# 钢结构水性带锈防腐涂料制备与性能研究

乔红斌[1,2] 田 闽[1,2] 古绪鹏[1,2] 李龙娥[2] 宁 珅[1,2] 陈国昌[1,2] 王圣达[2]

(1.安工大工业技术研究院高分子与固体润滑研究所,马鞍山 243002;
2.安徽工业大学化学与化工学院,马鞍山 243002)

**摘 要** 以自制聚苯胺乳液为防腐添加剂制备了钢结构环氧复合水性带锈防腐涂料。实验结果表明:当涂料中聚苯胺乳液含量为 1.2%,水性环氧乳液与丙烯酸乳液的含量为 60%,铁锈转化剂含量为 2%时,铁锈转化完全,漆膜均匀、平整、致密、光泽度高,耐盐雾性超过 300h。所制备的带锈防腐涂料可应用于各种钢结构材料的加工与防腐,特别是大型钢结构,如船舶、桥梁、建筑、港口、重型机械、石油开采及钻井设备等的长效防腐。

**关键词** 钢结构,带锈涂料,聚苯胺,环氧乳液

# Preparation and property of waterborne anti-corrosion coating with rust-converting on steel construction

Qiao Hongbin[1,2] Tian Min[1,2] Gu Xupeng[1,2] Li Longe[2] Ning Shen[1,2]
Chen Guochang[1,2] Wang Shengda[2]

(1.Ma'anshan Industrial Technology Research Institute,Ma'anshan 243002;2.School of Chemistry and Chemical Engineering,Anhui University of Technology,Ma'anshan 243002)

**Abstract** Waterborne epoxy composite anti-corrosion coating on steel construction with rust-converting was developed used self-made polyaniline emulsion.The paint coating with uniform,smooth,dense,high gloss and the rust conversion of steel base being completely was obtained when the content of polyaniline emulsion 1.2%,waterborne epoxy-acrylate 60%,rust-converting agent 2%,respectively.The coating was suitable to all kinds of processing and long-term anti-corrosion of steel structure material,especially the large steel structure,such as ships,bridges,buildings,ports,heavy machinery,oil drilling and the drilling equipment.

**Key words** steel construction,coating with rust-converting,polyaniline,epoxy emulsion

涂料防腐是金属防腐的重要途径之一,为了获得优良的防腐蚀效果,需要对待涂饰表面进行处理,这不仅耗时、耗力、降低了生产效率、提高了施工成本,而且锈尘还会危害人体健康。即便如此,表面处理的结果可能还是满足不了涂装要求。而带锈涂料则正好弥补了这种缺陷,带锈涂料就是可在不经除锈或者简单除锈的表面直接涂刷的防锈涂料,该涂料施工前处理简单、降低了施工成本,具有较大的实用价值,带锈涂料按防锈的原理可以分为渗透型、转化型、稳定型及功能型四类。转化型带锈涂料含有可以与铁锈发生化学反应的成分,能将铁锈转化为稳定的或者有保护作用的物质,使锈蚀层成为坚实并能较好附着于钢铁表面的物质[1-2]。研究表明,聚苯胺具有优异的防腐性能,极少用量即可实现较佳的防腐效果[3],因此,将聚苯胺作为防腐添加剂用于带锈防腐涂料既可提高防腐效果,延缓金属的腐蚀速度,又可降低成本。

本研究以水性环氧乳液、丙烯酸乳液为主要成膜物,聚苯胺乳液为防腐添加剂,制备了水性聚苯胺带锈涂料。该涂料将环氧乳液与丙烯酸乳液的特性结合起来,提高了涂料的综合性能,聚苯胺乳液直接添加入涂料,解决了聚苯胺与其他高分子乳液的相容问题和制备的防腐涂料的稳定性问题,提高了涂料的防腐性能。转化液、聚苯胺中的酸和活泼氢可以促进环氧树脂的固化,作为环氧乳液的固化剂[4-5],工艺简单,成本低。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

