

环氧树脂改性及其涂层性能研究

张金昌,袁林,管从胜

(山东大学化学与化工学院,山东 济南 250061)

摘要:通过硅溶胶来改善环氧树脂 E-44 的性能,以改性环氧树脂为基料,制备了富锌防腐涂料。应用电化学交流阻抗法研究了涂料涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的腐蚀过程。实验结果表明,添加硅溶胶可明显改善环氧树脂性能,当硅溶胶与环氧树脂 E-44 质量比 5:3 防腐性能最好,同时该涂层具有较好的力学性能、耐热性和耐候性。根据交流阻抗谱图(EIS)响应特征,涂层在浸泡过程可分为 3 个主要阶段且涂层电阻变小。

关键词:环氧树脂;硅溶胶;改性;防腐蚀

中图分类号:TQ323.5

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)05-0045-04

Modification of epoxy resin and properties of its anti-corrosive coatings

ZHANG Jin-chang, YAN Lin, GUAN Cong-sheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Silica sol is used to improve the performance of epoxy resin E-44. The zinc-rich anti-corrosive coating is prepared by the modified epoxy resin-based material. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is employed to investigate the corrosion regulations of modified epoxy coatings on carbon steel in 3.5% (by mass) NaCl solution. The results show that silica sol can improve the anti-corrosion performance of the coatings. When the mass ratio of silica sol and epoxy resin E-44 is 5:3, the optimal anti-corrosive coatings with excellent mechanical properties, heat resistance and weatherability resistance, can be obtained. According to the EIS characteristics, the entire deterioration processes of the coatings can be divided into three main stages. The resistance of the coatings decreases with the time of deterioration.

Key words: epoxy resin; silica sol; modification; anticorrosion

环氧树脂泛指含有 2 个或 2 个以上环氧基,以脂肪族、脂环族或芳香族等有机化合物为骨架并能通过环氧基团反应形成有用的热固性产物的高分子低聚体,由于具有优良的黏结性、电绝缘性、机械性能、耐腐蚀性等,在国民经济的许多领域得到广泛应用^[1],但是环氧树脂的耐热性和耐冲击损伤性差,在很大程度上限制了其应用范围。

笔者以环氧树脂 E-44 为基础树脂,采用正硅酸乙酯水解生成的硅溶胶进行改性,将硅溶胶引入到环氧树脂 E-44 分子中,形成具有适度交联的网状体系,从而达到降低环氧树脂的内应力、增加环氧树脂的韧性和耐热性等目的。并以此为基料制备了溶剂型富锌防腐涂料,该涂料最大的特点是可自由控制表干时间并且该涂料可自固化、在使用过程中无需加入固化剂,其保存期达到 60 h,给存储和施工带来了极大的便利。涂层具有较好的致密性和疏水性,能不同程度地阻滞腐蚀介质的传输^[2-3],并用于汽车消音器的防腐处理,取得了良好的效果。

1 实验部分

1.1 主要原料

环氧树脂 E-44、聚乙烯醇缩丁醛、铝粉和锌粉

均为工业品;正硅酸乙酯、乙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、正丁醇、丙酮和环己酮均为分析纯;硅溶胶和乙酰丙酮盐为自制。

1.2 硅溶胶改性环氧树脂 E-44 的制备

在装有搅拌器、排除空气的三口烧瓶中,加入适量用乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮、丙酮预溶好的环氧树脂 E-44 和催化剂,然后分批加入硅溶胶。在 65℃ 下恒温反应 2 h,抽去溶剂即得相应环氧树脂改性产物。

1.3 试样的制备

以普碳钢为金属基体,除涂装面(加工尺寸为 20 mm × 20 mm)外,其余各面用 704 硅橡胶封装,涂装面依次用 80#、240#、400#、800#、1 000# 水磨砂纸打磨,浸入无水乙醇超声清洗脱脂。待试样干燥后喷涂制备的富锌涂料于涂装面,涂层厚度为 20 μm。

