

功能材料

蓖麻油基双重交联防腐蚀水性聚氨酯的制备及性能

闫益鑫¹, 梁小红^{1,2}, 贾兰^{1,2}, 余雯雯¹, 卫爱丽¹, 张衡^{1,2*}

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024; 2. 山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030001)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、聚碳酸酯二醇-1000 (PCDL-1000)、蓖麻油 (CO)、季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA) 为主要原料, 使用丙酮法制备了一系列双重交联的 CO 基水性聚氨酯 (CWPU) 乳液。采用 FTIR、紫外-可见分光光度计、铅笔硬度计、电子万能试验机、SEM、电化学工作站对 CWPU 薄膜进行了表征, 测试了 CWPU 薄膜的拉伸性能、耐水性、耐磨性及耐腐蚀性, 探讨了其耐腐蚀机理。结果表明, 当 CO 含量 (以乳液溶质总质量计, 下同) 为 4% 时, 制备的薄膜 CWPU 的 24 h 吸水率仅为 4.5%, 对 Q235 钢板基底的附着力为 0 级, 对 Q235 钢板基底的保护效率可达 99.05%, 表明所制 CWPU 薄膜具有优异的耐水、防腐蚀性能。

关键词: 蓖麻油; 水性聚氨酯; 防腐蚀; 极化曲线; 阻抗谱; 功能材料

中图分类号: TQ630 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 06-1280-07

Preparation and properties of castor oil-based double cross-linked anticorrosion waterborne polyurethane

YAN Yixin¹, LIANG Xiaohong^{1,2}, JIA Lan^{1,2}, YU Wenwen¹, WEI Aili¹, ZHANG Heng^{1,2*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030001, Shanxi, China)

Abstract: A series of double crosslinked castor oil (CO) based waterborne polyurethane (CWPU) emulsions were synthesized from isophorone diisocyanate (IPDI), polycarbonate diol 1000 (PCDL-1000), CO and pentaerythritol triacrylate (PETA) via acetone method. The CWPU films obtained were then characterized by FTIR, ultraviolet-visible spectrophotometer, pencil hardness tester, electronic universal test machine, SEM and electrochemical workstation, followed by investigation on the tensile properties, water resistance, wear resistance and corrosion resistance as well as the anti-corrosion mechanism. The results showed that CWPU film with 4% CO (based on the total mass of solutes in emulsion), exhibited water absorption of only 4.5% in 24 h, the adhesion to Q235 steel substrate of 0 grade, and a protection efficiency of 99.05% for Q235 steel substrate, indicating excellent water resistance and corrosion resistance.

Key words: castor oil; waterborne polyurethanes; anti-corrosion; polarization curve; impedance spectrum; functional materials

金属材料具有优异的性能, 在众多领域应用广泛。但其在使用过程中会受到外界环境介质的影响而发生损耗, 也就是金属的腐蚀^[1]。金属材料的腐

蚀不仅给国家经济造成巨大损失, 还造成资源的大量浪费, 对生态环境造成严重污染^[2]。涂覆涂层的屏蔽被视为金属防腐中最为经济、简单、有效的方

收稿日期: 2022-08-26; 定用日期: 2022-11-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220797

基金项目: 山西浙大新材料与化工研究院研发项目 (2021SX-TD001、2021SX-TD008); 山西省“1331工程”; 湛江市海洋装备和海洋生物产业揭榜挂帅制人才团队项目 (2021E05034)

作者简介: 闫益鑫 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1742235271@qq.com。联系人: 张衡 (1987—), 男, 实验师, E-mail: zhangheng@tyut.edu.cn。

法。涂覆涂层就是在金属表面形成一层物理屏障,以防止外部环境中空气和水的进入,使金属基底和外部环境中的腐蚀介质分隔开,从而达到金属材料防腐的效果^[3-4]。

随着环保意识的逐步增强,环境无污染的水性防腐涂料迎来了高速发展^[5]。其中,水性聚氨酯(WPU)涂料以成本较低、容易储存等特点而得到了迅速发展。但WPU涂层在耐水性、耐化学溶剂方面存在不足之处^[6]。目前,国内外常用的方法是通过添加纳米粒子填料和自修复防腐涂层来增强其防腐性能^[7]。例如:SHENG等^[8]将TiC二维纳米片引入到WPU体系中,涂层的腐蚀电流密度可达 2.14×10^{-6} A/cm²;LI等^[9]将一种电纺纤维引入到WPU涂层中制备了一种自修复涂层,结果显示,电纺纤维质量分数为89%时的涂层腐蚀电流密度比纯WPU涂层低4个数量级。但一般纳米粒子在WPU基体中的分散性差、相容性低、成本较高。此外,自修复涂层易受环境影响,且制备工艺较为复杂。

