

水性环氧防腐涂料研究

崔灿灿, 王磊, 刘浩亮, 郭晓军, 韩忠智, 段绍明, 丁超, 张其滨

(中国石油集团海洋工程有限公司, 天津 300451)

摘要: **目的** 研制具有优异防腐性能的水性环氧类防腐蚀涂料。**方法** 采用水性环氧树脂乳液与水性环氧固化剂聚酰胺作为成膜树脂, 异丙醇、丙二醇甲醚作为助成膜剂, 湿法绢云母、重晶石粉、滑石粉作为填料, 防锈颜料体系采用氧化铁红、三聚磷酸铝、磷酸锌, 并在涂料体系中添加防闪锈剂、去离子水、分散剂、消泡剂、防沉剂, 经过高速分散、研磨制成水性环氧防腐涂料。通过物理机械性能试验, 耐酸、碱、盐溶液浸泡和耐中性盐雾试验, 测试涂层的综合性能。**结果** 涂层的附着力、柔韧性和耐冲击性能分别达到 1 级、1 mm 和 50 cm。涂层的耐酸性 (5% H_2SO_4 , 168 h)、耐碱性 (5% NaOH , 168 h)、耐盐水性 (3% NaCl , 30 d) 和耐盐雾性能 (按 GB/T 1771—2007, 1000 h) 良好, 各试样完成后, 涂层完好。**结论** 成膜树脂采用环氧当量为 500 ± 50 的水性环氧树脂乳液与聚酰胺类水性环氧固化剂, 控制环氧基与活泼氢当量配比为 1:1, 颜料体积浓度为 30%, 并使用三聚磷酸铝、磷酸锌与氧化铁红复配作为防锈颜料, 所制备的涂层有优良的物理机械性能和防腐性能。

关键词: 水性环氧乳液; 防腐涂料; 水性环氧固化剂; 磷酸锌; 三聚磷酸铝

中图分类号: TU56+1.67 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0018-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.004

Waterborne Epoxy Anticorrosive Paint

*CUI Can-can, WANG Lei, LIU Hao-liang, GUO Xiao-jun, HAN Zhong-zhi, DUAN Shao-ming,
DING Chao, ZHANG Qi-bin*

(CNPC Offshore Engineering Company Limited, Tianjin 300451, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a kind of waterborne epoxy anticorrosive paint of excellent corrosion resistance. With waterborne epoxy resin emulsion and waterborne polyamide curing agent as film-forming resins, isopropanol and propylene glycol monomethyl ether (PGME) as coalescing agents, sericite, barite powder and talc powder as fillers, and aluminium tri-phosphate, zinc phosphate and iron oxide red as anticorrosive pigments, the waterborne epoxy anticorrosive paint was prepared based upon high speed dispersion and grinding of the paint system mixed with flash-rust inhibitor, deionized water, dispersant, antifoaming agent and anti-settling agent. Overall performance of the coating was tested by performing physical and mechanical tests, anti-acid, alkaline and saline solution immersion soaking and anti-neutral salt spray tests. Adhesion, flexibility and impact resistance of the coating reached level one, 1 mm and 50 cm, respectively. The intact coating featured in excellent acid resistance (5% H_2SO_4 , 168 h), alkali resistance (5% NaOH , 168 h), salt water resistance (3% NaCl , 30 d) and salt fog resistance (GB/T 1771—2007, 1000 h). When the paint is prepared with waterborne epoxy resin emulsion with an epoxy equivalent of 500 ± 50 and waterborne polyamide curing agent as film-forming resins, the ratio of epoxy group/active hydrogen equivalent is 1:1, the

收稿日期: 2017-06-09; 修订日期: 2017-08-29

Received: 2017-06-09; Revised: 2017-08-29

作者简介: 崔灿灿 (1987—), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为涂料的研发与应用。

Biography: CUI Can-can (1987—), Male, Master, Engineer, Research focus: development and application of coatings.

pigment volume concentration is 30%, and aluminium triphosphate, zinc phosphate and iron oxide red mixture are used as anti-corrosive pigments, and the coating exhibits good physical and mechanical properties as well as corrosion resistance.

