

水性环氧涂料的制备及其性能研究

张鹏飞, 黄 强

(佐敦涂料(张家港)有限公司, 江苏 苏州 215634)

摘要: 研究了水性环氧涂料的颜基比、水性环氧固化剂的选择、改性防锈颜料的使用、不同当量比、流变助剂的搭配以及不同硅烷偶联剂对防腐性能、抗流挂性能等的影响。最后与市售产品进行了综合对比测试。结果表明: 改性磷酸锌添加 5%, 聚酰胺蜡浆 3%, 气相二氧化硅 0.5%, 膨润土 0.2%, PVC=0.3, EEW/AHEW=1.2, 使用环氧硅烷齐聚物 1%, 可以得到防腐性能好, 抗流挂性能好的水性环氧漆, 明显优于市售产品。

关键词: 水性环氧; 性能; 研制

中图分类号: TQ637 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2024)10-0030-05

Preparation and Properties of Waterborne Epoxy Coating

ZHANG Peng-fei, HUANG Qiang

(Jotun Coating (Zhangjiagang) Co., Ltd., Suzhou 215634, Jiangsu, China)

Abstract: Study the different PVC, different waterborne epoxy curing agent, usage amount of anti-corrosive pigment, different EEW/AHEW, combination of rheological agent and different silane influence on the property of anti-corrosive and anti-sagging and so on. At last compare test the property with commercially products. Result show that 5% anti-corrosive pigment, 3% polyamide wax, 0.5% fumed silica, 0.2% bentone, PVC=0.3, EEW/AHEW=1.2, and 1% epoxy silane oligomer could get a water borne epoxy coating with good anti-sagging property good anti-corrosive property and good application property, more better property than commercially products.

Key words: waterborne epoxy; performance; preparation

0 引言

水性环氧漆是水性工业漆中重要的一个分支,也是水性工业防腐漆体系里面最重要的一种。水性环氧漆可以作为底漆、中间漆甚至面漆使用,其基本都是由环氧树脂/乳液、胺固化剂、颜填料、助剂、助溶剂、水等组成。水性环氧漆发展至今依然存在固含量不高、抗流挂性能差、高湿度情况下使用容易开裂等问题,尤其是抗流挂性能差的问题制约了其在单道施工需要高膜厚的重防腐领域的应用。

本文制备一种综合性能优异的水性环氧涂料,通

过电化学分析、盐雾测试、冷凝测试、耐水浸泡测试以及正交试验测试抗流挂性能等方式,分别研究了不同颜基比、不同当量比、不同防锈颜料的使用、不同流变助剂的搭配以及不同硅烷偶联剂对其性能的影响。最后对比测试市售水性环氧漆的性能,得出该水性环氧漆在抗流挂性能、耐盐雾和抗冷凝性能方面具有明显的优势,可以用于单道施工需要高膜厚的重防腐领域。

1 试验部分

1.1 试验原料和仪器

水性环氧树脂、水性胺固化剂: Allnex 公司; 分散剂、消泡剂、表面张力助剂: BYK 公司; 蜡浆: Kusumoto 公司; 防沉剂: Evonik 公司; 膨润土: Elementis 公司; 防锈颜料, HALOX 公司; 滑石粉、云母粉: 欧米亚公司; 丙二醇甲醚: DOW 公司。

盐雾试验机: CW 特种设备公司; 冷凝结露箱:

收稿日期: 2023-07-28

作者简介: 张鹏飞(1984—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事工业防腐涂料的新产品研发和老产品维护工作。E-mail: pengfei.zhang@jotun.com.cn。

QCT 公司;冲击测试仪、柔韧性测试仪:上海现代;拉开法附着力测试仪:标格达;高速分散机:Diap 公司;无气喷涂设备:GRACO 公司;电化学分析仪 620:GAMRY 公司。

1.2 水性双组分环氧涂料的制备

A 组分的制备:将水性胺固化剂加入搅拌釜中,在搅拌状态下依次加入适量水、分散剂、消泡剂、防沉剂、防锈颜料、滑石粉、云母粉、膨润土等,800~1 200 r/min 转速下搅拌 15 min,待细度合格后,加入其他助剂和剩余的水,均匀分散后的体系为水性环氧漆的 A 组分。