本研究拟通过改变WPU原料的方法对其进行改性以提高WPU涂层的防腐性能。将可再生材料蓖麻油(CO)引入到WPU中来制备一系列的CO基WPU。多支链CO的引入以及丙烯酸酯单体中的C=C的UV固化交联作用将会使最终的涂层具有双重交联结构,有望提高涂层的耐水性及防腐性能。该研究以期以较低的成本、简单的制备方法为防腐WPU涂层的制备提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、CO、二羟甲基丙酸(DMPA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)、三乙胺(TEA)、二丁基锡二月桂酸酯(DBTDL),对甲氧基苯酚,AR,上海泰坦科技股份有限公司;聚碳酸酯二醇-1000(PCDL-1000, PH-100型),工业级,日本宇部化学有限公司;丙酮,AR,西陇科学股份有限公司;光引发剂2959,AR,阿拉丁试剂有限公司;4A分子筛(2~3 mm),AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;氟碳金属漆(FCL),安徽安庆四圆公司;去离子水,自制。

UTM4304X电子万能试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司;QHQA铅笔硬度计,东莞市华国精密仪器有限公司;NZC-1100机械搅拌器,上海爱朗仪器有限公司;INVENIO S傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司;UV-8000S紫外-可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;PGSTAT204电化学

工作站,瑞士万通公司;YWX/P-750盐雾腐蚀试验箱,江苏安特稳科技有限公司;Gemini 360扫描电子显微镜(SEM),美国蔡司公司。

1.2 WPU乳液的制备

反应前,将PCDL-1000和CO放入真空干燥箱中80℃除水2h,丙酮用4A分子筛除水7d。

具体反应步骤如下:首先,在装有回流冷凝装置和机械搅拌器的250 mL三口烧瓶中加入5.56 g(25 mmol)IPDI、12.33 g(12.33 mmol)PCDL-1000以及0.05 mL催化剂DBTDL,在油浴70℃下反应2h;接着,加入0.89 g(6.64 mmol)DMPA,并将温度升至80℃反应2h,后续将温度降至70℃,加入0.22 g(0.24 mmol)CO,加入CO之后反应体系黏度会上升,向体系中加入适量的丙酮降低黏度,此时得到未封端的CWPU;然后,将反应温度降至60℃,将3.38 g(11.34 mmol)PETA以及0.02 g阻聚剂对甲氧基苯酚加入到反应体系中;随之将温度降至50℃,加入0.67 g(6.64 mmol)TEA中和反应体系中的羧基;最后,向反应体系中加入53.83 g去离子水进行高速乳化,得到CO含量(以乳液溶质总质量计,下同)为1%的固含量为30%的CWPU乳液,记为CWPU2,此时为PETA封端CWPU。其余乳液的制备过程相同,固定其他反应条件,只需改变CO的含量即可,将CO含量为0%、2%、4%、6%、8%、10%的乳液分别记为CWPU1、CWPU3、CWPU4、CWPU5、CWPU6、CWPU7。制备过程示意图见图1。

控制反应体系的R值〔氰羟比,即—NCO与—OH的物质的量比值〕为1.3,DMPA用量为IPDI、PCDL-1000及CO总质量的5%,反应体系中和度为100%。

1.3 CWPU涂层以及薄膜的制备

分别称取10 g CWPU乳液和0.09 g光引发剂2959,将两者倒入同一小烧杯中,混合均匀后倒入150 mm×70 mm×10 mm的聚四氟乙烯模具中,在室温避光条件下干燥3d;然后,在45℃下干燥12h;最后,将其放置在功率为35 W的紫外灯下150 mm处,进行光固化15 min,取出得到薄膜(UV固化CWPU),进行后续机械强度、透过率等测试。

首先,将Q235钢板进行打磨抛光处理,用无水乙醇进行冲洗,将CWPU乳液涂覆在钢板上,使用厚度为200 μm的刮涂器刮出涂覆涂层。放在室温避光条件下干燥2d;然后,在45℃下干燥6h;最后,将其放置在功率为35 W的紫外灯下150 mm处,进行光固化10 min,得到涂覆涂层。对涂层进行电

