

镍金属板上有机硅树脂封闭剂的性能研究

张 晨, 刘彦军*

(大连工业大学轻工与化学工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要:以正硅酸乙酯 (TEOS)、甲基三甲氧基硅烷 (MTMS)、二甲基二甲氧基硅烷、有机硅树脂和冰醋酸为原料, 通过共聚缩合的方法制备性能优良的甲基体系有机硅树脂封闭剂, 研究了该体系中原料配比对封闭剂性能的影响, 并对于涂覆于镍板上的封闭剂膜的硬度、耐腐蚀性等进行了分析, 利用傅里叶变换红外光谱仪、电化学 (EIS, tafel) 和扫描电镜对树脂膜进行形貌和结构表征。结果表明, 当 TEOS 与 MTMS 的摩尔比为 1:0.65、有机硅树脂的质量分数为 3%、二甲基二甲氧基硅烷质量分数为 5%、pH 为 4.5 时, 镍金属板上所成膜的硬度达到 5H, 盐水浸泡实验能达到 96 h。

关键词:封闭剂; 硅树脂; 镀镍板; 电化学

中图分类号: TQ322.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)06-0158-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.06.036

Research on properties of silicone resin sealant on nickel plate

ZHANG Chen, LIU Yan-jun*

(School of Light Industry & Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: The methyl silicone resin sealant with good performance is synthesized by copolymerization and condensation of tetraethoxysilane (TEOS), methyl trimethoxysilane (MTMS), dimethyl dimethoxy silane, silicone resin and glacial acetic acid. The influences of the molar ratios among raw materials in the reaction system on the performance of sealant are investigated. The hardness and corrosion resistance of sealant film coated on the nickel-plated plate are analyzed and studied. Fourier transform infrared spectrometer, EIS and scanning electron microscopy are used to characterize the morphology and microstructure of resin film. Results show that the hardness of the sealant film formed on nickel-plated plate can reach 5 H and the immersion test in salt solution can reach 96 h when the molar ratio of TEOS to MTMS is 1:0.65, the mass content of silicone resin in the reaction system is 3%, the mass content of dimethyl dimethoxy silane is 5% and pH of reaction system is 4.5.

Key words: sealant; silicone resin; nickel-plated plate; electrochemistry

目前, 大量中低端封闭剂大都属于聚丙烯酸酯类封闭剂^[1-3], 主要用于电器工业、纺织材料等方面, 由于抗氧化性以及防腐蚀性均较差, 其处理工件后的表面膜层常常很快被腐蚀或磨损掉^[4]。近年来, 有机硅树脂以膜的形式被整料应用于无机填料或织物的复合材料^[5-8]。有机硅树脂具有极好的耐候性、高介电强度、低介电常数、高体积电阻系数和低损耗因子, 因而非常适合于电气应用, 并且还可用于防护涂层、电绝缘涂层、与胶黏剂相关的材料和成像材料^[9-11]。笔者制备了无需底涂和固化剂、操作工艺简单、硬度和耐腐蚀性强的有机硅树脂封闭剂, 将其于镀镍板上涂层处理成膜, 并对膜的性能进行了研究, 考察了不同浓度的原料及摩尔比对有机硅树脂封闭剂性能的影响以及在镍金属板上的性能变化规律。

1 实验部分

1.1 实验原料

正硅酸乙酯 (TEOS), 分析纯, 天津市科密欧化

学试剂有限公司生产; 甲基三甲氧基硅烷 (MTMS), 分析纯, 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司生产; 二甲基二甲氧基硅烷, 分析纯, 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司生产; 冰醋酸, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 异丙醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 流平剂, 分析纯, 扬州市威纳新材料有限公司生产; 有机硅树脂、去离子水、脱脂剂, 均为自制。

1.2 封闭剂涂层的制备

1.2.1 封闭剂的制备

取正硅酸乙酯 47.85 g、甲基三甲氧基硅烷 31.25 g、有机硅树脂 2.9 g、二甲基二甲氧基硅烷 5 g、异丙醇 25.15 g、去离子水 12 g、冰醋酸 0.35 g 于 250 mL 三口烧瓶中, 75℃ 反应 8 h, 制得有机硅树脂封闭剂。

