



引用格式:王林,陈晔. 纳米复合双层防垢涂层的制备及其性能研究[J]. 轻工学报,2016,32(1): -.

中图分类号:TQ63 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.010

文章编号:2096-1553(2017)01-0065-07

纳米复合双层防垢涂层的制备及其性能研究

Preparation and properties of nano-composite bistratal antiscacle coating

王林,陈晔

WANG Lin, CHEN Ye

关键词:

大型化工设备; 环氧改性有机硅树脂; 纳米 SiO_2 ; 双层防垢涂层; 附着力; 防粘污力

南京工业大学 机械与动力工程学院, 江苏 南京 211816

College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China

Key words:

large chemical equipment; epoxy modified organosilicone resin; nano- SiO_2 ; bistratal antiscacle coating; adhesion; anti-adhesion property

摘要:以环氧改性有机硅树脂作为涂层的底层材料、纳米 SiO_2 - 环氧改性有机硅树脂复合涂层作为面层材料,制备适用于大型化工设备的纳米复合双层防垢涂层. 通过对涂层各层涂料主要成分配比进行分析,并分别对单、双层涂层的综合性能进行测试,结果表明:在底层溶剂含量为 40 wt%,面层树脂含量为 40 wt%,纳米 SiO_2 含量为 9.1 wt% 时,所制备出的双层复合涂层,其疏水性能达到最佳状态(接触角为 153.69°);双层涂层具有单层涂层良好的耐化学腐蚀性、理想的硬度(3H 级)与 150 $^\circ\text{C}$ 较低温固化等优点,而且其金属附着力和防粘污力明显优于纳米复合单层涂层,符合大型化工设备的使用标准.

收稿日期:2016-03-14

作者简介:王林(1989—),男,江苏省靖江市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为化工设备防粘污涂料.

通信作者:陈晔(1972—),男,江苏省无锡市人,南京工业大学教授,博士,主要研究方向为流动分析与测控技术、过程装备新材料和结构的设计制造技术.

Abstract: Nano-composite bistratal antiscaling coating for large chemical equipment was prepared with epoxy modified organosilicone resin as base course material, with nano SiO_2 -epoxy modified organosilicone resin composite coating as surface course material. Through analyzing the ingredient ratio of each layer, and testing integrated performance of single-deck coating and double-deck coating by experiment, the results showed that hydrophobic of the bistratal composite coating could reach the best status (contact angle was 153.69°) with base course coating solvent content at 40 wt%, surface course coating resin content at 40 wt%, and nanometer SiO_2 content at 9.1 wt%. As single-deck coating, double-deck coating had good resistance to chemical corrosion, ideal hardness (3H) and could be solidified at 150°C . Besides, the metal adhesion and anti-adhesion property were superior to nano-composite single-deck coating. It could reach the use standard of large chemical equipment.

0 引言

大型化工设备在生产中存在内壁结垢问题,随着设备污垢厚度的不断增加,热传导工作情况随之恶化,传热面温度过高会引发壁面机械性能下降,壁面会出现鼓泡、裂纹,可能造成安全事故.据统计,化工行业由设备内壁结垢问题造成的损失一年高达一百亿元^[1].

采用喷涂超疏水涂层的方法可以解决金属表面结垢的问题.目前,超疏水涂层在建筑、船舶及军事工业领域应用比较广泛,若将其应用于大型化工设备,需具备超疏水特性,还需有较高的硬度、较强的金属附着力、较低的固化温度和良好的耐化学腐蚀性.

环氧改性有机硅树脂不仅具有有机硅树脂表面能低、柔韧性高等优点,而且拥有环氧树脂良好的耐化学腐蚀性能、优异的金属附着力,将其与纳米 SiO_2 复合后制备的涂层具备良好的疏水能力,且固化温度不高^[2].但纳米 SiO_2 的复合会在一定程度上降低涂层材料与金属表面之间的附着力,限制复合涂层材料中纳米 SiO_2 的含量.这一方面使复合涂层材料很难达到超疏水要求,另一方面喷涂较为困难,涂层容易脱落,从而限制了其在化工设备领域中的应用.

