

漆酚-钛螯合高聚物作为海洋设施 防腐蚀涂料的研究*

胡炳环 陈文定 林金火 赵 芳 甘景镐

(福建师范大学高分子研究所, 福州)

摘 要

本文报道的漆酚-钛螯合高聚物新型防腐蚀涂料具有优良的防腐蚀性能, 并列举了其在各类介质中的抗蚀谱, 还应用IR、GPC、DTA、TG等方法研究了这种新涂料的化学结构, 同时对其抗腐蚀特性与结构的关系进行了初步讨论。

随着海洋资源的开发和利用, 海洋设施中的金属腐蚀及其污染问题日益引起人们的关注。很多海洋设施, 如石油平台、船舶等, 大多处于严酷的腐蚀环境中, 而且不便经常涂装和维修。

作者经研究已成功地合成了一种新的高聚物——漆酚-金属螯合高聚物^[1-3], 以此作为新的抗腐蚀材料。实验结果表明, 这种新型涂料具有优异的防腐蚀性能。本文着重报道这种涂料在海洋设施上的防腐蚀性能, 并对这种新材料的化学结构、抗腐蚀特性与结构的关系进行了初步的探讨。

一、试验材料

(一) 材 料

应用新型漆酚-钛螯合高聚物防腐蚀涂料UTJ-1漆和UTJ-2漆(简称UTJ-1和UTJ-2, 下同), 此材料系由本所合成^[4], 主要技术指标列于表1。

(二) 试验方法和结果

1. 在常温下耐海水及其他介质腐蚀的试验

按照国家标准涂料检验方法^[5], 加工处理碳钢棒1000根, 铜棒、铝棒各100根(直径 13 ± 2 mm, 长120mm), 作为试棒。

将UTJ-1涂料(粘度调至适中)倾入量筒中, 静置至涂料中无气泡后, 用浸渍法将钢棒带孔的一端垂直浸入涂料中, 3—5秒后即取出并悬挂在支架上, 放置24小时后将钢棒倒

本文于1987年11月27日收到, 修改稿于1988年3月18日收到。

*国家自然科学基金资助项目。

表1 UTJ-1和UTJ-2的主要技术指标

| 项 目 | UTJ-1 | UTJ-2 | 项 目 | UTJ-1 | UTJ-2 |
|--------------|------------------------|--------------|---|------------|-----------|
| 外 观 | 棕褐色粘稠 液体无其他机 械杂质 | 黑色粘稠液 体, | 细 度(μm) | ≤ 20 | ≤ 30 |
| | | | 柔韧性(曲率半径, mm) | 0.5 | 0.5 |
| 固体含量(%) | 40 \pm 3 | 50 \pm 5 | 附着力, 画圈法(级) | 1—2 | 1—2 |
| 粘度, 涂-4粘度(s) | 40 \pm 5 | 100 \pm 30 | 冲击强度(kg·cm) | 50 | 50 |
| 表干燥时间(min) | ≤ 20 | ≤ 20 | 硬度(摆杆法) (100 $^{\circ}\text{C}$ 下3 h后测定) | > 0.76 | 0.7 |
| 实干时间(h) | ≤ 20 | ≤ 20 | 光 泽 度(%) | ≥ 100 | > 50 |

注: 测试条件为25 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为65%.

转, 按上述放浸入涂料中, 取出后放置7天(或100 $^{\circ}\text{C}$ 下3小时), 用杠杆千分尺测量漆膜厚度. 将试样的三分之二浸入试验溶液中(室温), 并加盖, 每24小时检查1次, 每次检查时先用自来水冲洗试棒, 用滤纸将水珠吸干后, 再观察漆膜有无失光、变色、起泡、斑点、脱落等现象, 以2根试棒试验结果一致时为难. 一个月后每7天检查1次, 六个月后每15天检查1次, 一年后每月检查1次. 检查完后立即将试棒浸入原介质中, 试验时间按累加计算. UTJ-2漆采用涂刷法制膜, 用增加浸渍次数和刷涂次数的方法以增加漆膜厚度.

在常温下, UTJ-1和UTJ-2试样在各种介质中的耐腐蚀性能列于表2.

2. 热态条件下的耐腐蚀试验

热态条件下的耐腐蚀试验结果见表示3.

