

低温固化硅树脂的制备及其防腐蚀涂层性能研究

李玉峰¹ 李继玉² 张若男² 祁 实² 高晓辉² 张毅志²

(1. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006;

2. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘 要 以硅酸乙酯 (TEOS)、乙烯基三乙氧基硅烷 (VTES) 和二甲基二甲氧基硅烷 (DMDMS) 为硅烷单体, 以柠檬酸为催化剂, 采用溶胶-凝胶法制备乙烯基甲基硅树脂, 并添加固化剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 使制备的硅树脂可以在较低温度 (50℃) 下固化。采用红外光谱 (FT-IR) 对比硅树脂固化前后的结构变化; 通过接触角、吸水率、电化学阻抗谱 (EIS) 测试了不同 $n(\text{R})/n(\text{Si})$ 、 $n(\text{Si}-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 、pH 以及固化剂用量对硅树脂涂层耐水性和防腐蚀性能的影响。结果表明: 当 $n(\text{R})/n(\text{Si})=1.4/1$ 、 $n(\text{Si}-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})=0.2/0.2$ 、pH=2.6、固化剂用量为 4% (质量分数) 时, 涂层具有较好的性能。

关键词 乙烯基甲基硅树脂, γ -氨丙基三乙氧基硅烷, 低温固化, 防腐蚀

Preparation of low-temperature curing silicone resin and property of its anticorrosion coating

Li Yufeng¹ Li Jiyu² Zhang Ruonan² Qi Shi² Gao Xiaohui² Zhang Yizhi²

(1. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006)

Abstract Vinylmethyl silicone resin was prepared by sol-gel method with tetraethyl orthosilicate (TEOS), vinyl triethoxy silane (VTES), and dimethyl dimethoxysilane (DEDES) as silane monomers, and citric acid as catalyst. The resin could cure at low temperature (50℃) by using γ -aminopropyl triethoxy silicon (ATES) as hardener. FT-IR was used to compare the structure of silicon resin before and after cured. The hydrophobic and anticorrosion properties of coatings with different $n(\text{R})/n(\text{Si})$, $n(\text{Si}-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$, pH and content of hardener were tested by contact angle, water absorption, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the coating had best properties when $n(\text{R})/n(\text{Si})=1.4/1$, $n(\text{Si}-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})=0.2/0.2$, pH=2.6 and content of hardener was 4wt%.

Key words vinylmethyl silicone resin, APTES, low temperature curing, anticorrosion

金属材料在受到周围环境的影响后, 极易发生结构或成分上的变化, 从而失去本身特有的性能, 给社会带来安全隐患和经济损失。为了解决这一问题, 通常选用有机涂层涂覆的方法对其进行保护^[1]。硅烷树脂涂层表面能低, 疏水性好, 且与金属基材的结合力强, 是一种重要的防腐蚀涂层材料^[2-3]。Mahdavian 等^[4]研究了聚二甲基硅烷的添加对低碳钢防护性能的影响, 结果表明聚二甲基硅烷的加入可以增强涂层的疏水性和柔韧性, 使涂层具有优异的防腐蚀性能。Angelja 等^[5]制备了改性的双-(3-(3-(3-乙氧基硅基)丙基)硫脲)丙基端基聚(二甲基硅烷)涂层, 并研究了其对 AA 2024 铝合金的防

护效果, 结果表明硅烷改性后改善了涂层的交联程度, 提高了涂层的机械性能, 从而使涂层表现出良好的腐蚀防护性能。Wang 等^[6]研究了植酸/硅烷杂化涂层对镁合金防腐蚀行为的影响, 植酸和硅烷均对镁合金有较强的作用, 其涂层可以提高防护效果。但是, 目前的硅烷树脂涂层固化温度较高, 一般在 200℃ 左右^[7-8], 使其应用受到限制, 降低硅烷树脂的固化温度对扩展其应用范围具有重要意义。对此, 周丽文等^[9]用乙烯基三甲氧基硅烷对 GN010 水性硅树脂进行共缩聚改性, 得到的硅树脂可在 100℃ 下固化, 但温度仍然较高。任志威等^[10]以四乙烯五胺为固化剂制备了有机-无机杂化聚硅氧烷涂层, 该

基金项目: 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目 (135209214)

