

## 氧化石墨烯 / 环氧树脂改性的

## 聚氨酯水基纳米复合涂料的制备及其抗腐蚀性能的研究

任朋成 (烟台恒诺新材料有限公司, 山东 烟台 264006)

**摘要:** 本文讨论了 WPU 预聚物的最佳反应温度和反应时间, 并优化了 WPU 乳化过程。通过研究扩链剂用量, DMPA 含量和中和度对 WPU 乳液和涂料的综合性能的影响, 可以获得最佳的 WPU 防水和耐介质配方, 并对氧化石墨烯 / 环氧树脂改性的聚氨酯水基纳米复合涂料的抗腐蚀性能进行探究。

**关键词:** 水性聚氨酯; 环氧改性; 氧化石墨烯

## 1 引言

每年金属腐蚀给国民经济带来巨大损失, 有机涂料是腐蚀防护中最常用和最有效的方法之一。根据腐蚀环境和涂层厚度, 防腐蚀涂料可分为重防腐涂料和轻防腐涂料。其中, 轻质防腐蚀涂料主要用于常见的腐蚀环境, 并广泛用于日常生活中。由于溶剂型涂料的大量 VOC 排放会对环境和人类健康造成严重影响并且受到限制, 因此新型水性轻质防腐涂料越来越受到关注, 而水性聚氨酯 (WPU) 涂料正受到越来越多的关注, 属于研究的热点。然而, WPU 的缺点, 例如耐水性和不良的耐环境性, 严重地限制了其在轻腐蚀防护领域中的使用, 并且需要进一步的改进<sup>[1]</sup>。

## 2 一种双组分聚氨酯水性涂料的制备方法

①准备组分 A: 选用多元醇分散体作为组分 A; ②准备组分 B: 选用亲水改性 TDI 三聚体固化剂为组分 B, 控制 NCO:OH 为 1:1, 分割包装。

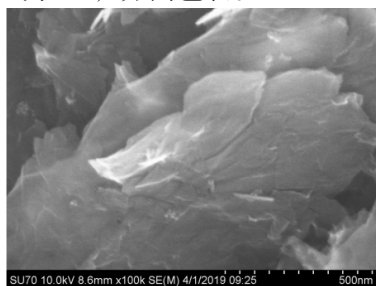


图 1 表面改性的石墨微片的电镜图

图 1 为所得表面改性的石墨微片的电镜图, 从图中可以看出, 所得表面改性的石墨微片片层结构完整, 层间距离均匀。将所得表面改性石墨微片水性聚氨酯防腐涂料与对比例 1 在相同状态下进行对比, 如表 1。从表中数据可以看出, 实施例 1-3 所得表面改性石墨微片水性聚氨酯防腐涂料各性能均强于现有水性聚氨酯涂料, 具有优异的防腐耐磨性能<sup>[2]</sup>。

表 1 实施例 1-3 和现有聚氨酯水性涂料性能对比

检测项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
表干 /min	50	40	30	40
实干 /h	12	12	12	12
附着力 / 级	0	0	0	1

硬度	2H	2H	2H	HB
耐冲击性 /cm	110	110	110	40
耐 3%NaOH	500	750	750	200
耐 5% 稀硫酸	500	750	750	200
耐水性 /h	550	750	750	200
耐盐雾 /h	750	1080	1150	200

## 3 环氧改性水性聚氨酯乳液的制备及性能研究

由于 WPU 涂料的耐水性和中等耐性较差, 需要对其进行修改以提高 WPU 在轻腐蚀防护领域的可用性。当前, 有许多方法来改性水性聚氨酯, 主要包括化学改性, 混合改性, 填充改性和表面改性。由于聚氨酯分子链结构的简单加工, 化学修饰已成为使用最广泛的方法。最初的分子链结构通过聚氨酯主链中活性基团之间的化学反应而改变, 从而改善了水性聚氨酯涂层。环氧树脂 (EP) 的主链包含大量的醚键和苯环基团, 因此它具有高的弹性模量, 低的固化收缩率和优异的耐腐蚀性, 并且环氧树脂中的环氧基具有很高的反应性。羟基容易与其他聚合物树脂接枝, 是理想的抗腐蚀功能单体。环氧与聚氨酯两端的异氰酸酯基反应, 将其接枝到聚氨酯主链上, 以改善 WPU 的差的耐水性和平均耐性。另外, 环氧树脂中的环氧基是高反应性的。当与其他活性氢基团混合时, 会发生开环反应并形成致密的交联网络结构, 从而进一步改善了涂层的防腐性能。在实验过程中, 制备了一系列环氧含量 (wt%) 不同的水性环氧改性聚氨酯 (EP-WPU) 产品, 通过 FTIR 对分子结构进行了表征<sup>[3]</sup>, 并对环氧基进行了讨论。组开环机理, 通过 EP-WPU 乳液的粘度, 涂料的粒径, 稳定性和物理性能, 介质电阻, 吸水率等性能测试, 以研究环氧树脂的最佳配方含量和用途用电化学方法进一步测试 EP 涂层 WPU 的防腐性能。

