

环境效应与防护

梯度化环氧涂层的制备与结构研究

张心悦, 陈凯锋, 亓海霞, 梁宇, 张黎黎

(中国船舶集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护国家重点实验室, 福建 厦门 361101)

摘要: **目的** 提高环氧涂层的耐候性能, 简化多层涂层体系的施工工艺。**方法** 以氨基官能团硅树脂和聚酰胺为固化剂, 共同固化环氧树脂, 利用硅树脂中聚硅氧烷链段的表面迁移特性, 制备得到一种聚硅氧烷/环氧梯度化层, 探讨制备过程中硅树脂的用量和所用溶剂对涂层组成和结构的影响规律, 采用扫描电镜-X射线能谱 (SEM-EDS)、红外光谱 (FTIR)、水接触角等方法对涂层结构进行表征。**结果** 选用氨基官能团硅树脂与聚酰胺质量配比为 2:8、二甲苯和正丁醇质量配比为 1:1 作为溶剂, 得到的复合涂层表面富集聚硅氧烷链, 同时底面含大量聚酰胺链段, 具有链段分布的梯度化的结构。该梯度化清漆涂层经 960 h 盐雾老化后, 无起泡、开裂、锈蚀等现象发生, 具有优良防腐性能; 经 960 h 人工加速紫外老化, 失光率与色差仅为 1% 和 8.9%, 耐候性能优于常规环氧涂层。**结论** 通过氨基官能团硅树脂和聚酰胺共固化, 使环氧涂层表面富集聚硅氧烷链段, 形成梯度化结构, 具有耐候、防腐一体化的功能。

关键词: 环氧树脂; 聚硅氧烷; 梯度材料; 涂层; 耐候; 防腐

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.05.017

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)05-0105-07

Preparation and Construction of Graded Epoxy Coating

ZHANG Xin-yue, CHEN Kai-feng, QI Hai-xia, LIANG Yu, ZHANG Li-li

(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute (LSMRI), Xiamen, 361101, China)

ABSTRACT: The paper aims to improve the weatherability of epoxy coatings and simplify the construction process of multi-layer coating systems. Amino-functional silicone resin and polyamide were used as curing agents to jointly cure epoxy resin. Based on the surface migration characteristics of polysiloxane segments in silicone resin, a polysiloxane / epoxy graded materials coating was prepared. The effects of the amount of silicone resin and the solvent on the coating composition and structure were discussed. Scanning electron microscope-X-ray energy spectroscopy (SEM-EDS), infrared spectroscopy (FTIR), and water contact angle were used to characterize the coating structure. When the mass ratio of amino-functional silicone resin to polyamide was 2:8 and the ratio of solvent was txylene: butanol=1:1, the surface of the obtained coating was rich in polysiloxane and the bottom was rich in polyamide chain of graded structure. The graded coating had no blistering, no cracking, no

收稿日期: 2019-12-17; 修订日期: 2019-12-26

Received: 2019-12-17; Revised: 2019-12-26

基金项目: 装备预研领域基金 (6140922011207)

Fund: Equipment Advanced Research (6140922011207)

作者简介: 张心悦 (1993—), 女, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为防腐涂料。

Biography: ZHANG Xin-yue (1993—), Female, Master, Assistant engineer, Research focus: anticorrosive coating.

通讯作者: 陈凯锋 (1981—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为防腐及特种功能涂料。

Corresponding author: CHEN Kai-feng (1981—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: anticorrosion and Special functional coatings.

rust after 960h salt spray aging, showing excellent corrosion resistance. And after 960h accelerated UV aging, the light loss rate and the color difference of coating was only 1% and 8.9%, showing that its weatherability was better than that of conventional epoxy coatings. By using amino-functional silicone resin and polyamide to jointly cure epoxy resin, the surface of epoxy coating is rich in polysiloxane segments. The coating forms a graded structure with functions of weatherability and anticorrosion integration.

