



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107722830 B

(45)授权公告日 2019.09.17

(21)申请号 201710998889.0

(22)申请日 2017.10.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107722830 A

(43)申请公布日 2018.02.23

(73)专利权人 长春顺风新材料有限公司
地址 130000 吉林省长春市宽城区新秀街
268号长春装备制造产业开发区轨道
客车零配件产业园7号厂房

(72)发明人 张文强 周龙 李梅 朱东红
沈娜 李花晶

(74)专利代理机构 沈阳亚泰专利商标代理有限
公司 21107

代理人 卢萍

(51)Int.Cl.

C09D 187/00(2006.01)

C09D 127/18(2006.01)

C09D 5/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 104877517 A,2015.09.02,

CN 105086663 A,2015.11.25,

CN 105385310 A,2016.03.09,

CN 103897304 A,2014.07.02,

审查员 郝洪波

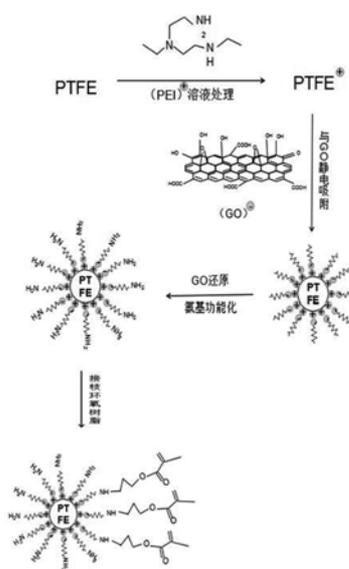
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

一种耐候性环保防腐涂料的制备方法

(57)摘要

本发明属于涂料制备的技术领域,尤其涉及一种耐候性环保防腐涂料的制备方法。通过将聚乙烯亚胺溶液处理后的聚四氟乙烯乳液以静电吸附的方式与氧化石墨烯结合,然后还原氧化石墨烯并氨基功能化后接枝水性环氧树脂,从而将三者以化学键的方式结合为一个整体,有效提高了AGP在水性环氧树脂基体中的分散性和相容性,并增加了树脂基体的交联度,有效改善水性基体涂料的阻隔性,大大改善了涂层的耐候性和防腐性。



1. 一种耐候性环保防腐涂料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、取1.2-1.6g固含量20%-40%为聚四氟乙烯PTFE乳液分散到80-150mL浓度为0.01 - 0.05g/ml十二烷基苯磺酸钠SDBS表面活性剂的水溶液中,50 - 80KHz超声处理45min;然后加入30-50ml浓度为0.01g/ml聚阳离子聚乙烯亚胺PEI水溶液,200 - 350r/min下磁力搅拌15min,备用;

步骤2、将2 - 3.2g氧化石墨烯与0.5-0.8g 步骤1处理的PTFE乳液在200-280r/min下机械搅拌5 - 8min混合后,加入100-160ml水合肼,在80℃条件下还原8小时,得到还原石墨烯包覆的PTFE杂化材料RGOP;

步骤3、将1- 1.8gRGOP分散到300- 400 ml乙醇中,50 - 80KHz下超声处理30min后,将其加入到 500ml 的单口烧瓶中,然后缓慢滴加1. 79 g 3-氨丙基三甲氧基硅氧烷 APTMS,混合物在600 - 800 r /min条件下加热回流6 h,之后冷却到室温,去掉上层清液,底物用乙醇和水分别洗涤3次,-15℃至-20℃下冷冻干燥12h,得到氨基化石墨烯包覆聚四氟乙烯复合材料AGP;

步骤4、取10-40gAGP,加入到100 - 200g水和100 - 200g水性环氧树脂的混合液中,200 - 350r/min下磁力搅拌5 - 10min,即得氨基化石墨烯包覆聚四氟乙烯 /水性防腐涂料的母液;

