

含钼型三聚磷酸铝白色防锈颜料 CLF-102 的开发

宁红,郭秋宁,俞于怀,骆明

(广西化工研究院,广西南宁 530001)

摘要:介绍了用含钼化合物对三聚磷酸铝进行改性的方法。测试了产品的性能指标,探讨了影响产品质量的主要因素。

关键词:防锈颜料;三聚磷酸铝;含钼化合物;改性

中图分类号:TQ 628.3

文献标识码:A

文章编号:1671-9905(2006)07-0004-03

传统的铅系、铬系防锈颜料具有高的防腐性能,但含有大量的毒重金属元素,在涂料的制造、施工和使用过程中会对人体及环境造成严重毒害。随着全球范围内环境保护法规的日益严格,寻求无毒或低毒的防锈颜料取代传统颜料已成为人们的共识。

研究发现,铬系颜料之所以具有高的防腐性能,是因为铬系防锈颜料在涂层中溶解后释放出的铬酸离子(CrO_4^{2-})同时具有金属氧化性能(使基材氧化形成致密而稳定的氧化铁形式的钝化保护膜)和沉积性能(形成难溶性铬酸盐保护层)。相比之下,目前开发的无毒防锈颜料如磷酸盐、钼酸盐、钨酸盐等,要么只具有氧化性(如钼酸离子和钨酸离子),要么只具有沉积性(如磷酸离子)。

根据对铬系颜料防锈机理的研究,结合我们在三聚磷酸铝研发中积累的大量经验,我们制备了含钼型的三聚磷酸铝新型防锈颜料——CLF-102,应用测试和实际使用表明,该颜料具有极高的综合防锈性能。

1 实验部分

1.1 实验原理

从铬系颜料的防锈机理可以推测,利用具有氧化性的离子体系与具有沉积性的离子体系进行合理的搭配,有可能制备与铬系颜料防锈性能相近的无毒或低毒防锈颜料,从而取代传统的铅系、铬系防锈颜料。在具有氧化性的离子体系中进行选择,钼酸盐具有与铬酸盐相近的氧化能力,防锈机理相似,并且具有无毒或低毒的优势。

磷酸盐是典型的沉积性防锈物质,其防锈机理是利用磷酸根与腐蚀产生的铁离子结合形成结构复

杂的磷酸铁化合物沉积于阴极区,从而阻碍腐蚀的进一步发生。而三聚磷酸铝是迄今发现的防锈性能最强的磷酸盐,它具有双重防锈机理,其防锈基团三聚磷酸根离子 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 一方面可以通过水解解聚完成从焦磷酸根离子到正磷酸根离子的过程,从而源源不断地提供与铁离子结合所需的磷酸根离子;另一方面, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 本身具有很好的化学活性,能与多种金属离子形成络合物,对二价、三价铁离子具有很强的络合能力,在金属基材表面形成坚韧的三聚磷酸铁保护膜。

1.2 实验原料

三聚磷酸铝(自制, P_2O_5 含量 64%~68%, Al_2O_3 含量 13%~17%,合成率 $\geq 90\%$)、钼酸(工业级)、氧化锌(工业级,含量 99.7%)、助剂(自制)。

1.3 颜料的合成

钼酸与氧化锌按一定摩尔比,经中和反应得到钼酸锌。

按规定配比的三聚磷酸铝、氧化锌、助剂等经充分混匀,投加不同比例的合成钼酸锌。混合物投入特殊的研磨设备进行湿式研磨,通过研磨及改性助剂的作用,使各物料间产生弱的表面化学反应,实现三聚磷酸铝的改性,颜料浆料经离心、烘干、粉碎而得一系列不同钼含量的防锈颜料产品。根据产品防锈性能及性能价格比,确定以含钼量为 1% 的配比作为 CLF-102 的生产配方。

1.4 颜料性能检测

1.4.1 X-射线衍射分析

由 CLF-102 的 X-射线衍射分析图谱可见,在 $2\theta = 11.2^\circ$ 处仍有三聚磷酸铝的特征峰,但其峰的高度和峰面积均较纯三聚磷酸铝大幅下降,同时在 $2\theta =$