1.4 分析与测试

中性条件下的盐雾实验采用上海实验仪器厂生产的 FQY010A 盐雾试验箱。

耐候性测试采用 WGG60 镜向光泽度仪测定紫外线照射后涂层的光泽度。

电化学测试采用 PARSTAT2273 电化学工作站。腐蚀介质为质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液。电解池

采用三电极体系,参比电极为带毛细管的饱和甘汞电极,辅助电极为铂片,试样为工作电极。开路电位下,正弦波激励信号振幅 10 mV,扫描频率为 60 kHz ~ 20 MHz。实验数据采用 ZsimpWin 软件拟合。

其余检测均按相应的国家标准。

2 结果与讨论

2.1 合成工艺条件

影响环氧树脂 E-44 改性的工艺条件主要有反应温度、催化剂用量和硅溶胶与环氧树脂 E-44 的质量比。经过优化实验得出以上 3 个参数的最佳值。

(1) 反应温度对反应速度和程度都有影响。从反应动力学角度看,反应温度升高,体系黏度降低,有利于分子的充分接触和碰撞,增大了分子有效碰撞的几率,从而使反应速率加快,故高温有利。从反应热力学角度分析,该反应是一个放热过程,过高的温度不利于反应向正反应方向进行,在较高温度下硅溶胶很容易相互交联生成凝胶而影响环氧树脂的改性。因此,实验控制反应温度为 65℃,反应 2 h 为宜。

(2) 催化剂用量对改性环氧树脂的影响。催化剂用量对改性产物有较大的影响,催化剂含量过低,起不到相应的催化效果;含量过高,催化剂残留在涂层体系中,影响改性环氧树脂涂层的耐蚀性能。因此,所用催化剂的质量为原料总质量的 2.5% 为宜。

(3) 物料比对改性环氧树脂的影响。当硅溶胶与 E-44 质量比小于 10:9,共聚物涂层与纯环氧

树脂性能接近,改性效果不明显;当比例大于 10:5 时,产物成膜性能下降。实验证明,二者比例为 10:9 ~ 10:5 时,涂层性能得到了改善。

2.2 投料比对涂层耐蚀性能的影响

保持其他条件不变,分别以硅溶胶与环氧树脂 E-44 质量比 10:9、10:8、10:7、10:6、10:5,依次编号 1、2、3、4、5 号样,进行耐盐雾实验,考察硅溶胶用量对涂层耐蚀性能的影响,结果如图 1 所示。

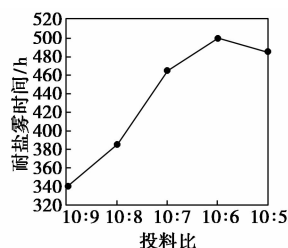


图 1 涂层的耐盐雾实验

由图 1 可知,随着硅溶胶量的增加,涂层耐盐雾的时间先增大后减小。这是因为,硅溶胶和 E-44 的质量比大于 10:5 时,硅溶胶发生了缩聚,其与环氧树脂 E-44 反应的活性下降,造成涂层中物理、化学交联点减少,使得涂层的致密性和疏水性降低。此外,缩聚物在涂层中分散不均匀,不仅无法填补原有的孔隙,而且引起涂层新的缺陷,使得涂层对腐蚀介质的阻挡下降。

2.3 投料比对涂层耐热性的影响

保持其他条件不变,改变硅溶胶与环氧树脂 E-44 的比例,分别在 200、250、300℃ 恒温加热 10 h,考察硅溶胶用量对涂层耐热性影响,结果如表 1 所示。