步骤5、取25-50g水性固化剂与 50- 100g水混合均匀后,再与氨基化石墨烯包覆聚四氟乙烯 / 水性防腐涂料的母液按 1:3 - 4的质量比例混合即可。

2. 如权利要求1所述的耐候性环保防腐涂料的制备方法,其特征在于,所述水性环氧树脂为Ar555 环氧树脂、H228A环氧树脂、E44 环氧乳液、E51 环氧乳液或E20 环氧乳液。

3. 如权利要求1所述的耐候性环保防腐涂料的制备方法,其特征在于,所述的水性固化剂为Aq419、H228B、W651或 W650。

4. 如权利要求1所述的耐候性环保防腐涂料的制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

步骤1.取1.3g固含量30%的聚四氟乙烯乳液分散在100 ml浓度为0.02g/ml的十二烷基苯磺酸钠SDBS表面活性剂的水溶液中,70 KHz下超声45min,然后将40ml浓度为0.01g/ml聚阳离子聚乙烯亚胺PEI水溶液加入到PTFE乳液中,260r/min下磁力搅拌15min;

步骤2.将2.4g氧化石墨水分散液与0.6g步骤1处理的PTFE乳液在220 r/min下搅拌5 min混合后,加入150 ml水合肼在80℃条件下还原8小时,得到还原石墨烯包覆的PTFE杂化材料RGOP;

步骤3将1 .5 g RGOP分散到350 ml乙醇中,70 KHz下超声30min,随后将其加入到500ml 的单口烧瓶中,然后缓慢滴加 1. 79 g 3-氨丙基三甲氧基硅氧烷 APTMS,混合物在650r /min下加热回流6 h,之后冷却到室温,去掉上层清液,底物用乙醇和水分别洗涤3次,-18℃条件下冷冻干燥12h,得到氨基化石墨烯包覆聚四氟乙烯复合材料AGP;

步骤4.取 30gAGP,加入到 150g水和150gAr555环氧树脂的混合液中,300r/min下磁力搅拌10min,即得聚四氟乙烯/氨基化石墨烯 / 水性防腐涂料的母液;

步骤5.取 30g H228B与 60 g水混合均匀后,再与聚四氟乙烯/氨基化石墨烯 / 水性防腐涂料的母液按 1:4 的比例混合即可。

一种耐候性环保防腐涂料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于涂料制备的技术领域,尤其涉及一种耐候性环保防腐涂料的制备方法。

背景技术

[0002] 金属材料因其优异的力学性能而成为应用最广泛的材料,然而金属腐蚀却严重影响了其使用寿命,并造成巨大的经济损失。近年来随着钢结构建筑的日益增多,钢结构建筑的防护受到极大关注。在各种防腐技术中,水性涂料防腐蚀技术具有许多独特的优越性,是最经济环保,应用最广泛的有效保护方法。然而,室外钢结构在自然环境的影响下,涂层的耐候性受到极大削弱。耐候性是决定涂层寿命一个至关重要的因素,涂层因长时间受到日晒,风雨,冷热等自然气候因素的影响,使用寿命明显降低。水性涂料的耐候性差(室外涂层的使用寿命一般为3—5年)极大地影响了其使用寿命,所以提高涂层的耐候性是涂料研究方向的一个重点。

发明内容

[0003] 针对上述问题,本发明的目的在于提供一种耐候性环保防腐涂料的制备方法,该涂料的制备方法能有效改善水性基体涂料的阻隔性,提高涂料的防腐性能和耐候性能,该方法填料用量小,制备过程温和、环保、能耗低,适合实际生产应用。

[0004] 为了实现上述目的,本发明提供的耐候性环保防腐涂料的制备方法,包括以下步骤。

[0005] 步骤1、取1.2-1.6g聚四氟乙烯(PTFE)乳液(固含量20%-40%)分散到80-150mL十二烷基苯磺酸钠(SDBS)表面活性剂的水溶液(0.01 - 0.05g/ml)中,超声处理45min(50 - 80KHz);然后加入30-50ml聚阳离子聚乙烯亚胺(PEI)水溶液(0.01g/ml),磁力搅拌15min(200 - 350r/min),备用。