11.2°处新增了几个小峰,表明钼元素在实验中不是简单的混合过程,而是发生了一定的相变,与三聚磷酸铝间形成了复杂的配合物。

1.4.2 物化指标检测

CLF-102 三聚磷酸铝是外观为纯白色粉末状的无毒防锈颜料,其物化性能指标列于表 1。

表 1 CLF-102 三聚磷酸铝防锈颜料的物化性能指标

检测项目名称	指标	检测项目名称	指标
ZnO/%	22±5	水份/%	≤3
Al ₂ O ₃ /%	12±3	pH	5.5~7.0
P ₂ O ₅ /%	48±5	45 μm 筛余物/%	≤0.15
Mo/%	1±0.5	水溶份/%	≤1.0
BaSO ₄ /%	5±1	重金属(以 pb 计)/×10 ⁻⁶	≤50

1.5 颜料的漆膜性能和防锈性能的测定及应用

将不同钼含量的合成样品加入适量的重晶石粉、滑石粉、氧化铁红等填料,以酚醛清漆(牌号为 C01-1)为基料,用砂磨机进行分散轧浆,重细度合格后,加入催干剂,用松节油调节粘度在 40~60 s,细度控制在 60 μm 以下,加入适量防沉剂,配成酚醛防锈漆。采用市售红丹酚醛防锈漆作为对比。按照红丹酚醛防锈漆行业标准 ZBG51090-87 进行实际检测,结果见表 2。

表 2 CLF-102 三聚磷酸铝制酚醛防锈漆的性能指标

检验项目	ZBG 51090-87	红丹酚醛防锈漆	试验漆*
漆膜颜色及外观	桔红色,漆膜平整	桔红色,漆膜平整	铁红色,漆膜平整
粘度(涂-4 杯)/s	≥40	58	55
细度/μm	≤50	50	45
遮盖力/g·m ⁻²	≤220	200	175
干燥时间/h			
表干	≤5	2.5	4
实干	≤24	18	20
硬度(摆杆仪)	≥0.2	0.4	0.45
冲击强度/kg·cm ⁻¹	50	50	50
耐盐水性(3% NaCl)/120 h	不起泡,不生锈,允许轻微失光	264 h 通过	280~480 h 通过

* 不同钼含量的试验样品所制的酚醛防锈漆耐盐水性有一定差异,但均能超过标准规定的耐盐水性要求。

与红丹及锌铬黄相比,本产品为白色,易于调色,产品的分散性及抗沉淀性能较好,制漆性能优于红丹和锌铬黄。

CLF-102 目前已批量出口到日本,据日本方面在汽车工业和船舶工业用漆上使用的信息反馈,防锈性能能达到客商的使用要求。

2 结果与讨论

2.1 三聚磷酸铝原料对产品色泽的影响

在合成颜料的过程中,我们曾使用普通市售的三聚磷酸铝,但产品不能呈现纯白色相,分析原因,是在研磨反应的过程中,如果三聚磷酸铝原料中含有游离磷酸或低聚磷酸盐,会与钼形成磷钼酸盐,使产品发蓝发灰,影响产品的色相,进而影响颜料在白色或淡色漆方面的应用。因此,在合成三聚磷酸铝的过程中,要求掌握好磷铝配比及焙烧温度,水化条件,使合成的三聚磷酸铝合成率在 90% 以上,同时控制好三聚磷酸铝的水溶物成分,才能制得白色产品。

2.2 产品中钼含量对产品防锈性能及成本的影响

在相同的试验条件下,不同钼含量的 CLF-102 三聚磷酸铝产品制备的酚醛防锈漆耐盐水性性能的测试结果见表 3。

表 3 不同钼含量 CLF-102 三聚磷酸铝的耐盐水性性能比较(3% NaCl 盐水浸泡)

