

水性涂料在船舶上的应用研究

王 晓^{1,2}, 侯佩民^{1,2}, 徐元浩^{1,2}

(1. 海洋涂料国家重点实验室, 山东 青岛 266071)

(2. 海洋化工研究院有限公司, 山东 青岛 266071)

摘 要: 采用无皂法制备水性丙烯酸乳液, 通过半连续滴加工艺进行无皂乳液聚合反应, 利用该乳液制备的涂料, 研磨分散过程不易破乳, 且漆膜与基材的附着力好。通过分析乳液种类、玻璃化转变温度和配套底漆类型对漆膜的外观形貌、附着力及耐盐雾性能影响, 得到影响耐盐雾性能的因素。结果表明: 利用无皂法制备的丙烯酸乳液水性内舱面漆膜致密; 玻璃化转变温度高的无皂乳液耐盐雾 500 h 内具有优异的性能, 而玻璃化转变温度低的在 1 000 h 盐雾的效果更好一些; 与溶剂型环氧底漆、水性环氧底漆都具有良好的配套性能, 具有优异的附着力和良好的耐盐雾性能。

关键词: 无皂乳液 水性内舱涂料 耐盐雾性能

中图分类号: TU56 + 1. 6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674 - 3962 (2014) 01 - 0009 - 05

Application of Waterborne Coatings on the Ship

WANG Xiao^{1,2}, HOU Peimin^{1,2}, XU Yuanhao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Marine Coating, Qingdao 266071, China)

(2. Marine Chemical Research Institute Co. Ltd., Qingdao 266071, China)

Abstract: The multiser-free polymerization with semi-continuous adding method with small quantities of the self-made polymerizable emulsifier is studied. The soap-free emulsion is synthesized by methyl methacrylate, vinyl cyanidevinyl cyanide, butyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate and acrylic acid. The preparation of coating process is not easy demulsification by using soap free emulsion, and the coating has a good adhesion with the substrate. In the application experiment of soap-free emulsion, the influence of emulsion type, glass transition temperature and the type of primer on the film appearance, adhesion and resistance to salt fog performance are analyzed. The physical and chemical properties of self-made soap-free emulsion are evaluated by testing appearance and all kinds of stabilities of the emulsion, and the glass-transition temperature of the self-made soap-free emulsion is determined according to DSC. The results are shown that the self-made soap-free emulsion has good stability, and the self-made soap-free emulsion has basically reached the industrial application effect. Because of having no interface effect of emulsifier, hard and soft monomer proportion of soap-free emulsion in 1. 4, there is good adhesion, film density, excellent resistance to salt fog. The waterborne coating of cabin finish is fine and close by using the soap free emulsion. And soap free emulsion which is with high glass transition temperature has good resistance to salt fog within 500 hours, while the glass transition temperature is lower, in the 1000 hours salt fog effect is more outstanding. It is shown that the finish has excellent adhesion with different primers and good resistance to salt fog performance.

Key words: soap-free emulsion; waterborne coating for cabin; salt fog resistance

1 前 言

丙烯酸乳液采用无皂聚合方法制备时, 无乳化剂加入可以避免由乳化剂导致的负面效应, 表现出非常高的

稳定性; 冻结后不破乳, 对各种颜、填料的相容性好; 配制涂料时可以不加或少加防冻剂。普通含乳化剂的聚合物乳液依靠水分挥发后聚合物胶粒之间的相互粘结成膜, 聚合物的玻璃化温度高、硬度大时聚合物乳液在室温下将粉化不成膜, 必须加入可以溶解聚合物使之软化的高沸点溶剂才能成膜。无皂乳液的聚合物胶粒外壳层具有自乳化的特性, 即外壳层具有一定的水溶性, 理论上水为助成膜剂, 在水分挥发后, 胶粒之间直接接触粘结成膜, 当胶粒聚合物的玻璃化温度高、硬度大时不需要加入成膜助剂, 聚合物乳液在室温下仍能成膜。减少涂料的 VOC 从而符合国家环境保护总局颁布的 HJ/

收稿日期: 2013 - 10 - 03

基金项目: 国家科技支撑计划课题: 船舶与大型海洋工程防护涂料及关键技术研发 (2009BAE70B03, 2009BAE70B01)