[0006] 步骤2、将2 - 3.2g氧化石墨烯与0.5-0.8g 步骤1处理的PTFE乳液通过机械搅拌5 - 8min(200-280r/min)混合后,加入100-160ml水合肼,在80℃条件下还原8小时,得到还原石墨烯包覆的PTFE杂化材料(RGOP)。

[0007] 步骤3、将1- 1.8gRGOP分散到300- 400 ml乙醇中,超声处理30min后(50 - 80KHz),将其加入到 500ml 的单口烧瓶中,然后缓慢滴加1. 79 g 3-氨丙基三甲氧基硅氧烷(APTMS),混合物在600 - 800 r /min条件下加热回流6 h,之后冷却到室温,去掉上层清液,底物用乙醇和水分别洗涤3次,冷冻干燥(-15℃至-20℃)12h,得到氨基化石墨烯包覆聚四氟乙烯复合材料(AGP)。

[0008] 步骤4、取10-40gAGP,加入到100-200g水和100-200g水性环氧树脂的混合液中,磁力搅拌5-10min(200-350r/min),即得氨基化石墨烯包覆聚四氟乙烯/水性防腐涂料的母液。

[0009] 步骤5、取25-50g水性固化剂与 50-100g水混合均匀后,再与氨基化石墨烯包覆聚

四氟乙烯 / 水性防腐涂料的母液按 1:3 - 4 的质量比例混合即可。

[0010] 所述水性环氧树脂为Ar555 环氧树脂、H228A环氧树脂、E44 环氧乳液、E51 环氧乳液或E20 环氧乳液等本领域常用的水性环氧树脂。

[0011] 所述的水性固化剂为Aq419、H228B、W651或 W650等本领域常用的水性固化剂。

[0012] 本发明的有益效果。

[0013] 本发明提出的一种耐候性环保防腐涂料的制备方法,通过将聚乙烯亚胺溶液处理后的聚四氟乙烯乳液以静电吸附的方式与氧化石墨烯结合,然后还原氧化石墨烯并氨基功能化后接枝水性环氧树脂,从而将三者以化学键的方式结合为一个整体,有效提高了AGP在水性环氧树脂基体中的分散性和相容性,并增加了树脂基体的交联度,有效改善水性基体涂料的阻隔性,大大改善了涂层的耐候性和防腐性。

[0014] 本发明采用的聚四氟乙烯 (PTFE),是由四氟乙烯经聚合而成的高分子化合物,具有优良的化学稳定性、耐腐蚀性、密封性、高润滑不粘性、电绝缘性和良好的抗老化耐力,聚四氟乙烯在-196-260℃的较广温度范围内均保持优良的力学性能,还具有不吸潮,不燃,对氧、紫外线均极稳定的特点,具有优异的耐候性;石墨烯是新兴的纳米碳材料,由碳原子组成的只有一层原子厚度的二维晶体,具有层片状的结构,对水、氧气和离子有很好的稳定性和阻隔性,用作涂料的填料时,可以起到良好的物理屏蔽作用,从而改善有机涂层的耐腐蚀性能;使用氨基化石墨烯包覆聚四氟乙烯与水性环氧树脂接枝,三者以化学键的方式结合为一个整体,不仅解决了聚四氟乙烯在涂层中的分散性和相容性,而且增加了涂层的交联度;消除了因填料的混合不均匀而致使的涂层开裂,使涂刷工艺更简单。本发明将具有优异耐候性的聚四氟乙烯引入到水性环氧树脂中,极大地提高了涂层的耐候性,增加了涂层的使用寿命。

