

纳米改性有机硅环氧耐粘附涂层的制备

李楠, 陈晔*

(南京工业大学机械与动力工程学院, 江苏南京 211816)

摘要:以有机硅改性环氧树脂为基体, 添加纳米二氧化硅及硅烷偶联剂等助剂, 研制出一种低温固化的、可用于化工设备的耐粘附涂料。当有机硅树脂质量分数达到 40% ~ 45%, 纳米二氧化硅质量分数达到 9.3%, 制得的耐粘附涂料性能良好, 喷涂后所得涂层的表面能为 7.23 mJ/m², 接触角达到 153.56°, 与底材的附着力达到 1 级, 硬度为 3H ~ 4H。大大缓解了化工设备表面的结垢问题, 延长检修周期, 降低生产成本。

关键词:有机硅改性环氧树脂; 纳米二氧化硅; 耐粘附涂层

中图分类号: TQ630.6; TQ050.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0093-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.022

Development of nano-modified silicone epoxy resin non-stick coating

LI Nan, CHEN Ye*

(College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

Abstract: A low-temperature cured non-stick coating for chemical equipment is developed by using organic silicane modified epoxy resin as the binder and adding nano-silica powder, silane coupling agents and other additives. When the content of organic silicane modified epoxy resin is 40% - 45% and nano-silica powder content is 9.3%, the obtained coating has good non-sticking performance and low surface energy (7.23 mJ/m²). The contact angle can achieve 153.56°. The adhesion between the coating and substrate belongs to 1 level. And the hardness is 3H-4H. This non-sticking coating greatly eases the surface fouling problem of chemical equipment, which can extend the maintenance cycle and reduce production costs.

Key words: organic silicane modified epoxy resin; nano-silica; non-stick coating

化工设备在实际的生产运行过程中会出现表面结垢, 表面结垢导致设备的检修周期缩短, 提高了生产成本, 对设备壁面造成损害, 从而降低设备的使用寿命。针对上述问题, 一般有 2 种解决方法: 一种是通过改变反应中催化剂的粒径和活性, 减少频繁开停车次数, 控制釜内合适的液固物质相比等方式来缓解反应釜壁面结垢问题, 通过此种方法可以在一定程度上延长反应釜的使用寿命^[1]; 二是直接采用易腐蚀性材料制造某些特殊用途的化工设备, 利用介质对壁面的腐蚀, 达到脱粘除垢的目的。但上述 2 种途径均无法杜绝设备结垢问题, 生产效率低及生产成本高的问题依旧存在。

有机硅改性环氧树脂不但具有环氧树脂所具有的良好粘结性、成膜性及耐化学品等优点, 还具有有机硅的低表面能、高柔韧性等优点。

笔者以降低表面能, 提高接触角为目的, 采用有机硅改性环氧树脂为基体, 开发耐粘附涂料。喷涂于设备表面, 旨在提高保护设备壁面的同时提高其耐粘附性能, 从而达到延长设备使用寿命, 降低生产成本的目的。