B 组分的制备:将水环氧乳液、PM 和水加入搅拌釜中,400~600 r/min 搅拌 10 min,即得此水性环氧漆的 B 组分。

体系参考配方见表 1 所列。

表 1 参考配方

组分	原料名称	质量百分数/%
A 组分	水性胺	10~20
	水	10~25
	助溶剂	1~5
	润湿分散剂	0.2~0.8
	消泡剂	0.3~0.8
	膨润土	0.2~1.0
	蜡浆	0.5~2.0
	防沉剂	0.2~1.0
	滑石粉	10~20
	钛白粉	3~15
	云母粉	3~10
	防锈颜料	10~20
	其他助剂	0.5~2.0
B 组分	水性环氧乳液	50~100
	水和助溶剂	2~10

1.3 漆膜试样的制备

在水性环氧涂料中加入适量的水,调整到合适的施工黏度,一般调整至高剪切黏度在 200~300 mPa·s,

低剪切黏度在 90~120 KU,然后用高压无气喷涂设备将涂料施工至 150 mm×75 mm×3 mm 的喷砂钢板上。等漆膜基本干燥可移动后,用环氧涂料对喷砂钢板进行封边和封背,在标准温度下放置 14 d 后进行耐盐雾、耐冷凝、耐水和耐盐水等性能测试。在水性环氧涂料中加入适量的水,使得涂-4 杯黏度在 20~40 s 之间,使用空气喷涂设备将涂料施工在马口铁板上,放置在标准温度下干燥后进行柔韧性、硬度等性能测试。

1.4 性能测试

漆膜的基本性能按照 HG/T 4759—2014《水性环氧树脂防腐涂料》进行测试。贮存稳定性按照 GB/T 6753.3—1986 进行测试。盐雾性能按照 GB/T 1771—2007 的方法进行测试,漆膜厚度在 100~120 μm,基材为 150 mm×75 mm×3 mm 的喷砂钢板,粗糙度为 20~40 μm。耐冷凝性能测试按照 GB/T 1740—2007 的规定进行,膜厚底材同盐雾板。拉开法附着力测试按照 GB/T 5210 的方法进行测试。冷凝测试按照 GB/T 1740 的标准进行,耐水测试按照 GB/T 1733 的标准进行。

2 结果与讨论

2.1 水性胺的选择

水性环氧涂料使用的多元胺固化剂主要有 3 种类型^[1]:聚酰胺、酰胺基多元胺^[2]以及胺环氧加成物。酰胺基多元胺由脂肪酸和多元胺反应制得,其特点是较长的混合适用期^[3]。聚酰胺是由二聚酸与小分子胺缩聚制得,其特点是低温固化性能差,混合适用期较短,影响施工操作和应用范围^[4]。胺环氧加成物是把环氧链段引入胺加成物,可以提高与环氧树脂的相容性,同时环氧基团消耗掉部分伯胺基,生成仲胺基,适当延长混合适用期^[5]。本试验保持相同的颜基比 0.3,相同的环氧当量与活泼氢当量的比值 1.2,使用相同的 E20 型水性环氧乳液和相同的颜填料添加量,分别测试聚酰胺、酰胺基多元胺以及胺环氧加成物的性能,测试结果见表 2 所列。由表 2 可知,胺环氧加成物具有很好的防护性能,干燥性能最快和混合适用期最长,故本试验选用胺环氧加成物作为固化剂。

表 2 不同多元胺固化剂的性能

项目	酰胺基多元胺	聚酰胺	胺环氧加成物
耐盐雾性能(720 h)	漆膜不起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈
耐冷凝性(720 h)	漆膜起泡,不生锈	漆膜起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈
耐水性能(720 h)	漆膜不起泡,不生锈	漆膜起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈
表干时间/min	50	60	40
硬干时间/h	5	7	4
混合适用期/h	4	2	3
附着力/MPa	7	9	7

2.2 环氧当量与活泼氢当量比的选择

环氧乳液在水中以分子抱团的颗粒形式存在,在水中形成“水包油”的状态,外层的环氧基团与水性胺的活泼氢反应后,环氧颗粒的分子量迅速增大,阻挡了内层环氧基团与活泼氢的进一步反应。水性胺的亲水性很强,胺在漆膜中残留也极大影响其耐腐蚀性能。环氧基团不容易反应完全和要尽量把亲水性强的胺反应

