大，断裂伸长率单调降低。综合性能考虑，蓖麻油含量为 6.5%左右时，涂膜的力学性能最佳，拉伸强度与 3.2.2 中制备的未添加蓖麻油改性的水性聚氨酯薄膜(22MPa)相比提高了 40%，断裂伸长率约 230%。

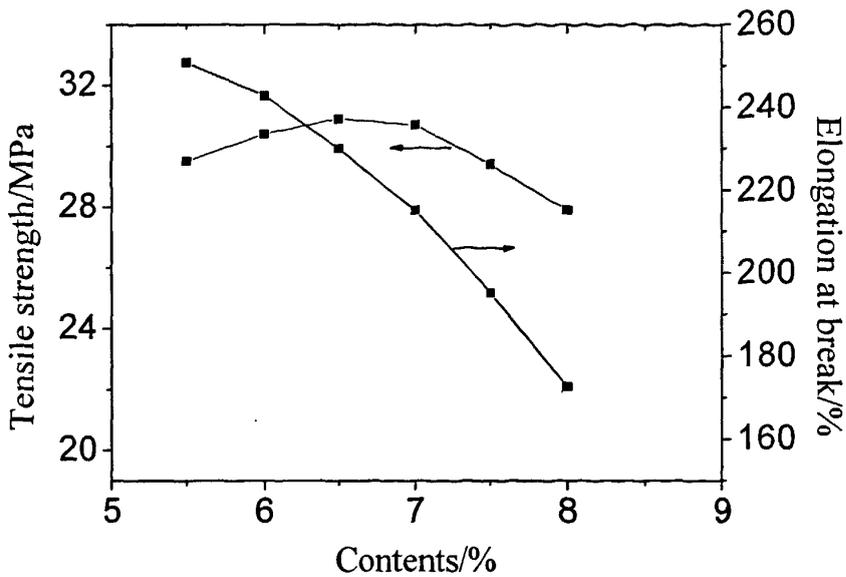


图 3-4 蓖麻油添加量对水性聚氨酯涂膜力学性能的影响

### 3.3.5 环氧树脂添加量对水性聚氨酯性能的影响

本文通过用环氧树脂接枝改性水性聚氨酯，研究了环氧树脂用量对水性聚氨酯性能的影响。环氧树脂为高支化度多羟基化合物，在与聚氨酯反应时，可以将支化点引入聚氨酯主链，使之形成部分交联网状结构，增加交联度而使性能更为优异。

从表3-5可见，随着环氧树脂E-44添加量的增大，改性水性聚氨酯乳液外观由透明变为不透明，乳液贮存稳定性下降，涂膜耐溶剂性增强，吸水率显著降低。如前面所述，随着环氧树脂用量的增加，硬段含量增加，使水性聚氨酯涂膜中氢键的密度相应提高，产生物理交联点硬段微区的数量相应增多，限制了软硬段的活动，有效地限制了有机溶剂和水分子渗入的速度。同时苯环等疏水性基团的增多，导致涂膜亲水性减弱，吸水率下降。但环氧树脂的量并不是越多越好，随着其用量的增加，贮存稳定性下降，其原因可能是含羟基和环氧基的环氧树脂被接枝到聚氨酯长链上，乳液粒子之间形成了过多的交联结构，导致乳液中有沉淀外观变差。综合多种因素考虑，适宜的环氧树脂添加量为4%。

表 3-5 环氧树脂的用量对水性聚氨酯乳液和涂膜性能的影响

添加量/%	乳液外观	贮存稳定性	耐溶剂性	吸水率/%
2	蓝相透明	无明显变化	有部分溶解	9.7
3	蓝相半透明	无明显变化	无变化	3.4

4	蓝相半透明	无明显变化	无变化	2.8
5	蓝相不透明	无明显变化	有部分溶解	6.1
6	乳白不透明	有沉淀	溶解	/

注:  $n(\text{NCO}): n(\text{OH})$ 为 1.4, DMPA 质量分数为 4%, CO 质量分数为 7%, TMP 质量分数为 1%

### 3.3.6 三羟甲基丙烷添加量对水性聚氨酯性能的影响

表 3-6 给出了三羟甲基丙烷添加量对水性聚氨酯性能的影响。添加少量的 TMP, 可以提高涂膜的耐溶剂性和耐水性, 这是因为 TMP 的分子量小, 为三官能度多元醇, 较小的加入量就可以提供较高的交联密度。但随着 TMP 添加量的增加, 乳液的外观和贮存稳定性逐渐变差, 耐溶剂性和耐水性也有所下降, 这可能是体系的平均官能度增大, 体系的交联密度过大, 分子间缠绕的紧密程度增加, 空间体积变小, 导致使预聚体在水中难以乳化, 导致聚氨酯分散体粒子变粗, 在聚合过程中易产生凝聚, 贮存不稳定, 涂膜性能下降。综合多种因素考虑, 适宜的 TMP 添加量为 1%。

表 3-6 三羟甲基丙烷的用量对水性聚氨酯乳液和涂膜性能的影响

添加量/%	乳液外观	贮存稳定性	耐溶剂性	吸水率/%
0	蓝相透明	无明显变化	无变化	3.6
1	蓝相半透明	无明显变化	无变化	2.8
2	微蓝相不透明	有少量沉淀	有部分溶解	5.7
3	乳白不透明	有大量沉淀	溶解	/

注:  $n(\text{NCO}): n(\text{OH})$ 为 1.4, DMPA 质量分数为 4%, CO 质量分数为 7%, E-44 质量分数为 4%

## 3.4 本章小结

(1) 以可再生的蓖麻油(CO)和环氧树脂 E-44 接枝改性水性聚氨酯, 并采用红外光谱对改性后的水性聚氨酯的结构进行分析, 证明蓖麻油和环氧树脂已成功接到聚氨酯分子链上。

(2) 探讨了  $-NCO/-OH$  比例, 二羟甲基丙酸(DMPA)、三羟甲基丙烷(TMP)、环氧树脂 E-44 和蓖麻油(CO)的添加量对水性聚氨酯乳液及其涂膜性能的影响。在  $n(\text{NCO}): n(\text{OH})$ 为 1.4, DMPA 质量分数为 4%, CO 质量分数为 7%, E-44 质量分数为 4%, TMP 质量分数为 1%的实验条件下, 得到的涂膜的吸水率低, 综合性能优越。

(3) 重点考察了蓖麻油含量。结果表明，增加蓖麻油的含量时，涂膜吸水率会有所增加；随着蓖麻油含量的增加，涂膜吸水率在 6~7% 处会有一个极值。

(4) 通过本章的研究，验证了水性聚氨酯涂膜的耐水性，符合

水性聚氨酯涂膜耐水性能和力学性能的影响。可以提高涂膜的耐水性能，蓖麻油进一步增加时，涂膜的耐水性能会下降；当蓖麻油含量为 7~8% 时，涂膜的耐水性能最佳；随着蓖麻油含量的增加，涂膜的断裂伸长率呈下降趋势，拉伸强度增加，考虑，蓖麻油含量为 7% 时，涂膜的性能最佳。蓖麻油和环氧树脂的引入，可提高水性聚氨酯涂膜的耐水性，符合最初的实验设想。

## 第四章 改性水性聚氨酯基富锌涂料耐蚀性能研究

### 4.1 引言

金属腐蚀不仅影响社会的发展,而且给经济带来巨大损失,每年因腐蚀造成的金属损失量在发达国家中占国民生产总值的 2%~4%<sup>[77]</sup>。作为无机物和有机物的复合涂层,富锌有机涂层具有金属的阴极保护和有机涂层隔离的双重防护作用。而目前较常用的富锌有机涂料的成膜物质主要为溶剂型,随着对环保意识的增强和环保法规的健全,使得传统的溶剂型涂料的应用愈来愈受到限制,迫切需要解决溶剂型涂料带来的环境污染问题。

水性聚氨酯树脂为富锌涂料的开发提供了重要的发展机会,在环保呼声日益高涨的今天得到了广泛的应用<sup>[78-79]</sup>。水性聚氨酯作为防腐涂料的成膜树脂,具有无毒、无污染、性能好等优点。

本章以上章中制备的蓖麻油和环氧树脂接枝改性的耐水性优良的水性聚氨酯为基料制成富锌涂料,获得了不同组成的涂料,通过扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和电化学等方法对改性聚氨酯的富锌涂层进行表征,研究了蓖麻油改性水性聚氨酯富锌涂层防腐蚀性能。

### 4.2 实验部分

#### 4.2.1 所用化学试剂

表 4-1 实验所用原材料

Reagents	Grade	Supplier
改性水性聚氨酯	/	自制
锌粉	分析纯	国药集团
氧化锌	分析纯	国药集团
蒸馏水	/	自制
A3钢	工业级	马钢

#### 4.2.2 水性聚氨酯富锌涂料的配制

水性聚氨酯富锌涂料配方见表 4-2。将表 4-2 中的原料按比例投入配制罐中,采用高速分散生产工艺配制涂料。配方中锌粉的含量是逐渐减少的,用氧化锌替代作为填料。三种涂料中 Zn 粉含量占固体的百分数分别为 90%、84%、77%。

表 4-2 蓖麻油改性水性聚氨酯富锌涂料配方

编号	水性聚氨酯 (固含量 35%)/g	锌粉/g	氧化锌/g	去离子水/g
C <sub>1</sub>	22.0	70.0	0	8.0
C <sub>2</sub>	22.0	65.0	5.0	8.0

$C_3$	22.0	60.0	10.0	8.0
-------	------	------	------	-----

### 4.2.3 电极的制备

采用15 mm×15 mm×1.5 mm的A3钢片进行预处理，表面处理过程为：打磨→水洗→除油→水洗→酸洗→水洗，然后用制备的水性聚氨酯富锌涂料涂装，涂层的厚度控制在80um，测试面积为1cm<sup>2</sup>，涂刷后用环氧树脂封边，3d后使用，涂覆后的A3钢片作为工作电极。

### 4.2.4 水性聚氨酯富锌涂料耐蚀性能的测试

改性后水性聚氨酯富锌涂料在3% NaCl电解液中耐蚀性能测试的电化学方法有：稳态极化曲线法、腐蚀电位法和交流阻抗法。

电化学测试用CHI660B电化学工作站进行，测试前将涂有水性聚氨酯富锌涂料放入3%NaCl电解液中浸泡1小时左右。试验采用三电极体系，辅助电极为15mm×15mm铂片，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。将电极置于25℃的3%的NaCl电解液中，用CHI660B型电化学工作站进行电化学测试。稳态极化曲线的电势扫描范围为-1.0V~0.4V，扫描速率为0.5mV/s；交流阻抗实验在自腐蚀电位下进行，频率范围为(10<sup>-1</sup>~10<sup>5</sup>)Hz，交流正弦波振幅为5mV。将测得的交流阻抗谱用Zview2软件对其进行处理，得到该交流阻抗谱的等效电路图。

## 4.3 结果和讨论

### 4.3.1 稳态极化曲线分析

图4-1为改性后水性聚氨酯富锌涂层C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>和未添加蓖麻油改性的水性聚氨酯富锌涂层C<sub>0</sub>(锌粉含量为90%)的稳态极化曲线，工作电极表面涂有改性后水性聚氨酯富锌涂料相比未改性水性聚氨酯富锌涂料，其腐蚀电流密度显著下降，且随着阳极过电势的增加，涂层的缓蚀效率明显增大，腐蚀电流极小，几乎不变，由此说明了改性后水性聚氨酯富锌涂层对基体有很好的保护作用，同时涂层中锌粉含量越高，当电势增大时，腐蚀电流变化越小。

