

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180830001

磷化聚苯胺固化含环氧基硅树脂涂层的制备及性能

李玉峰¹, 张若男², 李继玉², 李怀阳², 王万兵², 李硕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: 为了改善有机硅树脂的固化条件及其涂层的防腐性能, 以 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)、硅酸乙酯(TEOS)、二甲基二乙氧基硅烷(DMDMS)为硅烷单体, 采用溶胶-凝胶法制备了含环氧基的硅树脂(ESiR), 并以磷化聚苯胺(PANI)为固化剂制备了硅树脂防腐涂层, 分析了PANI固化含环氧基硅树脂的固化反应。通过测试固化时间、涂层的柔韧性和硬度、热失重曲线等考察了PANI添加量对涂层固化程度的影响; 通过附着力、接触角、吸水率、电化学阻抗谱和极化曲线测试了PANI添加量对涂层性能的影响。结果表明: 当PANI添加量(质量分数)为3%时, 得到的涂层固化效果较好, 涂层既具有良好的柔韧性, 又有较高的硬度; 且涂层表现出较好的疏水性、附着力和优异的防腐性能, 其接触角为103.5°, 吸水率为8.91%; 涂层的干、湿附着力均为0级; 腐蚀电流密度为 $7.58 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 电化学阻抗值达到 $3.4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

关键词: 环氧基; 硅树脂; 聚苯胺; 固化; 防腐

中图分类号: TG174.46

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)01-0145-07

Preparation of Epoxide Group Containing Silicone Resin Coating Cured with Phosphated Polyaniline and Its Properties

LI Yufeng¹, ZHANG Ruonan², LI Jiyu², LI Huaiyang², WANG Wanbing², LI Shuo²

(1. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: To improve the curing condition of the silicone resin and the corrosion resistance of the coatings, silicone resin containing epoxide group (ESiR) was synthesized by sol-gel method with γ -glycidoxypropyl trimethoxy silane (GPTMS), tetraethoxy silicate (TEOS), and dimethyl diethoxy silane (DMDMS) as silane monomer. The silicone resin anticorrosion coatings were then prepared by using phosphated polyaniline (PANI) as curing agent. The curing reaction of PANI cured silicone resin containing epoxide group was analyzed. The effect of PANI amount on curing degree of the coatings was investigated by the curing time, flexibility, hardness and thermo gravimetric curve. The effects of PANI amount on the coatings properties were investigated by adhesion, contact angle, water absorption, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potential polarization curve. Results show that the coating has better curing degree, hydrophobicity property, adhesion, and excellent anticorrosion properties when the amount of PANI is 3%. The coating has both good flexibility and high hardness. The water contact angle of the coating is 103.5° and the water absorption rate is 8.91%. The dry adhesion and wet adhesion are grade 0, respectively. The corrosion current density is $7.58 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, and the electrochemical impedance value reaches $3.4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Keywords: epoxide group; silicone resin; polyaniline; curing; anticorrosion

收稿日期: 2018-08-30; 修回日期: 2019-01-08

通信作者: 李玉峰(1970—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 防腐蚀功能涂层材料; E-mail: lyf1170@163.com

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(211051); 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(135209206)

Fund: Supported by Key Project of Chinese Ministry of Education (211051) and Fundamental Research Funds in Heilongjiang Provincial Universities (135209206)

引用格式: 李玉峰, 张若男, 李继玉, 等. 磷化聚苯胺固化含环氧基硅树脂涂层的制备及性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(1): 145-151.

LI Y F, ZHANG R N, LI J Y, et al. Preparation of epoxide group containing silicone resin coating cured with phosphated polyaniline and its properties[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(1): 145-151.

