

2009-05-28

Corrosion Performance of Epoxy Coatings by Chemical Modification with Silanes

Liang LIU

Wei-gang JI

Ji-ming HU

Jian-qing ZHANG

Chu-nan CAO

Recommended Citation

Liang LIU, Wei-gang JI, Ji-ming HU, Jian-qing ZHANG, Chu-nan CAO. Corrosion Performance of Epoxy Coatings by Chemical Modification with Silanes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 163-169.

DOI: 10.61558/2993-074X.1973

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2009)02-0163-07

硅烷化学改性环氧涂层的耐蚀性能

刘 惊¹, 季卫刚^{1,2}, 胡吉明^{1*}, 张鉴清^{1,3}, 曹楚南^{1,3}

(1. 浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027;

2. 中国人民解放军第三军医大学化学教研室, 重庆 400038;

3. 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 利用“活性”与“非活性”硅烷化学改性环氧涂层以提高其耐蚀性。“活性”硅烷指含有可以与环氧树脂的环氧端基发生开环反应官能团的硅烷, 通常为氨基硅烷; “非活性”硅烷指不与环氧端基发生反应, 但在有机锡催化剂存在下可与环氧树脂骨架上的羟基发生缩合反应的硅烷。红外光谱显示, 两类硅烷均可成功接枝在环氧树脂上。电化学阻抗谱(EIS)和加速腐蚀试验(Machu试验)测试表明, 经硅烷化学改性后的环氧涂层均能提高其耐蚀性能。

关键词: 环氧涂层; 化学改性; 硅烷; 耐蚀性能

中图分类号: TG178

文献标识码: A

近年来, 硅烷化处理作为一种新型的、环保的表面防腐处理技术, 受到越来越多的关注^[1-2]。这种技术利用硅烷(通式为 $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$, RO —为可水解的烷氧基, Y 为官能团)的水解生成硅醇, 进而在金属表面吸附, 再经一定条件固化而形成具有空间网状结构的保护膜。然而, 由于硅烷膜一般很薄, 耐蚀性能有限, 实际应用中大多须与有机涂层结合使用。通常的方法是先在金属表面作硅烷化预处理, 再涂覆有机涂层, 此时硅烷膜上含有的 Y 基团(如氨基、环氧基)即可提高金属基体与有机涂层的结合力^[3-5]。

硅烷试剂还可以直接加入到有机涂层中, 以提高有机涂层的耐蚀性能。W. J. van Ooij 研究组已开发出主要基于水性环氧树脂和硅烷的 Superprimer 混合涂层体系^[6,7]。作者的前期研究也发现在环氧涂层中加入未水解的环氧丙基三甲氧基硅烷($\text{CH}_2\text{OCHO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, GPIMS), 可以显著提高涂层的抗吸水性能^[8]。这可能是因为该涂层在服役中, 腐蚀性水溶液渗入涂层引起硅烷的水解缩聚, 进而提高了环氧涂层的交联度。然而,

借助物理掺杂, 仅有少数几种硅烷可以提高环氧涂层的耐蚀性能。一些大分子硅烷如十二烷基三甲氧基硅烷($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, DTMS), 由于它们与涂层相容性差, 加入后反而会降低涂层耐蚀性。此外, 物理掺杂的硅烷在涂层服役中可能溶出, 从而对涂层耐蚀性能产生不利影响。

为克服上述问题, 本文介绍采用化学改性的方法将硅烷试剂接枝到环氧树脂上, 以期提高环氧树脂的耐蚀性能。选用的硅烷分为两类: 一为“活性”硅烷, 其官能团易与环氧树脂的环氧端基发生开环反应, 从而接枝到环氧树脂上, 如氨丙基三甲氧基硅烷($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, γ -APS); 另一类为“非活性”硅烷, 其官能团难以与环氧树脂的环氧端基发生反应, 仅能通过硅烷分子的烷氧基与环氧树脂骨架上的羟基发生缩合反应而接枝到环氧树脂上, 如 GPIMS、DTMS、四乙氧基硅烷($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS)及乙烯基三乙氧基硅烷($\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, VTES)等。

1 实验部分

1.1 硅烷化学改性环氧涂层的制备

分别于 500 mL 三颈烧瓶中, 各加入 20 g (0.044 mol) 环氧树脂 (E-44, 吴江雪莲树脂厂)、20 mL 丁酮和不同含量 (与环氧树脂质量比分别为 1%、3%、5%) 的 γ -APS (武大有机硅新材料有限公司), 70℃ 下回流、机械搅拌反应 2 h 最后蒸馏除去溶剂, 得到“活性”硅烷接枝的环氧树脂。