鉴于此,本文在纳米 SiO_2 -环氧改性有机硅树脂复合涂层^[3]的研究基础上,用环氧改性有机硅树脂作为涂层的底层材料、纳米 SiO_2 -

环氧改性有机硅树脂复合涂层作为面层材料,制备纳米复合双层防垢涂层.通过对涂层各层涂料主要成分的配比进行分析,并分别对单、双层涂层的综合性能进行测试,确定金属表面双层防垢复合涂层的技术可行性,以期有效解决大型化工设备内壁污垢粘附问题.

1 材料与方法

1.1 原料与设备

本文研制的涂料包括底层涂料与面层涂料.底层涂料原料由基料(树脂)、溶剂、消泡剂、流平剂和固化剂组成;面层涂料在底层涂料的基础上添加填料、分散剂、偶联剂.

主要材料:SH-023 环氧改性有机硅树脂(有机硅含量 70%),湖北新四海化工有限公司产;二甲苯、丙酮,均为分析纯,上海凌风化学试剂有限公司产;R-972 型气相纳米 SiO_2 (平均粒径 16 nm),德国赛化学有限公司产;德谦 530(不挥发成分 5%),东莞杉木化工有限公司产;德谦 904S(不挥发成分 49%~51%),德谦 435(不挥发成分 100%),江门苏比化工有限公司产;KH560(纯度 99%),南京曙光硅烷化工有限公司产;T31(固体含量 98%),广州祺化工有限公司.

涂料喷涂基材:T2 铜板 $12\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 0.3\text{ cm}$,无锡中岳石化设备有限公司产.

主要设备:D971 恒速搅拌机,郑州长城科

工贸有限公司产;JY92 - II D 超声波细胞粉碎机,上海五相仪器仪表有限公司产;202 - O 恒温干燥箱,上海双旭电子有限公司产;V - 0.25/8 空气喷涂系统,上海沪工科技有限公司产;JCY 接触角测量仪,上海方瑞仪器有限公司产;QFD 电动附着力仪,天津精科材料试验机厂产;QHQ 硬度测试仪,天津市蓝佳仪器仪表厂产;JSM - 6490LV 扫描电子显微镜,日本电子株式会社产。

1.2 涂料制备工艺

1.2.1 底层涂料的制备 底层的作用是在面层与金属底材之间形成缓冲层,使整个涂层体系拥有良好的金属附着力,由于环氧改性有机硅树脂具有优异的金属附着力,所以将环氧改性有机硅树脂作为底层的成膜物。底层涂料的制备流程为:将二甲苯与丙酮按照质量比 2 : 1 配置成混合型溶剂,与环氧改性有机硅树脂、各类助剂混合,所得溶液用搅拌机搅拌一段时间,加入固化剂搅拌得底层涂料。

1.2.2 面层涂料的制备 面层的作用是防止设备内壁污垢的粘附,同时面层应具有良好的疏水性。通过在环氧改性有机硅树脂中加入填料(纳米 SiO_2) 复合,来提高面层的防粘污能力。面层涂料制备流程为:将二甲苯与丙酮按照质量比 2 : 1 的配比配置成混合型溶剂,与环氧改性有机硅树脂、各类助剂混合,所得溶液用恒速搅拌机搅拌一段时间,加入纳米 SiO_2 ,直至其全部浸润后,将所得混合溶液用超声波细胞粉碎机分散均匀,最后加入固化剂搅拌,得面层涂料。

1.3 喷涂工艺

1.3.1 试样基材处理 一般情况下,试样基材上存在锈蚀和油污,在涂料喷涂过程中会将涂膜与基材分隔开,影响涂膜与基材的附着力,所以在涂料喷涂前,基材应进行预处理。预处理的步骤为:先用酸液浸泡试样基材去除铜锈,用去

离子水清洗后,用碱液浸泡去除残留的油脂,用丙酮擦拭干净后,再用大量去离子水清洗,最后将处理后的试样基材放入恒温干燥箱中烘干待用。

1.3.2 涂料的喷涂 喷涂前,将空气喷涂设备压力调至 0.5 MPa,喷枪调试至最佳雾化喷涂状态。涂料喷涂时喷枪与试样表面之间的距离控制在 20 cm 左右。

将制备好的底层涂料倒入重力式喷枪桶中,在预处理好的铜板上进行喷涂,喷涂完毕静置一段时间,待涂膜流平,将涂膜试样放入恒温干燥箱中(150 ℃)固化,成膜后取出试样常温静置;将制备好的面层涂料倒入喷枪桶中在底层上进行喷涂,喷涂完毕后常温静置流平,然后将试样放入干燥箱中(150 ℃)固化成膜。

