

# 由樹脂、顏料、添加劑及催乾劑之選擇來研究防蝕水性塗料的配方

張俊文 博士譯  
德謙貿易有限公司研發部經理

原著：AL Heitkamp Cargill, Inc.  
Minneapolis, MN

## 緒論：

以工業國家而言，腐蝕所造成的損害，每年平均約消耗國民總生產毛額的3~5%。此點如屬實，則美國一年內，因腐蝕現象所造成的損失，約為美金1,100億至1,800億之鉅。

在美國，目前對能滿足揮發性溶劑限制的空乾（air-dry）防蝕塗料之需求相當迫切，尤其是在加州地區。使用鉛及鉻酸系顏料的限制也是調配防蝕塗料中的一個主要顧慮，所有的這些限制都是為了讓人們能減少暴露在危險與污染的環境中；因此，水性塗料的發展提供了在貯存及應用上能降低火災、污染等危險的優點，而優於溶劑型塗料。

水溶性及變性醇酸樹脂對空乾抗蝕塗料而言，是個合理的選擇。此塗料塗布後，如溶劑型防蝕塗料一般，可形成一連續性的塗膜。

在水溶性防蝕塗料的配方中，依其所使用成份的不同主要有下列四種選擇：

1. 樹脂的選擇
2. 抗蝕顏料的選擇
3. 抗蝕添加劑的選擇
4. 催乾劑的選擇

除了以上這些以外，塗料配方尚有其他成份，然而其選擇性均為一般性，並非針對抗蝕塗料。例如：消泡劑、底漆、填充顏料、潤濕劑及偶合劑等之選擇。

塗料調配師主要是依據配方的防蝕成效來作為選擇樹脂的標準。水性空乾醇酸樹脂為一商業化產品，具有相當良好的效果，久已為塗料工業界所接受。另一種選擇的方法是與通用的抗蝕顏料一併考慮。在水溶液中，檢驗樹脂對可溶性多價陽離子的容許度，可做為選擇樹脂的標準。滴定的方法可達到此目的。其結果詳述如下：

## 樹脂的選擇

抗蝕顏料能有效地保護鐵底材，此類顏料的作用是其能微溶於水或鹽類水溶液中，而導至鉛、鋅、鋁、鎂、鈣、鋇、鋇及其他陽離子形成。

胺中和的水溶性樹脂，因所使用胺之不同，會因可溶性多價陽離子的存在，而導至其不溶性。在1984年的The Water Borne and Higher-Solid 會議中，發表了此種滴定的方法（參考文獻1.）。從那時以後，共有六種不同的商用水溶性樹脂和六種不同的陽離子被用來作為研究。其滴定結果均非常相近，由這些結果中可看出：對不溶性者以鋇離子最好，而鉛離子最差。如表1所示。

這些數據中，亦可看出與陽離子的電動勢大小相當吻合，並顯示出以電動勢的判斷方法優於滴定方法（表1.）

表 1.：在水溶性醇酸樹脂中，六種多價陽離子之比較及其不溶性  
(水溶性樹脂中的陽離子可容許度)

可溶性陽離子	氧化價	電動勢	六種水溶性樹脂的總滴定溶積 ( ml )
BARIUM	+2	2.90	64.44
CALCIUM	+2	2.87	58.66
MAGNESIUM	+2	2.40	53.49
ZINC	+2	0.76	51.21
ALUMINUM	+3	1.70	32.2
LEAD	+2 or +4	0.12 or 0.80	32.31
			17.86

鎂、鈣和鎂離子通常在樹脂中產生白色均勻的混濁沉澱，而溶解的鉛離子則在滴定過程中；造成局部性的溶液膠化現象。在實際的油漆調配中，一般可預料會在黏度增加或溶液分層前，先有結粒產生的現象。

滴定的方法可用來作為樹脂的選擇標準。基本原則是以其對抗蝕顏料所產

生陽離子的容許度的優劣來決定。表 2. 中比較了六種水溶性醇酸樹脂對可溶性塩類的滴定，及其陽離子容許度的差別。其中最值得注意的是編號M和編號Q為相似的樹脂，但以動物油脂肪酸合成的短油型醇酸樹脂比以大豆油脂肪酸合成的短油型醇酸樹脂有較大的陽離子容許度。

