

水的渗透性对水性环氧防腐涂层性能的影响

陈仕箐, 李会宁, 严榕秋

(肇庆千江新材料科技股份有限公司, 广东 肇庆 526238)

摘要: 水性环氧防腐底漆以水为主要溶剂和稀释剂, 与使用挥发性有机溶剂的油性环氧防腐底漆大相径庭。水在水性环氧防腐涂层中的渗透性对漆膜的性能特别是湿附着力、防腐性能具有很大的影响, 因此此项研究为如何提高水性环氧防腐涂层性能提供了非常重要的改善途径。本文研究了水性环氧防腐底漆涂膜的吸水率和吸水量对水性环氧防腐涂层的湿附着力、防腐性能和光泽的影响。

关键词: 吸水率; 吸水量; 水性环氧防腐涂层; 防腐性能; 湿附着力

中图分类号: TQ637 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2024)12-0011-04

The Influence of Water Permeability on the Performance of Waterborne Epoxy Corrosion-Resistant Coatings

CHEN Shi-jing, LI Hui-ning, YAN Rong-qiu

(Zhaoqing Rivers High-tech Materials Co., Ltd., Zhaoqing 526238, Guangdong, China)

Abstract: The waterborne epoxy anti-corrosive primer is quite different from the oil-based epoxy anti-corrosive primer which uses volatile organic solvents because water is used as the main solvent and diluent in the former. The permeability of water in the waterborne epoxy anti-corrosive coating has a impact on the performance of the coating film, especially on the wet adhesion and anti-corrosion properties. Therefore, this study provides a very important improvement approach how to enhance the performance of waterborne epoxy anti-corrosive coatings. This paper studies the effects of water absorption rate and water absorption amount of waterborne epoxy-corrosive primer coating film on the wet adhesion, anti-corrosion and gloss of the waterborne epoxy anti-corrosive coating.

Key words: water absorption rate; water absorption; waterborne epoxy anti-corrosion coating; corrosion resistance; wet adhesion

0 引言

高碳排放已经引发世界气候危机, 绿色环保涂料是大势所趋。水性漆用水做稀释剂可以降低 90% 的 VOC, 在轨道交通和汽车的涂装领域已取代了 30% 的溶剂型涂料。但在某些性能上相对于溶剂型涂料还有些差距, 其主要体现在防腐性能上。湿附着力对于涂层的防腐性能尤为重要, 特别是与底材直接接触的底漆来说。如果漆膜能阻止水携带氧气渗透进底材的

金属界面, 使金属的界面上发生了化学或电化学反应, 金属转入氧化(离子)状态, 金属表面就不会发生腐蚀, 从而能够更好地保护金属底材。因此, 本文着重研究了影响水性漆湿附着力的因素, 而在众多的影响因素中, 水的渗透性是涂层湿附着力好坏的主要原因。目前, 水性环氧防腐底漆已经被证明有较好的黏结性与附着力, 对多种底材具有极佳的附着力, 挥发性有机物含量较低, 以水作为溶剂, 既环保又安全。

本文讨论了不同水性环氧树脂乳液所制的水性环氧底漆对于湿附着力的影响, 以及不同水性环氧底漆漆膜的吸水率和相同底漆不同漆膜厚度吸水量与湿附着力的关系。

收稿日期: 2024-11-04

作者简介: 陈仕箐(1973—), 女, 大专, 工程师, 主要从事水性工业涂料的研发工作。E-mail: 765102162@qq.com。

1 机理与试验方法

1.1 湿附着力作用机理

防腐涂层多用于钢铁表面, 贮存时难免遇到湿热环境, 在湿热环境中, 水分子可以通过渗透作用进入金属界面, 在金属界面形成水膜, 使涂层与金属层表面的结合键断裂^[1]。其次, 水膜中携带的氧气和离子形成电解液, 在电化学腐蚀的作用下导致金属界面的腐蚀。随着腐蚀产物的增多, 涂层受到内压力产生气泡, 或者涂层会与金属界面剥离^[2]。在水环境中测得的附着力即为湿附着力, 如果湿附着力差, 水分子透过涂层得以进入金属界面, 金属的腐蚀加快。金属界面的腐蚀与湿附着力的好坏是一个相辅相成的过程, 金属的腐蚀在涂层和金属界面之间撑起小小的空隙, 即形成气泡, 从而导致湿附着力降低。

优良的防腐蚀涂层可以隔绝或者抑制水、氧和离子等腐蚀物质进入金属界面, 增强涂层的湿附着力, 可以增强金属的使用寿命。但吸水率与湿附着力并不是一个简单的线性关系, 这取决于水对防腐涂层的渗透性。

