http://pmse.scu.edu.cn

一种环保聚氨酯自沉积防腐涂料的制备及性能

戴佳静[1]，李昀晓[1]，李 翀[2]，陆国建[2]，司鹏翔[1,2]，张 丹[1]
（1. 江南大学 纺织科学与工程学院 轻化工程系，江苏 无锡 214000；2. 浙江五源科技股份有限公司，浙江 桐乡 314500）

摘要：以阴离子水性聚氨酯、碘酸、乙酸、柠檬酸等为主要原料制备了自沉积防腐涂料。将铁片清洗、酸洗后对其进行自动沉积涂装并钝化。烘干后涂膜表面平整光亮，厚度为15~20 μm，附着力可达最优0级、耐盐雾性可达400 h。利用红外光谱表征聚氨酯的特征吸收峰，粒径测试表明，涂料乳液的颗粒大小在100~240 nm范围；利用扫描电镜发现涂膜表面均匀平整，热重分析表明聚氨酯材料和涂膜可分别耐受270 ℃和250 ℃的高温。

关键词：水性聚氨酯；环保；自沉积；强附着力；防腐涂层
中图分类号：TQ635.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）12-0058-06

腐蚀是导致桥梁、铁路、管道等金属结构失效的主要原因，影响到管道运输、船舶等诸多行业。基础设施建设材料的腐蚀会导致材料的性能退化、资源浪费，造成巨大的经济损失甚至威胁到人们的生命安全[1]。目前已有多种方法可以抑制腐蚀的发生，其中应用有机涂层是保护金属免受腐蚀的最常见和最有效的方法之一[2]。Tan等研究发现石墨烯添加剂可以进一步提高聚氨酯涂料的防腐蚀性能，在0.6%的浓度下，聚氨酯/石墨烯涂料效果最好[3]。Wang等制备了一种新型近红外触发的自修复防腐涂层，可有效保护低碳钢在损坏时免受腐蚀，涂层在自愈前后的机械和防腐保护几乎不受影响[4]。

自动沉积涂装工艺是一种不用通电，而通过化学反应使涂料覆盖在钢材表面的全浸式水系涂装方法。其基本原理为具有适当稳定性的乳胶粒子，在金属与槽液界面处发生化学反应，所形成的局部高浓度凝结离子场使乳胶粒子发生脱稳而沉积在工件表面[5]。自动沉积涂装工艺的特点是操作过程中无污染绿色环保；自动化程度高；通过破乳-键合吸附成膜，工艺流程简单，成本大大低于电泳漆[6]；自泳漆靠钢件与溶液自身的电化学反应成膜，凡是浴液能到达的钢件部位都能均匀地泳上漆膜，故自动沉积涂料的涂层十分均匀，能涂装形状复杂工件；与传统乳胶漆不同，自动沉积涂料涂层具有极好的耐水性。

自动沉积涂料又称为自泳漆，是在自动沉积涂装工艺基础上开发出来的一种新型涂料，且在金属上利用自动沉积工艺形成涂层再经固化成膜[7]。自动沉积涂料目前主要以丙烯酸酯乳液、聚偏二氯乙烯(PVDC)和环氧基聚醚类聚合物为成膜物质。

水性聚氨酯（WPU）已广泛应用于黏合剂、皮革、油漆、皮革、纺织品和涂料[8]。本文以聚氨酯为主要单体制备自泳乳液，并对配置的自动沉积涂料配方及涂膜性能进行了研究。与其它同类产品相比较，本文的创新在于，采用碘酸与酸性介质复配成稳定的活性乳液来取代双氧水和氢氟酸体系[9]；以水性聚氨酯为主要原料配制自沉积防腐涂料，其性能可调、对环境友好、综合性能优良[10]。