0 引言

工业金属设施的腐蚀防护通常采用聚合物涂层涂覆的方法^[1]。聚合物涂层的防腐蚀效果主要取决于涂层自身的屏蔽能力、与金属基材的粘接能力以及加入的腐蚀抑制剂^[2]。在众多的聚合物涂层中,有机硅树脂涂层因表面能低、疏水性好、与金属基材的结合力强,被广泛用于金属防腐蚀领域^[3]。通常在加热时树脂中硅羟基的交联而固化,固化温度较高,给施工造成很多困难。如果在有机硅树脂中引入环氧基团^[4],其固化反应就可以参照环氧树脂的固化原理进行,即以带多个胺基的化合物为固化剂,在较低的温度下反应形成三维网络结构。任志威等^[5]在单体中引入了含环氧基的硅烷,制备出含环氧基的硅铝溶胶,然后以四乙炔五胺为固化剂实现了硅铝溶胶的常温固化。但是,这类小分子多元胺固化剂毒性较大,其固化反应较快、放热量大,可用时间短,应用受到限制。

聚苯胺(PANI)具有较好的环境稳定性和导电性,是一种优异的腐蚀抑制剂^[6]。其分子中含有多个胺基,可以用作环氧树脂的固化剂^[7]。Zaarei等^[8]将PANI分散在胺固化剂中得到的涂层在PANI和环氧树脂之间没有相分离,表现出比纯树脂涂层更好的防腐蚀作用。Yao等^[9]通过化学氧化法合成的苯胺/对苯二胺共聚物,具有封端的NH₂结构,用于环氧树脂的固化时,得到的涂层在0.1 mol/L HCl和5% NaCl溶液中对碳钢具有良好的防腐性能。Siva T等^[10]利用化学氧化法合成了磷酸掺杂PANI,并用于固化环氧树脂制备自修复防腐蚀涂层,通过与传统的酰胺固化剂比较,发现PANI固化的环氧树脂涂层具有更好的防腐蚀性能。目前,还未发现以PANI为胺类固化剂固化硅树脂的报导。

文中合成了一种含环氧基的硅树脂,并试图采用磷化PANI对其进行固化制备防腐蚀涂层,研究了PANI用量对涂层性能的影响。由于PANI可以参与含环氧基硅树脂的固化反应,既能改善硅树脂的固化条件,又因PANI的均匀引入而提高涂层的防腐蚀性能。

1 试验

1.1 含环氧基硅树脂的制备

将14 g去离子水和7 g无水乙醇加入到试剂

瓶中,随后加入0.4 g柠檬酸,超声至柠檬酸完全溶解。继续向试剂瓶中加入5.2 g正硅酸乙酯(TEOS),12.4 g γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)、3.7 g二甲基二乙氧基硅烷(DMDES)。在40℃的条件下,搅拌反应8 h,用三甲基甲氧基硅烷(TMMS)封端得到含环氧基硅树脂(ESiR)。

1.2 磷化聚苯胺的制备

根据文献^[11]合成磷化聚苯胺(PANI),方法如下:将13.2 g植酸(PhA)和5 g去离子水放入带有搅拌子、温度计的100 mL三口瓶中,然后搅拌直至PhA完全溶解,加入0.92 g苯胺(An)并搅拌。待An溶解后,逐滴加入10 g含2.28 g过硫酸铵(APS)的水溶液后在10℃下反应2 h,反应结束后,抽滤并用去离子水洗至中性,烘干,得到PANI。

1.3 PANI 固化含环氧基硅树脂涂层的制备

分别向制备的含环氧基硅树脂中加入质量分数为1%、2%、3%和5%的PANI,用玻璃棒涂漆在电极或钢片表面,放入70℃烘箱中固化72 h。

1.4 硅树脂涂层性能测试

使用1260GPC凝胶渗透色谱仪测试含环氧基硅树脂的分子量。使用NDJ-5S旋转粘度计测试含环氧基硅树脂的粘度。根据GB1677-2008测试含环氧基硅树脂的环氧值。

使用STA 449 F3 Jupiter型同步热分析仪(升温速率10°/min,气氛N₂)对固化后的涂层进行热重分析^[12]。

通过接触角和吸水率测试涂层的疏水性^[13]。以水为测定液体,用静滴法在JY-82型接触角测定仪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。将涂覆涂层的钢片置于去离子水中浸泡48 h(室温),按式(1)计算吸水率(%):

$$X = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中X是吸水率, m_0 和 m_1 分别是涂层吸水前、后的质量。