作者简介: 李玉峰 (1970-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为防腐蚀涂层材料。

涂层可在室温下固化,得到的涂层耐冲击、附着力等性能较为优异,但固化时间较长(7天)。

本研究以柠檬酸为催化剂,以 γ -氨丙基三乙氧基硅(APTES)为固化剂制备了一种可低温固化(50℃,2h)的乙烯基甲基硅树脂,讨论了 $n(\text{R})/n(\text{Si})$ 、 $n(\text{Si}-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 、pH 以及固化剂用量对涂层性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

乙烯基三乙氧基硅烷(VTES,工业级),南京创世化工助剂有限公司;二甲基二甲氧基硅烷(DMDMS,工业级),浙江省化工研究院有限公司; γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTES),国药集团化学试剂有限公司;硅酸乙酯(TEOS,分析纯)、无水乙醇(分析纯)、柠檬酸(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 硅树脂的制备

采用溶胶-凝胶法制备硅树脂,将一定量的去离子水和无水乙醇加入到大口瓶中,随后加入柠檬酸,超声至柠檬酸完全溶解。继续向大口瓶中加入定量的 TEOS、VTES 和 DMDMS。在 40℃ 下,搅拌反应 8h 制得乙烯基甲基硅树脂。设计 $n(\text{R})/n(\text{Si})$ 分别为 0.8、1.0、1.2、1.4、1.6; $n(\text{Si}-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 分别为 0.2/0.1、0.2/0.15、0.2/0.2、0.2/0.3、0.2/0.4;调节柠檬酸含量使 pH 分别为 2.4、2.6、2.8、4.1、5.3。

1.3 涂层的制备

向制备的硅树脂中分别加入质量分数为 2%、3%、4% 和 5% 的固化剂 APTES,用玻璃棒滚涂在电极或钢片表面,放入 50℃ 烘箱中固化 2h。

1.4 测试与表征

1.4.1 红外光谱(FT-IR)分析

将固化前的乙烯基甲基硅树脂涂覆于溴化钾片上,采用红外光谱仪(Spectrum one 型,美国 PerkinElmer 公司)测试其 FT-IR 谱图,波长范围为 4000~540 cm^{-1} ;将固化后的硅树脂用溴化钾压片法测试其 FT-IR 谱图,波长范围为 4000~540 cm^{-1} 。

1.4.2 疏水性测试

将硅树脂涂于 Q235 钢(用砂纸打磨并用乙醇清洗干净)表面,50℃ 低温固化成膜;以水为测定液体,用静滴法在接触角测定仪(JY-82 型,承德试验机有限责任公司)上测定涂层表面对水的接触角,每个试样测 5 个点,取平均值。将涂膜后的钢片置于

去离子水中浸泡 72h(室温),按式(1)计算吸水率(%)。

$$\text{吸水率} = \frac{M-m}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m 为吸水前硅树脂涂层质量,g; M 为吸水后硅树脂涂层质量,g。

1.4.3 电化学测试

将硅树脂均匀涂覆在 Q235 钢电极表面,于 50℃ 鼓风干燥箱中固化成膜,控制涂层的厚度为 $50 \pm 5 \mu\text{m}$ 。电极裸露面积为 1cm^2 ,将其作为工作电极,以 Ag/AgCl 电极作为参比电极,铂柱电极作为辅助电极,测试介质为 3.5% (wt,质量分数)的 NaCl 水溶液,电化学阻抗谱(EIS)测试是在开路电位下进行的,频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{Hz}$,交流幅值为 10mV。极化曲线的测试电位范围为 $-2 \sim 1\text{V}$ (相对开路电位),扫描速率为 0.5mV/s。

2 结果与讨论

2.1 反应及固化机理

以柠檬酸为催化剂,在水的存在下,3 种硅烷单体首先水解生成硅醇,然后,硅醇脱水缩合,并与催化剂柠檬酸作用,反应生成乙烯基甲基硅树脂。由于树脂中基团较大的空间位阻,使硅树脂很难在低温条件下固化,本实验向合成的硅树脂中加入 APTES 作为固化剂,APTES 水解后形成含有 1 个氨基和 3 个羟基的硅醇,4 个基团都可以与硅树脂中的硅羟基发生反应,从而降低硅树脂的固化温度。

