

水性防腐涂料的改性方法研究进展

兰 彬¹, 黄前龙², 盖国晖¹, 李传夫¹

(1.山东高速青岛发展有限公司, 山东 青岛 266000; 2.中路高科(北京)公路技术有限公司, 北京 100088)

摘要: 概述了水性环氧树脂、水性聚氨酯、水性丙烯酸酯的改性方法及其研究进展, 通过化学改性、纳米改性、有机硅改性、树脂改性、有机氟改性等方法, 增强涂料的交联密度, 提高传统涂料的机械性能和稳定性能, 缩短涂料固化时间, 增强涂料的耐水、耐酸、耐碱、耐候等综合性能; 对现有水性防腐涂料存在的问题进行了总结, 并对其未来的发展方向进行了展望。

关键词: 水性防腐涂料; 改性方法; 研究进展。

中图分类号: TQ637 文献标志码: A 文章编号: 1007-9548(2025)03-0041-04

Research Progress on Modification Methods of Waterborne Anticorrosion Coatings

LAN Bin¹, HUANG Qian-long², GAI Guo-hui¹, LI Chuan-fu¹

(1. Shandong Hi-Speed Qingdao Development Co., Ltd., Qingdao 266000, Shandong, China;

2. Beijing Zhonglu Gaoke Highway Technology Co., Ltd., Beijing 100088, China)

Abstract: This article summarizes the modification methods and research progress of waterborne epoxy resin, waterborne polyurethane and waterborne acrylate. Through chemical modification, nano modification, organic silicon modification, resin modification, organic fluorine modification, and other modification methods, enhance the cross-linking density of the coating, Improve the mechanical and stability properties of traditional coatings, shorten the curing time of coatings, and enhance the comprehensive performance of coatings such as water resistance, acid resistance, alkali resistance, and weather resistance; Summarized the existing problems of waterborne anti-corrosion coatings and looked forward to their future development direction.

Key words: waterborne anti-corrosion coating; modification methods; research progress.

0 引言

水性防腐涂料是一种具有防腐、耐水、防霉、保护基材等多种功能的无有机溶剂、环保、易于施工和使用的涂料, 主要应用于金属、混凝土等基材的防腐、防水, 特别是近年来环保意识的提高和政策的扶持, 在公路

和桥梁养护行业应用广泛。

水性防腐涂料采用水性树脂作为主要成膜物质, 来改善环境污染和工作安全等问题。为了使水性树脂能够分散在水中, 通常需要向体系中引入亲水性基团。但基本上每一个亲水性基团的引入, 都会在一定程度上削弱涂层的耐水性。特别是当亲水基团的数量增加到一定程度时, 会显著降低涂层的耐水性, 单一水性树脂防腐涂料性能有限, 水性防腐涂料可以通过添加不同的助剂、填料、颜料等来增强其功能和装饰性能, 还可以通过改性的方法来增强涂层的交联密度, 提高涂料综合性能。现在使用广泛的有水性环氧、水性聚氨酯、水性丙烯酸酯防腐涂料。

收稿日期: 2023-11-10

基金项目: 山东高速集团 2021 年度科研服务项目 SDGS-2021-0703。

作者简介: 兰彬(1986—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事路桥养护新材料、高性能防腐涂料的研究工作。E-mail: jzwdqyh@126.com。

1 水性环氧防腐涂料

水性环氧防腐涂料固化速度快,同时还具有一定的抗紫外线老化性能。但水性环氧树脂涂料具有柔性差、脆性高、耐碱、耐候、耐腐蚀性差等特点,为强化涂层的性能可对其进行改性,改性方法有:化学改性、纳米改性、有机硅改性。

1.1 化学改性水性环氧防腐涂料

化学改性通过引入亲水性官能团,从而使环氧树脂具备一定的亲水性,可以与水分子相互作用,有助于其在水和其他涂料或涂层中的分散和稳定,此外,化学改性还可以改善水性环氧树脂的耐化学性能、耐腐蚀性能、机械性能和外观性能^[1]。GUO W L等^[2]将甲基丙烯酸六氟丁酯接枝到固体双酚环氧树脂上,制备了含氟水性环氧树脂。亲水性官能团单体的引入,使乳液的最小平均粒径降低,稳定性增强,同时也形成了细密的氟化层,提高涂层的耐腐蚀性能和耐化学性能。RAHMAN O U等^[3]中采用接枝共聚反应,将丙烯酸与双酚A二缩水甘油醚、水、环氧树脂溶解,得到了丙烯酸接枝的水性环氧树脂。该方法的特点在于使用了乙二醇乙醚和水的混合溶剂,这种混合物能够提高环氧树脂对水的分散度和稳定性,从而有利于水性环氧树脂的制备。张睿辉等^[4]在环氧树脂中直接添加乳化剂进行物理乳化,然后通过化学改性的方式,将聚乙二醇接入环氧树脂分子内部,制备改性环氧乳液,相比纯环氧树脂,改性后的产品具有较好的耐温、耐盐性能及良好的水分散性和稳定性。