完全的要求,使得在设计配方时往往需要环氧适当过量。但是过多环氧乳液的使用,会使得漆膜交联不够充分,从而影响漆膜的屏蔽作用及防腐蚀性能。本试验选择环氧当量与活泼氢当量比为 1.0、1.2、1.4,对比测试耐盐雾冷凝和耐水性能,结果见表 3 所列。从表 3 可知,环氧当量与活泼氢当量比为 1.2 时,具有最好的综合性能。

表 3 不能当量比的性能测试

测试项目	当量比 1:1	当量比 1.2:1	当量比 1.4:1
耐盐雾性能(720 h)	漆膜不起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈
耐冷凝性能(720 h)	漆膜起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈	漆膜起泡,不生锈
耐水性能(720 h)	漆膜起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈

2.3 防锈颜料的选择

防锈颜料最常见的是磷酸锌、三聚磷酸铝等磷酸盐,还有钼酸盐、硼酸盐、磷硅酸盐等,可以是锌盐、钙盐、锶盐等。还有一些离子交换型防锈颜料,常见的是钙离子交换无定形硅胶为代表的防锈颜料,颜填料中的二氧化硅会截获腐蚀性离子并释放相应钙离子,堆积在金属基材和漆膜的界面上,既起到阻隔作用又提高漆膜与金属基材的附着力^[6]。本试验在相同的配方前提下,测试相同添加量的普通磷酸锌、多聚磷酸铝钙和改性磷酸锌,测试结果见表 4 所列。从表 4 可知,只

有改性磷酸锌在水性胺作为 A 组分的体系具有良好的贮存稳定性能,所以本试验选用改性磷酸锌为防锈颜料。

防锈颜料可以通过在钢铁表面生成不溶性盐或形成钝化结构达到抑制金属腐蚀的目的^[7]。在水性环氧漆中添加包膜处理后的改性磷酸锌/改性磷酸钙等防锈颜料,在增加不多成本的前提下,可以大幅度提高防腐性能。添加不同比例改性磷酸锌的涂膜性能见表 5 所列。从表 5 可知:添加 5% 的改性磷酸锌就可以达到很好的耐冷凝和盐雾性能。

表 4 不同种类防锈颜料性能

性能	普通磷酸锌	多聚磷酸铝钙	改性磷酸锌
耐盐雾性能(720 h)	漆膜不起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈
耐冷凝性能(720 h)	漆膜不起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈
耐水性能(720 h)	漆膜不起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈	漆膜不起泡,不生锈
50℃贮存稳定性(30 d)	严重凝胶,不通过	严重凝胶,不通过	通过
附着力/MPa	10	11	9

表 5 改性磷酸锌添加比例对性能的影响

性能	改性磷酸锌用量/%			
	0	1	5	8
耐湿热(720 h)	表面不起泡,未生锈	表面不起泡,未生锈	表面未起泡,未生锈	表面未起泡,未生锈
耐盐雾测试(720 h)	表面起泡,表面未生锈	表面起泡,表面未生锈	表面无泡无锈,划线锈蚀蔓延 0.44 mm	表面无泡无锈,划线锈蚀蔓延 0.36 mm

2.4 颜基比对水性环氧涂料性能的影响

颜基比(PVC)越高,水性环氧漆的物理干燥速度越快,成本越低,但过量的填料添加会增加漆膜的孔隙率,从而降低水性环氧漆的防腐性能。对于没有光泽要求的水性环氧防腐漆而言,适当增加颜基比,不仅可以

增加干燥速度,还能达到很高的性价比。本试验选择水性环氧涂料的颜基比 0.2、0.3、0.4,分别测试其电化学阻抗和漆膜性能。根据图 1 阻抗曲线图可知,PVC=0.3 的阻抗值最大,说明此颜基比的漆膜致密性最好,漆膜防护性能越好;PVC=0.4 的漆膜,填料太多,漆膜致密