2 结果和讨论

2.1 喷涂层数的确定

涂层的厚度是整个涂层体系防护性能的关键影响因素。过薄的涂层防护效果差^[4];过厚的涂层其内应力过大,涂层会因开裂或脱落失效,失去了实验的可行性。涂层的厚度根据喷涂后的涂膜是否能保持连续完整性而确定。

2.1.1 底层层数确定 底层厚度的确定是面层喷涂的前提,实验喷涂中底层涂料黏度低,流动性佳,可以从 1 层起喷。图 1 为面层喷涂完毕的试样。由图 1 可以看出,底层喷涂 2 层时表面遭到破坏,出现裂纹(第 2 次喷涂后没有进行烘烤,所以表面颜色与图 1a)有差异)。造成这一现象的原因可能是底层在烘烤固化过程中溶剂挥发,再次喷涂时树脂黏度过大无法再次流平,涂层内部已经形成细小孔道,底层过厚,引发孔道总体积过大,面层过度填补孔道形成了凹陷^[5];底层喷涂 1 层时表面平整均匀,所以底层喷涂 1 层具有实验可行性,测得此时底层厚度为 10 μm 。

2.1.2 面层层数确定 实验操作中面层涂料黏度较大,流动性较弱,喷涂 1 层不能完全覆盖整个基材,所以喷涂层数应由 2 层起. 图 2 为底层喷涂 1 层,面层层数不同的 SEM 图. 从图 2a) 和图 2c) 可以看出,试样表面均匀平整,而图 2b) 试样表面产生裂纹(为方便分辨,图中挑出 3 点),这可能是由涂层体系过大的收缩应力引起的,整个涂层的收缩应力是随涂层厚度的增加而增大的,应力过大导致涂层开裂^[6],涂层没有完整性,不具有防护作用. 考虑到经济性,得出面层喷涂 2 层较为合适,测得此时面层厚度为 15 μm .

2.2 涂料制备的主要参数

2.2.1 底层溶剂的用量 黏度是涂料一个非常重要的性能,它影响涂层成膜后的性能. 涂料黏度过低,喷涂后涂膜可能不平整,甚至流挂,

涂层厚度不均匀,影响涂层性能;黏度过大则导致涂层流动性差,不能流平,也会不平整. 实验中可以通过改变溶剂在涂料中的比例来控制涂料的黏度. 实验喷涂中溶剂占比与涂膜平整情况之关系见表 1. 从表 1 中可以看出,溶剂占比超过 45 wt% 时涂料黏度过低,喷涂所得涂膜出现流挂现象,溶剂占比为 35 wt% 时涂料黏度过高,导致喷涂所得涂膜流平困难,涂膜不均匀. 所以根据溶解度参数及涂层平整情况,混合溶剂占比选择 40 wt% 较合适,经测试,制备的涂层附着力可达 1 级,满足工作要求.

2.2.2 面层树脂的用量 环氧改性有机硅树脂投入量与涂膜接触角关系如图 3 所示. 从图 3 可以看出,涂层表面接触角随着树脂投入量的增加表现出先增大后减小的趋势,树脂投入量为 40 wt% 时对应的接触角最大. 这种变化趋