表 2.：選用的水溶性醇酸樹脂及其對多價陽離子的容許度

編號	樹脂種類	油脂種類	陽離子總容許度 ( ml )
M	短油型醇酸樹脂	動物油脂肪酸	65.32
N	快乾型醇酸樹脂	混合脂防酸	49.25
O	一般型醇酸樹脂	混合脂防酸	47.64
P	酚變性醇酸樹脂	混合脂防酸	40.47
Q	短油型醇酸樹脂	大豆油脂肪酸	38.80
R	封鏈型醇酸樹脂	混合脂防酸	36.49

近一步的檢視樹脂M和樹脂Q在不同陽離子的容許度中，可發覺其對二價陽離子的差別較大；但對於鋁及鉛離子

的滴定，差別較不顯著，即鋁離子為 6.20 ml 對 6.55ml，鉛離子為 4.94 ml 對 4.12 ml，如表 3.所示。

表 3. 兩種水溶性醇酸樹脂在不同陽離子下的容許度比較

陽離子氧化價		Q樹脂 (大豆油)	M樹脂 (動物油脂肪酸)
+2	氯化鋇	7.40 ml	16.85 ml
+2	氯化鈣	6.40	14.68
+2	氯化鎂	5.95	12.60
+2	硫酸鋅	7.51	10.51
+3	硫酸鋁	6.20	6.55
+2 或 +4	醋酸鉛	4.94	4.12

(混合溶劑：正丁醇 丁基溶纖素)

表 4. 中列出不同陽離子對樹脂的不溶性差異。例如：在所有測試的樹脂中，鋇離子的可容許濃度均較鉛離子高。

表 4. 在六種不同的樹脂中，鋇離子及鉛離子容許度的比較

編號	樹脂種類	油脂種類	陽離子容許度	
			鋇離子	鉛離子
M	短油型醇酸樹脂	動物油脂肪酸	16.85 ml	4.13 ml
N	快乾型醇酸樹脂	混合脂肪酸	12.80	1.62
O	一般型醇酸樹脂	混合脂肪酸	10.35	3.45
P	酚變性醇酸樹脂	混合脂肪酸	8.65	2.78
Q	短油型醇酸樹脂	大豆油脂肪酸	7.40	4.94
R	封鏈型醇酸樹脂	混合脂肪酸	8.39	0.94

### 顏料的選擇

顏料的選擇是防蝕塗料配方中最困難的一項，即調配師很難在相同的基礎上來比較不同的顏料。Weinand 及 Osterag 曾發表了一些無機抗蝕顏料的最新發展 (參考文獻 2.)，分析抗蝕顏料在塗料系統中所造成的影響。其在塗料製造業者中，有愈來愈重要的趨勢。抗蝕顏料可用下列原則來作比較：

1. 重量對可取代重量的比較。
2. 容積對可取代容積的比較。
3. 相同成本的取代。
4. 相同結合樹脂的取代。
5. 兩種或多種抗蝕顏料的混用。

對抗蝕顏料的研究，我們是在相同容積的基礎上，比較了九種不同的抗蝕顏料。如此，除了抗蝕顏料的重量是依其比重而有所不同以外，其他原料均保持不變的重量。實驗中大約使用 2.45 加侖的抗蝕顏料而使顏料體積濃度 (PVC) 維持在 37%，用來做為比較之樹脂是選擇未變性中至短油型工業用醇酸水溶性樹脂。

表 5. 中列出九種選來作為測試用的防蝕顏料，紅色氧化鐵取代抗蝕顏料，是作為對照比較。

表 5. 水性醇酸樹脂中所選用的九種抗蝕顏料

編號	顏料種類
I	紅色氧化鐵 (無其他抗蝕顏料)
II	磷酸鋅
III	鉻酸錫
IV	鹼式鉬酸鋅鈣
V	再變性偏硼酸鋇
VI	變性偏硼酸鋇
VII	磷化亞磷酸鋅
VIII	磷化矽酸鋇鈣
IX	無水矽酸鋁
X	鹼式矽化鉻酸鉛

以所有的性質來作比較，試驗結果顯示其中有四種顏料具較佳效果。此四種顏料為磷酸鋅、鉻酸錫、鹼式鉬酸鋅鈣及再變性偏硼酸鋇。試驗方法為以冷軋鋼片為基材，塗布後經一星期空乾，再作其他性質的測試。