KEY WORDS: waterborne epoxy resin emulsion; anticorrosive coating; waterborne polyamide curing agent; zinc phosphate; aluminium triphosphate

海洋平台及船舶的钢结构处于严重的海洋腐蚀环境中，需要性能良好的长效防腐涂层进行保护，海洋工程涂层体系多采用环氧类防腐蚀涂料作为底漆。传统的溶剂型防腐涂料中，由于含有大量的挥发性溶剂，在生产过程和施工过程中，大量溶剂挥发到空气中，导致浪费资源、污染环境，不仅对人体健康有害，而且存在火灾安全隐患。水性涂料相对于溶剂型涂料，其有机挥发性气体少，具有低毒、环保、安全等特点。近年来，随着国家对环境保护工作的日益重视与人们环保意识的逐渐提高，对涂料中 VOC 的控制与要求越来越严格，水性涂料日趋成为涂料行业发展的重要方向与研究热点。由于环氧树脂含环氧基等官能团，其附着力强、耐腐蚀性能较好，广泛用于制备水性防腐蚀涂料^[1]。通常，水性环氧防腐蚀涂料与传统溶剂型环氧防腐涂料相比，其防腐性能相对较差。本文从水性环氧树脂乳液、水性环氧固化剂、防锈颜料、颜基比等方面进行研究，通过耐化学介质浸泡、耐中性盐雾等试验，开发出防腐性能最佳的配方。

1 试验

1.1 主要原料与仪器

水性环氧树脂乳液 A、B、C、D，水性环氧固化剂 G（聚酰胺类），某化学制品公司；异丙醇、丙二醇甲醚、湿法绢云母、重晶石粉、滑石粉，天津市江天化工技术有限公司；三聚磷酸铝、磷酸锌、抗闪锈剂，北京之途化工有限公司；氧化铁红，拜耳公司；气相二氧化硅，德固赛；消泡剂、润湿分散剂，德谦（上海）化学有限公司。

QZM 锥形磨、Q SJ 调频式高速分散机，天津市材机建筑仪器有限公司；Q-LAB 盐雾试验箱。

1.2 涂料制备

按表 1 配方中的量，依次加入去离子水、消泡剂与分散剂，高速搅拌均匀，然后加入水性聚酰胺类环氧固化剂，分散搅拌，再按比例分别加入滑石粉、湿法绢云母、氧化铁红、磷酸锌、三聚磷酸铝，高速分散约 30 min，直到细度达 60 μm 以下，加入成膜助剂异丙醇、丙二醇甲醚，低速分散 3 min，200 目滤布过滤，制得 A 组分。依次向水性环氧树脂乳液中加

入适量水、防闪锈剂，低速分散均匀，200 目滤布过滤，制得环氧树脂 B 组分。

表 1 水性环氧防腐涂料配方
Tab.1 Formula of water-borne epoxy anti-corrosive coating

Part	Raw materials	Mass fraction/%
Part A	Waterborne curing agent	20~40
	Aluminium triphosphate	5~11
	Zinc phosphate	5~15
	Flash-rust inhibitor	0.2~0.6
	Iron oxide red	3~9
	Talc powder	3~8
	Sericite	3~5
	Fumed silica	0.1~0.3
	Defoaming agent	0.1~0.3
	Wetting dispersant	0.3~0.5
	PGME	1~2
	Sopropyl alcohol	1~2
	Waterborne epoxy resin emulsion	40~50
Part B	Flash-rust inhibitor	0.1~0.2
	Deionized water	1~5

1.3 制备测试样板

将用于测试机械性能的马口铁板使用砂纸打磨至 St3 级。使用 Sa2.5 级除锈等级的喷砂钢板测试耐盐雾腐蚀性能、耐介质腐蚀性能。测试机械性能的涂层膜厚为 25 μm，测试耐盐雾、耐介质腐蚀性能的涂层膜厚 120 μm（通常喷涂 2—3 道）。将水性聚酰胺类固化剂 A 组分和水性环氧树脂 B 组分充分混合均匀后，添加适量的去离子水调节至适宜的喷涂黏度即可施工。