1.2 电化学腐蚀机理

金属的腐蚀原理有多种, 其中电化学腐蚀是最为广泛的一种。当金属被放置在水溶液中或潮湿的大气中, 金属表面会形成一种微电池, 也称腐蚀电池。腐蚀电池的形成原因主要是由于金属表面吸附了空气中的水分, 形成一层水膜, 因而使空气中 CO₂、SO₂、NO₂ 等溶解在这层水膜中, 形成电解质溶液, 从而使金属发生电化学反应。在空气中形成的电化学腐蚀反应一般为吸氧腐蚀: $2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2$, 在一直接触氧并腐蚀不中断的情况下, Fe(OH)₂ 会氧化成 Fe(OH)₃ 及其脱水后产物 Fe₂O₃^[4]。

1.3 环氧涂层中水的传输机理

由于固化体积收缩率低, 水性环氧防腐底漆在与水性环氧固化剂反应固化过程中所形成的涂膜在金属、陶瓷等各种基材上附着力比较好, 所以水性环氧防腐漆被广泛应用于金属、陶瓷等基材的涂装中。然而水性环氧树脂中含有大量羟基和醚键基团, 这些基团具有较强的亲水性, 因此水性环氧防腐涂膜也具有一定的吸水性。其涂膜结构存在高交联密度区和低交联密度区。其中高交联密度区象“链球”一样, 镶嵌在低交联密度区的基体中, 形成两相结构。水先快速进入低交联密度区的基体中, 能够快速达到溶胀平衡。在低交联密度区基体外多余的自由水或水簇则不断缓慢地渗透到高交联密度区的链球中^[6]。因此水性环氧防腐涂膜早期吸水率较快, 呈线性发展, 然后吸水速率渐变至平缓, 最后达到吸水平衡。

水性环氧防腐涂膜的吸水速率和平衡吸水量主要由自由水体积和极性基团浓度决定, 其中自由水体积越大, 极性基团越多, 吸水速率越快, 平衡吸水量也越大。水进入水性环氧防腐涂层后形成两种分子结构: 一种为自由水分子结构, 经加热后可快速脱离涂膜; 另一种则为结合水分子结构, 水与涂膜中的环氧树脂反应产生多元醇, 这个过程不可逆, 经加热后, 其分子结构不变, 一直保存在涂膜中。虽然此反应不可逆, 但反应速度比较缓慢^[8]。

1.4 湿附着力试验方法

采用冷轧钢板, 处理按照 GB/T 9271 进行, 按常规制板方法, 在冷轧钢板上制得一定厚度的涂层, 并且按照要求进行烘烤固化, 称量, 测量膜厚、光泽度。为加速试验的反应进程, 故将测试样板放入恒温水浴锅中, 水的温度严格控制在 (40±1) °C 范围内, 每隔 1 h 取出, 马上擦干, 称量, 并在擦干 1 min 之内测试湿附着力、膜厚、光泽度。其中湿附着力按照 GB/T 9286—2021 标准进行评定, 采用手动单刃切割刀具, 划格间距为 2 mm 进行划格, 并用 3M 胶带进行测试, 观察涂层剥落情况, 根据标准中规定的试验结果分级来判定湿附着力等级。

2 试验部分

2.1 原材料

水性环氧树脂、水性环氧固化剂; 水性分散剂、消泡剂等助剂、钛白粉、磷铁粉等填料、去离子水。

2.2 水性环氧防腐底漆的制备及使用方法

A 组分: 按照表 1 配方, 先加入去离子水、水性环氧树脂、水性助剂, 低速搅拌均匀, 再缓慢加入钛白粉、磷铁粉等填料, 中速分散 15 min, 搅拌均匀后, 用研磨机研磨至细度低于 30 μm, 再补加部分水性环氧树脂, 用水调至规定黏度。

表 1 水性环氧防腐底漆配方

原料	用量/%
水性环氧树脂	28~50
水性分散剂、消泡剂等助剂	1~5
钛白粉	5~15
磷铁粉等填料	25~40
去离子水	10~20

B 组分: 水性环氧固化剂

A 组分与 B 组分按质量比 5:1 进行调配, 加入适量的去离子水, 调至施工黏度后再进行喷涂制板。

2.3 基材选用及其表面预处理

采用 150 mm×75 mm×2 mm 的冷轧钢板, 在喷涂

前使用 80# 刚玉砂纸打磨至不见物理光点, 常温下进行除油, 并放入干燥器中备用, 防止生锈。

3 结果与讨论

3.1 不同环氧树脂具有不同的吸水率变化曲线

使用 3 种不同的环氧树脂乳液制备成 3 种水性环氧防腐底漆, 这 3 种环氧树脂乳液分别以代号表示如下: 1# 环氧树脂、2# 环氧树脂(进口)、3# 环氧树脂。