分别于 500 mL 三颈烧瓶中, 各加入 15 g (0.033 mol) 环氧树脂、12 mL 二甲苯、一定量的有机锡催化剂及 0.0128 mol 不同的“非活性”硅烷 (GPTMS、DTMS、TEOS 和 VTES 均购自武大有机硅新材料有限公司), 90~100℃ 下回流、机械搅拌反应 3 h 减压蒸馏除去溶剂和醇类副产物, 得到 4 种“非活性”硅烷接枝的环氧树脂。

将上述制备的环氧树脂与聚酰胺固化剂 (650 型, 浦江永在化工厂) 以 10:8 的质量比混合, 用 KW-4A 型匀胶机 (中国科学院微电子研究所) 旋涂于除油处理过的 LY12 铝合金表面, 经 35~45℃ 固化 3 d 后, 于干燥器中存放至少 2 周备用。用涂层测厚仪 (HCC-25, 上海华阳检测仪器有限公司) 测得“活性”硅烷化学改性的涂层厚度为 $35 \pm 2 \mu\text{m}$ 、“非活性”硅烷化学改性的涂层厚度为 $45 \pm 2 \mu\text{m}$ 。

1.2 红外测试

样品红外测试使用 Nicolet 470 红外光谱仪, 树脂测试用 NaCl 盐片法, 涂层测试用 KBr 压片法。测试分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数 8 次。

1.3 玻璃转化温度 (T_g) 测试

应用微量热法测定涂层在 NaCl 溶液中浸泡前后的 T_g 。测试仪器为 Delta DSC7 热分析系统, N_2 气氛, 温度 30~100℃, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。实验按 ASTM/D 3418-82 进行。

1.4 电化学阻抗谱 (EIS) 测试

VMP2 多通道恒电位仪 (Princeton Applied Research), 三电极体系: 以涂层试样作工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 不锈钢片作对电极。电解液为 3.5% (by mass 下同) NaCl 溶液, 试样暴露面积 13.3 cm^2 , 开路电位下测试, 频率范围 $100 \text{ kHz} \sim 100 \text{ mHz}$ 电位扰动 20 mV, 温度约 25℃。

1.5 涂层腐蚀试验 (Machu 试验)

采用 Machu 试验评价涂层的湿结合力及耐腐

蚀性能^[9]。测试前涂层样品表面用刀片划出一个 $\times$, 划痕深至基体。将样品浸入 37℃ 含 5% (by mass 下同) NaCl 和 0.6% H_2O_2 的溶液经历 2 d 其间浸泡 1 d 后更新一次溶液。最后, 取出样品, 用胶带沿划痕将样品表面剥离的涂层去除, 之后拍照 (数码相机)。

2 结果与讨论

2.1 “活性”硅烷化学改性的环氧涂层^[10]

图 1 为经 γ -APS 改性前后的环氧树脂的红外谱图。可以看出, 表征环氧树脂环氧基的 910 cm^{-1} 吸收峰在改性后明显减弱, 说明环氧端基被 γ -APS 消耗。而 3460 cm^{-1} 处的一 OH 吸收峰在 γ -APS 改性后增强, 说明环氧基发生开环反应生成了一 OH。改性后, 1070 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 对应于 Si-O-C 键, 说明硅烷已被化学接枝在环氧树脂上。

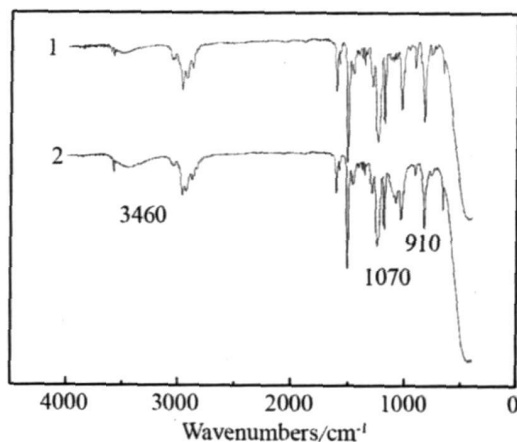


图 1 未改性 (1) 和 5% γ -APS 化学改性 (2) 的环氧树脂的红外光谱^[10]