表 1 不同温度下各涂层耐热性比较

样品编号	200℃	250℃	300℃
1	漆膜完整、微变色、附着力 2 级、抗冲击强度 40 kg·cm	边缘粉化、变色、附着力 4 级、抗冲击强度 35 kg·cm	粉化、严重变色、附着力 5 级、抗冲击强度 20 kg·cm
2	漆膜完整、微变色、附着力 2 级、抗冲击强度 45 kg·cm	边缘粉化、变色、附着力 3 级、抗冲击强度 40 kg·cm	粉化、严重变色、附着力 4 级、抗冲击强度 25 kg·cm
3	漆膜完整、无变色、附着力 1 级、抗冲击强度 50 kg·cm	漆膜完整、微变色、附着力 2 级、抗冲击强度 45 kg·cm	粉化、严重变色、附着力 3 级、抗冲击强度 35 kg·cm
4	漆膜完整、无变色、附着力 1 级、抗冲击强度 50 kg·cm	漆膜完整、无变色、附着力 1 级、抗冲击强度 50 kg·cm	边缘粉化、变色、附着力 2 级、抗冲击强度 45 kg·cm
5	漆膜完整、无变色、附着力 1 级、抗冲击强度 50 kg·cm	漆膜完整、无变色、附着力 2 级、抗冲击强度 45 kg·cm	边缘粉化、变色、附着力 3 级、抗冲击强度 40 kg·cm

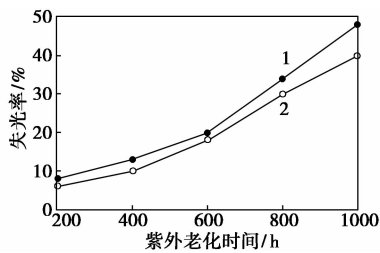
由表 1 可知,硅溶胶加入的越多,层的耐热性越好,力学性能提高,随着温度的升高涂层的力学性能

下降。这是因为环氧树脂 E-44 经化学改性后,形成具有适度交联的网状体系。同时,硅氧键取代

部分碳氧键,其键能比碳氧键的键能大的多,从而对所连接的基团起到屏蔽作用,提高涂层的耐热性和氧化稳定性^[4-5]此外,当温度继续升高时,由于涂层与基材的热膨胀系数不同产生应力收缩,从而使界面间的结合强度下降。

2.4 涂层的耐候性能

综合上述分析结果,以硅溶胶与 E-44 质量比 10:6 的改性产物为基料制备了相应的防腐涂料。涂料在使用过程中,会逐渐出现失光、褪色、粉化等现象。实验采用紫外老化实验来评价所制备涂层的耐候性,结果如图 2 所示。



1—纯环氧涂料涂层;2—环氧改性涂料涂层

图 2 涂层的耐候性

从图 2 可以看出,在同一时间段内,改性环氧树脂涂层的失光率相比纯环氧树脂涂料要小。这是由于 Si—O 链段的引入改善了树脂分子的结构,同时硅氧键键能较大,增加了涂层的稳定性,不易受环境因素的影响而迅速老化。

2.5 涂层的交流阻抗分析

2.5.1 电化学阻抗谱

电化学阻抗谱方法是研究涂层性能和涂层破坏过程的一种主要的电化学方法^[6]。以硅溶胶与 E-44 质量比 10:6 的改性产物为基料制备的富锌防腐涂料涂层 EIS 谱随浸泡时间的变化情况如图 3 所示,谱图明显地呈现 3 阶段的特征变化^[7-9]。试样在浸泡 120 h 时, Nyquist 图表现为一个高阻抗的单容抗弧。这表明在浸泡初期,作为屏蔽层的涂层隔绝了腐蚀介质跟基体的直接接触,保护基体免受腐蚀。对这段时间阻抗谱图可由图 3(a)的等效电路来描述。当浸泡到 240 h 时, Nyquist 图表现为单容抗弧收缩,这表明涂层上的某些孔隙将被电解质渗透击破,此时金属基体没有出现腐蚀。此阶段称为涂层的渗水阶段,对应的阻抗谱图可由图 3(b)的等效电路来拟合。当浸泡到 360 h 时, Nyquist 图表现出明显的 2 个半圆弧,表现为 2 个时间常数特征。第 1 个时间常数为涂层性质的常数,第 2 个时间常数为双电层充放电时间常数。第 2 个时间常数的出