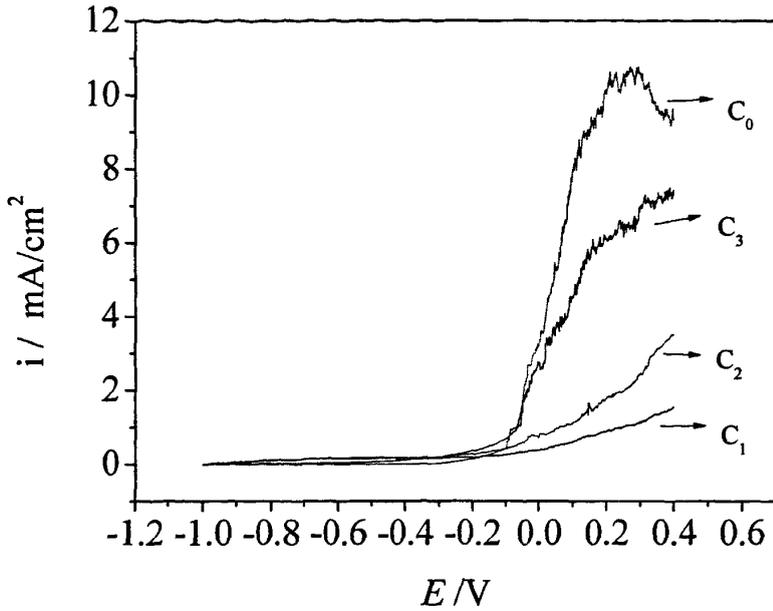


图 4-1 蓖麻油改性前后水性聚氨酯富锌涂层的稳态极化曲线

#### 4.3.2 富锌涂层腐蚀电位随浸泡时间的变化

为了验证改性水性聚氨酯涂膜的耐水性及其富锌涂层的耐蚀性能，考察了  $C_1 \sim C_3$  涂层在 3% NaCl 电解液中的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  随浸泡时间的变化关系，如图 4-2 所示。

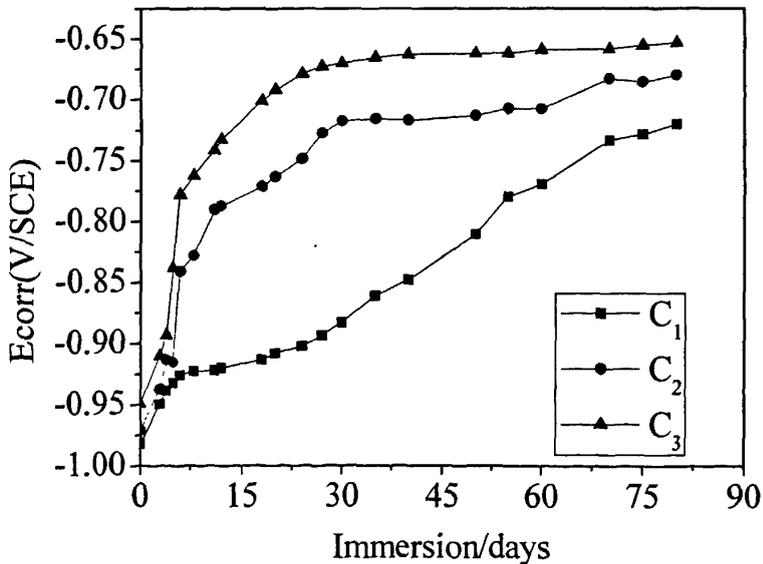


图 4-2 三种涂层的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  随着浸泡时间的变化曲线

通常认为，富锌涂层的防护作用有两种<sup>[31]</sup>：一是阴极保护，这需要 Zn 粉

之间及 Zn 粉与铁基体之间的良好的电接触；二是屏蔽作用，该过程因腐蚀产物填充涂层孔隙而致。对于 Fe 的阴极保护，根据电极电势的计算，需要涂层电位不高于-0.68V/SCE。图 4-2 给出了富 Zn 涂层体系的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  随时间演化的曲线。四种涂层浸泡到 NaCl 溶液后， $C_3$  的腐蚀电位从开始的-0.98V/SCE 左右经过 800h 后逐渐降至-0.65V 并趋于稳定， $C_1$  和  $C_2$  的腐蚀电位也是在逐渐下降。从图中还可以看出，四种富锌涂层的  $E_{\text{corr}}$  变化差异很大，Zn 粉含量高的涂层  $C_1$  的  $E_{\text{corr}}$  在整个浸泡过程中要比其它两种涂层的  $E_{\text{corr}}$  更负，说明在此过程中涂层  $C_1$  对钢铁的保护作用要强。

涂层腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  的变化可能与腐蚀介质的渗透有关。浸泡开始时，Zn 粉与水性聚氨酯有机层形成致密的涂层，聚氨酯有机层耐水性好、吸水率低，有效地阻止了 NaCl 电解液等侵蚀性物质的渗透；随着浸泡时间的增加，部分锌被腐蚀，有机层部分周围有一定的微孔，含量较多的 Zn 粉起阴极保护作用，Zn 粉的腐蚀产物沉积在 Zn 表面或涂层的孔隙处，屏蔽了水、氧及其它腐蚀性离子的侵入，封闭了漆膜中的微孔，使 Zn 粉的“牺牲”变得缓慢，从而提高了涂层的防腐蚀能力。与文献报道的结果<sup>[80]</sup>类似，锌粉对钢铁的保护作用在于锌粉腐蚀产物对涂层的“自修复能力”。

#### 4.3.3 富锌涂层的电化学阻抗谱

为了进一步证明上述结果，文中选择了  $C_1$  和  $C_3$  两种涂层进行电化学交流阻抗测试。图 4-3 是涂层  $C_1$  和  $C_3$  浸泡 5 天后的 EIS 谱图。

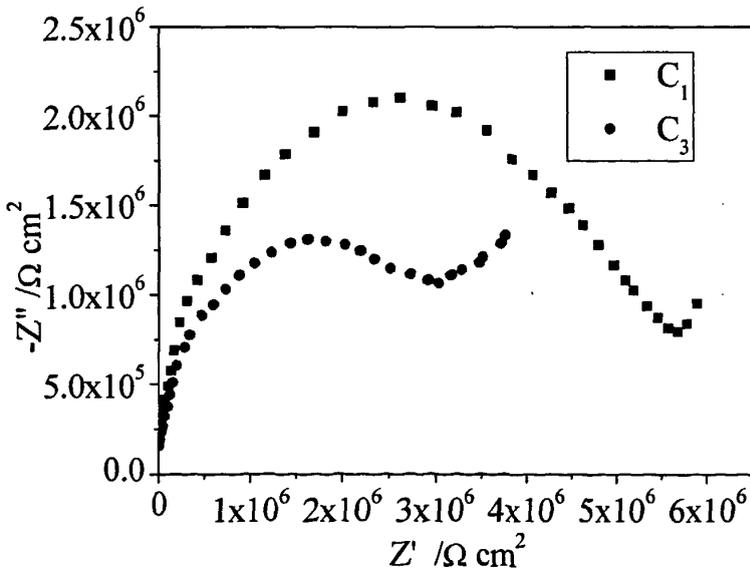


图 4-3 涂层  $C_1$  和  $C_3$  浸泡 5 天后的 EIS 谱图

从图 4-3 的 EIS 谱图中可以看出，两种涂层都具有较大的阻抗，并且  $C_1$  的阻抗值要大于  $C_3$  的阻抗值。因为从涂层的结构上看，水性聚氨酯作为有机层将

Zn 粉粘结并包裹起来,使 Zn 粉颗粒之间的粘结增强,Zn 粉颗粒之间充分交联,涂膜强度增大,也使涂层中 Zn 粉颗粒之间的缝隙减小,增强涂层的致密性;同时,耐水性好的聚氨酯有机层起到了很好的屏蔽作用,将水和 NaCl 溶液等侵蚀性物质和 Zn 粉颗粒隔离开来,故两种涂层的阻抗值都很大。另外,Zn 粉含量高的涂层 C<sub>1</sub>表现出较大的阻抗值,这是由涂层的组分决定的,Zn 粉含量越高,涂层致密性就越好<sup>[80]</sup>,因此 Zn 粉含量高的涂层 C<sub>1</sub>其阻抗谱呈现较大的阻抗弧。

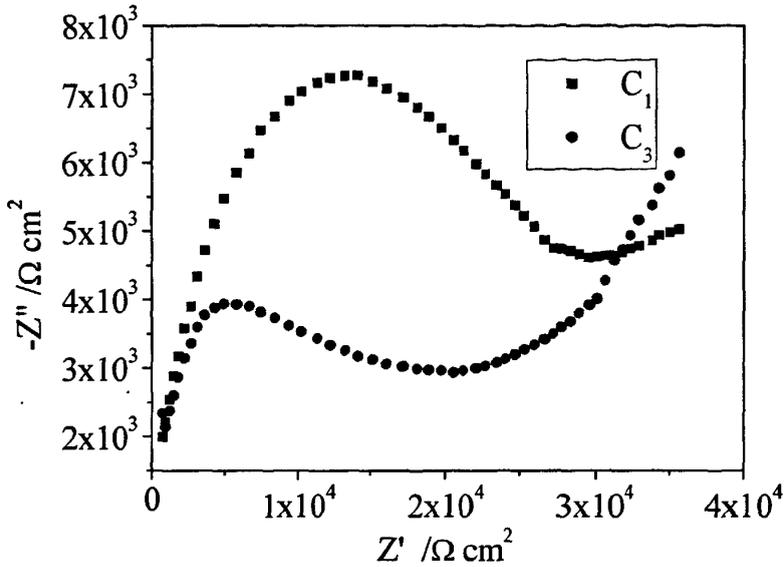


图 4-4 涂层 C<sub>1</sub> 和 C<sub>3</sub> 浸泡 80 天后的 EIS 谱图

图4-4给出了涂层C<sub>1</sub>和C<sub>3</sub>浸泡80天后的EIS谱图。随着腐蚀浸泡的进行,从图中可以看到涂层C<sub>1</sub>和C<sub>3</sub>同浸泡初期相比,阻抗值已大为减少,说明腐蚀介质已经渗透到涂层中的Zn粉颗粒表面,可依然可以看出阻抗值 $R(C_1) > R(C_3)$ 。虽然耐水性优异的聚氨酯有机层起到了很好的屏蔽作用,但由于有机层是很薄的一层,浸泡时间太长就会被电解液破坏,电解液渗透到Zn粉表面,使大量Zn粉发生阳极溶解反应,腐蚀产物沉积在Zn粉颗粒之间以及涂层中的空隙处,而Zn粉含量较高的C<sub>1</sub>则具有明显的屏蔽作用,相反C<sub>3</sub>的Zn粉含量较少,富Zn涂层不能形成明显的阻挡层,其腐蚀产物对涂层不能起到封闭作用,因此较高的R值表明高锌粉含量降低了富锌涂层中水、氧及其它腐蚀性离子在涂层中传递速度,这就证明了Zn粉含量高的涂层的防蚀性能好。

同时比较了未改性水性聚氨酯富锌涂层(Zn粉含量90%)在3%NaCl溶液中的电化学交流阻抗,如图4-5所示。从图中可以看出,未改性涂层的阻抗值明显小于改性后涂层的阻抗值,并且在浸泡20天后,未改性涂层阻抗值下降很多,宏观观察在涂层表面有黄褐色锈状物,说明电解液已经到达基体,引起钢片腐