3. 以铜、铝、水泥和木板为底材的耐腐蚀试验

试验结果见表4. 表中A是UTJ-1漆, 漆膜厚度为0.045mm; B是UTJ-2漆, 漆膜厚度为0.110mm. 木板和水泥板大小均为6 \times 15 \times 1 cm³, 整块全部涂覆.

4. IR 测定

采用Perkin-Elmer 577型 IR 仪器测定UTJ-1漆样品, 用漆酚样品作对照试验, 结果见图1. UTJ-2漆是用UTJ-1作为漆基, 加入抗腐蚀惰性填料加工成的, 其漆基的样品相同, 不作IR和GPC分析.

5. GPC分析

采用NJ-792型GPC仪(福建师范大学高分子研究所附属分析仪器厂)分析生漆、漆酚、黑推光漆、UTJ-1漆样品, 结果见图2. 测定条件: 柱长2 m, 淋洗液为四氢呋喃, 流量为1.3 ml/min, 虹吸管体积为4.5 mm, 走纸速度为2 mm/min, 样品浓度为2%四氢呋喃溶液, 进样量约为0.1 ml.

6. 热差分析

采用LCT型示差精密天平(北京光学仪器厂产品)测定UTJ-1漆的热差曲线, 用生

表2 在常温下UTJ-1和UTJ-2的耐腐蚀性能

| 腐 蚀 介 质 | | UTJ-1 | | | UTJ-2 | | |
|---------|---------|---------|----------|----------------|---------|----------|----------------|
| 名 称 | 浓 度 (%) | 试验时间(d) | 厚 度 (mm) | 结 果 | 试验时间(d) | 厚 度 (mm) | 结 果 |
| 氢氧化钠 | 50 | >760 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.082 | ✓ |
| 硫 酸 | 70 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.084 | ✓ |
| 硝 酸 | 20 | >816 | 0.045 | ✓ ^d | >760 | 0.083 | ✓ ^d |
| 盐 酸 | 37 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.081 | ✓ |
| 氢 溴 酸 | 40 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.112 | ✓ |
| 氢 氟 酸 | 40 | >7 | 0.045 | ✓ | >7 | 0.113 | ✓ |
| 溴 水 | 浓 | >760 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.112 | ✓ |
| 人造海水 | a | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 天然海水 | b | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 氯化钠 | 饱和 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 氯化钠 | 10 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.086 | ✓ |
| 氯化钠 | 3 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 氯化铵 | 饱和 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 氯化铵 | 10 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 氯化镁 | 10 | >816 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 氯化钙 | 10 | >816 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 溴化钠 | 10 | >816 | 0.044 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 碘化钾 | 10 | >816 | 0.044 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 盐 卤 | 比重1.30 | >816 | 0.044 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 硫酸镁 | 10 | >816 | 0.044 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 海 土 | c | >816 | 0.044 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 75号汽油 | 工业品 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 95号汽油 | 工业品 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 120号汽油 | 工业品 | >6年 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 煤 油 | 工业品 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 变压器油 | 工业品 | >841 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 苯 | 化学纯 | >856 | 0.044 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 二甲苯 | 化学纯 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 乙 醇 | 95 | >856 | 0.046 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 二氧六环 | 化学纯 | >200 | 0.045 | × | >200 | 0.080 | × |
| 四氯化碳 | 化学纯 | >816 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 苯 酚 | 化学纯 | >816 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 甲 醛 | 37 | >816 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 醋 酸 | 10 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 磷 酸 | >85 | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ ^d |
| 氨 水 | 10 | >760 | 0.045 | ✓ ^d | >760 | 0.075 | ✓ ^d |
| 蒸 馏 水 | | >856 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |
| 过氧化氢 | 30 | >23 | 0.045 | ✓ | >23 | 0.075 | ✓ |
| 硫化钠 | 50 | >816 | 0.045 | ✓ | >760 | 0.104 | ✓ |
| 松 节 油 | 工业品 | >856 | 0.042 | ✓ | >760 | 0.080 | ✓ |

注：本表所计算的结果数据截止于1987年10月31日，但试验仍在进行中（表3、表4中的数据同此）。

表中✓表示漆膜无变化（光亮），不起泡，不龟裂，不脱落；表中×表示漆膜起皱或起泡，龟裂，脱落（表3、4中的符号意义同此）。

- a. 人造海水配制方法见文献[5].
 b. 天然海水取自福建省涠洲湾.
 c. 盐卤、海土均取自福建省莆田盐场.
 d. 漆膜变色, 不起泡.

