

特约专栏

# 高固体分环氧海洋防腐蚀涂料的研究进展

曹慧军<sup>1</sup>, 张昕<sup>1</sup>, 韩金<sup>1</sup>, 李红良<sup>2</sup>, 乌学东<sup>1</sup>

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室

浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

(2. 宁波大达化学有限公司, 浙江 宁波 315204)

**摘要:** 海洋环境中, 钢结构的腐蚀不可避免, 有机涂层是一种延缓金属腐蚀的最有效、最经济的材料之一。其中高固体分环氧涂料由于绿色环保、涂层致密性好、可厚涂等特点在海洋重防腐中得到广泛的应用。对目前高固体分环氧厚膜、超厚膜涂料的研究进展, 存在的问题及解决方法进行了详细的介绍。其中, 环氧树脂、胺类固化剂作为环氧涂料中的主要的成膜物质, 对涂层的性能起着关键的作用。总结了几种在高固体分环氧涂料中切实可行的环氧树脂增韧改性方法, 同时指出开发耐冲击性能优异, 耐高温, 低温固化、水下固化的环氧固化剂也是环氧固化剂的发展趋势。通过曼尼希碱改性合成的环氧固化剂, 恰好能满足各种性能的要求, 阐述了该类环氧固化剂的合成研究进展状况。

**关键词:** 高固体分; 环氧涂料; 重防腐; 厚膜涂料

**中图分类号:** TU56 + 1.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674 - 3962(2014)01 - 0020 - 06

## Research and Progress of High Solid Epoxy Corrosion Resistant Coating for the Marine

CAO Huijun<sup>1</sup>, ZHANG Xin<sup>1</sup>, HAN Jin<sup>1</sup>, LI Hongliang<sup>2</sup>, WU Xuedong<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(2. Ningbo Dada Chemical Co. Ltd, Ningbo 315040, China)

**Abstract:** In the marine environment, the corrosion of steel structures is inevitable. The organic coatings are the most effective, economical and widespread way to slow down the metal corrosion. High solid epoxy coating has been widely used in heavy duty anticorrosion area due to its green feature, good compactness and thick coating. The progress of the high solid epoxy coating, the existing problems and the appropriate solutions are described in detail. The epoxy resin and amine curing agent for film formation play a key role to the properties of the coating. A series of practical methods of toughening epoxy resin for high solid epoxy coating has been summarized. The developments of high impact and thermo resistant, and low temperature and underwater curing agents are be introduced too. The mannich base type epoxy resin curing agents can meet various performance requirements, and the research progress in the synthesis of the mannich base type curing agents is described.

**Key words:** high solid coating; epoxy resin; heavy duty anticorrosion; thick film coating

### 1 前言

防腐蚀涂料的防护作用主要有3种: 漆膜与片层颜

料的屏蔽作用、碱性或氧化性颜料的缓蚀钝化作用以及锌粉的电化学保护作用。其中, 能把水、氧以及离子等腐蚀介质隔绝的屏蔽作用最为关键。目前常用的海洋重防腐涂料多为溶剂型涂料。在其成膜过程中, 溶剂挥发留下的针孔, 会使腐蚀介质渗至膜下造成腐蚀。所得腐蚀产物膨胀挤破涂层, 使腐蚀介质得以扩散, 终使涂层成片脱落失效。需要指出的是, 防护涂层即使无裂纹和针孔空隙等缺陷, 腐蚀介质仍然能在一定程度上渗透涂层到达金属表面。因此, 必须提高涂膜的致密性与厚度以延长介质的渗透时间<sup>[1-3]</sup>。海洋钢铁设施中常用的重

收稿日期: 2013 - 11 - 01

基金项目: 浙江省自然科学基金(LY13E090009); 青年科学基金(51303192)

第一作者: 曹慧军, 女, 1984年出生, 硕士, 工程师

通讯作者: 乌学东, 男, 1972年生, 教授, 博士生导师, Email: xdwu@nimte.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.01.04

防腐涂层总厚度一般要求 300 ~ 500  $\mu\text{m}$ , 有的甚至要求更厚。然而, 溶剂型涂料的单道涂层仅为一百多微米, 需要多道涂装才能达到规定膜厚, 这就增加了施工成本, 而且溶剂对工人的身体健康有损害。面对溶剂型涂料的种种问题, 科研人员正在努力开发新型防腐涂料<sup>[4-5]</sup>。其中, 高固体分环氧涂料受到极大重视。

高固体分环氧涂料多为双组分反应固化型防腐涂料<sup>[6]</sup>。低分子量环氧树脂、颜料、活性稀释剂及各种助剂经高速分散、研磨后, 制成漆料组分, 可满足特定场合需要的改性胺作固化剂组分。环氧树脂用作成膜物质的优点是: 由于它含有大量的羟基与醚基等强极性基团, 使其与底材的附着力非常好; 固化时不产生小分子副产物, 体积收缩很小, 因而具有良好的成膜致密性; 优异的机械性能、耐化学品性能和耐腐蚀性能。采用低分子量的树脂与活性稀释剂是为了降低施工粘度, 以提高涂膜平整性与致密性。高固体分是指: 制备与施工无需或很少量使用有机溶剂; 涂料的固含量很高, 甚至达 100%。回避了有机溶剂就消除了针孔现象, 提高了涂膜的抗渗性, 免除了溶剂毒害。固含量高使得单道涂层的厚度增大, 适用于厚涂, 从而减少了涂装费用与时间。

