# 纳米改性防腐蚀涂料研制

金少波[1],彭洪均[1],李严[1],于清章[2]
(1.大厂金隅涂料有限责任公司,河北廊坊 065300;2.沈阳派尔化学有限公司,沈阳 110000)

**摘要**:从应用角度介绍了采用两步法制作纳米改性涂料的方法,并根据涂料品种的不同,对环氧富锌底漆、环氧中间漆、聚氨酯面漆进行了纳米材料复合研究。结果表明,纳米氧化物浓缩浆在添加到涂料后,涂层的耐盐雾和耐老化性等重要性能有较大提高。

**关键词**:纳米氧化硅;纳米氧化锌;环氧富锌底漆;环氧中间漆;聚氨酯面漆;耐盐雾性;耐老化性
**中图分类号**:TQ630.7+2 **文献标识码**:A **文章编号**:1672-2418(2019)11-0049-08

# Preparation of Nano-Modified Anticorrosive Coatings

Jin Shaobo[1], Peng Hongjun[1], Li Yan[1], Yu Qingzhang[2]
(*1.Dachang Jinyu Coatings Co., Ltd., Langfang, Hebei 065300, China; 2.Shenyang Power Chemical Co. ,Ltd., Shenyang 110000, China*)

Abstract: A two-step method for making nano-modified coatings is introduced. Based on, the nano-composite coatings based on different coatings including epoxy zinc-rich primer, epoxy intercoat and polyurethane topcoat are investigated. The results show that the salt spray resistance and aging resistance of the modified coatings are improved greatly when the nano oxide concentrates are added to the coatings.

Keywords: nano silicon oxide; nano zinc oxide; epoxy zinc-rich primer; epoxy intercoat; polyurethane topcoat; salt spray resistance; aging resistance

## 0 引言

中国工程院重大咨询项目“我国腐蚀状况及控制战略研究”的调查结果表明,2014 年,我国全行业腐蚀总成本约占国内生产总值(GDP)的 3.34%,达到 21 278.2 亿元人民币[1]。金属腐蚀是我们面临的十分重要的问题, 金属腐蚀会造成材料和能源的消耗,引起环境污染、坍塌、爆炸以及人员伤亡等重大问题。为了减少腐蚀造成的损失, 多年来人们采取了许多措施,但迄今为止涂装防腐涂料是最为经济有效、应用最普遍的方法。随着纳米科技的发展,纳米材料以其特殊的物理和化学性能(主要表现在表面效应,即表面积是普通材料的几十倍;具有相当高的表面活性即表面能增大、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子效应等)备受青睐。在国内行业专家的努力下,纳米材料(纳米氧化物)已成功地应用到涂料中。纳米材料加入涂料中,明显改善和提高了涂料的性能,如自洁性、耐盐雾性、耐磨性、耐候性、抗菌性、抗渗透性等。

根据 ISO 12944、ISO 20340 标准, 重防腐涂层一般以环氧富锌底漆、环氧中间漆、聚氨酯面漆(氟碳漆或聚硅氧烷面漆这里不予讨论)3 层结构为涂装体系。通过屏蔽、缓释和电化学保护 3 种方式来达到防腐蚀的目的。

通过添加纳米氧化物对涂料性能的改善,可使传统涂料的各项性能有显著提高。本研究以纳米二氧化硅、纳米氧化锌分别对环氧富锌底漆、环氧中间漆、丙



(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

烯酸聚氨酯面漆进行改性研究，使之性能进一步提高，满足长效防腐的需求。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原材料

纳米氧化硅(HTSi-06):南京海泰纳米材料有限公司；纳米氧化锌(HTZn-05)：南京海泰纳米材料有限公司；环氧树脂(NPEL901-75)、改性环氧树脂：台湾南亚；丙烯酸树脂(ETERAC 7203-X-70)：台湾长兴；聚氨酯固化剂(NPEL901-75)：拜耳；环氧固化剂(NX-2040)：卡德莱；锌粉(500 目球形)：长沙；云母氧化铁：安徽；助剂：毕克化学；颜填料、溶剂：市售。以上均为工业品。