1 实验部分

1.1 实验原料

阴离子水性聚氨酯：安徽安大华泰新材料有限

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0235
收稿日期：2023-02-15
基金项目：国家自然科学基金青年基金资助项目（52203139）；江苏省自然科学基金青年基金资助项目（BK20221096）；
中国博士后基金面上资助（2022M711356）
通讯联系人：张丹，主要从事材料表面功能化研究，E-mail: zhangdan@jiangnan.edu.cn；
司鹏翔，主要从事高分子涂层研究，E-mail: pengxiangsi@jiangnan.edu.cn

公司；三乙醇胺（质量分数1%）、碘酸（质量分数10%）、柠檬酸（质量分数5%）、冰醋酸：国药集团化学试剂有限公司。

1.2　自动沉积涂料的配制

称取30 g水性聚氨酯、65 mL去离子水、1.2 mL碘酸（质量分数10%）、1 mL乙酸、1 mL柠檬酸（质量分数5%），搅拌均匀即得到适用于金属涂装的自沉积涂料。

1.3　自动沉积涂装试验

自沉积涂层的涂装工艺过程：清洗→水洗→酸洗→水洗→自动沉积→水洗→钝化→烘干固化。首先使用质量分数5%的清洗剂（POH-43）超声清洗铁片5 min，再用水冲洗掉铁片表面多余的清洗剂；将铁片浸泡于1 mol/L的盐酸溶液中酸洗3 min，用水冲洗掉铁片表面多余的盐酸；将铁片垂直浸泡于配好的树脂液中以缓慢的速度摆动4 min后取出立即用水冲洗掉表面多余的树脂液。之后，将铁片完全浸泡于装有质量分数为1%的三乙醇胺溶液的烧杯中钝化1 min。最后，将铁片放在150 ℃的烘箱中烘干固化30 min。

1.4　测试与表征

1.4.1　傅里叶变换红外光谱分析：在Nicolet is10型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，美国赛默飞世尔科技（中国）有限公司）上进行测试。取适量的树脂液滴在玻璃片上并烘干，扫描16次，分辨率为0.4 cm^{-1}，测试扫描范围为500~4000 cm^{-1}。

1.4.2　粒径测试：将待测树脂液样品稀释一定倍数后倒入比色皿，使用Zeta电位及纳米粒度分析仪测试粒径分布，并绘制样品颗粒粒径的分布曲线图。

1.4.3　形貌表征：在采用Su1510型扫描电子显微镜（**SEM**，日本日立株式会社）进行测试。将样品放在干燥器中室温平衡24 h，裁剪成适宜大小，贴在样品台上，抽真空并喷金。利用扫描电子显微镜在5 kV的加速电压下拍摄经过防锈整理的铁片的形貌。

1.4.4　热重分析：在梅特勒TGA2型热重分析仪（**TG**，瑞士梅特勒-托利多公司）上进行。样品制备时将乳液均匀喷涂在玻璃片上，放在80 ℃恒温烘箱中烘干；制作经过防锈整理的铁片，将沉积涂层剥离基板并取5 mg样品待测试。在氮气氛围中进行分析，测试温度范围为25~600 ℃，升温速率为10 ℃/min。

1.4.5　附着力测试：根据国标GB/T 9286-1998，用百格刀对涂层进行测试。

1.4.6　中性盐雾测试：采用5%氯化钠盐溶液，调节溶液pH值在中性范围(6~7)作为喷洒溶液，试验温度为35 ℃。

2　结果与讨论

2.1　自动沉积涂料的红外光谱分析

从Fig.1可知，N—H的弯曲振动吸收峰（1523 cm^{-1}附近）、C—N的伸缩振动吸收峰（1240 cm^{-1}附近）、C=O的伸缩振动吸收峰（1719 cm^{-1}附近）可归属于氨基甲酸酯的特征吸收峰[11]。在2956 cm^{-1}处出现的吸收峰为O—H和N—H的伸缩振动吸收峰。