化学等测试。UV 固化交联机理示意图见图 2。

1.4 测试与表征

FTIR 测试：利用傅里叶变换红外光谱仪对制备

的薄膜使用薄膜法进行测试，所有样品在烘干至恒重后进行测试，所有样品的扫描次数为 32，扫描波数范围为 4000~500 cm⁻¹。

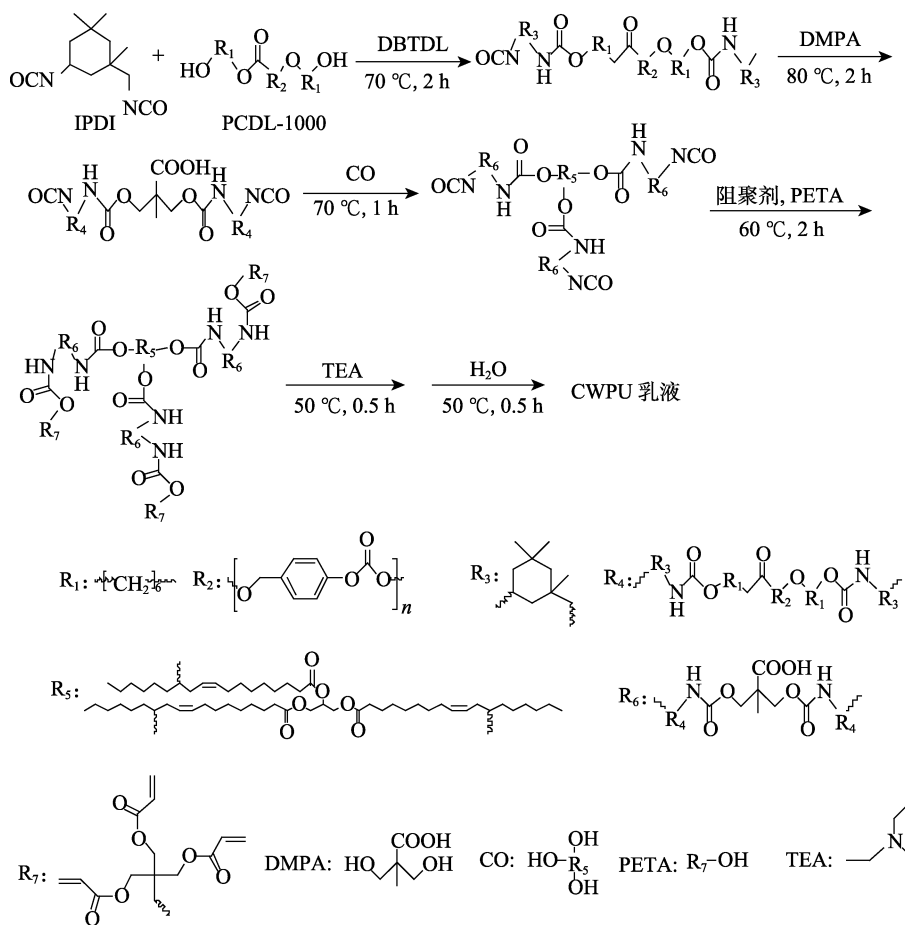


图 1 CWPU 乳液的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of CWPU emulsion

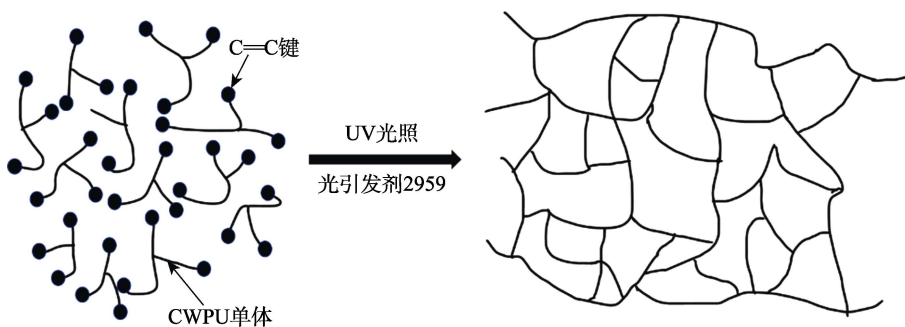


图 2 UV 固化交联机理示意图

Fig. 2 UV curing crosslinking mechanism

拉伸测试：将样品薄膜放在压片机上，使用 2 mm×35 mm GB/T 528 型哑铃裁刀对薄膜进行裁样，裁成标准哑铃形状试样。用电子万能实验机以 50 mm/min 的拉伸速率对其力学性能进行测试，取每个样品 5 次测量的平均值。

透过率测试：利用紫外-可见分光光度计对薄膜进行测试，波长范围为 400~800 nm。

表面硬度测试：使用铅笔硬度计对薄膜进行表面硬度的测试。

吸水率测试：将制备的薄膜裁剪成 20 mm×20 mm×1.5 mm 的试样，称其质量为 m_0 (g)；然后，将其在去离子水中浸泡 24 h 后用镊子取出，表面水分用滤纸擦拭干净，称取质量为 m_1 (g)；继续将该试样在去离子水中浸泡 24 h，重复上述相同的操作，

