



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112012000 A

(43) 申请公布日 2020. 12. 01

(21) 申请号 202010928928.1

(22) 申请日 2020.09.07

(71) 申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72) 发明人 张昕 王立平 卢光明

(74) 专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 32256

代理人 王茹 王锋

(51) Int. Cl.

D06M 11/38 (2006.01)

D06M 13/513 (2006.01)

D06M 15/09 (2006.01)

D06M 13/188 (2006.01)

D06M 13/463 (2006.01)

D06M 13/165 (2006.01)

D06M 13/44 (2006.01)

C09D 201/04 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 7/65 (2018.01)

C09D 7/61 (2018.01)

C09D 7/62 (2018.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 127/12 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

D06M 101/20 (2006.01)

D06M 101/30 (2006.01)

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

纤维表面处理方法、纤维增强防腐涂料及其制法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种纤维表面处理方法、纤维增强防腐涂料及其制法与应用。本发明还公开了一种纤维表面活性处理剂。所述纤维表面处理方法包括对纤维表面进行刻蚀处理、预处理和表面活化处理。所述纤维增强防腐涂料包括：基体树脂、石墨烯、云母粉、亚硝酸钠、金属氧化物、钛白粉、表面改性纤维及纤维表面活性处理剂，其余包括有机溶剂、分散剂、流平剂和消泡剂。本发明将表面改性纤维添加到防腐涂料中，利用聚合物优越的耐磨性以及高模量增加防护涂层的弹性、韧性和耐磨性，有效提高了涂层的耐冲击性能，防腐涂层能够在内部分布的纤维网络结构作用下，有效将浪花反复拍打的冲击力进行吸收和回弹，从而避免冲击力对涂层造成的疲劳开裂和剥离。

1. 一种纤维表面活性处理剂,其特征在于包括:偶联剂、抗静电剂、附着力促进剂、稀释剂、硬脂酸以及纤维素,其中,所述抗静电剂包括三羟乙基甲基季铵甲基硫酸盐、十八烷基二甲基羟乙基季铵硝酸盐、硬脂基三甲基季胺盐酸盐、硬脂基二甲基羟乙基季胺高氯酸盐、二丁基油酸酰胺、六甲基磷酰三胺中的任意一种或两种以上的组合,所述附着力促进剂包括丙二醇苯醚、有机硅烷、苯甲醇、乙二醇丁醚中的任意一种或两种以上的组合。

2. 根据权利要求1所述的纤维表面活性处理剂,其特征在于包含按照重量份数计算的如下组分:偶联剂40~60份、抗静电剂0.5~3份、附着力促进剂1~5份、稀释剂20~50份、硬脂酸1~5份以及纤维素1~10份;

优选的,所述抗静电剂包括三羟乙基甲基季铵甲基硫酸盐、硬脂基三甲基季胺盐酸盐、硬脂基二甲基羟乙基季胺高氯酸盐、六甲基磷酰三胺中的任意一种或两种以上的组合;

和/或,所述偶联剂包括分子链上含氨基或巯基的物质,优选的,所述偶联剂的分子链上含有羟基、羧基、酯基中的任意一种或两种以上的组合;优选的,所述偶联剂包括KH550、KH560、KH570、KH580、KH590、KH792中的任意一种或两种以上互不发生反应的物质的组合,尤其优选为KH550、KH580、KH590、KH792中的任意一种或两种以上互不发生反应的物质的组合;和/或,所述稀释剂包括溶剂油、石油醚、苯醇、异丙醇中的任意一种或两种以上的组合;和/或,所述纤维素包括甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素中的任意一种或两种以上的组合。

3. 一种纤维表面处理方法,其特征在于包括:

对纤维表面进行刻蚀处理,获得经刻蚀处理的纤维;

以预处理液对所述经刻蚀处理的纤维进行预处理,获得经预处理的纤维,所述预处理液包括含有季铵盐或鎓盐结构的物质;以及,

以权利要求1-2中任一项所述的纤维表面活性处理剂对经预处理的纤维进行表面活化处理,获得表面改性纤维。

4. 根据权利要求3所述的纤维表面处理方法,其特征在于具体包括:将纤维置于碱溶液中于80~120℃进行刻蚀处理30~60min,获得经刻蚀处理的纤维;

优选的,所述碱溶液包括碱性物质和醇的混合液;尤其优选的,所述碱性物质包括氢氧化钠和/或氢氧化钾;尤其优选的,所述氢氧化钠与氢氧化钾的质量比为2:1~1:2;尤其优选的,所述醇包括无水乙醇;优选的,所述碱溶液的浓度为2~22g/L;

优选的,所述纤维表面处理方法还包括:在对纤维进行洗涤和干燥处理,再将纤维置于碱溶液中;尤其优选的,所述干燥处理的温度为80~100℃。

5. 根据权利要求3所述的纤维表面处理方法,其特征在于具体包括:将所述经刻蚀处理的纤维先于无水乙醇中浸泡5~10min,之后再加入到预处理液中搅拌5~20min,获得经预处理的纤维;

优选的,所述预处理液包括含有烷基、甲基或苄基的物质,所述烷基为C8~C18的烷基链段;优选的,所述含有季铵盐或鎓盐结构的物质包括十二烷基二甲基苄基氯化铵、十六烷基二甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、阳离子瓜尔胶、阳离子泛醇、阳离子硅油、十二烷基二甲基氧化胺、甲基-1-(苄甲基)氯化吡啶鎓盐、鲸蜡基氯吡啶鎓盐、烷基异喹啉鎓盐、氯苄铵鎓盐中的任意一种或两种以上的组合,尤其优选为氯苄铵鎓盐、十二烷基二甲基苄基氯化铵、十二烷基二甲基氧化胺、烷基异喹啉鎓盐中的任意一种或两种以上的组合;

和/或,所述纤维表面处理方法具体包括:将经预处理的纤维置于所述纤维表面活性处理剂中,并加热到80~120℃搅拌反应30~60min,进行所述的表面活化处理,获得表面改性纤维;