Fig 1 FTIR spectra of the unmodified (1) and 5% γ -APS modified (2) epoxy resins

涂层耐蚀性能参照作者此前研究得到的铝合金表面环氧涂层的阻抗模型 (如图 2^[11-12]) 拟合 EIS 数据, 得到反映基体表面腐蚀信息的反应电阻 R_{ct} 和双电层电容 C_{dl} 值。图 3 可见, 本实验各种涂层在 NaCl 溶液中随着浸泡时间的延长, 均发生了一定的腐蚀。与未改性的环氧涂层相比, 1% 和 3% γ -APS 化学改性的环氧涂层 R_{ct} 下降及 C_{dl} 上升均较为缓慢, 说明经合适量的“活性”硅烷化学改性后环氧涂层耐蚀性能得到了提高。

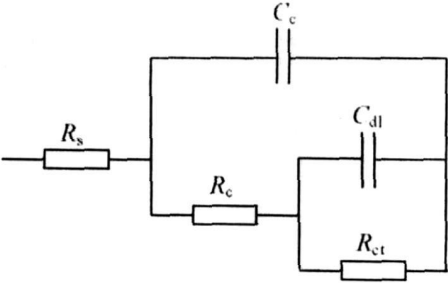


图 2 铝合金表面环氧涂层的阻抗等效电路
Fig 2 Impedance model for the epoxy coated aluminum alloys

图 4 示出涂层耐蚀性能的 Machu 试验. 结果如图可见, 未改性的环氧涂层发生了大面积的涂层剥离, 意味其湿结合力经试验后明显下降. 而且从基体上还可以明显看到腐蚀产物, 显然此时基体已发生了严重腐蚀. 而对 γ -APS 化学改性的环氧涂层则均未发生明显变化, 正好说明 γ -APS 化学改性的确能够提高环氧涂层的耐蚀性能.

表 1 列出不同 γ -APS 含量的环氧涂层在 NaCl 溶液中浸泡前后的 T_g 值. 可以看出, 未改性的环氧

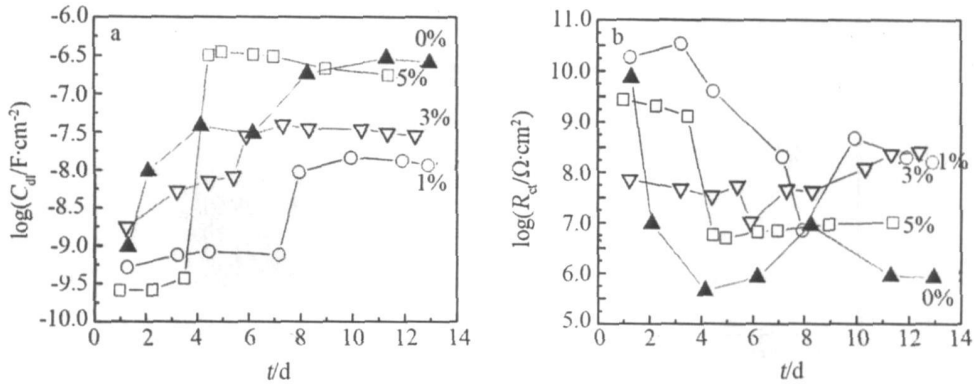


图 3 未改性的及 γ -APS 化学改性的环氧涂层 C_{dl} (a) 与 R_{ct} (b) 值随在 NaCl 溶液中浸泡时间的变化^[10]
Fig. 3 Variation of the C_{dl} (a) and R_{ct} (b) with immersion time for the unmodified and γ -APS modified epoxy coatings immersed in NaCl solutions^[10]

