

环氧涂层/碳钢间的界面化学键合研究

赵丹^{1,2}, 吴航¹, 邵亚薇^{1,2}, 王路¹, 王成¹, 王福会¹

(1.中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2.哈尔滨工程大学, 哈尔滨 150001)

摘要: 在环氧树脂E-44上接枝酒石酸对其改性, 改性后的环氧树脂用来改善环氧涂层/碳钢间的界面附着力。红外光谱测试证明, 改性环氧与碳钢表面发生化学键合。拉伸试验表明, 改性后环氧涂层在金属表面的附着力得到明显的提升。

关键词: 附着力; 防腐涂层; 环氧树脂

中图分类号: O647

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)03-0021-04

The Study of Chemical Bonding Between Epoxy Resin Coating and Carbon Steel

ZHAO Dan^{1,2}, WU Hang¹, SHAO Ya-wei^{1,2}, WANG Lu¹, WANG Cheng¹, WANG Fu-hui¹

(1. Institute of Metal Research Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016; 2. Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract: Tartaric acid were grafted onto the epoxy resin E-44, the modified epoxy resin were used to increase the adhesive forces between the epoxy coating and the steel. Compared with the results of FT-IR, TEM and AFM, it is found there were chemical bonding between the modified epoxy resin and steel. The results showed that the modified epoxy resin resulted in an increase in adhesion from 5.92 MPa to 24.14 MPa.

Key words: adhesion; anticorrosive coatings; epoxy resin

0 引言

环氧树脂基涂层具有优异的防腐性能, 是防腐涂层的主要品种^[1], 但现有环氧树脂对金属基材的附着力较低 (≈ 5 MPa), 制约了环氧树脂基防腐涂层在高压、机械冲击、应力疲劳等环境中的应用。有机涂层的附着力源于有机涂层与金属基材表面的粘附力以及有机涂层本身的凝聚力^[2]。目前, 环氧涂层本身的凝聚力一般都远大于涂层与金属基材表面的粘附力, 涂层失效往往表现为漆膜的鼓泡和脱落等现象, 这主要是因为涂层与金属基材表面的粘附力过小所致, 故提高涂层与金属表面的粘附力是当前提高涂层性能的主要途径。

现有的环氧涂层与金属基材间界面结合以物理吸附作用为主, 而物理吸附作用力相对较小, 因此涂层在金属表面的附着力不大^[3-4]。对环氧进行改性, 接枝活性基团, 使之与金属表面发生适量的化学键合, 势必大幅提高环氧与金属表面的附着力,

从而提高环氧涂层的防腐效果和使用寿命。

文中采用在环氧树脂E-44上接枝酒石酸对其改性, 并涂装在碳钢(907A)表面。研究表明, 改性后的E-44分子含有羧基, 可与碳钢表面发生化学键合, 从而增加环氧涂层在碳钢表面的附着力。通过拉伸试验测得涂层/碳钢间的附着较高 (≥ 10 MPa), 证实化学键合后环氧涂层在碳钢表面的附着力得到明显的提升。

1 试验方法

1.1 原料与试剂

E-44环氧树脂(蓝星新材料无锡树脂厂); 聚酰胺650(天津市延安化工厂); 甲苯二异氰酸酯(TDI), 分析纯(国药集团上海试剂厂); 酒石酸(AC), 分析纯(国药集团上海试剂厂), 使用前在真空烘箱内120℃脱水处理; 二丁基二月桂酸锡, 化学纯(国药集团上海试剂厂); 丙酮, 分析纯(国药集团上海试剂厂); 甲苯, 分析纯(国药集团上海试剂厂); 二甲苯, 分析纯(国药集团上海试剂厂); N-甲基吡咯烷酮

(NMP), 分析纯(国药集团上海试剂厂), 使用前用分子筛和氯化钙减压蒸馏除水; 快固胶粘剂 沈阳市科协粘接应用技术研究; 907A钢试片($\Phi 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$)。

85-2型恒温磁力搅拌器, 上海司乐仪器有限公司; D2-1BC型真空干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司。