附图说明

[0015] 图1 为聚四氟乙烯/氨基化石墨烯/环氧树脂相互作用机理图。

[0016] 图2 不同比例AGP复合涂层色差和老化时间的关系。

[0017] 图3 不同比例AGP复合涂层失光率和老化时间的关系。

[0018] 图4 AGP涂层乃奎斯特,其中图(a)清漆、图(b)AGP填料占整体复合涂料的质量百分比为1%、图(c)AGP填料占整体复合涂料的质量百分比为2%、图(d)AGP填料占整体复合涂料的质量百分比为3%。

[0019] 图5 AGP涂层附着力,其中图(a)清漆、图(b)AGP填料占整体复合涂料的质量百分比为1%、图(c)AGP填料占整体复合涂料的质量百分比为2%、图(d)AGP填料占整体复合涂料的质量百分比为3%。

具体实施方式

[0020] 下面结合实施例对本发明进行详细说明。

[0021] 实施例1。

[0022] 聚四氟乙烯/氨基化石墨烯/环氧树脂相互作用机理图,见图1。

[0023] 耐候性环保防腐涂料的制备方法,包括以下步骤。

[0024] 步骤1.取1.3g聚四氟乙烯乳液(固含量30%)分散在100 ml的十二烷基苯磺酸钠

(SDBS)表面活性剂的水溶液(0.02g/ml)中,超声45min(70 KHz),然后将40ml聚阳离子聚乙烯亚胺(PEI)水溶液(0.01g/ml)加入到PTFE乳液中,磁力搅拌15min(260r/min)。

[0025] 步骤2.将2.4g氧化石墨水分散液与0.6g步骤1处理的PTFE乳液通过搅拌5 min(220 r/min)混合后,加入150 ml水合肼在80℃条件下还原8小时,得到还原石墨烯包覆的PTFE杂化材料(RGOP)。

[0026] 步骤3将1.5 g RGOP分散到350 ml乙醇中,超声30min(70 KHz),随后将其加入到500ml 的单口烧瓶中,然后缓慢滴加 1.79 g 3-氨丙基三甲氧基硅氧烷(APTMS),混合物在650r /min下加热回流6 h,之后冷却到室温,去掉上层清液,底物用乙醇和水分别洗涤3次,-18℃条件下冷冻干燥12h,得到氨基化石墨烯包覆聚四氟乙烯复合材料(AGP)。

[0027] 步骤4.取 30gAGP,加入到 150g水和150gAr555 环氧树脂的混合液中,磁力搅拌10min(300r/min),即得聚四氟乙烯/氨基化石墨烯 / 水性防腐涂料的母液。

[0028] 步骤5.取 30g水性固化剂H228B与 60 g水混合均匀后,再与聚四氟乙烯/氨基化石墨烯 / 水性防腐涂料的母液按 1:4 的比例混合即可。

[0029] 采用标准UVA-340nm 波长的灯管对不同比例的AGP复合涂层(AGP填料占整体复合涂层的质量百分比)进行人工加速老化测试,制备涂层所得耐老化性能指标,见表1、图2和图3。

[0030] 表1 不同添加比例AGP复合涂料的粉化等级。

[0031]

老化时间/h	空白	1%	2%	3%
106	0	0	0	0
154	1	0	0	0
178	1	1	0	0
202	2	1	1	1
226	3	2	2	1

[0032] 由表1、图2和图3结果可知,随着AGP添加量的增多,涂层的抗粉化、抗变色能力和保光率都逐渐提高。

[0033] 实施例1制备涂层所得耐腐蚀性能指标AUTOLAB 84362电化学工作站测试涂层电化学交流阻抗,见图4;由图4电化学测试结果可知,随着涂层浸泡时间的增加,涂层阻抗值均有所下降;当浸泡时间达到720h时,图a出现感抗弧,表明腐蚀介质已到达涂层与金属的界面处,开始侵蚀金属,涂层已不再是一个完整的防护体系,涂层已失效;此时,(b)、(c)、(d)则在720h时还保持单容抗弧,说明此时的(b)、(c)、(d)涂层仍能很好的发挥防护效能,但其中图c的阻抗值最大,说明AGP添加量为2%时涂层防腐性能最好。