高固体分环氧涂料综合了高固体分与环氧树脂的优点, 高固体分环氧涂料是实现厚膜化要求的最简单有效的方法, 已经成为防腐涂料的研究热点, 是海洋重防腐涂料的发展趋势。

## 2 高固体分环氧防腐涂料研究现状

国际油漆( International)、亚美龙( Ameron)、式玛卡龙( sigmakalon)、青岛 725 所和海洋化工研究院等涂料公司都有无溶剂涂料的生产, 并取得了优异的防腐效果。

杜建伟、张静<sup>[7]</sup>等研制了一种在球墨铸铁管管道及配件管道内壁水泥砂浆表层的超厚膜环氧涂料, 该涂料是以环氧树脂与特定固化剂反应而得的双组分常温固化型防腐涂料, 一次喷涂可达 500  $\mu\text{m}$ , 双组份固化形成网状立体结构, 具有良好的防腐效果。

王秀娟、李敏<sup>[8]</sup>等人采用腰果壳油改性的酚醛胺作为固化剂制备的高固体分环氧树脂, 在低温下能实现快速固化, 并保持良好的防腐性能。与脂肪族的聚酰胺和改性脂肪胺类固化剂相比, 该固化剂中的苯环结构与双酚 A 型环氧树脂具有更好的相容性, 从而可进一步的降低体系的黏度, 提高主剂和固化剂的兼容性。同时长直链不仅给体系提供了良好的内增韧效果, 而且对体系的固化反应有初始的空间位阻效应, 使得体系特别是高固

体含量的体系在快速固化时仍有良好的操作期。

郭晓军、白晶<sup>[9]</sup>等人开发了一种以低黏度双酚 F 环氧树脂为基料, 添加片状高耐磨颜填料及助剂等, 以改性脂肪胺为固化剂的无溶剂环氧防腐涂料。双酚 F 环氧树脂除具有双酚 A 环氧树脂的所有优良特性外, 其黏度远低于双酚 A 环氧树脂, 因此在使用过程中不需要加入溶剂或活性稀释剂, 操作更方便, 固化后漆膜的力学性能更佳, 具有更好的耐溶剂性, 避免了由于加入溶剂或稀释剂使得漆膜出现针孔、脆性大等弊病。但双酚 F 环氧树脂价格要比双酚 A 环氧树脂高, 综合考虑涂料成本与性能, 经过试验确定双酚 F 环氧树脂含量占总量的 35% ~ 50% 时, 性价比最高。

鉴于厚膜防腐涂料在海洋防腐领域的突出表现, 超厚膜涂料也渐渐成为重防腐涂料领域的新宠。超厚膜涂料是指喷涂一道漆的干膜厚度大于 1 mm, 甚至更厚的涂料, 一般是无溶剂型, 100% 固含量的涂料, 能达到长期使用、无需维修的效果, 具有更优异的防腐性能<sup>[10]</sup>。

1972 年美国亚美龙公司率先把超厚膜涂料推向市场进行实用考核, 将其 Tideguard171 涂在墨西哥海湾一钻井平台腐蚀条件最严酷的脚架部位。10 年后检查, 漆层没有裂纹、脱落、泛锈迹现象, 仅是褐色表面褪色。根据其优良的使用效果, 超厚膜涂料 Tideguard171 被各大石油公司广泛用于钻井平台的甲板、钻井房、走道、直升机甲板、打桩工程、码头、防波设备及浅海的原油管的支撑钢构上<sup>[10]</sup>。

之后, 很多大涂料公司, 如国际油漆、亚美龙、式玛卡龙、日本迪恩特也纷纷研制及推出超厚膜涂料, 先后应用于石油化工产品等有特殊要求的贮罐内壁、输送管道内壁、污水处理厂、管道和贮罐外壁防腐、水利工程钢结构的防腐等工程。我国 20 世纪 90 年代开始了对超厚膜重防腐涂料的研究, 青岛 725 所和海洋化工研究院都在尝试超厚膜重防腐涂料的研究, 并取得了一定的成果。

海洋化工研究院姜秀杰、崔显林<sup>[11]</sup>等人研制出的海洋浪溅区钢结构超厚膜环氧涂料, 一道涂料施工干膜厚度达 1 000  $\mu\text{m}$ , 缩短了工程时间, 降低了施工成本, 不存在多次喷涂的层间附着力不佳问题, 且使用时间长, 并且通过合成 EPU 改性环氧树脂有效地提高了涂层的抗冲击性能和耐磨损的特点。