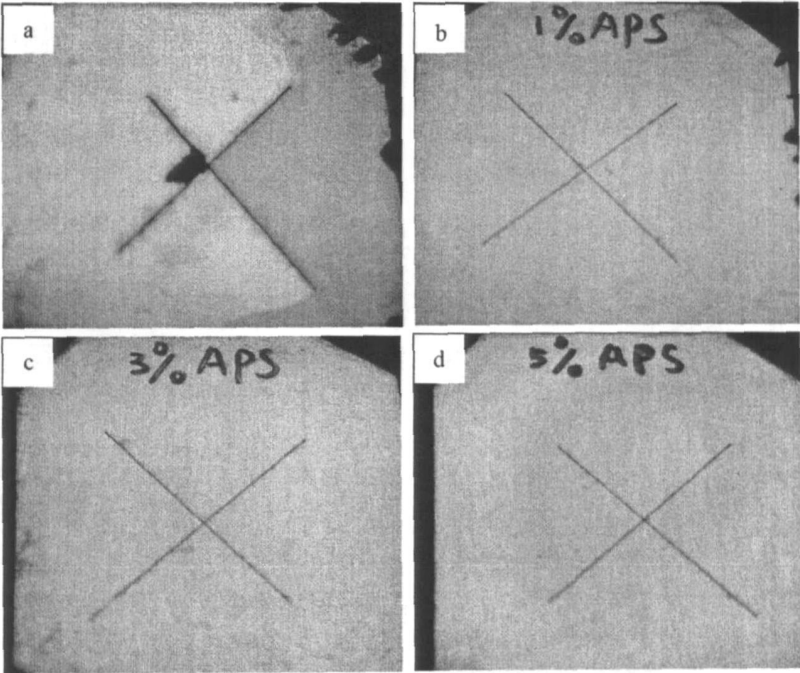


图 4 未改性(a)及 1% (b)、3% (c)、5% (d) γ -APS 化学改性环氧涂层经 Machu 试验后的影像^[10]
Fig. 4 Photographs of the unmodified (a) and 1% (b), 3% (c), 5% (d) γ -APS modified epoxy coatings after Machu tests

表 1 未改性和 γ -APS化学改性的环氧涂层在 NaCl溶液中浸泡前后的 T_g 值^[10]

Tab 1 The T_g values of unmodified and γ -APS modified epoxy coatings before and after immersion in NaCl solutions

Silane content in epoxy coatings /% (by mass)	$T_g / ^\circ\text{C}$		$\Delta T_g / ^\circ\text{C}$
	Before immersion	After immersion for 100 h	
0	66.95	46.48	-22.47
1.0	42.89	46.20	3.31
3.0	44.59	48.30	3.71
5.0	52.59	35.59	-17

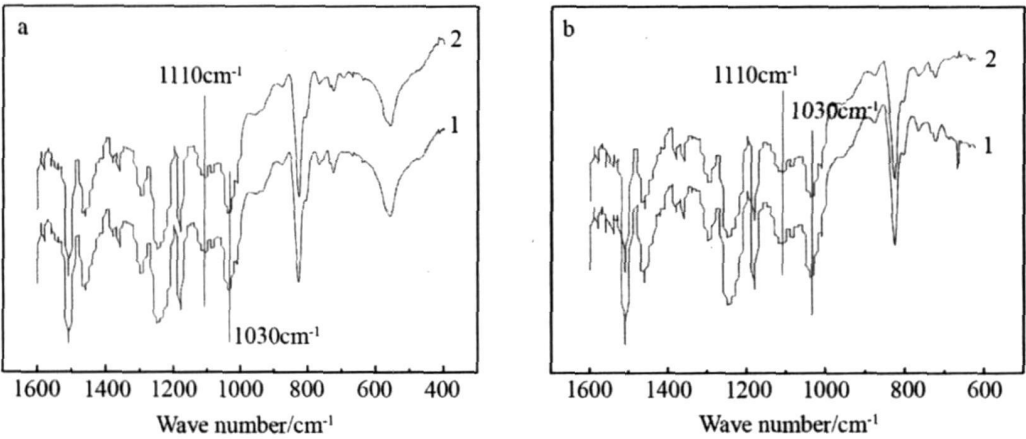


图 5 未改性(a)及 5% γ -APS 化学改性(b)的环氧涂层未经(1)和经 NaCl 溶液浸泡 7 天后(2)的红外光谱^[10]

Fig. 5 FTIR spectra of the unmodified (a) and 5% γ -APS modified (b) epoxy coatings before (1) and after (2) immersion in NaCl solution for 7 days