1.2 纳米改性水性环氧防腐涂料

纳米材料具有尺寸效应、局域场效应、量子效应等独特优势,纳米材料在改善水性环氧防腐涂料的机理上具有屏蔽作用和电化学腐蚀抑制作用,已成为研究热点^[5]。孙东博等^[6]采用溶胶-凝胶法,以纳米 ZrO_2 溶胶等为原料,制得纳米改性水性环氧防腐涂层。测试结果显示,相较于未改性样板,该涂层的耐盐雾时间增长了约1400 h,腐蚀电流密度显著下降,屏蔽效果明显增强。QIU S等^[7]通过共聚反应,制得聚苯胺纳米纤维改性水性环氧复合涂层,测试结果显示,经纳米改性的水性环氧复合涂层有利于在钢表面形成钝化层,屏蔽性增强,而且聚苯胺还可以向漆膜外输送电子,避免产生电化学反应,防腐性能明显提高。ZHOU S等^[8]利用石墨烯纳米改性水性环氧树脂,石墨烯片可以阻止氧气、水、氯离子等有害物质在涂层中的浸润和渗透,其层结构交错排列在涂层中起到屏蔽作用,加入石墨烯的涂层具有更好的抗腐蚀性能。

1.3 有机硅改性水性环氧防腐涂料

有机硅改性水性环氧树脂是通过引入有机硅基团

改性而来的材料。有机硅材料的引入使得材料具有优良的疏水性能、耐腐蚀性能及较好的拉伸强度等,表现出比传统水性环氧树脂更好的综合性能。何丽红等^[9]通过硅烷改性水性环氧树脂,改性后的树脂吸水率减少1.33%,疏水性能提高,拉伸强度增加14.4 MPa,断裂伸长率增加1.34%,耐酸性能也显著增强。马悦帆^[10]通过缩合反应,添加硅氧键,伴随硅添加量的增加,疏水性能先变好后变差,硬度先变大后变小,耐腐蚀性增强,硅添加量为4%时,在酸溶液中浸泡后,涂膜拉伸强度降低水平最小,改性后的水性环氧树脂的疏水性能、耐腐蚀性能、韧性均有显著进步。

2 水性聚氨酯防腐涂料

该类涂料黏度大,附着力较强,耐候性好,因此早已成为制备防腐涂料的重要选择。然而其结构中存在亲水官能团,涂层的耐水性不良,并且与溶剂型涂料相比,其容易遭受腐蚀因子的侵入,经常达不到防腐要求,为增强涂层的性能可对其进行改性,改性方法有:环氧树脂改性、纳米改性、有机氟改性等。

2.1 环氧树脂改性水性聚氨酯防腐涂料

树脂改性是环氧树脂与水性聚氨酯发生化学反应,得到一个全新的结构,这是增强其整体性能的一个方法。区炜^[11]采用开环的环氧树脂与水性聚氨酯发生化学反应,改变水性聚氨酯结构,涂层的耐腐蚀性能有了一定的提升,随着环氧树脂添加量的增加,涂层的168 h耐盐雾性能逐渐变好,添加量为10%时,性能最优,过量时因交联密度过大,抗腐蚀性能降低。左莎莎等^[12]采用环氧树脂与有机硅水性聚氨酯发生化学反应,改善水性聚氨酯力学和防腐性能,当环氧树脂含量为7%时,涂层耐腐蚀等综合性能最优。李佩鲜等^[13]通过开环反应,改性水性聚氨酯结构,改性后的乳液贮存稳定性大于6个月,铅笔硬度、附着力和耐冲击、耐腐蚀性能明显增强。

