纳米材料在防腐蚀涂料中的应用分析

邹武 田继忠 徐蕾 陈寅杰

(苏州市金能高新材料有限公司, 江苏 苏州 215000)

摘要 长期以来防腐蚀方法主要采用涂料涂装防腐蚀技术, 其在社会经济发展中发挥着重要作用。随着纳米材料技术的进步与发展, 研究防腐蚀涂料中纳米材料的应用具有现实意义。本文通过分析防腐蚀涂料的性能及特点, 发现其优势体现为长效性防护、表层厚膜化、超强附着力且应用较为简单, 针对纳米粒子特性展开了详细分析。纳米粒子自身有着独特的特点, 只有了解这一特点, 才能推进纳米粒子与防腐蚀涂料的融合, 提高涂料的使用性能。文章最后介绍了石墨烯纳米防腐蚀涂料、纳米改性丙烯酸树脂防腐蚀涂料、纳米黏土应用、有机硅改性丙烯酸酯纳米涂料的应用, 旨在为类似研究提供有益借鉴与参考。

关键词 纳米离子 纳米材料 防腐蚀涂料

中图分类号: TQ63

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2022)01-0053-03

运用涂料进行防腐工作已有数千年历史, 先人们在木器防腐与装饰时就开始利用大漆, 如今已有了很高的实际应用水平。随着人们广泛使用钢铁等金属材料, 防腐蚀涂料逐步出现并发展成为一门学科。尤其是现代工业技术为防腐蚀涂料的发展提供了技术支持与市场, 逐步向着新形势前进。纳米技术发展给涂料行业提供了创新的机会, 涂料工业中纳米材料依托自身优势展现出更大的发展空间。在防腐蚀涂料中应用纳米材料时, 需要综合考虑各方面因素, 根据涂料用途选择合适的纳米材料技术, 实现提高防腐蚀涂料性能的目的。防腐蚀涂料与纳米材料的融合, 要选择合适的切入点, 推进纳米技术与防腐蚀涂料的融合质量, 促进防腐蚀涂料性能的提升。

1 防腐蚀涂料的性能及特点分析

防腐蚀涂料分成两类, 一类是常规防腐涂料, 另一类是重防腐涂料, 也是较为常见的一种油漆涂料。实际中需要根据具体情况选择防腐蚀涂料, 切实发挥防腐蚀涂料的作用。就当前情况来看, 防腐蚀涂料的性能与特点体现为长效性防护、表层厚膜化、超强附着力且应用较为简单, 现将其特点总结归纳如下。

1.1 长效防护保护

防腐蚀涂料可以在苛刻环境下使用并达成长效防腐的目的, 通常会在化工环境、海洋环境中使用重防腐涂料, 使用寿命为10-15a, 即便处于较为特殊的物质中在常温环境下依旧可以使用至少5a时间^[1]。长效性特点可以显著降低使用成本, 减少应用环节, 避免出现短时间内就需要重复涂抹的情况, 无形中增加使

用成本。

1.2 厚膜化的特点

实际中常规防腐蚀涂料干膜厚度为100或150 μm , 重防腐涂料则可以达到200或300 μm 以上。防腐蚀涂料通过在防护网表层形成一层保护膜, 避免其与空气中水分、腐蚀物质等结合出现腐蚀情况, 进一步延长相关设备使用寿命与质量。

1.3 极强的附着力

涂层与基体之间存在极强的结合力, 这是因为涂料组成中有着羟基, 金属基体可以提供正离子, 双方结合形成稳定的化学键, 借助涂料偶联剂甚至形成共价键。这种稳定的分子结构可以有效避免出现腐蚀情况, 通过这种附着力延长防腐蚀涂料的使用寿命, 进一步提高设备使用质量。

1.4 施工较为方便

防腐蚀涂料施工较为简单, 可以实现常温环境下固化, 一般情况下15min左右表面即可干燥, 全体干燥则需要2h左右, 可以满足高效施工。同时, 涂层本身具有自我修补特点, 即便外力影响出现局部划痕, 依然可以起到保护作用, 切割或焊接时也不会损伤涂层。这一特性使其受到广泛欢迎, 应用范围逐渐扩大, 可以根据具体要求进行选择, 提高防腐蚀涂料的应用效果。