1.2.2 基材表面的处理

以冷轧板为基板, 用 400 目砂纸将冷轧板打磨 1 次, 然后用 800 目的砂纸进行第 2 次打磨, 最后用 2 000 目的砂纸进行打磨。打磨完毕后用自制的脱

收稿日期: 2017-11-08; 修回日期: 2018-04-11

作者简介: 张晨 (1995-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为功能高分子精细化学品的合成与应用, 864534809@qq.com; 刘彦军 (1965-), 男, 博士后, 教授, 博士生导师, 研究方向为功能高分子材料, 通讯联系人, 2455196194@qq.com。

脂剂进行脱脂,脱脂后用去离子水冲洗干净并电镀,得到镍金属板,放在室温中自然晾干备用。

1.2.3 基材表面成膜

将制得的有机硅树脂封闭剂稀释到2%,再将镍金属板放入稀释液中,浸板1 min,取出镍金属板,并自然室温下晾30 min,随后于120℃烘干成膜。

1.3 表征及性能测试

1.3.1 红外光谱(FT-IR)表征

取一定量的有机硅树脂封闭剂于120℃下成膜。利用Spectrum Two傅里叶变换红外光谱对其进行透射红外表征。

1.3.2 膜层硬度测试

利用铅笔硬度测试仪按照GB/T 6739—1996《涂膜硬度 铅笔测定法》对镍金属板表面的封闭剂涂层硬度进行测试。

1.3.3 扫描电镜的表征

利用日本JEOL公司生产的JSM-7800F型(配有英国牛津仪器公司X-Max50能谱仪和背散射电子衍射分析仪)扫描电子显微镜对涂覆有机硅树脂封闭剂的基材板和无涂膜的基材板进行形貌表征,加速电压为15 kV。

1.3.4 耐腐蚀性电化学实验表征

利用CHI660D型电化学工作站对样品进行表征(EIS为交流阻抗,Tafel为极化曲线),测试数据用电化学工作站专用软件进行数据处理。

1.3.5 盐水浸泡实验表征

利用3.5%NaCl溶液对附有有机硅树脂封闭剂膜的镍金属板进行浸泡,观察并记录板面出现腐蚀的状态和时间,并对此进行分析。

2 结果与讨论

2.1 有机硅树脂封闭剂涂膜的红外分析

附有有机硅树脂封闭剂膜的镍金属板的红外分析结果如图1所示。

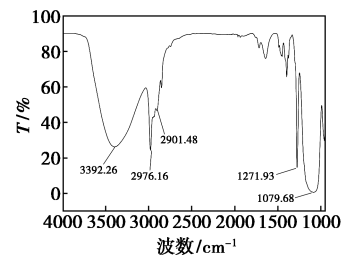


图1 有机硅树脂封闭剂涂膜的红外光谱

从图1可以看出,3 392.26 cm^{-1} 处为—OH的吸收峰,2 976.16 cm^{-1} 处为—CH₃的吸收峰,2 901.48 cm^{-1} 处为—CH₂—的吸收峰,1 271.93 cm^{-1} 处为—OH的吸收峰,1 079.68 cm^{-1} 处为—Si—O—Si—的吸收峰^[12-13]。从红外谱图还可以看出,镍金属板表面与有机硅树脂封闭剂之间形成了强烈的共价键^[14],表明有机硅树脂封闭剂的水解聚合很彻底,并且与板材的附着力很强。

(上接第157页)