质量记为 m_2 (g), 通过计算前后质量差来测定 24 h 的薄膜吸水率 (W_1 , %) [式 (1)] 和 48 h 的薄膜吸水率 (W_2 , %) [式 (2)]:

$$W_1 / \% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

$$W_2 / \% = \frac{m_2 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

耐磨性测试: 裁剪尺寸为 40 mm×40 mm 的薄膜, 称其质量为 m_3 (g)。使用 800 目的专用砂纸对薄膜打磨 500 次, 负载质量设置为 1000 g, 然后称其打磨完的质量 m_4 (g)。按式 (3) 计算样品打磨前后的质量损耗量 (M , mg):

$$M = (m_3 - m_4) \times 1000 \quad (3)$$

交联度测试: 将初始质量为 m_5 (g) 的薄膜用滤纸包覆好, 将其放入索氏提取器中, 以丙酮为溶剂连续抽提 48 h, 随后将薄膜未溶物置于 40 °C 下干燥 24 h, 称其质量为 m_6 (g)。按式 (4) 进行薄膜的交联密度 (CD, %) 测试:

$$CD / \% = \frac{m_6}{m_5} \times 100 \quad (4)$$

附着力测试: 依据 GB/T 9286—1998《色漆和清漆 漆膜的划格实验》, 使用划格法对 CWPU 涂层进行测试。

盐雾实验: 将盐雾腐蚀试验箱温度设置为 45 °C, 盐雾为质量分数 5.0% 的 NaCl 溶液, 对所制备的涂层进行测试。

SEM 测试: 使用 SEM 观察涂层的表面微观形貌, 加速电压为 5 kV, 在检验前对涂层表面进行镀金处理。

电化学测试: 以涂覆有 CWPU 涂层的 Q235 钢板为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 构筑一个三电极系统, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中利用电化学工作站对其进行极化曲线以及阻抗谱测试。

2 结果与讨论

2.1 CWPU 的结构表征

采用 FTIR 对整个反应过程的主要产物进行了表征, 结果如图 3 所示。

由图 3 可见, UV 固化 CWPU 在 1127 cm^{-1} 处出现了 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰, 在 1721 cm^{-1} 处出现了 C=O 键的特征吸收峰, 在 3342 和 1530 cm^{-1} 处出现了—NH 的特征吸收峰, 这 3 个吸收峰的生成说明 CWPU 中含有氨基甲酸酯键。此外, 在 3600 cm^{-1} 处没有吸收峰的形成, 说明此时体系中的—OH 已被全部反应掉, 进而说明 CO 成功地与—NCO 发生

了反应。使用 PETA 封端后, 原本在未封端 CWPU 的 2268 cm^{-1} 处的—NCO 的特征吸收峰消失, 说明此时体系中的—NCO 已被完全反应, 同时在 1641 cm^{-1} 处出现了 C=C 键的伸缩振动吸收峰, 说明 PETA 成功地对 CWPU 预聚体进行了封端。在 UV 固化 CWPU 的谱图中, C=C 键的吸收峰消失, 说明在紫外光照射下, C=C 键发生了交联, CWPU 得到了完全固化。结果表明, 各步反应都成功进行。

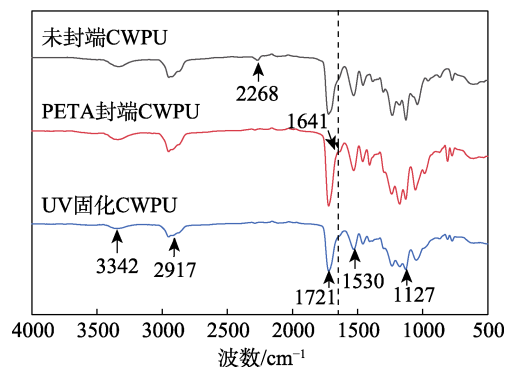


图 3 未封端 CWPU、PETA 封端 CWPU 以及 UV 固化 CWPU 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of uncapped CWPU, PETA capped CWPU and UV-cured CWPU

2.2 CWPU 薄膜的表面及交联性能分析

对制备的涂层进行了表面铅笔硬度、附着力、500 nm 处的透过率及交联密度的测试, 结果见表 1。

表 1 不同 CO 含量的 CWPU 薄膜的性能、透过率、交联密度

Table 1 Properties, transmittance and cross-linking density of CWPU films with different CO content

样品	CO 含量/%	表面硬度	附着力/级	透过率/%	CD/%
CWPU1	0	H	0	88.98	84.54
CWPU2	1	2H	0	89.02	86.28
CWPU3	2	2H	0	89.57	87.50
CWPU4	4	2H	0	89.60	89.36
CWPU5	6	3H	0	90.46	91.15
CWPU6	8	3H	1	91.14	92.14
CWPU7	10	3H	1	91.60	94.28

由表 1 可以看出, 随着 CO 含量的增加, 多支链结构的引入使薄膜的交联密度逐步增大, 同时表面硬度得到了提升。通常来说, 当薄膜的内部交联程度变大时, 薄膜整体的内聚程度增大, 其附着力增强。当 CO 含量为 4% 时, CWPU 膜的表面硬度为 2H, 附着力为 0 级; 但当 CO 含量 $\geq 8\%$ 时, 制备的 CWPU 薄膜的附着力由 0 级降为 1 级。这是因为, 当薄膜的交联程度进一步增大时, 聚合物在加入去离