和/或,所述纤维包括聚合物纤维和/或无机纤维;优选的,所述聚合物纤维包括聚丙烯纤维、超高分子量聚乙烯纤维、PEET纤维、PPS纤维、芳纶、聚丙烯腈纤维、聚乙烯醇纤维中的任意一种或两种以上的组合;尤其优选的,所述超高分子量聚乙烯纤维为分子量大于150万的无支链线性聚乙烯;优选的,所述聚合物纤维的两端均为斜切方式切断,且斜切角不大于45度;优选的,所述聚合物纤维的两端具有楔形结构;优选的,所述无机纤维包括石棉纤维、陶瓷纤维、玻璃纤维、晶须纤维中的任意一种或两种以上的组合;优选的,所述纤维的横断面为圆形或扁平形状;优选的,所述纤维为聚合物纤维与无机纤维的混合纤维,且所述聚合物纤维与无机纤维的质量比为1:1~5:1;

和/或,所述纤维的长度为0.05~1mm,细度为1~50μm,扁平纤维的宽度小于0.1mm。

6.一种纤维增强防腐涂料,其特征在于包括:基体树脂、石墨烯、云母粉、亚硝酸钠、金属氧化物、钛白粉、由权利要求3-5中任一项所述方法制备的表面改性纤维以及权利要求1-2中任一项所述的纤维表面活性处理剂,其余包括有机溶剂、分散剂、流平剂和消泡剂。

7.根据权利要求6所述的纤维增强防腐涂料,其特征在于包含按照重量份数计算的如下组分:基体树脂40~60份、石墨烯0.1~0.5份、云母粉3~7份、亚硝酸钠1~5份、金属氧化物5~10份、钛白粉20~40份、表面改性纤维1~5份以及纤维表面活性处理剂2~5份,其余包括有机溶剂、分散剂、流平剂和消泡剂;

和/或,所述石墨烯包括双层或多层石墨烯粉;

和/或,所述云母粉包括片状云母粉末,粒径为30~80μm;

和/或,所述金属氧化物包括氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化铝中的任意一种或两种以上的组合;

和/或,所述基体树脂包括改性氟碳树脂、改性有机硅树脂、改性氯化树脂、改性环氧树脂中的任意一种或两种以上的组合,优选为改性氟碳树脂、改性有机硅树脂、改性氯化树脂中的任意一种或两种以上的组合;

和/或,所述有机溶剂包括丙二醇甲醚醋酸酯、二甲苯、醋酸丁酯中的任意一种或两种以上的组合;和/或,所述分散剂包括BYK系列或道康宁系列油性助剂;和/或,所述流平剂包括BYK系列或道康宁系列油性助剂;和/或,所述消泡剂包括BYK系列或道康宁系列油性助剂。

8.权利要求6-7中任一项所述的纤维增强防腐涂料的制备方法,其特征在于包括:

按照权利要求3-5中任一项所述的方法制备表面改性纤维;

将所述表面改性纤维加入权利要求1-2中任一项所述的纤维表面活性处理剂中充分搅拌浸渍,并加入有机溶剂、分散剂、流平剂、消泡剂、亚硝酸钠搅拌均匀,之后加入石墨烯、金属氧化物、云母粉搅拌混合均匀,制得混合料液;

将基体树脂、混合料液、钛白粉搅拌混合均匀,获得所述纤维增强防腐涂料。

9.由权利要求6-7中任一项所述的纤维增强防腐涂料形成的防腐涂层;优选的,所述防腐涂层的厚度为50~100μm。

10.权利要求6-7中任一项所述的纤维增强防腐涂料或权利要求9所述的防腐涂层于基

材表面防腐领域中的用途;优选的,所述基材包括适用于江、河、湖或海中的具有水表和水下结构的装置,优选包括适用于浪溅区、钢结构或钢筋混凝土结构的装置。

纤维表面处理方法、纤维增强防腐涂料及其制法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种防腐涂料,特别涉及一种纤维表面处理方法及制备的表面改性纤维、纤维增强防腐涂料及其制备方法,以及其形成的涂层与应用,属于防腐涂料技术领域。

背景技术

[0002] 全世界每年因腐蚀而造成的直接经济损失约为7000亿美元。因此,材料的腐蚀与防护成了未来社会发展的重要焦点,而作为防腐涂料中的重要部分,重防腐涂料新技术的开发也成了迫切需要解决的问题。重防腐涂料是相对常规防腐涂料而言,能在相对苛刻的腐蚀环境里应用的,能达到比常规防腐涂料更长保护期的一类防腐涂料。重防腐涂料的开发也是我国由近海走向深海成为海洋大国必不可少的组成部分。其研究成果也具有重要的作用和经济价值,具有十分重要的社会意义。

[0003] 我国的重防腐涂料目前常用的主要有环氧树脂涂料、聚氨酯树脂涂料、玻璃鳞片涂料等。目前,重防腐涂料的研究聚焦于防护介质的添加以及复合涂层的工艺开发。但防护介质的添加因腐蚀环境的不同而不同。目前,重防腐涂料中所添加的复合介质多以玻璃鳞片为主,其主要功能是利用层叠的鳞片产生迷宫效应,从而进一步阻隔和延长腐蚀介质的渗透速度,从而达到延长腐蚀寿命的目的。但是由于玻璃鳞片具有刚性而非韧性,因此当受到冲击时不能有效缓解冲击力。现有的防腐涂料因其基体树脂固化以后使得涂层变得硬脆,没有很好的弹韧性,从而对涂层抗冲击性能具有一定的阻碍作用。为了提高其涂层韧性又不影响涂层的耐腐蚀性能,除了提高基体树脂自身的柔韧性之外,加入具有功能性的填料是更加快捷有效的方法之一。

[0004] 因此,寻找一种防腐效果能好的功能填料以及防腐性能优异的防腐涂料是业界研究人员长期以来一直努力的方向。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种纤维表面处理方法及制备的表面改性纤维,以克服现有技术中的不足。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种纤维增强防腐涂料及其制备方法。