蚀。

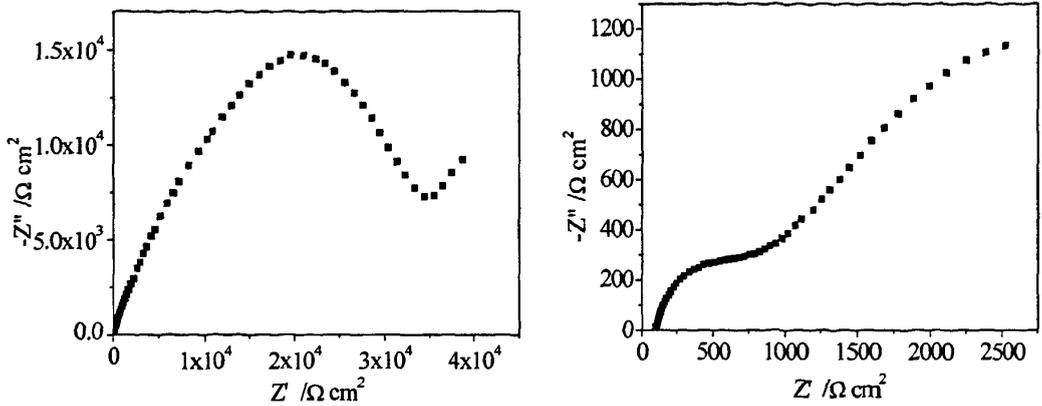


图 4-5 (a)未改性涂层浸泡 5 天后的 EIS 谱图；(b)未改性涂层浸泡 20 天后的 EIS 谱图

从改性与未改性涂层的电化学阻抗谱中我们可以得出，改性后的水性聚氨酯涂层表现出良好的耐水性能，起到了较好的防腐蚀效果，其耐蚀性能明显优于未改性水性聚氨酯涂层。

经 Zview2 软件拟合得到样品电极界面的等效电路如图 4-6 所示。其中  $R_s$  为溶液电阻， $R_{coat}$  为涂层阻抗， $C_{coat}$  为涂层电容， $R_{corr}$  为电荷转移阻抗， $C_{dl}$  是双电层电容。

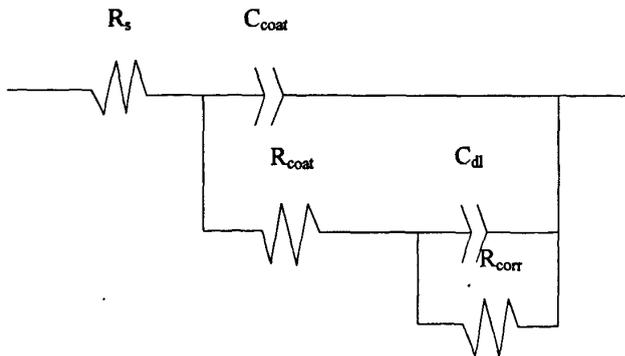


图 4-6 交流阻抗等效电路图

图 4-7 同时给出了涂层 C1 浸泡 90 天后的 EIS 测试谱图及拟合结果。从图中可以看出，使用图 4-6 的等效电路对原始数据拟合的效果很好，是合理的。

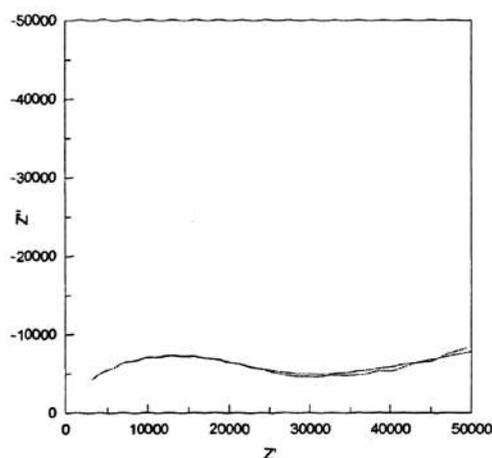


图 4-7 涂层 C<sub>1</sub> 浸泡 90 天后的 EIS 及拟合效果图

#### 4.3.4 富锌涂层的 SEM 表面形貌特征

C<sub>1</sub> 和 C<sub>3</sub> 在 3%NaCl 溶液中经 30 天腐蚀浸泡后腐蚀形貌分别如图 4-8(a)和 (b)所示。从两幅图比较可以看出, C<sub>1</sub> 涂层中紧附于金属表面的一层显得比较致密, 明显好于 C<sub>3</sub> 中所出现的形貌, 表明经过 30 天浸泡后涂层 C<sub>3</sub> 的保护性弱于 C<sub>1</sub>。C<sub>1</sub> 呈现这一结果的原因是经过一段时间浸泡后, 电解液渗透到 Zn 粉表面引起 Zn 粉的腐蚀, 但由于 C<sub>1</sub> 中 Zn 粉含量较高(90%), Zn 粉腐蚀后形成的腐蚀产物填充在涂层的微孔中, 保证了涂层的致密性, 防止腐蚀介质向基材表面渗透, 增强涂层对腐蚀介质的屏蔽性能; 而 C<sub>3</sub> 中 Zn 粉含量较少(77%), 不能形成足够的腐蚀产物沉积在涂层的空隙处、形成明显的阻挡层, 故屏蔽效果不如 C<sub>1</sub>。

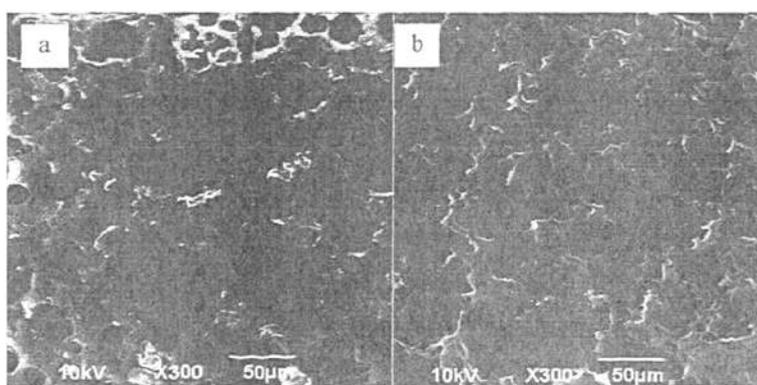


图 4-8 浸泡 30 天后涂层的 SEM 图: (a)C<sub>1</sub>; (b)C<sub>3</sub>

### 4.3.5 富锌涂层的 XRD 研究

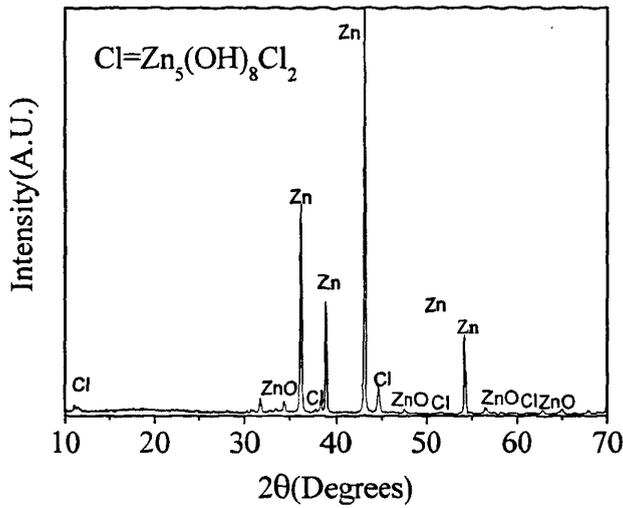


图 4-9 涂层 C<sub>1</sub> 浸泡 30 天后的 XRD 图

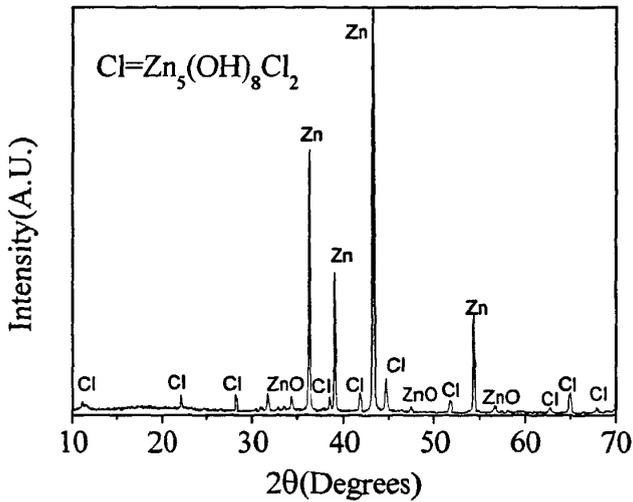


图 4-10 涂层 C<sub>3</sub> 浸泡 30 天后的 XRD 图

图 4-9 和 4-10 给出了涂层 C<sub>1</sub> 和 C<sub>3</sub> 浸泡 30 天后的 XRD 图。从上面图中可以看出涂层 C<sub>3</sub> 中腐蚀产物  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  的比例要高于涂层 C<sub>1</sub>。谢德明<sup>[81]</sup>提出  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  的产生需要有锌粉腐蚀产生的  $OH^-$  和易于与 NaCl 电解液接触两个条件，涂层 C<sub>3</sub> 中由于锌粉含量低于涂层 C<sub>1</sub>，故不能形成足够的腐蚀产物堵塞涂层中的空隙，所以有很高比例的锌粉可以与 NaCl 溶液接触，并被腐蚀产生  $OH^-$ ，而涂层 C<sub>1</sub> 因为锌粉含量高，涂层中的空隙较少，电解液不容易渗入，故  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  的比例就相对较少，这就解释了图 4-9 和 4-10 的区别，说明涂层 C<sub>1</sub> 比 C<sub>3</sub> 有较好的耐蚀性能。

#### 4.4 本章小结

(1) 以上章中合成的耐水性良好的水性聚氨酯树脂为基料制备了不同锌粉含量的富锌涂料，通过稳态极化、腐蚀电位、交流阻抗等电化学测试和扫描电镜及能谱等分析方法对改性聚氨酯的富锌涂层进行表征。

(2) 利用电化学测试方法与未添加蓖麻油改性的水性聚氨酯富锌涂料的耐蚀性能进行了比较，蓖麻油改性水性聚氨酯的低吸水率提高了富锌涂料的防腐蚀性能。

(3) 电化学测试和扫描电镜表面观察表明锌粉含量的增加可以提高涂层耐蚀性能，锌粉含量为 90% 时，涂层的耐蚀性能最佳。

(4) 从涂层  $C_1$  和  $C_3$  浸泡 30 天后的 XRD 图中我们得出， $C_3$  中的腐蚀产物  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  比例要高于  $C_1$ ，说明涂层  $C_1$  中空隙较少，电解液不易渗入，耐蚀性能好于  $C_3$ 。

## 第五章 有机硅改性水性聚氨酯及其富锌涂层耐蚀性能的研究

### 5.1 引言

水性聚氨酯是以水作为分散介质的新型材料之一，具有无毒、无害、环保、节能等优点，但单一的水性聚氨酯乳液的分子结构中引入了亲水基团-COOH、-SO<sub>3</sub>H 等，存在固含量低，涂膜的光泽、耐水性和机械强度差等缺点。为了提高乳液及涂膜的性能，扩大推广应用范围，需对水性聚氨酯乳液进行适当的改性。有机硅作为集有机物和无机物功能于一体，具有特殊分子结构的化合物，它具有表面能低、疏水性好等优点，因此利用有机硅材料改性水性聚氨酯，近年来引起了广泛关注。

目前国内外针对有机硅改性水性聚氨酯的方法按有机硅的结构主要分为4种<sup>[82]</sup>：①硅醇改性法；②羟烷基聚硅氧烷改性法；③烷氧基硅烷交联改性法；④氨烷基聚硅氧烷改性法。但由于有机硅与聚氨酯极性差异较大，由于相分离等问题严重影响了水性聚氨酯的性能，改性后水性聚氨酯经常出现涂膜力学性能明显降低、龟裂、缩孔等缺陷，且乳液贮存稳定性下降。