[0034] 采用PosiTest AT拉拔式附着力测试仪测试涂层力学性能,实施例1所制备涂层所得力学性能指标见图5;由图5附着力测试结果可以看出,AGP填料的添加可以有效增加环氧涂层与金属之间的作用力,其主要原因为环氧涂层在固化的过程中由于溶剂的挥发,会产生一些微观孔隙;而这些微观孔隙在涂层受到作用力时很容易发展成宏观裂纹,成为优先选择的断裂点;但AGP可以与环氧树脂发生反应,不仅增加了涂层的交联度,提高了涂层的抗应力能力,而且AGP填料会填充到这些孔隙之中,在涂层受到应力时,这些填料会在一定

程度上吸收应力并通过力的传递效应弱化甚至终止这些涂层受到应力后产生的微裂纹,从而有效提升了涂层与金属之间的附着力;但也不是添加量越多越好,从表中可以看出添加2% AGP的环氧树脂的附着力最大。

[0035] 由此可见,添加量为2%的AGP涂层综合性能最佳。

[0036] 本发明实施例1所制备涂层和国内同类产品的性能比较,见表2。

[0037] 表2 国内同类产品性能比较。

[0038]

产品	起始光泽 (%)	失光率 (%) 1000h	附着力 (Mpa)	600h盐雾情况	龟裂情况
丙烯酸涂层	97	26.6	7.21	中等腐蚀	25个月有龟裂
AGP环氧涂层	95	19.3	8.73	完好	35个月有轻微龟裂
聚氨酯涂层	92	27.1	7.84	轻微腐蚀	23个月有轻微龟裂
环氧涂层	94	28.9	8.07	轻微腐蚀	21个月有龟裂