2 结果与分析

2.1 水性环氧树脂乳液与固化剂的确定

环氧树脂乳液 B 与固化剂分别按照环氧基与活泼氢的当量比在(0.8~1.1):1 范围进行配比，测试清漆的基础物理机械性能和耐盐水浸泡性能，见表 2。从表 2 可以看出，水性环氧树脂与水性聚酰胺类固化剂添加量保持在环氧当量:活泼氢当量=1.0:1 时，清漆的综合性能最好。

表 2 清漆基础物理机械性能和耐盐水性能
Tab.2 Physical and mechanical properties as well as salt water resistance of varnish substrate

Test items	Epoxide equivalent:Active hydrogen equivalent			
	0.8:1	0.9:1	1.0:1	1.1:1
Impact resistance/cm	40	40	50	40
Flexibility/mm	2	2	1	1
Adhesion (level)	2	1	1	2
Salt solution resistance (3%NaCl)	3 d corrosion	5 d corrosion	12 d corrosion	12 d corrosion

对四种不同环氧当量的环氧树脂乳液 A、B、C、D 分别与水性固化剂按环氧基与活泼氢的当量比在 1:1 进行试验,测试清漆的基础物理机械性能和耐介质性能,见表 3。由表 3 可以看出,随着环氧乳液环氧当量的提高,体系含有的羟基等亲水基团逐渐增加,涂层的干燥时间逐渐缩短,涂层的物理机械性能逐渐优化。同时,大量的亲水基团使涂层的耐水性和耐介质浸泡性能逐渐变差,综合各项性能,环氧乳液 B 为最佳选择。

表 3 清漆物理机械性能和耐介质腐蚀性能
Tab.3 Physical and mechanical properties and medium corrosion resistance of varnish

Test items	Waterborne epoxy resin emulsion			
	A	B	C	D
Epoxide equivalent	190±50	500±50	1000±100	1600±100
Impact resistance/cm	40	50	50	50
Flexibility/mm	2	1	1	1
Adhesion (level)	1	1	1	1
Curing time	Surface dry/min	60	50	30
	Hard dry/h	20	20	22
Salt water resistance (3%NaCl, 12 d)	Good	Corrosion	Corrosion	Corrosion
Acid resistance (5%H ₂ SO ₄ , 24 h)	Good	Good	Corrosion	Corrosion
Alkali resistance (5%NaOH, 5 d)	Good	Good	Corrosion	Corrosion
Salt fog resistance (GB/T 1771—2007, 240 h)	Good	Good	Corrosion	Corrosion

2.2 颜填料添加方案

在水性环氧防腐涂料体系中,应选用吸油量低、遮盖力好、耐化学品性优异的环保型、活性防锈颜料;填料应选用化学稳定性好、吸油量低、抗渗透性较强而且能增强漆膜物理机械性能的惰性填料^[8]。本文研制的水性环氧防腐底漆选择磷酸锌、三聚磷酸铝、氧化铁红作防锈颜料,选择滑石粉、湿法绢云母、重晶石粉作填料。

在涂料体系中,颜料体积浓度 (PVC) 对涂层性能具有重要影响,颜料体积浓度合适时,漆膜对介质

的吸附性较小,耐化学性能和保护性能最好。颜填料用量在临界颜料体积浓度以下范围时,涂层的防锈性能随颜料体积浓度的增加逐渐提高;当颜填料的用量超过临界颜料体积浓度时,涂层的防锈性能大幅下降。因此,在设计配方时,颜填料用量均控制在临界颜料体积浓度以下^[6]。在 PVC=25%~40%范围进行试验,见表 4。颜料体积浓度为 30%时,涂层的防腐性能和物理机械性能最佳,为最佳体积浓度。

表 4 PVC 值对水性环氧防腐涂料性能影响
Tab.4 Effects of PVC on performance of water-borne epoxy anti-corrosive coating

Test items	PVC/%			
	25	30	35	40
Impact resistance/cm	50	50	50	40
Flexibility/mm	1	1	1	1
Adhesion (level)	1	1	2	2
Salt water resistance (3%NaCl, 30 d)	Corrosion	Good	Good	Corrosion
Salt fog resistance (GB/T 1771—2007, 1000 h)	Corrosion	Good	Corrosion	Corrosion