[0007] 本发明的另一目的在于提供所述纤维增强防腐涂料的应用。

[0008] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0009] 本发明实施例提供了一种纤维表面活性处理剂,其包括:偶联剂、抗静电剂、附着力促进剂、稀释剂、硬脂酸以及纤维素,其中,所述抗静电剂包括三羟乙基甲基季铵甲基硫酸盐、十八烷基二甲基羟乙基季胺硝酸盐、硬脂基三甲基季胺盐酸盐、硬脂基二甲基羟乙基季胺高氯酸盐、二丁基油酸酰胺、六甲基磷酰三胺中的任意一种或两种以上的组合,所述附着力促进剂包括丙二醇苯醚、有机硅烷、苯甲醇、乙二醇丁醚中的任意一种或两种以上的组合。

[0010] 在一些实施方案中,所述纤维表面活性处理剂包含按照重量份数计算的如下组

分：偶联剂40~60份、抗静电剂0.5~3份、附着力促进剂1~5份、稀释剂20~50份、硬脂酸1~5份以及纤维素1~10份。

[0011] 本发明实施例还提供了一种纤维表面处理方法，其包括：

[0012] 对纤维表面进行刻蚀处理，获得经刻蚀处理的纤维；

[0013] 以预处理液对所述经刻蚀处理的纤维进行预处理，获得经预处理的纤维，所述预处理液包括含有季铵盐或鎓盐结构的物质；以及，

[0014] 以前述纤维表面活性处理剂对经预处理的纤维进行表面活化处理，获得表面改性纤维。

[0015] 在一些实施方案中，所述纤维表面处理方法具体包括：将纤维置于碱溶液中于80~120℃进行刻蚀处理30~60min，获得经刻蚀处理的纤维。

[0016] 在一些实施方案中，所述纤维表面处理方法具体包括：将所述经刻蚀处理的纤维先于无水乙醇中浸泡5~10min，之后再加入到预处理液中搅拌5~20min，获得经预处理的纤维。

[0017] 在一些实施方案中，所述纤维表面处理方法具体包括：将经预处理的纤维置于前述纤维表面活性处理剂中，并加热到80~120℃搅拌反应30~60min，进行所述的表面活化处理，获得表面改性纤维。

[0018] 本发明实施例还提供了一种纤维增强防腐涂料，其包括：基体树脂、石墨烯、云母粉、亚硝酸钠、金属氧化物、钛白粉、由前述方法制备的表面改性纤维以及前述的纤维表面活性处理剂，其余包括有机溶剂、分散剂、流平剂和消泡剂。

[0019] 在一些实施方案中，所述纤维增强防腐涂料包含按照重量份数计算的如下组分：基体树脂40~60份、石墨烯0.1~0.5份、云母粉3~7份、亚硝酸钠1~5份、金属氧化物5~10份、钛白粉20~40份、表面改性纤维1~5份以及纤维表面活性处理剂2~5份，其余包括有机溶剂、分散剂、流平剂和消泡剂。

[0020] 本发明实施例还提供了一种纤维增强防腐涂料的制备方法，其包括：

[0021] 按照前述方法制备表面改性纤维；

[0022] 将所述表面改性纤维加入前述纤维表面活性处理剂中充分搅拌浸渍，并加入有机溶剂、分散剂、流平剂、消泡剂、亚硝酸钠搅拌均匀，之后加入石墨烯、金属氧化物、云母粉搅拌混合均匀，制得混合料液；

[0023] 将基体树脂、混合料液、钛白粉搅拌混合均匀，获得所述纤维增强防腐涂料。

[0024] 本发明实施例还提供了由前述纤维增强防腐涂料形成的防腐涂层。

[0025] 相应的，本发明实施例还提供了前述的纤维增强防腐涂料或防腐涂层于基材表面防腐领域中的用途。

[0026] 与现有技术相比，本发明的优点包括：

[0027] 1) 本发明将经表面活化处理的改性纤维作为功能填料添加到防腐涂料中，利用聚合物优越的耐磨性以及高模量增加防护涂层的弹性、韧性和耐磨性，有效提高了涂层的耐冲击性能；同时在处理过程中通过预处理液对纤维的处理，在纤维和树脂缝隙间引入抗菌防腐功能物质，提高了涂层的抗菌防腐性能；

[0028] 2) 本发明中使用具有两端楔形的纤维作为填料，更能够使纤维在涂料中分布时，楔形的尖端更易于插入树脂中编制弹性网络结构，在涂料固化时，有效降低平整两端与树

脂间形成大的罅隙而造成涂层缺陷；

[0029] 3) 本发明在实验过程中,先将纤维进行刻蚀,增加了纤维的比表面积,也使纤维表面产生沟槽或者凹陷而起到锚固作用,再通过自制的活性表面处理剂对惰性的纤维表面进行活化处理,而活化处理前先用无水乙醇和具有杀菌防腐功能的预处理液对纤维进行预处理,使纤维表面充分润湿后,活性表面处理剂也更容易渗入到纤维表面的沟槽和凹陷中而与纤维表面结合,不但使纤维表面活性基团含量增加,同时也可以提高纤维与树脂或涂料其他成分间的浸润性,当处理过的含有大量活性基团的纤维加入到防腐涂料中时,纤维上接枝的活性反应基团可进一步与涂料基体树脂及其他配料成分发生化学键合而紧密结合,也进一步提高了纤维与涂层材料之间的附着力；

[0030] 4) 当本发明的防腐涂料在恶劣腐蚀环境中尤其是涉及到浪花飞溅的作业环境时,防腐涂层能够在内部分布的纤维网络结构作用下,有效将浪花反复拍打的冲击力进行吸收和回弹,从而避免冲击力对涂层造成的疲劳开裂和剥离；

[0031] 5) 本发明的纤维增强防腐涂料的制备方法简单易实施,能够大规模制备,并可广泛应用于江、河、湖、海等具有水表和水下结构的工程表面,尤其适用于浪溅区以及钢结构或钢筋混凝土结构的工程表面的防护,能有效减少腐蚀所造成的损失。

具体实施方式

[0032] 鉴于现有技术中的不足,本案发明人经长期研究和大量实践,得以提出本发明的技术方案,其主要是提供一种纤维表面处理方法及纤维增强防腐涂料的制备和应用,经该方法处理的纤维可应用于各种纤维相关领域,用于提高纤维的多元化应用性能,尤其是在提高纤维表面活性方面应用广泛。如下将对该技术方案、其实施过程及原理等作进一步的解释说明。

