

锆离子交联剂固化水性环氧树脂 涂层防腐性能的研究

胡宗贵¹, 朱桂生¹, 高延敏², 黄 诚^{1*}

(1. 江苏索普(集团)有限公司, 江苏 镇江 212006; 2. 江苏科技大学, 江苏 镇江 212003)

摘要: 水性环氧树脂是重要的防腐材料, 新型水性交联剂是解决水性防腐涂料耐腐蚀性低的重要途径, 选择具有一定钝化性能的锆离子作为水性环氧树脂交联剂, 在利用其钝化性的同时还可改变膜的致密性。研究结果发现, 锆离子螯合后可以极大地改善金属的防腐性能, 添加锆离子交联剂可以明显提高涂层的阻抗值, 且最佳的添加质量分数为 5%。

关键词: 水性防腐涂料; 环氧树脂; 锆金属离子交联剂

中图分类号: T

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)07-0167-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.07.034

Study on anticorrosion performance of waterborne epoxy ester resin coating cured by zirconium ion crosslinker

HU Zong-gui¹, ZHU Gui-sheng¹, GAO Yan-min², HUANG Cheng^{1*}

(1. Jiangsu Sopo (Group) Co., Ltd., Zhenjiang 212006, China;

2. Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: Water-borne epoxy resin is an important anticorrosive material. New water-borne crosslinking agent is an important way to solve the problem of low corrosion resistance of water-borne anticorrosive coatings. Zirconium ion with certain passivation property is selected as a crosslinking agent for water-borne epoxy resin, while using its passivation property, the densification of film can be changed by crosslinking ability of metal ions. Study results show that zirconium ion after chelated can improve greatly the corrosion resistance of metals. Adding zirconium ion crosslinking agent can obviously improve the impedance value of the coating and the optimum content of zirconium ion crosslinking agent is 5%.

Key words: waterborne anticorrosive coatings; epoxy resin; zirconium metal ion crosslinking agent

环氧树脂是重要的防腐材料, 近年来随着水性涂料的发展, 水性环氧涂料的交联剂得到高度的重视^[1-4]。虽然研究人员在水性环氧涂料的交联剂方面进行了不懈的探索, 但是所开发出的固化剂因为与环氧树脂以及水相容性差、交联不完全, 导致现有的交联剂难以满足实际要求, 迫切需要开发新型的水性交联剂。

针对这一技术难题, 笔者依据环氧树脂结构的特点, 采用水溶性的金属锆离子作交联剂, 在利用其钝化性能的同时, 研究锆离子与水性环氧树脂交联性和涂层耐腐蚀性。通过傅里叶红外吸收光谱确定其反应过程, 并且对涂层的防腐能力进行了测试。

1 实验方法与步骤

首先将规格为 120 mm×70 mm×5 mm 的冷轧钢板经 400[#]、800[#]和 1 200[#]的砂纸逐级打磨到等级为

Sa 2。称取 3 份 10 g 水性环氧树脂, 分别加入质量分数为 2%、5%、8% 的锆离子交联剂, 在常温下连续搅拌 10 min, 并将此 3 个样品分别标记为 ET2、ET5 和 ET8。将 30 g 的水分别加入到混合物中, 继续搅拌 10 min。最后将所制备的水性环氧树脂成膜混合物用刷子刷在处理过的冷轧钢板上, 并且通过漆膜测厚仪进行测量, 保持涂层的厚度为 (65±5) μm。然后将所制备的涂层在 80℃ 的鼓风干燥箱中干燥 3 h。同时作为对照试验, 相同水性环氧树脂防腐涂层在不加任何固化剂的情况下按照上述步骤进行制备。

2 分析与讨论

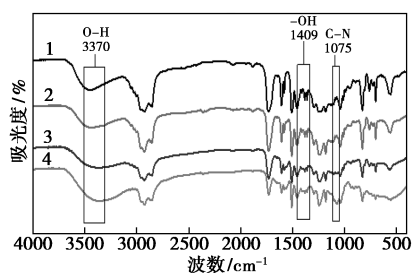
2.1 傅里叶红外吸收光谱 (FT-IR)

为研究锆离子交联剂与环氧的—OH 之间发生交联反应, 对样品进行傅里叶红外吸收光谱测试, 结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 锆离子能与环氧

收稿日期: 2018-10-31; 修回日期: 2019-05-17

作者简介: 胡宗贵 (1971-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事煤化工、精细化工、医药化工产品生产和研究, hcaaaa@126.com; 黄诚 (1966-), 男, 本科, 工程师, 主要从事煤化工、精细化工、医药化工产品生产和研究, 通讯联系人, 1538553321@qq.com。