用电化学阻抗谱、极化曲线和盐雾实验测试涂层的防腐蚀性能^[14]。以Ag/AgCl电极作为参比电极,铂柱电极作为辅助电极,涂覆涂层的Q235钢电极作为工作电极,电极面积为1 cm²,使用Interface1000电化学工作站测试涂层的电化

学阻抗谱和极化曲线。测试介质为 3.5% 的 NaCl 水溶液, 电化学阻抗谱测试是在开路电位下进行的, 频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz, 交流幅值为 10 mV。极化曲线的测试电位范围为 $-2 \sim 1$ V(相对开路电位), 扫描速率为 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

按式 (2) 计算涂层的极化电阻, 其中, R_p 是涂层的极化电阻, I_{corr} 是涂层的腐蚀电流密度, b_a 和 b_c 分别是阳极极化曲线和阴极极化曲线的斜率; 按式 (3) 计算涂层的腐蚀防护效率, 其中, PE 为腐蚀防护效率, I_{bs} 为裸钢的腐蚀电流密度, I_{coat} 为涂覆涂层后的腐蚀电流密度。

$$R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.303 \times (b_a + b_c) \times I_{\text{corr}}} \quad (2)$$

$$PE = \frac{I_{\text{bs}} - I_{\text{coat}}}{I_{\text{bs}}} \times 100\% \quad (3)$$

根据 GB6458-86, 用 OL-T-60 型盐雾箱测试涂层的耐盐雾性能。

2 结果与讨论

2.1 含环氧基硅树脂的基本性能

含环氧基硅树脂是以 GPTMS 为功能单体合成的一种含有环氧基的有机硅树脂, 经测试, 合成的含环氧基硅树脂的重均分子量为 $17\,076 \text{ g/mol}$, 分布指数为 8.2。粘度为 $6000 \sim 8000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 环氧值为 0.25。树脂中环氧值含量适中, 有利于通过 PANI 对其进行固化。

2.2 固化反应分析

PANI 固化含环氧基硅树脂的反应示意图如图 1 所示。在适当的温度下, PANI 中部分胺基与含环氧基硅树脂中的环氧基团发生反应生成支化大分子; 余下的环氧基与 PANI 中的胺基和硅树脂中的羟基之间继续反应, 使 PANI 分子链和硅树脂分子链发生交联继而固化, 生成三维网状交联结构的涂层。