2.2 FT-IR 分析

图 1 为硅树脂固化前后的 FT-IR 谱图。由图可见,固化前,3355 cm^{-1} 处为 Si—OH 的振动吸收峰,3062 cm^{-1} 处为 C—H 的振动吸收峰,2961 cm^{-1} 处为 —CH₃ 的振动吸收峰,1602 cm^{-1} 处为 C=C 伸缩振动峰,1039 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的反对称振动吸收峰,844 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的对称振动吸收峰,696 cm^{-1} 和 758 cm^{-1} 处为硅烷膜中 Si—C 的伸缩振动吸收峰,说明制备的硅树脂为乙烯基甲基

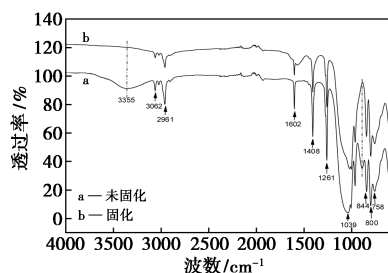


图 1 硅树脂固化前后的 FT-IR 谱图

硅树脂。固化后, 3355cm^{-1} 处的吸收峰消失, 说明 Si-OH 已经全部发生了缩合反应。

2.3 $n(\text{R})/n(\text{Si})$ 对硅树脂涂层性能的影响

$n(\text{R})/n(\text{Si})$ 对硅树脂涂层耐水性的影响见图 2, 其中, R 是与 Si 原子直接相连的有机基团, 本实验中为甲基和乙烯基等。由图可见, 随着 $n(\text{R})/n(\text{Si})$ 的增加, 涂层的接触角先增大后减小, 吸水率先减小后增大, 当 $n(\text{R})/n(\text{Si})$ 为 1.4/1 时, 涂层的耐水性最佳, 接触角可达 103.9° , 吸水率为 12.04%。这是因为 $n(\text{R})/n(\text{Si})$ 会影响聚合物分子的交联结构, R 基团过少, 树脂中可交联的硅羟基含量高, 过多的羟基在固化时会形成过度交联, 使膜变脆, 容易出现裂纹, 且未参与固化的羟基具有亲水性; 随着 R 基团的增多, 树脂中的疏水基团也会增多, 涂层的耐水性增强, 但是, R 基团过多, 树脂中可用于固化的硅羟基就会减少, 使树脂固化不够完全, 性能变差。

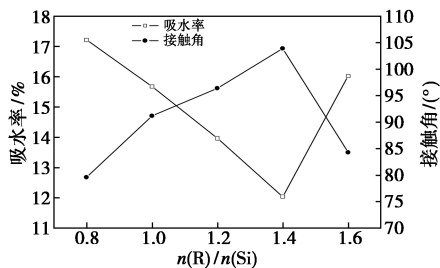


图 2 $n(\text{R})/n(\text{Si})$ 对硅树脂涂层耐水性的影响

不同 $n(\text{R})/n(\text{Si})$ 比下所制硅树脂涂层的 EIS 谱图见图 3, 在电化学阻抗谱中, $\log|Z|_{0.01}$ 处的值越大, 涂层防腐性能越好。由图可见, 随着 $n(\text{R})/n(\text{Si})$ 值的增大, 硅树脂涂层对应的 EIS 谱图中 $\log|Z|_{0.01}$ 处的值先增大后减小, 当 $n(\text{R})/n(\text{Si})$ 为 1.4/1 时, 得到的硅烷涂层对应的 $\log|Z|_{0.01}$ 处值最大, 阻抗值达到 3.8×10^5 ($10^{5.58}$) Ω , 涂层防护效果最好。这是因为, 此时树脂固化程度适中, 即完全固化, 又没有形成过度交联结构, 使涂层的耐水性最好, 可以有效抵挡腐蚀介质的侵入。综合考虑, 确定 $n(\text{R})/n(\text{Si})$ 为 1.4/1。