现说明此时腐蚀性介质已经渗透到涂层/基体界面,界面区金属腐蚀反应开始发生^[7]。这个时期称为基体金属腐蚀发生的阶段, EIS 所对应的物理模型可用图 3(c)的等效电路来分析。当浸泡到 480 h, Nyquist 图表现为一半圆弧加与实轴约 45° Warburg 阻抗扩散尾。扩散尾的出现可能是腐蚀产物大量堆积导致体积膨胀,使得涂层在基体上的附着力大大降低,甚至从基体表面剥离,基体金属腐蚀速度加快而在电极表面形成扩散层,使得腐蚀反应为传质过程所控制,代表界面腐蚀反应的低频半圆 Warburg 扩散阻抗所掩盖^[7]。这段时间称为基体金属腐蚀发展与涂层失效阶段。我们选用图 3(d)的等效电路来描述这个时间的 EIS 谱图,取得了较为理想的拟合结果。

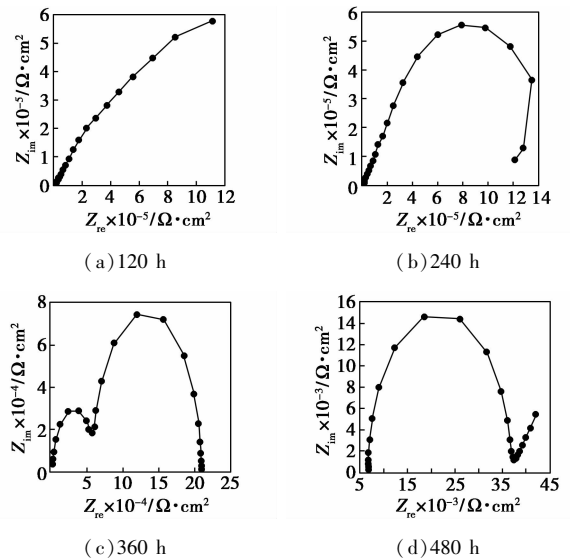


图 3 涂层体系在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中不同浸泡时间的交流阻抗谱图

2.5.2 电化学等效电路模型

对涂层阻抗谱进行分析,涂层在浸泡过程中出现 3 种类型的等效电路图^[10-11],如图 4 所示。 R_s 为溶液的电阻, C_c 、 R_c 分别为涂层电容和电阻, C_d 、 R_p 分别为界面金属腐蚀反应的双电层电容和金属腐蚀反应的电荷转移电阻, W 为 Warburg 阻抗。 R_c 反映涂层阻挡腐蚀介质穿透的能力,是评价涂层耐蚀性能的重要标志。试样在浸泡 120、240、360、480 h 后,其涂层电阻分别是 6.965×10^6 、 1.152×10^6 、 2.611×10^5 、 $8.005 \times 10^4 \Omega$ 。表现为随着浸泡时间延长而减少的趋势,这是由于随着浸泡时间的延长涂层的微孔逐渐增多,使得更多的腐蚀介质能够渗透到涂层形成微观的电通路,从而增加了涂层的离子传导能力,导致涂层电阻下降。试样浸泡 360、