第一作者及通讯作者: 王 晓, 女, 1981 年生, 工程师, Email: wangxiao_qingdao@126.com

DOI: 10. 7502/j. issn. 1674 - 3962. 2014. 01. 02

T201-2005“环境标志产品技术要求-水性涂料”规定水性工业漆产品的要求挥发性有机化合物的含量限制小于 250 g/L 的要求^[1-4]。

水性内舱面漆涂料在应用过程需要与不同类型的底漆进行配套、施工环境受到严格限制,为了得到与不同类型底漆均具有良好配套性能,同时又具有良好封闭性能的水性内舱面漆涂料,选用此聚合方法制备的丙烯酸乳液用于制备水性船舶内舱用面漆。直接利用无皂乳液制备水性内舱面漆,并对水性内舱面漆的耐盐雾性能进行评价的文献资料,目前尚未找到相关内容,因而进行相关的技术研究,从而寻求最佳耐盐雾性能的无皂乳液的条件。

2 实验部分

2.1 主要材料

无皂乳液的制备:丙烯酸丁酯,化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯,化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙烯腈,化学纯天津市科密欧化学试剂有限公司;丙烯酸,化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙烯酸羟乙酯,化学纯,国药集团化学试剂;过硫酸铵,天津广成化学试剂有限公司。

水性船舶涂料的制备:无皂乳液(自制),钛白粉,工业纯,杜邦;碳酸钙,工业纯,平度祥星机械有限公司;助剂,海明斯特殊化学品。

2.2 无皂法制备水性丙烯酸乳液合成工艺

先将少量丙烯酸羟乙酯加入到带有滴液漏斗、搅拌器和冷凝器的四口烧瓶中,再加入定量的去离子水,然后加入引发剂速搅拌 15 min,升高温度至 80 ℃,聚合升温结束后保温 30 min。将提前配好的混合单体和引发剂均匀滴加到烧瓶中,滴加时间 4 h。单体滴加完成后继续滴加引发剂 15 min,然后 80 ℃保温 1 h,降温到 50 ℃以下加氨水调节 pH 值到 7,得到半透明无皂丙烯酸酯乳液。

2.3 无皂乳液的性能测试

(1) 差示扫描量热分析(DSC1):瑞士梅特勒 DSC1 差示扫描量热仪测定乳液的玻璃化转变温度。

(2) 表面形貌:日本奥林巴斯的 BX53 光学显微镜。

2.4 涂层性能测试

(1) 盐雾性能:GB/T 2423.17-93 测定

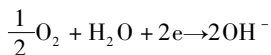
(2) 附着力根据 GB/T5210-2006 测定

(3) 硬度测试根据 GB/T6753.1-2007 测定

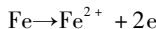
3 结果与讨论

腐蚀的 3 要素是水、氧和离子。涂层是一种高聚物

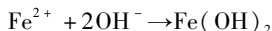
薄膜,能不同程度地阻缓上述 3 要素的通过而发挥防腐作用。在一般情况下,只要水中有 0.4 mol/L 以上盐的浓度,钠与氯离子就可以穿过涂膜扩散,因此在盐雾的情况下,下述阴极反应是不能抑止的:



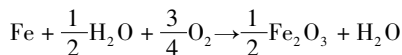
在无防腐蚀剂的情况下,对应的阳极也发生如下反应:



阳极和阴极反应的结果,导致下列反应产生:



随后氧化为氧化铁造成了铁锈。总反应式如下:



离子透过涂膜比水和氧要慢得多,涂膜所含羟基离解后使其带负电,因而会选择性地吸收阳离子透入涂膜,经研究证实,一般涂膜会大量吸收阳离子(如 Na^+)透入涂膜,而阴离子(如 Cl^-)则不易透入。离子透入涂膜的结果便使涂膜起泡、脱落^[5]。

3.1 乳液种类对耐盐雾性能的影响

利用无皂法制备的水性内舱涂料与普通含有乳化剂制备的水性内舱涂料比较。为便于评价普通乳液与无皂法制备的乳液制备的单组份水性内舱涂料的性能,我们选取 240, 360, 500, 1 000, 2 000 h 时间段作为评价水性内舱涂料耐盐雾性能的时间节点,观察漆膜表面形貌,其中以不鼓泡、扩散小于 2 mm 作为漆膜完好的标志。对比普通乳液制备的水性内舱涂料和利用无皂乳液制备的水性内舱涂料的性能。性能对比如图 1 所示。