表3 试样在热态条件下的耐腐蚀性能

| 腐蚀介质名称 | 浓度 (%) | 试验温度 (°C) | UTJ-1 | | | UTJ-2 | | |
|--------|--------|-----------|----------|---------|------|----------|---------|------|
| | | | 试验时间 (h) | 厚度 (mm) | 试验结果 | 试验时间 (h) | 厚度 (mm) | 试验结果 |
| 氢氧化钠 | 纯 | 320±10 | >2 | 0.045 | ✓ | >5.0 | 0.45 | ✓ |
| 氢氧化钠 | 50 | 80±1 | >2112 | 0.045 | ✓ | >15228 | 0.45 | ✓ |
| 硫酸 | 70 | 80±1 | >14609 | 0.045 | ✓ | >15228 | 0.45 | ✓ |
| 盐酸 | 37 | 80±1 | >7883 | 0.045 | ✓ | >7928 | 0.45 | ✓ |
| 磷酸 | 85 | 80±1 | >14683 | 0.045 | ✓ | >15228 | 0.45 | ✓ |
| 氯化钠 | 饱和 | 80±1 | >14683 | 0.045 | ✓ | >15228 | 0.45 | ✓ |
| 氯化铵 | 饱和 | 80±1 | >14663 | 0.045 | ✓ | >15228 | 0.45 | ✓ |
| 人造海水 | | 80±1 | >14683 | 0.045 | ✓ | >12546 | 0.45 | ✓ |
| 天然海水 | | 80±1 | >14689 | 0.045 | ✓ | >12546 | 0.45 | ✓ |
| 氯化镁 | 10 | 80±1 | >9653 | 0.045 | ✓ | >12546 | 0.45 | ✓ |
| 碘化钾 | 10 | 80±1 | >9659 | 0.110 | ✓ | >12546 | 0.45 | ✓ |
| 硫酸镁 | 10 | 80±1 | >9659 | 0.110 | ✓ | >12546 | 0.45 | ✓ |
| 碳酸钠 | 10 | 80±1 | >9659 | 0.110 | ✓ | >15228 | 0.45 | ✓ |
| 盐卤 | 比重1.30 | 80±1 | >9659 | 0.110 | ✓ | >12546 | 0.45 | ✓ |
| 二甲苯 | 纯 | 80±1 | >14 | 0.045 | ✓ | >15 | 0.060 | ✓ |
| 苯 | 纯 | 80±1 | >12 | 0.045 | ✓ | >12 | 0.060 | ✓ |
| 煤油 | 工业品 | 140±2 | >33 | 0.045 | ✓ | >38 | 0.060 | ✓ |
| 变压器油 | 工业品 | 200±2 | >24 | 0.045 | ✓ | >24 | 0.060 | ✓ |
| 变压器油 | 工业品 | 280±2 | >13 | 0.045 | ✓ | >13 | 0.060 | ✓ |
| 乙醇 | 95 | 80 | >100 | 0.045 | ✓ | >100 | 0.045 | ✓ |
| 丙酮 | 纯 | 56 | >4 | 0.045 | ✓ | >10 | 0.045 | ✓ |
| 苯酚 | 纯 | 100±2 | >7.5 | 0.045 | ✓ | >7.5 | 0.045 | ✓ |
| 四氯化苯 | 纯 | 202±2 | >11 | 0.045 | ✓ | >11 | 0.045 | ✓ |
| 松节油 | 工业品 | 156 | >35 | 0.045 | ✓ | >35 | 0.045 | ✓ |

漆和黑推光漆进行比较, 其DTA与TG热谱曲线见图3. 样品均在玻璃片上涂膜, 常温干燥后研磨成180目的粉样, 测定时样品的重量分别为35.1, 31.1和31.2mg, 测定量程为 $\pm 50 \mu V$, 自由端为0 °C, 铂铑-铂为10 mV, 参比为Al₂O₃, 升降速度为5 °C/min.

