

2005-11-28

An Investigation on Poly(Vinyl Chloride-Co-Isobutyl Vinyl Ether) Coatings Modified by Rutile Nano-TiO₂ Pastes

XIANG Bin

Recommended Citation

XIANG Bin. An Investigation on Poly(Vinyl Chloride-Co-Isobutyl Vinyl Ether) Coatings Modified by Rutile Nano-TiO₂ Pastes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(4): 393-397.

DOI: 10.61558/2993-074X.1674

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss4/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2005) 04-0393-05

金红石型纳米 TiO_2 浆料改性氯醚树脂防腐涂层研究

向 斌^{*1}, 张胜涛¹, 李 焰², 侯保荣²

(1 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044; 2 中科院海洋研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 用金红石型纳米 TiO_2 对氯醚树脂防腐涂料改性, 电化学阻抗考察该纳米 TiO_2 对漆膜防腐性能的影响. 结果表明, 添加金红石型纳米 TiO_2 不能明显改善氯醚树脂漆膜的附着力、柔韧性和耐冲击性能, 但能提高漆膜耐紫外线老化, 以及漆膜的光泽度, 此外适当的添加量还能提高漆膜的防腐性能.

关键词: 金红石型纳米二氧化钛; 防腐涂层; 氯醚树脂; 电化学阻抗

中图分类号: TQ317.6, TQ325.6

文献标识码: A

氯醚树脂是 75% (by mass, 下同) 氯乙烯和 25% 乙烯基异丁基醚的共聚物, 也称氯乙烯乙烯异丁基醚. 最早由德国 BASF 公司开发问世, 此后, 德国的 Hoechst 公司、日本吴羽合、美国 GAF 公司也均有生产, 可用于气干型或其它物理方法干燥的涂料^[1]. 氯醚树脂具有耐酸碱、耐盐雾、化学介质性好、无毒、对基材附着力强, 环境友好等优点, 其防腐能力为普通防腐涂料的 2~3 倍, 可广泛用于海洋钢结构表面的防腐蚀, 如海洋钻井平台、船舶、集装箱等, 以取代目前通用的氯化橡胶涂料, 前景广阔. 纳米二氧化钛具有结构稳定、不分解^[2]、损失小, 对紫外线屏蔽能力强等特点, 随着纳米材料制备技术研究的发展, 纳米二氧化钛的生产工艺逐渐成熟^[3,4], 因而有可能成为一种有前途的紫外线吸收剂. 本文以纳米二氧化钛改性氯醚树脂, 并应用紫外线加速实验和电化学阻抗等方法研究前者对氯醚树脂的附着力、柔韧性、耐冲击、耐紫外线和防腐性能等的影响.

1 实验

1.1 主要实验材料

MP25 氯醚树脂 (德国 BASF) 氯含量 44%, 压实密度约 1.24 g/cm^3 (20^o), 软化点 50~52^o.

RM301LP (德国 Sachtleben), 金红石型纳米 TiO_2 , 浆状, 固含量约 57%, 密度约 1.5 g/cm^3 , 闪点 75^o.

1.2 实验方法

1) 涂料制备工艺

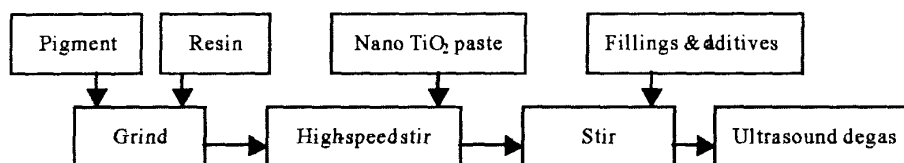
纳米 TiO_2 改性防腐涂料的制备工艺如图 1 所示, 步骤是先将部分颜料和树脂溶液放在 QZM 锥形磨 (天津材料试验机厂) 内研磨分散至颜料粒度小于 $40 \mu\text{m}$; 再将纳米浆料分散于该料液中, 用 SFJ-40 砂磨分散多用机 (上海现代环境工程技术研究所) 高速搅拌分散; 最后加入剩余的颜填料及助剂, 再超声分散 30min 后成漆. 漆膜按照 GB/T 1727-1992 程序制备, 干燥后备用.