本章中采用硅烷偶联剂 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)改性水性聚氨酯，由于KH550是小分子物质，用其改性水性聚氨酯时解决了相容性差的问题<sup>[83]</sup>，在聚氨酯分子链段中引入硅氧烷结构，在乳化过程中通过烷氧基的水解缩合反应可以提高体系的交联度，从而降低聚氨酯涂膜的吸水率，同时硅氧烷自身的疏水性也有助于提高聚氨酯的耐水性。然后用有机硅改性水性聚氨酯为基料制备成富锌涂料，通过扫描电镜及能谱(SEM-EDS)、电化学等方法对改性聚氨酯的富锌涂层进行表征，研究了有机硅改性水性聚氨酯富锌涂层防腐蚀性能。

### 5.2 实验部分

#### 5.2.1 所用化学试剂

表 5-1 实验所用原材料

Reagents	Grade	Supplier
异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	工业级	青岛新宇田化工有限公司
聚四氢呋喃醚二醇(相对分子量为2000)	工业级	安徽安利合成革有限公司
二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)	分析纯	阿拉丁试剂公司
1, 4-丁二醇(BDO)	分析纯	国药集团
二羟甲基丙酸(DMPA)	工业级	江阴摩尔化工新材料有限公司
三羟甲基丙烷(TMP)	分析纯	国药集团
$\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550)	工业级	南京康普顿曙光有机硅化工有限公司

N-甲基吡咯烷酮(NMP)	分析纯	国药集团
丙酮	分析纯	国药集团
三乙胺(TEA)	分析纯	国药集团
乙二胺(EDA)	分析纯	国药集团
锌粉	分析纯	国药集团
氧化锌	分析纯	国药集团
低碳钢	工业级	马钢

聚四氢呋喃醚二醇 PTMG, 使用前在 120℃, 0.09 MPa 下真空脱水 1 h; 二羟甲基丙酸(DMPA), 工业级, 使用前在 110℃烘箱中干燥 2h; 丙酮, 使用前用 4A 分子筛脱水处理。

### 5.2.2 KH550 改性水性聚氨酯的制备

将聚四氢呋喃醚二醇加入四口烧瓶中, 装上温度计、搅拌装置和回流冷凝器, 加入 IPDI 和少量的 DBTDL, 升温至 75℃ 反应 2h; 然后添加亲水扩链剂 DMPA(用少量 NMP 溶解) 和适量丙酮, 反应 1h 后加入小分子扩链剂 BDO 和交联剂 TMP, 保温反应至 -NCO 含量达到理论值后, 加入  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷继续反应 1h 后降至室温。加入与二羟甲基丙酸等摩尔量的三乙胺作为成盐剂中和上述预聚体, 反应 10min, 加入去离子水进行高速剪切分散并用乙二胺扩链, 制得固含量为 45% 的有机硅改性水性聚氨酯乳液(其中  $n(\text{NCO}): n(\text{OH})$  为 1.4, DMPA 质量分数为 5%, BG 质量分数为 4%, TMP 质量分数为 2%)。

### 5.2.3 水性聚氨酯富锌涂料的配制

水性聚氨酯富锌涂料配方见表 5-2, 配制方法见上章 4.2.2。三种涂层 Zn 粉含量占固体的百分数分别为 90%、84%、77%。

表 5-2 KH550 水性聚氨酯富锌涂料配方

编号	水性聚氨酯(固含量 45%)/g	锌粉/g	氧化锌/g	去离子水/g
S <sub>1</sub>	18.0	72.0	0	10.0
S <sub>2</sub>	18.0	67.0	5.0	10.0
S <sub>3</sub>	18.0	62.0	10.0	10.0

### 5.2.4 分析测试方法

有机硅 KH550 改性水性聚氨酯预聚体中 -NCO 含量的测定、红外光谱、乳液贮存稳定性、吸水率和力学性能见 3.2.3。

有机硅 KH550 改性水性聚氨酯富锌涂层的电化学测试方法见 4.2.4。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 有机硅改性水性聚氨酯红外光谱分析

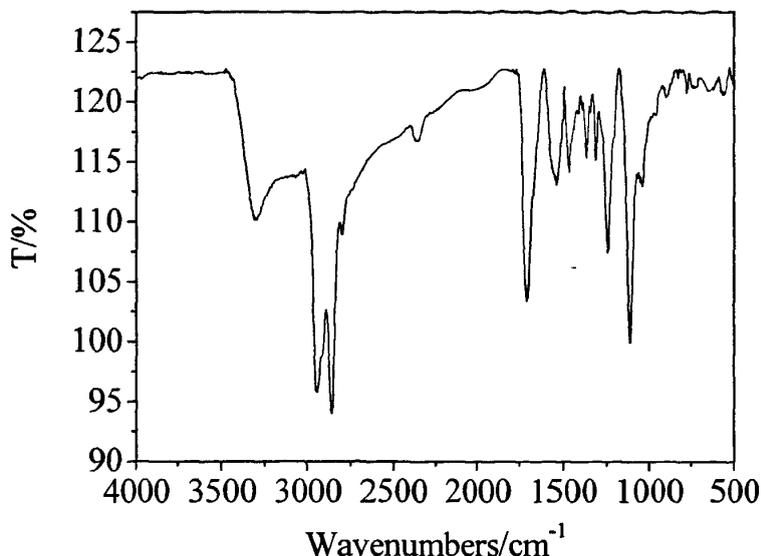


图 5-1 有机硅 KH550 改性的水性聚氨酯红外谱图

图 5-1 给出了有机硅 KH550 改性水性聚氨酯的红外光谱图。谱图中  $3480\text{cm}^{-1}$  处的羟基特征峰消失，同时在  $3300\text{cm}^{-1}$  和  $1544\text{cm}^{-1}$  处出现 N-H 的特征吸收峰，这些都表明 NCO 基和羟基全部反应生成氨基甲酸酯基。KH550 在  $3416\text{cm}^{-1}$ <sup>[84]</sup> 处存在  $-\text{NH}_2$  的伸缩振动吸收峰，而在改性后的水性聚氨酯红外谱图中此峰消失，说明  $-\text{NH}_2$  已全部与  $-\text{NCO}$  反应。另外，KH550 在  $968\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  的吸收峰，而在图中此峰也消失了，表明 KH550 已水解形成特征峰在  $1080\text{cm}^{-1}$  处的 Si-O-Si 结构。

### 5.3.2 KH550 对水性聚氨酯的交联机理

由上述分析可知，KH550 已经接枝到聚氨酯预聚体链段中，并发生了水解缩合反应。在预聚体反应期间，首先是 KH550 的  $-\text{NH}_2$  与  $-\text{NCO}$  反应，生成三乙氧基硅烷封端的聚氨酯预聚体，预聚体乳化分散后，Si-乙氧基水解得到 Si-OH，而 Si-OH 不稳定进一步脱水缩合生成 Si-O-Si 键，实现交联<sup>[85]</sup>。反应过程如图 5-2 所示。

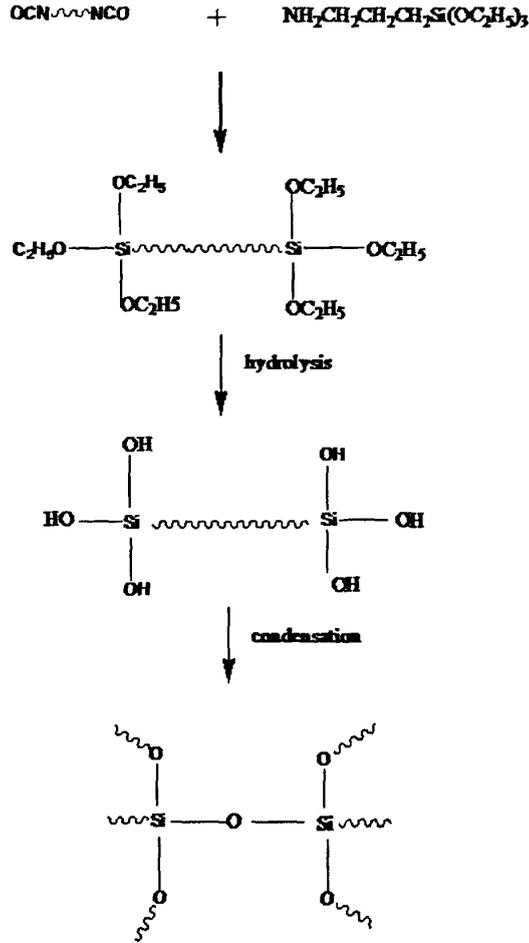


图 5-2 KH550 改性水性聚氨酯的交联机理

由此可见KH550能够明显提高水性聚氨酯体系中的交联度，使得分子链的运动受阻，分子链刚性增强，体系硬度提高。随着KH550用量的增加，交联密度逐渐增大，形成大分子三维网状结构，大分子链间的交联链束缚了分子链的移动，则水分子难以渗入到大分子链间进行溶胀，有效地改善了水性聚氨酯的耐水性能。

### 5.3.3 KH550 添加量对水性聚氨酯性能的影响

#### 5.3.3.1 KH550 含量对水性聚氨酯乳液性能的影响

表 5-3 为未添加 KH550 改性的水性聚氨酯和不同添加量 KH550 改性水性聚氨酯乳液的稳定性测试结果。由于有机硅和水性聚氨酯极性差异较大，严重影响了乳液的稳定性，因此在储存过程中经常会出现沉淀等现象。有机硅偶联剂 KH550 虽然为小分子化合物，在一定意义上解决了相容性问题，但其通过水解缩合形成交联结构，随着 KH550 用量的增加，体系的交联度逐渐增大，粒径变

大，从而导致乳液的稳定性下降。

表 5-3 不同含量 KH550 制备的水性聚氨酯乳液性能

KH550/%	0	1	2	3	4	5
乳液外观	蓝相透明	蓝相透明	蓝相半透明	蓝相半透明	蓝相乳白不透明	乳白不透明
机械稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	有沉淀
冻融稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	有沉淀
贮存稳定性	>6 个月	<4 个月				

注：n(NCO): n(OH)为 1.4, DMPA 质量分数为 5%, BG 质量分数为 4%, TMP 质量分数为 2%

5.3.3.2 KH550 含量对水性聚氨酯涂膜力学性能的影响

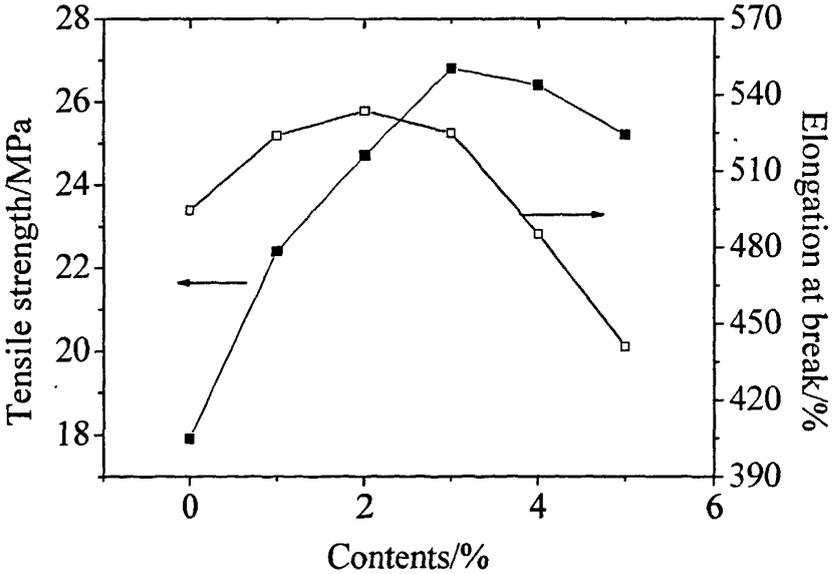


图 5-3 KH550 含量对涂膜力学性能的影响

图 5-3 给出了 KH550 含量对水性聚氨酯涂膜力学性能的影响(其余物质所占比例不变)。从图中可以看出，少量 KH550 改性的水性聚氨酯涂膜的力学性能都有不同程度的提高。这是因为有机硅化合物分子间吸引力低，分子具有较好的柔韧性，其回弹性好，故聚氨酯涂膜的断裂伸长率增加；同时预聚体分散

