



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108148485 A

(43)申请公布日 2018.06.12

(21)申请号 201810038435.3

(22)申请日 2018.01.13

(71)申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72)发明人 王树立 才政 饶永超 赵书华
陈磊 陈锋 代淳 陈宏 黄从明
刘业宇

(51)Int.Cl.

C09D 163/00(2006.01)

C09D 5/08(2006.01)

C09D 7/61(2018.01)

C09D 7/62(2018.01)

权利要求书1页 说明书2页

(54)发明名称

一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料

(57)摘要

本发明涉及一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料。其特征在于，由以下按质量比的原料成分为：A组分，30%～50%环氧树脂、20%～40%稀释剂、0.1%～5%石墨烯、0.5%～3%分散剂、0.1%～1%消泡剂、0.1%～0.5%流平剂、0.5%～5%蒙脱土、10%～20%纳米碳酸钙、0.2%～5%偶联剂、1%～2%附着力促进剂。B组分，15%～25%固化剂。通过石墨烯的功能化和自制分散剂的加入，改善石墨烯在环氧体系中的分散性和接合性，大大提高了涂料的耐温、抗冲击和防腐性能。

1. 一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料，其特征在于，由以下按质量比的原料成分为：

A组分，30%～40%环氧树脂、20%～35%稀释剂、3%～10%石墨烯、0.5%～3%分散剂、0.1%～1%消泡剂、0.1%～0.5%流平剂、0.5%～5%蒙脱土、10%～20%纳米碳酸钙、0.2%～5%偶联剂、1%～2%附着力促进剂。B组分，15%～25%固化剂。

2. 如权利要求1所述的一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料，其特征在于：所述环氧树脂选自环氧树脂E-51、环氧树脂E-54中的一种。

3. 如权利要求1所述的一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料，其特征在于：所述稀释剂选自乙酸乙酯、二甲苯、无水乙醇中的一种或多种。

4. 如权利要求1所述的一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料，其特征在于：所述石墨烯为自制的功能化石墨烯，表面接有硬脂酸锌分子。

5. 如权利要求1所述的一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料，其特征在于：分散剂为自制的水杨酸基环氧树脂。

6. 如权利要求1所述的一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料，其特征在于：所述消泡剂为消泡剂硅油。

7. 如权利要求1所述的一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料，其特征在于：所述流平剂选自RB503和BYK333中的一种，所述偶联剂为KH560，所述固化剂为脂肪族胺改性固化剂T31，所述附着力促进剂为磷酸酯丙烯酸酯。

8. 如权利要求1所述的一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料，其特征在于：所述纳米碳酸钙粒度为0.01～0.1μm。

9. 如权利要求1所述的一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料，其特征在于：功能化石墨烯是通过以下步骤实现的：

将1wt%氧化石墨烯放入94wt%N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中，超声分散2h后，再加入2wt%硬脂酸锌，3wt%偶联剂KH560，搅拌反应24h，最后将所得产物用二氯甲烷和DMF反复洗涤多次，得到硬脂酸锌功能化氧化石墨烯。

将上述1wt%功能化氧化石墨烯放入89wt%DMF中，并加入10wt%水合肼，升温100℃反应6h，将所得产物用DMF反复洗涤多次，即得到硬脂酸锌功能化石墨烯。

一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料

技术领域

[0001] 本发明属于钢材管道防腐工程领域,具体涉及一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料。

背景技术

[0002] 环氧树脂(EP)因拥有不同的分子结构形式,可以表现出不同的性能。且由于易与不同的固化剂、稀释剂、助剂等混合使用,制备出在机械、力学、热学、黏结性、绝缘和防腐性能上优异的环氧树脂材料,而被广泛应用于管道防腐涂料。但油气管道在使用、运行过程中会产生弹性形变或塑性形变,比如弹性敷设、吊管机将沟边组装好的管道吊装下沟、冷弯。而环氧类涂料的抗冲击性普遍小于 $50\text{cm}\cdot\text{kg}$,并且用马口铁测试板测试的冲击强度数据相比于钢管材质的数据要大得多。但管道在运输、吊装等情况下,所受外力远大于 $50\text{cm}\cdot\text{kg}$,导致涂层易剥离分层、开裂和脱落,降低涂料的防腐性能。因此,开发一种抗冲击性能好的涂料对于油气管道有着重要意义。

[0003] 石墨烯由 sp^2 杂化的平面碳原子构成,拥有高模量、高强度,Lee等运用原子力纳米压痕技术研究了单层石墨烯的断裂强度和弹性性能,通过分析计算得到石墨烯的杨氏模量为 1TPa ,断裂强度高达 130GPa 。由于石墨烯容易转移到环氧涂层对偶表面形成转移膜,与环氧复合使用后可提高涂层的抗冲击性能,国内外诸多学者将其应用与涂料之中,用于改善涂料的耐热、抗冲击和防腐性能。开始添加少量时涂料的综合性能虽然能得到显著提升,但由于石墨烯的比表面积大、表面能高,当添加到一定量时,容易在环氧涂层中的团聚,在涂层中造成裂纹、应力集中点和缺陷,从而造成各方面性能的下降。