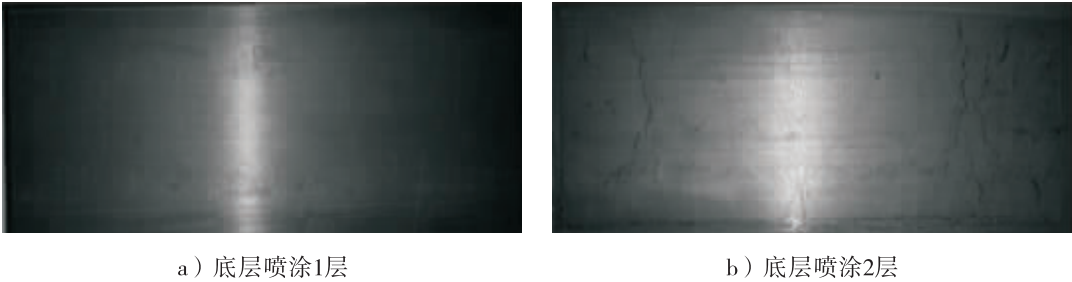


图 1 不同底层喷涂层数试样表面观图

Fig. 1 The sample apparent figures with different underlying spraying layer

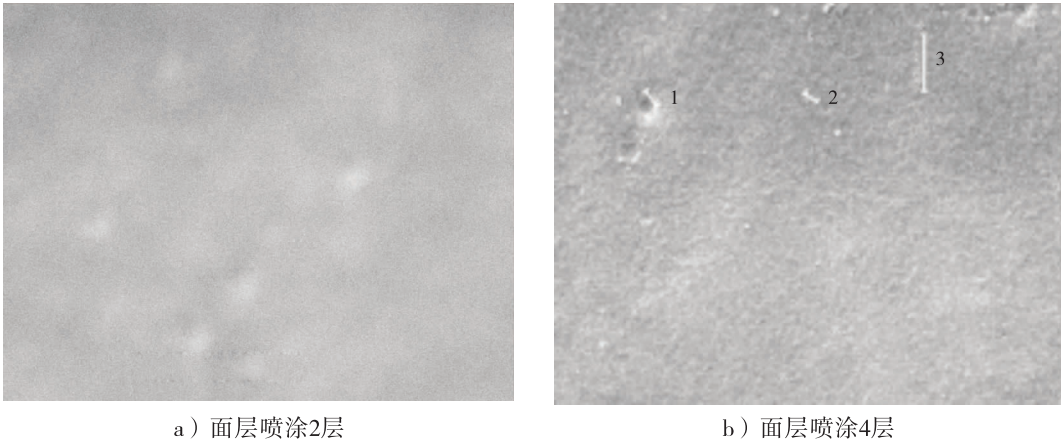


图 2 不同面层喷涂层数试样表面 SEM 图($\times 10\ 000$)

Fig. 2 The sample surface SEM figures with different surface coating layers($\times 10\ 000$)

表1 溶剂占比与涂层平整情况之关系

Table 1 The relationship between solvent ratio and the ground of coating wt%

溶剂占比	平整情况
35	有凸起
40	平整
45	流挂
50	流挂
55	流挂

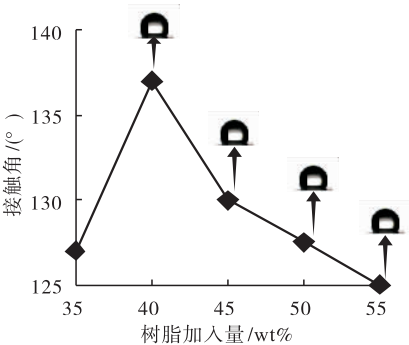


图3 环氧改性有机硅树脂投入量与接触角的关系

Fig. 3 The relationship between contact angle of surface coat with different epoxy modified organosilicone resin dosage

势的原因在于:当树脂投入量较小时,纳米 SiO₂ 与树脂结合不充分,造成纳米 SiO₂ 团聚,涂层表面没有形成足够的微纳米突起和粗糙的孔道结构,疏水性能欠佳;随着树脂投入量增加,树脂与纳米 SiO₂ 充分混合,涂层形成了均匀的微纳米级表面结构,此时疏水性能最佳;当树脂投入量超过 40 wt% 时,纳米 SiO₂ 被树脂过度包覆,无法形成微纳米粗糙结构,疏水性能变弱。

2.2.3 纳米 SiO₂ 的用量 涂料中填料的粒径越小、粒度越细,其比表面积越大、吸附能力越强,在涂料中的流动性及分散性越好,就越能在涂料体系中分散均匀,所制备的涂膜质量就越高。本实验要求制备的涂膜表面有较强的疏水性,所以填料也需具备疏水性。面层中使用的填料为经过 DDS(二甲基二氯硅烷)后处理得到的

气相纳米 SiO₂ (平均粒径 16 nm),呈现疏水性。

不同纳米 SiO₂ 投入占比对单、双层涂层表面接触角的影响见表 2。从表 2 可以看出,随着纳米 SiO₂ 投入占比的增大,两种涂层表面的接触角都逐渐增大,这说明随着纳米 SiO₂ 在涂料体系中含量的增多,涂层表面形成了“荷叶效应”,即类似荷叶表面微米、纳米乳突的粗糙表面结构^[7]。