KEY WORDS: epoxy resin; polysiloxane; graded material; coating; weatherability; anticorrosive

我国南沙岛礁海洋大气环境恶劣,在高温、高湿、高盐、强紫外线等恶劣环境下^[1],金属基材极易发生严重腐蚀,影响其使用寿命^[2-5]。当前腐蚀防护措施依然采用的是传统底、中、面多层结构设计,采用常规环氧-聚氨酯防护涂层体系^[6]。多层涂层体系的施工过程需要一定的涂装间隔,存在施工工艺复杂、施工周期延长等弊端。目前南沙岛礁高紫外线辐射环境下的实际应用证明,现有涂层体系难以满足长周期装备防护需求^[7]。

环氧树脂具有粘接性、耐热性、耐化学药品性等优点^[8],但其耐候性较差,在强紫外线等自然环境中易发生脆化、黄变等老化现象。聚硅氧烷树脂具有与聚氨酯和氟碳树脂一样优异的耐候性^[9-10],通过将使用氨基封端的聚硅氧烷树脂、聚酰胺树脂与环氧树脂复合固化,形成结构与组成渐变的梯度化涂层,使单层涂层达到防锈耐候底面一体化的效果。

1 实验

1.1 原料

氢化双酚 A 环氧树脂,环氧当量为 200~230, Kestropolychem, Inc; 氨基官能团硅树脂,活泼氢当量为 247,德国瓦克 WACKER。胺类环氧树脂固化剂:聚酰胺,活泼氢当量为 175,镇江丹宝树脂有限公司;二甲苯、正丁醇、醋酸丁酯等溶剂。

1.2 制备工艺

将氨基官能团硅树脂(SI)和聚酰胺固化剂(PA)以一定比例均匀混合,再将其与环氧树脂(ep)混合,同时加入适量溶剂调节黏度。充分搅拌后,真空脱泡 5~10 min,然后进行涂膜,室温固化得到梯度化环氧树脂涂层。

1.3 涂层梯度化结构表征

采用傅立叶红外光谱(FTIR)测试涂层上下表面,扫描范围为 4000~700 cm^{-1} ,表征表面化学成分。采用 KRUSS DSA30 接触角测试仪测试涂层上下表面的水接触角,表征涂层表面自由能。采用 ZEISS SIGMA/VP 扫描电镜与 OXFORD X-MAX^N 能谱仪对涂层脆断截面进行 SEM-EDS 测试,观察涂层形貌并分析其元素分布。

1.4 涂层性能测试

按照 GB 23987—2009 进行涂层人工加速紫外老化试验,评价涂层的耐候性能。按照 GB/T 1771—2007 进行盐雾试验,对试验前后的涂层样板进行失光率及色差测试,评价涂层的耐腐蚀性能。

2 结果和分析

2.1 固化剂配比影响

选用黏度与固化速率适中的 PA 与 SI 共固化环氧树脂。SI 中富含聚硅氧烷链段,表面张力低,具有向材料表面迁移的倾向。PA 与 SI 不完全相容,因此同时使用两种固化剂可使复合涂层(ep-SIPA)形成宏观均一、分子链段梯度化分布的特殊结构。

首先通过调节氨基硅树脂与聚酰胺的比例分别为 10:0、8:2、5:5、2:8、0:10,探究样品中含 Si 链段的数量对涂层梯度化结构的影响。

2.1.1 红外光谱分析

涂层样品上下表面的红外光谱如图 1 所示。上表面中,ep-SIPA 的谱图与 ep-SI 相似,在 1093、1025 cm^{-1} 处均可以观察到 Si—O—Si 的双肩峰,857、794 cm^{-1} 处为 Si—R 的伸缩振动峰。此外在 1261 cm^{-1} 处观察到—CH₂—Si 中—CH₂—的弯曲振动峰,说明各 ep-SIPA 样品上表面中均含有大量聚硅氧烷链段。

在图 1b 中,除环氧树脂中苯环在 1093 cm^{-1} 的吸收峰外,ep-SIPA8:2 仍以 Si—O—Si 的双肩峰为主。随固化剂中硅树脂用量的减少,含硅链段的吸收峰减弱,而聚酰胺链段的吸收峰增强。ep-SIPA2:8 中可以最明显地观察到—CO—NH—的吸收峰,其峰型也与不使用硅树脂的涂层 ep-PA 相似。综合上下表面分析结果,说明 ep-SIPA2:8 中硅氧烷与聚酰胺链段分别趋向涂层表面与底面,导致该涂层上下表面具有不同的化学成分,具有梯度化趋势。