7. 耐辐射试验

将UTJ-1漆样涂在玻璃片上, 干燥后送到反应堆照射孔道里, 在反应堆停堆后, 没

表4 试样以铜、铝、木板和水泥为底材的腐蚀试验

| 腐蚀介质名称 | 浓度 (%) | 试验时间 (d) | 紫铜 | | 铝 | | 木板 | | 水泥板 | |
|--------|--------|----------|----|---|---|---|----|---|-----|---|
| | | | A | B | A | B | A | B | A | B |
| 盐酸 | 10 | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 氢氧化钠 | 30 | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 人造海水 | | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 二甲苯 | 纯 | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 硫酸铵 | 15 | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 甲醛 | 37 | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 溴水 | 浓 | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 明矾 | 饱和 | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 盐卤 | 比重1.30 | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 碘化钾 | 10 | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 氯化镁 | 10 | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 硫酸镁 | 10 | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 天然海水 | | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 氯化钠 | 饱和 | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 氯化钠 | 10 | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 海土 | | 680 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

图1 UTJ-1漆和漆酚样品红外吸收光谱

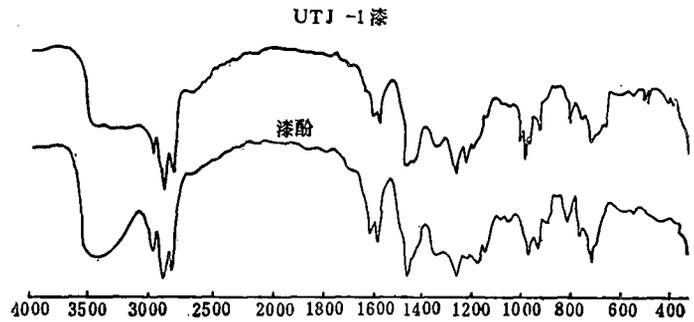
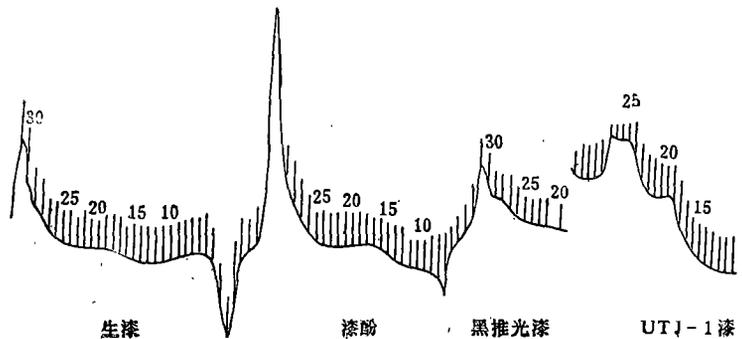


图2 不同涂料样品的GPC谱图



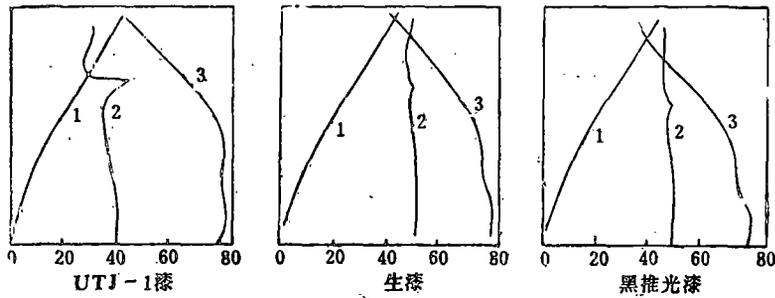


图3 热差曲线

1——参比 Al_2O_3 2——DTA曲线 3——T.C曲线

有中子的情况下, 有很强的 γ 射线辐射场, 在这种情况下, 主要是 γ 射线照射. 采用不同剂量的 γ 射线辐照后的漆膜, 与没有辐照的漆膜平行进行耐腐蚀试验, 漆膜厚度均为 $2 \mu m$, 结果见表5.