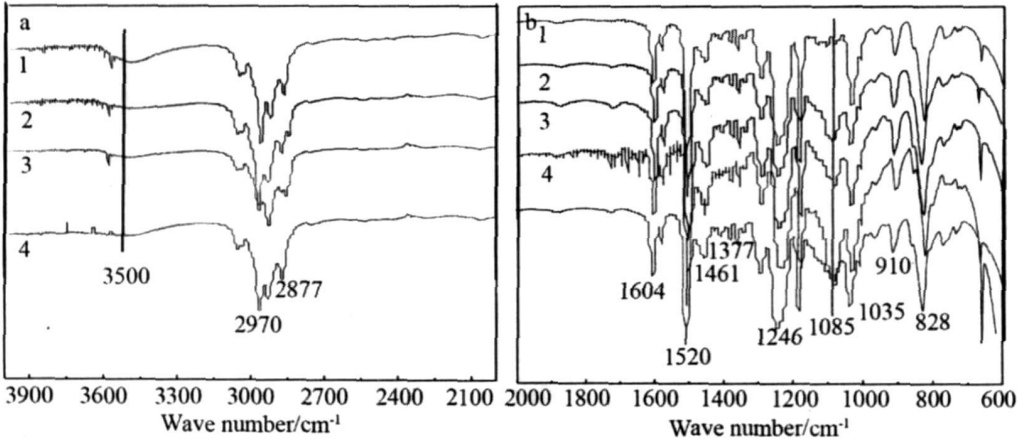


图 6 未改性(1)及 GPTMS(2)、DTMS(3)、TEOS(4)、VTES(5)改性的环氧树脂的红外光谱^[12]

Fig. 6 FTIR spectra of the unmodified (1) and GPTMS (2), DTMS (3), TEOS (4), VTES (5) modified epoxy resins
a. 2000 ~ 4000 cm^{-1} , b. 600 ~ 2000 cm^{-1}

涂层浸泡后 T_g 明显下降, 一般认为这是由涂层交联度下降引起的^[13], 说明水及侵蚀性粒子对涂层产生了很大破坏; 而 1% 和 3% γ -APS 化学改性的

环氧涂层经浸泡后 T_g 非但没有下降, 反而略微上升, 这或许说明虽然水及侵蚀性粒子渗入涂层会对涂层产生破坏, 但涂层中的硅烷组元在浸泡过程中

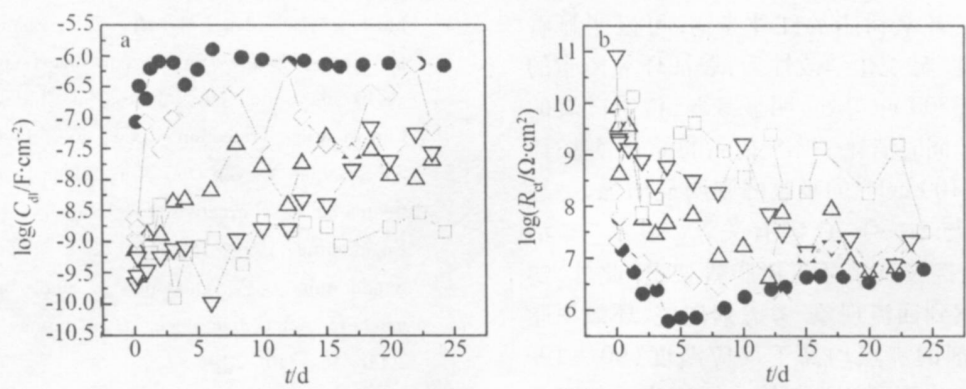


图 7 未改性(●)及 GPTMS(□)、DTMS(△)、TEOS(▽)、VTES(◇)改性的环氧涂层的 R_{ct} (a) 和 C_{dl} (b) 在 NaCl 溶液中随浸泡时间的变化^[12]

Fig. 7 Variation of C_{dl} (a) and R_{ct} (b) with immersion time for the unmodified (●), GPTMS (□), DTMS (△), TEOS (▽) and VTES (◇) modified epoxy coatings immersed in NaCl solutions