到水中后，KH550 通过自身的水解缩合形成交联结构，导致涂膜硬度提高，拉伸强度上升。随着 KH550 含量的增加，乳液稳定性下降，拉伸强度和断裂伸长率都有所降低。因此 KH550 添加量不宜太多，否则会影响聚氨酯涂膜的力学综合性能。

### 5.3.3.3 KH550 含量对水性聚氨酯涂膜耐水性能的影响

内乳化法制备的水性聚氨酯由于在分子链中引入了亲水性基团，因此涂膜的吸水率往往都很大，这就限制了水性聚氨酯的使用范围。利用有机硅改性水性聚氨酯的目的就是希望能改善其耐水性，降低吸水率。

水性聚氨酯涂膜的吸水率主要与两个因素有关：一是聚氨酯本身的亲水性，这与聚氨酯分子链段中亲水基团的含量有关；二是聚氨酯分子链段间的相互作用力，它与分子的极性、形成氢键的多少和交联度的大小等有关，因此改善其耐水性可以通过增加体系的交联度实现。从图5-4中可以看出，随着KH550用量的增加，体系中的交联度明显增加，聚合物的自由体积减少，分子链的活动受到较多的约束，同时相邻交联点间的链长变短，水分子相对来说难以渗入到大分子链间发生溶胀作用，因而涂膜的吸水率降低，即耐水性提高。

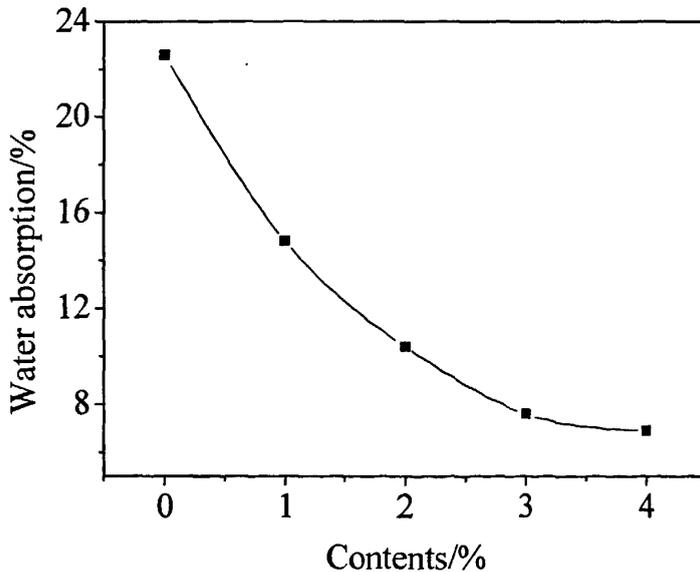


图 5-4 KH550 含量对水性聚氨酯涂膜吸水率的影响

从表5-3中我们可以看出KH550的含量并非越大越好，当体系中KH550含量过大时，交联密度也会相应增加，形成过多的交联结构，乳液粒径逐渐增大，从而导致乳液稳定性下降。因此只有选择合适的KH550含量，控制反应体系中合适的交联密度，才能得到性能优越的水性聚氨酯产品。结合上述KH550含量对水性聚氨酯涂膜力学性能的影响，综合考虑选择KH550的用量为3%。

### 5.3.4 KH550改性水性聚氨酯富锌涂层稳态极化曲线分析

图5-5为KH550改性水性聚氨酯富锌涂层S<sub>1</sub>~S<sub>3</sub>和未添加KH550改性的水

性聚氨酯富锌涂层S<sub>0</sub>(锌粉含量为90%)的稳态极化曲线图。由图可知,当工作电极表面涂有改性后富锌涂层S<sub>1</sub>时,其腐蚀电流密度要比未改性富锌涂层S<sub>0</sub>有所下降,当阳极电势增加至0.4V时,涂层S<sub>0</sub>的腐蚀电流密度达到30.7mA/cm<sup>2</sup>,而涂层S<sub>1</sub>只有7.5mA/cm<sup>2</sup>,说明KH550的引入能明显提高水性聚氨酯富锌涂层的耐蚀性能。同时,涂层中锌粉的含量对涂层的耐蚀性能有着一定的影响。

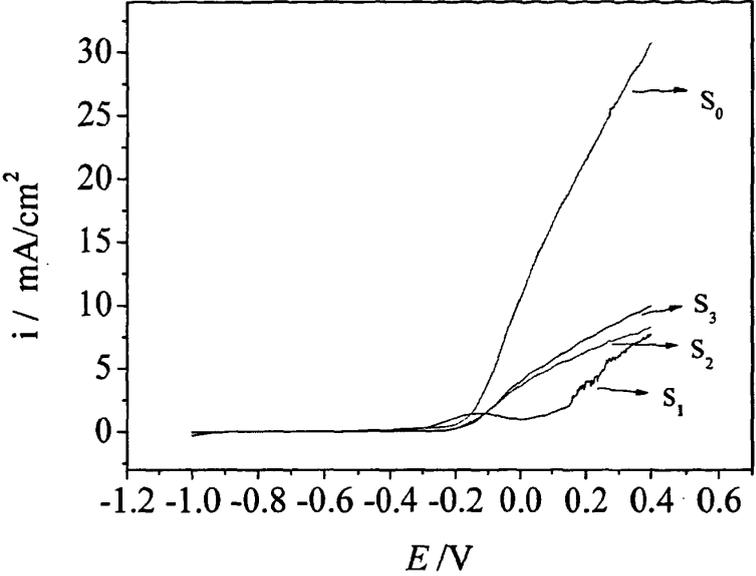


图 5-5 KH550 改性前后水性聚氨酯富锌涂层的稳态极化曲线

5.3.5 KH550 改性水性聚氨酯富锌涂层腐蚀电位随浸泡时间的变化

图 5-6 中研究了 KH550 改性水性聚氨酯富锌涂层 S<sub>1</sub>~S<sub>3</sub> 在 3% NaCl 电解液中的腐蚀电位 E<sub>corr</sub> 随浸泡时间的变化曲线。

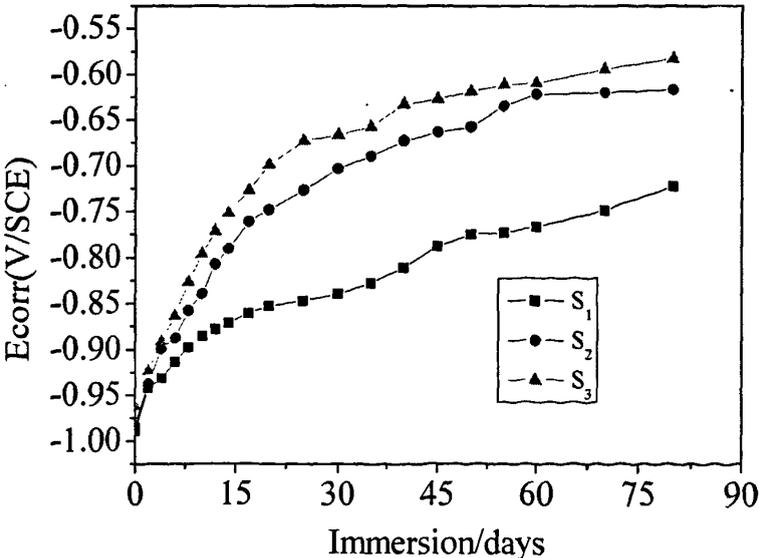


图 5-6 三种涂层的腐蚀电位 E<sub>corr</sub> 随着浸泡时间的变化曲线

由图中可以看出，在开始浸泡阶段，KH550改性的水性聚氨酯富锌涂层的  $E_{corr}$  都在  $-0.95V$  附近，处于  $Zn(E_{corr} = -1.1815V)$  和  $Fe(E_{corr} = -0.54112V)$  之间，说明三种涂层都能对基体A3钢起到阴极保护作用。随着浸泡时间的增加，三种涂层的  $E_{corr}$  逐渐上升，锌粉开始腐蚀形成腐蚀产物并起到保护阴极的作用。在浸泡80天后，涂层  $S_3$  的腐蚀电位  $E_{corr}$  上升至  $-0.6V$  以上，涂层的腐蚀电位要高于  $S_2$  和  $S_3$ ，说明锌粉含量对涂层的耐蚀性能有一定的影响，涂层  $S_1$  耐蚀性能最优。

### 5.3.6 KH550 改性水性聚氨酯富锌涂层的电化学阻抗谱

图 5-7 比较了 KH550 改性水性聚氨酯富锌涂层  $S_1$  和  $S_3$  浸泡 5d 后的电化学阻抗谱。从图中可以看出浸泡初期，体系的溶液电阻很小，而制备的富锌涂料由于 KH550 的引入，聚氨酯的交联密度增加，空间网状结构增多，吸水率很低，当工作电极表面有 KH550 改性水性聚氨酯富锌涂层存在时，电极界面的反应电阻很大，此时是耐水性好的聚氨酯有机层起到的屏蔽作用，其中锌粉含量高的涂层  $S_1$  反应电阻大于涂层  $S_3$ 。

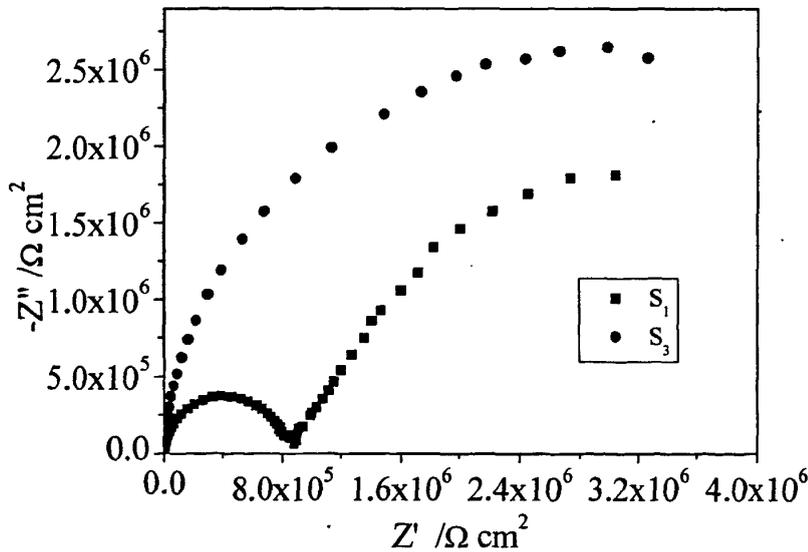


图 5-7 涂层  $S_1$  和  $S_3$  浸泡 5 天后的 EIS 谱图

从图 5-8 中可以看出涂层  $S_1$  和  $S_3$  在浸泡 80 天后，电极界面的反应电阻明显减小，电解液已经透过有机层引起锌粉的腐蚀，同时锌粉腐蚀后产生的腐蚀产物沉积在涂层的微孔中，起到了一定的屏蔽作用。高锌粉含量的涂层  $S_1$  因为能生成足够的腐蚀产物，故其反应电阻要高于锌粉含量相对较低的涂层  $S_3$ ，具有较好的防腐蚀性能。