2) 漆膜常规性能的测定

漆膜的附着力测定、抗冲击和柔韧性测定依次按 GB/T 1720-1979、GB/T 1732-1993 和 GB/T 1731-1993 规范操作, 使用的仪器分别为 QZF 漆膜附着力测定仪、QCI 漆膜冲击器和 QTX 型漆膜弹性实验器 (以上均为天津伟达试验机厂生产).

3) 漆膜耐紫外线性能测试

应用人工加速老化实验评价漆膜的耐紫外老化性能. 将 $120 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的马口铁片表面打磨到 S3, 喷涂氯醚树脂防腐面漆, 干燥成膜后, 在自制的人工加速老化实验箱内, 以功率 30 W 的紫外灯照射, 紫外线波长为 365 nm, 每一漆膜样品包含 3 个平行试样, 漆膜与紫外灯的距离为 20 cm, 每隔 48 h 由 KGZ-1B 型镜向光泽度仪 (天津伟达) 测定漆膜光泽度.

图 1 纳米 TiO_2 改性氯醚树脂涂料制备工艺简图Fig 1 Preparation process scheme of the PVCCME coating modified with nano- TiO_2

4) 漆膜耐蚀性能测试

应用电化学阻抗方法评价漆膜的耐蚀性能, 电解液采自青岛海滨天然海水, 测试仪器为 Solartion 1287 + 1260 电化学综合测试仪, 频率范围 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz, 正弦波激励信号振幅 20 mV. 双电极体系, 工作电极为喷涂了氯醚树脂防腐面漆的钢片, 漆膜的厚度为 $25 \sim 30 \mu\text{m}$, 工作面积 3.14 cm^2 , 辅助电极为不锈钢片。

2 结果与讨论

2.1 漆膜常规性能

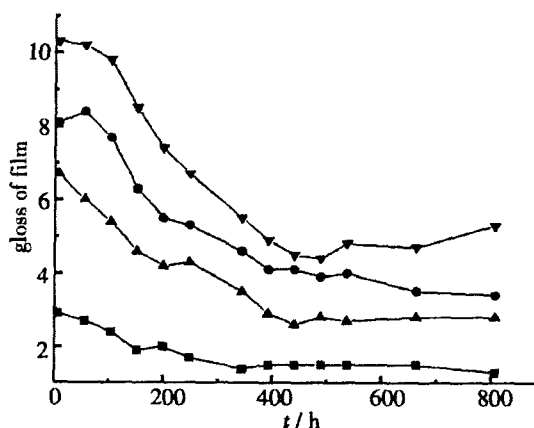
由于氯醚树脂含有共聚的氯乙烯醚, 它与底材更加容易成键, 从而使涂料能在各种底材上具有优良的附着能力; 同时, 由于分子中醚键的存在, 使氯醚树脂具有很好的内增塑性, 即使没有添加外增塑剂, 漆膜也具有足够的柔韧性, 不会出现因增塑剂的迁移而变脆。因此, 由氯醚树脂构成的漆膜, 其附着力、耐冲击和柔韧性本来都非常好, 纳米 TiO_2 的加入对它的附着力、耐冲击性能及柔韧性并不会会有明显的改变 (见表 1)。

表 1 TiO_2 改性氯醚树脂涂层常规性能测试结果Tab 1 General performance of the PVCCME coating modified with nano- TiO_2

TiO_2 content/% (by mass)	0.0	1.8	3.0	5.0
Adhesion / °	1	1	1	1
Impact resistance/ $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1}$				
Obverse	50	50	50	50
Inverse	50	50	50	50
Flexibility/mm	1	1	1	1

2.2 漆膜耐紫外线性能

图 2 为漆膜的光泽度随纳米 TiO_2 添加量的不同之变化关系, 其中以添加量为 5.0 % 的样品, 光泽度最高, 不含纳米 TiO_2 的样品光泽度最低。

图 2 紫外线照射下纳米 TiO_2 含量对氯醚树脂涂层光泽度随时间变化的影响Fig 2 Influences of nano- TiO_2 content on the gloss of PVC-CME coatings under ultraviolet light exposure (■, 0.0%, ●, 1.8%, ▲, 3.0%, ▼, 5.0%)