2.1.2 表面能分析

聚硅氧烷链段表面自由能低,疏水性强,而聚酰胺分子中含有亲水的叔羟基,因此 SI 中的链段使涂层对水的润湿性小于使用 PA 固化的环氧涂层。通过测量涂层水接触角,可以反映其化学结构差异。对上下表面分别进行水接触角测试,结果如图 2 所示。

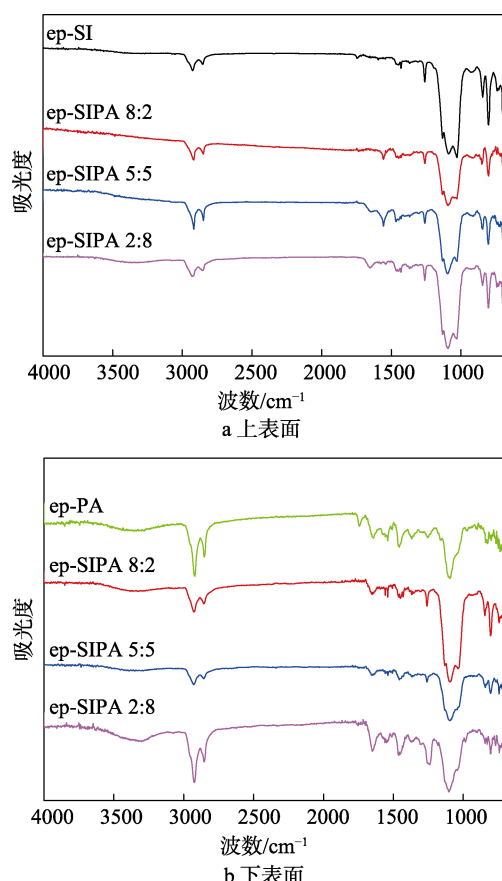


图 1 样品涂层上下表面红外光谱
Fig.1 FT-IR of the (a) upper and (b) under surface of the sample coatings

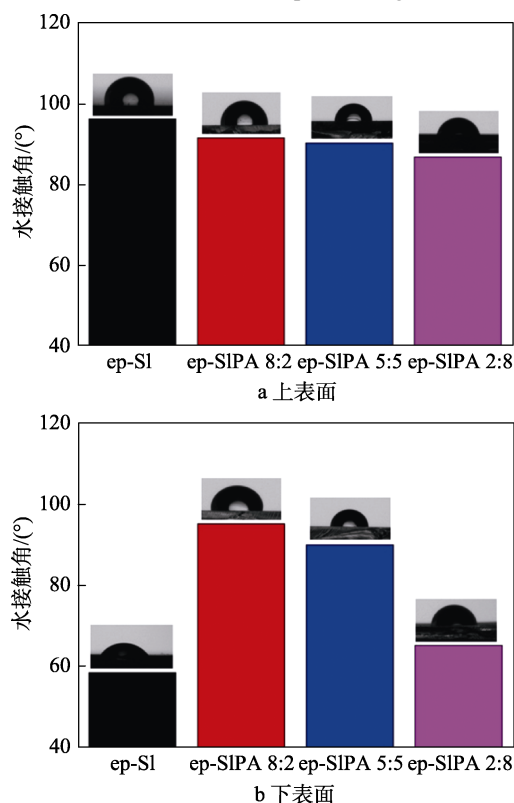


图 2 样品涂层上下表面水接触角
Fig.2 Water contact angle of the (a) upper and (b) under surface of the sample coatings

各 EP-SIPA 涂层样品中, 随 SI 用量的减少, 三种样品的水接触角均有所降低。进一步对比各样品上下表面, ep-SIPA2:8 上表面水接触角为 85° , 而下表面仅为 65.3° , 在各样品中差异最为明显。说明 ep-SIPA2:8 涂层中上表面由于存在聚硅氧烷链段而具有低表面能, 而下表面却主要为聚酰胺链段, 表面能较大, 上下表面分子结构差异显著, 可以形成良好的梯度化结构。ep-SIPA8:2 和 ep-SIPA5:5 中上下表面的水接触角数值相差无几, 说明聚硅氧烷链段在该涂层中分布均匀, 上下表面结构相似, 难以产生梯度化。