[0039] 结果表明,AGP水性环氧涂层在耐候性、耐腐蚀性、力学性能等各方面都优于其他涂层,综合性能较绝大多数涂层高出30% - 50%。

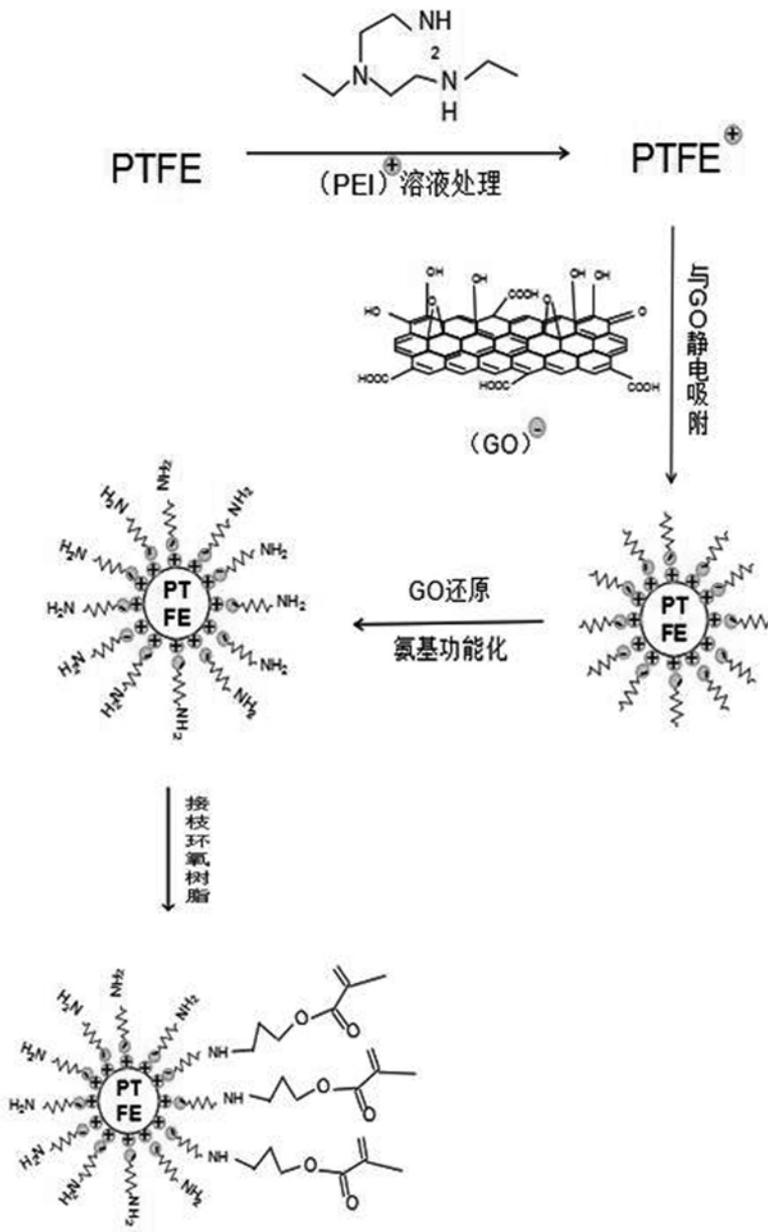


图1

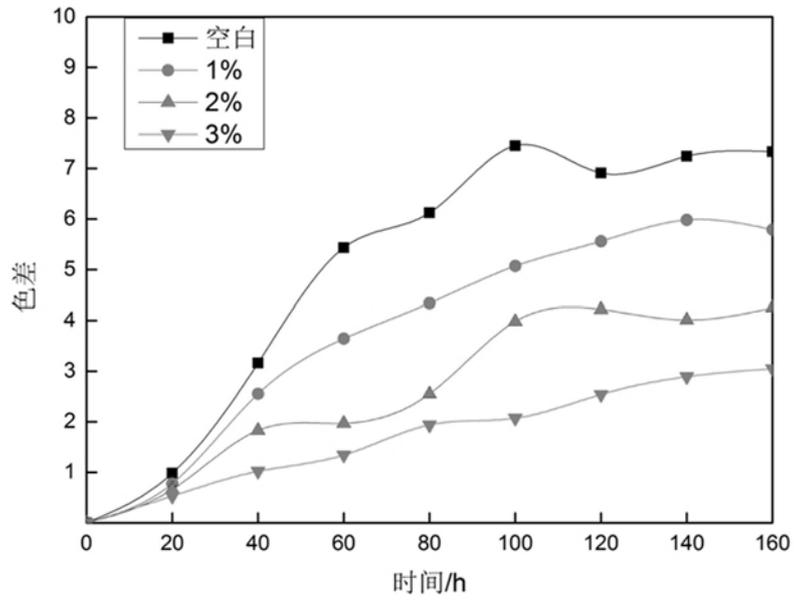