从图 2 可见, 漆膜的光泽度随着紫外照射时间的延长不断下降, 但照射时间延至 440 h 后, 光泽度就几乎不再变; 而且经 806 h 紫外线照射后, 各不同纳米 TiO_2 含量的改性漆膜光泽度均比未经改性的漆膜初始光泽度大。漆膜光泽度是漆膜耐紫外线老化性能的最直接参数, 以上结果说明纳米 TiO_2 的加入可在一定程度上提高氯醚树脂漆膜的光泽度及其耐紫外线老化的性能。

2.3 漆膜的耐蚀性

图 3, 图 4 分别为不含纳米 TiO_2 的和纳米 TiO_2 添加量为 1.8 % 的氯醚树脂漆膜在天然海水中浸泡不同时间电化学阻抗 Bode 图。如图, 随着浸泡时间的延长, 由于电解质对有机涂层的渗透致使阻抗减小, 最大相角逐渐向高频移动, 表明涂层防腐性能随时间相应下降。其于浸泡初期, 在同一浸泡时间内, 不含纳米 TiO_2 漆膜的阻抗较含 1.8 % TiO_2 漆膜约低 1~2 个数量级, 而浸泡后期, 则两者的阻抗

逐渐接近,可见此时纳米 TiO_2 对电解质溶液的阻挡作用已逐渐丧失. 又实验表明,对纳米 TiO_2 添加量为 3.0%和 5.0%的两种漆膜,其于浸泡过程中表现的阻抗基本一致,且接近于不含纳米 TiO_2 漆

膜在浸泡结束时的阻抗值,显然,这两种样品的防腐能力均差,不能有效阻挡电解质通过漆膜向基底金属/涂层界面渗透.

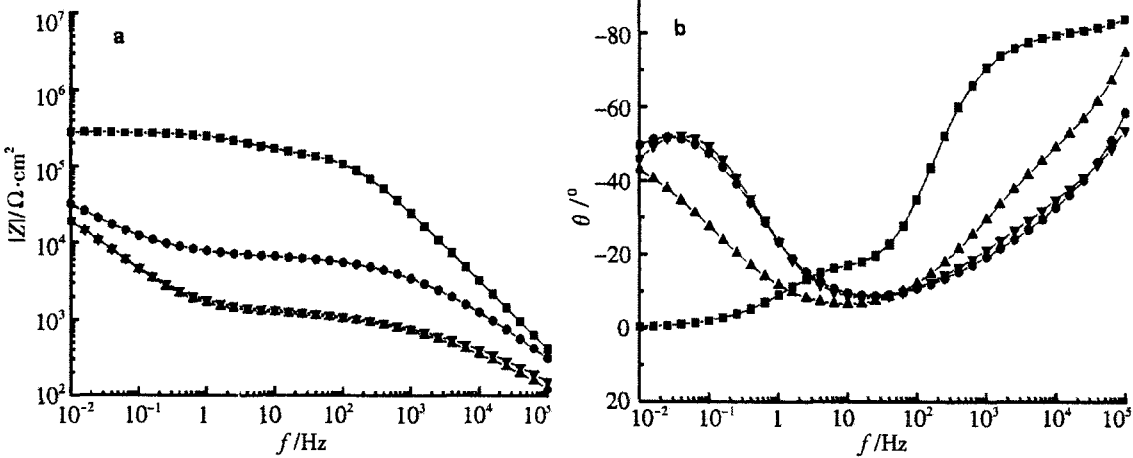


图 3 不含纳米 TiO_2 的氯醚树脂涂层在海水中浸泡不同时间后的 Bode 图

Fig 3 Bode diagram of PVCC/VE coating without nano- TiO_2 immersed in seawater for different time (■, 1d; ●, 4d; ▲, 8d; ▼, 15d)