### 1.2 实验仪器

激光粒度仪(Mastersizer 3000)：马尔文；拉力机(BA-UT)：广州标格达；漆膜冲击器(QCJ)：上海乐傲试验仪器有限公司；磨耗仪(JM-V)：上海现代环境工程；漆膜圆柱弯曲试验器(QTY-32)：上海普申；漆膜干燥时间测定仪 (GZQ)：上海普申；盐雾箱 (RHL-120)：东莞环瑞；老化机(QUV/se)：翁开尔。

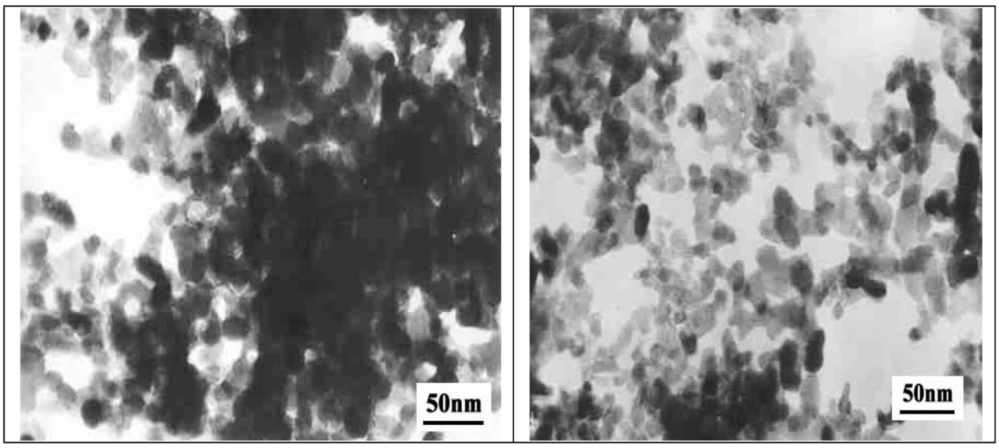
### 1.3 纳米颜料浓缩浆的制备

制备纳米改性涂料的关键是使纳米粒子能均匀、稳定地分散在涂料中。因为纳米材料的特性，纳米氧化物粉料为团聚体状态，如果以粉料状态添加，按照涂料的生产工艺加工，机械手段实现颗粒团聚体的解团，效果并不理想。其原因在于，该方法属于机械力强制性解团，团聚颗粒尽管在强制剪切力作用下解团，但颗粒间的吸附引力犹存，解团后又可能迅速团聚，纳米氧化物的性能不能体现出来。本实验采用二步法将纳米氧化物制成浓缩浆，再在涂料生产过程后期加入，制作成纳米改性涂料。

具体方法如下。

在分散罐内将树脂、溶剂、助剂混合均匀后加入纳米氧化物(纳米氧化硅、纳米氧化锌)，经过分散搅拌，用专用设备将纳米氧化物分散至粒径<200 nm 后备用。此类浓缩浆性能稳定，在贮存期内粒径、黏度无变化。

纳米二氧化硅分散效果对比见图 1。




传统方法　　　　制成纳米浆

图 1　纳米二氧化硅的分散效果对比

### 1.4 纳米环氧富锌底漆制备

#### 1.4.1 参考配方

参考配方见表 1。

#### 1.4.2 制备工艺

(1)A 组分制备

将溶剂、树脂依次加入分散罐内，中速分散 10 min，加入各类助剂，分散 15 min 加入锌粉，高速搅拌 30 min，加入纳米浆中速分散 15 min，检验合格后过滤包装。

(2)配漆

A、B(成品直接分装)组分按重量比 10:1 混合后，稀释至施工黏度。



(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1　纳米环氧富锌底漆参考配方

| 原料 | | w/% |
|---|---|---|
| A 组分 | 环氧树脂（E44 ） | 12~14 |
| | 锌粉（98%） | 72~75 |
| | 溶剂 | 12 |
| | 助剂 | 2~4 |
| | 纳米浆 （纳米氧化硅） | 1~3 |
| B 组分 | 环氧固化剂 | 7~10 |