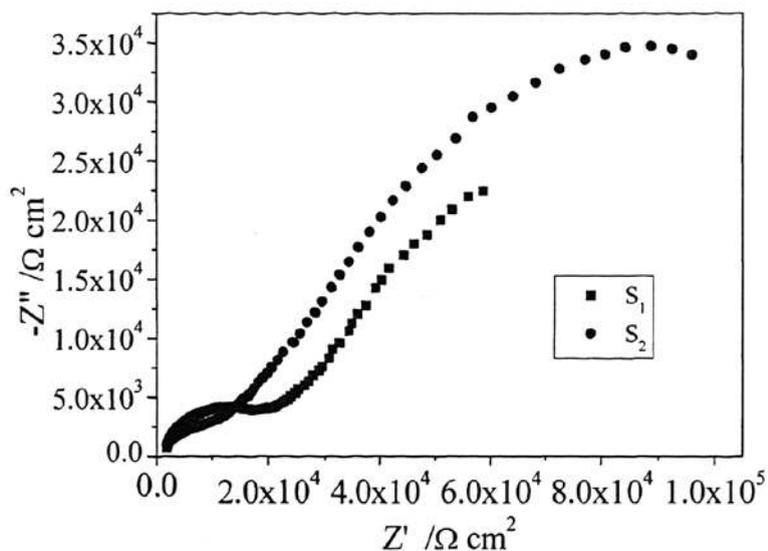


图 5-8 涂层 S<sub>1</sub> 和 S<sub>3</sub> 浸泡 80 天后的 EIS 谱图

### 5.3.7 KH550 改性水性聚氨酯富锌涂层的 SEM-EDS 图

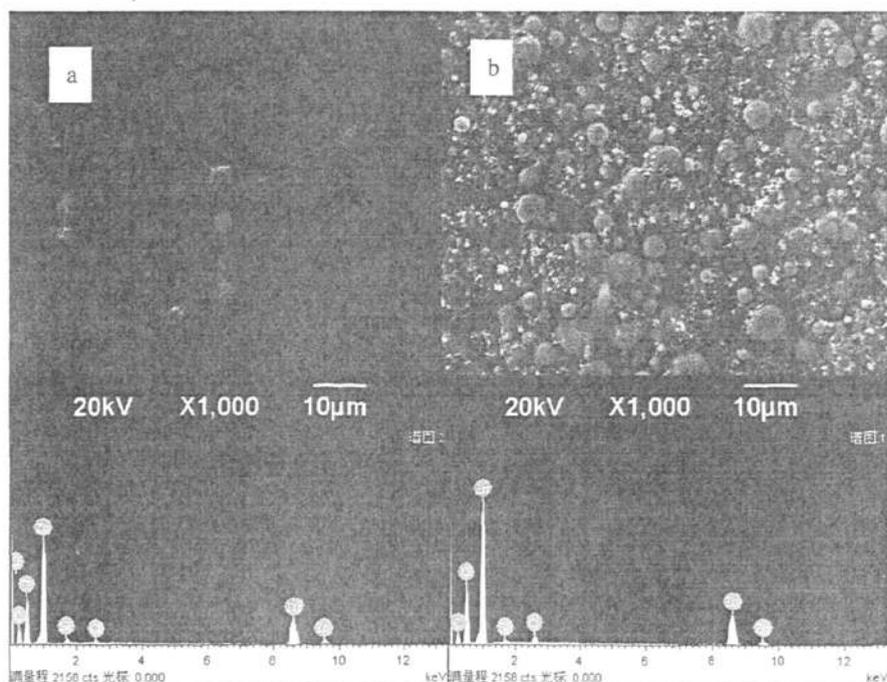


图 5-9 浸泡 30 天后涂层的 SEM-EDS 图: (a)S<sub>1</sub>; (b)S<sub>3</sub>

图 5-9 显示了涂层 S<sub>1</sub> 和 S<sub>3</sub> 在 3%NaCl 电解液中浸泡 30 天后的 SEM 表面形貌及 EDS 能谱图。由放大 1000 倍的 SEM 图比较可以看出，涂层 S<sub>1</sub> 在浸泡 30

天后，锌粉颗粒表面还存在有明显的聚氨酯有机层，而涂层 S<sub>3</sub> 表面的有机层大部分已经被破坏，有许多锌粉的腐蚀产物存在。从能谱图的元素分析可以看出，两者并没有什么区别，主要含有 Zn、Si、O、Cl、C 等元素，但涂层 S<sub>1</sub> 中 Si 元素的质量百分比为 1.95%，Cl 元素的质量百分比为 0.78%，而在涂层 S<sub>3</sub> 中 Si 元素的质量百分比为 1.07%，Cl 元素的质量百分比为 2.05%，说明涂层 S<sub>1</sub> 中有机硅 KH550 改性的水性聚氨酯有机层并未完全破坏，这是因为涂层 S<sub>1</sub> 中含有 90% 的锌粉，能够形成足够的腐蚀产物，填充涂层表层中的空隙，防止了电解液进一步渗入而引起内层的腐蚀，而涂层 S<sub>3</sub> 中锌粉含量相对较少，在表层不能形成足够的腐蚀产物，电解液渗透进涂层内层，导致外层的有机层受到腐蚀而脱落，所以能谱元素分析中涂层 S<sub>1</sub> 的 Si 元素含量要高于 S<sub>3</sub>，Cl 元素的增加是因为涂层 S<sub>3</sub> 中有较多的锌粉被腐蚀形成了含有 Cl 元素的腐蚀产物 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>。

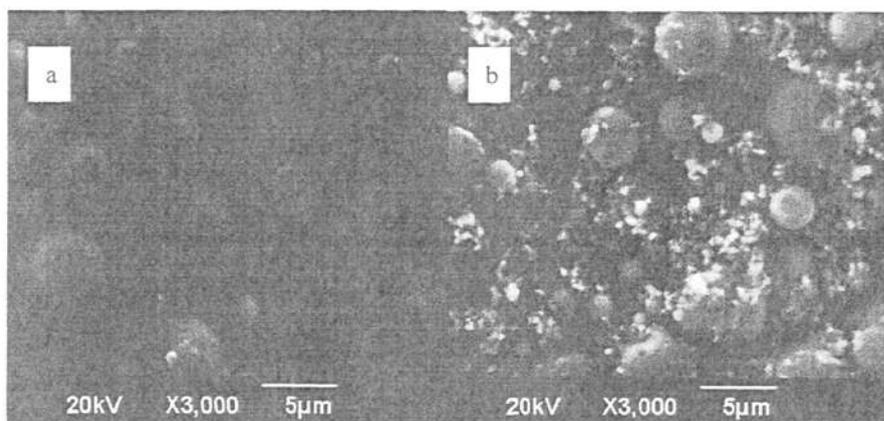


图 5-10 浸泡 30 天后涂层放大 3000 倍的 SEM 图：(a)S<sub>1</sub>；(b)S<sub>3</sub>

图 5-9 给出了涂层 S<sub>1</sub> 和 S<sub>3</sub> 放大 3000 倍的 SEM 图。从图中可以清楚看见图 b 中的白色腐蚀产物，虽然腐蚀产物将整个涂层固为一体，但并没有将孔隙完全堵塞，进而造成锌粉的腐蚀速度越来越快。而图 a 中只有极少的腐蚀产物，并且致密性较好，说明电解液并没有完全渗透进去而进一步引起锌粉的腐蚀。从上两张图可以证明锌粉含量高的涂层有利于减缓其腐蚀速率，提高耐蚀性能。

#### 5.4 本章小结

(1) 以小分子硅烷偶联剂  $\gamma$ -氨基三乙氧基硅烷(KH550)改性水性聚氨酯，解决了有机硅改性水性聚氨酯相容性差的问题，通过 IR 对水性聚氨酯的结构进行分析，证明聚氨酯结构中引入了 Si，并且 KH550 分子中的 Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 在预聚体分散乳化时水解形成 Si-O-Si 结构。

(2) 考察了 KH550 含量对水性聚氨酯乳液及其涂膜性能的影响。结果表明，增加 KH550 的含量，可以提高涂膜交联程度，降低吸水率，增强机械性能，当

KH550 含量在 2~3%之间时，涂膜的拉伸强度和断裂伸长率都出现极值。综合考虑，KH550 含量为 3%时，涂膜的性能最佳。

(3) 电化学测试和扫描电镜及能谱分析表明 KH550 改性水性聚氨酯吸水率的降低提高了水性聚氨酯富锌涂料的防腐蚀性能。本章富锌涂料的设计配方中，锌粉含量高的涂层，在浸泡过程中可以生产足够的腐蚀产物，填充涂层的空隙，增强富锌涂层在浸泡后期的屏蔽作用，提高涂层的耐蚀性能。

## 第六章 铝粉对富锌涂层耐蚀性能的影响

### 6.1 引言

铝粉具有优良的防锈性能和良好的屏蔽效应、较高的径厚比以及在涂料中分布均匀等优点，因此被广泛的应用于油墨、印刷和涂料等行业。

本章的研究内容是以 KH550 改性的水性聚氨酯为基料，制备高锌粉含量的富锌涂料，同时在涂料中引入少量的铝粉，考察其涂层在 3%NaCl 电解液中稳态极化曲线、腐蚀电位和交流阻抗等电化学行为的变化，并与高锌粉含量(90%)的富锌涂层进行比较。

### 6.2 实验部分

#### 6.2.1 所用化学试剂

表 6-1 实验所用原材料

Reagents	Grade	Supplier
KH550改性水性聚氨酯	/	自制
锌粉	分析纯	国药集团
氧化锌	分析纯	国药集团
铝粉	分析纯	国药集团
蒸馏水	/	自制
低碳钢	工业级	马钢

#### 6.2.2 水性聚氨酯富锌涂料的配制

水性聚氨酯富锌涂料的配方见表 6-2。 $S_1$  固含量为 90%， $A_1$  的固含量为 87%。

表 6-2 富锌涂料的配方

编号	水性聚氨酯(固含量 45%)/g	锌粉/g	铝粉/g	去离子水/g
$S_1$	18.0	72.0	0	10.0
$A_1$	18.0	70.0	2.0	10.0

#### 6.2.3 富锌涂层分析表征及电极制备

富锌涂层的电极制备及电化学测试方法见 4.2.3 和 4.2.4。

### 6.3 结果与讨论

#### 6.3.1 含有铝粉的富锌涂层的稳态极化曲线分析

图 6-1 为含有铝粉的富锌涂层和不含铝粉的富锌涂层的稳态极化曲线比较。由图中可以看出，当阳极电势逐渐增加时，涂层  $A_1$  的腐蚀电流密度要远小于涂层  $S_1$ 。虽然涂层  $S_1$  中锌粉含量高，能够形成足够的腐蚀产物堵塞涂层中的空隙，但不可避免的会有部分空隙曝露出来，电解液渗透进去，而涂层  $A_1$  中含

有铝粉，其标准腐蚀电位 (-1.66V) 比锌更低，故会先于锌粉发挥阴极保护作用，生成腐蚀产物填充涂层孔隙，降低涂层的孔隙度，屏蔽水、NaCl 溶液等腐蚀因子的渗透，减缓了涂层中锌粉的腐蚀，增强涂层的防腐蚀能力。所以涂层 A<sub>1</sub> 比起 S<sub>1</sub> 对基体钢铁要有更好的保护作用，耐蚀性能要好于涂层 S<sub>1</sub>。

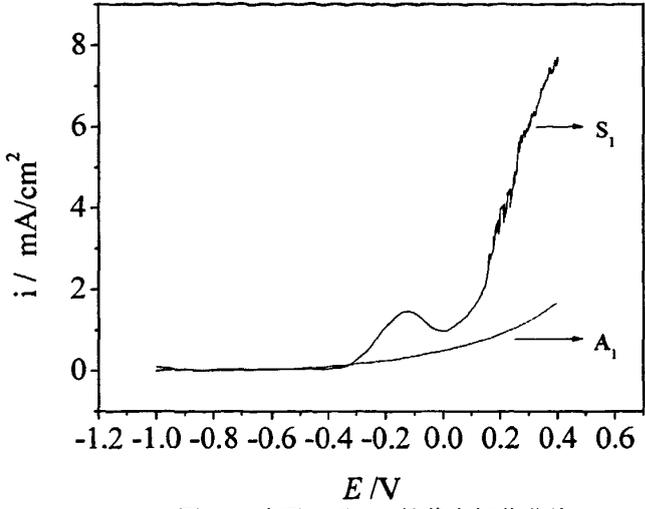


图 6-1 涂层 S<sub>1</sub> 和 A<sub>1</sub> 的稳态极化曲线

6.3.2 含有铝粉的富锌涂层腐蚀电位随浸泡时间的变化

图 6-2 中考察了含有铝粉的富锌涂层腐蚀电位的的变化曲线。图中比较可以看出，随着浸泡时间的变化，涂层 A<sub>1</sub> 和 S<sub>1</sub> 的腐蚀电位逐渐变正，但 A<sub>1</sub> 的腐蚀电位始终要负于 S<sub>1</sub>，说明 A<sub>1</sub> 的阴极保护作用要强于 S<sub>1</sub>，铝粉的引入起到了关键作用。