2 纳米离子的主要特性分析

纳米粒子有着自身的特点, 只有了解这一特点, 才能推进纳米粒子与防腐蚀涂料的融合, 提高涂料的使用性能。纳米粒子热力学层面上是极不稳定的, 因

此将其看成是新的物理形态, 介于宏观物质与微观离子之间的一种特殊状态, 这就使得他们具有更多的特性, 主要内容如下。

2.1 较大比表面与表面张力

纳米粒子的平均粒径为 10–100nm, 它们的比表面积可以达到 $10\text{--}70\text{m}^2/\text{g}$ 。在这一特点下纳米粒子内部存在较大的压力, 使得内部原子之间间距小于块材, 因此存在较大的表面张力^[2]。

2.2 降低熔点

纳米粒子状态下熔点明显下降, 比如: 金块的熔点为 1063℃, 但当金处于纳米状态时, 熔点会下降到 300℃左右。因此, 金处于纳米状态时, 较低温度下可烧结或熔融, 这一特点可以合理利用。在防腐涂料中应用纳米粒子, 可以切实提高涂料性质, 增加其应用范围。

2.3 磁性变化分析

晶粒的纳米化, 可以将原先抗磁性物质转为顺磁性, 如: 金属 Sb 本身状态下为抗磁性, 但处于纳米状态下会展现出顺磁性的特点。同时, 处于纳米化状态的物质会展现出各种磁效应、巨磁阻效应等特点^[3]。实际中防腐涂料制作时可以合理利用这一特点, 增强防腐涂料的使用性能。

2.4 物理性质出现变化

当金属以纳米状态呈现时, 颜色为黑色, 且颜色与粒径呈反比, 即颜色越深、粒径越小, 这意味其粒径越小的纳米粒子吸光能力越强。一旦颗粒尺寸 < 50nm, 通常应力情况下位错源无法起到应有作用, 无法提高金属强度; 纳米粒子粒径约为 5~7 μm 的铜与钯, 纳米固体硬度与弹性强度明显增加, 与常规状态相比高出约 5 倍。

2.5 导电性能增加

实践表明, 纳米 CaF_2 离子电导率显著增加, 相比多晶粉末状态的 CaF_2 直接高出一个数量级, 比单晶状态直接高出两个数量级。

同时, 纳米粒子还有很多特点, 如高性能化学反应、较大比热容、低温环境下热导性增加、作为催化剂时效率高且随着粒径减小, 以及处于超导临界状态时温度逐渐提高等。

3 防腐涂料中纳米材料的具体应用

当前, 防腐涂料中广泛应用纳米材料, 但纳米材料种类较多、特点各异, 需要根据实际情况选择合适的材料种类。就目前来说, 防腐涂料中应用纳米材料时, 常用的材料主要包括石墨烯纳米防腐涂料、

纳米改性丙烯酸树脂防腐涂料、纳米黏土应用以及有机硅改性丙烯酸酯纳米涂料, 具体内容如下所述。

3.1 石墨烯纳米材料

石墨烯纳米材料具有很多性质, 如表面疏水性、量子霍尔效应及大比表面积等, 同时电化学性质优异、化学性质稳定。石墨烯有着独特的片层共轭结构, 这一结构的存在可以形成较为致密的隔绝层。因此, 在防腐涂料中合理添加石墨烯纳米材料, 借助这一材料可显著改善涂层微观孔结构, 实现提高涂层阻水、阻氧及腐蚀离子渗透的能力^[4]。