图2

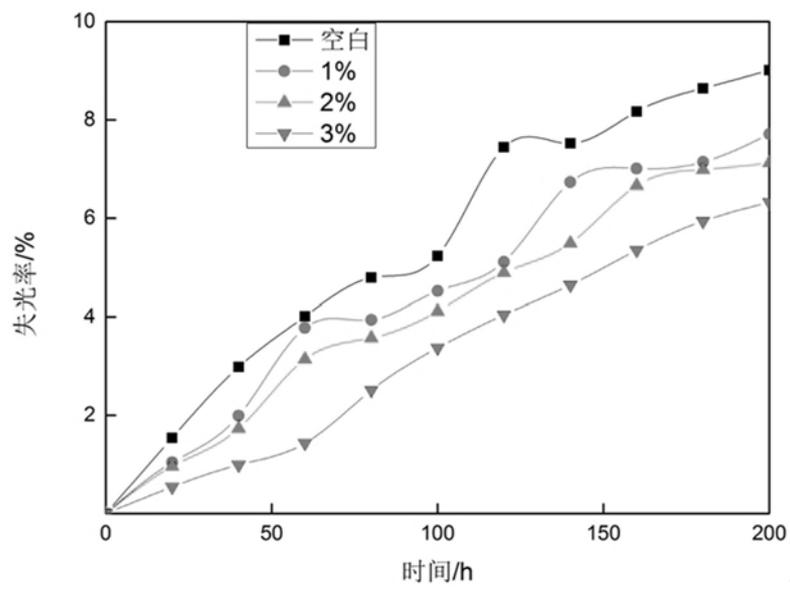


图3

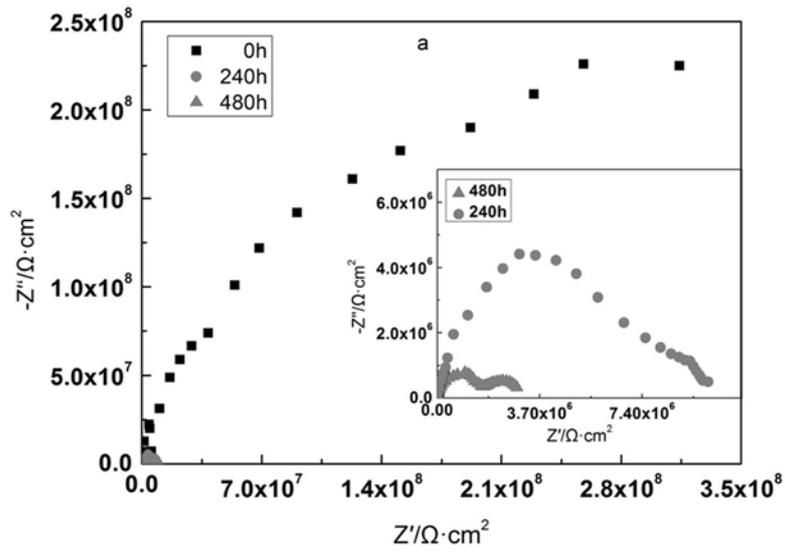


图4-a

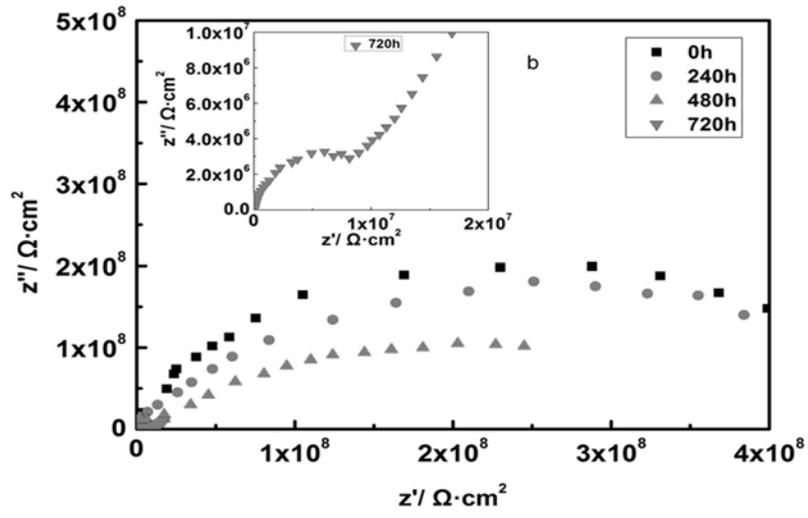