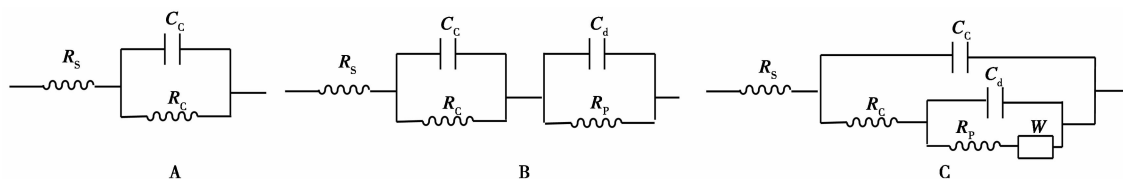


图 4 涂层在不同浸泡时间的等效电路图

480 h 时,涂层电阻明显低于有机涂层浸泡相同时间的经验值 $10^6 \Omega$,表明腐蚀介质已经穿透涂层或金属基体表面而发生电化学反应。

2.6 涂料的性能

根据涂料的性能要求,研制了相应的富锌防腐涂料。以普碳钢为样件经过喷砂处理后,涂覆 2 次,所得涂层具有较好的耐热性、耐候性和防腐性能,具体指标如表 2 所示。

表 2 涂膜性能

检测项目	技术指标	测试标准
表干(25℃)	3~60 min 自由控制	GB/T 1728—1989
固化条件	140℃ 15 min	
黏度(涂四杯)	35 s	
附着力	1	GB/T 9286—1998
铅笔硬度	3H	GB/T 6739—1996
耐冲击性/kg·cm ⁻¹	50	GB/T 1732—1993
耐热性	250℃, 12 h 涂层完好	
耐水性(25℃)	30 天涂层无变化	GB/T 1733—93
耐盐雾性	500 h 涂层无变化	ISO 7253—1984

3 结语

(1)用硅溶胶对环氧树脂 E-44 进行改性,经过优化,最佳工艺条件为:硅溶胶与环氧树脂 E-44 质量比 10:9~10:5,催化剂质量分数 2.5%,反应条件 65℃ 和 2 h。

(2)以环氧树脂 E-44 改性产物为基料,制备了自固化型富锌防腐涂料,其涂层具有较好的力学性能、耐热性、耐候性和防腐性能。

(3)当硅溶胶与环氧树脂 E-44 质量比小于 5:3 时,随硅溶胶加入量的增多涂层防腐性能提高,

当硅溶胶与环氧树脂 E-44 质量比大于 5:3 时,硅溶胶自身的团聚起主导作用,随加入量的增大在涂层中造成的缺陷增多。

(4)根据 EIS 谱图,涂层在质量分数 3.5% 的氯化钠溶液浸泡过程可分为 3 个主要阶段且涂层电阻变小,说明涂层的防护性能逐渐下降。

参考文献

- [1] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京:机械工业出版社,2002:1-42.
- [2] 胡吉明,张鉴清,曹楚楠. 水在有机涂层中的传输 I: Fick 扩散过程[J]. 中国腐蚀与防腐学报,2002,22(5):311-315.
- [3] 胡吉明,张鉴清,曹楚楠. 水在有机涂层中的传输 II: 复杂的实际传输过程[J]. 中国腐蚀与防护学,2002,22(6):371-374.
- [4] 储九荣. 有机硅高聚物改性环氧树脂的方法与机理[J]. 高分子通报,1999,2(3):66-72.
- [5] 洪晓斌,谢凯,肖加余. 有机硅改性双酚 F 环氧树脂热性能研究[J]. 热固性树脂,2007,22(2):7-15.
- [6] Meuleman W, Vandekerckhove R, Temmerman E. Electrochemical investigation of automotive coating systems[J]. Materials Science Forum, 1998, 289/290/291/292:383.
- [7] 张鉴清,曹楚楠. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层[J]. 腐蚀与防护,1998,19(3):99-104.
- [8] Zhao X, Wang J, Wang H Y, et al. Analysis of deterioration process of organic protective coating using EIS assisted by SOM network[J]. Electrochem Commun, 2007, 9:1394-1399.
- [9] 张伟,王佳,赵增元,等. 有机涂层失效过程的电化学阻抗和电位分布响应特征[J]. 高等学校化学学报,2009,30:762-766.
- [10] 何杰,阎瑞,马世宁. 电化学方法研究环氧涂层/基体在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 中国表面工程,2006,19(2):47-50.
- [11] Oliveira C G, Ferreira M C S. Ranking high-quality paint systems using EIS: II. Defective coatings[J]. Corros Sci, 2003, 45: 139-147. ■

欢迎浏览《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近 10 年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。