将石墨烯和氧化石墨烯作为填料分散到涂层基质中, 可形成石墨烯基复合涂层, 相关研究始于 2012 年, 主要利用石墨烯的化学性质稳定和阻隔性优越, 来延长腐蚀介质抵达涂层表面的通道。石墨烯及其衍生物的复合涂层结合了石墨烯的强粘合性能和涂层基质的成膜性能, 从而可以改善涂层的整体性能。但是石墨烯和氧化石墨烯不能均匀地分散在复合涂层中, 导致其耐腐蚀性差。因此, 均匀而稳定的分散对于增强涂层的耐腐蚀性很重要^[5]。

目前, 三种主要改善石墨烯或氧化石墨烯在涂层基质中的分散性的方法为物理分散、非共价改性和共价改性。通常, 表面活性剂的分子结构是两亲结构, 疏水端可以与石墨烯和氧化石墨烯表面的疏水结构形成强吸附作用, 相应地, 亲水端可以与石墨烯和氧化石墨烯更好地相溶。共价改性是化学反应的结果, 可以形成有机-有机共价键或无机-有机共价键。通常, 由于化学键的形成, 改性的 GO 倾向于在涂层基质中获得更好的分散稳定性和其他特性, 例如高的热稳定性和抗氧化性。根据形成化学键的化学反应不同, 将共价改性分为有机官能团接枝改性、聚合物分子改性、无机纳米粒子功能化和还原反应。

3.2 纳米改性丙烯酸树脂防腐涂料

近年来, 纳米钛的电极电位较低, 在空气中容易被氧化成二氧化钛膜, 并且具有优异的耐紫外性能、耐候性和分散性, 广泛应用于防腐涂料中。金属纳米钛粉具有纳米尺寸效应、较轻的质量和优异的高强度, 其耐腐蚀性能优异, 可以作为颜料应用于涂料配方中, 从而显著改善涂层的耐腐蚀性能。由于纳米材料具有较高的比表面积和纳米尺寸效应, 在分散体系中容易发生团聚, 因此, 纳米材料应用到涂料中前主要需解决分散性和稳定性的问题^[6]。

由于纳米材料尺寸较小、表面自由能高, 能够产生静电吸引, 因此纳米粒子极易团聚, 从而降低其体系的分散性。纳米粒子具有较强的极性, 与体系的相

容性较差,极易形成涂层缺陷,且涂膜均度较低,降低了它的耐盐雾等性能。通过采用机械化学方法,以硅烷偶联剂 KH550 作为改性剂,对纳米钛进行包覆,赋予纳米钛亲油性能,从而提高纳米钛与高分子树脂之间的界面相容性;再与环氧树脂进行复合引入环氧基团,高速球磨法对单组分丙烯酸树脂进行纳米杂化改性,制备纳米钛改性的丙烯酸树脂。以此树脂制备纳米钛合金单组分丙烯酸树脂涂料,测试结果表明,通过纳米钛改性的丙烯酸树脂防腐涂料性能优异。设定球磨转速为 400r/min,球磨时间 4h,球磨介质为硅烷偶联剂 KH550,加入量为 1.5% (质量分数),并辅以环氧树脂,球料比为 4:1 时,纳米钛改性丙烯酸树脂成功制备。钛粉受强机械力作用产生形变,表面包覆,所得纳米钛改性丙烯酸树脂大致呈现片层结构,为黑色浆状。

3.3 纳米黏土应用分析

纳米黏土有着良好性能,主要为良好力学、优良电化学、显著热学性能,因此现代材料领域研究过程中高度关注这一材料,旨在提高防腐涂料的应用性能。防腐涂料中应用纳米黏土时,可以转变传统涂料中存在孔隙率过大的情况,实现有效阻隔涂层受到的防腐介质的渗透。同时,纳米黏土作用的发挥,也受到防腐涂料的种类、组成及基体分散性等因素的影响^[7]。

当前最为常见的方法,就是对纳米黏土粒子表面选择改形体进行改性处理,实现提高基体分散性以增强与基体的相容性。这也是当前涂料防腐性能提高中利用纳米黏土的较为常见的方案。实际中防腐涂料研发中合理应用纳米材料,可以显著改善涂料性能,大幅度提升涂料防腐性能。此外,防腐涂料应用纳米黏土时,需要考虑实际性能选择合适的着手点,制定合适的涂料制作方案,大幅度提升防腐涂料的性能,扩大其应用范围。