[0033] 本发明实施例的一个方面提供的一种纤维表面活性处理剂包括:偶联剂、抗静电剂、附着力促进剂、稀释剂、硬脂酸以及纤维素。

[0034] 在一些实施方案中,所述纤维表面活性处理剂包含按照重量份数计算的如下组分:偶联剂40~60份、抗静电剂0.5~3份、附着力促进剂1~5份、稀释剂20~50份、硬脂酸1~5份以及纤维素1~10份。

[0035] 在一些实施方案中,所述抗静电剂可以包括但不限于三羟乙基甲基季铵甲基硫酸盐、十八烷基二甲基羟乙基季胺硝酸盐、硬脂基三甲基季胺盐酸盐、硬脂基二甲基羟乙基季胺高氯酸盐、二丁基油酸酰胺、六甲基磷酰三胺等中的任意一种或两种以上的组合,优选为三羟乙基甲基季铵甲基硫酸盐、硬脂基三甲基季胺盐酸盐、硬脂基二甲基羟乙基季胺高氯酸盐、六甲基磷酰三胺等中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0036] 在一些实施方案中,所述附着力促进剂可以包括但不限于丙二醇苯醚、有机硅烷、苯甲醇、乙二醇丁醚中的任意一种或两种以上的组合。

[0037] 在一些实施方案中,所述偶联剂包括分子链上含氨基或巯基的物质。

[0038] 进一步地,所述偶联剂的分子链上还可以含有羟基、羧基、酯基等基团中的任意一种或两种以上的组合。

[0039] 更具体地,所述偶联剂可以包括KH550、KH560、KH570、KH580、KH590、KH792等中的任意一种或两种以上互不发生反应的偶联剂物质的组合,优选为KH550、KH580、KH590、

KH792等中的任意一种或两种以上互不发生反应的物质的组合,但不限于此。

[0040] 在一些实施方案中,所述稀释剂可以包括但不限于溶剂油、石油醚、苯醇、异丙醇等中的任意一种或两种以上的组合。

[0041] 进一步地,所述纤维素可以包括但不限于甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素等中的任意一种或两种以上的组合。

[0042] 本发明实施例的另一个方面提供一种纤维表面处理方法包括:

[0043] 对纤维表面进行刻蚀处理,获得经刻蚀处理的纤维;

[0044] 以预处理液对所述经刻蚀处理的纤维进行预处理,获得经预处理的纤维,所述预处理液包括含有季铵盐或鎓盐结构的物质;以及,

[0045] 以前述的纤维表面活性处理剂对经预处理的纤维进行表面活化处理,获得表面改性纤维。

[0046] 在一些实施方案中,所述纤维表面处理方法具体包括:将纤维置于碱溶液中于80~120℃进行刻蚀处理30~60min,获得经刻蚀处理的纤维。

[0047] 在一些实施方案中,所述碱溶液包括碱性物质和醇的混合液。

[0048] 进一步地,所述碱性物质包括氢氧化钠或氢氧化钾中的任一种或二者的混合液,其中,所述混合液中氢氧化钠与氢氧化钾的质量比为2:1~1:2。

[0049] 进一步地,所述醇包括无水乙醇,但不限于此。

[0050] 进一步地,所述碱溶液的浓度为2~22g/L。

[0051] 进一步地,所述纤维表面处理方法还包括:在对纤维进行洗涤和干燥处理,再将纤维置于碱溶液中。

[0052] 进一步地,所述干燥处理的温度为80~100℃。

[0053] 在一些实施方案中,所述纤维表面处理方法具体包括:将所述经刻蚀处理的纤维先于无水乙醇中浸泡5~10min,之后再加入到预处理液中搅拌5~20min,获得经预处理的纤维。

[0054] 进一步地,所述的预处理液中主要成分为含有季铵盐或鎓盐结构的物质。

[0055] 进一步地,所述预处理液的主要成分还可以是含有烷基、甲基、苄基等基团的物质,其中,所述烷基为C8~C18的烷基链段。

[0056] 进一步地,所述含有季铵盐或鎓盐结构的物质优选包括十二烷基二甲基苄基氯化铵、十六烷基二甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、阳离子瓜尔胶、阳离子泛醇、阳离子硅油、十二烷基二甲基氧化胺、甲基-1-(苄甲基)氯化吡啶鎓盐、鲸蜡基氯吡啶鎓盐、烷基异喹啉鎓盐、氯苄铵鎓盐等中的任意一种或两种以上的组合,优选为氯苄铵鎓盐、十二烷基二甲基苄基氯化铵、十二烷基二甲基氧化胺、烷基异喹啉鎓盐等中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0057] 在一些实施方案中,所述纤维表面处理方法具体包括:将经预处理的纤维置于所述纤维表面活性处理剂中,并加热到80~120℃搅拌反应30~60min,进行所述的表面活化处理,获得表面改性纤维。

[0058] 在一些实施方案中,所述纤维包括聚合物纤维或无机纤维,也可以是聚合物纤维与无机纤维的混合纤维,且所述聚合物纤维与无机纤维的质量比为1:1~5:1。

[0059] 进一步地,所述聚合物纤维可以包括但不限于聚丙烯纤维、超高分子量聚乙烯纤

维(如分子量大于150万的无支链线性聚乙烯)、PEET纤维、PPS纤维、芳纶、聚丙烯腈纤维、聚乙烯醇纤维等中的任意一种或两种以上的组合。

[0060] 进一步地,所述聚合物纤维的两端均为斜切方式切断,且斜切角不大于45度。

[0061] 进一步地,所述聚合物纤维的两端具有楔形结构。

[0062] 进一步地,所述无机纤维可以包括但不限于石棉纤维、陶瓷纤维、玻璃纤维、晶须纤维等中的任意一种或两种以上的组合。

[0063] 进一步地,所述纤维的横断面可以是圆形或扁平形状。

[0064] 进一步地,所述纤维的长度为0.05~1mm,细度为1~50 μ m,扁平纤维的宽度小于0.1mm。

[0065] 具体的,在一些较为具体的实施例中,所述纤维表面处理方法的具体步骤如下:

[0066] (1) 表面活性处理剂按重量份组成如下:偶联剂40~60份、抗静电剂0.5~3份、附着力促进剂1~5份、稀释剂20~50份、硬脂酸1~5份、纤维素1~10份;

[0067] (2) 纤维的表面刻蚀:用无水乙醇洗涤纤维,然后在80~100℃温度下烘干,将烘干后的热纤维加入到碱溶液中,碱浓度为2g/L~22g/L,溶剂为无水乙醇。在80~120℃下处理30~60min。然后取出纤维洗涤至中性,烘干备用;

[0068] (3) 纤维的活性表面处理:将步骤(2)中刻蚀后的纤维先加入到无水乙醇溶液中浸泡5~10min,取出甩净液体后加入到预处理液中,搅拌5~20分钟,取出再甩干净液体后加入到步骤(1)中配制的表面活性处理剂溶液中,加热到80~120℃,搅拌反应30~60min,取出烘干备用。

[0069] 本发明实施例的另一个方面还提供了一种纤维增强防腐涂料,其包括:基体树脂、石墨烯、云母粉、亚硝酸钠、金属氧化物、钛白粉、由前述方法制备的表面改性纤维以及前述的纤维表面活性处理剂,其余包括有机溶剂、分散剂、流平剂和消泡剂。

[0070] 本发明的纤维增强防腐涂料中添加纤维表面活性处理剂的主要作用是提高附着力,将其少量添加在涂料中可以进一步促进涂料体系内部填料和树脂之间的粘合度,有利于涂层的致密性。

[0071] 在一些实施方案中,所述纤维增强防腐涂料包含按照重量份数计算的如下组分:基体树脂40~60份、石墨烯0.1~0.5份、云母粉3~7份、亚硝酸钠1~5份、金属氧化物5~10份、钛白粉20~40份、表面改性纤维1~5份以及纤维表面活性处理剂2~5份,其余包括有机溶剂、分散剂、流平剂和消泡剂。

[0072] 进一步地,所述防腐涂料包含重量份计的组成为:基体树脂40~60重量份,石墨烯粉0.1~0.5重量份、云母粉3~7份、亚硝酸钠1~5重量份、金属氧化物粉5~10重量份、钛白粉20~40重量份、表面改性纤维1~5重量份、纤维表面活性处理剂2~5重量份,其余为有机溶剂、分散剂、流平剂、消泡剂若干。

[0073] 进一步地,所述防腐涂料所使用的表面改性纤维的表面处理方法与前述的纤维表面处理方法相同,具体包括:

[0074] (1) 表面活性处理剂按重量份组成如下:偶联剂40~60份、抗静电剂0.5~3份、附着力促进剂1~5份、稀释剂20~50份、硬脂酸1~5份、纤维素1~10份;

[0075] (2) 纤维的表面刻蚀:用无水乙醇洗涤纤维,然后在80~100℃温度下烘干,将烘干后的热纤维加入到碱溶液中,碱浓度为2g/L~22g/L,溶剂为无水乙醇。在80~120℃下处理

30~60min。然后取出纤维洗涤至中性,烘干备用;

[0076] (3) 纤维的活性表面处理:将步骤(2)中刻蚀后的纤维先加入到无水乙醇溶液中浸泡5~10min,取出甩净液体后加入到预处理液中,搅拌5~20分钟,取出再甩干净液体后加入到步骤(1)中配制的表面活性处理剂溶液中,加热到80~120℃,搅拌反应30~60min,取出烘干备用。

[0077] 进一步地,所述石墨烯包括双层或多层石墨烯粉。

[0078] 进一步地,所述云母粉包括片状云母粉末,粒径为30~80μm。

[0079] 进一步地,所述金属氧化物包括但不限于氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化铝等氧化物中的任意一种或两种以上的组合。

[0080] 在一些实施方案中,所述基体树脂包括但不限于改性氟碳树脂、改性有机硅树脂、改性氯化树脂、改性环氧树脂中的任意一种或两种以上的组合。

[0081] 进一步地,所述基体树脂包括但不限于改性氟碳树脂、改性有机硅树脂、改性氯化树脂中的任意一种或两种以上的组合。

[0082] 进一步地,所述有机溶剂可以包括丙二醇甲醚醋酸酯、二甲苯、醋酸丁酯等中的任意一种或几种混合物,但不限于此。

[0083] 进一步地,所述分散剂、流平剂、消泡剂均可以包括BYK系列或道康宁系列油性助剂,但不限于此。

[0084] 本发明实施例的另一个方面还提供了前述纤维增强防腐涂料的制备方法,其包括:

[0085] 按照前述的方法制备表面改性纤维;

[0086] 将所述表面改性纤维加入前述纤维表面活性处理剂中充分搅拌浸渍,并加入有机溶剂、分散剂、流平剂、消泡剂、亚硝酸钠搅拌均匀,之后加入石墨烯、金属氧化物、云母粉搅拌混合均匀,制得混合料液;

[0087] 将基体树脂、混合料液、钛白粉搅拌混合均匀,获得所述纤维增强防腐涂料。

[0088] 本发明的涂料中再次加入纤维表面活性处理剂的主要目的是用纤维表面活性处理剂充分浸润涂料中的各种固体填料,并且再将表面改性纤维再次进行预润。

[0089] 在一些实施方案中,所述的纤维增强防腐涂料的制备过程包括:

[0090] 先将表面改性纤维加入到纤维表面活性处理剂中,充分搅拌浸后,依次加入有机溶剂、分散剂、流平剂、消泡剂、亚硝酸钠,搅拌均匀,然后分批次加入石墨烯粉、金属氧化物粉、云母粉,搅拌混合均匀制得半成品料液备用。