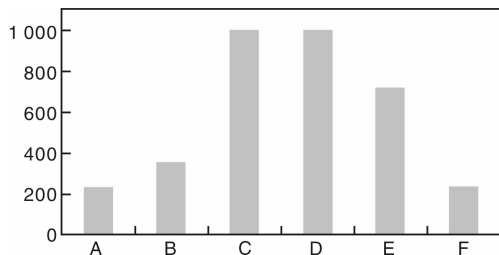


图 1 不同乳液制备的水性内舱涂料耐盐雾时间比较

Fig. 1 The comparison of Waterborne coating different emulsion of salt resistance fog time

其中 A 为自制的含乳化剂的纯丙乳液, B 为自制的含乳化剂苯丙乳液, C 为以羟基丙烯酸制备的无皂乳液, D 为阳离子淀粉制备无皂乳液, E 为市售 A 公司的苯丙乳液, F 为市售 B 公司的苯丙乳液。通过观察发现利用阳离子淀粉制备的无皂制备的乳液用于制备水性内舱涂料,可以在 1 000 h 时具有良好的耐盐雾性能,漆膜无起泡、剥落、锈蚀扩散等现象。利用丙烯酸羟乙酯

制备的无皂乳液能 1 000 h，漆膜无起泡和剥落，锈蚀开始扩散。利用自制的纯丙乳液制备的水性内舱涂料 A，240 h 漆膜就鼓泡，主要原因是含有乳化剂的漆膜，氯化钠小分子易通过乳化剂之间的缝隙进入基材，进入漆膜后，可以较为容易的渗入面漆和底漆的界面中，这是产生气泡的原因，市售的 E、F 乳液也是同样的原因引起漆膜鼓泡。

3.2 硬/软单体比例对盐雾性能的影响

合成的无皂丙烯酸乳液通过不同硬/软单体的比例，利用拉开法附着力的方法测定不同乳液与基材之间的附着力(如表 2 所示)，然后将不同的无皂乳液制备成漆膜利用光学显微镜观察漆膜的表面状态，如图 2 所示。

经观察发现，利用无皂法制备的乳液的硬/软单体比例在 1.4 的 C 乳液制备的漆膜附着力为 2.335 MPa，

通过光学显微镜观察漆膜状态，C 乳液制备的漆膜表面致密，与其他的乳液制备的漆膜相比，漆膜堆积的更加致密，从而使漆膜的具有更好的封闭性能，经盐雾测试后，耐盐雾性能更好。原因可能是硬单体的比例越高，乳液的玻璃化转变温度越高，对基材的润湿性越好，从而提高漆膜与基材之间的附着力。但是硬软单体应须控制在合适的比例范围超出漆膜附着力也下降，从而影响漆膜的耐盐雾性能。

表 2 乳液粒径和附着力

Table 2 The particle size of the emulsion and adhesion					
	A	B	C	D	E
Monomer/ (hard/soft)	0.84	1.02	1.40	1.62	1.80
Pul-off method/MPa	2.143	2.300	2.335	2.180	1.260