性差,阻抗值小,防护性能差;PVC=0.2的漆膜,填料太少,屏蔽作用差,电解液穿透漆膜速度快,所以阻抗小,防护性能差。

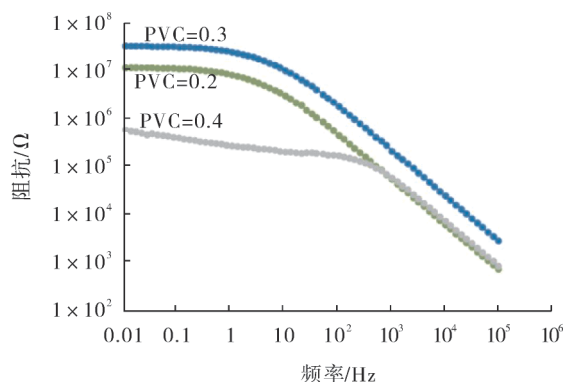


图1 不同 PVC 涂膜的阻抗

测试 3 个 PVC 的涂料的综合性能,测试结果见表 6 所列。由表 6 可知:随着 PVC 的增加耐盐雾性能先变好后变差。同时耐冷凝性能和耐水浸泡测试都是低 PVC 下结果更好。综合考虑漆膜阻抗和防腐、耐水等性能指标,确定最终 PVC 为 0.3。

表 6 不同 PVC 涂料的性能

项目	PVC=0.2	PVC=0.3	PVC=0.4
盐雾测试 (720 h)	表面起泡, 不生锈	表面不起泡, 未生锈	表面起泡, 生锈
冷凝测试 (720 h)	表面不起泡, 未生锈	表面不起泡, 未生锈	表面起泡, 未生锈
40 °C 水浸泡测试 (720 h)	表面不起泡, 未生锈	表面不起泡, 未生锈	表面起泡, 未生锈

2.5 流变助剂对水性环氧漆抗流挂性能的影响

水性环氧涂料的流变体系直接影响抗流挂性能。聚酰胺蜡由于大分子链相互缠绕形成网状结构而具有触变性^[8]。在剪切力作用下,分子链分离,缠绕结构被破坏,黏度降低;剪切力消除后,分子链重新缠绕,黏度恢复。所以聚酰胺蜡具有很好的抗流挂效果^[9]。气硅表面的硅羟基通过氢键作用力和水性胺树脂结构形成三维空间网状结构,有效防止颜填料聚集和沉降。在剪切力的作用下,三维空间结构后离析,喷涂施工后剪切力消失,三维网状结构迅速形成,从而提高流挂性能。膨润土的添加可以增加黏度起到防沉降作用,也是环氧涂料里面常用的防沉抗流挂助剂。本试验采用聚酰胺蜡浆、气相二氧化硅和有机膨润土作为水性环氧漆的抗流挂体系,并通过三因素三水平的正交试验来验证

聚酰胺蜡浆、气相二氧化硅和有机膨润土的不同添加量对漆膜抗流挂性能的影响。正交试验见表 7 所列,以相同施工黏度的 6 个性能作为测试的性能指标,试验结果见表 8 所列。

表 7 三因素三水平正交试验

因素	A(聚酰胺蜡浆 20% 固含量/%)	B(气硅/%)	C(膨润土/%)
水平 1	1	0.2	0.2
水平 2	2	0.5	0.5
水平 3	3	1.0	2.0

表 8 正交试验刮涂流挂结果

测试编号	A	B	C	流挂性能/μm
1	1	1	1	200
2	1	2	2	250
3	1	3	3	200
4	2	1	3	300
5	2	2	1	350
6	2	3	2	300
7	3	1	2	400
8	3	2	3	500
9	3	3	1	500
K1	650	900	1 050	
K2	950	1 100	950	
K3	1 400	1 000	1 000	
极差 R	250	66.66	33.33	
优化水平	A3	B2	C1	
最优组合	A3B2C1			

由表 8 可知,聚酰胺蜡浆对抗流挂的影响最大,最优组合为 A3B2C1,测试此组合的抗流挂干膜为 550 μm,测试结果与正交试验结果相符合,最优添加量为聚酰胺蜡浆 3%、气硅 0.5%、有机膨润土 0.2%。

2.6 不同硅烷偶联剂对漆膜性能的影响

常用的硅烷偶联剂有含双键结构的 γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷,含环氧结构的 γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和含 NH₂—结构的 γ-氨基丙基三乙氧基硅烷。在水性环氧涂料中还经常使用由 3 个 γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷缩聚而成的环氧硅烷齐聚物。本试验测试了 4 种偶联剂在水性环氧涂料中的耐腐蚀性能,耐盐雾和冷凝性能测试结果见表 9 所列。