苯胺(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;过

**基金项目**:国家自然科学基金(51474003);安徽省自然科学基金面上项目(1408085ME97);安徽省大学生创新创业训练计划项目(201610360023)
**作者简介**:乔红斌(1973-),男,博士,教授,主要从事固体润滑与高分子材料研究。

硫酸铵(APS,分析纯);铁锈转化剂、聚苯胺乳液,自制;十二烷基苯磺酸(DBSA,工业级);十二烷基硫酸钠(分析纯);乙醇(分析纯);水性环氧乳液,马鞍山采石矶涂料有限公司;丙烯酸乳液(工业级)。

### 1.2　带锈防腐涂料制备

取一定量的铁锈转化剂与聚苯胺乳液,混合搅拌均匀 30min,温度控制在 50～60℃。将其缓慢加到规定量的环氧乳液和丙烯酸复合乳液中搅拌均匀,再分别加入成膜助剂、分散稳定剂、铁锈转化剂、消泡剂和增稠剂,温度控制在 65～80℃搅拌 30～50min 即得带锈涂料。

### 1.3　测试与表征

按照 GB/T 1973—1993 漆膜耐水性测定法对涂膜的耐水性进行测试;按照 GB/T 9286—1998 对涂膜的附着力进行测试(划格法);按照国家标准 GB/T 6739—2006 色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度;观察涂层表面是否完全变黑对铁锈的转化程度进行测试,刮开涂层观察铁片表面是否完全露出金属色,以完全露出金属基体色为 100%;对试样的铁锈转化时间进行测试,将带锈涂料涂在带锈铁片上,涂完开始计时,当铁片上铁锈不再转化,终止计时,这段时间即为转化时间。

## 2　结果与讨论

### 2.1　聚苯胺用量对涂膜性能的影响

采用水性环氧树脂与丙烯酸乳液为涂料的主要成膜物质,以聚苯胺乳液为防腐添加剂,保持水性复合乳液的质量为 55%(wt,质量分数,下同),以铁锈转化剂含量为 2%,制备带锈涂料。考察聚苯胺含量对涂料性能的影响,结果见表 1。

**表 1　聚苯胺含量对涂料性能的影响**

| 聚苯胺/% | 涂料表观 | 表干时间/min | 硬度 | 附着力/级 | 耐水性/h |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 白色乳液 | 18 | B | 2 | 28 |
| 0.3 | 绿色泛白乳液 | 17 | HB | 2 | 46 |
| 0.6 | 绿色泛白乳液 | 17 | H | 2 | 47 |
| 0.9 | 绿色泛白乳液 | 15 | 2H | 1 | 70 |
| 1.2 | 绿色泛白乳液 | 9 | 2H | 1 | 186 |
| 1.5 | 绿色泛白乳液,有极少量小颗粒 | 12 | H | 1 | 103 |
| 1.8 | 绿色泛白乳液,有少量小颗粒 | 14 | H | 1 | 46 |

由表可知,不含聚苯胺的涂料,表干时间较长,硬度和附着力较低,耐水浸泡时间短,这是因为涂料中的环氧乳液没有固化剂,无法完全固化,酸性转化剂可能会促使其固化,但是转化剂含量有限,而且会优先与铁锈反应,无法固化实干导致涂膜硬度、耐水性等各项性能较差。加入聚苯胺乳液后,聚苯胺中的氢及聚苯胺乳液中的酸均会促使环氧乳液固化,担当环氧乳液的固化剂,此外,聚苯胺乳液中含有的乳化剂可以提高涂料的润湿和渗透性能,增强涂料与基材的附着性,聚苯胺中含有的助乳化剂乙醇不仅可以提高涂料的渗透性能,还可以降低膜的干燥时间。因而,聚苯胺的加入使涂膜的各项性能大幅度提高。另外,聚苯胺在涂料中还主要起防腐作用,它在金属表面可以钝化金属、屏蔽腐蚀环境、阻碍电子传递、形成疏水吸附层、防止污物粘附,这使得聚苯胺具有优异的防腐效果。因此,加入聚苯胺后,涂层的耐水性显著提高,防腐性能提高。但是,作为防腐添加剂,聚苯胺的用量是有限度的,加入量过多,乳液中含有大量的乳化剂、未反应完全的酸,残留在涂层中,会导致涂膜性能下降,而聚苯胺乳液的酸性决定了一旦其加入量过大,会引起环氧乳液的团聚,形成颗粒甚至凝胶。综上:聚苯胺含量为 1.2%为宜。