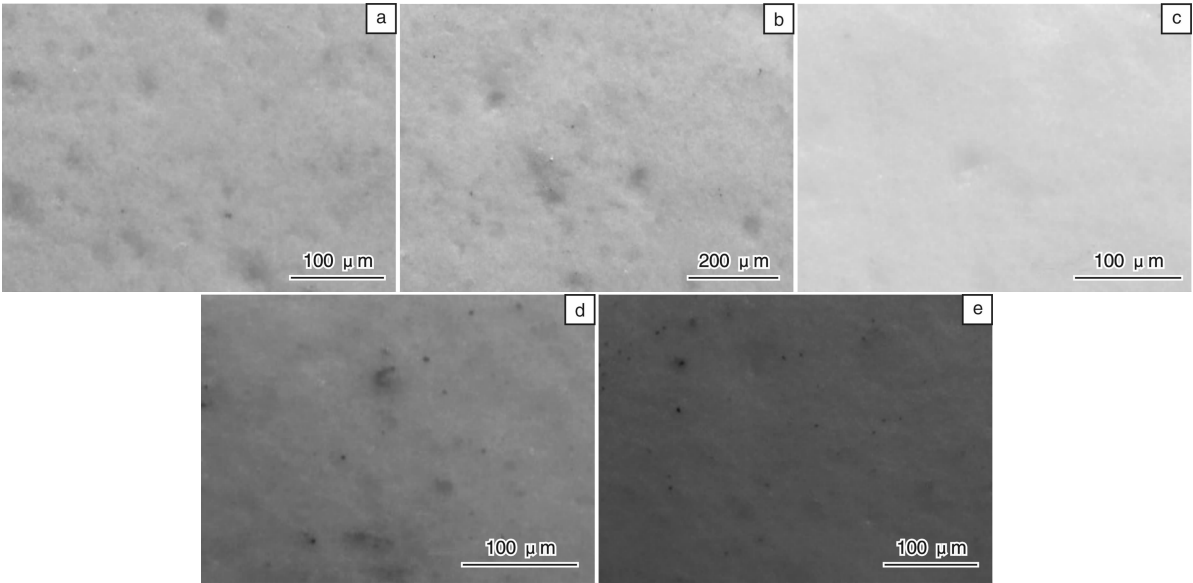


图 2 不同粒径乳液的漆膜状态
Fig. 2 The film state of different particle size emulsions

3.3 玻璃化转变温度对耐盐雾性能的影响

用 DSC 分别测定制备的无皂乳液的玻璃化转变温度值如表 3 所示。研究中选用含有丙烯腈单体的制备无皂乳液，该乳液玻璃化转变温度较高，利用该乳液制备的涂料，玻璃化转变温度高，成膜后漆膜硬度比较高(铅笔硬度)。

表 3 乳液的玻璃化转变温度和铅笔硬度

Table 3 The glass transition temperature of emulsion and pencil hardness					
	A	B	C	D	E
$T_g/^\circ\text{C}$	34.58	40.01	33.75	35.24	41.4
Pencil hardness/H	3	4	3	3	5

利用自制的无皂乳液制备成水性内舱面漆与相同的

水性环氧底漆进行配套后测定面漆的配套性能，分别观察了 500 h 和 1 000 h 耐盐雾的漆膜状况。

通过观察发现 500 h 盐雾时，漆膜 A，B，C 在划线处已经出现气泡，D 出现了锈蚀扩散，但是没有出现小气泡，E 既没有气泡也没有锈蚀扩散，如图 3 所示。1 000 h 盐雾测试，A，B 的气泡大小没有变化，但是出现扩散迹象，C 出现大气泡、同时也出现扩散现象，D 在划痕处出现气泡漆面出现锈点，E 经过 1 000 h 盐雾后划痕处出现龟裂的锈痕、漆面出现龟裂、锈蚀，如图 4 所示。经对比 500 h 和 1 000 h 实验结果说明在 500 h 盐雾情况下，玻璃化转变温度越高、漆膜的耐盐雾性能越好、玻璃化转变温度的无皂乳液具有良好的抑制气泡和扩散的效果。1 000 h 盐雾结果表明玻璃化转变温

度高的漆膜中无皂乳液颗粒堆积之间的缝隙被长时间的盐雾作用，可能由于分子间内聚力的变化、漆膜出现龟裂的现象，漆膜出现锈痕。反而玻璃化转变温度低的无皂乳液由于气泡少、扩散腐蚀小。

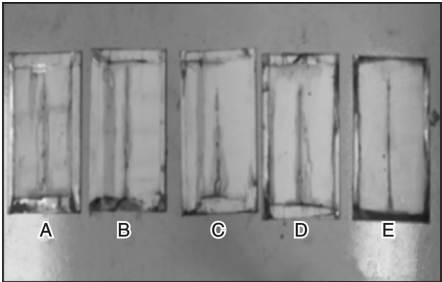


图 3 不同 T_g 的内舱涂料的耐盐雾照片 (500 h)

Fig. 3 The pictures of waterborne cabin coating with different T_g (500 h)