如表 6. 所列，塩霧試驗之結果，以鹼式鉬酸鈣為最佳；而其他三種次佳的

顏料，其耐塩霧性亦較紅色氧化鐵優良。QCT 溼度試驗中，鉻酸錫具有最佳效果。而密著性方面，終方格試驗結果，僅鹼式鉬酸鋅鈣具有與紅色氧化鐵相近的密著性。含鉻酸錫及再變性偏硼酸鋇的塗料與紅色氧化鐵一樣，經 14 天 120°F 的加熱老化試驗下，仍然可用。

表 6. 抗蝕顏料的效果比較

編號	顏料種類	塩霧試驗	溼度試驗	方格密著性	加熱老化試驗
I	紅色氧化鐵	2	4	9	合格
II	磷酸鋅	4	5	5	不合格
III	鉻酸錫	4	7	7	合格
IV	鹼式鉬酸鋅鈣	6	3	9	不合格
V	再變性偏硼酸鋇	4	5	6	合格

(註：1. 至 10. 的指標，以 10. 為最佳)

值得注意的是，含偏硼酸鋇的底漆，即使在室溫下亦不甚安定。但是在 1985 年，Mc Laurin 在紐奧爾良的 "Water Borne and Higher Solids"

會議上却發表了改善的方法，加入分散劑 Busperse 39 及硫酸鋅至分散液內，可增加其熱安定性。(參考文獻 3.)。

由以上的結果看來，抗蝕顏料中並無特出的一種能滿足塗料的所有防蝕效果；因此，下列的其他塗料特性，通常被用來作為顏料之間的比較分析。

- 1.鉛筆硬度 ( pencil hardness )
- 2.耐直接衝擊性 ( Direct impact resistance )
- 3.耐逆衝擊性 ( Reverse impact resistance )
- 4.圓錐型屈曲性 ( Conical Mandrel )

5.瓷漆光澤度 ( Enamel holdout gloss )

抗蝕添加劑的選擇

調配抗蝕塗料的添加劑，通常是為了增加塗膜對塩霧試驗的抗性及金屬被覆面的密著性。表 7. 所示，為七種不同的添加劑，其被選用來加入含磷酸鋅的底漆中，添加量則依供應廠商的建議而有所不同，約為 6. 至 10. %。

表 7. 水溶性醇酸樹脂中，所選用的七種抗蝕添加劑

編 號	添 加 劑	製 造 廠 商
XI	SICORIN RZ	BASF
XII	ALCOPHOR 827	HENKEL
XIII	重鉻酸鉍	SEVERAL
XIV	NACORR 1552	KING INDUSTRIES
XV	NACORR 1151	KING INDUSTRIES
XVI	RAYBO 85	RAYBO CHEMICAL
XVIII	ALKATERGEE	ANGUS CHEMICAL

表 8. 中列出三種較優良之添加劑，其中，耐塩霧性及方格密著性為兩種被改進的性質。在 Q C T 濕度試驗及 120

°F 加熱老化試驗中，顯示出並不因添加劑的存在而有所改進，其與磷酸鋅的添加量有直接的關係。

表 8. 抗蝕添加劑的比較

編 號	顏 料 種 類	塩霧試驗	溼度試驗	方格密著性	加熱老化試驗
I	紅色氧化鐵 ( 對照用 )	2	4	9	合 格
II	磷酸鋅	4	5	5	不合格
XI	SICORIN RZ	7	5	9	不合格
XII	ALCOPHOR 827	4	5	6	不合格
XIII	重鉻酸鉍	4	5	9	不合格

註：1. 至 10. 的指標，以 10. 為最佳

## 催乾劑的選擇

水溶性塗料的催乾是經由氧化—聚合反應，此反應依所使用的有機酸金屬鹽及其添加量的不同而有所改變。通常催乾劑的添加量必須預先試驗，以求得達成塗膜硬化和所需特性的最佳添加量。

爲了求得在水溶性醇酸樹脂中的催乾劑的最佳添加量，我們檢驗了11種不同的催乾劑，樹脂則選用抗蝕底漆配方中

的酚變性水溶性醇酸樹脂。從初步的淘汰試驗，選出其中的六種較佳之催乾劑配方作爲進一步的研究。

表9.中列出所選用的六種催乾劑及其對樹脂固成份的百分比，這些混合催乾劑均能達成類似於早期者的催乾、鉛筆硬度、逆衝擊性及方格密著性等特性。然而，在冷軋鋼上的塗膜，經一星期空乾後；於5%的塩霧試驗，168小時，就顯示出其中的差異。