2.2 纳米改性水性聚氨酯防腐涂料

纳米材料填充了涂膜在形成过程中出现的孔隙,使涂膜的物理交联密度得到了增强,抵挡了有害介质的侵入,同时对涂层的抗腐蚀性能、机械性能等方面也有一定的改善作用^[14]。KHATOON H等^[15]将乙二胺改性的氧化石墨烯(MGO)、聚对苯二胺(PPPDA)和等纳米填料分散在聚氨酯基体中,配制了纳米水性聚氨酯复合防腐涂层,借助相关测试,研究了防腐涂层在恶劣酸性环境(5% HCl和 H_2SO_4)下的防腐性能。结果表明,与普通聚氨酯相比,MGO-PPPDA/水性聚氨酯的协同作用显著影响聚氨酯的阻隔性能,提高交联密度,增强其防腐性能。XU Y等^[16]采用二氧化铈(CeO_2)、 mTi_3C_2Tx 纳米材料等合成制备了 $CeNPs@mTi_3C_2Tx$ 纳米填料,其

能显著增强水性聚氨酯的防腐效率,延长防腐时间,在阻隔作用、活性抑制、界面增强的共同作用下,改性后的水性聚氨酯比纯水性聚氨酯高出一个数量级的低频阻抗模量,表现出优异的耐腐蚀性。

2.3 有机氟改性水性聚氨酯防腐涂料

常规的水性聚氨酯由于是线性分子链结构,交联度低并且含有亲水性的离子基团使材料的耐水性不佳,采用有机氟改性水性聚氨酯成为改善其耐水性能的一个重要方法。何波波等^[17]采用自由基溶液共聚法,研究了含氟单体添加量对其耐水性的影响,随着含氟单体添加量从0增大至25%,吸水率趋于降低,在48 h后吸水率趋于稳定,含氟量为0的吸水率为14%,含氟量为25%的吸水率为9.5%,在碱性溶液中浸泡4 h后,含氟量为25%的乳液与水接触角降低幅度明显低于含氟量为0的乳液,耐水性得到增强。宋健等^[18]采用全氟辛酸(PFOA)和2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇在酰胺化试剂的作用下制备含氟二元醇(FMPG)单体,最后制成氟改性水性聚氨酯,改善了其耐水性能,当含氟量在8%时,性能最佳,水接触角为100.3°,泡水1 d的吸水率为3.42%。

3 水性丙烯酸酯防腐涂料

水性丙烯酸酯具有较好的使用性能,但其结构上的亲水基团易形成水分通道,使涂料的吸水性升高,从而导致耐腐蚀能力下降,所以要改善其耐腐蚀能力,需要对其进行改性,改性方法有:环氧改性、聚氨酯改性、有机氟改性、有机硅改性。

3.1 环氧改性水性丙烯酸酯防腐涂料

环氧改性水性丙烯酸酯有环氧基和丙烯酸酯基团,从而使涂料既具有很高的强度、硬度以及良好的耐腐蚀性能,又具有优异的耐水性、色泽稳定性,克服了丙烯酸涂料耐腐蚀性能一般的缺点。束树军^[19]采用设计分散理念,制备了杂化乳液,采用喷涂的方式覆盖在冷轧钢板上进行测试。相较于传统水性环氧,涂膜可在1.6 h达到实干,且有较长的适用期,耐中性盐雾500 h后,钢材没有出现腐蚀现象,具有优异的耐盐雾性能,1 000 h后的光泽为45%、色差值为3.25,涂层耐候性能得到提高。YAO M等^[20]制备了一种高环氧含量的环氧/聚丙烯酸酯材料,该材料具有纳米级的特性,且相容性和热稳定性优异,涂层的隔离性能也因环氧基团与伯胺之间的交联而增强,环氧/聚丙烯酸酯复合涂层表现出1.2 $\mu\text{m}/\text{a}$ 的低腐蚀速率,比丙烯酸涂料好24倍。

3.2 聚氨酯改性水性丙烯酸酯防腐涂料

聚氨酯改性水性丙烯酸酯可以兼顾涂层的硬度和柔韧性,具有良好的耐磨损性能,可以长期保持涂层的

完整性,能够承受酸碱、化学溶剂等多种化学品的侵蚀,因此具有较好的化学稳定性,相比于传统的有机溶剂型涂料,不含有害物质,因此具有更好的环保性能。CLAMEN G等^[21]将丙烯酸与聚氨酯混合,制备了一种新型的自交联杂化聚合物,该聚合物兼具低VOC及快速硬化的特点,并具有优异的耐腐蚀性和单组分水性体系的耐候性等优点,相对于单独的硬质丙烯酸,可改善涂膜硬度,盐雾试验结果表明,混合乳液比纯丙烯酸乳液晚4 d无锈蚀。王文君^[22]研究了聚氨酯与丙烯酸的不同配比对聚氨酯改性丙烯酸酯性能的影响,当两种聚合物比例相当时,涂膜的力学性能由1.8 MPa增加到8.7 MPa,热稳定性也得到了提高,且涂膜在7 d浸水无变化,具备一定的耐水性能。