2.1.3 SEM-EDS 分析

使用 SEM-EDS 对复合涂层脆断面进行形貌观察和逐层元素分析, 通过 Si、C、O 元素的含量关系, 进一步判断聚硅氧烷链段的分布状况及涂层结构。

复合涂层的断面形貌如图 3 所示, 可观察到三种涂层断面平整均匀, 内部无分相界面, 证明涂层在宏观上不发生自分层。通过比较 Si/C 含量比值, 分析 Si 元素分布情况, 可以发现, 涂层 ep-SIPA8:2 与 ep-SIPA5:5 制备过程中, SI 使用量大, 因此 Si 元素含量高, 但其在涂层截面上分布相对均一。由于 SI 的密度大于 PA, 在重力作用下, ep-SIPA8:2 中出现底部 Si 元素含量增高的现象, 与 2.1.2 中水接触角的表征结果一致, 该两种涂层均不能形成理想的梯度化结构。

涂层 ep-SIPA2:8 中, Si 元素的含量在涂层表层最高, 且由表及底均匀降低。这是由于聚硅氧烷链段表面张力低, 且与聚酰胺链段不完全相容, 在固化过程中具有向材料表面迁移的趋势。在无外加作用力的条件下, 在垂直方向可以形成硅氧烷链段含量逐渐降低、聚酰胺含量逐渐增高的理想梯度化结构。

综合各表征结果得到初步结论, 控制 SI 与 PA 比例为 2:8 的固化环氧树脂, 可以使涂层中的稳定性高、抗老化性优异的聚硅氧烷链段富集于表层。同时使具有抗腐蚀、粘接性能良好的聚酰胺链段向底层迁移, 形成梯度化环氧涂层。该结构可以使单层涂层具备多功能一体化的应用基础。

2.2 溶剂体系影响

通过上文可知, 确定 SI 与 PA 用量为 2:8 时, 可以使涂层产生梯度化结构。该结构产生的原因是: 固化过程中, 涂层内硅氧烷链段在表面张力和溶度参数的驱动下产生迁移, 而使用不同的溶剂体系可以调节涂层固化速率, 从而影响梯度化结构的形成。常用环氧树脂溶剂醋酸丁酯、二甲苯、正丁醇挥发速率依次降低, 通过混合溶剂得到了固化依次降低的涂层样品: ep-HS ($m_{\text{二甲苯}}:m_{\text{醋酸丁酯}}=1:1$)、EP-MS (二甲苯)、EP-LS ($m_{\text{二甲苯}}:m_{\text{正丁醇}}=1:1$)。