1 试样的制备

1.1 主要原料和工艺设备

原料: 混合溶剂, 自配; 有机硅改性环氧树脂; 固化剂; 气相二氧化硅; 硅烷偶联剂; 其他成膜各类助剂, 均为市售。

设备: 搅拌机; 超声分散机; 喷涂系统; 接触角测量仪; 硬度仪; 附着力测试仪; 扫描电镜。

1.2 涂料制备工艺

制备工艺流程如图 1 所示。

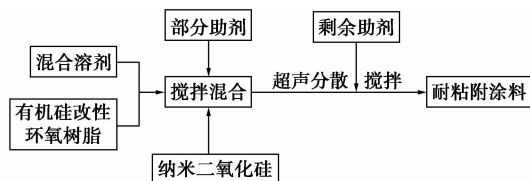


图 1 制备工艺流程

先根据溶解度参数配制合适的混合溶剂。向溶剂中加入有机硅改性环氧树脂、部分助剂和气相二氧化硅, 搅拌直至二氧化硅粉体被全部浸润。用超

声分散机对其分散约 30 min 后,再加入剩余助剂,搅拌 15 min 后出料,即得涂料体系。

1.3 喷涂工艺

1.3.1 基材处理

选用尺寸为 120 mm × 30 mm × 3.5 mm 的铜板作为喷涂样片。先用碱液浸泡去油脂,然后用丙酮进行擦拭,再用大量去离子水清洗,最后烘干即可。

1.3.2 喷涂工艺

将配制好的涂料与固化剂进行搅拌混合,然后使用重力式喷枪对处理好的铜板试样进行涂料喷涂。喷好后的样片在烘箱中 150℃ 烘烤 1.5 h 固化成膜。

2 性能检测

2.1 基本性能检测

样片固化成膜后,待完全冷却后放置 24 h 以上后进行基本性能检测,其基本性能检测项目及结果如表 1 所示。

表 1 涂层的基本性能检测

项目	结果
外观	涂层平整
硬度(铅笔测定法)/H	3~4
附着力	1 级
耐热性(80℃, 30 d)	无变化
10% NaOH 溶液浸泡 7 d	无变化
10% H ₂ SO ₄ 溶液浸泡 7 d	无变化
10% NaCl 溶液浸泡 7 d	无变化

从表 1 中可以看出,纳米改性有机硅环氧耐粘附涂层的基本性能达到指标要求,并具有良好的耐介质性能,可用于化工设备领域。

2.2 接触角测试

涂层与液体的静态接触角大小是判断涂层表面能大小的指标^[2]。根据著名的杨氏方程可知,固体表面能越小,接触角越大,液体在固体表面越不容易铺展;反之,固体的表面能越大,接触角越小,液体在固体表面越容易铺展。接触角大小与耐粘污程度的关系如表 2 所示。

从表 2 可以看出,纯水液滴在涂层表面上以接触角为 90° 作为分界线。当 $\theta < 90^\circ$ 时,涂层表面具有润湿性,随着角度的减小,涂层表面亲水性增强,最终达到超亲水状态,污物粘附在水膜上,通过冲刷

表 2 粘污程度与纯水液滴在涂层表面上的接触角的关系

纯水液滴在涂层表面的接触角/(°)	粘污程度
0~20	无粘污
21~30	几乎无粘污
31~50	稍有粘污
51~70	有粘污
71~90	粘污严重
91~95	有粘污
96~110	稍有粘污
110~120	几乎无粘污
120 以上	无粘污

即可达到无粘污效果。当 $\theta > 90^\circ$ 时,涂层表面不具有润湿性,随着角度的增大,表面憎水性增强,最终达到超疏水状态,涂层表面能极低,污物无法粘附在表面。笔者采用使涂层表面具有疏水特性的设计思路,因此测试所得的接触角越大,涂层不粘性能越好。

利用 JCY-2 型接触角测定仪对耐粘附涂层表面接触角进行测量。将 2 μL 的纯水液滴垂直的滴在样片表面,静置 30s 后采集图像,然后采用 $\theta/2$ 法进行接触角的测量。测试所得的涂层表面接触角能够达到 153.56°,而未进行喷涂的样片表面接触角在 83° 左右。二者测试所得的接触角图像如图 2 和图 3 所示。从图 2、图 3 可以看出,喷涂过的样片表面的液滴表现出明显的疏水性,不能在涂层表面展开,有较低的表面能,大小为 7.23 mJ/m^2 ,远小于未进行喷涂的表面,其表面能为 55.5 mJ/m^2 。



图 2 所制涂膜表面接触角



图 3 无涂膜表面接触角

3 结果与讨论

3.1 树脂的选择及其用量对涂层附着力与接触角的影响

成膜树脂的选择对整个涂料体系的性能起着至关重要的作用。根据实际工况,确定出涂层固化所需条件为常温或低温固化,在几种可常温或低温固化的树脂中,通过测定这几种树脂对纯水液滴的接触角,选择出具有低表面能的树脂,具体数据如表3所示。

表3 几种树脂对水的接触角大小

树脂	环氧树脂	丙烯酸树脂	不饱和聚酯树脂	氟树脂	有机硅改性环氧树脂
接触角大小/(°)	41	60	64	91	93

从表3中可以看出,氟树脂和有机硅改性环氧树脂对水的接触角相对较大,与其他几种树脂相比,二者具有较低的表面能 50.33 mJ/m^2 和 49.04 mJ/m^2 ,且表现出明显的憎水特性。综合考虑到实际工况,因此在实验中选择耐化学品性更好的有机硅改性环氧树脂作为成膜树脂。