子水后高速乳化的过程中很难分散,影响其微相分离,损害了薄膜结构的内聚程度。此外,由表 1 还发现,随着 CO 含量的增加,500 nm 处的透过率呈现一个微增的趋势,但均在 90%左右,可见 CO 含量的增加对其影响不大^[10-11]。

2.3 CWPU 薄膜的拉伸性能分析

图 4 为不同 CO 含量的薄膜的拉伸性能。

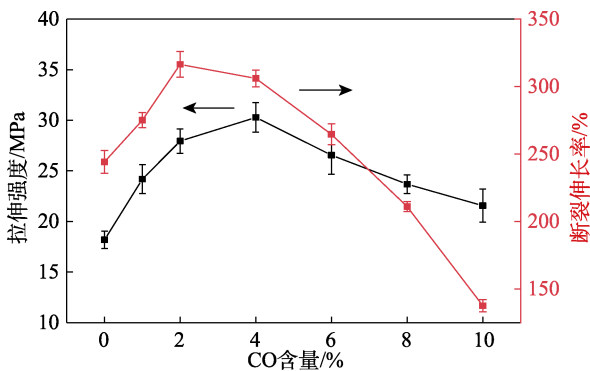


图 4 不同 CO 含量的 CWPU 薄膜的拉伸性能

Fig. 4 Tensile properties of CWPU films with different CO content

由图 4 可以看出,拉伸强度和断裂伸长率都呈现出先增后减的变化趋势。其中,CWPU4 的拉伸强度是最大的,为 30 MPa,CWPU3 的断裂伸长率最大,为 316%。这是因为,CO 一开始加入会使薄膜的交联程度提高,分子间链堆砌得更加紧密,可以起到一定程度的增塑作用,拉伸性能得到提升;当进一步增加 CO 含量时,会使分子链刚性过大,薄膜受力时造成应力集中,出现脆性断裂,同时交联程度提升,会使分子链的运动受阻,所以拉伸性能会降低^[12-13]。

2.4 CWPU 薄膜的耐水性分析

在实际应用中,涂层的耐水性能是重要的性能指标。图 5 为不同 CO 含量 CWPU 薄膜的 24 与 48 h 的吸水率测试结果。

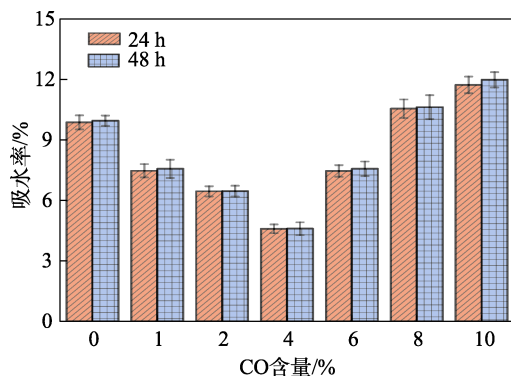


图 5 不同 CO 含量的 CWPU 薄膜的吸水率

Fig. 5 Water absorption rate of CWPU films with different CO content

由图 5 可知,随着 CO 含量的增加,CWPU 薄膜吸水率由 9.9%降至 4.5%又增至 12.0%。当 CO 含量为 4%,制备的 CWPU4 薄膜具有最低的吸水率,其 24 h 吸水率仅为 4.5%。这主要是因为较低的 CO 含量会提高分子链段交联,使其内部结构变得更加致密,水分子更加难以渗透薄膜,吸水率下降;随着 CO 含量的继续增加,过度交联会破坏分子链的规整性,使水分子变得容易渗入薄膜,从而造成吸水率的增加。并且 CWPU4 薄膜在水中浸泡 48 h 的吸水率与浸泡 24 h 的吸水率差别非常小,可以推断,薄膜的吸水量在 24 h 时就基本上处于饱和状态^[14-15]。

2.5 CWPU 涂层的耐磨性分析

图 6 为不同 CO 含量涂层的耐磨性测试结果。

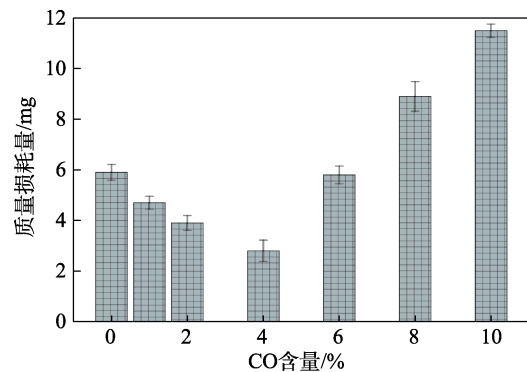


图 6 不同 CO 含量薄膜的耐磨性

Fig. 6 Wear resistance of films with different CO content

由图 6 可见,随着 CO 含量的增加,薄膜的质量损耗量由 5.9 mg 降至 2.8 mg 又增至 11.5 mg。当 CO 含量为 4%时,CWPU4 涂层的质量损耗量最小,为 2.8 mg,造成这一结果的主要原因可能是当开始将 CO 引入到体系中时,随着 CO 含量的增加,涂层交联程度进一步提高,可有效防止分子链间的滑移,使得涂层的耐磨性增强;当 CO 含量>4%后,继续增加 CO 含量,交联程度进一步增大,越来越多的疏水链段不规则地在薄膜表面聚集,会使薄膜表面的粗糙度增大,进而使涂层的质量磨损量升高,耐磨性变差^[16]。