蒋健明、陈正涛<sup>[12]</sup>研究了不同环氧树脂、环氧固化剂、颜料、助剂等的特性, 制备了厚膜型无溶剂环氧涂料, 并进行了各项性能的检测, 结果表明, 该涂料具有极低的 VOC 含量, 符合环保要求, 适于要求长效防

腐的钢构件。

中国科学院海洋研究所与日本 DNT 公司联合开发了性能优异的海洋钢结构用超厚膜环氧防腐涂料<sup>[13]</sup>，一次涂装能达到 1.2 mm 以上。该涂层具有收缩率低、抗渗透性好、抗冲击性优异、附着力好、耐海水及耐酸碱介质性能优良的特点，寿命长，是一款综合性能优异的重防腐涂料。

高固体分涂料虽具有众多优点，但也存在一些缩孔多与出现流挂的不足。缩孔是因为高固体分涂料中的大多数低聚物都需要比较高的官能团含量，同时采用较高极性和高表面张力的溶剂以获得低黏度，造成涂料的表面张力比传统溶剂型涂料高。要解决缩孔，必须在配方设计时添加调整表面张力的助剂(流平剂)使其表面张力接近同类传统涂料的表面张力，同时，在施工时要对被涂底材进行严格的表面处理。流挂是由于高固体分涂料的施工黏度较小与干燥较慢造成的。针对这一现象，除了加入防流挂剂，还可以采用热喷涂技术，特别是双组分喷涂设备。在施工前，将涂料加热至一定的温度以降低黏度，而非采用稀释剂来降低黏度。

### 3 高固体分环氧涂料主要成膜物质研究现状

高固体分环氧涂料的核心问题是设法降低成膜物质的相对分子质量、降低黏度、提高溶解性能，而通过在成膜过程中有效的交联反应保证完美的涂层质量。高固体分环氧涂料配方中，应该充分的掌握各组分特性和涂料对各组分的要求，其中成膜物质环氧树脂跟其固化剂的性能对涂料体系的性能起到最关键的作用。

#### 3.1 环氧树脂发展状况

高固体分环氧涂料对环氧树脂选择时，应该满足低黏度、高交联密度、漆膜内极性化学键及基团少等要求。一般选用低分子量的液体环氧树脂 E51 或 E44 作为基料，从而导致漆膜柔韧性不佳，因此环氧树脂的研究主要集中在对其进行增韧改性，生产具有柔韧性的树脂。

利用弹性体增韧环氧树脂的工作早在 20 世纪 60 年代就已进行，其增韧原理可用经典的海岛结构理论解释。根据弹性体海岛结构在树脂分散相的形成先后不同，可分为添加法与原位生成法。所采用的弹性体主要有丁腈橡胶，近年来，除丁腈橡胶外，聚氨酯、有机硅等弹性体都有采用。

采用液体丁腈橡胶 (CTBN) 增韧环氧树脂比较让人注目<sup>[14-16]</sup>。环氧树脂与液体丁腈橡胶先进行预反应，少量丁腈橡胶的加入不会形成两相结构，只有当丁腈橡胶含量达到一定的限度时形成具有海岛结构的相分

离<sup>[17]</sup>。这既能满足未固化前橡胶与环氧树脂良好混溶，低粘度特性，又可以再固化后能析出橡胶相，产生微观相分离，提高耐冲击性能。除了端羧基丁腈橡胶外，端羟基、端胺基、端乙烯基丁腈橡胶增韧，近年也有报道<sup>[18-19]</sup>，其都能在一定程度上提高环氧树脂的冲击强度，但由于端基基团的差异，形成的两相结构在微观结构上有少许的差异。

聚氨酯增韧环氧树脂目前研究较多的是以聚氨酯和环氧树脂形成半互穿网络 (SIPN) 和互穿网络 (IPN) 聚合物，SIPN 与 IPN 结构可取“强迫互容”与“协同作用”使聚氨酯的高弹性与环氧树脂的良好耐热性与粘接性有机地结合在一起，取得良好的增韧效果<sup>[20]</sup>。

加入有机硅既能降低环氧树脂内应力，又能改善环氧树脂韧性、耐高温性等性能，使用这种方法改性环氧树脂是近年来发展起来的新途径<sup>[21]</sup>。其中最大困难是二者相容性差，解决相容性是增韧的关键。洪晓斌等<sup>[22]</sup>合成 3,3,3'-三羟基苯氧基硅烷三缩水甘油醚，当其含量为 4% 时，可使环氧树脂的拉伸强度、弯曲强度分别提高 10.4% 及 53.6%，线胀系数降低 18.8%，抗开裂指数提高 52.2%。苏倩倩等人<sup>[23]</sup>用聚甲基三乙氧基硅烷 (PTS) 改性环氧树脂体系，固化物的拉伸强度从 48.94 MPa 增加到 58.36 MPa，断裂伸长率增加了 4.1%，达到 11.65%， $T_g$  从 152.53 °C 增加到 169.82 °C。这种改性方法既提高了固化物的力学性能，又提高了固化物的热性能，目前国内外所报道的各种有机硅改性环氧方法很少有达到此种效果的。