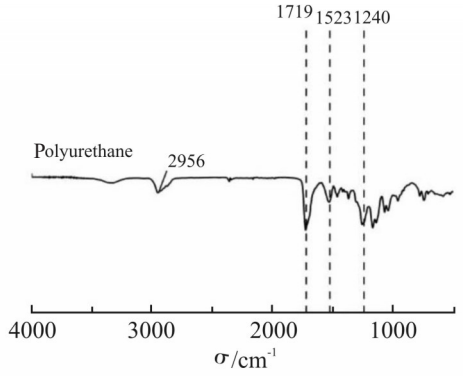


Fig. 1　FT-IR spectrum of the polyurethane film

2.2　颗粒粒径分析

从Fig.2可以看出，乳液的粒径尺寸分布区间为100~240 nm，154 nm处尺寸分布最大，近似正态分布。说明水性聚氨酯自沉积乳液均匀性良好，且该乳液自配置以来未出现聚沉、结块等不稳定现象，故认为稳定性良好。

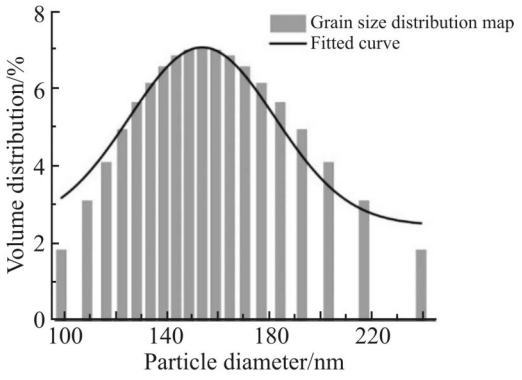


Fig. 2　Particle size distribution of the self-deposition emulsion

2.3　形貌结构分析

从Fig.3(a~c)的电镜图像可以看出，自沉积涂膜层度分布均匀、表面致密光滑，能够很好地贴合铁

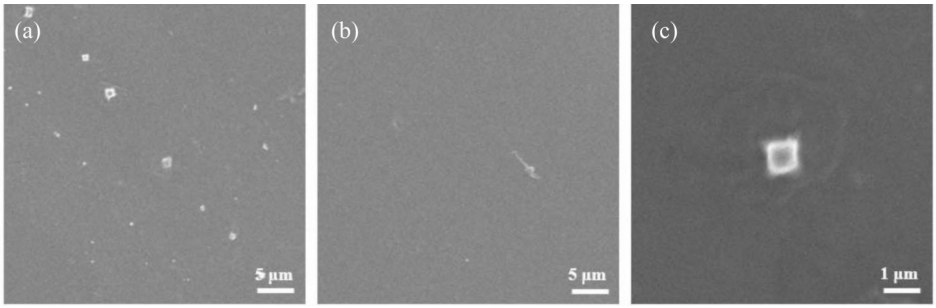


Fig. 3 SEM images of self-deposition coating((a), (b) and (c) of rust resistant iron sheet)