2.6 CWPU 涂层的盐雾腐蚀实验分析

将纯 Q235 钢板和涂有 CWPU3、CWPU4 涂层的 Q235 钢板一同进行 120 h 实验后,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,纯 Q235 钢板经过 120 h 后已经被完全腐蚀,由最初的具有金属光泽的亮银白色变成了黄褐色,但涂有 CWPU 涂层的两个 Q235 钢板实验前后基本上没有变化,很好地保护了基底。可能是因为 CWPU 涂层内部具有较为致密的交联结构,使腐蚀介质难以穿越涂层与钢板基底相接触,大大增加了腐蚀介质的渗入时间,更好地保护了金

属基底^[17]。

对上述不同 CO 含量的乳液、薄膜、涂层性能测试结果进行综合分析发现, CWPU3 和 CWPU4 的综合性能最优异。

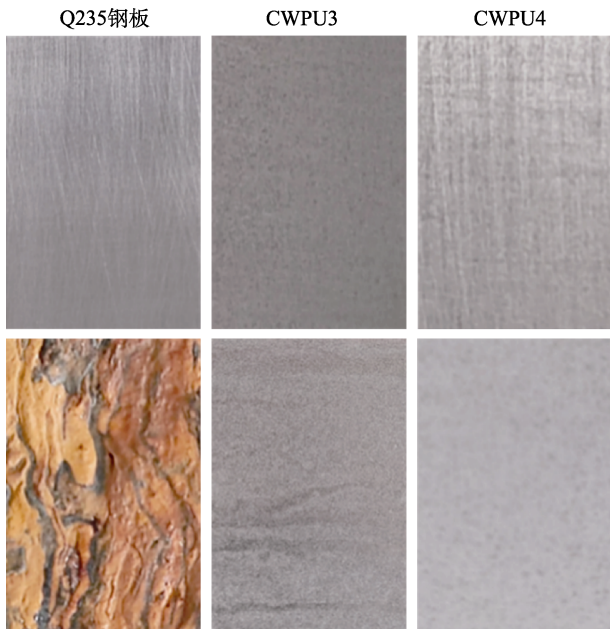


图 7 120 h 盐雾腐蚀实验前(上图)后(下图)的 Q235 钢板与涂有 CWPU 涂层钢板的对比照片

Fig. 7 Comparison photos of Q235 steel plate before (top) and after (bottom) 120 h salt spray corrosion test with steel plates coated with CWPU

2.7 CWPU 涂层的电化学性能分析

将 CWPU3 和 CWPU4 涂层与商用氟碳金属漆一同进行电化学测试, 进而对 CWPU 涂层的防腐效果进行更加直观的评价。图 8 为对不同涂层以及 Q235 钢板基底的极化曲线测试结果。在极化曲线测试中, 通常认为腐蚀电流密度越低, 涂层的耐腐蚀性越好, 腐蚀电位越靠近 0, 涂层的耐腐蚀效果越好。

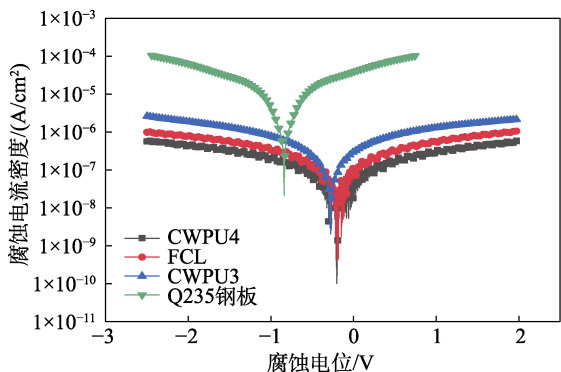


图 8 CWPU 涂层、FCL 涂层以及 Q235 钢板基底的极化曲线

Fig. 8 Polarization curves of CWPU coatings, FCL coating and Q235 steel plate substrate

腐蚀电位 (E) 和腐蚀电流密度 (I) 可由 Tafel 曲线推导得到, 保护效率可由式 (5) 得到:

$$\eta / \% = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \times 100 \quad (5)$$