树脂的—OH 进行交联,随着锆离子的浓度变化,其交联密度不同。



1—水性环氧树脂;2—ET2;3—ET5;4—ET8

图 1 水性环氧树脂、ET2、ET5 和 ET8 涂层的傅里叶红外吸收光谱图

2.2 涂层腐蚀前后微观形貌

利用场发射观察涂层的表面形貌,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,未添加任何锆离子交联剂的水性环氧树脂表面存在许多的褶皱,添加锆离子交联剂的 ET2、ET5 和 ET8 涂层的表面光滑。实验中还发现,随着固化剂质量分数的增加,涂层表面也变得更加光滑。表明添加了锆离子交联剂可以提高环氧树脂涂层的屏蔽性能与耐腐蚀性。

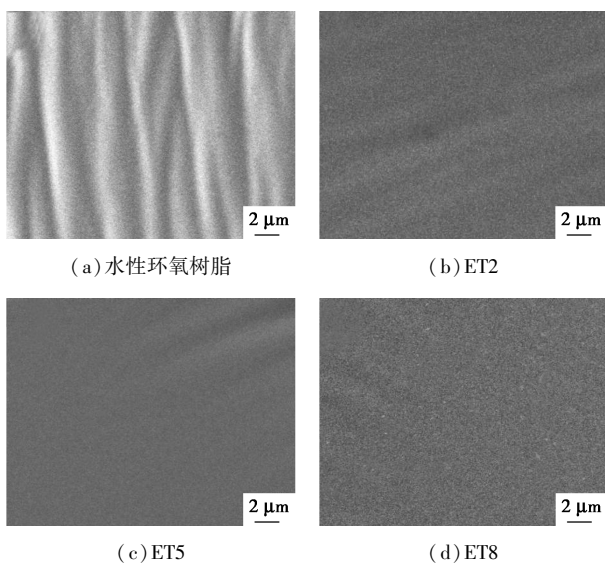
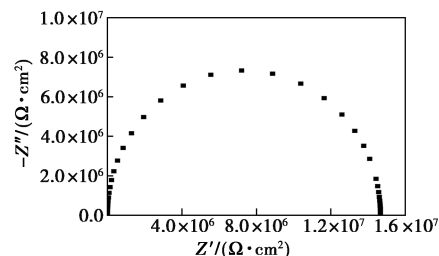


图 2 水性环氧树脂、ET2、ET5、ET8 涂层的场发射扫描电镜图

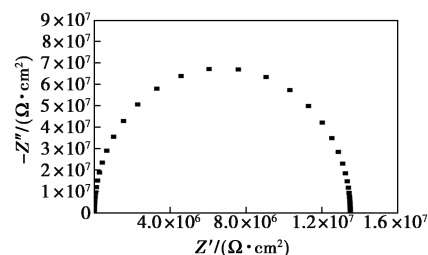
2.3 涂层的电化学阻抗测试

加入与未加入锆离子交联剂的电化学阻抗测试(EIS)谱,如图 3 所示。由图 3 可以看出,添加锆的容抗弧明显比未添加的要大得多。同时对图 3 中的电路图进行拟合,其在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 10 d 的电化学数据如表 1 所示。由表 1 中可以看出,未添加固化剂的水性环氧树脂涂层的阻抗值比较小,其阻抗值为 $1.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。而添加不同质量分数

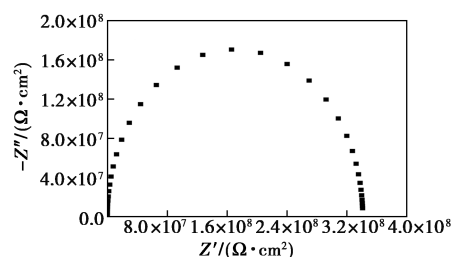
锆离子交联剂的涂层的阻抗值要高 1 个数量级,ET2、ET5、ET8 涂层的阻抗值分别为 1.4×10^8 、 3.4×10^8 、 $1.6 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。



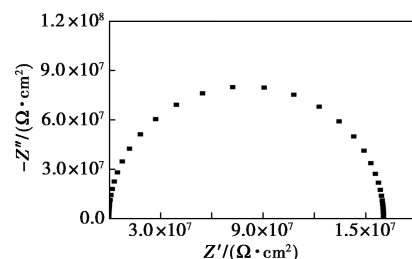
(a) 水性环氧树脂



(b) ET2



(c) ET5



(d) ET8

图 3 水性环氧树脂、ET2、ET5、ET8 涂层浸泡 10 d 后的电化学阻抗图

表 1 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 10 d 的电化学阻抗参数

涂装系统	$R_c / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	C_c / F	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	C_{dl} / F	等价物用于 EIS 数据拟合的电路模型
环氧树脂	1.5×10^7	8.8×10^{-10}	—	—	A
3%	1.4×10^8	8.7×10^{-10}	—	—	A
5%	3.4×10^8	1.2×10^{-9}	—	—	A
8%	1.6×10^8	5.2×10^{-10}	—	—	A