片，有极少量杂质附着。

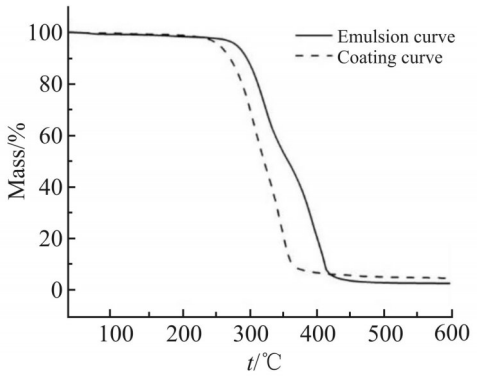


Fig. 4 Thermogravimetric analysis curves of coating

2.4 热性能分析

从Fig.4可以看出，直接将乳液烘干得到的薄膜从270 ℃开始降解，到420 ℃基本降解完毕，残余质量在3%左右；而自沉积涂层薄膜从250 ℃开始降解，到360 ℃基本降解完毕，残余质量在6%左右。由于自沉积后的涂层中存在铁离子，导致热分解温度稍微降低，但仍有良好的热稳定性。薄膜的残炭量不同是因为自沉积涂层薄膜中存在铁离子，这可能导致一部分有机成分与铁离子发生反应，生成气体或挥发性产物。这些产物的生成可以促使薄膜中的有机物分解，减少残炭的形成，因此残炭量相对较低。热分解温度稍微降低，这是膜中的铁离子起到了催化剂的作用。铁离子可以促进分子内部键的断裂，从而降低了涂层的热分解温度。这种催化剂效应可以加速热分解反应的进行，使得涂层在较低温度下就可以发生降解。同时，铁离子对于涂层的热稳定性影响较小，所以自沉积涂层仍然具有良好的热稳定性。

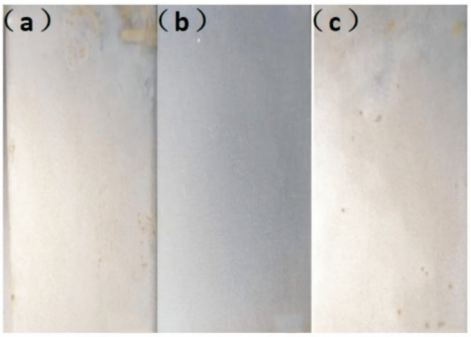


Fig. 5 Pictures of samples with different amounts of acetic acid
(a): 0.5 mL HAc; (b): 1 mL HAc; (c): 1.5 mL HAc

2.5 乙酸、碘酸、柠檬酸对涂膜的影响

2.5.1 乙酸用量对涂膜的影响：乙酸的作用是调节乳液的pH值。在其他条件一定的情况下，乙酸的

Tab. 1 Effect of acetic acid amount on pH of emulsion

Experimental formula	pH of resin lotion	Formula effect
30%PU+65%H_2O+0.56%HIO_3+0.53% HAc+0.08%CA	2.87	Adhesion is good, and the corrosion of iron sheet after soaking in salt water is obvious
30%PU+65%H_2O+0.56%HIO_3+1.05% HAc+0.08%CA	2.86	Adhesion is very good, and the corrosion of iron sheet after soaking in salt water is general
30%PU+65%H_2O+0.56%HIO_3+1.58% HAc+0.08%CA	2.85	Adhesion is very good, and the corrosion of iron sheet after soaking in salt water is obvious

加入量越少，乳液活度则越低，在相同的时间里在钢板表面生成的铁离子就越少，漆膜很薄。加入的量增多，浴液pH值降低，浴液活度增大，破乳速度变大，成膜越均匀。在其他条件不变的情况下，乙酸的加入量越多，乳液pH值降低，乳液活度增大，破乳速度变大，成膜就越均匀。但是当浓度过高时，涂膜的附着力下降。根据Fig.5和Tab.1，结合考虑制作过程乳液的黏附力和样品的质量，在其他配方为30 g聚氨酯、65 mL去离子水、1.2 mL碘酸（质量分数10%）、1 mL柠檬酸（质量分数5%）时，乙酸的用量为1 mL为宜。

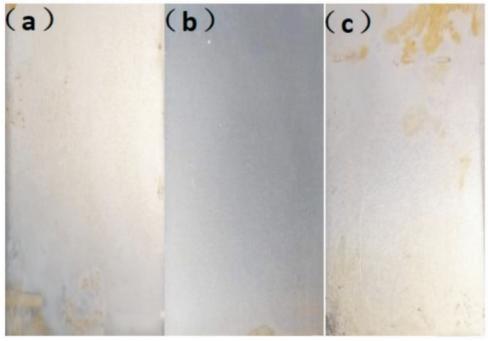


Fig. 6 Pictures of samples with different amounts of iodate
(a): 0.8 mL HIO_3; (b): 1.2 mL HIO_3; (c): 1.6 mL HIO_3