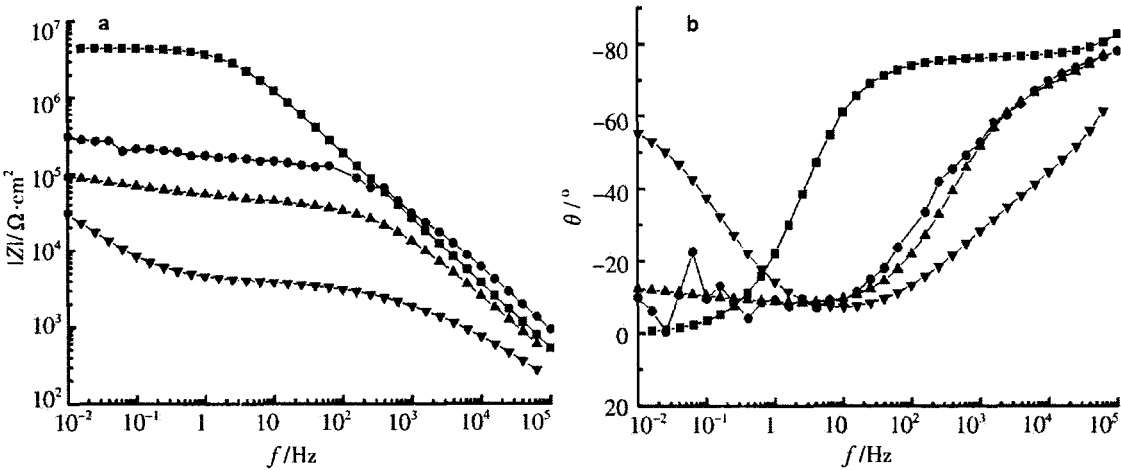


图 4 含 1.8% 纳米 TiO_2 的改性氯醚树脂涂层在海水中浸泡不同时间后的 Bode 图

Fig 4 Bode diagram of the PVCC/VE coating with 1.8% nano- TiO_2 immersed in seawater at different time (■, 1d; ●, 4d; ▲, 8d; ▼, 15d)

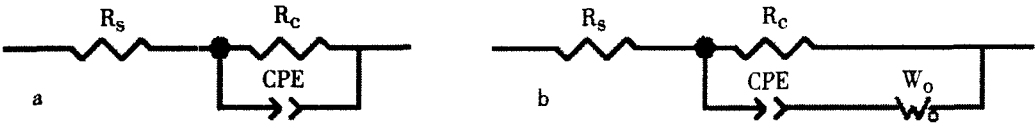


图 5 纳米 TiO_2 改性氯醚树脂涂层于海水中浸泡前期 (a) 和浸泡后期 (b) 的等效电路

Fig 5 Equivalent electrical circuit of the PVCC/VE coating immersed in seawater at immersion prophase (a) and immersion anaphase (b)

上述涂层浸泡前后期的等效电路模型^[5]如图5所示,其中, R_s 为溶液电阻, R_c 为涂层电阻,CPE为常相角元件, W_o 为后期扩散阻抗.一般认为浸泡前期的有机涂层是一隔绝层,由它来阻止或延缓水溶液渗透到基底金属/涂层界面,从而达到保护基底金属免受腐蚀的目的.尽管由于涂层的溶胀或因有机溶剂的挥发会使涂层表面形成微孔缝隙,因而总难免造成水溶液向涂层内部渗透,但只要水分子没有到达涂层/基底金属界面,那么这一涂层就能起到隔离水分与基底金属接触的作用.然而随着浸泡时间的延长,电解质不断向涂层渗透,涂层的电阻也不断减小,一旦电解质溶液到达涂层/基底的界面,就会引起基底的腐蚀,同时还会破坏涂层和基底之间的结合,使涂层出现与金属基底局部失粘或起泡.实验表明,在浸泡后期,有机涂层表面出现了肉眼可见的锈点或锈孔,这种情况可由图5b的等效电路模拟,与浸泡前期不同的是,此时有扩散阻抗产生.

据图5及对应的涂层阻抗数据,可求得不同纳米 TiO_2 添加量漆膜的 R_c 随浸泡时间变化关系,结果如图6所示.其中,以添加1.8%纳米 TiO_2 的漆膜阻抗最高,而添加量为5.0%的漆膜阻抗最低.