钼含量/%	48 h	72 h	96 h	240 h
0.0	漆膜无变化	不起泡不起锈	轻微起水泡起锈	少量锈
0.2	漆膜无变化	不起泡不起锈	轻微起水泡起锈	少量锈
0.5	漆膜无变化	不起泡不起锈	轻微起水泡不起锈	轻微起锈
1.0	漆膜无变化	漆膜无变化	不起泡不起锈	轻微起水泡不起锈
1.5	漆膜无变化	漆膜无变化	不起泡不起锈	疏散小泡
2.0	漆膜无变化	漆膜无变化	轻微起水泡不起锈	少量中泡

从表 3 中可以看到,添加了钼酸根的三聚磷酸铝产品比未添加的在耐盐水性性能方面均有所提高,但钼含量小于 0.5% 时其差异不显著,估计是由于量太少不足以分散覆盖到涂膜与基材的表面,从而不足以形成对基材表面氧化的有效浓度。钼含量在 1.0%~1.5% 的产品具有较好的耐盐水性,考



江苏长江衡器

中国十佳品牌

电子吊秤/电子汽车衡/各种专用秤

网电地址: 0523-4895759 4866788
 HTTP://www.jjchq.com

考虑钼酸盐价格较高,在实际生产中取 1% 的含钼量作为生产配方是合适的。

2.3 研磨时间对产品性能的影响

在颜料的制备中,研磨的过程既是使产品达到一定细度要求的过程,也是对三聚磷酸铝改性,使所制颜料的酸碱性、吸油量等物理指标符合防锈颜料特性的过程,这些因素都会影响配成的油漆的防锈性、贮存性及涂刷性。研磨的时间过短会造成颜料改性不完全,在成漆中易返粗、沉积等直观表现,过长则因磨料的磨耗带来较多的铁屑等杂质,从 X 射线衍射图谱观察应可看到随研磨时间的增加三聚磷酸铝的特征峰逐渐降低最后达到稳定的过程,在实际操作中,应根据研磨设备的效益进行调整,以浆料进行粒度检测完全过 25 μm 筛为宜。

3 结论

试验证明,将含钼化合物与三聚磷酸盐配合,形成一定结构的复杂配合物,能提高传统磷酸盐防锈

颜料的防锈性能。当钼添加量 1.0%~1.5% 时,产品耐盐水性最好,含钼型三聚磷酸铝防锈颜料产品可完全替代红丹、铬黄等有毒铅、铬系列颜料,从而大大减少防锈涂料在制造、施工及使用过程中对人体和环境的危害,具有十分重大的现实意义和社会意义。

参考文献:

- [1] 刘果杰,等. 现代涂料新技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000.
- [2] 司徒杰. 无机化工产品手册(第 3 版)[M]. 北京:化学工业出版社,1995.
- [3] 谢凯,盘毅,王秀华,等. 钛酸钾短纤维的制备工艺研究[J]. 无机盐工业,1997,(1):16-17.
- [4] 张赟. 水性铁红丙烯酸防锈漆的研究[J]. 现代涂料与涂装,2001,(4):3-5.
- [5] U. S. Pat. No:3,846,148.
- [6] 日特开昭 55-160059.
- [7] Sara M. Robinson, Polymeric Materials Science and Engineering, 1993, 70, P175.

Preparation of Molybdate Aluminum Tripolyphosphate CLF-102

NING Hong, GUO Qiu-ning, YU Yu-huai, LUO Ming

(Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning 530001, China)

Abstract: The modified method of aluminum tripolyphosphate with molybdate compound was introduced. The rust prevention behavior of product was test. The influence factors on the product quality were investigated.

Key words: anticorrosive pigment; aluminum tripolyphosphate; molybdate compound; modified

(上接第 33 页)

Application of Pulse-electrocoagulation In Wastewater Treatment

ZHANG Wei-fang, LUO Ya-tian

(College of Resources and Environment, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: As a new electrochemical method of wastewater treatment, pulse-electrocoagulation not only had the superiority of electrocoagulation, but also overcome the limitation of traditional electrochemistry. It could reduce energy consumption and treatment cost. The principle of pulse-electrolysis and electrocoagulation, and the development direction of pulse-electrolysis were reviewed. The advantages and disadvantages of pulse-electrocoagulation, and the application of pulse-electrocoagulation in waste water treatment were introduced.

Key words: pulse; electrocoagulation; wastewater treatment