式中: η 为保护效率, %; I_0 为 Q235 钢板基底的腐蚀电流密度, A/cm^2 ; I_1 为涂有涂层的样品腐蚀电流密度, A/cm^2 。

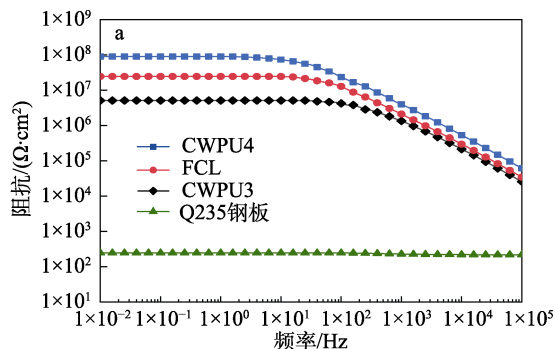
不同涂层的极化曲线参数见表 2。

表 2 不同涂层的极化曲线参数
Table 2 Polarization curve parameters of different coatings

名称	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/(A/cm^2)	$\eta/\%$
Q235 钢板	-0.84	1.12×10^{-5}	0
FCL	-0.22	3.25×10^{-7}	97.10
CWPU3	-0.27	5.68×10^{-7}	94.93
CWPU4	-0.20	1.06×10^{-7}	99.05

由图 8 和表 2 可知, CWPU4 涂层的腐蚀电流密度可以达到 $1.06 \times 10^{-7} A/cm^2$, 腐蚀电位为 $-0.20 V$, 对 Q235 钢板基底的保护效率可达 99.05%, 略优于 FCL 涂层。这得益于 CWPU 涂层的双重交联结构以及 CO 分子中较长的疏水长链的共同作用, 使水分子难以进入涂层内部对 Q235 钢板基底发生腐蚀作用。另外, CWPU4 涂层与 CWPU3 涂层相比, CO 含量的增加使涂层内部交联密度进一步提升, 所以, CWPU4 涂层的极化曲线测试结果要优于 CWPU3 涂层^[18-19]。

图 9 为不同涂层以及 Q235 钢板的 Bode 图。图 9a 和图 9b 为不同涂层在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 h 后测试的结果; 图 9c 和图 9d 为不同涂层在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中浸泡 24 h 后测试的结果。通常认为在 Bode 模量图中, 低频区的阻抗模量值越高, 耐腐蚀性能越好; 在 Bode 相角图中, 高频区的相角越大, 耐腐蚀效果越好。由图 9 可以看出, 不同涂层在经过 24 h 浸泡后的阻抗模量和相角都要低于浸泡 1 h 的涂层, 这是因为, 更长时间的浸泡, 会使更多的腐蚀介质穿过涂层与金属基底接触而发生腐蚀作用。并且无论是在模量图中的低频区的阻抗模量还是在相角图中高频区的相角两次测试的结果都是 CWPU4 涂层 > FCL 涂层 > CWPU3 涂层。



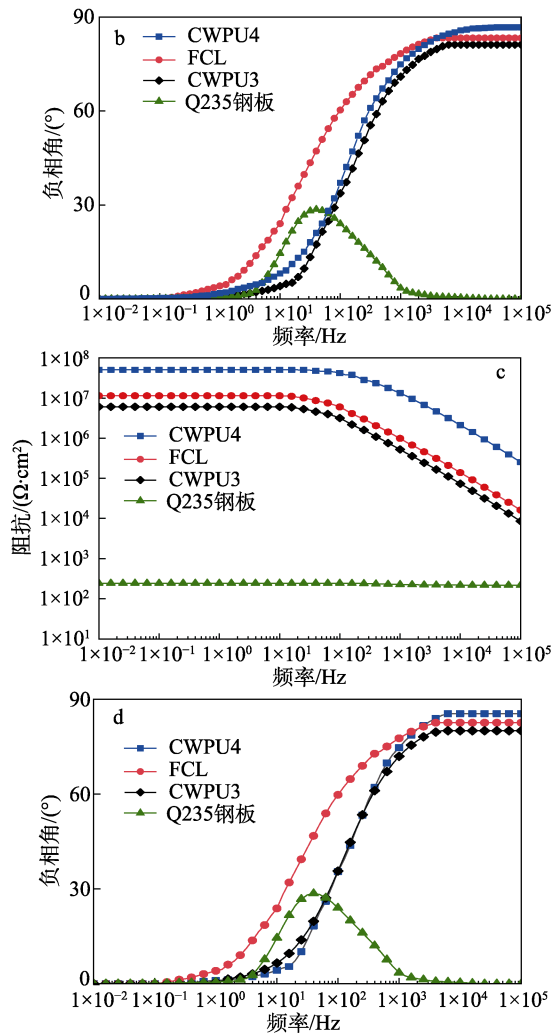


图 9 浸泡 1 h (a、b) 和浸泡 24 h (c、d) 的 CWPU 涂层、FCL 涂层及 Q235 钢的 Bode 图

Fig. 9 Bode diagrams of CWPU coatings, FCL coating and Q235 steel after immersion for 1 h (a, b) and 24 h (c, d)