表5 UTJ-1 γ 射线辐照后的性能试验

| 样品 编 号 | γ 射 线 辐照剂量 (rad) | 外观 | 在80℃ 50%的 氢氧化钠溶液中 | | 在80℃ 70%硫酸中 | | 在320℃ 熔融 氢氧化钠中 | |
|-----------|-------------------------------|----|----------------------|-----|-------------|-----|-------------------|-----|
| | | | 时 间 (h) | 结 果 | 时 间 (h) | 结 果 | 时 间 (h) | 结 果 |
| 1 | 0 | 光亮 | >4000 | ✓ | >4000 | ✓ | 2 | ✓ |
| 2 | 2×10^6 | 光亮 | >4000 | ✓ | >4000 | ✓ | 2 | ✓ |
| 3 | 2×10^7 | 光亮 | >4000 | ✓ | >4000 | ✓ | 2 | ✓ |
| 4 | 0.8×10^8 | 光亮 | >4000 | ✓ | >4000 | ✓ | 2 | ✓ |

二、结果和讨论

1. 从表1—4中可以看出, UTJ-1和UTJ-2漆膜具有优良的物理机械性能和优异的耐碱、耐酸、耐各种介质腐蚀的性能. 例如在强酸强碱中于常温下达760天以上(现仍在继续试验中), 漆膜仍完好光亮; 在石油产品(汽油、煤油、变压器油)中也同样具有优异的抗腐蚀性能(已2年以上, 漆膜仍完好光亮); 同样在海水中达2年以上漆膜仍完好光亮; 在320℃熔融氢氧化钠中能耐2小时和5小时, 漆膜不脱落, 无起泡, 无龟裂; 在其他不同热态条件下, 如在50% NaOH中, 于80℃已达15 000小时以上, 在70%的 H_2SO_4 中, 于80℃下已达15 000小时以上. 在多种化学介质的沸点温度下都具有优良的长时间的抗腐蚀特性.

在各种无机盐介质中, 无论在常温或在热态下均能长时间地耐腐蚀, 在不同基材涂膜, 如铜、铝、水泥板、木材等, 均具有良好的附着力和耐腐蚀性能, 这些试验结果表明了UTJ-1和UTJ-2是一类新型抗腐蚀涂料.

2. 从图1可以看出, 两种样品的IR相比较, UTJ-1在 $3600-3200\text{cm}^{-1}$ 之间的强吸收峰明显减弱, 这是漆酚中的邻羟基和改性剂T(钛化合物)反应, 使两个羟基减少的缘故; 图中 1620cm^{-1} 强峰明显减弱, 这是双键减少的缘故; 同时可以看出, 在 1650cm^{-1} 处稍有增强; 在 1475cm^{-1} 处增强; 在 $770-810\text{cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰; 而且在 517 和 522cm^{-1} 处出现一组新吸收峰, 说明漆酚与钛化合物生成了具有 $\text{Ti} \begin{matrix} \diagup \text{O}^- \\ \diagdown \text{O}^- \end{matrix}$ 形式的钛氧键. 其

分子结构单元⁽³⁾可能是 $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{R} \end{matrix} > \text{Ti} < \begin{matrix} \text{O}^- \\ | \\ \text{O}^- \\ | \\ \text{R} \end{matrix}$, 这一新的漆酚-钛螯合高聚物漆膜

是在干燥过程中产生交联而形成的, 它具有优异的耐热和耐化学介质腐蚀能力的特征, 与有机金属螯合物不熔不溶的特征是一致的.

3. GPC分析: 从图2可以看出各种样品的峰值(淋洗体积 V_e)结果见表6.

表6 试样的淋洗体积

| 样 品 | 主 峰 | 副 峰 | 样 品 | 主 峰 | 副 峰 |
|-----|------|------|-------|------|-----------|
| 原生漆 | 30.8 | 28.8 | 黑推光漆 | 30.8 | 28.8 |
| 漆 酚 | 30.8 | 28.8 | UTJ-1 | 27.5 | 30.8—31.2 |
| | | | | 25.0 | 18.5—18.8 |

用聚苯乙烯标样, 测定其分子量和淋洗体积的标定曲线如图4所示.

从图2可以看出, 生漆、漆酚和黑推光漆中主要成分是酚漆单体, 漆酚的平均分子量接近316; 其中也有少量二聚体⁽⁶⁾, 漆酚二聚体分子量平均值接近632. 从标定曲线可以看出, 聚苯乙烯相应淋洗体积的分子量, 已知聚苯乙烯的 $K_1 = 1.17 \times 10^{-2}$, $\alpha_1 = 0.725$; 根据公式 $[\eta_1] = K_1 \cdot M^{\alpha_1}$, 可以求得 $[\eta_1]_{11}$ 和 $[\eta_1]_{12}$, 从而又可以求出 $K_2 = 1.058 \times 10^{-2}$, $\alpha_2 = 0.7907$. 根据公式:

$\lg M = (1 + \alpha_1) / (1 - \alpha_1) \cdot \lg M_1 + 1 / (1 + \alpha_2) \cdot \lg K_2 / K_1$, 便可以计算出UTJ-1样品各相应淋洗体积的分子量. 所计算的分子量是相当于聚苯乙烯流体力学体积的分子量, 结果见图4和表7.