#### 1.4.3 样板制备

物理性能试板选用厚度 0.2~0.3 mm，尺寸为 50 mm×120 mm 的马口铁板，按照 GB/T 9271—2008《色漆和清漆标准试板》规定进行打磨，并检查和清洗。然后依据 GB/T 1727—1992《漆膜一般制备方法》制备涂层，涂层干膜厚度（23±3）μm。

盐雾性能试板采用厚度为 2~4 mm、70 mm×150 mm 的低碳薄钢板的喷砂标准板，表面处理等级按 GB/T 8923—2011 规定的 Sa2.5 级，粗糙度 40~70 μm，分别制作含纳米氧化硅涂料样板和空白样品，各 3 块，膜厚（90±10）μm，按 GB/T9728—2007 养护 10 d。

#### 1.4.4 试验结果

纳米环氧富锌底漆性能测试

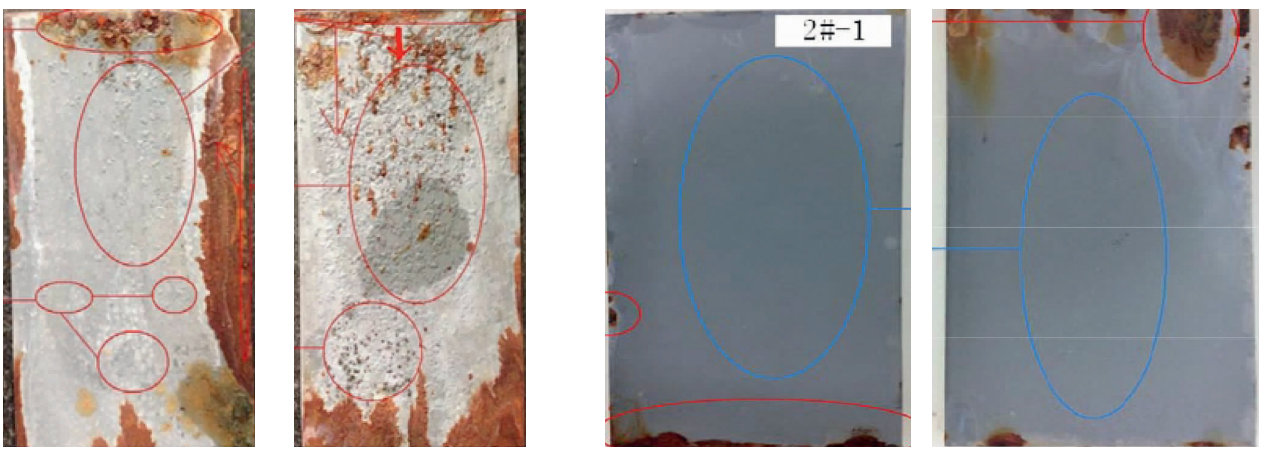
检测依据：GB/T 28699-2012。测试结果见表 2。

表 2　纳米环氧富锌底漆性能测试的指标和结果

| 项目 | | 技术指标 | 测试结果 | 检测方法 |
|---|---|---|---|---|
| 不挥发份/%，≥ | | 70 | 82 | GB/T 1725—2007 |
| 不挥发物金属锌含量/%，≥ | | 75 | 80 | ASTM-D6580 |
| 干燥时间/ h，≤ | 表干 | 2 | 1 | GB/T 1728—1989 |
| | 实干 | 24 | 18 | |
| 耐冲击/cm | | 50 | 50 | GB/T 1732—1993 |
| 附着力（拉开法）/MPa | | 6 | 10 | GB/T 5210—2006 |
| 耐盐雾性/h | | 500 | 5 000 | GB/T 1771—2007 |

经检测，添加纳米二氧化硅的环氧富锌底漆性能完全符合标准要求，且耐盐雾性能优异。

环氧富锌底漆与纳米环氧富锌底漆耐盐雾性试验见图 2。




环氧富锌 1 000 h 盐雾图片　　环氧富锌底漆 1 000 h 盐雾照片　　纳米环氧富锌 2 000 h 盐雾图片　　纳米环氧富锌底漆 5 000 h 盐雾图片

