

综述 ·

文章编号:1005-0639(2004)05-0017-04

新型无机涂料的制备及其应用

周锡荣,唐绍裘,周武艺

(湖南大学材料科学与工程学院,长沙 410082)

摘要:本文主要综述了几种新型无机涂料的制备、性能、发展及应用。

关键词:无机涂料;无机粘结剂;制备工艺;应用

中图分类号:TQ17 文献标识码:A

1 前言

无机涂料主要是指以硅酸盐和磷酸盐类化合物作为粘结剂,加入各种颜、填料、助剂、固化剂配制而成的涂料,其中硅酸盐高分子化合物又可分为碱金属硅酸盐和硅溶胶。这种以无机粘结剂作为成膜物质的涂料具有成膜温度低、其涂膜具有优良的耐候性、在紫外光作用下非常稳定、良好的耐热性、遇火不燃、较好的耐污染性、不易吸灰、能保持明快的装饰效果、在制作与使用过程中无挥发性有机物产生、不会污染环境、原材料资源丰富、成本低廉等一系列优点,因而得到了广阔的工业应用,其市场前景,社会、经济效益十分诱人。

2 无机涂料简要制备工艺

无机涂料的制备工艺与有机涂料类似。先将颜、填料等固体物料经分散或研磨制成色浆,然后把基料、色浆及其他辅助成分按配方规定混合,再经过球磨、过滤、包装。如果是含有固化剂的涂料,则须将固化剂与基料分开包装。配制涂料常用的颜填料有钛白粉、氧化锌、碳酸钙、滑石粉、高岭土、云母粉、石英等。

2.1 碱金属硅酸盐涂料

碱金属硅酸盐涂料又可称为水玻璃基无机涂料,它是硅酸钾和硅酸钠为胶粘剂的一类涂料,通常由胶粘剂、固化剂、颜料、填料及各种助剂组成。涂料采用双组分,一组分为碱金属硅酸盐水溶液,另一组分为颜填料、固化剂、助剂混合均匀的粉剂或浆状物。此外也可以是一组分为碱金属硅酸盐水溶液、颜填料、助剂,另一组分为固化剂。

两组分在施工前混合,然后以适当的工艺涂刷于基体上。目前国内主要产品随着水玻璃的类型不同,大致可分为钾水玻璃涂料,钠水玻璃涂料,钾、钠水玻璃涂料 3 种。

2.1.1 水玻璃组成及物理化学特性^[1,2]

水玻璃通式为 $M_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, M 包括钠、钾、锂和铵 4 种离子, m 为模数,系 SiO_2/M_2O 之比。其中硅酸锂和硅酸铵价格较高,不常应用;钾水玻璃价格中等,钠水玻璃价格低廉,二者都有较好的粘结性和成膜能力。纯净的水玻璃是无色透明的液体。生产过程中因原料不纯、耐火砖和反应锅蚀损、燃料中含硫磷等杂质以及过滤不当而致使水玻璃成品中含有一定量的 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 SO_4^{2-} 等杂质,故带有青灰色、黄绿色或淡红色。

水玻璃的性质随其模数的不同而变化,水玻璃在水中溶解的难易程度取决于其模数 m。当 $m=1$ 时,水玻璃在常温下即可溶于水中;当 $m>1$ 时,水玻璃只能溶解于热水中;当 $m>3$ 时,水玻璃必须在 4 个以上的大气压的蒸汽中才能溶解。水玻璃的模数越低,粘结能力越差,成膜后涂料的耐水性能越差;模数越高,粘结力越大,成膜后涂膜的耐水性能越好。对于模数相同的水玻璃,其浓度越大,比重越大,粘结力越强。

室温下干燥的水玻璃含有“自由”水和“结合”水,结合水又包括以氢键和聚合单元粒子表面 $SiOH$ 结合的水、以配位键和阳离子结合的水及聚合单元上的硅醇基(结构水)等 3 种。常温干燥过程中,溶液中的阳离子通过和 SiO^- 配位在聚硅酸盐粒子之间起交联作用。 Li^+ 和多价离子与 SiO^-

作者简介:周锡荣,男,硕士研究生,湖南大学材料科学与工程学院。

间的价键力很强,可形成不溶的涂膜;而对于 Na^+ 和 K^+ ,成膜物浸水时,这种交联作用随之失去,因此钠水玻璃和钾水玻璃在不加固剂或者不加热时形成的涂膜耐水性差。所以要使无机涂料具有好的性能,必须提高其耐水性。

2.1.2 耐水性的提高途径

目前提高水玻璃涂料的耐水性的方法主要有以下途径:

(1) 加热固化。D. Gasser 认为^[3],约到 80 时水分子重排并对相邻硅醇基之间的缩合起催化作用,进一步加热至 120~130 以上,残存的水分子促使硅醇基的缩合,形成坚固的三维结构; Na^+ 、 OH^- 则被关闭在三维结构的笼子里而固定,加热到 200 ,耐水性大大提高。1971 年日本研制成功的新型无机水玻璃建筑涂料采用普通的空气喷涂法喷涂在无机基材上,在 250~300 下烘烤 1h 即可得到性能极好的无机涂膜。涂装这类涂料的石棉用于高层建筑装饰具有 20 年之久的寿命。

(2) 水玻璃改性。一般是通过加入合适的物质,使某种憎水基团取代一部分水玻璃分子两端的碱金属离子,以提高耐水性。改性处理时必须考虑粘性、耐水性和凝胶时间的相互制约关系。李振阳^[4]用无机酸对钠水玻璃进行改性所形成的涂膜干燥后在水中连续浸泡 6 个月仍保持水洗性而不坏。杨志刚^[5]用无机盐对水玻璃改性也获得了耐水性较好的涂膜。也有不少专利^[6-9]介绍了水玻璃改性的研究。

(3) 固化剂固化。由于水玻璃涂膜固化后残留有水溶性碱,从而耐水性差,易返潮,不适用于潮湿环境,故水玻璃涂料特别是建筑涂料必须加入一定的固化剂以改善耐水性和固化性能。固化剂与碱金属离子发生反应生成水不溶化合物,并促进了二氧化硅胶体进一步缩合成耐水涂膜。这一技术,国外称为“碱金属离子的固定化技术”。目前常用的固化剂有缩合磷酸盐^[10,11]、氟硅酸盐、金属氧化物、有机化合物等。邱学婷^[12]等人合成的磷酸硅固化剂较好地解决了水玻璃的耐水性差问题。1975 年日本大阪曹达公司研制成功的一种新型水玻璃涂料系固化剂固化的碱金属硅酸盐涂料。该涂料使用时间 10h 以上(气温 35 时),最低施工温度零下 2 ,涂膜表干后气温下降到零下 10 也能完全固化。此涂料对于混凝

土水泥砂浆及石棉水泥板等无机建筑材料均有很强的附着力,而且有很好的耐水性、耐洗擦性,在 1000 的高温下燃烧时也不产生烟气。

(4) 涂覆保护层。水玻璃涂膜表干后再涂覆一道诸如甲基硅酸钠的保护层,可进一步提高涂膜的耐水性、耐冻融性、硬度以及防污染能力。如 NW-811 无机外墙涂料施加保护涂层时,耐水天数从 6070 天增加到了 100110 天,铅笔硬度从 6H 提高到了 9H。

2.2 硅溶胶涂料

硅溶胶涂料是以胶体二氧化硅的水分散液为成膜物质,混以颜、填料、助剂搅拌分散而成的一种无机涂料。成膜物质硅溶胶是一种粒径为 1~100nm 的多聚硅酸的高度分散物。成膜性能的好坏不仅与胶体粒子的大小有关,更重要的是粒子表面应具有一定的活性。一般硅溶胶的粒子呈球形,粒子表面大部分被硅醇基 $\text{Si}-\text{OH}$ 所包围,小部分吸附了作为稳定剂的钠离子。由于粒子表面吸附了钠离子,胶粒带有电荷,并且具有足够大的 电位,保证了胶体的稳定性。成膜时,随着水分的蒸发,胶体粒子不断靠紧, $\text{Si}-\text{OH}$ 中相邻的 $-\text{OH}$ 基脱水而形成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 键。由于不含碱金属离子,故涂膜耐水性好。但由于成膜过程中体积收缩较大而易出现龟裂等不良现象,因此一般在无机涂料中添加纤维或纤维状、片状颜、填料,或者用有机高分子成膜物改性,使有机树脂填充在 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 网状结构的间隙中,屏蔽残存的羟基,减少涂膜对水的敏感程度,弛缓涂膜在冷热交替时的伸缩作用。

胶体二氧化硅具有极小的粒子,对颜料的包覆性能和对底材的渗透能力很强,而且与水泥类碱性底材在养护期所析出的 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等碱性物质能发生配位反应,生成 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 化合物,使涂膜和底材一体化,并有效地防止了底材返碱而出现“白花”现象。因此,这类涂料施工时底材无需特殊处理就能获得极好的附着力,不产生静电,空气中的尘埃较难粘附其上,而且易被雨水冲洗干净。

2.3 磷酸盐涂料

磷酸盐类无机涂料主要是以酸式磷酸盐水溶液(一般是磷酸二氢铝)为成膜物,配以颜、填料,固化剂而成。磷酸盐涂料具有很好的耐热性能和粘结性能,但光泽度低,因此一般只用作工业设备