[0091] 将基体树脂与半成品料液搅拌混合均匀后,分批次加入钛白粉,获得所述纤维增强防腐涂料。

[0092] 本发明实施例的另一个方面还提供了由前述纤维增强防腐涂料形成的防腐涂层。

[0093] 进一步地,所述防腐涂层的厚度为50~100μm。

[0094] 本发明实施例的另一个方面还提供了前述的纤维增强防腐涂料或防腐涂层于基材表面防腐领域中的用途。

[0095] 进一步地,所述纤维增强防腐涂料或其形成的涂层可广泛应用于江、河、湖、海等具有水表和水下结构的工程表面,尤其适用于浪溅区以及钢结构或钢筋混凝土结构的工程表面的防护。亦即,所述基材包括适用于江、河、湖或海中的具有水表和水下结构的装置,优

选包括适用于浪溅区、钢结构或钢筋混凝土结构的装置。

[0096] 本发明所提供的纤维增强防腐涂料,在不影响其防腐性能的前提下,可以大大提高涂层的抗冲击性。具体而言,利用本发明的纤维增强防腐涂料,可以形成具有较好弹性和韧性的防护涂层,同时,考虑到添加的纤维表面具有较强惰性,如果直接加入涂料中,会因为分散性不好而与涂层中其他成分相容性不好,进一步导致纤维在涂层中容易开裂剥离而影响涂层性能,因此,本案发明人还对纤维进行了表面处理,通过先对纤维进行刻蚀,增加其表面粗糙度,再利用预处理液及自制的活性表面处理剂来对纤维进行处理,以增强其反应活性,再进一步与基体树脂中的反应性基团发生化学反应时,可以使其与树脂紧密结合。

[0097] 综述之,本发明将经表面活化处理的纤维作为功能填料添加到防腐涂料中,利用聚合物优越的耐磨性以及高模量增加防护涂层的弹性、韧性和耐磨性,有效提高了涂层的耐冲击性能。同时在处理过程中通过预处理液对纤维的处理,在纤维和树脂缝隙间引入抗菌防腐功能物质,提高了涂层的抗菌防腐性能。另外本发明中使用具有两端楔形的纤维作为填料,更能够使纤维在涂料中分布时,楔形的尖端更易于插入树脂中编制弹性网络结构,在涂料固化时,有效降低平整两端与树脂间形成大的罅隙而造成涂层缺陷。

[0098] 当防腐涂料在恶劣腐蚀环境中尤其是涉及到浪花飞溅的作业环境时,防腐涂层能够在内部分布的纤维网络结构作用下,有效将浪花反复拍打的冲击力进行吸收和回弹,从而避免冲击力对涂层造成的疲劳开裂和剥离。同时本发明防腐涂料的制备方法简单,易于大规模制备,可广泛应用于江、河、湖、海等具有水表和水下结构的工程表面,尤其适用于浪溅区以及钢结构或钢筋混凝土结构的工程表面的防护,有效减少腐蚀所造成的损失。

[0099] 本发明在实验过程中,先将纤维进行刻蚀,增加了纤维的比表面积,也使纤维表面产生沟槽或者凹陷而起到锚固作用,再通过自制的活性表面处理剂对惰性的纤维表面进行活化处理,而活化处理前先用无水乙醇和具有杀菌防腐功能的预处理液对纤维进行预处理,使纤维表面充分润湿后,活性表面处理剂也更容易渗入到纤维表面的沟槽和凹陷中而与纤维表面结合,不但使纤维表面活性基团含量增加,同时也可以提高纤维与树脂或涂料其他成分间的浸润性,当处理过的含有大量活性基团的纤维加入到防腐涂料中时,纤维上接枝的活性反应基团可进一步与涂料基体树脂及其他配料成分发生化学键合而紧密结合,也进一步提高了纤维与涂层材料之间的附着力。本发明中同时使用具有两端楔形的纤维作为填料,更能够使纤维在涂料中分布时,楔形的尖端更易于插入树脂中编制弹性网络结构,在涂料固化时,有效降低平整两端与树脂间形成大的罅隙而造成涂层缺陷。当防腐涂料在恶劣腐蚀环境中尤其是涉及到浪花飞溅的作业环境时,防腐涂层能够在内部分布的纤维网络结构作用下,有效将浪花反复拍打的冲击力进行吸收和回弹,从而避免冲击力对涂层造成的疲劳开裂和剥离。

[0100] 同时,本发明的纤维增强防腐涂料的制备方法简单易实施,能够大规模制备,并可广泛应用于江、河、湖、海等具有水表和水下结构的工程表面,尤其适用于浪溅区以及钢结构或钢筋混凝土结构的工程表面的防护,能有效减少腐蚀所造成的损失。

[0101] 以下结合若干实施例对本发明的技术方案作进一步的解释说明,但本发明并不局限于此。但是,应当理解,在本发明范围内,本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合,从而构成新的或优选的技术方案。限于篇

幅,在此不再一一累述。

[0102] 下面实施例中所述的试验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0103] 实施例1

[0104] 1、纤维的表面处理

[0105] (1) 按如下比例配制活性表面处理剂(以下均为重量份):KH550偶联剂40份、三羟乙甲基季铵甲基硫酸盐抗静电剂3份、丙二醇苯醚附着力促进剂5份、溶剂油50份、硬脂酸1份、甲基纤维素1份。

[0106] (2) 纤维的表面刻蚀:取适量长度为0.05mm、细度为1 μ m的纤维超高分子量聚乙烯纤维,用无水乙醇洗涤纤维,然后在80℃温度下烘干,将烘干后的热纤维加入到2g/L的氢氧化钠醇溶液中。在120℃下处理30min。然后取出纤维洗涤至中性,烘干备用。

[0107] (3) 纤维的活性表面处理:将步骤(2)中刻蚀后的纤维先加入到无水乙醇溶液中浸泡5min,取出甩净液体后加入到十二烷基二甲基苄基氯化铵预处理液中,搅拌20分钟,取出再甩干净液体后加入到步骤(1)中配制的活性表面处理剂溶液中,加热到80℃,搅拌反应60min,取出烘干备用。