2.5.2 *碘酸用量对涂膜的影响*：碘酸的作用是将溶解出的Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}，当Fe^{3+}的浓度超过一定值时就会使溶液在铁片处产生脱稳定作用，形成涂层。在其他条件不变的情况下，碘酸用量逐渐增大，生成Fe^{3+}的速度越大，铁片表面Fe^{3+}浓度越大，乳液在其表面破乳中心就越多，获得的涂膜就越均匀。但是当碘酸的用量过高时，乳液的稳定性发生变化，乳液会发生破乳，烧杯壁上出现白色颗粒。根据Fig.6和Tab.2，结合考虑制作过程的乳液的黏附力和样品的质量，在其他配方为30 g聚氨酯、1.5 g固化剂、65 mL去离子水、1 mL乙酸、1 mL柠檬酸（质量分数5%）时，碘酸的用量为1.2 mL为宜。

2.5.3 *柠檬酸用量对涂膜的影响*：柠檬酸的作用是络合乳液中过量的Fe^{3+}，维持乳液的活性和稳定性，起到了缓冲溶剂的作用。在其他条件不变的情况下，柠檬酸的用量增大，乳液的活性降低，涂膜逐渐变薄。柠檬酸用量的改变对铁片影响效果不显著，结合考虑制作过程的乳液的黏附力和样品的质量，在其他配方为30 g聚氨酯、65 mL去离子水、1 mL乙酸、1.2 mL碘酸（质量分数10%）、1 mL柠檬酸（质量分数5%）时，柠檬酸的用量为1 mL为宜。

2.5.4 *pH值对涂膜的影响*：酸度低，乳液活性小，涂膜薄，在铁片表面沉积不均匀，甚至不能挂满工件。在其他条件不变的情况下，酸度越低，相同时间内生成的Fe^{3+}越少，难以使铁片附近乳液的电位低于其临界电位，乳液不容易破乳，即使破乳，速度也很慢，难以在铁片表面铺开。在其他条件不变的情况下，酸度越大，相同时间内生成的Fe^{3+}越多，破乳就越快，涂膜就越均匀。但是酸度高，乳液的活性就越高，从而使得乳液很不稳定。当pH值在2.0~3.0时，涂层的质量比较好。

2.6 自沉积机理

自沉积的基本原理是依靠整个成膜体系与被涂物的表面产生化学作用，从而在金属表面快速凝结出成膜物质形成涂层。首先，铁板表面与浴液中的酸作用产生Fe^{2+}，溶出的Fe^{2+}被氧化成Fe^{3+}，当铁片表面的Fe^{3+}浓度超过某一值时，乳液聚合物脱稳而沉积出。随着反应时间延长，涂膜的厚度不断增加

Tab. 2 Influence of iodic acid content on pH of emulsion

Experimental formula	pH of resin lotion	Formula effect
30%PU+65%H_2O+0.37%HIO_3+1.05% HAc+0.08%CA	2.93	Adhesion is good, and the corrosion of iron sheet after soaking in salt water is obvious
30%PU+65%H_2O+0.56%HIO_3+1.05% HAc+0.08%CA	2.80	Adhesion is very good, and the corrosion of iron sheet after soaking in salt water is general
30%PU+65%H_2O+0.74%HIO_3+1.05% HAc+0.08%CA	2.72	Adhesion is very good, the paint cannot be washed off, and the corrosion of the iron sheet after soaking in salt water is obvious

Tab. 3 Performance of automatic deposition anticorrosive coatings

Basic performance	Results	Standard
Appearance	Transparent, flat and smooth	Visual inspection
Adhesive force	0	GB/T 9286-1998
Salt spray resistance	400 h	GB/T2423.17