图 2　耐盐雾性能效果对比

添加纳米二氧化硅浆液的环氧富锌底漆的耐盐雾性能明显高于普通环氧富锌底漆。

### 1.5 环氧中间漆 A 组分制备

#### 1.5.1 纳米改性环氧云铁中间漆参考配方

#### 1.5.2 制备工艺

（1）A 组分制备



(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 3 纳米改性环氧云铁中间漆

| 原料 | w/% |
|---|---|
| 环氧树脂(E44) | 20~25 |
| 改性环氧树脂 | 4~6 |
| 溶剂 | 16~20 |
| 助剂 | 2~4 |
| 云母氧化铁 | 30~40 |
| 颜填料 | 20~30 |
| 纳米浆 | 2~4 |
| 固化剂 | 16~18 |

将环氧树脂、改性环氧树脂、溶剂加入分散釜内溶解搅拌均匀后，依次加入助剂、云母氧化铁、颜填料高速搅拌 30 min，用砂磨机将物料研磨至<60 μm，加入纳米浆，中速分散 15 min，检验合格后包装备用。

(2)配漆

A、B 组分按质量比 100:16 混合后，稀释至施工黏度。

#### 1.5.3 样板制备

物理性能试板选用厚度 0.2~0.3 mm、50 mm×120 mm 的马口铁板，按照 GB/T 9271—2008《色漆和清漆标准试板》规定进行打磨，并检查和清洗。然后依据 GB/T 1727—1992《漆膜一般制备方法》制备空白样涂层和含纳米涂层，涂层干膜厚度(23±3)μm。

盐雾性能试板采用厚度为 2~4 mm、70 mm×150 mm 的低碳薄钢板的喷砂标准板，表面处理等级按 GB/T 8923—2011 规定的 S2.5 级，粗糙度 40~70 μm，分别制作含纳米氧化硅涂料样板和空白样品，各 3 块，膜厚(150±10)μm，按 GB/T9728 养护 10 d。

表 4 纳米改性环氧中间漆性能

| 项目 | | 技术指标 | 测试结果 | 检测方法 |
|---|---|---|---|---|
| 不挥发份/%，≥ | | 70 | 80 | GB/T 1725—2007 |
| 干燥时间/h，≤ | 表干 | 2 | 2 | GB/T 1728—1989 |
| | 实干 | 24 | 20 | |
| 弯曲性/ mm，≤ | | 2 | 1 | GB/T 6742—2007 |
| 耐冲击/cm | | 50 | 50 | GB/T 1732—1993 |
| 附着力(拉开法)/MPa | | 4 | 11.8 | GB/T 5210—2006 |

检测依据：GB/T 28699-2012。

除一般物理性能满足 GB/T 28699—2012 要求外，经过耐盐雾试验：漆膜(150±10)μm，耐盐雾可达到 1 500 h，可以用于一般防腐底漆。

### 1.6 纳米改性丙烯酸聚氨酯面漆

图 3 纳米改性环氧云铁中间漆 1 500 h 盐雾效果

#### 1.6.1 基础配方

表 5 纳米改性丙烯酸聚氨酯面漆

| 原料 | w/% |
|---|---|
| 羟基丙烯酸树脂 | 50~60 |
| 溶剂 | 10~15 |
| 助剂 | 2~5 |
| 钛白粉 | 25~30 |
| 填料 | 5~10 |
| 纳米浆(纳米氧化锌) | 1~2 |
| 固化剂 | 10~12 |

#### 1.6.2 制备工艺

(1) A 组分制备

将树脂、溶剂加入分散釜内搅拌均匀，加入助剂混合，加入钛白粉、填料，高速分散 30 min，用砂磨机研磨至细度<25 μm，加入纳米浆中速混合 15 min，检验过滤包装备用。

(2)配漆

A、B 组分按质量比 100:12 混合后，稀释至施工黏度。

#### 1.6.3 样板制备

物理性能试板选用厚度 0.2~0.3 mm、50 mm×120 mm 的马口铁板，按照 GB/T 9271—2008《色漆和清漆标准试板》规定进行打磨，并检查和清洗。然后依据 GB/T 1727—1992《漆膜一般制备方法》制备空白样涂层和含纳米涂层，涂层干膜厚度(23±3)μm。