[0108] 2、纤维增强防腐涂料的制备

[0109] 取1重量份上述制备的改性纤维加入到2重量份的活性表面处理剂中,充分搅拌浸渍后,依次加入有机溶剂丙二醇甲醚醋酸酯、BYK系列油性助剂等分散剂、流平剂、消泡剂若干,再加入1重量份的亚硝酸钠,搅拌均匀,然后分批次加入0.5重量份的石墨烯粉、10重量份的氧化锌,7重量份的粒径为30微米云母粉,搅拌混合均匀制得半成品料液备用。

[0110] 将40重量份的改性氯化树脂基体树脂与上述半成品料液搅拌混合均匀后,分批次加入40重量份的钛白粉,获得所述防腐涂料。

[0111] 将所得防腐涂料涂覆在基材表面,待完全固化后测试所获涂层的抗冲击性能和耐盐雾性能,结果可参阅表1。

[0112] 实施例2

[0113] 1、纤维的表面处理

[0114] (1) 按如下比例配制活性表面处理剂(以下均为重量份):KH580偶联剂50份、硬脂基三甲基季铵盐酸盐抗静电剂0.5份、有机硅烷附着力促进剂1份、石油醚40份、硬脂酸3份、乙基纤维素5.5份。

[0115] (2) 纤维的表面刻蚀:取适量长度为1mm、宽度0.08mm的扁平石棉纤维,用无水乙醇洗涤纤维,然后在100℃温度下烘干,将烘干后的热纤维加入到22g/L氢氧化钾醇溶液中。在80℃下处理60min。然后取出纤维洗涤至中性,烘干备用。

[0116] (3) 纤维的活性表面处理:将步骤(2)中刻蚀后的纤维先加入到无水乙醇溶液中浸泡10min,取出甩净液体后加入到十二烷基二甲基氧化胺预处理液中,搅拌5分钟,取出再甩干净液体后加入到步骤(1)中配制的活性表面处理剂溶液中,加热到120℃,搅拌反应30min,取出烘干备用。

[0117] 2、纤维增强防腐涂料的制备

[0118] 取5重量份上述制备的改性纤维加入到5重量份的活性表面处理剂中,充分搅拌浸渍后,依次加入有机溶剂二甲苯、BYK系列油性助剂等分散剂、流平剂、消泡剂若干,再加入5

重量份的亚硝酸钠,搅拌均匀,然后分批次加入0.1重量份的石墨烯粉、5重量份的氧化锆,3重量份的粒径为80微米云母粉,搅拌混合均匀制得半成品料液备用。

[0119] 将50重量份的改性有机硅树脂树脂与上述半成品料液搅拌混合均匀后,分批次加入27重量份的钛白粉,获得所述防腐涂料。

[0120] 将所得防腐涂料涂覆在基材表面,待完全固化后测试所获涂层的抗冲击性能和耐盐雾性能,结果可参阅表1。

[0121] 实施例3

[0122] 1、纤维的表面处理

[0123] (1) 按如下比例配制活性表面处理剂(以下均为重量份):KH 792偶联剂60份、硬脂基二甲基羟乙基季胺高氯酸盐抗静电剂2份、苯甲醇附着力促进剂3份、异丙醇20份、硬脂酸5份、羧甲基纤维素10份。

[0124] (2) 纤维的表面刻蚀:取适量长度为0.5mm、细度为50 μ m的PPS纤维,用无水乙醇洗涤纤维,然后在90℃温度下烘干,将烘干后的热纤维加入到10g/L的氢氧化钾醇溶液中。在100℃下处理45min。然后取出纤维洗涤至中性,烘干备用。

[0125] (3) 纤维的活性表面处理:将步骤(2)中刻蚀后的纤维先加入到无水乙醇溶液中浸泡7min,取出甩净液体后加入到烷基异喹啉鎓盐预处理液中,搅拌15分钟,取出再甩干净液体后加入到步骤(1)中配制的活性表面处理剂溶液中,加热到100℃,搅拌反应40min,取出烘干备用。

[0126] 2、纤维增强防腐涂料的制备

[0127] 取2重量份上述制备的改性纤维加入到3重量份的活性表面处理剂中,充分搅拌浸渍后,依次加入有机溶剂醋酸丁酯、道康宁系列油性助剂等分散剂、流平剂、消泡剂若干,再加入2重量份的亚硝酸钠,搅拌均匀,然后分批次加入0.3重量份的石墨烯粉、7重量份的氧化铝,5重量份的粒径为40微米云母粉,搅拌混合均匀制得半成品料液备用。

[0128] 将60重量份的改性氟碳树脂与上述半成品料液搅拌混合均匀后,分批次加入20重量份的钛白粉,获得所述防腐涂料。

[0129] 将所得防腐涂料涂覆在基材表面,待完全固化后测试所获涂层的抗冲击性能和耐盐雾性能,结果可参阅表1。

[0130] 实施例4

[0131] 1、纤维的表面处理

[0132] (1) 按如下比例配制活性表面处理剂(以下均为重量份):KH590偶联剂55份、抗静电剂六甲基磷酰三胺1份、乙二醇丁醚4份、苯醇30份、硬脂酸2份、羟乙基纤维素8份。

[0133] (2) 纤维的表面刻蚀:取适量长度为0.7mm、细度为25 μ m的纤维聚丙烯纤维和宽度为0.05mm的扁平玻璃纤维按3:1的比例混合,再用无水乙醇洗涤纤维,然后在100℃温度下烘干,将烘干后的热纤维加入到碱氢氧化钠和氢氧化钾按1:1比例混合溶液中,二者浓度分别为12g/L,溶剂为无水乙醇。在90℃下处理40min。然后取出纤维洗涤至中性,烘干备用。

[0134] (3) 纤维的活性表面处理:将步骤(2)中刻蚀后的纤维先加入到无水乙醇溶液中浸泡9min,取出甩净液体后加入到氯苄铵鎓盐预处理液中,搅拌12分钟,取出再甩干净液体后加入到步骤(1)中配制的活性表面处理剂溶液中,加热到110℃,搅拌反应50min,取出烘干备用。

[0135] 2、纤维增强防腐涂料的制备

[0136] 取4重量份上述制备的改性纤维加入到4重量份的活性表面处理剂中,充分搅拌浸渍后,依次加入有机溶剂醋酸丁酯、道康宁系列油性助剂等分散剂、流平剂、消泡剂若干,再加入4重量份的亚硝酸钠,搅拌均匀,然后分批次加入0.4重量份的石墨烯粉、8重量份的氧化钙,6重量份的粒径为60微米云母粉,搅拌混合均匀制得半成品料液备用。