弹性体改性环氧树脂国内已经有一些商品面市，但是其综合性能在高固体分环氧树脂的应用上还有很大的差距。国外已有系列化产品，主要生产商有日本 ACR、东都化成、韩国国都化学、台湾南亚等。以韩国国都化学产品较具代表性。

与此同时，也出现新型柔韧性环氧树脂，其在很大程度上弥补了上述弹性体增韧环氧的不足。其种类主要有缩水甘油醚与缩水甘油酯类环氧树脂。

缩水甘油酯型柔韧性环氧树脂主要品种有二聚酸的缩水甘油酯以及二聚酸与环氧树脂的部分加合物。

二聚酸的缩水甘油酯的合成方法与经典的缩水甘油酯型环氧树脂合成方法基本相同。通常是由二聚酸与环氧氯丙烷在催化剂作用下反应形成氯醇物，然后在碱作用下脱氯化氢形成缩水甘油酯。二聚酸缩水甘油酯及其改性环氧树脂的固化物具有较好弹性，又称为可挠性环氧树脂。在日本东都化成、韩国国都、台湾南亚等公司都有此类产品。

采用长链脂肪醇或在刚性酚类结构中引入柔性长链

脂肪醇,可合成出不同柔性的缩水甘油醚型环氧树脂。这类环氧树脂具有粘度低,色泽浅,增柔效果好等特点。特别是刚性与柔性链共聚物的缩水甘油醚,可通过共聚比例的调节,达到不同的柔韧性。国外直链型脂肪族柔性环氧树脂代表物为美国陶氏公司的 DER-732 与 DER-736,性能见表 1。

表 1 陶氏化学柔性环氧树脂

Table 1 The Dow Chemical flexible epoxy resin

Grades	Epoxy equivalents	Viscosities/mPa · s
DER-732	305 ~ 335	55 ~ 75
DER-736	175 ~ 205	30 ~ 60
XZ92465	585	25 000
XZ02466	355	5 800
DER755	260 ~ 300	1 000 ~ 2 000

近年陶氏公司推出了多种新型柔性环氧树脂(表 1),是具有环氧端基的脂肪族二醇结构的柔性链环氧树脂和芳香族环氧封端的脂肪族二醇结构的环氧树脂,以及结构为环氧氯丙烷、双酚 A、聚丙二醇的反应产物的柔性环氧树脂。这类新型柔韧性环氧树脂与胺类固化剂的反应活性低于双酚 A 型环氧树脂,与普通环氧树脂具有良好相容性,即可单独使用也可与其他环氧树脂混合使用,其柔韧性介于双酚 A 环氧树脂与聚氨酯之间,具有耐高低温冲击、耐化学腐蚀性。

柔韧性环氧树脂的出现,将改变人们长期以来认为环氧树脂是脆性材料的概念,开发出环氧树脂许多新的用途。涂料领域采用柔韧性环氧树脂,可提高涂膜的附着力,增加抗冲强度。在以往的环氧树脂涂料配方设计中,为了增加涂膜的韧性,不得不使用高分子量环氧树脂,但这种环氧树脂粘度高,加工工艺性差,作成涂料必须加入大量溶剂,不仅使成本增加而且造成环境污染。如采用柔韧性环氧树脂,不仅可提高韧性,而且其本身粘度低,可与低分子量双酚 A 环氧树脂一起使用,作成高固体分环氧涂料,将在建筑领域,如粘贴瓷砖,建筑物裂缝修补,屋面防漏,弹性地坪材料等方面发挥其独特作用。

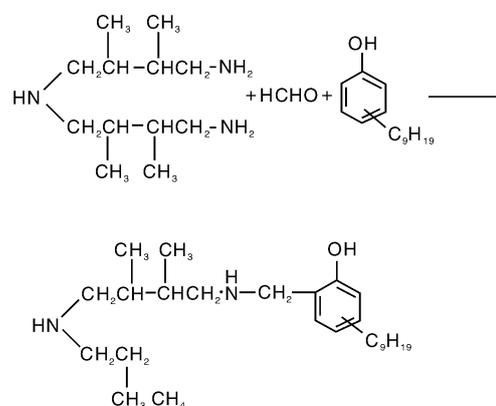
### 3.2 高固体分环氧树脂固化剂研究状况

在环氧树脂的应用领域,环氧树脂固化剂的结构和品质直接影响着环氧树脂的效果,甚至在某些程度上起着决定性的作用。随着环氧树脂向着精细化、系列化、专用化、功能化、配套化、高纯化的方向的发展,作为环氧树脂用固化剂必须适应树脂的性能发展要求。目前有关环氧树脂的固化剂的研究内容是改善环氧树脂的脆性、耐温性、耐候性、固化速度等方面的缺陷,提高环氧树脂的性能<sup>[24]</sup>。