耐老化性能试板采用厚度为 2~4 mm、70 mm×150



(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

mm 的低碳薄钢板的喷砂标准板，表面处理等级按 GB/T 8923—2011 规定的 S2.5 级，粗糙度 40~70 μm，喷涂 80 μm 纳米改性环氧富锌底漆、干燥 6 h 后，喷涂纳米改性环氧云铁中间漆干膜厚度 120 μm，放置 12 h 后，喷涂 2 道纳米改性丙烯酸聚氨酯面漆干膜厚度 80 μm，养护 10 d 后进行耐老化测试。

检测依据：GB/T 28699-2012。

耐候性试验数据对比见图 4。

表 6 纳米改性聚氨酯面漆性能检测

| 项目 | 技术指标 | 测试结果 | 检测方法 |
|---|---|---|---|
| 不挥发份/%，≥ | 60 | 70 | GB/T 1725—2007 |
| 细度/μm≤ | 30 | 20 | GB/T 6753.1—2007 |
| 干燥时间/h，≤ 表干 | 1 | 0.5 | GB/T 1728—1989 |
| 实干 | 24 | 18 | GB/T 1728—1989 |
| 弯曲性/mm，≤ | 2 | 1 | GB/T 6742—2007 |
| 耐冲击/cm | 50 | 50 | GB/T 1732—1993 |
| 附着力（拉开法）/MPa | 4 | 11.4 | GB/T 5210—2006 |
| 耐碱性（5%NaOH）/h | 120 | 480 | GB/T 9274—1988 |
| 耐酸性（5%$H_2SO_4$）/h | 120 | 480 | GB/T 9274—1988 |
| 耐人工加速老化：失光率<1 级，变色<1 级 | 500 h | 2 000 h | GB/T 14522—2008 |
| 腐蚀循环周期：失光率<1 级，变色<1 级 | 4 | 10 | GB/T 28699—2012 |
| 耐磨性（1kg/1 000 转）/g，≤ | 0.05 | 0.03 | GB/T 1768—2006 |

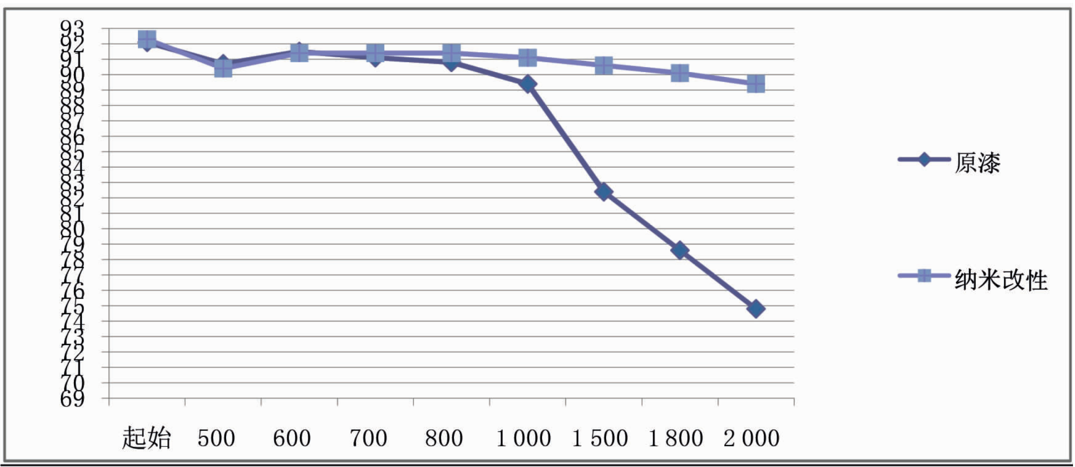



图 4 面漆耐老化性能/h

通过表中数据表明含纳米氧化锌的丙烯酸聚氨酯面漆的耐老化性能稳定。

## 2 纳米涂料多涂层样板制备

钢板采用符合 GB912 的普通碳素钢板，规格 70 mm×150 mm×(0.8~1.5)mm，表面清洁度达到 GB/T8923 的 Sa1/2 级，表面粗糙度达到 GB/T 13288 的 40~70 μm。

