

水性金属防腐蚀涂料所用 基料现状及发展

郭清泉¹ 林淑英² 陈焕钦¹

(1. 华南理工大学化工研究所, 广东 广州 510640;
2. 华南理工大学食品与生物工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:按涂料所用树脂分类,评述了丙烯酸体系、环氧体系、无机硅酸锌体系和聚氨酯体系等 4 类水性防腐蚀涂料体系,重点介绍它们的合成技术进展。尽管水性防腐蚀涂料与溶剂型相比还存在不足,但只要设计和施工得当,水性防腐蚀涂料在许多情况下可以胜任。指出当前水性防腐蚀涂料的研究重点是新型成膜聚合物和防腐蚀颜填料的选择与制备,涂料配方及合成工艺的优化,建议我国涂料企业应抓住“量大面广”品种,大力发展水性金属用防腐蚀涂料产品。

关键词:防腐蚀涂料;水性化;金属;合成

中图分类号:TQ637.X

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)10-0025-03

Current status and developing trends of binders used in waterborne metal anticorrosive coatings

GUO Qing-quan¹, LIN Shu-ying², CHEN Huan-qin¹

(1. Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. College of Food Engineering & Biotechnology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Four kinds of waterborne anticorrosive coatings systems which categorized by different applied resins were summarized, viz. acrylic, epoxy, polyurethane and inorganic zinc silicate, and emphasis was on the introduction of the developing course of synthesis technique. A conclusion was drawn that waterborne anticorrosive coatings could be applied in many poor conditions if they were designed and applied appropriately, though it had limitations compared with solvent-type products at present. It was pointed out that current research was focusing on new film-forming polymers and anticorrosive pigments and fillings, the optimization of formula and synthesis technology, etc. It was advised that the coating enterprises should develop the products of those general-used types of coatings, especially the waterborne anticorrosive coatings.

Key words: anticorrosive coating; waterborne; metal; synthesis

水性涂料最早应用并成功替代溶剂型涂料是在建筑涂料领域,但随着环保法规对挥发性有机物(VOC)的限制越来越严格以及新型高性能水性树脂的出现,水性涂料也逐渐应用到工业金属防腐蚀领域。最初水性金属防腐蚀涂料的树脂采用的是单组分形式,主要是苯乙烯-丁二烯与乙烯基丙烯酸的三聚物和醇酸树脂的乳化等;之后,双组分环氧涂料得到重视和发展;现在,高性能的聚氨酯分散体、含氟聚合物、聚酯、有机硅树脂等基料也被使用在水性

金属防腐蚀涂料的制作中,有的已经取得了很好的效果^[1-2];另外,有机-无机复合、互穿网络结构(IPN)防腐蚀涂料也得到迅速发展,并且有水性涂料成功应用于重防腐领域的报道^[3]。但是,目前就水性金属防腐蚀涂料的实际应用效果来看,无论国内还是国外产品的水平,其性能还不能与溶剂型涂料相媲美,这同时也是涂料科技工作者面临的机遇和挑战。

收稿日期:2003-04-29;修回日期:2003-06-30

作者简介:郭清泉(1975-),男,博士生;陈焕钦(1935-),男,大学,教授,博导,研究领域为化学工程及精细化工,通讯联系人,020-87112093,cehqchen@scut.edu.cn。

1 几种重要的水性金属防腐蚀涂料体系

1.1 丙烯酸类乳胶

水性丙烯酸聚合物通常通过自由基聚合反应机理制备,制造这类树脂可用的单体很多,丙烯酸树脂的最终性能可通过选择适当的单体种类、调整硬软单体比例、使用不同聚合方法来加以控制。

用于金属的乳胶需要低的水气、氧气透过性,而丙烯酸类乳胶的透水气性很高,目前主要通过以下几种方式来避免这一缺陷:①采用偏氯乙烯作为乳液聚合的共聚单体,这样得到的含氯聚合物交联致密,水气透过性大大下降^[4],但是含氯共聚物的光降解性较高,使其不适于用作面漆;②在配漆中选择片状颜填料,如铝粉或云母粉等,这样在得到的漆膜中层叠的片状颜料能延缓水气和氧气的渗透;③适当提高乳液的玻璃化温度,这样得到的漆膜硬度较高,结构致密,但是成膜助剂的添加量也要相应增加,这样对降低体系的 VOC 含量不利。

目前大多是利用丙烯酸乳胶耐候性好的特点,用其制作面漆,金属的防腐蚀主要通过配套的底漆来解决^[5]。此外,还可以采用复合膜技术,将表面张力不同的环氧树脂和丙烯酸系树脂复配阴极电泳涂料,涂膜在烘烤时,表面张力大的环氧成分附在金属表面,表面张力小的丙烯酸系成分分离成为上层,形成的复合膜同时具有环氧的耐蚀性和丙烯酸的耐候性^[6]。

