

三聚氰胺改性纳米 SiO₂ 水性环氧 涂层的制备及防腐性能

童庆玲, 黄小庆, 杨建军*, 吴庆云, 吴明元, 张建安, 刘久逸

(安徽大学 化学化工学院 安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室, 安徽 合肥 230601)

摘要: 以 3-氯丙基三乙氧基硅烷为端基改性剂, 制备了氯端基化的纳米 SiO₂ (CTNS), 再引入三聚氰胺作为腐蚀抑制剂, 通过共价键的进一步修饰接枝到 CTNS 表面上, 制备了三聚氰胺改性纳米 SiO₂ 复合材料 (MCTNS), 将 MCTNS 与水性环氧树脂 (WEP) 共混制备了水性环氧 (MCTNS/WEP) 涂料, 将 MCTNS/WEP 涂料涂敷 Q235 钢板形成了 MCTNS/WEP 涂层。采用 FTIR、TGA、XPS 对 MCTNS 进行了表征, 通过 SEM、TGA、冲击和附着力实验对 MCTNS/WEP 涂层的微观形貌、热稳定性和物理性能进行了测试, 探究了 MCTNS 添加量对 MCTNS/WEP 涂层防腐性能的影响。结果表明, 添加水性环氧树脂和水性环氧固化剂总质量 1.0% 的 MCTNS 时, 制备的 MCTNS/WEP2 涂层附着力为 0 级、硬度为 3H、耐冲击为 45 kg·cm、吸水率为 4.28%、水接触角为 93.5°; 与 WEP 涂层相比, MCTNS/WEP2 涂层腐蚀电流密度从 9.13×10^{-5} A/cm² 减至 8.13×10^{-6} A/cm², 腐蚀电位从 -0.597 V 增至 -0.248 V, 缓蚀效率可达 97.5%, 盐雾实验 30 d 后涂层仍能保持光滑完整。MCTNS 可以与 WEP 中的环氧基团反应形成共价键, 改善 SiO₂ 与环氧基体的相容性, 增加涂层的交联密度, 又能填补环氧涂层的缺陷, 避免腐蚀介质的直接侵蚀。

关键词: 纳米 SiO₂; 水性环氧树脂; 金属腐蚀; 三聚氰胺; 涂层; 功能材料

中图分类号: TQ630.77 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 09-1986-08

Preparation and anticorrosive properties of waterborne epoxy coating of melamine modified nano silica

TONG Qingling, HUANG Xiaoqing, YANG Jianjun*, WU Qingyun,
WU Mingyuan, ZHANG Jian'an, LIU Jiuyi

(Anhui High Performance Engineering Laboratory of Water-Based Polymer Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China)

Abstract: Chloro-terminated SiO₂ (CTNS) was synthesized using chloropropyl triethoxysilane as end-group modifier, and was covalently bonded with melamine as corrosion inhibitor, to prepare melamine modified nano-silica composites (MCTNS), which was characterized by FTIR, TGA and XPS, and then blended with waterborne epoxy resin (WEP) to obtain waterborne epoxy (MCTNS/WEP) composite coating materials. The MCTNS/WEP coating materials were further applied to Q235 steel plate to form MCTNS/WEP coatings, which were characterized by SEM, TGA, impact and adhesion experiments for analyses on the microstructure, thermal stability and physical properties. Moreover, the influence of MCTNS addition amount on the anti-corrosion performance of MCTNS/WEP coating were evaluated. The results showed that the MCTNS/WEP2 coating, prepared from MCTNS with a total mass of 1.0% waterborne epoxy resin and waterborne epoxy curing agent, exhibited an adhesion grade of 0, a hardness of 3H, an impact resistance of 45 kg·cm, a water absorption of 4.28%, and a water contact angle of 93.5°.

收稿日期: 2024-09-06; 定用日期: 2024-10-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240680

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51973001); 安徽省科技计划重点项目 (1704a0902018)

作者简介: 童庆玲 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 1977428995@qq.com. 联系人: 杨建军 (1960—), 男, 教授, E-mail: andayjj@163.com.