表2 不同纳米 SiO₂ 投入占比对单、双层涂层表面接触角的影响

Table 2 Effect of nano SiO₂ dosage to single-deck coating and double-deck coating surface contact angle

纳米 SiO ₂ 投入占比/wt%	单层涂层表面接触角/(°)	双层涂层表面接触角/(°)
0	92.60	92.60
1.6	109.72	109.23
3.1	113.36	112.94
4.7	116.54	116.70
6.2	119.12	120.35
7.6	130.69	132.33
8.1	136.33	138.61
8.6	142.75	145.73
9.1	149.32	153.69

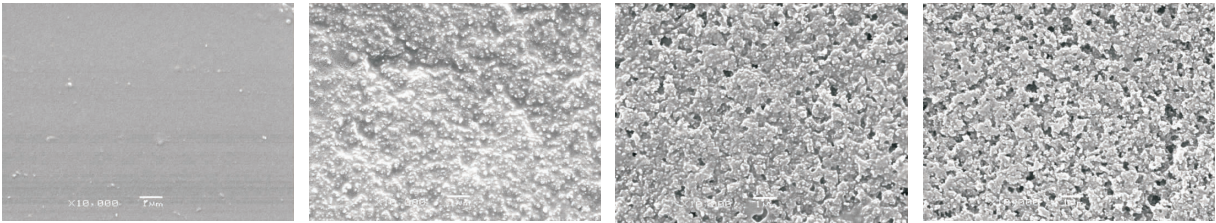
注:本文对比中的单层涂层均为铜板基材表面直接喷涂 2 遍纳米 SiO₂ - 环氧改性有机硅树脂复合涂层,下同。

图 4 是双层涂层不同纳米 SiO₂ 投入占比对应的表面 SEM 图。从图 4 可以看出,纳米 SiO₂ 投入占比为 8.1 wt% 时涂层呈现出立体网状多孔结构,当投入占比增加到 9.1 wt% 时最为明显,此时涂层表面的疏水性能最优异。实验中当纳米 SiO₂ 投入占比超过 9.1 wt% 时,涂料黏度过大,难以喷涂。因此,纳米 SiO₂ 投入占比选择 9.1 wt% 较为适宜。

综合表 2 和图 4 可知,纳米 SiO₂ 在涂料体系中占比越大,涂层表面越粗糙,接触角越大,疏水性能越好。

2.3 单、双层涂层各自性能测试

树脂中由于纳米 SiO₂ 的复合,涂膜的主要成分发生变化,涂膜固化后的机械性也会发生变



a)纳米SiO₂投入占比0wt% b)纳米SiO₂投入占比3.1wt% c)纳米SiO₂投入占比8.1wt% d)纳米SiO₂投入占比9.1wt%

图 4 双层涂层不同纳米 SiO₂ 投入占比下的 SEM 图(×10 000)

Fig.4 SEM figures of double-deck coating with different nano SiO₂ dosage(×10 000)

化,通过实验测试了不同纳米 SiO₂ 投入占比对应的单、双层涂层表面硬度,结果见表 3. 由表 3 可以得出,纳米 SiO₂ 投入占比对单、双层涂层表面硬度影响趋势一致,当投入一定量的纳米 SiO₂ 后两种涂层表面硬度均降低,但仍可达 H 级.

表 3 不同纳米 SiO₂ 投入占

比对单、双层涂层表面硬度的影响

Table 3 Effect of nano SiO₂ dosage to single-deck coating and double-deck coating surface hardness

纳米 SiO ₂ 投入量/wt%	单层涂层 表面硬度	双层涂层 表面硬度
0 ~ 1.6	6H	6H
1.6 ~ 4.7	5H	5H
4.7 ~ 7.6	4H	4H
7.6 ~ 9.1	3H	3H

表 4 给出了单、双层涂层在不同纳米 SiO₂ 投入占比下的金属附着力大小. 由表 4 可以得出,纳米 SiO₂ 投入量对双层复合涂层的金属附着力没有影响,一直保持在 1 级;单层涂层中纳米 SiO₂ 投入占比在 4.7 wt% 时金属附着力开始降到 2 级;当投入占比在 8.6 wt% 时,金属附着力下降到 3 级,无法应用于工程实际. 这是由于单层涂层由于纳米 SiO₂ 的加入形成微观的立体网状多孔结构,涂层致密性减弱,与金属底材接触面积减小,涂层抓附面积减小,导致附着力变差.