早期的环氧树脂多使用乙二胺、二乙烯三胺等多固固化剂,但这类固化剂存在毒性大、固化配比苛刻、使用期短、固化产物脆性大、综合机械性能不佳等缺点,容易从空气中吸收水和二氧化碳产生白化现象,现在很少直接使用,改性胺固化剂基本取代了基础胺类固化剂。以酚类、醛类和多胺化合物通过曼尼斯反应制得的曼尼斯碱型改性胺固化剂具有常温呈液态、活性高、操作性好、可低温或潮湿环境固化环氧树脂,固化后漆膜封闭性好,耐油、耐老化性好备受关注

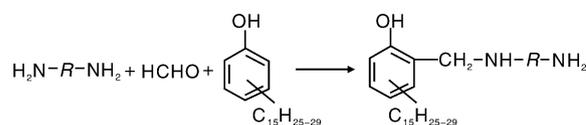
曼尼斯碱型固化剂在应用中突出的缺陷是韧性不好,力学性能差。因此,在保持低温、常温固化性能的前提下,改善固化剂韧性,是近十年来曼尼斯碱型固化剂研究的重点。

鹿桂芳等人<sup>[25]</sup>提出采用壬基酚、(2,3-二甲基)二亚丁基三胺和甲醛来合成曼尼斯碱型固化剂。由于引入了含有碳链的壬基酚和带有双碳链的脂肪多胺,制得的产品与 T-31 固化剂比较,保持了低温固化、配比宽泛等优点,而韧性有了很大的提高。该反应的反应式如下:



随着固化剂朝着无毒环保、高效价廉的方向发展,采用可再生资源代替石化产品已经成了一个发展的趋势,天然产物提取物腰果酚和醛改性的固化剂,既有脂肪胺快速的常温固化和优良的耐化学品性,又有低分子量聚酰胺的低毒、良好柔韧性、较宽的树脂混合比,良好的附着力及较长的适用期。

宋道理、徐晓武<sup>[26]</sup>等人利用腰果酚、脂肪多胺和甲醛合成曼尼斯碱固化剂。这种固化剂与 E51/E44 环氧树脂反应,制得的固化体系断裂伸长率可达 5% ~ 9%,比用 T-31 显著有提升。腰果酚结构中含有的不饱和双键的 C15 直碳链结构,使得固化物具有非常好的柔韧性能够与聚酰胺相媲美。其反应式如下:



可以看出,目前改善曼尼希碱型固化剂韧性的主要方法是引入具有长碳链结构,尤其是长直碳链结构的酚类或者胺类化合物。使用壬基酚或者己二胺这类具有饱和脂肪长链结构的化合物来改进 T-31 固化剂,可以改善固化物韧性,而固化速度、耐热性等指标变化不大;使用腰果酚、桐油这类含有不饱和双键,而且链特别长的化合物来合成曼尼希碱型固化剂,增韧效果特别显著,固化体系的韧性可以达到甚至超过低分子聚酰胺固化体系,同时使用期显著增长,固化速度变慢,但耐热性会有一定的下降。

高固体分环氧涂料的重点之一是开发低黏度固化剂。戴志晟<sup>[27]</sup>提出,在曼尼斯反应中引入腰果酚,可以获得低黏度的曼尼斯碱型固化剂,黏度可以低至 500 mPa·s。张兴喜等提出,使用脂环胺代替脂肪胺和芳香胺可以获得较低黏度的曼尼斯碱型固化剂。赵科明<sup>[28]</sup>等人以腰果壳的提取物腰果酚、甲醛和异佛尔酮二胺为原料合成的环氧固化剂具有非常好的优良性能。在保持原有性能的基础上又兼具有柔韧性好,低粘度等特点。

开发水下可固化或者做为后期的修补漆涂料也成了研究趋势。曼尼斯碱型固化剂的结构特点使其能在低温和潮湿环境下固化环氧树脂。水下环境可以说是一种极端的潮湿环境,开发能在水下固化环氧树脂的固化剂在水利施工、建筑物防渗防漏等方面有积极意义。长沙市化工研究所在这方面做了有益探索,810 水下环氧固化剂在水下建筑物的防渗漏及补强加固方面的应用取得了长足进展。有文献报道,使用长链烷基酚取代苯酚可以在曼尼斯碱型固化剂中引入憎水基团,从而合成出水下固化剂<sup>[29]</sup>。

随着新材料和新工艺的出现,新产品层出不穷。对未来新产品的研究趋势和研究方向,以下几点值得关注。

**耐热固化剂** 室温固化耐高温胶黏剂是环氧高端应用的一个热点。目前耐热改性环氧树脂的研究已经比较深入,但配套使用的常温固化剂还无法达到中温或者高温固化剂的性能。通过曼尼斯反应来改性 DDM 之类的中温固化剂以使之可以在常温下固化但能耐高温,将是此类应用的一个发展方向。