3.4 有机硅改性丙烯酸酯纳米涂料

市面上常见的树脂涂料多为丙烯酸酯类涂料,这类涂料具有附着力强、柔韧好、在红外区吸收小等优点。但是,由于丙烯酸酯类树脂有耐温性、耐水性、透气性差等缺点,使得其极易被风化侵蚀,从而缩短了其使用年限。有机硅因其独特的化学结构而具有优异的性能,其 Si-O 键具有很高的键能,远大于 C-C 键能、C-O 键能,键旋转容易,具有较低的玻璃化转变温度,这些特性使得有机硅氧烷具有防水、高低温稳定、耐紫外线和红外辐射以及耐氧化降解等优良性能。利用有机硅改性丙烯酸树脂,可大大改善丙烯酸酯类涂料的综合性能,使其在建筑及化工领域得到更为广泛的应用^[8]。

碳纳米管是一种结构独特的一维量子材料,具有优良的力学性能、弹性模量、磁学性能、光学性能和导电性等特性。已有研究表明,在树脂基体中加入适量的碳纳米管,可有效改善树脂的力学、电学、导热、导电、耐摩擦及耐酸碱腐蚀性能,可广泛应用于电磁屏蔽、静电喷涂、涂层功能化处理等多种领域,是当前国内外的研究热点。但碳纳米管在树脂基体中的分散性较差,易出现团聚现象,影响其对复合材料力学、导热等综合性能的提高效果。因此,如何对碳纳米管进行表面改性,实现其在树脂基体中的均匀分散是制备高性能复合材料的关键。

总之,做好防腐涂料与纳米材料融合的研究工作,可以推进行业技术进步与发展。文中通过分析防腐涂料的性能及特点,接着讨论纳米材料的特点,最后讨论防腐涂料中应用纳米材料时,常用的主要包括石墨烯防腐涂料、纳米改性丙烯酸树脂防腐涂料、纳米黏土应用、有机硅改性丙烯酸酯纳米涂料。同时,防腐涂料研发中融入纳米材料,可以显著提升涂料的防腐性能。纳米材料本身有着显著优势,将这些优势用于防腐涂料研发中,依据研究方向选择合适融入点,可促进两者的有效融合,推进防腐涂料的稳步发展。

参考文献:

- [1] 李绍龙,高韶华,侯秋园,等. 民机复合材料舱板的有机硅杂化涂料的增强增韧改性研究 [J]. 化学研究与应用, 2021,33(07):1345-1353.
- [2] 卢壹梁,杜瑶,王成,等. 纳米 Al_2O_3 和 TiO_2 改性有机硅涂层对 304 不锈钢高温氧化行为的影响 [J]. 材料研究学报, 2021,35(06):458-466.
- [3] 颜蜀斌,熊海龙,庞忠荣,等. 新型无机纳米填料改性海泡石的制备及在环氧树脂涂料中的性能 [J]. 材料导报, 2021,35(12):12057-12062.
- [4] 张瑞珠,王重洋,王文博,等. 改性纳米 Al_2O_3 /环氧树脂复合防腐涂料的制备及性能 [J]. 腐蚀与防护, 2021,42(05):38-41.
- [5] 隋智力,高艳华,陈辉,等. 有机/无机材料改性聚丙烯酸酯涂料的方法及研究进展 [J]. 化工新型材料, 2021,49(08):46-50.
- [6] 徐鑫梦. 环境友好型双组分水性聚氨酯涂料的制备及其功能化研究 [D]. 桂林: 桂林理工大学, 2021.
- [7] 鄂忠敏. 石墨烯为高性能涂料开创新的市场机遇——访苏州瑞丰纳米科技有限公司董事长刘立伟 [J]. 涂层与防护, 2020,41(06):57-62.
- [8] 贾艳玲. 水分散性石墨烯纳米复合材料的制备、功能化及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.