表9. 酚變性水溶性醇酸紅色氧化鐵底漆中，催乾劑的比較

編號	鈷	鈣	鋅	錳	ACTIV - 8	168 小時塩霧試驗
AA	0.06 %	0.20%	0.06%	—	0.20 %	6
BB	0.06 %	0.20%	0.06%	—	—	7
CC	0.20 %	0.20%	0.20%	—	0.20 %	6
DD	—	—	—	—	—	8
EE	—	0.20%	0.20%	—	0.20 %	6
FF	—	0.20%	0.06%	0.04%	—	6

(註：1. DD及FF含有鈷、鉀綜合催乾劑。

2. 1至10的指標中，以10爲最佳。)

整體而言，對固成份中含0.2%鈷鉀綜合催乾劑是整系列中最出色者。此種鈷鉀催乾劑具有最佳之耐刮傷腐蝕及耐起水泡特性。

同樣的催乾劑亦用來分析其塗布於

冷軋鋼片，經168小時的耐QCT溼度性。結果發現其中的三種催乾劑顯示出無表面起泡的現象，僅塗膜稍微變白，如表10所示。

表10. 酚變性水溶性醇酸紅色氧化鐵底漆中，催乾劑的比較

編號	鈷	鈣	鋅	錳	ACTIV-8	168 小時 QCT 溼度試驗
AA	0.06 %	0.20 %	0.06 %	—	0.20 %	5
BB	0.06 %	0.20 %	0.06 %	—	—	8
CC	0.20 %	0.20 %	0.20 %	—	0.20 %	5
DD	—	—	—	—	—	8
EE	—	0.20 %	0.20 %	—	0.20 %	6
DD	—	0.20 %	0.06 %	0.04%	0.04 %	8

由以上的結果可知催乾劑的種類及其添加量會影響耐鹽霧性及耐溼性。因此，為得到最佳品質的塗膜，催乾劑的選擇也是非常重要的。

#### 其他原料的選擇

在水溶性塗料的配方中，其他原料的使用，如混合液劑、消泡劑、中和劑、填充顏料、矽酮添加劑及潤溼劑等也是重要因素。然而，在抗蝕塗料的配方中，樹脂、抗蝕顏料、抗蝕添加劑及催乾劑的選擇，才是對塗膜的抗蝕特性具有決定性的影響。

#### 結 論

抗蝕塗料的配方，主要決定於四種因素，即樹脂、抗蝕顏料、抗蝕添加劑和催乾劑的選擇。而滴定的方法可用來作為選擇適當的樹脂，測定其對可溶性多價陽離子的相容性；此種定性方法可用來研究多種陽離子使用於不同樹脂的效應，其結果顯示鋇、鈣及錳離子比同濃度的鋅、鋁及鉛離子為佳。

抗蝕顏料雖然能增加塗膜的耐鹽霧性，然而，耐溼度性、對金屬表面之密著性及塗料安定性亦為使用抗蝕顏料的考慮因素。

BASF的SICORIN RZ抗蝕添加劑是所有測試的添加劑中最為有效的一種。然而，此類添加劑必須先詳加分析其在室溫貯存或烤箱中的安定性。

不同的催乾劑可影響塗膜的耐鹽霧性及耐溼度性。其中鈷鉀綜合催乾劑稍優於其他的催乾劑。

綜合以上結果得知，水性塗料可經由配方的最佳化(optimization)來增進其抗蝕性。

#### 參考文獻：

1. Heitkamp, A. Air-Dry Water

Borne Primers for Metal Substrates, presented at the Water Borne and Higher Solids Coatings Symposium, February 5-7, 1984, also the Journal of Water Borne Coatings, May 1984.

2. Wienand, H. and Ostertag, H. "Recent Developments in Inorganic Anticorrosion Pigments", Modern Paint and Coatings, November 1984.
3. McLaurin, M. Formulation of High Performance Water-Reducible Alkyd Coatings Using Modified Barium Metaborate Anti-Corrosive Pigments, Presented at the Water Borne and Higher Solids Coatings Symposium, February 13-15, 1985.

\*本篇摘自：AL Heitkamp, "Formulation of Corrosion Resistant Water Borne Coatings Through Resin, Pigment, Additive, and Drier". Journal of Water Borne Coatings pp. 8-12, August 1986.