三聚磷酸铝在涂料中能够解离出三聚磷酸根离子,三聚磷酸根离子具有极强的捕捉金属离子的能力,使得金属表面得以钝化,起到优良的化学防锈作用。之后,其再逐渐分解为致密的正磷酸皮膜,从而隔绝水、氧气与金属基材的接触,起到隔绝防锈的良好效果^[7]。磷酸锌基料对三价铁离子具有较强的结合能力,磷酸根离子与铁阳极反应后,可形成以磷酸铁为主体的较为坚固的保护膜,这种钝化膜具有良好的致密性,不溶于水,而且具有较高的硬度和优异的附着力,表现出优异的防锈性能,起到阳极钝化的作用,因此具有良好的防锈效果^[8]。氧化铁红是常用的防锈颜料之一,性价比高。本研究使用此三种防锈颜料复配 (三因素三水平正交试验,见表 5),通过防腐性能研究得到最佳添加方案,见表 6。方案 3、5、6、8、9 的防腐性能最佳,考虑配方的综合成本,采用方案 3。

表 5 正交试验表
Tab.5 Orthogonal experiment

Numbers	Aluminium triphosphate	Zinc phosphate	Iron oxide red
1	5	5	3
2	5	10	6
3	5	15	9
4	8	5	6
5	8	10	9
6	8	15	3
7	11	5	9
8	11	10	3
9	11	15	6

表 6 防锈颜料对涂层防腐性能影响
Tab.6 Effects of anti-corrosive pigments on corrosion resistance of the coating

Test items	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Acid resistance (5%H ₂ SO ₄ , 168 h)	Corrosion	Corrosion	Good	Corrosion	Good	Good	Corrosion	Good	Good
Alkali resistance (5%NaOH, 168 h)	Corrosion	Corrosion	Good	Corrosion	Good	Good	Corrosion	Good	Good
Salt water resistance (3%NaCl, 30 d)	Corrosion	Corrosion	Good	Corrosion	Good	Good	Corrosion	Good	Good
Salt fog resistance (GB/T 1771—2007, 1000 h)	Corrosion	Corrosion	Good	Corrosion	Good	Good	Corrosion	Good	Good

2.3 助剂添加方案

助剂对于水性涂料体系的性能与表现具有十分重要的影响。常用的助剂包含分散剂、防沉剂、消泡剂、流平剂与其他功能性助剂等。本文采用一种聚羧酸钠类分散剂，在涂料体系中，通过吸附在填料颗粒表面产生电荷斥力和空间位阻，将颜填料分散成微细粒子，防止发生絮凝沉淀，使涂料处于稳定状态，添加 0.5%（质量分数）时涂料达到最佳状态。选用聚醚改性聚二甲基硅氧烷类 BYK-019 消泡剂^[9]，在水性涂料体系中具有高效抑泡、消泡作用，添加 0.2%，能有效防止涂膜产生针孔等表面缺陷。防沉剂选用气相二氧化硅^[10]，添加 0.3% 的气相 SiO₂，即可使涂料产生触变性，达到防沉、防流挂的目的。

另外，水性涂料通常存在闪锈现象，其表现是在被水性涂料涂覆的金属表面，当涂膜未干燥时产生锈斑，降低了涂膜的附着力及耐盐雾性。为避免闪锈现象，改善体系防腐蚀性能，需加入抗闪锈剂^[11]。亚硝酸钠和苯甲酸钠虽然有较好的瞬间抗闪锈性，但因有致癌作用和不利于耐盐雾性而弃用。本研究选用一种能全部挥发且能迅速钝化金属表面的有机物，不但具有瞬间抗闪锈功效，而且能极大地提高涂膜的耐盐雾性。通过实验结果（表 7）可以看出，抗闪锈剂添加量为 0.5%时，涂层具有较好的抗闪锈及物理机械性能。