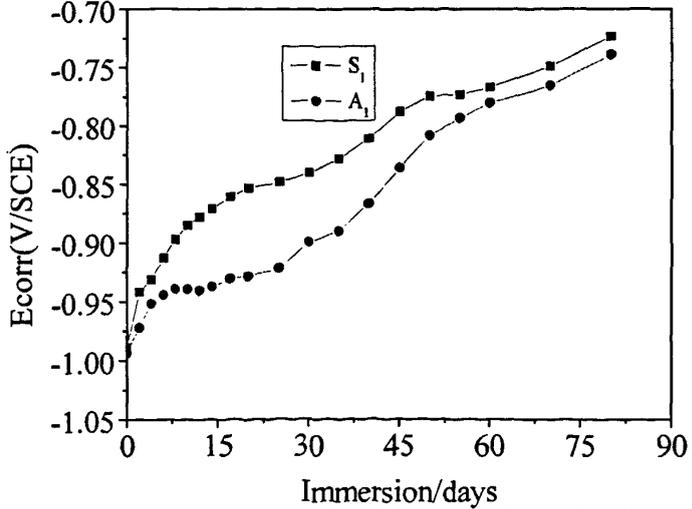


图 6-2 涂层 S<sub>1</sub> 和 A<sub>1</sub> 腐蚀电位随浸泡时间的变化曲线

### 6.3.3 含有铝粉的富锌涂层的电化学交流阻抗分析

图 6-3 比较了涂层  $S_1$  和  $A_1$  浸泡 80 天后的电化学阻抗谱。从图中的交流阻抗图可以看出, 添加了铝粉的涂层  $A_1$  在长时间浸泡后, 其反应电阻要高于涂层  $S_1$ , 说明其耐蚀性能要好于  $S_1$ , 这是因为在富锌涂层的浸泡后期, 阴极保护作用已经基本不存在, 此时腐蚀产物的屏蔽起到关键作用, 而涂层  $A_1$  中的铝粉因先于锌粉腐蚀, 产生了腐蚀产物, 堵塞了涂层的微孔, 具有较好的屏蔽效果, 故能表现出较好的耐蚀性能。

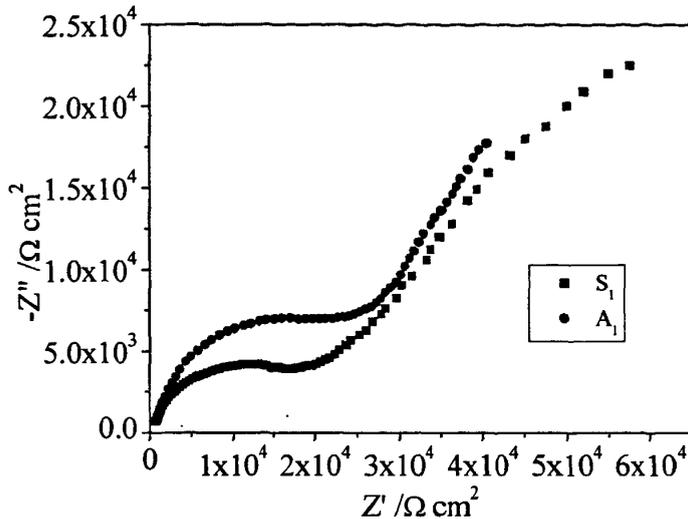


图 6-3 涂层  $S_1$  和  $A_1$  浸泡 80 天后的交流阻抗图

## 6.4 本章小结

(1) 在改性聚氨酯的富锌涂层中引入了铝粉, 考察了含有铝粉富锌涂层  $A_1$  的稳态极化曲线、腐蚀电位和交流阻抗的变化, 并与富锌涂层  $S_1$  (锌粉含量 90%) 进行比较。

(2) 比较结果表明添加少量的铝粉能相对提高涂层的耐蚀性, 这是因为铝的腐蚀电位要低于锌, 会先于锌粉被腐蚀, 产生腐蚀产物堵塞涂层孔隙, 起到较好的屏蔽作用, 降低了水分子和电解液离子穿透涂膜的迁移运动能力, 减缓腐蚀过程, 从而提高涂层的防腐蚀能力。

## 第七章 结论

本文通过可再生生物资源蓖麻油和小分子有机硅KH550改性水性聚氨酯,获得了耐水性优异的水性聚氨酯,并通过红外光谱对树脂进行表征,考察了聚氨酯涂膜的耐水性性能和力学性能。然后以该树脂为基料制备成不同含量锌粉的富锌涂料,采用SEM-EDS、XRD、稳态极化曲线、腐蚀电位和交流阻抗等手段对改性后水性聚氨酯的耐蚀性能进行了研究,得出如下结论:

1. 以可再生的蓖麻油(CO)和环氧树脂E-44接枝改性水性聚氨酯,针对原料配方和工艺对乳液及涂膜性能的影响,进行了大量的制备实验,得出在 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 为1.4, DMPA质量分数为4%, CO质量分数为7%, E-44质量分数为4%, TMP质量分数为1%的实验条件下,涂膜的综合性能最佳,吸水率仅为3%左右。同时考察了蓖麻油含量对水性聚氨酯涂膜耐水性能和力学性能的影响。结果表明,增加蓖麻油的含量,可以提高涂膜的耐水性能,蓖麻油进一步加大时,涂膜吸水率会有所增加,当蓖麻油含量为7~8%时,涂膜的耐水性能最佳;随着蓖麻油含量的增加,涂膜的断裂伸长率呈下降趋势,拉伸强度增加,在6.5%左右时出现极值,断裂强度为30.9MPa。

2. 以蓖麻油改性的耐水性良好的水性聚氨酯树脂为基料制备成不同锌粉含量的富锌涂料,通过稳态极化、腐蚀电位、交流阻抗等电化学测试和扫描电镜及能谱等分析方法对改性聚氨酯的富锌涂层进行表征。利用电化学测试方法与未添加蓖麻油改性的水性聚氨酯富锌涂料的耐蚀性能进行了比较,证明了蓖麻油的引入降低了聚氨酯涂膜的吸水率,从而提高了富锌涂料的防腐蚀性能。电化学测试、扫描电镜表面观察和X射线衍射表明涂层中锌粉含量的增加可以提高其耐蚀性能。在本文的实验条件下,锌粉含量为90%时,涂层的耐蚀性能最佳。

3. 以小分子硅烷偶联剂 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)改性水性聚氨酯,解决了有机硅改性水性聚氨酯相容性差的问题,同时因为KH550分子中的 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 在预聚体分散乳化时水解形成 $\text{Si-O-Si}$ 结构而增加了体系的交联度。结果表明,增加KH550的含量,可以提高涂膜交联程度,降低吸水率,增强机械性能,当KH550含量在2~3%之间时,涂膜的拉伸强度和断裂伸长率都出现极值,其中拉伸强度为26.8MPa,断裂伸长率为533.6%。综合考虑,KH550含量为3%时,涂膜的性能最佳。

电化学测试和扫描电镜及能谱分析表明KH550改性水性聚氨酯富锌涂料的具有良好的防腐蚀性能,同时锌粉含量高的涂层,在浸泡过程中可以生产足够的腐蚀产物,填充涂层的空隙,增强富锌涂层在浸泡后期的屏蔽作用,提高涂层的耐蚀性能。

4. 少量铝粉的引入可以提高富锌涂层的耐蚀性能。铝的腐蚀电位要低于锌,在浸泡过程中会先于锌粉被腐蚀,产生腐蚀产物堵塞涂层孔隙,有效地阻

止了水、氧和电解液等腐蚀物质的渗入，起到较好的屏蔽作用，在一定程度上提高了涂层的耐蚀性能。

## 参考文献

- [1] 李兵.金属的腐蚀与防护[J].金属世界,2005(4):42-44.
- [2] 董志洪.表面处理钢板的现状与未来[J].中国钢铁业,2004(9):25-27.
- [3] 侯俭.金属的腐蚀与反腐蚀[J].金属世界,2005(2):46.
- [4] 魏宝明.金属腐蚀理论及应用[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [5] 徐亚伟.金属管道牺牲阳极的阴极保护设计施工[J].科技促进发展,2009(11).
- [6] Yoon Wing Y. Corrosion protection of steel structures and problems of some inorganic zinc rich paint and testing methods[J]. IES Journal, 1983, 23(2): 15-23.
- [7] Zhang YH, Jiao LF, Yuan HT, Miao YL, Wang QH, Liu L, Liu G, Liu SC, Wang YJ. Study on the electrochemical properties of MgNi-CuO hydrogen storage composite materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009,481(1-2):639-643.
- [8] 张静玉,刘庆峰,刘茜.Ti对Zn-Al合金薄膜耐腐蚀性能的影响[J].金属学报, 2009,45(10):1166-1170.
- [9] Zhu DC, Zhu CK, Sun Y, Tu MJ. Study on the corrosion behavior of Cu-Te series alloys in saturated NH<sub>4</sub>Cl solution[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007,36:143-145.
- [10] 张大全,陆柱.各类缓蚀剂开发和应用过程中环境影响的探讨[J].腐蚀与防护,1999,20(3):99-102.
- [11] 边洁,王威强,管从胜.金属腐蚀防护有机涂料的研究进展[J].材料科学与工程学报. 2003,21(5):769-772.
- [12] 王菁辉.金属防腐涂料的研究进展[J].石油化工腐蚀与防护, 2007(3).
- [13] 景遐斌,王利祥,王献红,耿延候,王佛松.导电聚苯胺的合成、结构、性能和应用[J]. 高分子学报, 2005(5):655-663.
- [14] 邓洪达,张三平,杨丽霞.不同地区大气曝晒对涂层耐蚀性能的影响 I.丙烯酸聚氨酯涂层[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007:274-278.
- [15] Wessling B. Effective corrosion protection with the organic metal polyaniline: Basic principles and recent progress[J]. Electroactive Polymers for Corrosion Control, 2003,843:34-73.
- [16] 谢德明,童少平,胡吉明,郑奕,王建明,张鉴清.多道富锌基涂层在NaCl溶液中的电化学行为研究[J]. 金属学报, 2004,40(7):749-753.
- [17] Zhou SX, Wu LM. Development of Nanotechnology-Based Organic Coatings[J]. Composite Interfaces, 2009,16(4-6):281-292.
- [18] 吴海江,杨飞英,卢锦堂.热镀锌层上改进型硅烷膜的耐蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009,29(2):119-122.