上的涂料,如锅炉管道壁的耐热保护涂料等。为了使涂料的热膨胀系数与金属接近,配制这类涂料常添加少量的金属粉。

3 无机涂料的应用

3.1 内外墙建筑装饰

国外从 70 年代初相继开发了一系列用于内外墙的无机建筑涂料^[13],80 年代初我国也有这类产品问世^[14]。经过十几年的发展,无机建筑涂料在性能上有很大的提高,特别是水性硅酸盐建筑涂料因与水泥底材产生化学交联,直接与底材结合,所以表面不脱落、不粉化、不变色。用于室内时,漆膜形成后,挥发出来的溶剂为水,没有气味,对身体无任何害处。由于漆膜本身也是无机物质,从而达到了彻底环保,而且防霉效果好,耐污性好。胡希华^[15]研制了新型无机硅酸钾建筑涂料,较好地解决了无机涂料贮存稳定性不佳的问题。另外,为了进一步改善无机涂料的性能,陈秀琴^[16]、徐峰^[17]等人研制了有机无机复合涂料;郭斌等^[18]以硅溶胶为基料,辅以少量的有机高分子乳液,得到了一种兼备无机涂料和有机涂料特性的新型建筑涂料。

3.2 无机防锈

无机水性涂料早已被欧美及日本等发达国家普遍用于建筑、桥梁、船舶、海上石油设施、各种储槽及钢铁防锈工程。无机防锈涂料一般分为底漆与面漆,全部为不含有机溶剂的环保涂料。此种涂料无毒,不含有机挥发物,不会对人体或环境造成损害,是能兼顾环保的高性能涂料。不仅如此,该涂料还具有优越的耐水性、耐海水性、耐油性、耐溶剂性、耐热雾性、耐污性。据悉,台湾研制成功了一种无机水性硅酸盐涂料,该涂料防锈效果可达 7 年以上,且耐热性极好。卞大荣^[19]研制的 ET-98 无机磷酸盐富锌涂料可长期耐受 500 ~ 600 的高温,防锈效果好,并具有干燥快、附着力强、坚硬耐磨等特点。

3.3 桥墩保护

桥墩等市政桥梁建筑因结构进水,容易造成结构体酸化松动,甚至已成为影响建筑结构物寿命的重要因素。目前一般的防水方式只是在结构上涂覆一层防水材料,其耐用年数有限,而且漆膜局部破损时水分仍会轻易侵入结构体。某公司新开发的桥墩保护涂料因粘度低,渗透性非常优异,

可透过水泥表面而深入结构体,永久封堵水气,有效地保护了混凝土结构,延长了使用寿命。

3.4 高温保护

无机涂料优异的耐高温性能是有机涂料不可比拟的,因此可广泛用于高温保护涂料。如航天飞机外表的隔热涂料,金属部件的热处理保护涂料,金属基高温耐磨涂料,木材表面防火涂料,高温电绝缘涂料,高温防粘涂料等等。如付晏彬^[20]等人以硅酸盐为基料研制的耐高温无机涂料在 900 ~ 1100 °C 下,涂层不碳化、不龟裂。刘文超^[21]等研制的以磷酸盐为粘结剂的耐高温涂料及闫文清^[22]研制的硅酸盐无机涂料都有效地解决了电站锅炉受热,蒸汽管道受粒子冲击易爆管的问题。冯莉^[23]等研制的磷酸盐耐热涂料用于高温设备的表面装饰保护,具有很好的防热氧化腐蚀性能。邹光中^[24]等研制的硅酸盐防火涂料具有较好的防火性能。

3.5 其它特殊用途

无机涂料除了以上所介绍的几种应用以外,还开发出了示温涂料、导电涂料、触媒涂料、防原子辐射涂料、可刮削封严涂料、防水涂料、应力指示涂料等,它们在新技术中得到了较好的应用。

4 结语

综上所述,无机涂料不但具有许多优良的工艺性能、使用性能、环保价值和特殊功能,而且制备的原材料来源丰富、价格低廉。涂装成本较现行有机涂料便宜,其维修费用亦低,因而既可广泛用于许多工业部门,也是当今建筑涂料的发展趋向。

参考文献

- [1] 郑娟荣,覃维组.水玻璃基涂料的研究.涂料工业.2001,(1):23-24
- [2] 陈秀琴,杨少明.提高硅酸盐无机高分子涂料耐水性能的途径.涂料工业.1995,(5):28-30
- [3] D. Gasser, et al. The reaction of zinc oxide and zinc dust with sodium silicate solution. J. Appl. Chem. Biotechnol., 1978, 28(6):799-810
- [4] 李振阳.用无机酸对钠水玻璃进行耐水改性的探讨.无机盐工业.1983,(4):14-17
- [5] 杨志刚.提高硅酸钠耐水性的复合改性技术.化学建材.1995,(3):136
- [6] 美国专利 US3930876