经红外光谱检查, 成功获得了 EP-WPU 预聚物, 经乳化和链伸长后成功制备了 EP-WPU 乳液。通过实验测试和分析, 发现当环氧树脂的含量为 7wt% 时, 配方所得的 EP-WPU 乳液为乳白色, 略带蓝色, 粘度为 46.4MPa·s, 在 50±2℃ 下储存 30 天后无团聚, 并且经过 5 个循环后, 其冻融稳定性没有劣化。EP-WPU 涂层胶的硬度为 3H, 附着力为 1~0, 柔韧性为 0.5mm,

在碱性和盐水条件下处理 24h 后没有变化, 在酸性条件下会发白和起泡。另外, 与其他样品相比, EP-WPU 的 5% 的吸水率最低, 仅为 10.08%, 接触角为 76.67°。通过电化学阻抗谱和动态极化曲线测试, 发现与其他样品相比, 当环氧树脂的含量为 7 质量% 时, EP-WPU 涂层具有最佳的耐腐蚀性: 3.5 质量%。在 % NaCl 溶液中浸泡 120h,  $E_{corr}$  涂层的腐蚀电位最高 (-0.184V), 腐蚀电流密度  $i_{corr}$  最低 ( $7.449 \times 10^{-8} \text{A} \cdot \text{cm}^2$ ), 并且  $|Z|_f=0.1\text{Hz}$  保持在  $2.195 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  的水平, 该水平略低于初始状态 ( $6.664 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), 但仍具有良好的屏蔽特性。

#### 4 氧化石墨烯改性的水性环氧聚氨酯及其防腐性能的研究

石墨烯独特的二维蜂窝网络使其具有高弹性模量, 化学惰性和抗渗性以及出色的耐腐蚀性。另外, 当将少量石墨烯作为填料添加到聚合物中时, 石墨烯结构中的高纵横比可以显著改善聚合物的抗腐蚀性能。然而, 由于石墨烯片的大层间强度, 其易于团聚并破坏其纳米级效果, 这严重限制了其在高分子量聚合物中的使用。因此, 必须改性石墨烯以改善与聚合物基体的相容性。根据分子间键合力的不同, 通常采用两种修饰方法: 一种是非共价键修饰, 它通过物理插层在微观尺度上增加石墨烯的层间距离。另一个是共价键的修饰。石墨烯通过化学键功能化, 最后改善了石墨烯与聚合物基体之间的相容性, 其中共价改性石墨烯因其强度稳定和方法多样而成为最常用的改性方法。作为石墨烯氧化的衍生物的氧化石墨烯 (GO) 在其表面上具有大量的含氧基团, 非常易于接受进一步的共价接枝, 并且具有良好的水分散性。- 使用环氧树脂的填料和水基涂料组合物。高模量树脂, 低固化收缩率和耐腐蚀性, 与聚氨酯化学接枝环氧基团, 有效提高了水性聚氨酯涂料 (WPU) 的耐腐蚀性。此外, 还可以通过物理混合将 GO 纳米填料和 WPU 涂料混合以使其均匀分散在聚合物基体中, 从而通过化学改性和物理混合的协同作用实现双重改性, 从而进一步增强 G2 纳米填料和 WPU 涂料的防腐性能涂层<sup>[4]</sup>。