2.4 涂层的盐雾实验测试

为缩短盐雾实验的测试时间,选择腐蚀速率最快的铜加速盐雾实验(CASS)。经过5 d铜加速盐雾实验后的表面形貌如图4所示。从图4中可以看出,未添加锆的腐蚀锈层深度较深,宽度较宽;添加了锆离子交联剂的涂层耐腐蚀性明显改善。尤其是ET5涂层表面未出现任何腐蚀,即使是在划线处也未出现任何变化。由此可以看出,添加质量分数5%的锆能进行充分的交联。然而,过量锆的性能并不好,也会出现锈迹。综上所述,适量锆离子交联剂可以提高涂层的交联密度,提高涂层的耐腐蚀性能。

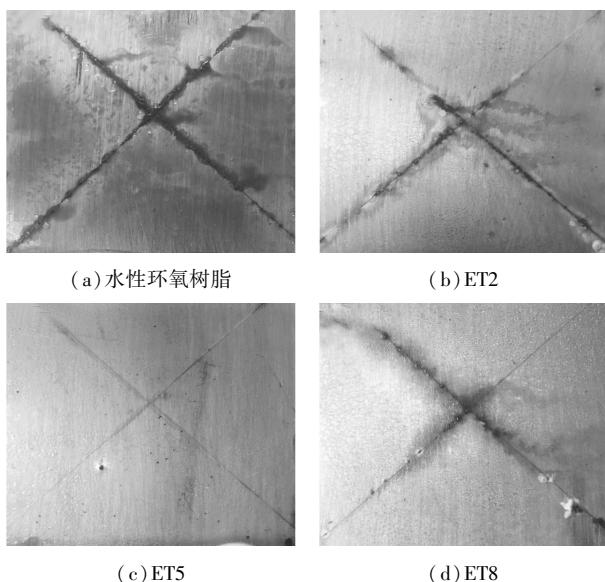


图4 涂层经过5 d铜加速盐雾实验后的外观形貌图

3 结论

(1) 锆离子与有机物螯合可以作为水性环氧树脂交联剂,即乙二醇螯合锆酸四丁酯并接枝三乙醇胺制备的锆离子交联剂可以作为水性环氧树脂的交联剂。

(2) 锆离子交联剂可改善涂层固化情况。电化学阻抗测试中,未添加锆离子交联剂的涂层、ET2、ET5、ET8的阻抗分别为 1.5×10^7 、 1.4×10^8 、 3.4×10^8 、 $1.6 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。添加锆离子交联剂可以明显提高涂层的阻抗值,并且最佳的添加质量分数为5%。

(3) 交联后涂层增加了疏水性,添加5%的锆离子交联剂的防腐性能最好。

参考文献

- [1] Ecco L G, Fedel M, Deflorian F, *et al.* Waterborne acrylic paint system based on nanoceria for corrosion protection of steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 96: 19-25.
- [2] Zuo Yinze, Chen Liang, Shi Xingling, *et al.* Study on corrosion resistance of epoxy ester coating cross-linked by a new type of titanium ion curing agent[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 115, 86-93.
- [3] Yang L, Xie Z, Li Z. Studies on acrylate copolymer soap-free waterborne coatings crosslinked by metal ions[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 74(1): 91-96.
- [4] Raj M M, Patel H V, Patel N V, *et al.* High performance water borne coatings from epoxy resin and novel acrylamide based curing agents[J]. *Archives of Applied Science Research*, 2014, 6: 35-46. ■

二氧化碳加氢制甲醇中试放大试验取得阶段性成果

近日,中国科学院大连化学物理研究所催化与新材料研究中心与中石油合作开展的二氧化碳加氢制甲醇研究取得阶段性成果:中试撬块装置在中石油大庆化工研究中心一次开车成功,单程 CO_2 转化率可达20%,甲醇选择性可达70%(在有机液相产品中甲醇纯度>99.9%),并实现了稳定运行。中试试验还完成了小试规律验证、放大效应考察、工艺条件优化、基础数据采集等工作。此外,万吨级装置的技术工艺包开发也在此基础上同步进行。

利用核能或可再生能源电解水制氢,与捕获的 CO_2 发生化学反应合成甲醇,可以实现电能到化学能的转换与存储。该研究团队基于前期研究基础,开发出新型 CO_2 加氢制甲醇催化剂。在此基础上,将 CO_2 加氢过程作为独立的化工单元进行完整设计,建成了全流程撬块式 CO_2 加氢装置,可以灵活应用于分布式能源网络。该中试装置的开车成功,是大连化物所与中石油针对未来新能源发展趋势进行的一次前瞻性的探索与尝试,将为 CO_2 资源化利用提供技术示范。(中化新网)