表 7 抗闪锈剂添加试验结果
Tab.7 Experiment of flash rust agent addition

Mass fraction /%	0.1	0.3	0.4	0.5
Adhesion /MPa	6.3	6.1	6.3	6.4
Flexibility /mm	1	1	1	1
Rust resistance	Rust	Slight rust	Slight rust	None

附着力促进剂^[12]通过提高涂膜与基材间的一种或几种作用力，达到增大附着力的目的。硅烷偶联剂具有两种不同的反应基团：亲无机基团和亲有机基团。亲无机基团与无机物表面的化学基团反应，形成强固的化学键合；亲有机基团与有机分子反应形成物理缠绕，从而使有机与无机材料界面实现化学键合，

增进涂膜对基材的附着力。另外，硅烷偶联剂又能将涂料中的无机粒子与环氧树脂通过化学键或氢键紧密键合，提高了涂膜的致密性，从而防止腐蚀因子的迁移，增强涂膜的附着力和防腐蚀性。本文选用硅烷偶联剂 KH-560 作为附着力促进剂。添加 0.1%~0.5% 进行试验，根据附着力确定最佳用量，试验结果见 8，可以看出添加量最佳为 0.3%。

表 8 附着力促进剂添加试验结果
Tab.8 Experiment of adhesion promoter addition

Mass fraction/%	0	0.1	0.3	0.4	0.5
Adhesion/MPa	6.2	6.8	7.3	7.2	7.0
Flexibility/mm	1	1	1	1	1

3 结论

- 1)使用环氧当量为 500±50 的水性环氧树脂乳液与水性环氧固化剂聚酰胺作为体系成膜树脂，控制环氧基与胺氢的当量比为 1:1 进行配制，清漆涂层具有最佳的物理机械性能和防腐性能。
- 2）颜料体积浓度为 30%时，涂层的防腐性能和物理机械性能最佳，为最佳体积浓度。
- 3）三聚磷酸铝、磷酸锌与氧化铁红复配作为防锈颜料，涂层有优良的防腐性能。
- 4）优化助剂体系后，涂料具有优良的储存稳定性，涂层具有良好的表现。加入抗闪锈剂，有效避免了水性涂料通常存在的闪锈现象。

参考文献：

[1] 李绩, 李莉, 赵亚丽, 等. 水性环氧涂料的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(9): 94-96.
LI Ji, LI Li, ZHAO Ya-li, et al. Preparation and Properties of Waterborne Epoxy Coatings Research[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(9): 94-96.

[2] 陈俊芳, 李素芳, 从洪云, 等. 水性环氧乳液的研制及性能研究[J]. 涂料工业, 2011, 41(8): 46-49.
CHEN Jun-fang, LI Su-fang, CONG Hong-yun, et al. Study on Properties and Preparation of Waterborne Epoxy Resin Emulsion[J]. Paint & Coatings Industry,