喷涂一道纳米环氧富锌底漆膜厚达到 80 μm，12 h 后喷涂一道纳米环氧中间漆膜厚要求 150~160 μm，放置 12 h 再喷涂 2 道纳米聚氨酯面漆 70~80 μm，总膜厚 300~320 μm，放置 7 d 后按 GB/T 1771—2007 测试耐盐雾性能。

图 5 为 3 200 h 盐雾试验图片，划线处腐蚀<1 mm。

按照 ISO12944-C5 环境分类，制作样板：纳米改性环氧富锌底漆 80 μm、环氧中间漆 160 μm、纳米改性丙烯酸聚氨酯面漆 80 μm，总膜厚约为 320 μm。经过 3 200 h 中性盐雾实验，划线处腐蚀<1 mm，板面无起泡、生锈、开裂、剥落等现象。纳米改性涂料及配套体系可以应用于重防腐领域。



(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

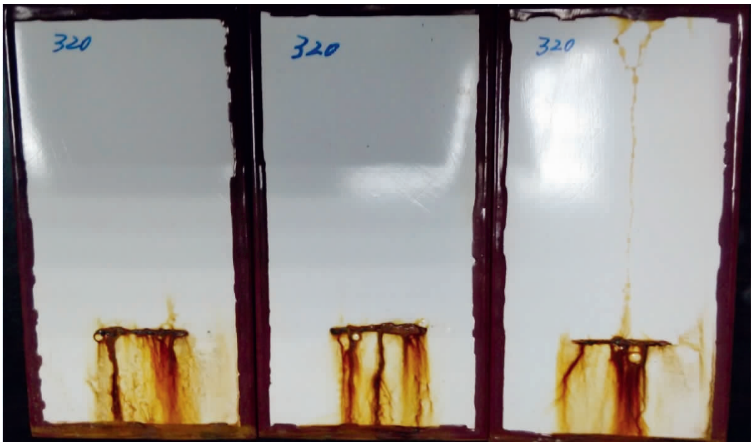



图 5 配套防腐涂层耐盐雾测试(3 200 h)

## 3 结果讨论

### 3.1 纳米氧化物在涂料中的性质

#### 3.1.1 纳米二氧化硅

纳米二氧化硅由于表面严重的配位不足、极高的比表面积以及表面欠氧等特点,使它表现出极强的活性,很容易和环氧环状分子的氧起键合作用,提高了分子间的键力。纳米改性涂料的防腐作用过程分见图 6、图 7,普通防腐涂料的涂层微观结构示意图见图 8。