将制备好的测试样板放入恒温水浴锅中, 水的温度严格控制在(40±1) °C 范围内, 每隔 1 h 取出, 马上擦干, 称量, 并在擦干 1 min 之内测试湿附着力、膜厚。结果见图 1。

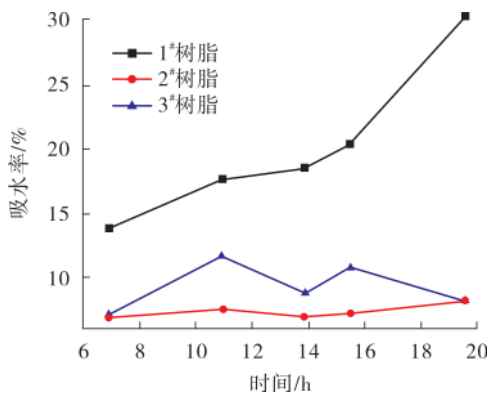


图 1 不同环氧树脂的吸水率与时间的关系

由图 1 可知, 不同的环氧树脂制成的环氧底漆的吸水率变化曲线完全不同, 1# 底漆的吸水率最大, 2# 底漆的吸水率最小, 但是试验结果呈两极分化状态。1# 底漆吸水率最大, 防腐蚀效果最差, 但是后期湿附着力较好。2# 底漆吸水率最小, 防腐蚀效果最好, 前期湿附着力较好, 后期一旦达到吸水饱和之后, 湿附着力急剧变差。1# 底漆与 2# 底漆, 吸水率分别为最大和最小, 湿附着力等级却相差无几, 值得进一步研究。

涂层所吸收的水包括自由水与结合水, 自由水以垂直扩散的形式缓慢进入涂层, 直至扩散至金属界面。自由水与涂层中的未与金属基材结合的极性基团结合, 形成结合水。涂层的吸水率首先与涂层的交联度和网状结构有关, 如果涂层足够致密, 水难以进入涂层, 吸水率自然就低。

3.2 吸水率对光泽的影响

3.2.1 光泽上升

2# 环氧底漆的光泽与浸泡时间的关系见图 2。

使用 2# 树脂制成的底漆, 其漆膜在水中浸泡后, 光泽先升高, 再自然失光降低。这是因为 2# 底漆吸水率最低, 所吸的水进入涂层填补涂层间的空隙, 水分子与涂层表面的羟基发生化学反应, 或进入涂层间的三

维网状结构, 加强了涂层的镜面反射, 故光泽升高。光泽升高之后, 2# 涂层进入自然失光状态, 光泽降低。

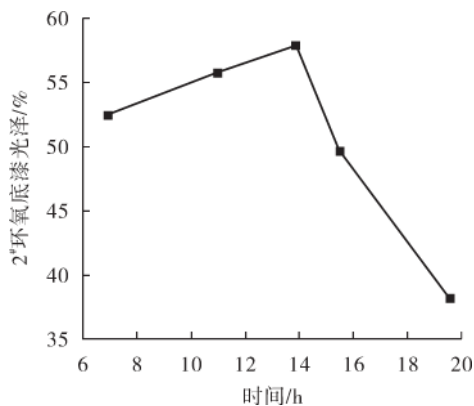


图 2 2# 环氧底漆的光泽与浸泡时间的关系

3.2.2 光泽降低

3# 环氧底漆的光泽与浸泡时间的关系见图 3。

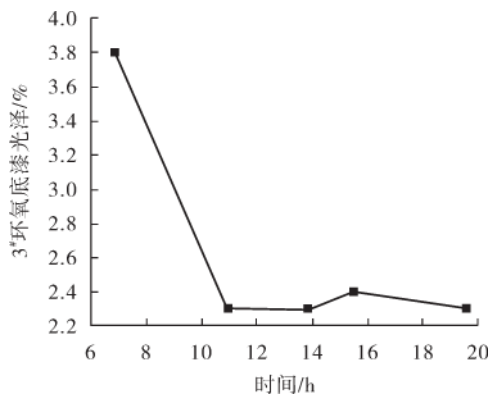


图 3 3# 环氧底漆的光泽与浸泡时间的关系

使用 3# 环氧树脂制成的底漆漆膜光泽急剧下降后保持一个极低的平稳状态。这是因为环氧涂层本身耐光老化不好, 加之 3# 底漆吸水率较大, 导致涂层的三维结构松散, 涂层表面变粗糙, 镜面反射降低, 从而导致光泽的急剧下降。

3.3 吸水率对金属底材腐蚀的影响

据结果可见, 1# 底漆吸水率最高, 2# 底漆吸水率最低, 锈蚀情况分别见图 4~5。

由图可知, 吸水率越高, 锈蚀情况越严重, 吸水率越低, 锈蚀情况越好。吸水率高, 涂层浸水程度相对较高, 自由水进入金属界面并与金属界面接触, 形成电解质溶液, 在电化学腐蚀的作用下导致金属界面的腐蚀。吸水率低, 涂层浸水程度相对较低, 水分子扩散在涂层中, 较难进入金属界面, 锈蚀情况比较轻, 几乎无锈蚀。