1.2 环氧树脂的改性

(1) TDI接枝E-44

在250 mL装有分水器、温度计和氮气保护的三口烧瓶中加入10 g E-44, 加入100 mL甲苯, 搅拌加热至溶解, 继续加热至120 °C, 并保持在120 °C让甲苯恒沸带水, 除水后将甲苯蒸出。加入50 mL无水NMP将环氧树脂溶解, 冷却至室温, 将1.53 g TDI溶于50 mL无水NMP中, 在氮气保护(无水)条件下将含有E-44的NMP溶液逐滴加入到含有TDI的NMP溶液中反应, 搅拌2 h, 升温至60 °C继续反应2 h, 得到TDI接枝E-44反应产物。

(2) 酒石酸进一步接枝E-44

称取1.32 g酒石酸溶于50 mL无水NMP中, 在氮气保护(无水)条件下, 将TDI接枝E-44的反应产物逐滴加入到酒石酸的NMP溶液中, 加入催化量(5‰)的二丁基二月桂酸锡, 在室温下搅拌2 h, 升温至80 °C继续反应2 h, 减压蒸除NMP, 所得产物即为经酒石酸改性的环氧(E44-AC)。反应示意图如图1所示。

1.3 环氧树脂涂层的制备

将E44-AC溶于丙酮中, 配制质量分数为0.5%的溶液, 涂于907A碳钢试样表面, 并分别在30 °C、60 °C、90 °C、120 °C下处理2 h, 在干燥器内放置2天后, 在丙酮溶液中超声清洗30 min, 获得E44-AC薄膜涂层。

将环氧E-44、聚酰胺650、二甲苯按10:8:2的质量比混合, 搅拌1 h, 涂于E44-AC薄膜涂层表面, 在室温下固化1周后待用。

1.4 样品的红外光谱表征

采用美国Nicolet公司的Magna-IR 560型傅立叶变换红外光谱仪对E44-AC进行红外光谱分析, 主光路配有三醋酸硫酸酯(DTGS)感光器, 分辨率为4 cm^{-1} 。用激光校准频率到0.02 cm^{-1} , 扫描范围为4000~400 cm^{-1} , 每个样品扫描64次取平均, 以降低噪音信号。该仪器配有显微光路, 对样品进行表