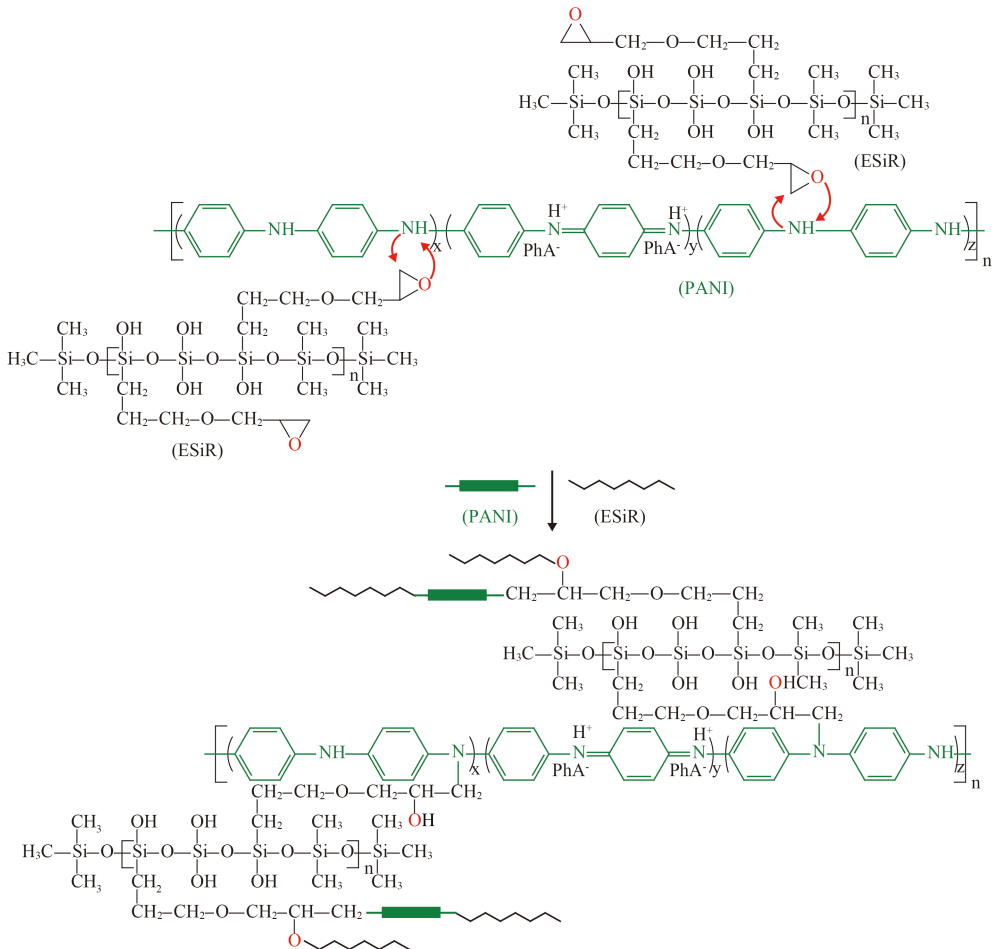


图 1 含环氧基硅树脂固化反应示意图

Fig. 1 Diagram of curing reaction of epoxide group containing silicone resin

2.3 涂层的基本性能

表1给出了不同 PANI 用量的 PANI 固化含环氧基硅树脂的固化时间以及涂层的柔韧性、铅笔硬度和附着力数据。可以看出,当 PANI 用量较少时,涂层的固化时间较长,涂层的柔韧性虽然较好,但是涂层偏软,这是由含环氧基硅树脂固化不彻底引起的;而加入过多的 PANI 后,涂层的柔韧性下降,说明涂层变脆,这是由涂层的过度交联引起的。因此, PANI 的添加量对含环氧基硅树脂的固化程度影响较大,从而直接影响涂层的性能。综合考虑, PANI 用量(质量分数,下同)为 3% 时,对含环氧基硅树脂的固化效果最佳。

从表1中数据还可以看出, PANI 添加量为 3% 时得到的涂层附着力最好,干、湿附着力均为 0 级。因为 PANI 添加量较少时,涂层固化效果较差,影响其与金属的附着力,尤其是在浸泡过程中,未完全固化的涂层因屏蔽能力较弱而使介质容易扩散到涂层内部,从而使湿附着力变差; PANI 添加量过多时,又会因涂层较脆而影响附着力。

表1 不同 PANI 用量的 PANI 固化含环氧基硅树脂的固化时间及涂层性能

Table 1 Curing time and properties of epoxide group containing silicone resin cured by different amounts of PANI

PANI content / %	Curing time / h	Flexibility / mm	Hardness	Adhesion / grade	
				Dry	Wet
1	144	1	HB	1	2
2	96	1.5	H	0	1
3	72	1.5	2H	0	0
5	48	4	2H	0	1

2.4 TG 分析

含环氧基硅树脂加入不同用量的固化剂 PANI 固化成膜后的热失重曲线如图2所示。分析曲线发现,随着 PANI 用量的增加,涂膜的初始失重温度均有所提高。这是因为固化剂的加入,进一步提高了交联密度和固化程度,并在一定程度上限制了高分子链段的活动能力^[15]。

图3给出了不同 PANI 添加量对含环氧基硅树脂涂层疏水性能的影响。随着 PANI 添加量的增加,复合涂层的接触角有所增大、吸水率显著减小,当 PANI 添加量为 3% 时,涂层的接触角最大为 103.5°,吸水率最小为 8.91%。这是因为适量的胺基与环氧基反应生成交联网状结构涂层,表