发明内容

[0004] 针对背景技术存在的不足,本发明提出一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料,其耐温抗老化性好,抗冲击性和防腐性能优异。

[0005] 本发明的原理是:一方面,石墨烯由 sp^2 杂化的平面碳原子构成,拥有高模量、高强度,容易转移到环氧涂层对偶表面形成转移膜,与环氧复合使用后可提高涂层的抗冲击性能;另一方面,石墨烯是目前所知具有最高热导率的材料,作为填料加入可提高环氧的耐热性。通过这两方面性能的增强,减少了因涂料破损、老化等因素造成的管道腐蚀加速。

[0006] 本发明提出一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料,其按质量比的原料成分为:A组分,30%~40%环氧树脂、20%~35%稀释剂、3%~10%石墨烯、0.5%~3%分散剂、0.1%~1%消泡剂、0.1%~0.5%流平剂、0.5%~5%蒙脱土、10%~20%纳米碳酸钙、0.2%~5%偶联剂、1%~2%附着力促进剂。B组分,15%~25%固化剂。

[0007] 进一步的,所述环氧树脂选自环氧树脂E-51、环氧树脂E-54中的一种。

[0008] 进一步的,所述稀释剂选自乙酸乙酯、二甲苯、无水乙醇中的一种或多种。

[0009] 进一步的,所述石墨烯为自制的功能化石墨烯,表面接有硬脂酸锌分子。

[0010] 进一步的,所述分散剂为自制的水杨酸基环氧树脂。

- [0011] 进一步的,所述消泡剂为华凯的消泡剂硅油。
- [0012] 进一步的,所述流平剂选自RB503和BYK333中的一种。
- [0013] 进一步的,所述纳米碳酸钙粒度为0.01~0.1μm。
- [0014] 进一步的,所述偶联剂为KH560。
- [0015] 进一步的,所述附着力促进剂为磷酸酯丙烯酸酯。
- [0016] 进一步的,所述固化剂为华凯的脂肪族胺改性固化剂T31。
- [0017] 本发明所述耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料可以按照常规涂料制备工艺制备。
- [0018] 功能化石墨烯是通过以下步骤实现的:
- [0019] 将1wt%氧化石墨烯放入94wt%N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,超声分散2h后,再加入2wt%硬脂酸锌,3wt%偶联剂KH560,搅拌反应24h,最后将所得产物用二氯甲烷和DMF反复洗涤多次,得到硬脂酸锌功能化氧化石墨烯。
- [0020] 将上述1wt%功能化氧化石墨烯放入89wt%DMF中,并加入10wt%水合肼,升温100℃反应6h,将所得产物用DMF反复洗涤多次,即得到硬脂酸锌功能化石墨烯。
- [0021] 水杨酸基环氧树脂是通过以下步骤实现的:
- [0022] 将11wt%水杨酸、33wt%环氧氯丙烷和6wt%四丁基溴化铵加入到三口烧瓶,然后置于130℃油浴中搅拌2h,再冷却至室温并加入50wt%氢氧化钠溶液(质量分数为30%)搅拌1h。最后,减压去除未反应的环氧氯丙烷,并将所得物质用去离子水反复洗涤多次,用无水硫酸钠干燥24h,即得到水杨酸基环氧树脂。
- [0023] 有益效果
- [0024] 本发明的耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料,采用石墨烯为耐温增韧填料加入环氧树脂体系中,通过石墨烯表面的功能化,使得与环氧基体有良好的相容性和接合性;通过自制的水杨酸基环氧树脂的加入,使得石墨烯能够更好的分散在涂料中,减少了涂层缺陷的危害。通过这两方面的处理不仅改善了石墨烯因团聚造成涂料裂纹、应力集中点和缺陷出现的问题,增强了涂料耐热和抗冲击性能,还提升了涂料的防腐性能。

具体实施方式

- [0025] 下面结合具体实例,对本发明做进一步的阐述。
- [0026] 一种耐温抗冲击石墨烯环氧防腐复合涂料,其按质量比的原料成分为:A组分,33%环氧树脂、23%稀释剂、5%石墨烯、1.5%分散剂、0.5%消泡剂、0.5%流平剂、3%蒙脱土、15%纳米碳酸钙、2.5%偶联剂、1%附着力促进剂。B组分,15%固化剂。
- [0027] 具体制备方法可以按照常规涂料制备工艺制备。
- [0028] 将上述涂料均匀涂装在120*50mm的马口铁上,厚度约为120μm。通过冲击弹性试验机,测试耐冲击强度为250cm·kg;通过烘箱进行耐热老化实验,100℃下烘烤360h未出现老化现象;通过耐盐雾试验箱,耐盐雾时间超过500h。且附着力(划格法)等级为1,不易剥落。
- [0029] 上述实例仅仅是清楚地表明本发明创造的思想所做的举例,而并非本发明具体实施方式的限定。对于所属领域的工程技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其他不同形式的变化和改动。这里无需也无法列举所有的实施方式。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造权利要求的保护范围之内。