首先, 为了获得胺化氧化石墨烯 (APTES-GO), 在 GO 表面使用了具有许多含氧基团 (羟基, 羧基, 环氧基等) 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 的亲核加成。然后, 氨基与 E51 环氧树脂上的环氧基反应形成官能化的氧化石墨烯 (MGO)。最后, 通过将 MGO 与环氧改性聚氨酯水乳液 (EP-WPU) 物理混合, 可以得到均匀稳定的氧化石墨烯氧化物改性环氧聚氨酯水乳液 (MGO/EP-WPU) 分散体。红外光谱 (FTIR), X 射线衍射 (XRD) 和热失重 (TG) 分析。在实验过程中, 制备了一系列不同 MGO 含量的 MGO/EP-WPU 复合乳液, MGO 含量对 EP-WPU 乳液的外观, 分散性和稳定性以及其物理性能的影响。通过电化学方法制备了纳米复合涂层, 研究了该涂层的耐水, 吸水和中阻性能。

首先, 对氧化石墨烯进行改性, 以改善其在水性环氧聚氨酯乳液中的分散性, 然后使用物理混合方法制备一系列 MGO/EP-WPU 乳液和具有不同 MGO 含量的涂料, 以改善乳液的外观。测试了涂料的粘度, 稳定性和物理性能, 耐介质性能, 吸水率和电化学性能, 并研究了 MGO 含量对 EP-WPU 涂料防腐性能的影响。研究结果如下: ①通过 FTIR, XRD 和 TG 分析, 成功地获得了 APTES-GO, 并与 E51 环氧树脂进一步反应, 得到了 MGO, 并稳定地分散在 EP-WPU 乳液中; ②通过实验测试和分析发现, 与其他样品相比, 当 MGO 含量为 1wt% 时, 总体性能更好。1em 制得的 MGO/EP-WPU 乳液为灰白色和蓝蓝色, 粘度为  $43.2 \text{MPa} \cdot \text{s}$ 。在室温下保存一个月后, 乳液的颜色变得均匀, 没有沉淀和分层。铅笔硬度为 2~3H, 附着力为 1 级, 柔韧性为 0.5mm; 处理 24h 后, 镀层在酸, 碱, 盐水中均受腐蚀, 条件无明显变化, 平均电阻极佳; 涂层的吸水率最低, 浸泡 72h 后仅为 10.36%, 涂层具有良好的耐水性; ③用 EIS 和动态极化曲线测试后, 发现与其他样品相比, 该涂层的电化学性能更好, 并且 1% MGO/EP-WPU 涂层的屏蔽性能最佳: 在 3.5wt% NaCl 溶液。浸入 23 天后,  $E_{corr}$  涂层的腐蚀电位为 -0.406V,  $i_{corr}$  的最小腐蚀电流密度仅为  $4.227 \times 10^{-7} \text{A}/\text{cm}^2$ , 并且  $|Z|$  如果  $f=0.1\text{Hz}$  保持在  $2.37 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$  的水平, 则孔电阻  $R_c$  涂层的减小幅度最小 (从  $9.2 \times 10^4$  到  $5.27 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ )。MGO 在 EP-WPU 涂层中的均匀分散有效地提高了涂层的耐腐蚀性。

#### 5 结论

本论文首次制备了一系列结构多样的水性聚氨酯预聚物, 研究了其合成过程, 讨论了中和度, 以提高 WPU 的耐水性。然后将环氧树脂注入聚氨酯骨架中, 以获得环氧改性的水性聚氨酯 (EP-WPU) 产品, 该产品可有效提高涂料的耐环境性, 耐水性和耐腐蚀性。最后, 通过物理混合将改性的氧化石墨烯 (MGO) 纳米填料掺入 EP-WPU 中以形成 MGO/EP-WPU 复合产品。两种改性方法的协同作用被用来进一步改善涂层耐腐蚀性, 能并通过电化学法研究。

#### 参考文献:

- [1] 董树海. 氧化石墨烯改性及其环氧树脂复合材料的制备研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [2] 任朋成. 一种表面改性石墨微片水性聚氨酯防腐涂层的制备方法: 中国, CN110128929A [P]. 2019.
- [3] 薛守伟. 改性氧化石墨烯 / 环氧树脂复合涂层材料的制备及其防腐性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [4] 张明飞, 魏婷, 易红玲, 等. 功能化氧化石墨烯 / 聚氨酯-环氧树脂复合材料的制备及其性能 [J]. 材料科学与工程学报, 2019, 037(006): 967-972, 1029.

#### 作者简介:

任朋成 (1979-), 男, 汉族, 山东潍坊高密人, 大专, 总经理, 研究方向: 高分子材料, 烟台恒诺新材料有限公司。