现出较好的疏水性能;但是继续增加 PANI 的量,胺基与环氧基过度交联,使膜变脆,容易出现裂纹,从而使接触角变小,吸水率增大。

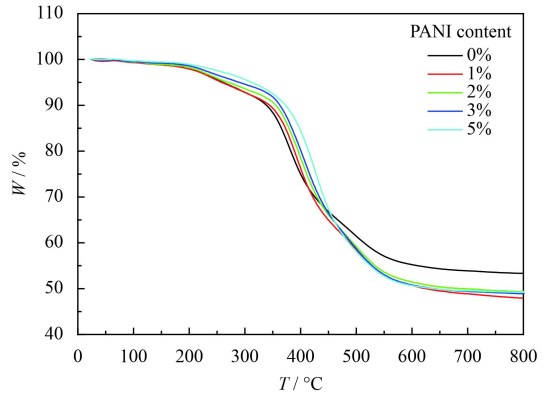


图2 不同用量 PANI 固化的涂层的热重分析

Fig.2 TG analysis of coatings cured by different amounts of PANI

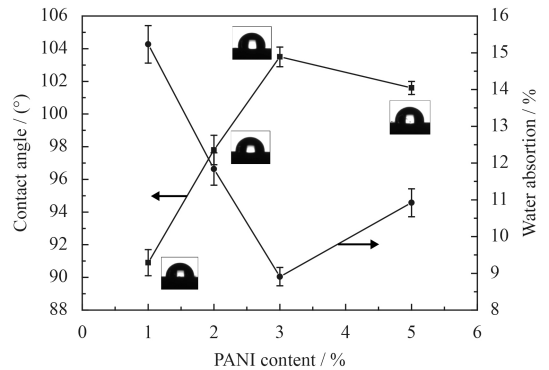


图3 PANI 用量对涂层接触角和吸水率的影响

Fig.3 Effects of PANI amount on contact angle and water absorption of coatings

2.5 涂层的防腐蚀性能

图4是添加不同量 PANI 固化的含环氧基硅树脂涂层在 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱图(EIS, Nyquist 图)。从图中可以看出,涂层的电化学阻抗谱图是由中高频处的容抗弧和低频处的扩散组成的。当 PANI 用量(质量分数)为 1% 时,涂层的容抗弧半径较小,且随着浸泡时间的增加,容抗弧半径急剧减小,浸泡至 72 h 后,涂层的容抗弧半径减小到 $10^3 \Omega$,涂层失去防护能力;随着 PANI 含量的增加(2%、3%),涂层的容抗弧半径逐渐增大,扩散程度减小,说明涂层对 Q235 钢的防腐蚀能力增强,屏蔽效果更佳;继续增加 PANI 的用量(5%),涂层的容抗弧半径减小,防腐蚀能力下降,这是因为适量的 PANI 可以使涂层完全固化形成致密的网状