本实验中所选用的成膜基料为有机硅改性环氧树脂,其之所以能具备低表面能,原因是该树脂引入了Si—O键,Si—O的键能(425 kJ/mol)比C—C键的键能(345 kJ/mol)高^[3],与此同时有机硅改性环氧树脂还具有良好的憎水性、耐化学品稳定性、防腐性等,故选择有机硅改性环氧树脂作为成膜树脂。有机硅环氧树脂的质量分数对涂层附着力和液体接触角的影响如表4所示,由表4可知,起初随着有机硅改性环氧树脂在涂料中含量的增加,涂层附着力逐渐增大,并且涂层与水的接触角也逐渐增大,有机硅改性环氧树脂的量增大到一定值时,附着力与接触角开始降低。当有机硅改性环氧树脂的质量分数在40%~45%时,涂层附着力可达到1级,与水的接触角可达到 134.75° 。

表4 有机硅改性环氧树脂用量对涂层附着力与水接触角的影响

有机硅改性环氧树脂的质量分数/%	30~35	35~40	40~45	45~50	50~55
附着力/级	2	2	1	1	2
涂层与水的接触角/(°)	114.34	126.42	134.75	131.14	124.90

涂层的内应力主要来源于涂料固化过程中体积

收缩产生的收缩应力,是影响涂层附着力的主要因素^[3]。在涂料中提高填料的质量分数可以减小涂料固化过程中的收缩,减小内应力,进而达到提高附着力的作用。如果树脂质量分数较低而填料质量分数较高,则会造成填料与树脂无法充分接触,二者不能进行有效的粘结,进而使得涂层的附着力降低;反之,如果树脂质量分数过高,则会导致涂层脆性增加,内应力增大,涂膜龟裂,也会降低涂层的附着力。

3.2 SiO₂质量分数对涂层表面结构的影响

本实验中所用填料是经过硅烷偶联剂改性的纳米二氧化硅,平均粒径为 16 nm 。纳米二氧化硅具有纳米材料所有的纳米效应如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子效应等。将纳米二氧化硅加入到涂料中不仅可以提高涂层的力学性能,还可以改变涂层表面的微观结构,增加表面微观结构的粗糙度,使其表现出“荷叶效应”。“荷叶效应”即类似荷叶这样的超疏表面是由包含微米级和纳米级的乳突形成的多肌肤和粗糙表面结构,并且结合了某种低表面能物质共同构成^[4]。实验中,通过添加纳米二氧化硅填料,增加涂层表面微观结构的粗糙度,使涂层表面具有乳突状的微观结构,粗糙度因子增大,使涂膜的表面能降低,提高涂层的疏水角。未加纳米二氧化硅和加入纳米二氧化硅的涂层表面对比如图4所示。

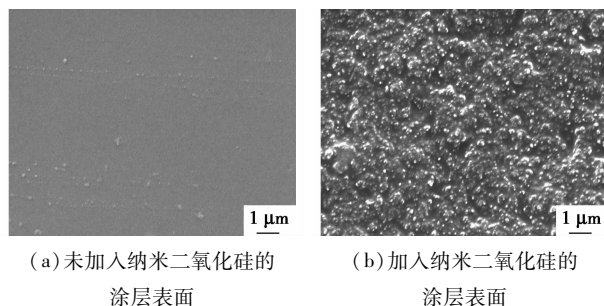


图4 未加纳米二氧化硅和加入纳米二氧化硅的涂层表面对比

由图4可以看出,未加入纳米二氧化硅的涂层表面光滑,通过测试可得到涂层表面接触角为 93.4° ,而加入纳米二氧化硅的涂层表面可观察到凹凸不平的粗糙表面,构成表面粗糙结构,从而使涂层与液体的接触角大幅度增大,表现出涂层的疏水性能,经过测量得到涂层表面接触角为 146° 。

同时,纳米二氧化硅的质量分数对涂层液滴接触角大小的影响如表5所示。

表 5 纳米二氧化硅的质量分数对涂层液滴接触角大小的影响

纳米二氧化硅质量分数/%	0	1.6	3.2	4.7	6.2
液滴接触角大小/(°)	93.40	112.69	115.32	116.34	130.50
纳米二氧化硅质量分数/%	7.6	8.0	8.6	9.3	10.0
液滴接触角大小/(°)	133.32	137.46	142.55	153.56	152.33