分别制备纳米 SiO₂ 投入占比在 9.1 wt% 时的单、双层涂层,固化 24 h 后进行性能检测对

表 4 不同纳米 SiO₂ 投入占比

对单、双层涂层金属附着力的影响

Table 4 Effect of nano SiO₂ dosage to single-deck coating and double-deck coating metal adhesion

纳米 SiO ₂ 投入 占比/wt%	单层涂层 附着力/级	双层涂层 附着力/级
0	1	1
1.6	1	1
3.1	1	1
4.7	2	1
6.2	2	1
7.6	2	1
8.1	2	1
8.6	3	1
9.1	3	1

比,检测结果见表 5. 由表 5 可知,双层涂层的理化性能比较优异,具有优良的耐化学腐蚀性,可满足化工设备工作要求;而单层涂层由于附着力较差,在恶劣环境下易出现裂纹、脱落的情况,不能满足工程需要.

3 结论

本文采用环氧改性有机硅树脂作为涂层的底层材料,纳米 SiO₂ - 环氧改性有机硅树脂复合涂层作为面层材料,通过对涂层各层涂料主要成分配比进行分析,并分别对单、双层涂层的综合性能进行测试,得到以下结论.

1) 双层涂层中,底、面层各自厚度决定了喷涂工艺的可行性,当底层厚度为 10 μm,面层厚度为 15 μm,底层涂料溶剂含量在 40 wt% 时,

表5 涂层基本性能检测结果

Table 5 Test results of basic property of the coating

检测项目	指标要求(国标或行业标准)	双层涂层	单层涂层
涂层外观	平整无缺陷	平整	平整
接触角	> 120°	153. 69°	149. 32°
硬度	H 以上	3H	3H
附着力	1 级	1 级	3 级
10 wt% NaOH 溶液浸泡 28 d	涂膜不脱落,不起泡	涂膜无变化	出现裂纹
10 wt% H ₂ SO ₄ 溶液浸泡 28 d	涂膜不脱落,不起泡	涂膜无变化	涂膜脱落
10 wt% NaCl 溶液浸泡 28 d	涂膜不脱落,不起泡	涂膜无变化	出现裂纹
100 ℃环境 28 d	涂膜不脱落,不起泡	涂膜无变化	涂膜脱落

所喷涂制备出的涂膜具有平整完整性.

2) 双层涂层中,面层树脂含量为 40 wt% , 纳米 SiO₂ 含量为 9. 1 wt% 时,涂层体系表面疏水性能达到最佳,接触角为 153. 69°,超过了单层涂层的 149. 32°,达到疏水标准,并且金属附着力达到 1 级,高于单层涂层的 3 级.

3) 研制出的双层涂层表面硬度达 3H,耐化学腐蚀性能良好,可在 150 ℃较低温度下固化成膜.

因此,本文所制备的纳米复合双层防垢涂层,其综合性能优于纳米复合单层涂层,并且符合大型化工设备使用标准,能够有效解决大型化工设备内壁污垢粘附问题.

参考文献:

[1] 任保勇. 石油和化工行业换热设备污垢问题

与治理现状[J]. 清洗世界,2013(5):42.

[2] 施彦斌,熊蓉春. 环氧改性有机硅涂料的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2006.

[3] 李楠,陈晔. 纳米改性有机硅环氧耐粘附涂层的制备[J]. 现代化工,2015(9):93.

[4] 熊瑜,刘雪佳,梁璐. 有机防护涂层厚度优化的设计[J]. 现代涂料与涂装,2012,15(6):25.

[5] 孙自松,张辉,王宗田,等. 中涂面漆缩孔案例浅析[J]. 现代涂料与涂装,2010(9):21.

[6] 郝岩. 等离子喷涂耐熔融锌液腐蚀的涂层喷涂工艺与性能研究[D]. 镇江:江苏科技大学,2013.

[7] 陈美玲,曲园园,杨莉,等. SiO₂ 改性低表面能纳米结构无毒海洋防污涂料[J]. 化工新型材料,2008,36(8):71.