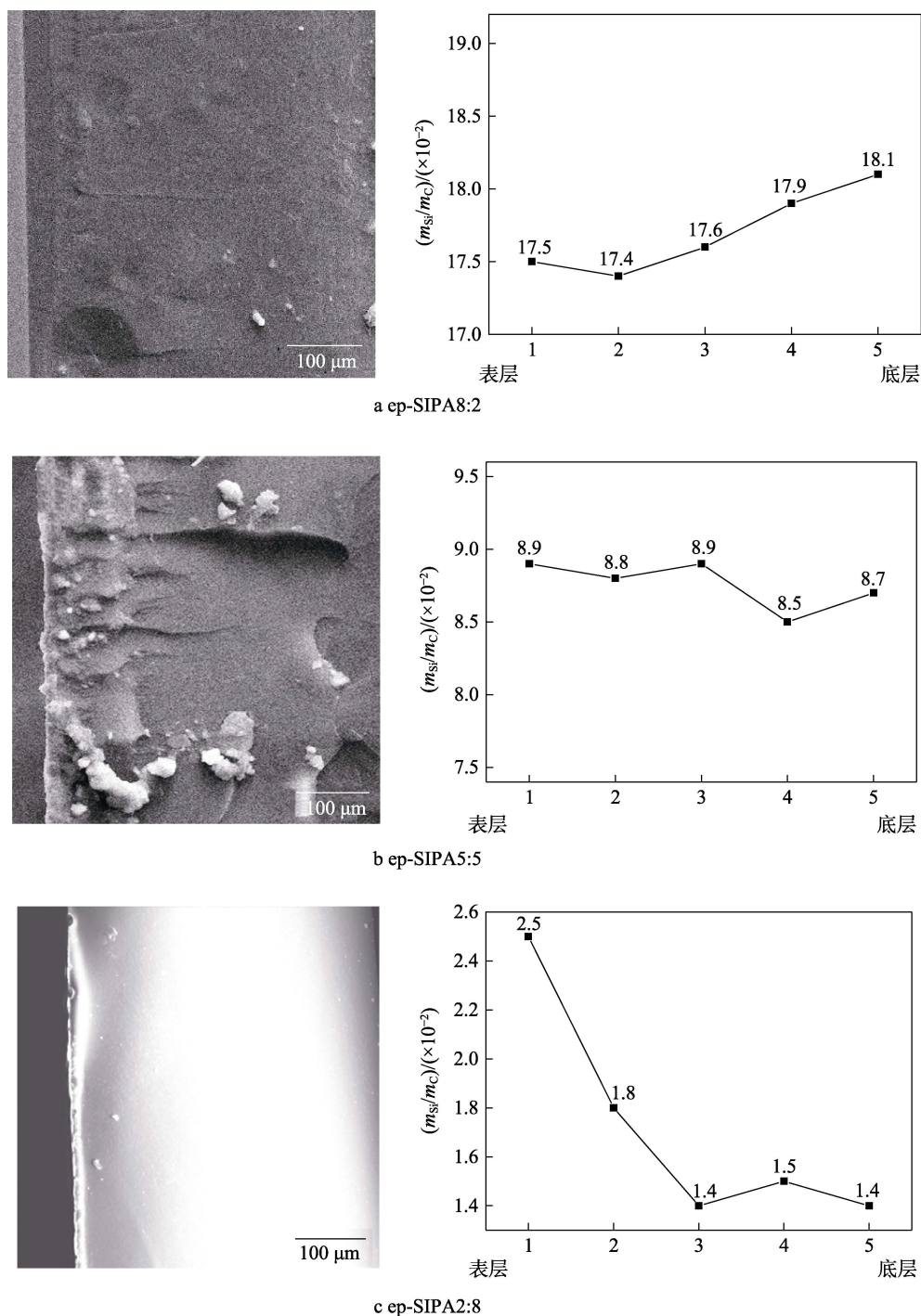


图3 ep-SIPA8:2、ep-SIPA5:5 和 ep-SIPA2:8 SEM 照片及 Si/C 元素分布

Fig.3 SEM photo and Si/C element distribution of ep-SIPA8:2, ep-SIPA5:5 and ep-SIPA2:8

2.2.1 红外光谱分析

不同固化速率涂层上下表面红外光谱如图 4 所示。硅氧烷链段的特征峰为 1093 、 1025 cm^{-1} Si—O 键的双肩峰、 1261 cm^{-1} —CH₂—Si 的振动峰和 857 、 794 cm^{-1} Si-R 的振动峰，聚酰胺链段的特征峰为 1640 、 1542 cm^{-1} 处—CO—NH—的振动峰，强度较低。

涂层 ep-LS 上表面谱图中，在 1025 、 1093 、 1261 cm^{-1} 等处有 Si—O、—CH₂—Si 的吸收峰，结合

2.1.1 小节中分析，说明 ep-LS 上表面中富含聚硅氧烷链段。其下表面谱图中，硅氧烷链段吸收峰显著减弱，在 1640 、 1542 cm^{-1} 等处，聚酰胺链段的特征吸收峰增强，说明涂层 ep-LS 中两种链段得到有效分离，梯度化程度良好。对比固化速率较快的 ep-HS 和 ep-MS 上下表面谱图，其红外也呈现出与 ep-LS 中相似的变化趋势，但相应上下表面的谱图差异较小，说明其梯度化程度不足，劣于 ep-LS。