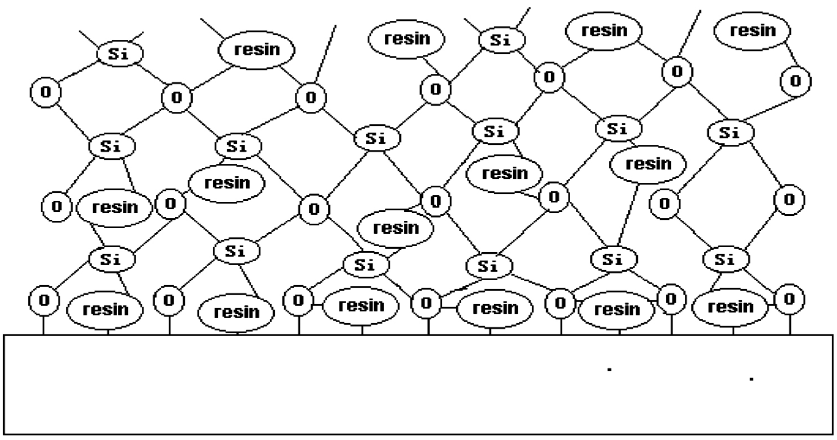



图 6 纳米二氧化硅改性涂料防腐机理示意图

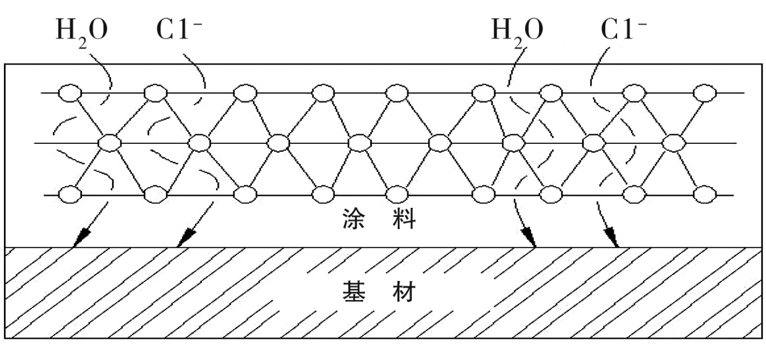



图 7 纳米改性涂料防腐蚀机理模拟图

#### 3.1.2 纳米氧化锌

纳米氧化锌具有良好的紫外线屏蔽作用,粒径 60 nm 的纳米氧化锌对波长 300~400 nm 的紫外线有良好的吸收和散射作用,因此可以作为涂料的抗老化剂添加到涂料中。

500 h 人工加速老化漆膜 SEM 照片见图 9。



(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

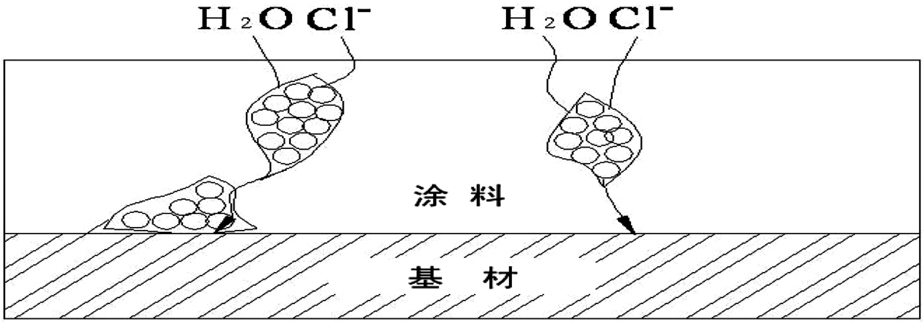
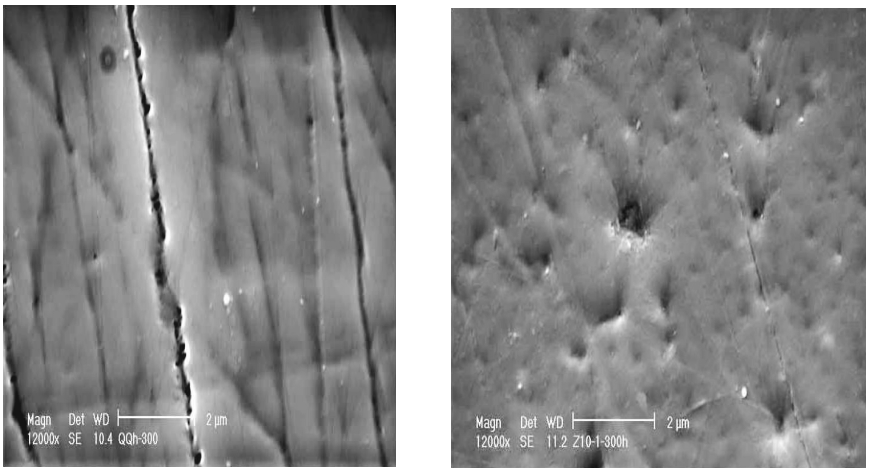



图 8 普通涂料的防腐蚀示意图




传统涂料涂层已破坏　　　纳米改性涂料涂层密实坚固

图 9 面漆涂层的 SEM 照片

## 3.2 纳米浆分散性、稳定性和添加量

纳米改性涂料的性能首先取决于纳米浆的性能，尤其是纳米浆的分散性能和稳定性能，纳米粉体的解团聚是制备纳米涂料的关键。只有当纳米粉体稳定、均匀地分散在涂料体系中才有可能使纳米涂料表现其特有的纳米效应。其次就是纳米材料在涂料中的稳定分散问题[3]。由于纳米粒子比表面积和表面张力都很大，容易吸附而发生团聚，在溶液中将其有效地分散成纳米级粒子是非常困难的。寻找合适的分散剂来分散纳米材料，并采用合适的稳定剂将良好分散的纳米材料粒径稳定在纳米级，是纳米技术在涂料改性中获得广泛应用必须解决的最关键问题。其次，纳米材料加入量的问题。一般而言，纳米材料的用量与涂料性能变化之间的关系曲线近似于抛物线，开始时随着纳米材料添加量的增加，涂料性能大幅度提高，到一定值后，涂料性能增幅趋缓，最后达到峰值。之后，随着纳米材料添加量的进一步增加，涂料的性能反而呈迅速下降的趋势，同时也增加了成本[4]。因此，做好对比试验，选好纳米材料添加量也十分关键。