1.2 水性聚氨酯体系

水性聚氨酯的制备方法主要有外乳化型和自乳化型^[7];外乳化型得到的乳液稳定性差,产品性能不佳;自乳化型是目前主要采用的方法,其关键是在聚氨酯骨架中引进亲水基团。自乳化型具体又分为以下几种方法^[8]:

(1)丙酮法。该方法容易操作,重复性好,是当前生产水性聚氨酯的主要方法,得到的是以线型为主的较高分子质量聚氨酯分散体,但此法要求聚合物未交联且可溶于丙酮,因而其应用受到限制,且得到的涂膜耐溶剂性不好。在此方法的改进中,加入少量三官能团异氰酸酯,能得到低交联度分散聚合物,漆膜性能高于线型聚合物所得漆膜。

(2)丙烯酸/聚氨酯(混合型)水分散体的制备。采用多羟基丙烯酸树脂与多异氰酸酯组分结合制备,既保持了丙烯酸优异的硬度、光泽、耐候性,又具有良好的附着力、柔韧性和耐磨性。张旭东等认为开发功能性原材料、完善原位乳液聚合法和溶液聚

合转相法以及探索新的合成工艺将成为今后研究的重点^[9]。

(3)水稀释型聚氨酯分散体的制备。如采用二异氰酸酯、二元醇、三元醇和 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)制备含有羧酸基的聚合物,用胺中和羧酸基后成盐。

(4)熔融分散法。先制备含亲水基团的异氰酸酯基(-NCO)封端预聚物,与尿素反应,生成亲水的缩二脲预聚物,分散在水中,与甲醛进行扩链或交联,但分散过程需特别的功率搅拌器,缩聚反应温度高,生成的水分散体为支链结构,分子质量较低,此方法不需要溶剂。

(5)酮亚胺/酮连氮法。使用封闭型二元胺(酮亚胺或酮连氮)作为潜扩链剂加到亲水性异氰酸酯基封端预聚物中,当用水分散该混合物时,释放出二元胺与预聚物反应,生成扩链的聚氨酯-脲。该方法制备的漆膜性能较好,德国 Bayer 公司的产品“Baybond”就是采用这种方法制造的。

水性聚氨酯分散体中水可作为增塑剂,因此减少或消除了成膜助剂的添加,同时因其分子内存在氨基甲酸酯键和脲键,所以水性聚氨酯涂料的柔韧性、机械强度、耐磨性、耐化学药品及耐久性都十分优异,欧、美、日均将其视为高性能的现代涂料品种而大力研发。目前以双组分水性聚氨酯为面漆,环氧改性丙烯酸富锌为底漆的水性重防腐体系是研发热点^[10],同时为降低成本,有人尝试使用聚苯乙烯同水性聚氨酯结合形成互穿网络结构聚合物^[11]。

水性聚氨酯的主要缺点是因亲水基团的存在而引起的漆膜耐水性差,另外成本较高,以及成膜时间比溶剂型聚氨酯的长。Huybrechts 等^[12]采用催化链转移自由基聚合技术合成端基为 α 取代的丙烯酸基团功能性单体,作为共聚单体用于水性双组分聚氨酯乳液的制作,得到的漆膜耐水性良好。

1.3 水性环氧涂料体系

环氧树脂具有优异的金属附着性和防腐蚀性,是目前用于金属防腐蚀最为广泛、最为重要的树脂之一,故水性环氧涂料体系的研究也得到很大重视。目前环氧树脂的水性化主要通过以下 3 种方法^[13]:

(1)直接乳化法。采用机械法等方法将环氧树脂磨碎,然后加入乳化剂水溶液,再通过机械搅拌将粒子分散于水中。

(2)转化法。在反应型水性环氧乳化剂与环氧树脂的混合物中加水,将聚合物包水状态转变成水包聚合物状态。

(3)自乳化法。将表面活性基团引入到环氧树脂分子中,使其具有亲水性,从而可在水中分散。

Galgoci等^[14]将常温固化水性环氧涂料分为5种类型,如表1所示。目前市场上销售的主要是第1类和第2类产品,如美国空气产品与化学品(Air Product and Chemicals)公司的Anquamine 777水性固化剂和Rpp公司的环氧乳液EPI-REZ Resin 3520-W-55,这2类产品的缺陷是环氧树脂和固化剂在溶度参数上存在差异,从而导致漆膜性能不良。第3类的典型产品是环氧-丙烯酸混合分散体,其耐候稳定性比纯环氧树脂要好,耐碱和耐盐雾性能又比丙烯酸乳液好,综合了环氧和丙烯酸树脂的优点,最近,有人先将环氧树脂用磷酸酯化,再与丙烯酸接枝共聚,得到比环氧树脂直接接枝的产物稳定性更好的水基分散体^[15]。第4和第5类是在20世纪90年代末期发展起来的新型室温固化水性环氧涂料,这2类环氧涂料所用的树脂有2种:常用的双酚A环氧树脂和中等分子质量的多官能团环氧树脂,这种多官能团环氧树脂有3个聚合物部分:①标准的双酚A芳环部分,其能够形成平面的、紧密的硬膜;②脂肪族烃基团,用来润湿颜料和非极性基质;③适当尺寸的聚乙烯氧化物(PEO)亲水部分,该部分位于聚合物的中部,提供水分散性、膜弹性、填料的相容性和涂料的稳定性^[16]。固化剂是一种双酚A与胺的加成物,同样经过亲水基团改性,是一种水性分散体形式。这样,树脂与固化剂的溶度参数相接近,提高了与树脂的匹配,得到的漆膜耐水性有很大提高。

表1 室温固化环氧体系分类

类型	环氧树脂	固化剂
1	液体或液体乳液	水可溶性胺
2	固体分散体	水可溶性胺
3	液体或固体乳液	含羧基或胺基官能团的丙烯酸分散体
4	液体或液体乳液	胺分散体
5	固体分散体	胺分散体

目前水性环氧树脂体系的研究方向主要是,寻找更好的固化剂,改善交联度、硬度和柔韧性,缩短固化时间,提高物理机械性能,扩大使用范围等,李君善等将固化剂中的羟基转换成乙酰基,可以降低树脂的饱和吸水率^[17]。

1.4 水性无机硅酸盐富锌底漆

水性无机富锌底漆是以硅酸盐等无机物为粘接剂,加入大量锌粉制成的底漆,其锌粉的质量分数为

85%~95%,是保护钢铁最普遍、最常用的底漆。据美国航空航天局(NASA)报告,在各类富锌涂料中抗蚀性最佳的为水性无机富锌涂料,它在海洋大气条件下的使用寿命至少为25年^[18]。无机硅酸盐中的硅酸钠、硅酸钾的价格低,成膜性好,故用于涂料的多为碱金属的钾盐、钠盐及它们的混合物。钾离子比钠离子体积大,并带有较弱的电荷,运动稳定且可溶,是锌粉的极好基料,故新一代推出的水性无机富锌底漆,多以硅酸钾为原料,黏度仅有15~17 mPa·s。

青岛海洋化工研究院通过添加硅溶胶和硅氧烷等树脂,将硅酸钾中二氧化硅与氧化钾的摩尔比由3.3:1提高到5.3:1,增强了硅酸钾的附着性,且与锌粉更易混合,由这种高摩尔比的硅酸钾制成的涂料,反应速度大大提高,固化时间大为缩短,减少了单层涂装及面涂的时间,防锈性也有所提高^[19]。

2 结语

与成熟的溶剂型涂料相比,水性涂料在金属表面的应用还存在不足,如在制备水性涂料的过程中使用的表面活性剂,使得涂膜耐水性差,直接用于金属的水性底漆容易发生闪蚀,由水所引起的涂膜干燥时间缓慢,生产过程中对强机械作用力的稳定性差,施工过程中对金属基材表面清洁度要求高等问题,但只要设计得当,其在许多恶劣环境下完全可以胜任^[20],并且其性能正得到不断的改善和提高。

目前水性金属涂料技术的研究重点主要体现在以下方面:无毒或低毒防腐蚀颜填料的选择和制备,新型成膜聚合物的制备和结构表征,配方及合成工艺的优化,防腐蚀涂料综合性能的提高,生产成本的降低等,其中又涉及到自分层技术、无皂乳液聚合技术等新技术的合理应用。在发达国家,水性涂料产品在金属防腐蚀领域已占据一定市场份额,而同时国外具有实力的大公司非常重视水性涂料产品的开发。我国涂料企业应针对现有国情,依据漆膜的实际使用情况,抓住“量大面广”的品种,如汽车漆、船舶漆、铁路用漆等,大力开发水性涂料产品。目前有理由相信:随着新工艺和新技术的不断出现,水性金属防腐蚀涂料将会有更大的发展。

参考文献

- [1] Ueda K, Kanai H, Amari T. [J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 45 (2): 267-272.
- [2] Gordan J L. [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32(2): 73.

(下转第32页)