**低温固化剂** 曼尼斯碱型固化剂的一个突出优点就是可以低温固化环氧树脂,部分产品配合促进剂使用,固化温度可以达到 -10℃,可以满足黄河以南地区的常年使用要求。如果能在在此基础上开发出可以在 -20℃固化环氧树脂的品种,将能满足我国绝大部分地区的使用需求。

**完全水下固化剂** 现在已有一部分曼尼斯碱型固化剂可用于水工建筑的水下施工,基本可以满足混凝土构筑物结构补强的需要,但强度与不带水施工相差较大。如能在此基础上开发出水下黏接强度损失小于 10% 的固化剂品种,将在更大范围内满足水下施工的需要。

**重防腐涂料** 随着我国经济的发展,大量新建的海洋工程、石油工业、公路桥梁、火车船舶、工程机械、工业建筑和工业管道都需要应用到重防腐涂料。环氧树脂是目前应用最多,应用范围最广的重防腐涂料用树脂,而曼尼斯碱则是其主要的固化剂品种之一。目前环氧树脂重防腐涂料的不足有两点:耐候性差和高温耐腐蚀性不好。改善这两点不足可以作为重防腐涂料用固化剂的发展方向。

**环境保护** 曼尼斯碱型固化剂生产过程中,容易产生大量的高化学需氧量(COD)废水,而且苯酚、低分子量有机多胺和甲醛都是有毒害的挥发性有机物(VOC),不利于环境保护和安全生产。引入高沸点组分,如壬基酚、腰果酚、(2,3-二甲基)二亚丁基三胺、己二胺、聚甲醛等,可以有效降低 VOC,减少生产废水中的有机物含量,降低废水的 COD 值。随着对化工生产的环保要求越来越高,为做到可持续发展,在开发研究过程中应对此予以足够的重视。

## 4 结 语

环境友好型涂料无疑是当前和今后涂料的发展方向,高固体分涂料除了有较低 VOC、节省能源外,其生产与涂装工艺、设备、检测仪器和传统的溶剂型涂料相同,而且一次涂装的膜厚是溶剂型涂料的数倍,这些优点已引起世界业内人士的极大关注,必将成为涂料开发应用研究的热点。涂料的特点在于它是多学科的综合。随着国家对涂料研究领域的投入不断加大和聚合物技术的不断发展,一些新的低聚物和聚合物的出现,必将给高固体分涂料行业注入新的活力。纵观国内外高固体分环氧海洋防腐涂料配方中各组分的发展态势,有理由相信,高固体分环氧涂料的性能将有所新的突破,质量将有新的提升,应用将有新的进展。

## 参考文献 References

- [1] Guo Guanglin(郭光琳), Liu Rui(刘锐), Cheng Wang(程望). 重防腐涂料的技术发展状况及环保要求[J]. *Hebei Chemical Engineering and Industry*(河北化工), 2001, (3): 6-8.
- [2] Du Jianwei(杜建伟), Zhang Jing(张静), Zhang Liping(张丽萍), et al. 无溶剂环氧玻璃鳞片涂料的研制[J]. *Moder Paint & Finishing*(现代涂料与涂装), 2011, 14(6): 8