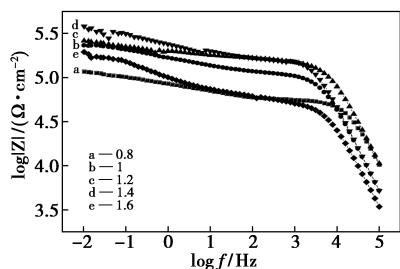


图 3 不同 $n(\text{R})/n(\text{Si})$ 比下所制硅树脂涂层的 EIS 谱图

2.4 $n(\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 对硅树脂涂层的影响

$n(\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 对硅树脂涂层耐水性的影响见图 4。由图可见, 随着 $n(\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 值的减小, 涂层的接触角先增大后减小, 吸水率先减小后增大, 当 $n(\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 为 0.2/0.2 时, 涂层的耐水性最佳, 接触角可达 103.9° , 吸水率为 12.04%。这是因为 $n(\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1})$ 与 $n(\text{H}_2\text{O})$ 的比例直接影响到反应过程中硅烷单体的水解情况, 当 $n(\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 较大时, H_2O 含量不足以使 $\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 全部水解, 影响硅树脂的固化。腐蚀介质由于 H_2O 的存在, 会导致涂层中的 $\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 进一步水解, 从而影响涂层的性能; 但如果体系中 H_2O 的含量过多, 会影响水解后硅单体进行的缩合反应, 对涂层的性能造成不良影响。

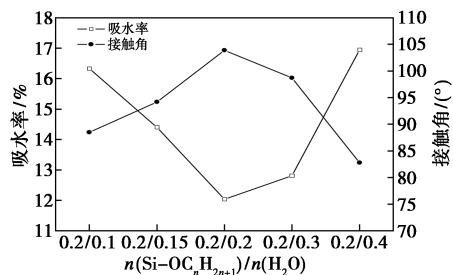


图 4 $n(\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 对硅树脂涂层耐水性的影响

$n(\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 对硅树脂涂层 EIS 谱图的影响见图 5。由图可见, 随着 $n(\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 值的减小, 硅树脂涂层对应的 EIS 谱图中 $\log|Z|_{0.01}$ 处的值先增大后减小, 当 $n(\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 为 0.2/0.2 时, 硅树脂涂层对应的电化学阻抗谱中 $\log|Z|_{0.01}$ 处的值最大, 阻抗值约为 3.8×10^5 ($10^{5.58}$) Ω , 防腐性能最佳, 说明此时硅树脂涂层的致密性良好, 对基体表面起到了良好的屏蔽保护作用, 这与耐水性测试结果相符合。综合考虑, 确定 $n(\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 为 0.2/0.2。

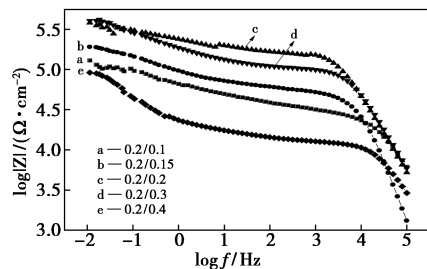


图 5 $n(\text{Si-OC}_n\text{H}_{2n+1})/n(\text{H}_2\text{O})$ 对硅树脂涂层 EIS 谱图的影响

2.5 pH 对硅树脂涂层性能的影响

pH 对硅树脂涂层耐水性的影响见图 6。由图可知,随着 pH 的增加,硅树脂涂层的接触角先增大后减小,吸水率先减小后增大,当 pH=2.6 时,反应得到的硅树脂涂层的接触角最大,为 110.5°,吸水率最小,为 10.75%。酸性条件有利于硅烷的水解缩合,当 pH 较高时,硅烷水解速率慢、水解不完全,影响硅烷的进一步缩合,使制备的硅树脂分子量较小,影响后期的固化;当 pH 较低时,硅烷水解速度加快,缩合程度也会增大,导致硅树脂分子量较大,但体系中较多的 H^+ 会影响涂层的耐水性和对金属基材的保护能力;适当的 pH 可以制得性能较佳的硅树脂,从而得到疏水效果较好的涂层。

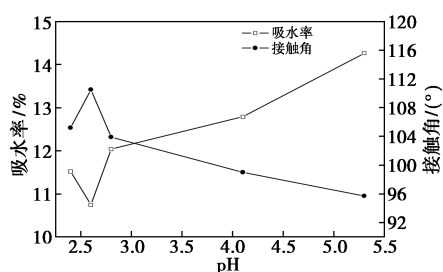


图 6 pH 对硅树脂涂层耐水性的影响

pH 对硅树脂涂层 EIS 谱图的影响见图 7。由图可见,当 pH=2.6 时,涂层对应的 EIS 谱图中 $\log|Z|_{0.01}$ 处的值最大,表现出最好的防护性能,此时的阻抗值达到 $7.6 \times 10^5 (10^{5.88}) \Omega$ 。因为此时柠檬酸的含量适中,得到的硅树脂固化后的涂层疏水性最好,使涂层对金属的防腐蚀性能最佳。