4. 从图3可以看出, 样品的相变化温度. 其主峰相变化温度见表8.

从图3 TC曲线可以计算出样品失重时的相对温度, 计算结果见表9及图5.

从表8—9和图5中可以看出, UTJ-1漆试样的相变化温度和相同失重百分数时的相应温

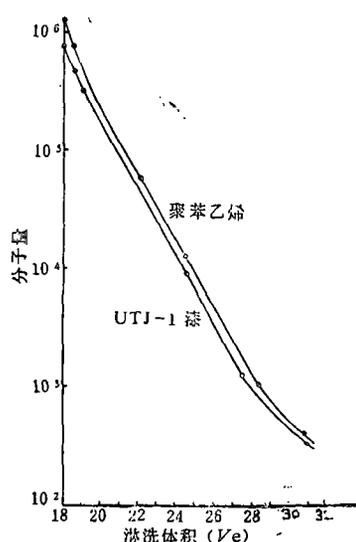


图4 聚苯乙烯和UTJ-1的分子量和淋洗体积

度都比原生漆^[7]和黑推光漆高得多。

表7 UTJ-1各淋洗体积相应分子量

| | | | | | |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| 淋洗体积 | 30.8 | 28.8 | 27.8 | 25.0 | 18.5 |
| 分子量 | 3.16×10^2 | 6.32×10^2 | 1.22×10^3 | 8.6×10^3 | 4.5×10^5 |
| 百分数(%) | 微量 | 少量, 接近1 | 约25 | 约38 | 约36 |

表8 样品主要相变化的相应温度

| | | | |
|-----------|-------|-----|------|
| 样品名称 | UTJ-1 | 原生漆 | 黑推光漆 |
| 相变化温度(°C) | 370.5 | 342 | 315 |

表9 试样失重(%)与相应温度(°C)

| 失重(%) | UTJ-1 | 原生漆 | 黑推光漆 |
|-------|-------|-----|------|
| 5 | 302 | 161 | 73 |
| 10 | 333 | 251 | 84 |
| 20 | 384 | 292 | 114 |
| 30 | 423 | 352 | 274 |
| 40 | 469 | 405 | 316 |
| 50 | 504 | 446 | 352 |

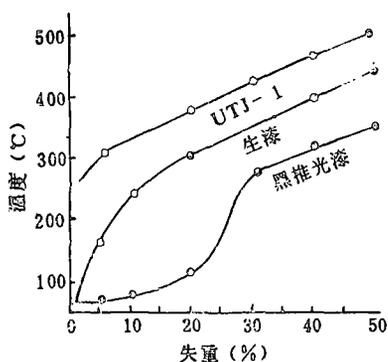


图5 试样失重时相应温度曲线

5. 从表5可以看出, 试样经中等 γ 吸收剂量(2×10^7 rad)辐照后, 漆膜外观仍然完好光亮, 其耐腐蚀性能与没有辐照的相近, 在 320°C 熔融氢氧化钠及 80°C 强酸介质中试验结果未见有什么差异, 可见辐照后漆膜耐腐蚀性能仍然很好。

6. 关于毒性问题: 动物试验证明, 口服混有大量钛盐的饲料, 不但无毒性作用, 还可能改善动物的健康状况。口服、皮下注射、吸入或摄入不同剂量的钛盐, 时间超过1—2个月, 未发现慢性毒性作用, 说明钛由肠道吸收极微^[8]。

生漆具有过敏毒性, 但干燥成膜后是无毒的, 所以几千年来人们大量使用生漆涂饰餐具, 均未发现生漆中毒现象。UTJ-1漆的成膜物质也是生漆, 从GPC分析知道其分子量很大, 已干燥后交联成为高聚物, 成膜后不溶于水和普通溶剂中, 具有生漆膜相同的无毒特点。其中所含的少量钛也没有毒性。而且实践证明这种新型涂料已没有原生漆的过敏毒性了, 在施工中将会带来方便、安全, 不至于造成环境污染。