- [4] Saini P, Choudhary V. Electrostatic charge dissipation and electromagnetic interference shielding response of polyaniline based conducting fabrics [J]. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 2013, (51): 112–117.
- [5] Yang Fangfang, Ma Li, Gan Mengyu, et al. Polyaniline-functionalized TiO₂-C supported Pt catalyst for methanol electrooxidation [J]. *Synthetic Metals*, 2015, 205: 23–31.
- [6] Zhou M, Zhang X, Wei J, et al. Morphology-controlled synthesis and novel microwave absorption properties of hollow urchinlike α -MnO₂ nanostructures [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 1398–1402.
- [7] Li W N, Yuan J K, Shen X F, et al. Hydrothermal synthesis of structure and shape-controlled manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(9): 1247–1253.
- [8] Machefaux E, Verbaere A, Guyomard D. Preparation of nanowires M substituted manganese dioxides by the electrochemical-hydrothermal method [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(5–6): 1315–1319.
- [9] Calvert C, Joesten R, Ngala K, et al. Synthesis, characterization, and Rietveld refinement of tungsten-framework-doped porous manganese oxide material [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(20): 6382–6388.
- [10] Cai J, Liu J, Willis W S, et al. Framework doping of iron in tunnel structure cryptomelane [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(7): 2413–2422.
- [11] Jana S, Pande S, Sinha A K, et al. A green chemistry approach for the synthesis of flower-like Ag-doped MnO₂ nanostructures probed by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(4): 1386–1392.
- [12] Qu D Y, Diehl D, Conway B E, et al. Development of high-capacity primary alkaline manganese dioxide/zinc cells consisting of Bi-doping of MnO₂ [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, 35(11): 1111–1120.
- [13] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666–669.
- [14] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385–388.
- [15] Klemens P G. Theory of thermal conduction in thin ceramic films [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2001, 22(1): 265–275.
- [16] Lv Hualiang, Ji Guangbin, et al. A novel rod-like MnO₂@Fe loading on graphene giving excellent electromagnetic absorption properties [J]. *Materials Chemistry*, 2015, 3: 5056–5064. ■

2.2 TEOS 与 MTMS 摩尔比对成膜性能的影响

将不同 TEOS 与 MTMS 摩尔比下制得的有机硅树脂封闭剂在镍金属板表面成膜,并对膜的性能进行测试,结果如表 1 所示。

表 1 TEOS 与 MTMS 摩尔比对成膜性能的影响

试样	$n(\text{TEOS}) : n(\text{MTMS})$	硬度/H	成膜状态	盐水浸泡时间/h
1号	1:1.02	2	起泡	24
2号	1:0.90	2	起泡	45
3号	1:0.82	3	不起泡	72
4号	1:0.65	5	不起泡	96
5号	1:0.52	5	不起泡	80

由表 1 可以看出,不同 TEOS 与 MTMS 摩尔比条件下合成的有机硅树脂封闭剂的性能差异很大,随着 TEOS 用量的增加涂膜的硬度和耐腐蚀性逐渐增大,当 $n(\text{TEOS}) : n(\text{MTMS})$ 为 1:0.65 时,镍金属板耐腐蚀性盐水浸泡时间最长为 96 h,且无贮藏沉淀;继续增加 TEOS 用量时,膜硬度不再上升,但镍金属板耐腐蚀性开始下降;随着 TEOS 用量的增加成膜状态呈逐渐上升趋势,镍金属板面烘干过程中成膜不起泡。由此得出,TEOS 与 MTMS 摩尔比为 1:0.65 时,镍金属板上封闭剂的成膜性能较好。

2.3 反应体系有机硅树脂质量分数对成膜性能的影响

将原料中不同质量分数的有机硅树脂投入的条件下制得的有机硅树脂封闭剂在镍金属板表面成膜,考察有机硅树脂质量分数对膜的性能的影响,结果如表 2 所示。

表 2 有机硅树脂质量分数对成膜性能的影响

试样	$w(\text{有机硅树脂})/\%$	硬度/H	成膜状态	盐水浸泡时间/h
6号	1	2H	不起泡	30
7号	2	2H	不起泡	48
8号	3	4H	不起泡	90
9号	4	4H	起泡	84
10号	5	4H	起泡	72

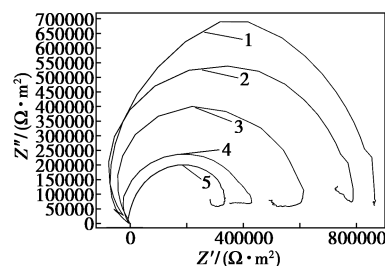
由表 2 可以看出,有机硅树脂对成膜的硬度、成膜的状态及耐腐蚀性盐水浸泡时间有很大影响。当有机硅树脂质量分数为 3% 时,膜的硬度最大达到 4H,质量分数继续增加,膜的硬度不再变化;随着有机硅树脂质量分数的增加,成膜状态逐渐降低,当有机硅树脂质量分数为 3% 时,成膜仍处于不起泡的状态,但继续增加有机硅树脂质量分数,成膜表面在