- [7] 日本专利昭 50 - 65524
- [8] 日本专利昭 50 - 65525
- [9] 美国专利 US4479824
- [10] 袁爱群, 黄平. 聚合磷酸铝水玻璃固化剂及应用. 四川化工与腐蚀控制. 1999, 2(3) :9 - 11
- [11] 日本专利昭 44 - 8977
- [12] 邱学婷, 肖磊, 石晓波. 新型水玻璃耐水固化剂 - 磷酸硅. 无机盐工业. 1990, (6) :24 - 26
- [13] 德田晋吾, 千庸夫, 酒夫贵明. 水ガラス系无机质涂料. 科学 & 工业. 1983, 57(5) :183 - 187
- [14] 张贻鑫. NW - 811 无机外墙涂料的研制. 涂料工业. 1985, (6) :24 - 26
- [15] 胡希华. 新型无机硅酸钾建筑涂料. 装饰装修材料. 1998, (10) : 12 ~ 14
- [16] 陈秀琴, 杨少明. 耐水性水玻璃复合涂料的研制. 华侨大学学报(自然科学版). 2000, 21(3) :271 - 274
- [17] 徐峰, 吴金荣. 苯丙乳液 - 水玻璃复合涂料研究. 房材与应用. 1997, (1) :42 - 44
- [18] 郭斌, 银鹏, 陈均志等. 新型环保型建筑涂料的制备. 西北轻工业学院学报. 2001, 2(19) :33 - 36
- [19] 卞大荣. ET - 98 无机磷酸盐富锌涂料性能与应用. 中国涂料. 1999, (3) :38 - 39
- [20] 付晏彬, 江颖华, 蔡敏等. 高温硅酸盐涂料的研制及应用. 中国计量学院学报. 1997, (2) :33 - 37
- [21] 刘文超. 湖南大学硕士学位论文. 2001
- [22] 闫文清, 张昂昱. 无机高温耐磨防腐涂料的研究. 防腐蚀. 2003, (3) :30 - 32
- [23] 冯莉, 段慎修, 刘辉. 磷酸盐耐热涂料的研制. 涂料工业. 2002, (8) :14 - 16
- [24] 邹光中, 汪敦佳, 王国宏等. 耐水硅酸盐膨胀型防火涂料的研究. 涂料工业. 1999, (6) :1 - 3

Application and Preparation of New Inorganic Paints

ZHOU xi-rong, TANG shao-qiu, ZHOU wu-yi

(School of Materials Science and Engineering, HuNan University, Changsha 410082)

Abstract The preparation and the properties and the development and its application of some kinds of new paints were introduced in this paper.

Key words Inorganic Paints ; Inorganic Agglomerant ; Preparation Process ; Application

山东陶瓷工业协会会员代表大会召开

【本刊讯】2003年12月23日,山东陶瓷工业协会会员代表大会在淄博旭硝子技术开发中心举行。会议的主要任务是回顾总结近年来的工作;通报交流2003年陶瓷工业各项指标完成情况;研究部署今后的奋斗目标和工作任务;修改山东陶瓷工业协会章程,选举产生协会新一届领导和工作机构;动员全省陶瓷行业,解放思想,与时俱进,开拓创新,加快陶瓷工业经济发展,努力开创全省陶瓷工业新局面。

山东省轻工业办公室、淄博市经贸委领导出席了会议。来自济南、威海、临沂、德州、滨州、淄博等地市68个会员单位的负责人参加了会议。

为了提高我省陶瓷工业的整体水平和实力,计划在2004年组织开展10项活动。包括组织第二届山东陶瓷艺术大师、青年艺术家的评选;成立山东陶瓷工业协会宾馆用瓷专业委员会;成立山东陶瓷工业协会民间陶瓷文化研究会;出版《中国刻瓷》画册;在济南举办山东陶艺新作品展销会;在陶博会期间举办山东省陶瓷创新评比及第二届全国刻瓷艺术大奖赛;组织参加北京、上海等地国际宾馆饭店用品博览会和旅游产品订货会;组织陶艺工作者参加第八届上海艺博会;组织中国工艺美术大师、中国陶瓷艺术大师及青年陶瓷艺术家赴韩国、日本、台湾等国家和地区进行陶瓷艺术交流;建立山东陶瓷工业协会陶瓷艺术专业委员会活动基地;以山东省陶瓷公司陶瓷艺术精品画廊为基础,成立山东陶瓷艺术推介中心。

(司书长)