### 2.2　成膜物含量对涂膜性能的影响

复合乳液作为涂料的成膜物,复合乳液的用量对涂料的性能有直接的影响。涂料中成膜物含量过低,则水含量高,成膜自然会差,成膜差,会导致转化剂无法均匀的在铁片表面铺展,无法在铁片表面很好的停留,故转化不好。另外,水含量过高,涂料稳定性和干燥时间也会受到影响。但是成膜物含量过高,乳液黏稠,干燥时间延长,对于本带锈涂料,环氧乳液没有固化剂无法完全固化,而且涂料成本会上升,在满足涂料各项性能的条件下,尽量降低涂料成膜物含量。在聚苯胺含量为 1.2%的条件下,改变成膜物含量,制备带锈涂料,测试涂料性能,结果见表 2 和图 1。

**表 2　成膜物含量对涂料性能影响**

| 成膜物含量/% | 涂膜表观 | 转化程度 | 硬度 | 附着力 |
|---|---|---|---|---|
| 80 | 黑色,致密,光滑,均匀,光泽度高 | 完全露出金属色 | B | 1 |
| 70 | 黑色,致密,光滑,均匀,光泽度高 | 基本露出金属色 | HB | 1 |
| 60 | 黑色,致密,光滑,均匀,光泽度高 | 基本露出金属色 | 2H | 1 |
| 50 | 黑色,致密,光滑,均匀,光泽度一般 | 大部分露出金属色 | 2H | 1 |
| 40 | 棕黑泛黄,不致密不光滑,不均匀,无光泽 | 部分露出金属色 | HB | 3 |

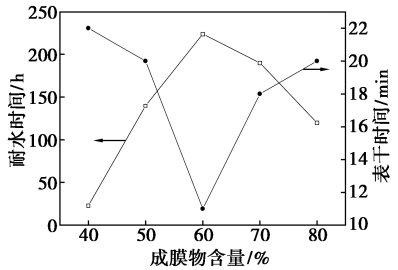


图1 不同成膜物含量对涂膜表干与耐水时间的影响

由表2与图1可知，成膜物含量低，则水含量高，由于水的蒸发热高，使表干时间延长，成膜差还导致转化剂无法将铁锈完全转化，残余锈层的存在加之成膜物少，使得膜的表观差，均匀性、致密性低，膜与基材的附着力低，耐水时间只能达23h。随着成膜物含量的逐渐提高，膜表观、表干时间、转化效果、硬度、附着力和耐水性都显著提高，这是因为成膜物多，乳液粒子更易将疏松铁锈的润湿、渗透、包裹，涂料中的转化剂与铁锈充分接触，更易转化完全，锈层被转化成致密并很好附着于基材表面的物质，相当于填料而成为涂膜的一部分，促使膜的硬度、附着力和耐水性提高。而成膜物增加，涂膜的厚度、致密性增加，进一步提高了膜的硬度、附着力和耐水性。但是成膜物含量达到70%，由于过量的环氧乳液无法固化，因而，膜的硬度变低、耐水性变差，成膜物含量高导致涂料稠度增加，表干时间延长。故选择成膜物含量为60%。