## 3.3 纳米改性涂料的性能提高

纳米粒子由于比表面积大，与有机树脂基质之间存在良好的界面结合力，从而可提高原有涂层的各项性能指标，重防腐涂料经过纳米材料改性，在附着力、耐磨性、耐冲击、耐盐雾性、耐老化等性能上有明显提高。尤其表现在附着力、耐盐雾性、耐老化性上，面漆耐老化性能经过纳米改性提高 30%以上，耐盐雾性无论是环氧富锌漆，还是配套涂层均提高了 50%以上。

## 3.4 纳米改性涂料的应用

外资品牌防腐蚀涂料从 2014 年开始已经将纳米改性涂料应用于多条新造的大型油轮上应用，国内品牌的纳米涂料产品在自清洁、隔热反射、导电、地磁波吸收、耐候性、防腐性能等领域取得突破。

（下转第 60 页）



(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

企业的信心，知道公司确立了战略方向，就会全力以赴去做，通过几件典型事件在员工心理上得到了验证，团队对公司就更有信心了。

爱尔家佳如何做到坚持，我认为两点至关重要，一是公司领导者言行一致，做我所说，说我所做，领导的垂范作用特别明显。如果领导者朝令夕改，你的团队就会见风使舵，如果领导者表里如一，你的团队才会一往无前。二是企业文化的宣导，在爱尔家佳每天的晨会上，全体员工诵读我们有著作权的文化载体——《成长佳训》，13 年来，我们的晨会日日坚持、风雨无阻，把坚持变成一种习惯，习惯就成自然了。

**努力不一定有回报，但回报一定青睐努力的人，爱尔家佳最初坚持环保材料的研发最终得到了回报。展望未来，您觉得爱尔家佳努力的方向还会有哪些？**

我们相信，机会一定是给有准备的人的。关于爱尔家佳努力的方向，其实爱尔家佳的名字中已经给出了答案，我们把“爱尔家佳”的初心译成英文，“better air, better life”是很贴切的。一方面，我们的目标是为了更好的空气、更好的环境，所以我们会继续坚持深耕环保新材料这个领域；另一方面，我们也要致力于将爱尔家佳打造成一个更幸福的平台，让这个平台上的所有员工都更加幸福快乐。为了实现这个宏伟目标，今后我们会更加聚焦“高、大、上”战略，即聚焦于高附加值产品，聚焦于服务大客户，聚焦于环境保护、一带一路、海洋强国等国家战略领域。

我们坚信，水滴石穿、绳锯木断。唯有聚焦一个方向、并且在这个方向上坚持不懈，才能最终实现“打穿”。

（上接第 55 页）

## 4 结语

根据表 2、4、6 数据显示，经过纳米改性重防腐涂料的各项指标尤其是关键性的指标附着力、耐盐雾性能、耐老化性能有显著提高，可以满足大型钢构件涂层设计使用寿命 15 a 以上的技术要求。未来随着纳米技术日益成熟，成本降低，纳米改性涂料的应用前景将更加广阔。

### 参考文献

[1] 侯宝荣，路东柱. 我国腐蚀成本及其防控策略 [J]. 中国科院院刊, 2018(6):601−609.
[2] 胥利先，孙继红，马重芳，等. 纳米改性涂料的研究进展 [J]. 化工进展 2005, 24(4):341−349.
[3] 何秋星，胡剑青，涂伟萍. 涂料体系中纳米分体的表面改性及分散研究进展 [J]. 化工进展, 2005, 24(10):1108−1112.
[4] 周丹. 纳米导电防腐涂料导电性能影响因素及其制备技术的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.




(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net