且厚度增长越来越慢，当金属离子浓度低至不足以使乳液聚合物凝聚沉积时，自动沉积停止。其化学反应方程式为

$$Fe+2CH_3COOH=Fe^{2+}+2CH_3COO^-+H_2$$

$$10H^++10Fe^{2+}+2HIO_3=10Fe^{3+}+I_2+6H_2O$$

$$2C_6H_8O_7+2Fe^{3+}=2FeC_6H_5O_7+3H_2$$

Fig.7为不同自泳时间制作完成的铁片样品图片。随着自泳时间的延长，自沉积涂料在铁片上的黏附力逐渐变强，膜的厚度也随之变厚，耐盐水性能提高。但是随着浸泡时间的延长，铁片在浸泡涂料的交界处会出现明显的颗粒，在铁片表面的涂料涂覆得不均匀。故在4 min的自泳时间时，铁片的耐腐蚀效果最好。

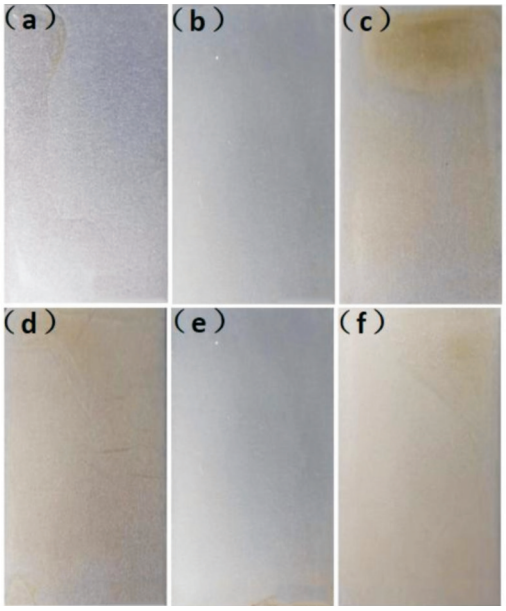


Fig. 7 Iron plate at different self-deposition time
(a): 0.5 min; (b): 1 min; (c): 2 min; (d): 3 min; (e): 4 min; (f): 5 min

2.7 自动沉积防腐涂料的涂膜性能

本文对自动沉积防腐涂料涂膜进行了附着力、耐盐水等性能测试，其测试结果如Tab.3所示。与目前文献报道、市售产品相对比，本文的自动沉积防腐涂料在涂层设计和配方方面进行了创新。该涂料采用低挥发性有机物（VOC）配方，不含有害物质，能够提供优异的防腐性能，并且具备良好的结合力和力学强度。

3 结论

本文以阴离子水性聚氨酯、碘酸、乙酸、柠檬酸等为主要原料制备了聚氨酯自沉积防腐涂料，表征了涂料和涂膜的化学结构、形貌、热性能。说明了乙酸、碘酸、柠檬酸在涂装过程中发挥的作用：乙酸的作用是调节乳液的pH值，碘酸的作用是将溶解出的Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}，柠檬酸的作用是络合乳液中过量的Fe^{3+}，维持乳液的活性和稳定性。研制出的自沉积涂膜具有附着力好、涂膜平整光滑、防腐性能好等优点。聚氨酯自沉积防腐涂料有望为工业领域提供更可靠、高效的防腐保护，并为未来防腐涂料的发展方向提供了有益的参考。然而，更多实验和比较研究仍然需要进行，以全面评估其性能和应用潜力。

参考文献：

[1] Wang X, Lin Z. Robust, hydrophobic anti- corrosion coating prepared by PDMS modified epoxy composite with graphite nanoplatelets/nano- silica hybrid nanofillers[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 421: 127440.

[2] Fan W, Wang H, Wang C, *et al*. Epoxy coating capable of providing multi- component passive film for long- term anti-corrosion of steel[J]. Applied Surface Science, 2020, 521: 146417.

[3] Tan H, Wang D, Guo Y. Investigation of graphene effect on the anti- corrosion behaviour of polyurethane coatings in sea- water [J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2019, 66: 853-860.