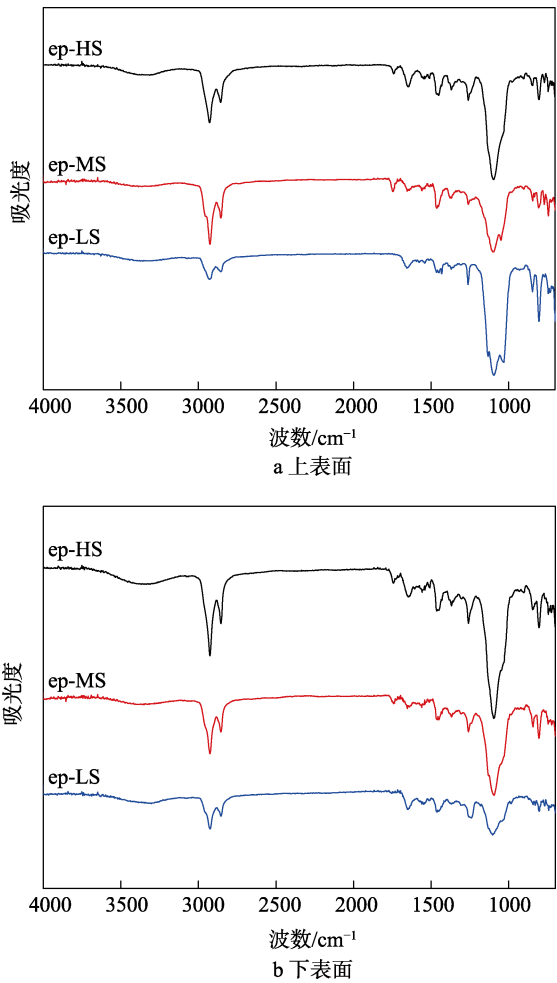


图 4 不同固化速率涂层上下表面红外光谱图
Fig.4 FT-IR of the (a) upper and (b) under surface of the coatings with different curing rates

2.2.2 SEM-EDS 分析

使用与 2.1.2 中相同的测试方法对不同固化速率涂层断面进行 SEM-EDS 分析，结果如图 5 所示。可以观察到，三种复合涂层截面中，从表面到底面，Si 元素含量均呈现规律降低，说明它们均可以形成表面富含硅氧烷链段的梯度化结构。

进一步对比三组样品，涂层 ep-LS 中 Si/C 元素比值在表层最高，由表层至底层 Si 元素含量差最大，说明 ep-LS 涂层具有最佳的梯度化效果。这可能是由于使用挥发速率最慢溶剂体系可以适当延长涂层的固化时间，使聚硅氧烷链段与聚酰胺链段的分离更加充分，令涂层的梯度化达到更好的效果，使聚硅氧烷链段有效集中在涂层表层，提高其耐候性能。

2.3 涂层的性能测试

对得到的梯度化树脂清漆进行制版，涂层厚度为 (100±10) μm。采用常规环氧涂层作为对比，依照相关标准，使用盐雾老化与人工加速紫外老化进行涂层防腐性能与耐候性能的测试（960 h 人工加速紫外老化），其结果见表 1 与图 6。