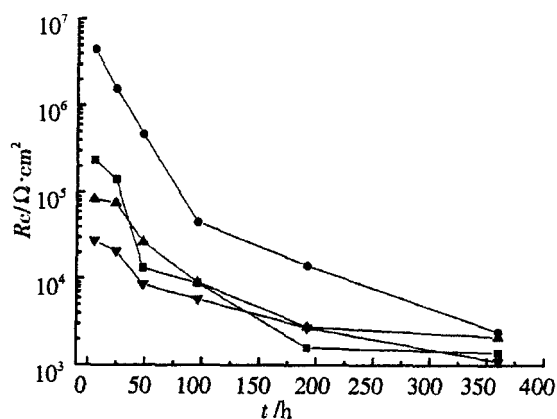


图6 纳米 TiO_2 改性氯醚树脂涂层阻抗(R_c)随海水中浸泡时间(t)的变化

Fig 6 Variation of the impedance (R_c) with immersion time for PVCC/ME coating modified with nano- TiO_2 immersed in seawater

以上表明,若于氯醚树脂加入适当的纳米 TiO_2 ,可在一定程度上提高该漆膜的阻抗,即漆膜的耐蚀性.但纳米 TiO_2 添加量必须适中,才能够提高聚合物基体的强度、韧性、致密性,以及涂层与金属的结合力,使涂层抗电解质溶液的渗透能力增强,从而显著提高其耐蚀性能^[6].

3 结 论

氯醚树脂中适当加入纳米 TiO_2 在一定程度上有利于提高漆膜的光泽度、改善漆膜抗紫外线的能力,同时可提高漆膜的防腐性能;纳米 TiO_2 材料在氯醚树脂防腐涂料中的应用是可行的.

参考文献 (References):

- [1] Li Xiuyan (李秀艳), Wei Xing (魏昕), Wang Ping (王平). Investigation on plastic enhancement of poly (Vinyl Chloride-Co-Isobutyl Vinyl Ether) [J]. Modern paint and finishing, 1999, (2): 5.
- [2] Gao Lian (高濂), Zheng shan (郑珊), Zhang Qinghong (张青红). Photocatalytic Nanoscale Titanium Dioxide and its Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 279.
- [3] Yin Lisong (尹荔松), Shen Hui (沈辉), Zhang Jinxiu (张进修). Preparation of nano- TiO_2 and its application in coating [J]. Paint & Coating Industry, 2002, 32 (4): 31.
- [4] Music S, Gotic M, Ivanda M, et al. Chemical and microstructural properties of TiO_2 synthesized by sol-gel procedure [J]. Materials Science & Engineering B: Solid - State Materials for Advanced Technology, 1997, 47 (1): 33.
- [5] Mario Del Grosso Destrieri, Joëg Vogelsang, Lorenzo Fedrizzi. Water up - take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings Part I: Measurements by means of gravimetric methods [J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 37 (1~2): 69.
- [6] Zhang Ergeng (张而耕), Long Kang (龙康), Wang Zhiwen (王志文). Corrosion resistance of nanocomposite coatings on carbon steel by using eis measurement [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 14 (6): 337.

An Investigation on Poly (Vinyl Chloride-Co-Isobutyl Vinyl Ether) Coatings Modified by Rutile Nano- TiO_2 Pastes

X IANG B in^{*1}, ZHANG Sheng-tao¹, L I Yan², HOU Bao-rong²

(1. College of Chem istry & Chem ical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China,

2. Institute of Oceanology, Chinese science of Academy, Q ingdao 266071, China)

Abstract: The anti-corrosion coating of Poly (Vinyl Chloride-Co-Isobutyl Vinyl Ether) (PVCC ME) was modified by rutile nano- TiO_2 . The influence of nano- TiO_2 pastes on the coating's corrosion resistance was investigated through electrochemistry impedance spectroscopy (EIS). The results show that the addition of nano- TiO_2 pastes does not have obvious effect on the coating's performance of adhesion, flexibility, impact resistance, but improves the coating's UV resistance and the gloss. Meanwhile, with the proper addition of rutile nano- TiO_2 pastes, the anti-corrosion behavior of the coating was advanced.

Key words: Rutile nano- TiO_2 , Anti-corrosive coating, Poly (Vinyl Chloride-Co-Isobutyl Vinyl Ether) resin (PCC ME), Electrochemistry impedance spectroscopy (EIS)