[4] Wang H, Xu J, Du X, *et al*. A self- healing polyurethane- based composite coating with high strength and anti- corrosion properties for metal protection[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 225: 109273.

[5] 王小妹, 李瑞兵, 郭燕鹏. 汽车涂装用自动沉积防腐底漆的研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(2): 11-12.
Wang X M, Li R B, Guo Y P. Research on automatic deposition

of anti- corrosion primer for automobile painting[J]. Coatings Industry, 2008, 38(2): 11-12.

[6] 张红素. 新型丙烯酸汽车底漆自动沉积涂料的制备及无铬涂装工艺条件的研究[D]. 成都:四川大学,2007.
Zhang H S. Preparation of automatic deposition coating of new acrylic automotive primer and research on chromium-free coating process conditions[D].Chengdu: Sichuan University,2007.

[7] 张星和, 谢克难, 廖立, 等. 环氧树脂改性丙烯酸自动沉积涂料的研究[J]. 四川化工, 2009, 12(6): 8-11.
Zhang X H, Xie K N, Liao L, *et al*. Study on epoxy resin modified acrylic automatic deposition coating[J]. Sichuan Chemical Industry, 2009, 12(6): 8-11.

[8] Gao X, Bilal M, Ali N, *et al*. Two- dimensional nanosheets functionalized water- borne polyurethane nanocomposites with improved mechanical and anti- corrosion properties[J]. Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 2020, 50: 1358-1366.

[9] 周永阳, 谢克难, 龙沁, 等. 不含氢氟酸和双氧水的新型丙烯酸自沉积防腐涂料的制备研究[J]. 石油与天然气化工, 2006, 35(6): 477-479.
Zhou Y Y, Xie K N, Long Q, *et al*. Preparation of new acrylic self-depositing anti- corrosion coating without hydrofluoric acid and hydrogen peroxide[J]. Chemical Industry of Oil & Natural Gas, 2006, 35(6): 477-479.

[10] 董勇, 姚皖生, 董晓宇, 等. 水性聚氨酯膜吸收CO_2矿化形成复合膜及其防腐蚀性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(5): 9-16.
Dong Y, Yao W S, Dong X Y, *et al*. Waterborne polyurethane film absorbs CO_2 mineralization to form composite film and its corrosion prevention performance[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(5): 9-16.

[11] 李华, 刘广义. 硫代氨基甲酸酯制备新工艺研究[J]. 精细化工中间体, 2022, 52(1): 56-61.
Li H, Liu G Y. Study on new preparation process of thiocarbamate [J]. Fine Chemical Intermediates, 2022, 52(1): 56-61.

Preparation and Properties of an Environment-Friendly Polyurethane Self-Deposition Anti-Corrosion Coating

Jiajing Dai[1], Yunxiao Li[1], Chong Li[2], Guojian Lu[2], Pengxiang Si[1,2], Dan Zhang[1]
(1.*Department of Light Chemical Engineering, School of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214000,China; 2. Zhejiang Wuyuan Technology Co., Ltd,Tongxiang 314500, China*)

ABSTRACT: The self-deposition anticorrosive coating was prepared with anionic waterborne polyurethane, iodic acid, acetic acid, citric acid, etc. as main raw material. After cleaning and pickling, the iron sheet was automatically deposited, coated and passivated. After drying, the surface of the coating film is smooth and bright, with a thickness of 15~20 μm. Through the test of GB/T 9286-1998, the adhesion can reach the best level 0, and the salt spray resistance can reach 400 h. The characteristic absorption peaks of polyurethane were characterized by infrared spectroscopy, and the particle size test shows that the particle size of the coating emulsion is in the range of 100~240 nm. The scanning electron microscopies show that the coating surface is uniform and flat, and the thermogravimetric analysis show that the polyurethane material and the coating could withstand the high temperature of 270 ℃ and 250 ℃, respectively.

Keywords: waterborne polyurethane; environmental protection; self- deposition; strong adhesion; anti- corrosion coat