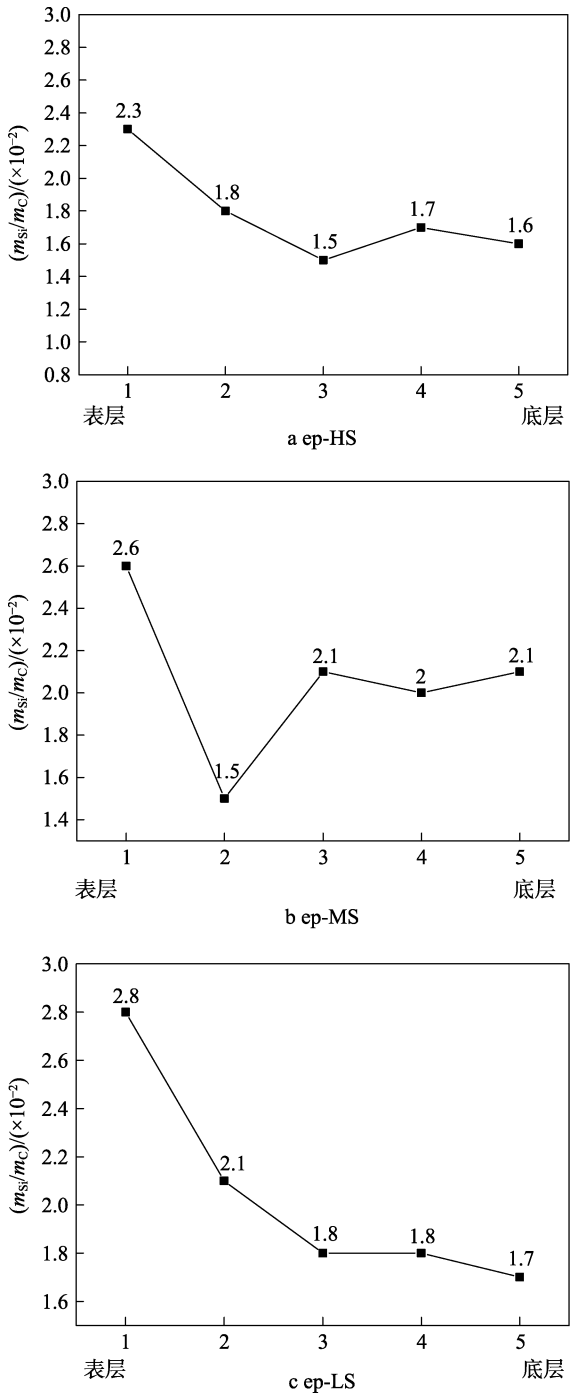


图 5 ep-HS、ep-MS、ep-LS 截面 Si/C 元素含量分布
Fig.5 Si/C element distribution of ep-HS, ep-MS and ep-LS cross sections

表 1 涂层耐候性能测试结果		
Tab.1 Weatherability test results of coatings		
样品	失光率/%	色差
梯度化清漆涂层	1	8.9
常规环氧树脂	90	19.2

测试结果证明,梯度化涂层经 960 h 盐雾老化后,无起泡、开裂、锈蚀等现象发生,具有与常规环氧树脂相同的优良防腐性能。经 960 h 人工加速紫外老化

后,环氧涂层失光率达到 90%,色差为 19.2,涂层表面粗糙粉化,表明其已发生严重老化;而梯度化涂层失光率与色差仅为 1%和 8.9%,表面无粉化,光泽度良好。因此在耐候性方面,文中制备的梯度化涂层显著优于常规环氧涂层。

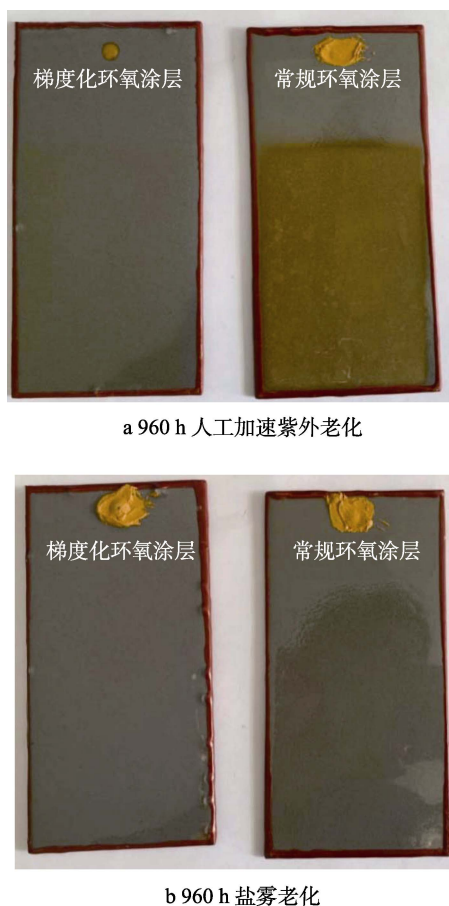


图 6 960 h 人工加速紫外老化和 960 h 盐雾老化后涂层照片

Fig.6 Photograph of coatings after (a) 960 h accelerated UV aging and (b) 960 h salt spray aging

3 结论

1) 将氨基封端的硅树脂、聚酰胺固化剂与环氧树脂复合固化,可以形成由表面到底面化学成分逐渐变化的梯度化涂层。

2) 通过 FTIR、SEM-EDS 和水接触角等表明,选用氨基硅树脂与聚酰胺固化剂质量配比为 2:8,同时使用 m 二甲苯: m 正丁醇=1:1 作为溶剂,可以使涂层表面富集聚硅氧烷链,同时底面含大量聚酰胺链段,达到宏观均一不分相、链段分布的梯度化良好的结构。