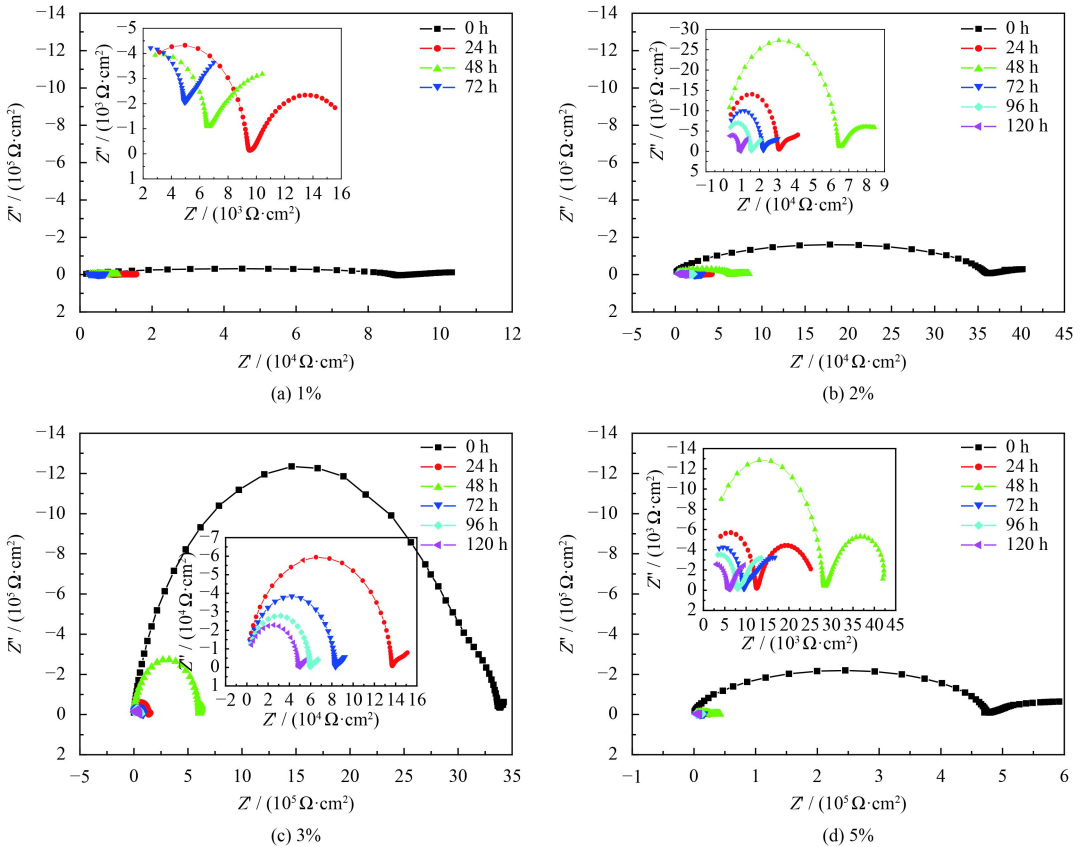


图4 不同用量 PANI 固化的含环氧基树脂涂层的电化学阻抗谱图

Fig.4 EIS of epoxide group containing silicone resin coatings cured by different amounts of PANI

结构, 而过少的 PANI 使涂层固化不完全, 过多的 PANI 则会使涂层因交联过度而变脆, 屏蔽性能反而下降。随着浸泡时间的延长 (24~120 h), 腐蚀介质逐渐向涂层内部扩散, 涂层的容抗弧半径出现了先增大后减小的现象, 这是因为 PANI 在涂层中既充当固化剂, 又有腐蚀抑制剂的作用, 在腐蚀介质向涂层中扩散时, PANI 自身吸收电子使金属表面氧化钝化, 形成一层钝化膜, 使涂层的阻抗有一个增加的过程。随着浸泡时间的进一步延长, 涂层的阻抗逐渐变小, 但是在浸泡至 120 h 时, 用 3% PANI 固化的涂层仍具有相对较大的容抗弧半径, 说明该涂层防腐性能较好。

图 5 给出了涂层电化学阻抗谱的等效拟合电路。其中 R_s 为溶液电阻, R_c 为涂层电阻, CPE 为与涂层电容相关的常相位角元件, C_{dl} 为涂层下的双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻, Z_w 为扩散电阻。

图 6 为添加不同量 PANI 固化的含环氧基树脂涂层的极化曲线, 拟合数据见表 2。从图和表中数据可以看出, 随着 PANI 含量的增加, 涂层的腐蚀电流密度先减小后增大, 腐蚀电位先正

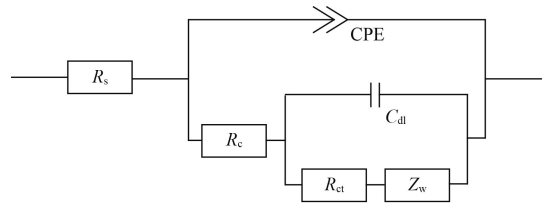


图5 涂层的电化学阻抗谱的等效电路

Fig.5 Equivalent circuit of EIS for the coatings

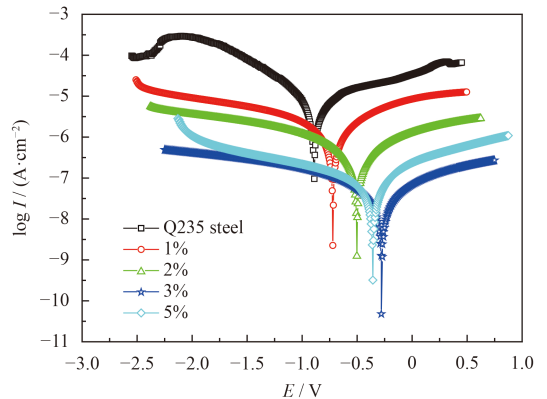


图6 不同 PANI 用量固化含环氧基树脂涂层的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of epoxide group containing silicone resin coatings cured by different amounts of PANI