2.7 水性环氧漆的性能测试

通过防锈颜料比例的选定、颜基比的选定、当量比

表9 添加不同偶联剂的性能对比

项目	耐盐雾(720 h)	耐冷凝(720 h)
添加 1% 含双键结构硅烷偶联剂	表面不起泡,无生锈;锈蚀蔓延 0.91 mm	表面不起泡,无生锈
添加 1% 含 NH ₂ -结构硅烷偶联剂	表面不起泡,无生锈;锈蚀蔓延 0.98 mm	表面不起泡,无生锈
添加 1% 含环氧基团硅烷偶联剂	表面不起泡,无生锈;锈蚀蔓延 1.17 mm	表面不起泡,无生锈
添加 1% 环氧硅烷齐聚物	表面不起泡,无生锈;锈蚀蔓延 0.73 mm	表面不起泡,无生锈
未添加	表面不起泡,无生锈;锈蚀蔓延 1.4 mm	表面不起泡,无生锈
测试标准	GB/T 1771	GB/T 1740

的选定以及通过正交试验设计确定流变体系,优化后的配方与市售的水性环氧涂料性能进行对比,测试结果见表 10 所列。由表 10 可知,该水性环氧涂料具有很好的耐盐雾、耐冷凝湿热及耐水性能,还具有较好的贮存稳定性。

表 10 水性环氧涂料与市售产品性能对比

检测项目	性能对比测试结果	
	此产品	竞品水性环氧漆
附着力/MPa	10.68	8.6
柔韧性/mm	1	1
耐冲击性/cm	100	100
表干时间/h	1	1h
硬干时间/h	4	5
耐水性能(40 ℃)	720 h 表面不起泡,不生锈	720 h 表面起泡;不生锈
耐盐雾性能/h	720 h 表面不起泡,不生锈	720 h 表面不起泡,不生锈
耐冷凝性能/h	720 h 表面不起泡,不生锈	720 h 表面严重起泡
抗流挂性能/ μm	550 (干膜)	200 (干膜)

3 结语

本试验制备一种综合性能好、可以满足 ISO 12944 C4 的防腐要求的水性环氧涂料。研究不同种类水性胺固化剂的选择,胺环氧加成物具有更好的综合性能;研究不同环氧当量与活泼氢当量比对防腐性能的影响,当量比为 1.2 时具有最优的综合性能;研究不同防锈颜料性能以及添加量对防腐性能的影响,添加 5% 的改性磷酸锌就能达到很好的性能;研究不同 PVC 样品的极化曲线和防腐性能,确定 PVC=0.3 时具有较好的综合性能;通过正交试验的方式得到聚酰胺蜡浆添加 3%、气硅添加 0.5%、膨润土添加 0.2%,可以得到最好的抗流挂性能;研究不同硅烷偶联剂对涂膜锈蚀蔓延的影响,环氧硅烷齐聚物具有最小的锈蚀蔓延。最后通过与市售产品进行对比,得到该水性环氧涂料耐

盐雾性能好,耐冷凝和耐水性能优于市售产品,尤其是抗流挂性能远优于市售产品。

参考文献:

- [1] 程文杰.非离子型环氧乳液及固化剂的合成与性能研究[D].武汉:湖北工业大学,2017.
- [2] 刘崇文,黄清华,付长清,等.水性环氧固化剂的研究进展[J].江西科技师范大学学报,2021(6):35-39.
- [3] 钟辉,黄红军,王晓梅,等.环氧固化剂及其应用与发展[J].装备环境工程,2016,13(4):136-142.
- [4] Liu MH, Li C, Liu Z Y. Performance of epoxy resin/polyamide-amine curing agent system using epoxy cyclohexene as reactive diluents[J].Journal of Central South University,2013,44(2):520-525.
- [5] 王磊.非离子型自乳化水性环氧固化剂的制备与性能研究[D].广州:华南理工大学,2019.
- [6] 汪俊斌.工程机械用水性环氧底漆的研制[D].南昌:江西科技师范大学,2019.
- [7] 赵金榜.对环境友好的防锈颜料及作用机理[J].现代涂料与涂装,2002(1):37-39.
- [8] 张鹏飞,黄强.水性环氧富锌底漆的制备与性能研究[J].涂层与防护,2023,44(8):27-33.
- [9] 崔玉金.聚酰胺蜡防沉剂乳化的研究[D].杭州:浙江工业大学,2013.

欢迎关注

《现代涂料与涂装》微信公众号



电话:0931-8496343

邮箱:a8496343@foxmail.com

投稿 QQ:1056418548