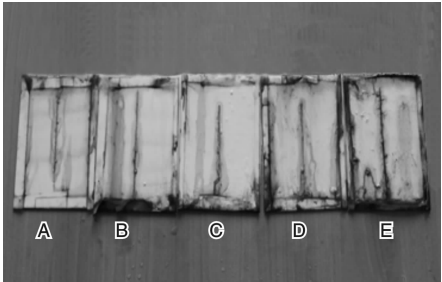


图 4 不同 T_g 的内舱涂料的耐盐雾照片 (1 000 h)

Fig. 4 The pictures of waterborne cabin coating with different T_g (1 000 h)

3.4 不同配套体系对耐盐雾性能的影响

水性内舱涂料在应用过程中要求与不同种类的底漆进行配套，其中常用的配套体系是与水性环氧底漆和溶剂型环氧底漆配套。实验中选取了双组份水性环氧底漆，溶剂型环氧富锌底漆，环氧铁红底漆和环氧云铁底漆进行试验。实验表明无皂法制备的水性内舱面漆与环氧类底漆均具有良好的配套的性能，配套体系的耐盐雾性能都能满足 1 000 h 的使用要求，但与铁红底漆配套后的耐盐雾性能较差，据报道环氧富锌涂层高频区的容抗半圆特征非常明显，低频区出现了阻抗回收的现象。环氧铁红和环氧云铁的图谱在高频区都出现容抗半圆弧，均为双时间常数，而环氧云铁的圆弧直径较大，耐腐蚀性能稍强。通过实验发现在盐雾实验后配套后的涂层的耐腐蚀性能由强到弱依次是环氧云铁、环氧富锌、环氧铁红。配套涂层的使用期效主要受外层涂料的性质和膜厚影响，外层涂料一旦失去保护作用，腐蚀加剧^[6]。配套性试验证明无皂法制备的面漆与环氧云铁和环氧富锌配合后均具有优异的耐盐雾性能。与不同类型底漆配套的耐盐雾照片如图 5 所示。

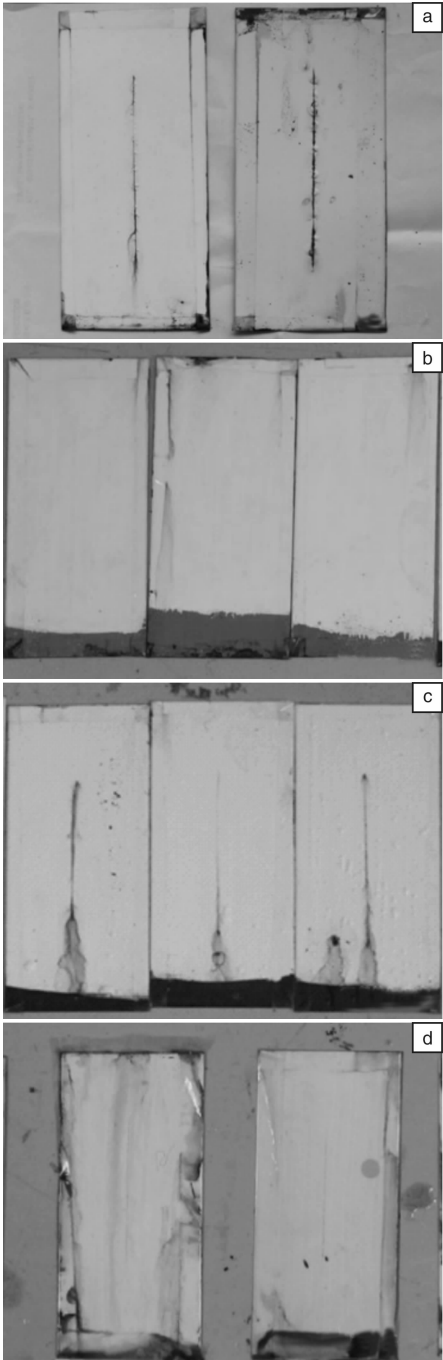


图 5 与不同类型底漆配套的耐盐雾照片：(a) 水性环氧底漆，(b) 环氧富锌底漆，(c) 环氧铁红底漆，(d) 环氧云铁底漆

Fig. 5 The picture of waterborne cabin coating with different type primers: (a) waterborne epoxy primer, (b) epoxy zinc-rich primer, (c) epoxy iron red ship primer, and (d) MIO epoxy primer