移后负移,当 PANI 的含量为 3% 时,涂层腐蚀电流密度最小,为 $7.58 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,腐蚀电位最正,为 -0.343 V ,说明此时涂层的防腐性能最佳。计算涂层的极化电阻和腐蚀防护效率,可以发现当 PANI 的含量为 3% 时,涂层的极化电阻最大,为 $2.00 \times 10^7 \Omega$,涂层的腐蚀防护效率可以达到 99.54%。该测试结果与电化学阻抗谱结果一致。

图 7 给出了添加不同量 PANI 固化的含环氧基硅树脂涂层经盐雾测试 240 h 后的照片。可以

看出,经过 240 h 的盐雾测试后,PANI 添加量为 3% 的含环氧基硅树脂涂层表面没有任何变化,说明此时涂层的防腐性能最佳。适量 PANI 的添加,既能使胺基与环氧基的交联固化反应完全,又不至于使涂层因交联过度而发脆,保证了涂层的致密性和疏水性,加上 PANI 的腐蚀抑制作用,赋予涂层良好的防腐性能。该测试结果与电化学测试结果一致。

表 2 极化曲线拟合数据

Table 2 Fitting data of polarization curves

Sample	Corrosion current density / ($10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Corrosion potential / V	<i>ba</i>	<i>bc</i>	<i>R_p</i> / 10^4	<i>PE</i> / %
Bare steel	1.66	-0.891	3.594	0.824	1.75	
PANI 1%	22.9	-0.720	1.934	5.179	26.7	86.20
PANI 2%	635	-0.502	18.101	15.099	563	96.17
PANI 3%	7580	-0.280	5.907	8.521	2000	99.54
PANI 5%	120	-0.343	2.431	14.753	755	99.28

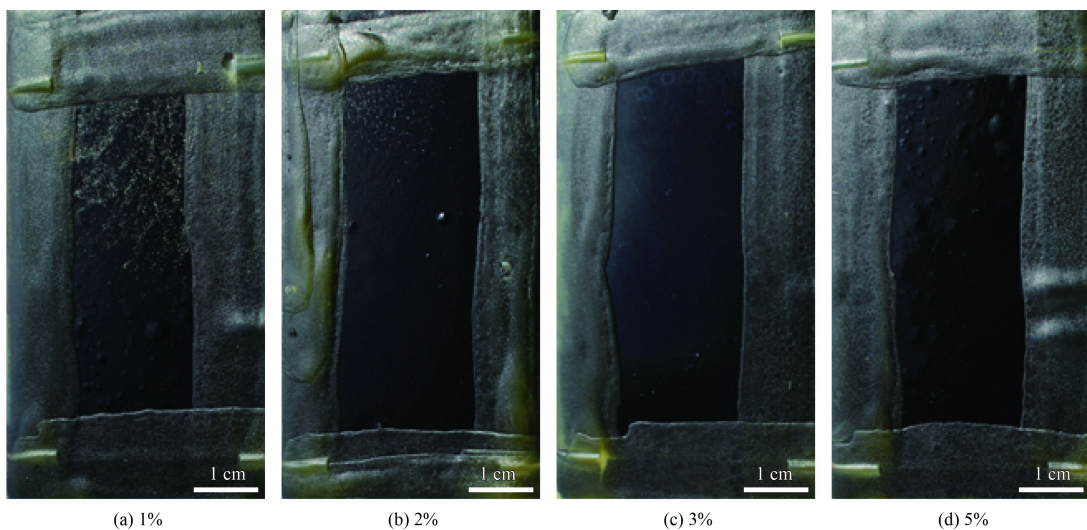


图 7 不同用量 PANI 固化涂层的盐雾试验 240 h 照片

Fig. 7 Photos of salt spray test of coatings cured by different amounts of PANI after 240 h

3 结论

以 GPTMS 为含环氧基的硅烷单体制备了含环氧基的硅树脂,并以 PANI 为固化剂制备了防腐涂层,分析了 PANI 与含环氧基硅树脂的固化反应,研究了 PANI 添加量对涂层性能的影响。