- 11.
- [3] Zhang Bin(张斌), Yu Xiaoyin(于晓颖), Meng Qingpeng(孟庆鹏). 无溶剂环氧涂料在石化行业中的应用[J]. *Shanghai Coatings*(上海涂料), 2008, 46(6): 40-43.
- [4] Zhang Chengtao(张成涛), Liu Zonglin(刘宗林), Liu Weiyun(刘蔚云). 重防腐涂料的应用与发展[J]. *Total Corrosion Control*(全面腐蚀控制), 1997, 11(4): 19-25.
- [5] Cheng Zhengtao(陈正涛). 无溶剂厚膜型环氧重防腐涂料的研究[J]. *Moder Paint & Finishing*(现代涂料与涂装), 2006, 7(4): 10-12.
- [6] Almeida E, Santos D, Fragata F, et al. Anticorrosive Painting for a Wide Spectrum of Marine Atmospheres: Environmental-Friendly versus Traditional Paint Systems[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 57: 11-22.
- [7] Du Jianwei(杜建伟), Zhang Jing(张静), Liang Hao(梁镐), et al. 超厚膜无溶剂环氧涂料的研制[J]. *Paint & Coatings Industry*(涂料工业), 2007, 37(2): 8-9.
- [8] Wang Xiujuan(王秀娟), Li Min(李敏), Ma Shengjun(马胜军). 高固体分环氧防腐涂料的制备[J]. *Coatings Technology & Abstracts*(涂料技术与文摘), 2010, (10): 8-10.
- [9] Guo Xiaojun(郭晓军), Bai Jing(白晶), Zhang Liping(张丽萍). 厚涂耐磨无溶剂环氧防腐涂料的研制[J]. *Paint & Coatings Industry*(涂料工业), 2008, 38(7): 6-062.
- [10] Song Guanwu(宋官武), Sheng Jianrong(沈建荣), Cai Qishang(蔡启上), et al. 超厚膜涂料的应用[J]. *Paint & Coatings Industry*(涂料工业), 1999, 29(3): 24-25.
- [11] Jiang Xiujie(姜秀杰), Cui Xianlin(崔显林). 海洋浪溅区钢结构超厚膜环氧涂料[J]. *Shanghai Coatings*(上海涂料), 2010, 48(1): 12-14.
- [12] Jiang Jianming(蒋健明), Chen Zhengtao(陈正涛). 厚膜型无溶剂环氧重防腐涂料的研究[J]. *Moder Paint & Finishing*(现代涂料与涂装), 2006, 7(4): 10-12.
- [13] Liu Zhi(刘志), Yang Xiaogang(杨晓刚). 超厚膜环氧重防腐涂料的耐中性盐雾性能研究[J]. *Paint & Coatings Industry*(涂料工业), 2009, 39(3): 57-60.
- [14] Shi Mingsheng(石敏先), Huang Zhixiong(黄志雄). 端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的结构与性能[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*(高分子材料科学与工程), 2008, 24(2): 47-50.
- [15] Yao Xingfang(姚兴芳), Zhang Shifeng(张世锋), Li Junwei(李军伟). 端羧基液体丁腈橡胶改性环氧结构胶的研究[J]. *Thermosetting Resin*(热固性树脂), 2008, 23(2): 33-36.
- [16] Huang Wenlin(黄文霖), Shang Guorong(单国荣), Weng Zhixue(翁志学). 双酚 A 及端羧基丁腈橡胶对环氧树脂的增韧作用[J]. *China Synthetic Rubber Industry*(合成橡胶工业), 2007, 30(2): 119-123.
- [17] Maazouz A, Sautereau H, Gerard J K. Toughening of Epoxy Networks Using Preformed Core-Shell Particles or Reactive Rubbers[J]. *Polymer Bulletin*, 1994, 33(01): 67-74.
- [18] Ramos V D, Costa H M, Soares V L P. Modification of Epoxy Resin: a Comparison of Different Types of Elastomer[J]. *Polymer Testing*, 2005, 24(03): 387-394.
- [19] Kunz S C. Morphology and Toughness Characterization of Epoxy Resins Modified with Amine and Carboxyl Terminated Rubbers[J]. *Polymer*, 1982, 23(13): 1897-1906.
- [20] Cheng Jianjun(陈建君), Jiang Zhiguo(姜志国). 端胺基聚氨酯增韧环氧树脂的研究[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学学报), 2006, 3(6): 66-70.
- [21] Kaynak C, Celikbilek C, Akovlai G. Use of Silane Coupling Agents to Improve Epoxy-Rubber Interface[J]. *European Polymer Journal*, 2003(39): 1125-1132.
- [22] Hong Xiaobing(洪晓斌), Xie Kai(谢凯), Xiao Jiayu(肖加余), et al. 有机硅改性双酚 F 环氧树脂的性能[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*(高分子材料科学与工程), 2008(2): 59-62.
- [23] Su Qiangqiang(苏倩倩), Liu Wei-qu(刘伟区), Hou Menghua(侯孟华). 有机硅改性提高环氧树脂韧性和耐热性的研究[J]. *Fine Chemicals*(精细化工), 2008, 25(1): 31-34.
- [24] Hou Yafeng(侯亚峰). 环氧树脂固化剂的发展现状与趋势[J]. *Henan Chemical Engineering and Industry*(河南化工), 2010, 27(4): 5-6.
- [25] Lu Guifang(鹿桂芳), Ding Yanbin(丁颜滨), Li Peijin(李佩瑾), et al. Mannich 反应制备壬基酚改性胺固化剂[J]. *Chemical Engineer*(化学工程师), 2001(8): 1-3.
- [26] Song Daoli(宋道理), Xie Yuehui(谢跃辉), Xu Xiaowu(许晓武). 一种新型环氧树脂固化剂的合成与性能研究[J]. *Chemistry and Adhesion*(化学与黏合), 2010, 32(5): 45-47.
- [27] Dai Zhicheng(戴志晟). 环氧树脂用天然长链取代酚醛胺固化剂[J]. *Paint & Coatings Industry*(涂料工业), 2000(8): 1-4.
- [28] Zhang Xingxi(张兴喜), Li Juan(李娟). 酚醛胺(T-31)环氧树脂固化剂之浅谈[J]. *China Adhesive*(中国胶粘剂), 2005, 14(8): 52-54.
- [29] Yang Haiwang(杨海望). 我国曼尼希型环氧树脂固化剂的现状及发展预测[J]. *Thermosetting Resin*(热固性树脂), 1997(4): 41-46.