- [19] Yang DW, Song LB, Wang CF, Xiao ZL. Electrochemistry Study on Epoxy Resin to Anti-Corrosion Performance of Reinforced Bar in the Concrete [C]. Tms 2009 138th Annual Meeting & Exhibition - Supplemental Proceedings, Vol 3: General Paper Selections, 2009:735-740.
- [20] Marchebois H, Keddam M, Savall C, Bernard J, Touzain S. Zinc-rich powder coatings characterisation in artificial sea water-EIS analysis of the galvanic action[J].*Electrochimica Acta*, 2004,49(11):1719-1729.
- [21] Armas RA, Gervasi CA, Disarli A, Real SG, Vilche JR. Zinc-Rich Paints on Steels in Artificial Seawater by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J].*Corrosion*, 1992,48(5):379-383.
- [22] Gervasi C, Armas R, Di Sarli AR, Bucharsky EC, Real SG, Vilche JR. Corrosion monitoring of ZRP on steel by EIS to evaluate the performance of different coating formulations[J].*Materials Science Forum*, 1995,192-194, pt.1:357-362.
- [23] Knudsen OO, Steinsmo U, Bjordal M. Zinc-rich primers-Test performance and electrochemical properties [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005,54(3):224-229.
- [24] Meroufel A, Touzain S. EIS characterisation of new zinc-rich powder coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007,59(3):197-205.
- [25] Liu XW, Xiong JP, Lv YW, Zuo Y. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS[J].*Progress in Organic Coatings*, 2009,64(4):497-503.
- [26] Yang XH, Zhu WL, Li LG. Thermorheological properties of the waterborne zinc-rich coating from sodium silicate solution[J]. *Ceramics-Silikaty*, 2007,51(1):52-56.
- [27] 唐一文, 徐亮, 陈正华, 冯双龙, 龚书生. 碳纳米管改性的无极-有机水性富锌底漆的空蚀行为[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2008,54(1):51-54.
- [28] 王石青, 何德良, 丁庆云, 徐以兵, 高娟, 区永康. 模数对水性硅酸钾富锌涂层电化学行为的影响[J].*中国腐蚀与防护学报*, 2008,28(6):359-362, 368.
- [29] 谢德明, 童少平, 冯海, 张鉴清. 锌粉形态对富 Zn 涂层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学行为的影响[J]. *金属学报*, 2005,41(7):769-774.
- [30] Feliu S BR, Bastidas J M, et al. Mechanism of cathodic protection of zinc-rich paints by electrochemical impedance spectroscopy: I. Barrier stage[J]. *Coatings Technology*, 1989,61(775):63-69.
- [31] Feliu S BR, Bastidas J M, et al. Mechanism of cathodic protection of

- zinc-rich paints by electrochemical impedance spectroscopy: II. barrier stage[J]. *Coatings Technology*, 1989,61(775):71-76.
- [32] Morcillo M, Barajas R, Feliu S, Bastidas JM. A-Sem Study on the Galvanic Protection of Zinc-Rich Paints[J]. *Journal of Materials Science*, 1990,25(5):2441-2446.
- [33] Brevoort CH. In organic zinc-rich coatings and galvanizing: a comparison[J]. *J Protective Coatings and Linings*, 1996,13(9):66-74.
- [34] Hare CH. Zinc-rich primers I design principle[J]. *J Protective Coatings and Linings*, 1998,15(7):17-38.
- [35] 李伟宏,戴永年.环氧树脂防腐涂料的研究[J].*云南化工*,2004,31(2):7-8.
- [36] Huang Y, Zheng H, Yang CJ, Wei Q, van Ooij W, Palanivel V, et al. Non-VOC water-based Sol-Gel/silane-based corrosion protection coating[J]. *Surface Engineering: Coating and Heat Treatments, Proceedings*, 2003:115-121.
- [37] Celebi UB, Vardar N. Investigation of VOC emissions from indoor and outdoor painting processes in shipyards[J]. *Atmospheric Environment*, 2008,42(22):5685-5695.
- [38] Baur T. New VOC-free 100% PU polyols based on renewable resources for 2pack applications[J]. *8th International Conference Advances in Coating Technology, ACT '08*, 2008:106-115.
- [39] 宋海香, 罗运军, 罗巨涛, 林洪升, 瞿少敏. 聚醚硅氧烷二元醇改性水性聚氨酯的合成及性能[J].*上海交通大学学报*, 2006,40(7):1249-1252, 1256.
- [40] Zhou S, Aorigele, Peng W. Preparation and thermal performances of polyurethane films from acetic acid lignin[J]. *Research Progress in Pulping and Papermaking*, 2006:869-872.
- [41] Xie YM, Peng W, Zeng SQ. Synthesis of Polyurethane Composite with Acetic Acid Lignin[C].*Proceedings of International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology 2008: Iccpb '08, Vol 2*, 2008:39-42.
- [42] Xiao R, Yin D, Fan W, Sun G. Compatibility and interactions in polyacrylonitrile/soy protein isolate/polyurethane blends[J].*E-Polymers*, 2009.
- [43] Wang P, Xie YM, Zhan HY, Gan DN, Yang HT, Li SL. Synthesis of polyurethane composite with lignocellulosic material[C]. *2nd International Symposium on Technologies of Pulping, Papermaking and Biotechnology on Fiber Plants, Proceedings*, 2004:587-590.
- [44] Da-Kong Lee H-BT. Aqueous Polyurethane Dispersions Derived from Polycarbonatediols[J].*Journal of Applied Polymer Science*,

2004(94):1723-1729.

- [45] Miao KZ, Lou BY, Xu B. Research on anti-corrosion property of high-solid epoxy/polyurethane coating of magnesium alloys[J]. *Evaluation, Inspection and Monitoring of Structural Integrity*, 2008:389-394.
- [46] 吴校彬,傅和青,黄洪,陈焕钦.防腐涂料用水性聚氨酯-环氧树脂-丙烯酸酯复合分散液的合成与性能[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2007,19(4):296-299.
- [47] M. Angeles Perez-Liminana FA-A. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2001,15(5):33-37.
- [48] Cui GJ, Fan HL, Xia WB, Ai FJ, Huang J. Simultaneous enhancement in strength and elongation of waterborne polyurethane and role of star-like network with lignin core[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008,109(1):56-63.
- [49] Bao LH, Lan YJ, Zhang SF. Synthesis and properties of waterborne polyurethane dispersions with ions in the soft segments[J]. *Journal of Polymer Research*, 2006,13(6):507-514.
- [50] Cui GJ, Xia WB, Chen GJ, Wei M, Huang J. Enhanced mechanical performances of waterborne polyurethane loaded with lignosulfonate and its supramolecular complexes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007,106:4257-4263.
- [51] 罗春晖,瞿金清,陈焕钦.水性聚氨酯的交联改性及其性能[J]. *高校化学工程学报*, 2009,23(4):650-654.
- [52] Zhang XD, Qu JQ, Chen HQ. Progress in study and preparation of polyurethane-acrylate hybrid emulsion[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2003,32(4):31-36.
- [53] Adler H J JK, Bettina V B. Polyurethane macromers new building blocks for acrylic hybrid emulsions with outstanding performance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001,43(4):251-257.
- [54] Gao C, Xu X, Ni J, Lin W, Zheng Q. Effects of Castor Oil, Glycol Semi-Ester, and Polymer Concentration on the Properties of Waterborne Polyurethane Dispersions[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2009,49(1):162-167.
- [55] 孙揭阳,郁平.水性聚氨酯树脂的改性及应用研究[J]. *化学世界*, 2005(8):475.
- [56] Hui W, Hong ZC. A novel method of utilizing the biomass resource: rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF)[J]. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 2007:95-102.

- [57] Kurimoto Y, Takeda M, Doi S, Tamura Y, Ono H. Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood[J]. *Bioresource Technology*, 2001,77(1):33-40.
- [58] Zhang FA, Yu CL. Application of a silicone-modified acrylic emulsion in two-component waterborne polyurethane coatings[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2007,4(3):289-294.
- [59] Alma MH, Basturk MA, Digrak M. New polyurethane-type rigid foams from liquified wood powders[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2003,22(17):1225-1228.
- [60] Y.Kurimoto MT, A.Koizumi et al. Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood With polymeric MDI[J]. *Bioresource Technology*, 2000,74:151-157.
- [61] Seung-Kyu Ha HCB. Characteristics of polyurethanes incorporating starch granules[J]. *Polymer*, 2002,43:6227-5234.
- [62] Yongshang Lu LT, Françoise Berzin et al. Innovative plasticized starch films modified with Waterborne polyurethane from renewable resources[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005,61:174-182.
- [63] Sandip D.Dessai JVP, Vjiay Kumar sinha. Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2003,23:393-399.
- [64] 罗义,沈慧芳,陈焕钦.蓖麻油添加量对脂肪族水性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液性能的影响[J]. *涂料工业*, 2008,38(5):40-42.
- [65] Shelke NB, Sairam M, Halligudi SB, Aminabhavi TM. Development of transdermal drug-delivery films with castor-oil-based polyurethanes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007,103(2):779-788.
- [66] JAND WON SEO BKK. Preparations and properties of waterborne polyurethane/nanosilica composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2005,54:123-128.
- [67] Yen Meng-shung TP-y. Study on polyethylene glycol/polydimethylsiloxane mixing soft-segment waterborne polyurethane from different mixing processes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003,90:233-243.
- [68] 查全性.电极过程动力学导论[M].北京:科学出版社,2002:226
- [69] 戴震,李莉,张海龙,许戈文.植物油改性水性聚氨酯的研究现状[J]. *中国涂料*, 2009,24(2):16-18.
- [70] 柯志峰,王国有,夏正斌,陈焕钦.单组分水性聚氨酯的改性研究进展[J]. *粘接*, 2009,9(4):73-76.
- [71] 黄先威,肖鑫,易翔,肖歌良.水性环氧防腐涂料的研制[J]. *电镀与涂饰*,

- 2005,24(1):50-53.
- [72] 周立新,杨卓如.水性环氧防腐涂料的研制[J].电镀与涂饰,2007,26(4):28-31.
- [73] 路学刚,杜厚俊,温静.工业生产中聚氨酯预聚物 NCO 含量测定方法的改进[J].粘接,2006,27(5):29-30.
- [74] 黄洪,谢筱薇,傅和青,陈焕钦.多重改性水性聚氨酯乳液的合成及性能[J].华南理工大学学报,2006,6(5):57-61.
- [75] Jang J Y, Jhon Y K, Chang L W. Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion[J].Colloids and Surfaces A, 2002,196(2):135-143.
- [76] Werner J Black, Valentino J Tramontano.Properties of crosslinked polyurethane dispersions[J].Progress in Organic Coatings, 1996,27:11-15.
- [77] 金志来,杨建军,张建安,吴庆元,吴明元.聚氨酯防腐涂料研究进展[J].涂料技术与文摘,2008,12(1):8-11.
- [78] 瞿金清,陈焕钦.环保型聚氨酯涂料的研究进展[J].现代化工,2003,11(5):22-26.
- [79] 鲍俊杰,张海龙,刘都宝,许戈文.磺酸盐型水性聚氨酯的合成与性能研究[J].中国胶粘剂,2008,17(12):32-35.
- [80] 谢德明,胡吉明,童少平,王建明,张鉴清.锌粉含量及表面沾污对环氧富锌漆电化学行为的影响[J].金属学报,2004,40(1):103-108.
- [81] 谢德明,富锌涂层的电化学研究.浙江大学博士学位论文,2002.
- [82] 叶青萱.硅氧烷改性聚氨酯水分散液[J].化学推进剂与高分子材料,2007,5(1):7-13.
- [83] 鲍亮,徐洪耀,吴振玉,方敏,光善仪.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.
- [84] Benrashid R NGL, Linn K H,et al. Surface characterization of segmented siloxane-urethane block copolymers[J].Appl Poly Sci, 1993,49:523-537.
- [85] 鲍亮,有机硅/丙烯酸酯改性水性聚氨酯的合成及性能研究,安徽大学硕士学位论文,2006.

## 攻读硕士学位期间发表的论文

1. 李学良, 孙炜. 水性聚氨酯的蓖麻油和环氧改性及其富锌涂层耐蚀性能研究, 电镀与涂饰(已录用).
2. 李学良, 孙炜. 蓖麻油改性的水性聚氨酯涂料的制备及其防蚀性能, 广东化工(已录用).