面反射和衰减全反射棱镜组(ATR)测试。

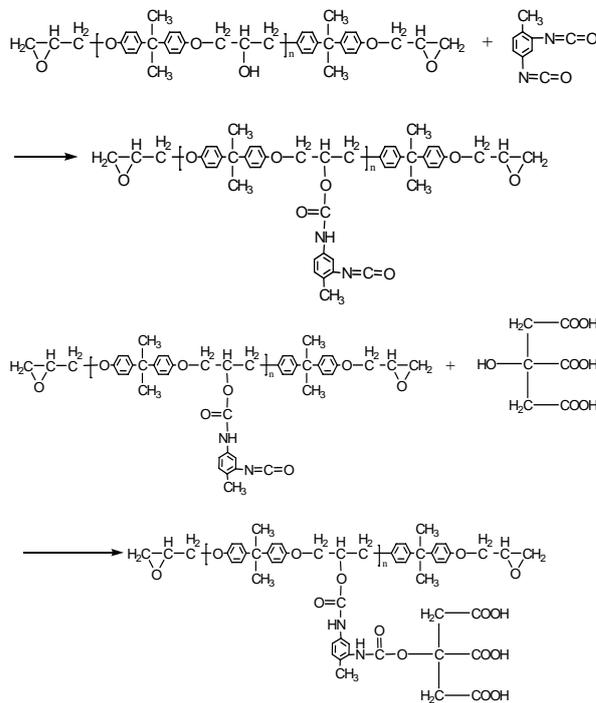


图1 环氧接枝酒石酸反应原理图

Fig.1 The sketch map of grafting tartaric acid onto epoxy resin

1.5 样品表面形貌观察

采用荷兰Philips公司产的XL-30FEG型扫描电子显微镜, 配有CCD摄像头, 样品表面喷碳处理后对其进行表面形貌观察。

采用美国MI公司Pico ScanTM 2500型原子力显微镜, 选择轻敲模式对样品表面形貌进行观察。

1.6 涂层对907A附着力测试

采用济南秦思特仪器有限公司的WD-P4204电子万能试验机, 在25 °C, 以10 mm/min的拉速, 测试拉伸性能。采用沈阳市科协粘接应用技术研究生产的SGA-39快固胶粘剂粘接测试试样; 测试方法为垂直拉伸法(GB5210-85)。

2 结果与讨论

2.1 E44-AC分子的红外光谱表征

如图2所示, 酒石酸(AC)分子的红外谱图中, 在1740 cm^{-1} 波数处对应其典型的羰基伸缩振动峰^[5]。E44-AC分子的红外谱图中, 在1760 cm^{-1} 波数处出现了羰基的伸缩振动峰, 证实了AC分子已经接枝到了E-44分子上。另外, 相对于AC分子中的羰基振动峰, E44-AC的羰基振动峰的峰型较锐, 且向

高波数移动, 这与羰基基团在E44-AC分子中的化

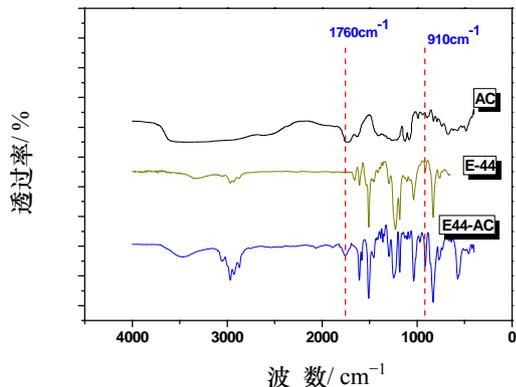


图2 E-44、AC 和 E44-AC 红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of E-44, AC and E44-AC

学环境变化有关。3 070 cm^{-1} 波数处出现了苯环上的C-H伸缩振动峰, 2 930 cm^{-1} 波数则归属于环氧树脂上甲基、亚甲基等的C-H伸缩振动峰, 在910 cm^{-1} 波数则出现了环氧环特有的呼吸振动峰^[6]。上述分析证明, E44-AC既含有可与金属键合的羰基基团, 又含有可与环氧树脂互容和固化的环氧基团。

2.2 改性环氧在 907A 钢试片表面的结合状态

(1) 红外光谱表征

如图3所示, 底部曲线 (E44-AC) 为E44-AC分子的红外谱图, 在1 740 cm^{-1} 波数处归属于E44-AC分子中的羰基伸缩振动。而顶部曲线 (E44-AC-Fe) 则是E44-AC在碳钢表面的ATR谱图, 羰基在1 740 cm^{-1} 波数处的伸缩振动峰分解成两个部分, 1 740 cm^{-1} 波数处的伸缩振动峰归属于E44-AC分子中游离的羰基, 而在1 680 cm^{-1} 波数处的伸缩振动峰归属于E-44-AC分子中与碳钢发生化学反应的羰基^[6]。通过红外光谱测试证实了E44-AC分子与碳钢发生了化学键合。

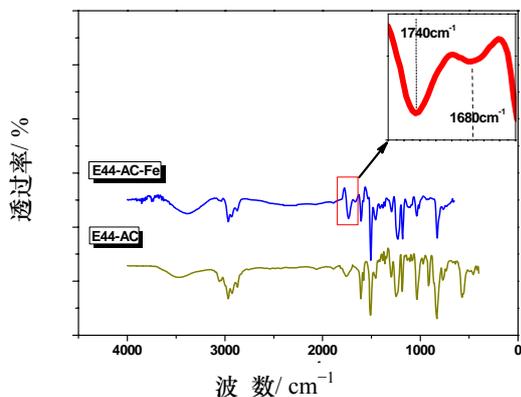


图3 钢表面 E44-AC 红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of E44-AC on the steel surface