栏特约编辑韩恩厚



特约撰稿人刘敏



特约撰稿人王晓



特约撰稿人王震宇



特约撰稿人乌学东

韩恩厚: 男, 1961 年生, 中科院金属所二级研究员、博导, “973”项目首席科学家, 国家金属腐蚀控制工程技术研究中心主任; 当选世界腐蚀组织副主席, 国际腐蚀工程师协会会员, 兼任《Corrosion Science》国际编委, 美国俄亥俄州立大学兼职教授, 中国腐蚀与防护学会副理事长; 1998 年从美国麻省理工学院回国入选中科院“百人计划”; 从事材料的腐蚀机理、腐蚀防护技术、工程结构的环境损伤寿命预测与评价研究; 2006 年获国家技术发明二等奖, 2009 年获国家科技进步二等奖, 2012 年获辽宁省科技进步一等奖, 均排名第一; 研发出多种镁合金防腐蚀技术, 已在航天和汽车规模应用, 核电材料与装备安全评价研究结果已用于核电站中; 发表论文 300 余篇, 他引 4000 余次, 国内外授权发明专利 70 余项; 2012 年获何梁何利科技进步奖。

刘敏: 男, 1965 年生, 教授, 博导, “973”项目首席科学家,

广州有色金属研究院院长, 广东省金属材料公共实验室主任, 中国材料研究学会常务理事, 广东省材料研究会常务副理事长, 中国机械工程学会表面工程分会副主任, 中国腐蚀学会高温腐蚀与防腐专业委员会副主任; 先后主持和参加“973”、“863”、国际合作、军工等项目 30 多项; 入选“新世纪国家百千万人才工程”, 享受国务院政府特殊津贴, 获国家科技进步奖二等奖 1 项、省部级一等奖 4 项、省部级二等奖 5 项; 发表论文 70 多篇, 申请专利 20 多项。

王晓: 女, 1981 年生, 工程师; 2008 年于海洋化工研究院从事水性船壳漆、飞机水性内舱涂料的研发与应用; 主要从事水性涂料的研发与应用, 在水性船壳漆、飞机水性内舱涂料、水性阻尼材料的研发和应用上取得一定的工作经验; 承担基础课题研究 1 项, 参研国家级重大课题 3 项, 参研“十一五”及“十二五”课题 2 项, 省部级课题 1 项; 发表论文 12 篇。

王震宇: 男, 1972 年生, 副研究员, 硕导; 从事专业纳米浓缩浆、纳米复合涂料、海洋重腐蚀材料; 1999 年至今在中科院金属研究所工作; 作为负责人承担了国家科技支撑计划项目, 国家金属腐蚀与防护国家重点实验室课题、中国人民解放军总装备部课题、国家电网公司科技项目、中国华能集团公司科学技术项目等; 作为骨干, 参加了国家科技支撑计划项目、国家自然科学基金重大项目、中科院战略性新兴产业计划项目等; 作为第一作者发表 20 余篇论文(其中 13 篇英文 SCI 文章, 5 篇中文 EI 文章), 授权 7 项专利; 2012 年获中国人民解放军总装备部科技进步三等奖, 和电力行业科技进步奖。

乌学东: 男, 1972 年生, 研究员, 博导; 2000 年毕业于上海交通大学化学化工学院获博士学位并留校任讲师, 2001 年晋升为副教授, 2003 年赴美国 University of Illinois at Urbana Champaign (UIUC) 化学系作访问学者 1 年,

2006 年 9 月以“团队行动”引进中科院宁波材料技术与工程研究所, 2012 年度宁波市“青年科技奖”获得者; 现任宁波材料所知识产权部主任、表面事业部副主任、中国科学院重点实验室副主任、宁波市涂料与涂装行业协会副会长等职; 长期致力于高分子表面材料、有机功能涂层、表面化学等领域的研究; 在国内外学术期刊上发表论文 60 余篇, SCI 他引次数 400 余次, 申报国家发明专利 40 余项, 授权 16 项; 近年来承担了国家科技部“973”、国家科技部重点“863”、国家自然科学基金重点基金和面上项目、浙江省重点科技创新团队、宁波市重大工业攻关等项目。

侯保荣: 男, 1942 年生, 工学博士, 中国工程院院士, 中科院海洋研究所研究员, 国家海洋腐蚀防护工程技术研究中心主任, 中日海洋腐蚀环境共同研究中心主任, 海洋防腐蚀产业技术创新战略联盟理事长; 2007 年, 作为首席科学家承担“十一五”国家科技支撑计划“海



特约撰稿人侯保荣

洋工程结构浪花飞溅区腐蚀控制技术及应用”项目, 2012 年又承担了“十二五”国家科技支撑计划“不同海洋重大海洋工程结构安全与腐蚀控制技术及其示范”; 出版专著 5 本, 其中, 日文专著《海洋腐食環境と防食の科学》被日本专家评价为“奠定了腐蚀环境研究的基础, 可以作为教科书使用”; 主编论文集 9 本, 发表论文 360 余篇, 其中 SCI、EI 论文 200 余篇, 形成了约 300 万字的论文汇编; 至今共获得发明专利授权证书 70 余项, 其中发明专利 30 余项; 共获山东省科学技术最高奖、国家科技进步二等奖、山东省科学技术进步奖、中国科学院科技进步奖、国家海洋局和青岛市科技局等奖项共 11 项。