### 2.3 铁锈转化剂含量对防腐性能的影响

在聚苯胺含量为1.2%，成膜物含量为60%的条件下，改变铁锈转化剂(丹宁酸与焦性没食子酸复配)含量，制备带锈涂料，测试涂料各项性能，结果见表3和图2。

丹宁酸中苯环相连的3个羟基与$Fe^{3+}$发生络合作用，两个邻位酚羟基以$O^-$形式与$Fe^{3+}$形成一种稳定的五元网状结构，即黑色丹宁酸铁络合物，具有很好的附着力，可与钢铁基体表面紧密结合，起到

**表3 铁锈转化剂含量对带锈涂料性能的影响**

| 转化剂含量/% | 涂膜表观 | 转化程度/% | 附着力 |
|---|---|---|---|
| 0.5 | 局部成膜，膜表面透锈 | 50 | — |
| 1.0 | 膜黑色，均匀，平整，光滑、光泽度高 | 90 | 1 |
| 1.5 | 膜黑色，较均匀，平整，光滑，光泽度高 | 95 | 1 |
| 2.0 | 膜黑色，均匀，平整，致密，光泽度一般 | 100 | 1 |
| 2.5 | 膜黑色，均匀，平整，致密，光滑，无光泽 | 100 | 2 |
| 3.0 | 膜黑色，较均匀，较平整，较致密，欠光滑，无光泽 | 100 | 3 |

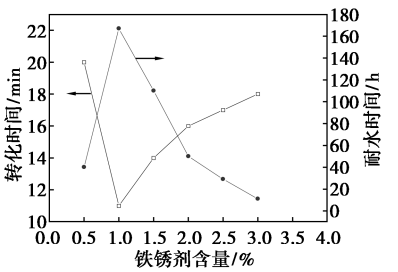


图2 不同铁锈转化剂含量对涂膜转化时间与耐水时间的影响

良好的防腐防锈作用，隔绝了腐蚀介质中$Cl^-$、$O_2$和$H_2O$等因素的影响。第3个酚羟基虽没有与之络合，但可使相邻两个酚羟基离解，从而进一步增加了络合物的稳定性[6-7]。

由图2与表3可知，当涂料中铁锈转化剂含量为2%时，即可达到较佳的转化效果，11min可转化完全，得到的涂料涂膜呈黑色，膜均匀、平整、光滑、光泽度高，耐水浸泡可以达到167h，耐盐雾性超过300h；继续提高铁锈转化剂含量，酸性的铁锈转化剂导致乳液各项性能降低，涂膜性能劣化，因此铁锈转化剂用量宜为2%。

## 3 结语

制备的钢结构复合带锈涂料漆膜致密且与金属的交联能力良好，该涂料具有无毒、无味、无有机挥发物(VOC)排放、无污染，无燃爆风险，施工安全方便，绿色环保的优点，具有广阔的应用前景。

## 参考文献

[1] 高微.环保型密闭高性能带锈防锈涂料制备及其性能研究[D].南昌：南昌大学，2011.

[2] 杜克敏.水性带锈涂料的现状[J].涂料技术与文摘，2010，31(3)：10-14，23.

[3] Bagherzadeh M R，Ghasemi M，Mahdavi F，et al.Investigation on anticorrosion performance of nano and micro polyaniline in new water-based epoxy coating[J].Progress in Organic Coatings，2011，72(3)：348-352.

[4] 古绪鹏，袁美华，昌兴龙.星型环氧乳化剂合成及乳液的性能研究[J].现代涂料与涂装，2012，15(3)：11-13.

[5] 乔红斌，古绪鹏，田闽，等.水性带锈防腐涂料的制备[J].上海涂料，2015，53(5)：14-16.

[6] 艾青.水溶性带锈涂料制备及性能研究[D].天津：天津科技大学，2013.

[7] Li X H，Deng S D.Inhibition effect of nonionic surface on the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid[J].Corrosion Science，2008，48(50)：420-430.

**收稿日期**：2016-12-02
**修稿日期**：2017-02-07