(2) SEM表征

图4为E44-AC薄膜在碳钢表面的形貌图, 处理温度分别为30 $^{\circ}\text{C}$ 和120 $^{\circ}\text{C}$ 。从图中我们可以看出, 在不同的处理温度下E44-AC均可较为均匀地分布在钢的表面, 表明其与碳钢较好的浸润性和亲和力。图4(a)为低温条件处理的涂层, 存在局部缺陷; 而图4(b)为高温处理的涂层, 则未出现较明显的缺陷。可能是在高温条件下E44-AC分子链段运动相对自由, 促使其分子链段堆积更加紧密所致。样品在经过酒精溶液中超声震荡, 并用酒精棉球擦拭后, 仍然附着在钢的表面, 表明E44-AC与碳钢间的界面结合力较强。

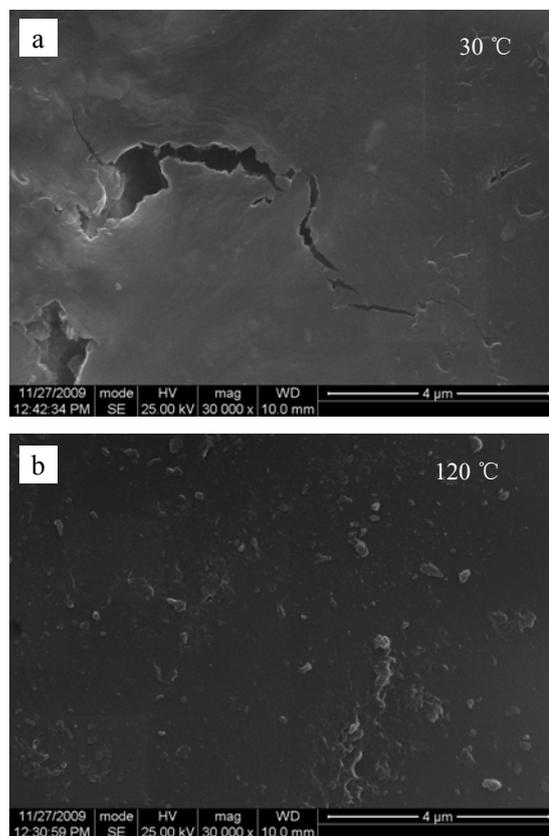


图4 不同温度条件处理E44-AC薄膜在钢表面的SEM图
Fig.4 SEM images of E44-AC films on the steel surface treated with different temperature

(3) AFM表征

图5为120 $^{\circ}\text{C}$ 处理后E44-AC薄膜在钢表面的AFM图, 反应出的表面形貌与SEM结果相吻合, 显示出薄膜较为致密, 归因于在120 $^{\circ}\text{C}$ 下E44-AC分子链段运动较自由; 但该薄膜的表面起伏较大、且厚

度不均,这可能是E44-AC分子与钢表面键合的界

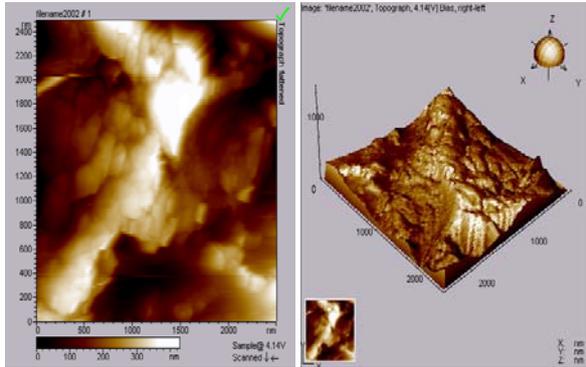


图5 120℃处理 E44-AC 薄膜在钢表面的 AFM 图
Fig.5 AFM images of E44-AC film on the steel surface treated at 120 °C