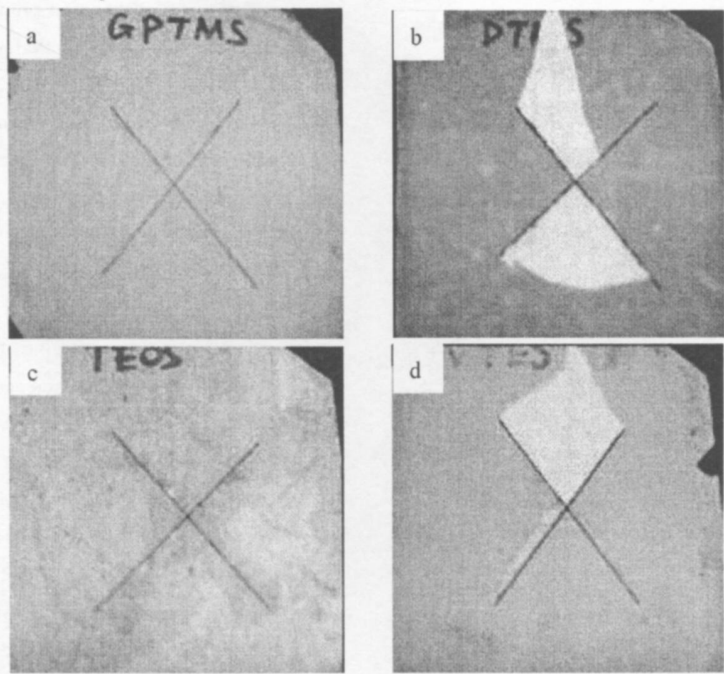


图 8 GPTMS(a)、DTMS(b)、TEOS(c)、VTES(d)改性的环氧涂层经 Machu 试验后的影像^[12]

Fig. 8 Photographs of GPTMS (a), DTMS (b), TEOS (c) and VTES (d) modified epoxy coatings after Machu tests

由于水解缩聚,反而起到了修复涂层的作用.然而,由 5% γ -APS 化学改性的环氧涂层,其 T_g 值在浸泡后也明显下降,此时涂层无疑发生了破坏,可能与大量硅烷之掺入而导致硅烷在涂层浸泡过程中溶出有关.图 5 比较了未改性环氧涂层及 5% γ -APS 化学改性的环氧涂层在 NaCl 溶液中浸泡前后的红外光谱,图中 1030 cm^{-1} 处的吸收峰一般被归属于苯基醚键^[14],但也与 Si-O-Si 键有关^[15].据

图,如以 1110 cm^{-1} 处的苯环吸收峰为参照^[14],则未改性环氧涂层在 1030 cm^{-1} 处吸收峰强度在浸泡前后未发生明显变化,而化学改性的环氧涂层在浸泡后却明显增强,说明该涂层中还是发生了硅烷组分的水解缩合反应.

2.2 “非活性”硅烷化学改性的环氧涂层

图 6 给出未经改性和由 4 种不同“非活性”硅

烷化学改性的环氧树脂的红外光谱, 可以明显看出, 经“非活性”硅烷化学改性后, 表征环氧树脂的羟基吸收峰 (3500 cm^{-1} 处) 明显减弱, 说明硅烷的化学接枝反应同时消耗了环氧树脂的部分羟基; 而处在 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰则明显增强, 一般认为这些峰与 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键有关^[17], 显示“非活性”硅烷成功接枝到了环氧树脂骨架上。此外, 实验过程还观察到回流现象。考虑到硅烷、环氧树脂及二甲苯溶剂的沸点均高于反应温度 ($90\sim 100^\circ\text{C}$), 该现象之出现可认为与缩合反应生成的醇类副产物有关, 这也是硅烷与环氧树脂发生缩合反应的佐证。

分别测定各“非活性”硅烷改性的环氧涂层在 NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS 图谱, 然后由等效电路分别拟合其对应的 R_{ct} 和 C_d 随浸泡时间的变化, 结果如图 7 所示。各改性的环氧涂层耐蚀性能与未改性环氧涂层相比均有提高, 而且后者的 R_{ct} 与 C_d 值均表现出随着浸泡时间延长明显震荡的现象, 而未改性的环氧涂层却变化平稳, 这可能与改性的环氧涂层在浸泡中不断发生破坏修复有关。Machu 试验表明 (见图 8), DTMS 和 VTES 化学改性的环氧涂层也发生了剥离, 但剥离程度明显比未改性环氧涂层 (见图 4a) 的要小, 而 GPMS 和 TEOS 改性的环氧涂层则未见明显破坏。这些结果均表明, “非活性”硅烷化学改性也可以提高环氧涂层的耐蚀性能。而由不同“非活性”硅烷化学改性的环氧涂层, 其耐蚀性能差异之可能与硅烷和环氧树脂的相容性有关。