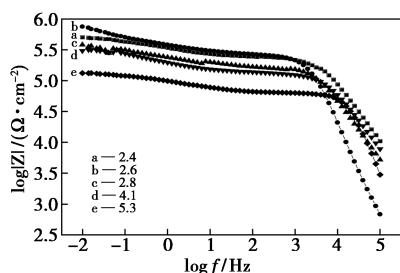


图 7 pH 对硅树脂涂层 EIS 谱图的影响

2.6 固化剂用量对硅树脂涂层性能的影响

选用 APTES 作为硅树脂的固化剂,水解后的 APTES 中含有 1 个氨基和 3 个羟基,均可与硅树脂中的硅羟基反应获得交联结构。固化剂含量对硅树脂涂层耐水性的影响见图 8。由图可见,随着固化剂含量的增加,硅树脂涂层的接触角先增大后减小,吸水率先减小后增大,当固化剂含量为 4% 时,硅树脂涂层的耐水性最佳,接触角达到 110.5°,吸水率

低至 10.75%。这是因为固化剂含量少时,硅树脂固化不完全,导致涂层不够致密;固化剂含量多时,硅树脂会发生过度固化的情况,使得到的涂层脆而易裂。适量的固化剂可以得到固化程度适中的涂层,使涂层具有较好的耐水性。

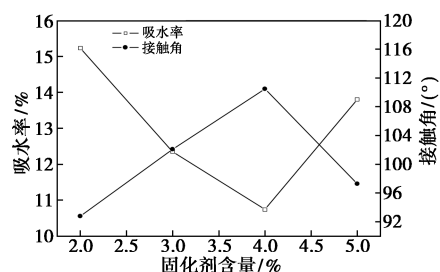


图 8 固化剂含量对硅树脂涂层耐水性的影响

固化剂含量对硅树脂涂层 EIS 谱图的影响见图 9。由图可见,当固化剂含量为 4% 时,硅树脂涂层对应的 EIS 谱图中 $\log|Z|_{0.01}$ 处的值最大,防护效果最佳,此时,涂层的电化学阻抗值达到 $7.6 \times 10^5 (10^{5.88}) \Omega$ 。固化剂含量直接影响涂层的交联结构,从而影响涂层的耐水性、力学性能和防腐蚀性能,适量的固化剂即可以降低硅树脂的固化温度,缩短硅树脂的固化时间,还能使硅树脂涂层具有适当的交联度,赋予较好的耐水性。同时,适量的未参与交联反应的硅羟基还能与金属基材发生作用,增强涂层与基材的结合力,从而提高涂层的防护性能。

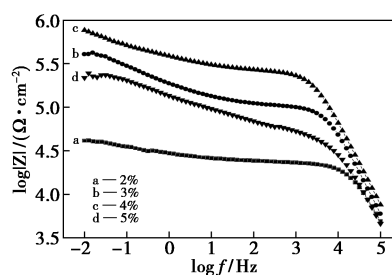


图 9 固化剂含量对硅树脂涂层 EIS 谱图的影响

综上,当 $n(R)/n(Si)$ 为 1.4/1, $n(Si-OC_nH_{2n+1})/n(H_2O)$ 为 0.2/0.2, pH 为 2.6, 固化剂用量为 4% 时的硅树脂涂层防护效果最佳。此时,硅树脂涂层的水接触角达到 110.5°,吸水率低至 10.75%,电化学阻抗值 $|Z|_{0.01}$ 达到 $7.6 \times 10^{5.88} \Omega \cdot cm^2$ 。

3 结论

(1) 以柠檬酸为催化剂, TEOS、VTES 和 DM-DMS 为硅烷单体, 制备了乙烯基甲基硅树脂, 并用 APTES 作为固化剂, 使树脂可以在 50℃ 时 2h 固化。

(下转第 87 页)