面附着力以及E44-AC分子链段的重排和堆积引起的内聚力综合作用的结果。

2.3 涂层与 907A 钢试片的附着力

2.3.1 E44-AC与907A间的附着力

由图6可见,随着处理温度的升高,E44-AC环氧薄膜与907A间的粘接强度也逐渐升高,120 °C处理的样品粘接强度最高,可达22 MPa。

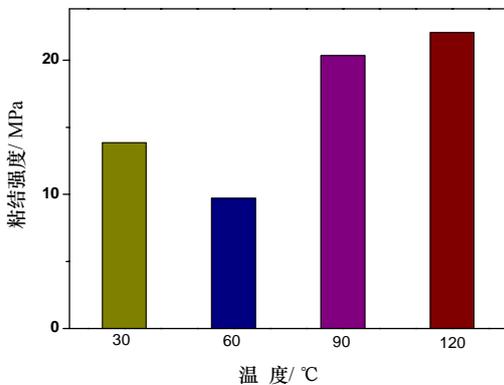


图6 不同温度条件处理下钢表面 E44-AC 薄膜的粘接强度
Fig.6 Adhesive forces of E44-AC films on the steel surface treated with different temperature

图7为环氧涂层以及经E44-AC120 °C预处理后环氧涂层对907A界面的粘接强度对比,我们可以看出经E44-AC预处理后,环氧涂层对907A的粘接强度得到了显著的提升,提升幅度可达307.5%。

2.3.2 涂层的断裂面形貌

图8为拉伸实验后涂层的断面照片,图8(a)为未改性环氧 (E-44) 涂层拉伸后的断面,从图中我们可以看出,环氧树脂与907A间断裂以界面破坏为

主,证明环氧涂层在碳钢表面的粘接性不理想,这

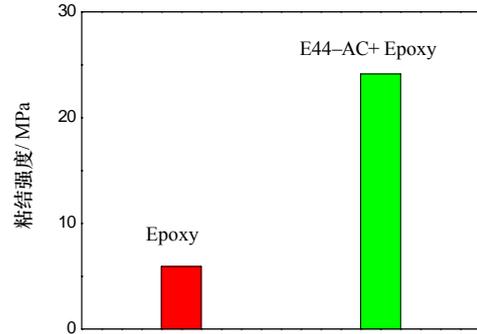


图7 E-44 涂层, E44-AC 预处理涂层与钢表面的粘接强度
Fig.7 Adhesive forces of E-44 coating, E44-AC pretreated coating on the steel surface

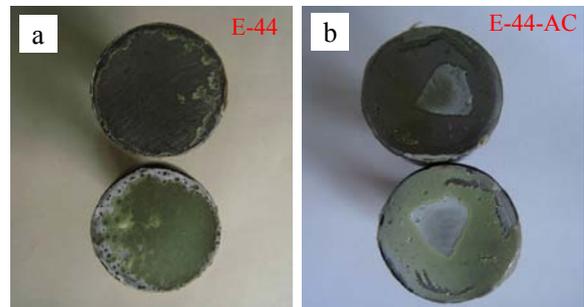


图8 钢表面 E-44 涂层和 E44-AC 预处理后的涂层拉伸断面
Fig.8 Tensile fracture surface morphology of E-44 coating and E44-AC pretreated coating on the steel surface

与拉伸试验所得的数据相符。图8(b)为经E44-AC预处理后的环氧涂层的拉伸断面,从图中我们可以看出,此断裂以环氧涂层的本体破坏为主,证明界面处的结合力较强,与拉伸实验所得数据相符。

3 结 论

(1) 酒石酸成功接枝在环氧树脂分子上,制备出E44-AC分子。

(2) E44-AC分子可以在碳钢表面形成较为均匀的薄膜涂层。

(3) 经过E44-AC预处理的环氧涂层粘接强度明显优于未处理的涂层。温度可以影响E44-AC在钢表面的附着力,且随着温度升高,附着力递增。

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, 2003.

[2] Paul Swaraj. Surface coatings: science and technology

[M]. New York: Chichester, 1985. (下转第 28 页)