综上所述, 从IR、GPC等分析结果可知漆酚中的羟基与钛化合物反应形成了钛氧键, 即钛原子已与漆酚中的两个羟基结合。如果钛(IV)作为中心原子, 它要和两个漆酚分子四个羟基结合, 最后形成漆酚-钛金属螯合物, 但它不能用于涂膜施工。从这一角度出发,

必需在合成钛螯合物时,使这一反应只生成它的中间物,保持其能溶于有机溶剂中,以便于施工;另一方面要使漆酚分子中不饱和和长侧链在特定的反应条件下进行聚合,以得到漆酚聚合物(它仍然可以溶于有机溶剂)。当然,这种漆酚聚合物的分子有一部分是带有钛中心原子的螯合物中间体,这一体系中可认为主要是漆酚聚合物,漆酚-钛螯合高聚物中间体所组成,它是完全可溶于有机溶剂的高聚物溶液,具有高的粘度。从GPC试验数据中初步可以看出其分子量的情况是,漆酚单体比例极小,二聚体和四聚体约占26%,绝大部分(约74%)的分子量均在 8×10^3 — 4.5×10^5 之间,从粘度数据也可以看出这一点。因为漆酚-钛螯合高聚物的预聚物(中间物)的制备成功,提供了可以涂膜施工的可能性。进一步涂膜施工干燥后,中间物分子在一般条件下进行交联干燥成膜。这一漆膜的生成可认为是聚合漆酚和漆酚-钛螯合高聚物两者本身及相互之间进行十分复杂的交联反应及其他反应,最后形成稳定而坚硬的漆膜,这种具有优异的抗腐蚀特性的新型涂料,它兼有生漆的优良性能^[9]和金属螯合物所具有的耐高温性能的特点。因此,以上对两种新型涂料(UTJ-1和UTJ-2)的一系列性能试验结果都可以从结构上得到初步证明。

这种新型涂料在海洋设施上作为防腐蚀涂料将会得到广泛的应用。

三、结 论

漆酚-钛螯合高聚物具有优异的抗腐蚀性能:

1. 具有很强的耐碱、酸腐蚀的能力,在320℃熔融氢氧化钠中能耐5小时以上,在80℃的50%氢氧化钠溶液和70%硫酸中均能耐15 000小时以上。
2. 具有优良的抗有机溶剂和石油产品溶解的能力。如在120号汽油中已耐6年以上。
3. 具有优良的抗各种盐类及海水腐蚀的能力。无论在常温或在热态下均能长时间地耐腐蚀。
4. 能在多种基材上涂膜,如在钢铁、铜、铝、木材及水泥制品上涂覆,均具有良好的附着力和抗腐蚀性能。

参 考 文 献

- [1] 甘景鎔,生漆的化学,科学出版社,1984,46—47,188—190。
- [2] 胡炳环、陈文定等,漆酚-钛螯合物的合成,福建师范大学学报(自然科学版),3(1987),增刊:1—12。
- [3] 胡炳环、陈文定等,漆酚-钛螯合高聚物防腐蚀涂料的研究,福建师范大学学报(自然科学版),3(1987),增刊:11—46。
- [4] 中华人民共和国国家标准涂料检验方法,第一册,标准技术出版社,1979。
- [5] H. U. 斯费德鲁普等著,毛汉礼译,海洋(第一卷),科学出版社,1958,158。
- [6] Yamauchi, Yoshio, et al., Urushiol and the isolation of its dimer, *Koen Yoshishu-Koryo, Terupeu Oyobi Seiyu Kagaku ni Kansuru Toronkai*, 23 (1979), 220—222。
- [7] Kenjo, Toshiko, Studies on the analysis of Japanese lacquer, Part 1: application of differential thermal analysis (DTA), *Hozon Kagaku*, 19 (1980), 15—19。
- [8] 北京医学院第三附属医院职业病科编,金属中毒,人民卫生出版社,1977,332—337。
- [9] Kumanotani, Ju., Japanese lacquer—a super durable coating, (Proposed structure and expanded application), *Poym. Sci. Technol.*, 17 (1983), 255—248。