3.4 吸水率对湿附着力的影响

按照本文所写方法制成膜厚 35 μm 的试板,其湿附着力等级随浸泡时间变化见表 2。

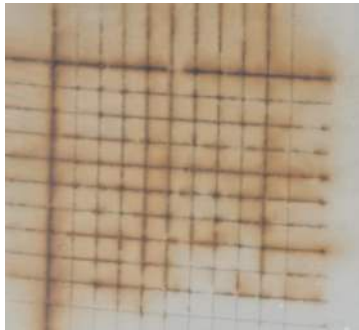


图 4 1# 底漆浸泡后锈蚀情况

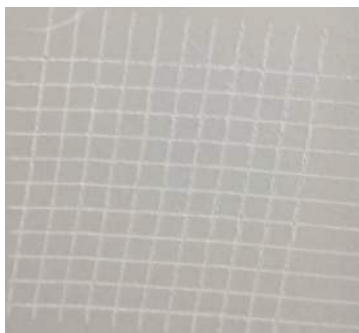


图 5 2# 底漆浸泡后锈蚀情况

表 2 底漆的湿附着力等级随浸泡时间变化

时间/h	1# 底漆湿附着力/级	2# 底漆湿附着力/级	3# 底漆湿附着力/级
48	1	0	1
120	1	1	1
192	1	1	1
240	1	1	1
384	1	1	5
504	5	5	5

由表 2 可知,1# 底漆与 2# 底漆相对而言,湿附着力较好,在浸泡 384 h 之内,湿附着力等级均为 1 级,在浸泡 504 h 后,1# 底漆和 2# 底漆吸水达到饱和,吸水率不再上升,涂层被破坏,湿附着力等级达到 5 级。3# 底漆的湿附着力最差,在浸泡 384 h 的时候涂层湿附着力就已经达到 5 级,可认为此样板的漆膜已经失去涂层应有的防腐蚀性能。

涂层的湿附着力并不是一个缓慢降低的过程,而是一个突发过程,在涂层吸水率达到饱和之后,涂层的湿附着力突然降低。但是在涂层的吸水率未达到饱和

时,涂层的湿附着力不会改变。

由吸水率变化曲线可知,1# 底漆吸水率最高,2# 底漆吸水率最低,但它们的湿附着力相差无几。

以 2# 底漆为例,制成膜厚分别为 30 μm、40 μm 和 50 μm 的涂层,湿附着力等级见表 3。

表 3 湿附着力等级与涂层膜厚及时间的关系

时间/h	膜厚/μm		
	30	40	50
48	0	1	1
120	1	1	1
192	1	1	1
240	1	1	5
384	1	5	5
504	5	5	5

由表 3 可知,漆膜厚度越厚,湿附着力失效越快,湿附着力越差。因此,吸水率并不是判定湿附着力的唯一变量,吸水量也是判定湿附着力的变量之一。

当制备出的样板上涂层质量为 1 g 时,1#、2# 和 3# 展现出了不同的膜厚,1# 和 2# 底漆的膜厚为 30~40 μm,3# 底漆的膜厚为 50~60 μm,这意味着这 3 种底漆形成的漆膜密度不同。质量相同的涂层其吸水量变化曲线如图 6 所示。

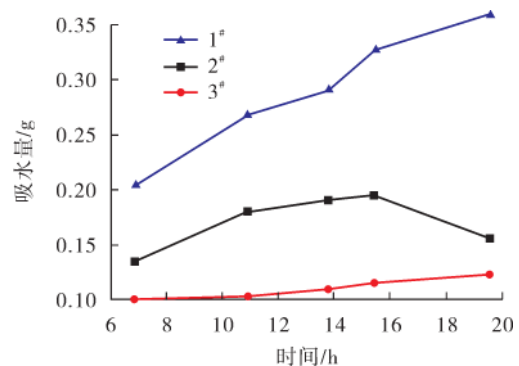


图 6 1 g 涂膜吸水量与时间的关系

由图 6 可知,当涂层的质量为 1 g 时,形成的涂层越薄,意味着涂层的密度越大,涂层成膜的交联度越好。当形成的涂层膜厚较厚,意味着涂层的密度越小,涂层的表面不够致密,更容易吸水,导致湿附着力的降低。从而得出结论:相同质量的漆膜,漆膜越厚,吸水量越大,湿附着力越差,漆膜越薄,吸水量越小,湿附着力越好。

4 结语

水的渗透性对漆膜的性能特别是 (下转第 29 页)