4 结 论

(1) 硬软单体比例对耐盐雾性能有影响。无皂乳液

的硬软单体比例在 1.4 时，由于不存在乳化剂的界面效应，漆膜致密，附着力好，耐盐雾性能优异。

(2)玻璃化转变温度高的乳液在耐盐雾 500 h 内具有优异的性能，1 000 h 内玻璃化转变温度低效果更好。

(3)利用无皂法制备的水性内舱面漆与溶剂型环氧富锌、环氧云铁底漆、水性环氧底漆都具有良好的配套性能，耐盐雾性能均可满足使用舰船用水性涂料的要求。

参考文献 References

[1] Kong Xiangwen(孔祥文), Zhang Jing(张 静), Wang Jing(王 静), *et al.* 聚(α -甲基苯乙烯/甲基丙烯酸丁酯)无皂乳液的合成与性能[J]. *Paint & Coatings Industry*(涂料工业). 2012, (42): 44.

[2] Bao Yan(鲍 艳), Wu Xiyuan(吴喜元), Ma Jianzhong(马建中). 核壳型聚丙烯酸酯乳胶粒子及其乳液的研究进展

[J]. *Journal of Functional Polymers* (功能高分子学报), 2012, (5): 100 – 108.

[3] Li Z R, Fu K J, Wang L J, *et al.* Synthesis of a Novel Perfluorinated Acrylate Copolymer Containing Hydroxyethyl Sulfone as Crosslinking Group and Its Application on Cotton Fabrics[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 205(1 – 3): 243 – 248.

[4] He J Y, Zhang Z L, Kristiansen H. Compression Properties of Individual Micron-Sized Acrylic Particles[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(20): 1 696 – 1 698.

[5] Calbo L J. *The Book of Coating Additives* (涂料助剂大全) [M]. Translated by Zhu Chuan, *et al* (朱传等译). Shanghai: Science and Technology Press, 2000: 194 – 196, 212 – 213.

[6] Zhang Feng(张 锋), Liu Jingjun(刘景军), Guo Ming(郭铭), *et al.* 盐雾对环氧涂层防腐性能影响的电化学研究[J]. *Paint & Coatings Industry*(涂料工业), 2007(37): 14 – 16.



我首创高效能电池隔膜技术 动力电池寿命提高 700%

由江西师范大学首席教授、江西先材纳米纤维科技有限公司副董事长候豪情博士率领的科研团队，历经数年艰难探索，研发出聚酰亚胺(PI)纳米纤维电池隔膜。这一世界首创的具有自主知识产权的高科技材料，可大幅提高汽车动力电池或电池组性能。

动力电池组被称为电动汽车核心部件中的核心，相当于传统汽车的发动机，相关技术是目前电动汽车发展的瓶颈。PI 纳米纤维电池隔膜以其耐高低温性、化学稳定性、经久耐用性及高孔隙率等优异特性，将解决目前汽车动力电池或电池组存在的安全性差、充电速度低、使用温度范围小、使用寿命短等问题，让电动汽车更安全、可靠、舒适。

国家权威检测机构报告显示，采用 PI 纳米纤维隔膜制备的 PI 隔膜动力电池在关键的技术指标上有明显的优势：电池功率密度高，可提高电池的充放倍率 4 倍以上；使用寿命长，循环寿命提高 700% 以上；发热量低，降低电池大电流放电时的温度；安全性好，PI 隔膜能耐 530 摄氏度以上高温，当汽车激烈碰撞导致电池隔膜穿孔或长期使用中产生“枝晶”刺穿隔膜时，电池微短路或小面积短路产生的局部过热不会融化 PI 隔膜而导致穿孔面积继续扩张，即不会导致短路面积继续扩大而温度失控引起电池爆炸起火。

目前，PI 纳米纤维隔膜技术已完成实验室阶段研究，预期在一期项目建成两年内可以逐步实现 4000 万平方米产能。而如果按照 50% 为新能源汽车的保有量计算，仅中国汽车市场电池隔膜的年需求量便达 55 亿平方米。PI 纳米纤维优异的特性还可以广泛使用在民生、环保、医药卫生、国防等方面。

(来源：中国科技网)