- 2011, 41(8): 46-49.
- [3] 何青峰, 陈志明, 巫峡. 水性环氧乳液及其固化机理研究进展[J]. 涂料工业, 2004, 34(6):32-35.
HE Qing-feng, CHEN Zhi-ming, WU Xia, et al. Progress in Development of Waterborne Epoxy Emulsion and Its Curing Mechanism[J]. Paint & Coatings Industry, 2004, 34(6): 32-35.
- [4] 陈中华, 高菲菲, 穆爱婷. 重防腐涂料用水性环氧乳液的制备[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(1):68-72.
CHEN Zhong-hua, GAO Fei-fei, MU Ai-ting. Preparation of Waterborne Epoxy Emulsion for Heavyduty Anticorrosion Coating[J]. Electroplating & Finishing, 2012, 31(1):68-72.
- [5] 刘成楼. 高性能水性环氧防腐底漆的研制[J]. 上海涂料, 2014, 52(2): 20-23.
LIU Cheng-lou. Development of High Performance Waterborne Epoxy Anticorrosive Primer[J]. Shanghai Coatings, 2014, 52(2): 20-23.
- [6] 王培明, 刘建颖, 李冰. 水性环氧防腐底漆的制备与讨论[J]. 中国涂料, 2014, 29(1): 31-33.
WANG Pei-ming, LIU Jian-ying, LI Bing. Preparation and Discussion of Waterborne Epoxy Anticorrosive Primer[J]. China Coatings, 2014, 29(1): 31-33.
- [7] 罗旭铮, 荆旺, 张森, 等. 一种水性环氧酯防腐涂料的研究及应用[J]. 涂料技术与文摘, 2015, 36(6): 13-16.
LUO Xu-zheng, JING Wang, ZHANG Miao, et al. Preparation and Application of Waterborne Epoxy Anti-corrosive Coatings[J]. Coatings Technology and Abstracts, 2015, 36(6): 13-16.
- [8] 徐俊, 刘宝磊, 丁瑞东. 双组份水性环氧灰防锈底漆的制备[J]. 中国涂料, 2014, 29(11): 42-45.
XU Jun, LIU Bao-lei, DING Rui-dong. Preparation of Two-component Waterborne Epoxy Grey Anti-rust Primer[J]. China Coatings, 2014, 29(11): 42-45.
- [9] 张冉冉, 刘公召. 有机硅消泡剂的研究进展及应用[J]. 化工技术与开发, 2015, 44(8): 20-24.
ZHANG Ran-ran, LIU Gong-zhao. Research Progress and Application of Organic Silicon Defoamer[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2015, 44(8): 20-24.
- [10] 刘莉, 唐军. 气相二氧化硅生产现状及其在涂料中的应用[J]. 化工新型材料, 2003, 31(9): 40-42.
LIU Li, TANG Jun. Production Situation of Fumed Silica and Its Application in Paint[J]. New Chemical Materials, 2003, 31(9): 40-42.
- [11] 陈剑华, 陈中华, 陈海洪, 等. 水性苯丙防锈底漆的研制及初期防闪锈性能的改进[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(6): 56-59.
CHEN Jian-hua, CHEN Zhong-hua, CHEN Hai-hong, et al. Preparation of Waterborne Anticorrosive Polystyreneacrylate Primer and Improvement of Its Initial Flashrust Resistance[J]. Electroplating & Finishing, 2009, 28(6): 56-59.
- [12] 谢林, FREYTAG Andreas, MUTH Martin. 重防腐涂料用新型附着力促进剂[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(12): 53-57.
XIE Lin, FREYTAG A, MUTH M. Novel Adhesion Promoter Used for Heavy Duty Coatings[J]. Electroplating & Finishing, 2011, 30(12): 53-57.
- [13] 王兆安, 田玉廉, 刘佰平. 水性环氧富锌底漆的研究及评价[J]. 防腐涂料与涂装, 2008, 23(5): 52-55.
WANG Zhao-an, TIAN Yu-lian, LIU Bai-ping. Research of Water-borne Zinc-rich Epoxy Primer and the Property Evaluation[J]. Anticorrosion Coatings and Application, 2008, 23(5): 52-55.
- [14] 刘跃华, 李巧, 万长鑫, 等. 水性环氧底漆的研制及其在铁路机车车辆上的应用[J]. 上海涂料, 2015, 53(8): 12-16.
LIU Yue-hua, LI Qiao, WAN Chang-xin, et al. Preparation of Water-based Epoxy Primer and Its Application on the Railway Vehicle[J]. Shanghai Coatings, 2015, 53(8): 12-16.
- [15] 程璐, 李幕英. 水性环氧富锌涂料在风电塔筒上防腐性的研究[J]. 中国涂料, 2013, 28(8): 31-34.
CHENG Lu, LI Mu-ying. Corrosion Resistance Research of the Water-borne Epoxy Zinc-rich Coatings Used on the Wind Power Generation Equipment[J]. China Coatings, 2013, 28(8): 31-34.
- [16] 金贤君, 杜飞飞, 姚唯亮. 高性能水性环氧富锌底漆的研制[J]. 上海涂料, 2012, 50(6): 6-9.
JIN Xian-jun, DU Fei-fei, YAO Wei-liang. Development of Water Based Epoxy Zinc Rich Primer with High Performance[J]. Shanghai Coatings, 2012, 50(6): 6-9.