(1) 利用 PANI 中胺基与环氧基团的反应,实现了 PANI 固化含环氧基硅树脂。

(2) 当 PANI 添加量为 3% 时,制备的涂层固

化效果较好,疏水性最佳,接触角为 103.5° ,吸水率为 8.91%,涂层的干、湿附着力均为 0 级。

(3) 当 PANI 添加量为 3% 时,涂层具有良好的防腐性能,腐蚀电流密度为 $7.58 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,电化学阻抗值达到 $3.4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,盐雾试验 240 h 后没有变化。

参考文献

- [1] EDUOK U, FAYE O, SZPUNAR J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of

- PDMS functional materials[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 124-163.
- [2] KENDIG M, MILLS D J. An historical perspective on the corrosion protection by paints[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 102: 53-59.
- [3] 邵鸿飞, 高翔, 冀克俭, 等. 冷轧钢表面植酸-硅烷双膜复合层的耐蚀性能[J]. *中国表面工程*, 2018, 31(2): 122-129.
- SHAO H F, GAO X, JI K J, et al. Anti-corrosion performance of phytic acid-silane composite coating on cold-rolled steels[J]. *China Surface Engineering*, 2018, 31(2): 122-129 (in Chinese).
- [4] 向美苏, 李非, 张延宗. 溶胶凝胶法制备甲基三甲氧基硅烷- γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷复合超疏水涂层[J]. *涂料工业*, 2017, 47(1): 1-11.
- XIANG M S, LI F, ZHANG Y Z. Preparation of MTMS-KH560 complex superhydrophobic coatings by sol-gel method[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2017, 47(1): 1-11 (in Chinese).
- [5] 任志威, 董泽. 有机-无机杂化聚硅氧烷涂层的制备及其常温固化研究[J]. *涂料工业*, 2017, 47(4): 1-5.
- REN Z W, DONG Z. Preparation and curing behavior of organic-Inorganic hybrid polysiloxane coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2017, 47(4): 1-5 (in Chinese).
- [6] ZHANG Y J, SHAO Y W, LIU X L, et al. A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 240-247.
- [7] FU T Z, LIU J, WANG J, et al. Cure kinetics and conductivity of rigid rod epoxy with polyaniline as a curing agent[J]. *Polymer Composites*, 2009, 10: 1394-1400.
- [8] ZAAREI D, SARABI A A, SHARIF F, et al. A new approach to using submicron emeraldine-base polyaniline in corrosion-resistant epoxy coatings[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2012, 9(1): 47-57.
- [9] YAO B, WANG G C, LI X W, et al. Anticorrosive properties of epoxy resin coatings cured by aniline/p-phenylenediamine copolymer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 10(1002): 1988-1993.
- [10] SIVA T, KAMARAJ K, SATHIYANARAYANAN S. Epoxy curing by polyaniline (PANI) -characterization and self-healing evaluation[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77: 1095-1103.
- [11] GAO X H, JING X Y, LI Y F, et al. Synthesis and characterization of phosphorized polyaniline doped with phytic acid and its anticorrosion properties for Mg-Li alloy[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2017, 1: 24-35.
- [12] 胡杰, 蔡智奇, 文秀芳. 耐高温油墨用清漆的制备[J]. *电镀与涂饰*, 2014, 33(2): 46-50.
- HU J, CAI Z Q, WEN X F. Preparation of varnish for high-temperature resistant ink[J]. *Electroplating and Finishing*, 2014, 33(2): 46-50 (in Chinese).
- [13] SULEIMAN R, ESTAITIE M, MIZANURAHMAN M. Hybrid organosiloxane coatings containing epoxide precursors for protecting mild steel against corrosion in a saline medium[J]. *Applied Polymer*, 2016, 133(38): 1-11.
- [14] ZHANG L, SHI Z, HU W H, et al. Curing mechanism, heat resistance, and anticorrosion properties of a furan/methyl phenyl silicone coating[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018: 1-9.
- [15] JOVANOVIĆ J D, GOVEDARICA M N, DVORNIC P R. The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1998(61): 87-93.