图4-b

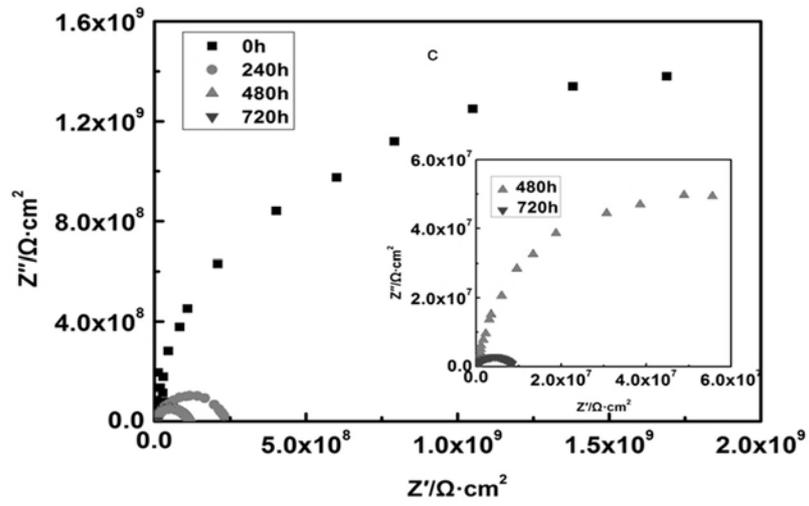


图4-c

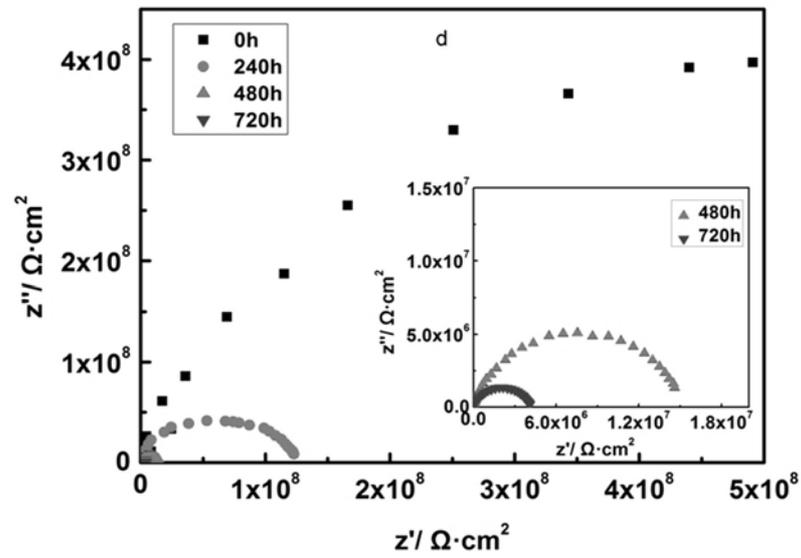


图4-d

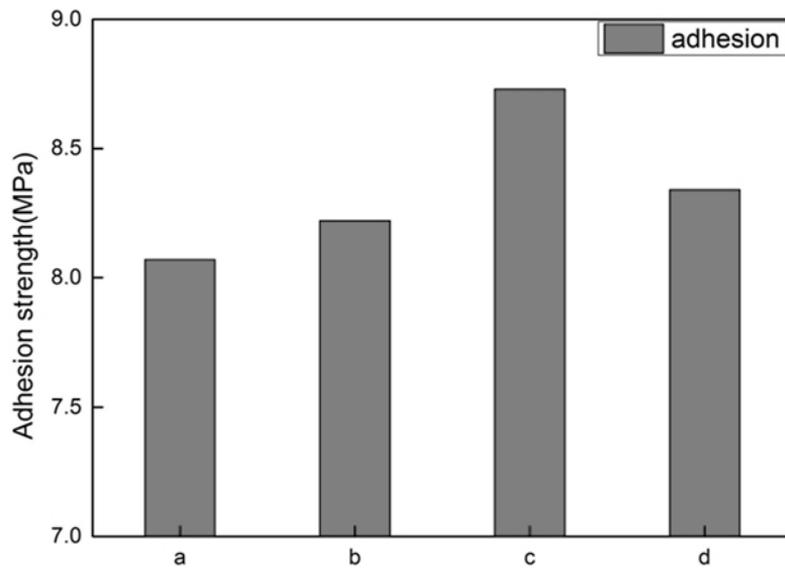


图5