[0137] 将48重量份的改性环氧树脂与上述半成品料液搅拌混合均匀后,分批次加入25重量份的钛白粉,获得所述防腐涂料。

[0138] 将所得防腐涂料涂覆在基材表面,待完全固化后测试所获涂层的抗冲击性能和耐盐雾性能,结果可参阅表1。

[0139] 对比例1-1、2-1、3-1、4-1

[0140] 分别按照实施例1-4中的涂料配方,除纤维之外的其他组分全部对应加入,进行搅拌均匀并涂覆在基材表面,待完全固化后进行性能测试,所获最佳测试结果可参阅表1。

[0141] 对比例1-2、2-2、3-2、4-2

[0142] 分别按照实施例1-4中的涂料配方,纤维不做表面改性处理直接加入到防腐涂料中,其他组分全部对应加入后,进行搅拌均匀并涂覆在基材表面,待完全固化后进行性能测试,所获最佳测试结果可参阅表1。

[0143] 表1各实施例、对比例中涂层的抗冲击性能测试及中性盐雾试验结果

项目	测试结果						测试方法
	实施例 1	对比例 1-1	对比例 1-2	对比例 1-3	对比例 1-4	对比例 1-5	——
[0144] 冲击强度 /kg·cm	65	50	55	60	63	57	GB/T 1732-1993
耐盐雾 性/h	1450	1200	1300	1370	1400	1330	GB/T 1771-2007

[0145]

示例	实施例 2	对比例 2-1	对比例 2-2	对比例 2-3	对比例 2-4	对比例 2-5	——
冲击强度 /kg·cm	65	50	55	60	62	58	GB/T 1732-1993
耐盐雾性/h	1450	1250	1300	1370	1390	1320	GB/T 1771-2007
示例	实施例 3	对比例 3-1	对比例 3-2	对比例 3-3	对比例 3-4	对比例 3-5	——
冲击强度 /kg·cm	80	55	60	65	70	62	GB/T 1732-1993
耐盐雾性/h	1600	1300	1350	1450	1500	1390	GB/T 1771-2007
示例	实施例 4	对比例 4-1	对比例 4-2	对比例 4-3	对比例 4-4	对比例 4-5	——
冲击强度 /kg·cm	70	50	55	60	65	56	GB/T 1732-1993
耐盐雾性/h	1500	1200	1300	1390	1440	1340	GB/T 1771-2007

[0146] 从以上表1中数据可以看出,加入经表面处理的聚合物纤维后,较不加纤维和加入未经表面处理的纤维时,防腐涂层的耐盐雾性能和耐冲击性能有了很大的改善。

[0147] 对比例1-3、2-3、3-3、4-3

[0148] 本对比例与实施例1-4的不同之处在于:对纤维进行表面改性处理时,未对纤维表面进行刻蚀处理。最终所获涂层的耐盐雾性能和耐冲击性能参阅表1。

[0149] 对比例1-4、2-4、3-4、4-4

[0150] 本对比例与实施例1-4的不同之处在于:对纤维进行表面改性处理时,未采用预处理液对纤维表面进行预处理。最终所获涂层的耐盐雾性能和耐冲击性能参阅表1。

[0151] 对比例1-5、2-5、3-5、4-5

[0152] 本对比例与实施例1-4的不同之处在于:对纤维进行表面改性处理时,未采用纤维表面活性处理剂对纤维表面进行表面活化处理。最终所获涂层的耐盐雾性能和耐冲击性能参阅表1。

[0153] 此外,本案发明人还参照前述实施例,以本说明书述及的其它原料、工艺操作、工艺条件进行了试验,并均获得了较为理想的结果。例如,本案发明人参照实施例1-4的方式,将抗静电剂替换为十八烷基二甲基羟乙基季胺硝酸盐、二丁基油酸酰胺,其所获涂料的防腐性能、抗冲击性能测试及中性盐雾试验结果与实施例1-4基本一致,又例如,本案发明人将实施例1-4中的预处理液成分替换为十六烷基二甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、阳离子瓜尔胶、阳离子泛醇、阳离子硅油、甲基-1-(苯甲基)氯化吡啶鎓盐、鲸蜡基氯吡啶鎓盐等,其所获涂料的防腐性能、抗冲击性能测试及中性盐雾试验结果也与实施例1-4基本一致。

[0154] 本发明的各方面、实施例、特征及实例应视为在所有方面为说明性的且不打算限制本发明,本发明的范围仅由权利要求书界定。在不背离所主张的本发明的精神及范围的

情况下,所属领域的技术人员将明了其它实施例、修改及使用。

[0155] 在本发明案中标题及章节的使用不意味着限制本发明;每一章节可应用于本发明的任何方面、实施例或特征。

[0156] 在本发明案通篇中,在将组合物描述为具有、包含或包括特定组份之处或者在将过程描述为具有、包含或包括特定过程步骤之处,预期本发明教导的组合物也基本上由所叙述组份组成或由所叙述组份组成,且本发明教导的过程也基本上由所叙述过程步骤组成或由所叙述过程步骤组组成。

[0157] 应理解,各步骤的次序或执行特定动作的次序并非十分重要,只要本发明教导保持可操作即可。此外,可同时进行两个或两个以上步骤或动作。

[0158] 尽管已参考说明性实施例描述了本发明,但所属领域的技术人员将理解,在不背离本发明的精神及范围的情况下可做出各种其它改变、省略及/或添加且可用实质等效物替代所述实施例的元件。另外,可在不背离本发明的范围的情况下做出许多修改以使特定情形或材料适应本发明的教导。因此,本文并不打算将本发明限制于用于执行本发明的所揭示特定实施例,而是打算使本发明将包含归属于所附权利要求书的范围内的所有实施例。此外,除非具体陈述,否则术语第一、第二等的任何使用不表示任何次序或重要性,而是使用术语第一、第二等来区分一个元素与另一元素。