3.3 有机氟改性水性丙烯酸酯防腐涂料

有机氟改性水性丙烯酸是将含氟单体引入到丙烯酸主链或侧链上,可以降低涂层的表面能,有效改善水性丙烯酸乳液的疏水性,使涂层拥有优异的耐污染和自清洁能力。王辉^[23]通过聚合反应,制备了含氟水性丙烯酸酯树脂,对其疏水性能分析结果表明含氟单体的引入能有效提高水性丙烯酸的疏水性,水接触角最大增加了45°左右,吸水率先降低后升高,吸水率最小能至1.8%,确定适宜的含氟单体添加量为6%。王文君^[22]研究了氟单体对改性丙烯酸树脂乳液性能的影响,当氟单体的添加量为12%时,乳液的状态最佳,水接触角、乙二醇接触角、二碘甲烷接触角分别为127°、121°、111°,相对于常规丙烯酸乳液,改性后乳液的疏水性能得到了显著改善。韩东晓等^[24]采用常规丙烯酸酯类单体与全氟代烷基乙醇等反应,制成了有机氟改性水性丙烯酸,引入含氟单体使乳液玻璃化温度提高,含氟链段迁移到被涂面,并且富集于被涂面,提高了涂层的疏水性。

3.4 有机硅改性水性丙烯酸酯防腐涂料

有机硅的Si—O键具有优异的化学稳定性,能够赋予材料低表面张力,有机硅改性是有机和无机的结合,可增大丙烯酸涂层的硬度,并显著改善其疏水性^[25]。刘贵^[26]采用硅氧烷对水性丙烯酸进行改性,随着硅氧烷添加量的增加,涂膜的耐水性得到显著增强,最终确定硅氧烷的添加量为4%,反应性乳化剂的添加量为2%,反应体系最为稳定,涂膜拥有较好的硬度和柔韧性。曾海燕等^[27]采用有机硅氧烷对水性丙烯酸乳液进行改性,随着改性剂添加量的逐渐增加,与水接触角逐渐变大,达到峰值156°时的改性剂添加量为0.3%,此时吸水率处于最低水平,具有优良的疏水性能,此后与水接触角开始下降,对涂层的性能进行测试,铅笔硬度达到6H。刘倩等^[28]采用聚硅氧烷对水性丙烯酸乳液进

行改性,乳液较为稳定,改性后涂膜的疏水性能得到提升,且机械性能和耐腐蚀性能优良。

4 结语

目前,水性防腐涂料的防腐性能相对传统防腐涂料较弱,涂层的抗压强度、耐磨性等还需要进一步提高,还存在技术研究和生产工艺困难、成本较高的问题,装饰性能和使用寿命等方面还需要进一步完善和优化。今后,水性防腐涂料的发展方向主要有以下几个方面:一是进一步提高涂料的防腐性能和耐久性,以满足各个领域的防护需求;二是不断扩展涂料应用的领域和范围,如在海工建设、能源、航空航天等领域中应用;三是研发更环保、更安全、更高效的生产技术和生产工艺,推动涂料产业进一步升级;四是结合新材料、新技术、新工艺,研发具有更多功能的水性防腐涂料,如防腐涂料的自修复、防腐涂料的自清洁,以满足市场不断升级的需求。

参考文献:

- [1] 芮健灵.水性环氧金属防腐涂料的制备及性能研究[D].北京:北京化工大学材料科学与工程,2018.
- [2] GUO W L, ZHOU H C, LU H Q, et al. Preparation and Characterization of Fluorinated Epoxy Resin Emulsion for Waterborne Coatings[J]. *Advanced Materials Research*,2011,347-353:4065-4068.
- [3] RAHMAN O U, KASHIF M, AHMAD S. Nanoferrite dispersed waterborne epoxy-acrylate:Anticorrosive nanocomposite coatings[J].*Progress in Organic Coatings*,2015(80):77-86.
- [4] 张睿辉,史俊,张楠,等.环氧树脂乳液耐温分散稳定性的优化与性能研究[J].*化工技术与开发*,2022(3):52-56.
- [5] 陈中华,曾明,李亮,等.纳米材料改性水性环氧防腐涂料研究进展[J].*化工新型材料*,2021(5):34-38.
- [6] 孙东博,杭建忠,孙小英,等.水性纳米 ZrO₂/环氧聚硅氧烷杂化防腐涂层的制备与性能[J].*功能材料*,2017(3):3202-3207.
- [7] QIU S, CHEN C, CUI M, et al. Corrosion protection performance of waterborne epoxy coatings containing self-doped polyaniline nanofiber[J].*Applied Surface Science*,2017,407:213-222.
- [8] ZHOU S, WU Y, ZHAO W, et al. Comparative corrosion resistance of graphene sheets with different structures in waterborne epoxy coatings[J].*Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*,2018,556:273-283.
- [9] 何丽红,马悦帆,杨克,等.水性有机硅改性环氧树脂的制备与性能[J].*材料导报*,2024(3):1-12.
- [10] 马悦帆.有机硅改性水性环氧树脂的制备及其防护涂层性能研究[D].重庆:重庆交通大学,2022.
- [11] 区炜. PPC 型水性聚氨酯防腐涂料的制备及性能研究[D].广州:广东工业大学,2022.
- [12] 左莎莎,徐惠,彭振军,等.环氧树脂-有机硅复合改性水性聚氨酯耐温防腐涂料的研究[J].*塑料工业*,2020(4):53-57.
- [13] 李佩鲜,刘晨曦,于晓燕,等.环氧树脂改性水性聚氨酯涂料的制备及性能研究[J].*胶体与聚合物*,2020(3):120-122.
- [14] 杨建军,陈虹雨,吴庆云,等.改性水性聚氨酯防腐涂料的最新研究进展[J].*精细化工*,2021(10):1981-1987.
- [15] KHATOON H, IQBAL S, AHMAD S. Covalently functionalized ethylene diamine modified graphene oxide poly-para-phenylene diamine dispersed polyurethane anticorrosive nanocomposite coatings [J].*Progress in Organic Coatings*, 2021,150: 105966.
- [16] XU Y, WANG S, LIU Z, et al. Fabrication of organic/inorganic hybrid waterborne polyurethane coating based on CeNPs @mTi₃C₂Tx composites for anti-corrosion applications [J].*Progress in Organic Coatings*,2023,182:107668.
- [17] 何波波,钱涛,任勇源,等.氟改性水性聚氨酯复合乳液的合成及其性能研究[J].*涂料工业*,2022(7):60-67.
- [18] 宋健,姚伯龙,姚旭,等.氟改性 UV 固化水性星型聚氨酯的合成与性能研究[J].*化工新型材料*,2023(6):1-10.
- [19] 束树军.水性丙烯酸酯-环氧树脂杂化乳液制备与应用研究[J].*涂料工业*,2016(7):40-45.
- [20] YAO M, TANG E, GUO C, et al. Synthesis of waterborne epoxy/polyacrylate composites via miniemulsion polymerization and corrosion resistance of coatings [J].*Progress in Organic Coatings*,2017,113:143-150.
- [21] CIAMEN G, FERRARI T, FU Z, et al. Protection of metal with a novel waterborne acrylic/urethane hybrid technology [J].*Progress in Organic Coatings*,2011,72(1):144-151.
- [22] 王文君.耐水型改性水性丙烯酸酯树脂的制备及性能[D].合肥:安徽大学,2019.
- [23] 王辉.水性丙烯酸防腐涂层的制备及性能研究[D].成都:西南石油大学,2019.
- [24] 韩东晓,侯劲松,苗夫传,等.氟改性丙烯酸酯共聚物的制备及其涂层表面疏水性能[J].*中国表面工程*,2020(5):18-29.
- [25] 李庆鲁,安成强,郝建军.改性水性丙烯酸防腐涂料的研究进展[J].*电镀与涂饰*,2019(11):555-560.
- [26] 刘贵.有机硅改性丙烯酸乳液及其水性防腐涂料的研制[D].上海:华东理工大学,2012.
- [27] 曾海燕,苏赵,杨皓翔.有机硅改性丙烯酸酯乳液制备超疏水涂料的试验研究[J].*有机化学研究*,2022(10):50-59.
- [28] 刘倩,安秋凤,胡晶晶.有机硅改性丙烯酸树脂的制备及性能研究[J].*涂料工业*,2020(12):37-42.