3) 采用该方法制备得到的梯度化涂层具有耐候、防腐一体化的功能,可同时耐受紫外老化和盐雾老化,性能优于常规环氧涂层。可用于高温高湿高辐射

地区的金属基材防护,可简化施工步骤,缩短施工工期,具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 夏昕鸣,邢路阔,宋泓清,等.模拟南海大气环境下耐候钢腐蚀性能研究[J].装备环境工程,2018,15(3): 39-44.
XIA X M, XING L K, SONG H Q, et al. Corrosion Resistance of Weathering Steels in Simulated South China Sea Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(3): 39-44.
- [2] 张贤慧,方大庆,钟承珠,等.海洋工程装备重防腐涂料的应用研究[J].南方能源建设,2015,2(3): 23-27.
ZHANG X H, FANG D Q, ZHONG C Z, et al. Application Research of Heavy-duty Anticorrosion Coatings for Marine Engineering Equipment[J]. Southern Energy Construction, 2015, 2(3): 23-27.
- [3] 刘百臣.海洋平台设备的防腐维护管理[J].化学工程师,2014,28(2): 48-50.
LIU B C. Corrosion Maintenance Management of Offshore Equipment[J]. Chemical Engineer, 2014, 28(2): 48-50.
- [4] 王建平,刘锦红,侯晓峰.关于远海岛礁工程腐蚀防护问题的思考[C]//2015年全国海洋工程腐蚀与防护技术研讨会.海口:中国腐蚀与防护学会,2015.
WANG J P, LIU J H, HOU X F. Thinking about the Corrosion Protection of the Far Island Reef Project[C]//2015 National Offshore Engineering Corrosion and Protection Technology Symposium. Haikou: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015.
- [5] 丁康康,逢昆,顾良华,等.几种典型金属材料西沙海洋全浸区腐蚀行为规律研究[J].装备环境工程,2019,16(4): 73-79.
DING K K, PANG K, GU L H, et al. Corrosion Behavior of Typical Metal Materials in Xisha Marine Immersion Zone[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(4): 73-79.
- [6] 陈川,黄海军,王俊,等.我国湿热海上风电大气区金属重防腐涂料的性能研究[J].装备环境工程,2015,12(4): 101-106.
CHEN C, HUANG H J, WANG J, et al. Performance of Metal Heavy-duty Coating in Atmospheric Zone of Humid-Hot Sea[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(4): 101-106.
- [7] 王建平,魏英华,刘锦红,等.远海岛礁金属结构的腐蚀防护技术研究[C]//2015年全国海洋工程腐蚀与防护技术研讨会.海口:中国腐蚀与防护学会,2015.
WANG J P, WEI Y H, LIU J H, et al. Research on Corrosion Protection Technology of Metal Structures

- in Far Island Reef[C]// 2015 National Offshore Engineering Corrosion and Protection Technology Symposium. Haikou: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015.
- [8] 阮峥, 刘朝辉, 邓智平, 等. 环氧树脂体系功能化研究进展[J]. 装备环境工程, 2015, 12(1): 51-58.
RUAN Z, LIU Z H, DENG Z P, et al. Research Progress in Functionalization of Epoxy Resin Systems[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(1): 51-58.
- [9] 李培礼, 张长川, 王伟烽, 等. 有机硅/环氧复合改性 2KWPU 的制备与性能[J]. 塑料, 2019(1): 21-27.
LI P L, ZHANG C C, WANG W F, et al. Preparation and Properties of Siloxane/Epoxy Modified 2KWPU[J]. Plastics, 2019(1): 21-27.
- [10] 刘艳, 王静, 高军鹏, 等. 端环氧苯基三(二甲基硅氧烷基)硅氧烷改性环氧树脂的性能研究[J]. 有机硅材料, 2016, 30(6): 429-433.
LIU Y, WANG J, GAO J P, et al. Study on Properties of Epoxy Resin Modified by Epoxy-terminated Phenyltris-(dimethylsiloxy) silane[J]. Silicone Material, 2016, 30(6): 429-433.