从表 5 可以看出,随着纳米二氧化硅在涂料中质量分数的增多,对应的液滴接触角也在逐渐增大,在质量分数从 0 ~ 10.0% 的过程中,接触角的变化幅度较小,这主要是因为表面粉体间仍存在大量间隙,不致密。当质量分数达到 9.3% 时,接触角大小达到峰值,表面致密度达到最大,继续加大质量分数,表面粉体间隙变大,使得表面再次变得不致密,导致接触角的减小。

3.3 其他助剂用量的确定

根据选定的成膜树脂和填料选择出相应的助剂,其分别是消泡剂、分散剂、流平剂和硅烷偶联剂,如表 6 所示。

表 6 涂料助剂

助剂	分散剂	消泡剂	流平剂	硅烷偶联剂
规格	德谦 904S	德谦 5500	德谦 435	KH560

通过对其用量进行正交试验,确定各类助剂用量的最优值。正交试验各因素及对应水平如表 7 所示。

表 7 正交试验的因素及其水平

	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D
	w(消泡剂)/%	w(分散剂)/%	w(流平剂)/%	w(硅烷偶联剂)/%
水平 1	0.8	1.6	0.08	1
水平 2	0.5	2.4	0.17	2
水平 3	0.2	10	0.27	3

采用编号为 $L_9(3^4)$ 的正交试验表设计方案^[6],如表 8 所示。

从表 8 可知,各因素对涂层接触角大小的影响程度为: $D > C > B > A$ 。最优的方案为 $D_3C_3B_2A_1$ 。对照正交设计表,并未有这个实验方案,与之最接近的是 5 号实验 $D_3C_3B_2A_2$,该方案所得涂层的接触角达到 133.2°。如果对方案 $D_3C_3B_2A_1$ 进行实验,所测得的接触角为 134.3°,实际上与 5 号实验结果基

表 8 正交试验结果

序号	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D	接触角/(°)
1	1	1	3	2	125.6
2	1	2	1	1	121.4
3	1	3	2	3	128.1
4	2	1	2	1	110.2
5	2	2	3	3	133.2
6	2	3	1	2	115.7
7	3	1	1	3	122.3
8	3	2	2	2	119.6
9	3	3	3	1	123.8
K_1	375.1	358.1	359.4	355.4	
K_2	359.1	374.2	357.9	360.9	
K_3	365.7	367.6	382.6	383.6	
$k_1 (= K_1/3)$	125	119.3	119.8	118.5	
$k_2 (= K_2/3)$	119.7	124.7	119.3	120.3	
$k_3 (= K_3/3)$	121.9	122.5	127.5	127.9	
极差	5.3	5.4	8.2	9.4	
优选方案	A_1	B_2	C_3	D_3	

本一致,因此直接将方案 5 作为优选方案不会对涂层性能产生明显影响。

4 结论

以 40% ~ 45% 的有机硅改性环氧树脂为成膜物,添加 9.3% 纳米 SiO_2 和相应助剂,制备出一种低温固化的、可用于化工设备的耐粘附涂料。从样片测试结果可得出,所制得的涂料具有良好的耐酸碱的性能,3H ~ 4H 的硬度,1 级附着力而且具有较大的疏水角 153.56°,较低的表面能 7.23 mJ/m^2 。

参考文献

- [1] 李倩倩,于强,王展望,等. 聚合釜黏壁原因分析及减缓措施[J]. 合成树脂及塑料,2011,28(4):45-47.
- [2] 高万振,刘秀生,刘兰轩. 低氟含量低表面能自清洁氟碳涂料的研究[J]. 涂料涂装与电镀,2005,3(4):5-10.
- [3] 刘国杰. 有机硅改性涂料的开发现状[J]. 有机硅材料,2003,17(2):25-28.
- [4] 陈美玲,曲园园,杨莉,等. SiO_2 改性低表面能纳米结构无毒海洋防污涂料[J]. 化工新型材料,2008,36(5):71-72.
- [5] 李杰,张会臣. 超疏水表面制备技术的研究进展[J]. 润滑与密封,2011,36(1):107-111.
- [6] 马正飞,殷翔. 数学计算方法与软件的工程应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002. ■