烘干过程中会发生起泡;当有机硅树脂质量分数逐渐增加时,耐腐蚀性盐水浸泡时间也在增加,当有机硅树脂质量分数为 3% 时达到最高 90 h,当继续增加有机硅树脂质量分数,耐腐蚀性盐水浸泡时间减少;由于逐渐增加有机硅树脂质量分数时,TEOS 含量也在相应减少,使得体系水解聚合度降低,对有机硅树脂封闭剂造成影响^[15-16]。

2.4 耐腐蚀性电化学分析

2.4.1 交流阻抗(EIS)表征

改变溶液中二甲基二甲氧基硅烷的质量分数,考察其在不同质量分数下的耐腐蚀性,并作交流阻抗图(EIS),结果如图 2 所示。



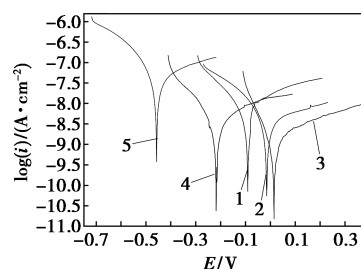
1—5%;2—6%;3—4%;4—3%;5—7%

图 2 有机硅树脂封闭剂涂膜对镍金属板 EIS 电化学图

由于 EIS 图半径越大表明其耐腐蚀性越强^[17],图 2 中曲线 1 的半径最大,所以当二甲基二甲氧基硅烷质量分数为 5% 时,其镍金属板的耐腐蚀性能最好。

2.4.2 极化曲线(Tafel)表征

改变有机硅树脂封闭剂中 pH,考察不同 pH 下的耐腐蚀性,并作相应的极化曲线图(Tafel),结果如图 3 所示。



1—pH=3.5;2—pH=4;3—pH=4.5;4—pH=5;5—pH=5.5

图 3 有机硅树脂封闭剂涂膜对镍金属板 Tafel 电化学图

从图 3 可以看出,随着 pH 的增加,腐蚀电位向越来越正的方向移动,说明提高溶液中 pH 能有效地抑制电化学腐蚀反应中的阳极氧化反应^[18],从而

降低镍金属板的腐蚀速率;当 pH 为 4.5 时,自腐蚀电流密度比其他镍金属板的自腐蚀电流密度都有所下降,说明此时镍金属板防腐性能最强^[19-20];当 pH 超过 4.5 时,镍金属板的自腐蚀电流密度又有所提高,说明溶液中 pH 过高会大大提高镍金属板的腐蚀速率。由此得出,当 pH=4.5 时,有机硅树脂封闭剂在镍金属板上的涂膜耐腐蚀性最强。

2.5 对镍金属板上成膜的扫描电镜分析

对空白和附有有机硅树脂封闭剂膜后的镍金属板表面形貌用 SEM 扫描电镜进行表征,结果如图 4 所示。

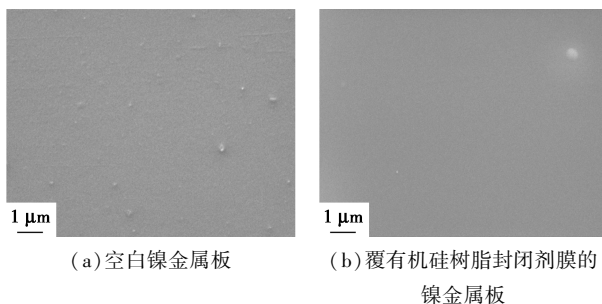


图 4 有机硅树脂涂膜的 SEM 图

由图 4 可以看出,空白镍金属板表面凹凸不平,有划痕和许多瑕疵;覆有机硅树脂封闭剂膜的镍金属板表面形成了一层光滑、致密、均匀、连续的膜。因此,有机硅树脂封闭剂能很好地铺展在镍金属板表面,对镍金属板的形貌有很大改善,并提升其耐磨性。

3 结论

当 TEOS 与 PTMOS 摩尔比为 2:3,有机硅树脂质量分数为 3%,二甲基二甲氧基硅烷质量分数为 5%时,制得的有机硅树脂封闭剂在镍金属板表面可形成致密的涂膜,膜的硬度为 5H,盐水浸泡时间为 96 h,在烘干成膜时不起泡。