3 结 论

在有机锡催化剂辅助下, 烷氧基硅烷可以通过烷氧基与环氧树脂的羟基发生缩合反应而接枝到环氧树脂上。此外, 一些“活性”硅烷, 如 γ -APS 也可以通过其官能团与环氧树脂的环氧端基发生开环反应更容易地接枝到环氧树脂上, 且反应不需要催化剂。本文研究的几种“活性”与“非活性”硅烷化学改性均可以提高环氧涂层的耐蚀性能。

参考文献 (References):

- [1] Van Ooij W J, Zhu D, Stacy M, et al Corrosion protection properties of organofunctional silanes—An overview [J]. Tsinghua Science and Technology 2005, 10: 639-664.
- [2] Liu L (刘惊), Hu JM (胡吉明), Zhang J Q (张鉴清), et al Progress in anti-corrosive treatment of metals by silanization [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection 2006, 26: 59-64.
- [3] Subramanian V, van Ooij W J Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating [J]. Surface Engineering 1999, 15: 168-172.
- [4] Sundaraman G B, van Ooij W J Silane based pretreatments for automotive steels [J]. Surface Engineering 2000, 16: 315-320.
- [5] van Ooij W J, Zhu D Q, Prasad G, et al Silane based chromate replacements for corrosion control paint adhesion and rubber bonding [J]. Surface Engineering 2000, 16: 386-396.
- [6] Seth A, van Ooij W J Novel water-based high performance primers that can replace metal pretreatments and chromate-containing primers [J]. Journal of Materials Engineering and Performance 2004, 13: 468-474.
- [7] Seth A, van Ooij W J, Puomi P, et al Novel one-step chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals—An overview and mechanistic study [J]. Progress in Organic Coatings 2007, 58: 136-145.
- [8] Ji W G, Hu JM, Zhang J Q, et al Reducing the water absorption in epoxy coatings by silane monomer incorporation [J]. Corrosion Science 2006, 48: 3731-3739.
- [9] Zhu D, van Ooij W J Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane [J]. Progress in Organic Coatings 2004, 49: 42-53.
- [10] Ji W G, Hu JM, Liu L, et al Water uptake of epoxy coatings modified with γ -APS silane monomer [J]. Progress in Organic Coatings 2006, 51: 439-443.
- [11] Zhang J T, Hu JM, Zhang J Q, et al Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS [J]. Progress in Organic Coatings 2004, 51: 145-151.
- [12] Ji W G, Hu JM, Liu L, et al Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers [J]. Surface & Coatings Technology 2007, 201: 4789-4795.
- [13] Zhou JM, Lucas J P. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature [J]. Polymer 1999, 40: 5513-5522.
- [14] Fellahi S, Chikhi N, Bakar M. Modification of epoxy resin with kaolin as a toughening agent [J]. Journal of

- Applied Polymer Science 2001, 82, 861-878.
- [15] Tejedor M I, Raredes L, Anderson M A. Evaluation of ATR-FTIR spectroscopy as an “in situ” tool for following the hydrolysis and condensation of alkoxysilanes under rich H₂O conditions [J]. Chemistry of Materials 1998, 10, 3410-3421.
- [16] Ji W G, Hu J M, Liu L, et al. Enhancement of corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with GPTMS silane monomer [J]. Journal of Adhesion Science and Technology 2008, 22, 77-92.
- [17] van Ooij W J, Zhu D. Electrochemical impedance spectroscopy of bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide on Al 2024-T3 substrates [J]. Corrosion 2001, 57, 413-427.

Corrosion Performance of Epoxy Coatings by Chemical Modification with Silanes

LIU Liang¹, LI Wei-gang^{1, 2}, HU Jia-ming^{1*}, ZHANG Jian-qing^{1, 3}, CAO Chun-an^{1, 3}

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Department of Chemistry, Third Military Medicine University, Chongqing 400038, China;

3. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The improvement of corrosion performance of epoxy coatings by modification with “active” and “non-active” silanes is presented. “Active” silanes are defined as ones having functional groups that can react with the epoxy groups in the epoxy resin, usually amino-silanes. “Non-active” silanes are defined as ones not reacting with the epoxy groups, but can react with the hydroxyl groups in the epoxy backbone by the condensation reactions under the catalysis of organic tin compounds. The FTIR results showed that both the “active” and “non-active” silanes had been successfully grafted onto the epoxy resin. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and accelerated corrosion test (Mach test) showed that the corrosion performance of epoxy coatings could be improved by chemical modification with both the “active” and “non-active” silanes.

Key words: epoxy resin; chemical modification; silane; corrosion performance