CWPU 涂层的双交联作用使其内部结构致密, 所以腐蚀介质很难渗透涂层与金属界面, 大大减缓了腐蚀介质的渗入速率。通过综合比较, CWPU4 涂层的防腐蚀效果更加出色^[20]。

2.8 CWPU 涂层的表面形貌分析

使用 SEM 对 CWPU1 涂层和 CWPU4 涂层进行表面微观形貌观测, 结果如图 10 所示。

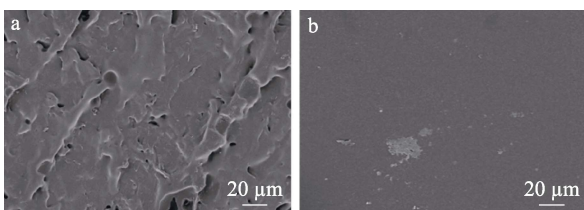


图 10 CWPU1 涂层 (a)、CWPU4 涂层 (b) 的 SEM 图
Fig. 10 SEM images of CWPU1 coating (a) and CWPU4 coating (b)

由图 10a 可以看出, 当没有 CO 加入时, 涂层表面不致密, 有一些孔洞, 交联程度不高。由图 10b 可以看出, CWPU4 涂层表面变得非常致密, 只有少许细小孔洞, 孔洞数比 CWPU1 涂层大大减少。主要是因为, CO 的加入会使涂层的交联程度大大提高, 同时其分子链中的长碳链有序排列在涂层表面, 使涂层表面更加致密。

3 结论

本文将 CO 引入到以 PETA 封端的 WPU 体系中, 制备了一种具有双重交联作用的 CWPU 乳液。FTIR 结果证明了 CWPU 乳液以及涂层的成功制备; 后续研究测试发现, 当 CO 含量为 4% 时, 制备的 CWPU 膜的 24 h 吸水率仅为 4.5%, 表面硬度为 2H, 附着力最高为 0 级, 在耐磨性测试中, 质量损耗量为 2.8 mg; 通过极化曲线测试和阻抗谱测试, 表明 CO 含量为 4% 的 CWPU 涂层对 Q235 钢板基底的保护效率可达 99.05%, 具有优异的防腐性能, 为后续金属防腐涂层的设计制备提出了新的思路。

参考文献:

- [1] XIE C F (谢春峰). Introduction to metal corrosion principle and protection[J]. Total Corrosion Control (全面腐蚀控制), 2019, 33(7): 18-20.
- [2] BAI Y L (白煜磊), WANG X (王潇), ZHANG Z X (张志向). New progress in electrochemical research on metal anticorrosion[J]. Tianjin Chemical (天津化工), 2018, 32(1): 3-5.
- [3] ZOU S W (邹绍维). Research on corrosion and anticorrosion measures of metal materials[J]. Petro china (中国石油石化), 2017, (3): 93-94.
- [4] ZOU S M (邹山梅), ZHAO L L (赵丽丽). Research on the application status of anti-corrosion protective outer coating for metal processing equipment[J]. World Non-Ferrous Metals (世界有色金属), 2022, (2): 49-51.
- [5] WEI Y Z (韦扬志), ZHAO Z X (赵忠贤), JIANG T (姜涛), et al. Research and application progress of acrylic-based water-based metal anti-corrosion coatings[J]. Corrosion and Protection (腐蚀与防护), 2022, 43(2): 1-9.
- [6] FAN W H, DU W M, LI Z J, et al. Abrasion resistance of waterborne polyurethane films incorporated with PU/silica hybrids[J]. Progress in Organic Coatings: An International Review Journal, 2015, 86: 125-133.
- [7] WANG L, XU F, LI H X, et al. Preparation and stability of aqueous acrylic polyol dispersions for two-component waterborne polyurethane[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2016, 14(1): 1-9.
- [8] SHENG X, LI S, HUANG H, et al. Anticorrosive and UV-blocking waterborne polyurethane composite coating containing novel two-dimensional Ti₃C₂ MXene nanosheets[J]. Mater Sci, 2021, 56: 4212-4224.
- [9] LI J, HU Y R, QIU H X, et al. Coaxial electrospun fibres with graphene oxide/PAN shells for self-healing waterborne polyurethane coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 131: 227-231.
- [10] LEI H B (雷海波), LUO Y J (罗运军), LI X M (李晓萌), et al. Synthesis and characterization of aqueous polyurethane dispersions modified with fluorosilicone oil for fabric coating[J]. Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2012, 28(4): 26-30.
- [11] MA Y Y (马园园), WU M H (吴明华), MIAO K L (缪凯伦), et al. Castor oil modified waterborne polyurethane and its properties[J]. Printing and Dyeing Auxiliaries (印染助剂), 2016, 33(10): 24-28.

(下转第 1318 页)