参考文献

[1] Frau A, Pernites R B, Advincula R C. A conjugated polymer network approach to anticorrosion coatings: Poly(vinylcarbazole) electrodeposition[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, (20): 9789-9797.
 [2] Carrasco P M, Cortazar M, Ochoteco E, et al. Comparison of surface and bulk doping levels in chemical polypyrroles of low, medium and high conductivity[J]. Surf Interface Analysis, 2007, (39): 26-32.
 [3] Yoon H, Chang M, Jang J. Formation of 1D poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanomaterials in reverse microemulsions and their application to chemical sensors[J]. Adv Funct Mater, 2007, (17): 431-436.

[4] 潘慧铭,黄素娟,林满辉,等.有机硅封闭剂及其性能的研究[J].中国胶粘剂,2005,14(2):15-17.
 [5] 李贤成.水溶性有机硅金属封闭剂[J].电镀与环保,2009,29(5):19-21.
 [6] Naderi R, Arman S Y, Fouladvand S H. Investigation on the inhibition synergism of new generations of phosphate-based anticorrosion pigments[J]. Dye Pigments, 2014, (105): 23-33.
 [7] Rashvand M, Ranjbar Z. Effect of nano-ZnO particles on the corrosion resistance of polyurethane-based waterborne coatings immersed in sodium chloride solution via EIS technique[J]. Prog Org Coat, 2013, (76): 1413-1417.
 [8] Arman S Y, Ramezanzadeh B, Farghadani S, et al. Application of the electrochemical noise to investigate the corrosion resistance of an epoxy zinc-rich coating loaded with lamellar aluminum and mica-ceous iron oxide particles[J]. Corros Sci, 2013, (77): 118-127.
 [9] Criado M, Sobrados I, Sanz J. Polymerization of hybrid organic-inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FT-IR and NMR techniques[J]. Prog Org Coat, 2014, (77): 880-891.
 [10] 周亭亭,杨建军,吴庆云.有机硅改性水性聚氨酯的研究进展[J].化工新型材料,2010,38(9):69-71.
 [11] Palimi M J, Rostami M, Mahdavian M, et al. Application of EIS and salt spray tests for investigation of the anticorrosion properties of polyurethane-based nanocomposites containing Cr₂O₃ nanoparticles modified with 3-amino propyl trimethoxy silane[J]. Prog Org Coat, 2014, (77): 1935-1945.
 [12] 徐关庆,储荣邦,罗家柱.高耐蚀性锌铁低磷三元合金电镀工艺的开发与研究第二部分——低铬彩钝工艺及钝化液、钝化层的性能[J].电镀与涂饰,2012,31(12):5-8.
 [13] Ji W, Hu J, Liu L, et al. Enhancement of corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with GPTMS silane monomer[J]. Adhes Sci Technol, 2008, (22): 77-92.
 [14] Ji W, Hu J, Liu L, et al. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers[J]. Coat Technol, 2007, (201): 4789-4795.
 [15] 陈宇宏,柳沂翔,詹茂盛.正硅酸乙酯为无机组前驱体的聚碳酸酯耐磨涂层[J].功能材料,2012,8(43):1084-1088.
 [16] 邓稳,王庭慰.有机硅增硬涂层的制备以及固化分析[J].涂料工业,2008,38(8):34-36.
 [17] Ananda Kumar S, Balakrishnana T, Alagar M, et al. Development and characterization of silicone/phosphorus modified epoxy materials and their application as anticorrosion and antifouling coatings[J]. Prog Org Coat, 2006, (55): 207-217.
 [18] Gonzalez-Garc Y, Gonzalez S, Souto R M. Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection[J]. Corros Sci, 2007, (49): 3514-3526.
 [19] Ramezanzadeh B, Attar M M. Studying the corrosion resistance and hydrolytic degradation of an epoxy coating containing ZnO nanoparticles[J]. Mater Chem Phys, 2011, (130): 1208-1219.
 [20] Ping W, Guohua T B, Haizhuo Y, et al. Synthesis of a novel organic-inorganic hybrid mesoporous silica and its flame retardancy application in PC/ABS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, (98): 1022-1029. ■