Compared with those of WEP coating, the corrosion current density of MCTNS/WEP2 coating decreased from $9.13 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ to $8.13 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, the corrosion potential increased from -0.597 V to -0.248 V , the corrosion inhibition efficiency reached 97.5%, and the coating remained smooth and intact after 30 d of salt spray test. MCTNS could react with epoxy groups in WEP to form covalent bonds, thus improving the compatibility of SiO₂ and epoxy matrix, increasing the cross-linking density of coating, and filling the defects of epoxy coating to avoid direct erosion of corrosive media.

Key words: nano SiO₂; waterborne epoxy resin; metal corrosion; melamine; coatings; functional materials

Q235 钢具有强度高、成型容易和焊接性能良好等特点,是现代工业的重要应用材料,广泛应用于建筑工程、化工设备、厂房加固或施工等领域^[1-4]。但 Q235 钢防腐是一个至关重要的研究领域,如果不对其加以保护,在自然环境中极易发生不可逆腐蚀。传统防腐方法,如化学转化膜、封装缓蚀剂、电镀和涂覆有机涂层具有操作步骤复杂、能耗高及引发环境污染等局限性,需要在原有技术基础上开发出更具优势的防腐策略^[5-7]。

环保型水性涂料具有毒性低和挥发性有机物(VOCs)含量低等特性,在防腐领域逐渐受到青睐^[8]。其中,水性环氧树脂(WEP)具有成本低、环境友好、耐磨性强和耐腐蚀性好等优点,但其在成膜过程中容易形成大量的微裂纹和微孔,腐蚀介质可以通过这些缺陷扩散到金属表面,导致金属腐蚀和涂层失效^[9-10]。为解决上述问题,需要在 WEP 中引入具有屏蔽作用的防腐填料^[11]。二维纳米材料具有优异的力学性能和化学稳定性,在环氧树脂基体中添加二维纳米材料可以抑制成膜缺陷的产生,延缓金属腐蚀,进而延长涂层的使用寿命^[12]。WU 等^[13]将 γ -(2,3-缩水甘油氧基)丙基三甲氧基硅烷(GPTS)改性的 SiO₂(GSiO₂)与赖氨酸改性的氧化石墨烯(LGO)共价接枝,制备了纳米杂化材料(GLGO)与 WEP 共混,通过增加氧化石墨烯(GO)的层间距和改善 SiO₂ 的分散性来提升涂层的防腐效果。LI 等^[14]利用酰胺反应,将三聚氰胺(MA)接枝在 GO 表面制备了 MGO,改善了 GO 在 WEP 基质中的分散性。电化学测试结果表明,添加质量分数 1.5% 的 MGO 的环氧复合涂层具有最高的阻抗模量值和最佳的防腐性能。

本文拟以 MA 为腐蚀抑制剂,将其通过偶联剂 3-氯丙基三乙氧基硅烷(CPTES)共价接枝到纳米 SiO₂ 表面,来制备三聚氰胺改性纳米 SiO₂ 复合材料,再将其与 WEP 共混制备水性环氧涂料。并测试其防腐性能,以期能为 WEP 防腐涂层的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

WEP(F0704)、水性环氧固化剂(F0705),工

业级,深圳吉田化工有限公司;水性涂料消泡剂、水性涂料分散剂,河南金山化工有限责任公司;原硅酸四乙酯(TEOS)、CPTES、MA、三乙胺(TEA),AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;NaCl、无水乙醇、甲苯、NaOH、浓硫酸(H₂SO₄,质量分数 98%),AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氨水(NH₃·H₂O,质量分数 25%),阿达玛斯试剂有限公司;去离子水,自制。

Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、ESCALAB 250 Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;RZY-1/2 型热重分析仪(TGA),上海天美天平仪器有限公司;Regulus-8230 型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;QHQ-A 型铅笔硬度测试仪、QFH-A 附着力测试仪,衢州艾普计量仪器有限公司;DSA10-MK2 型光学接触角测试仪,德国 KRÜSS 公司;ELB-LQ-10 型冲击试验机,上海英徕铂科技有限公司;CS350M 型电化学工作站,武汉科斯特仪器股份有限公司;DN-60 型盐雾试验机,北京戴纳实验科技有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 纳米 SiO₂ 的制备

采用改进后的 Stober 法^[15]制备纳米 SiO₂。将 0.612 g CTAB 均匀分散在 60 mL 无水乙醇和 40 mL 去离子水组成的混合溶剂中,升温至 60 °C,磁力搅拌下向溶液中加入 3.500 g TEOS,继续搅拌 30 min 后,向混合溶液中滴加 2 mL NH₃·H₂O,反应 24 h,得到白色沉淀物,离心并用甲醇和去离子水反复洗涤至 pH=7,70 °C 下真空干燥 24 h,得到 0.550 g 纳米 SiO₂。

1.2.2 CPTES 与 SiO₂ 偶联物的制备

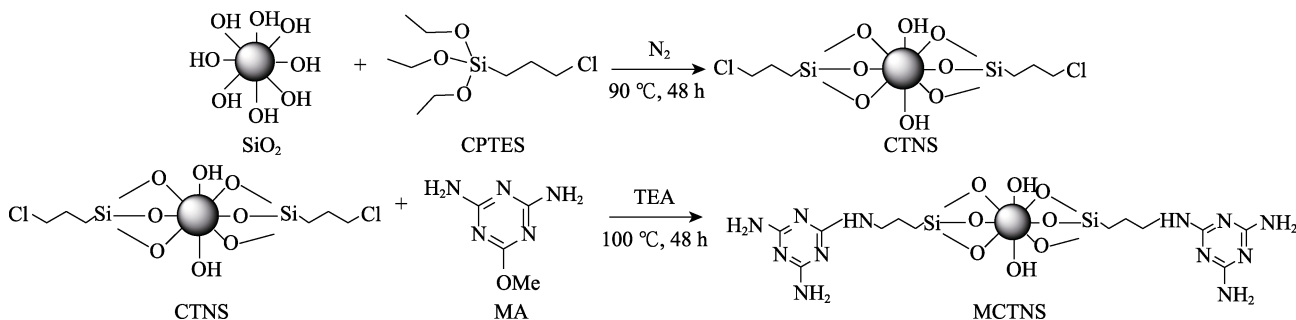
将 0.500 g 纳米 SiO₂ 加入到 50 mL 甲苯中,超声至分散均匀,得到 SiO₂ 分散液。在 N₂ 环境中将 0.700 g (3 mmol) CPTES 滴加到上述分散液中,置于 90 °C 油浴中冷凝回流 48 h,然后过滤,用甲苯和无水乙醇洗涤数次,在 100 °C 下干燥 24 h,得到 0.400 g 粉末状 CPTES 与 SiO₂ 偶联物,记为 CTNS。

1.2.3 复合材料的制备

将 0.300 g MA 加入到 50 mL 甲苯中, 形成 MA 分散液; 将 0.300 g CTNS 均匀分散在 50 mL 甲苯中; 然后, 将其加入到 MA 分散液中, 搅拌下向体系中滴加 0.35 mL 去质子化试剂 TEA, 以中和反应过程

中释放的 HCl。将反应混合物在 100 °C 的油浴中回流 48 h, 产物过滤, 用浓度 0.1 mol/L H₂SO₄ 和无水乙醇反复洗涤, 在 100 °C 下干燥 24 h, 得到 0.250 g 粉末状 MA 修饰纳米 SiO₂, 记为 MCTNS。

MCTNS 的合成路线如下所示。



1.2.4 MCTNS 改性水性环氧涂料的制备

将 0.060 g MCTNS 分散在 2.0 mL 无水乙醇中, 制备 MCTNS 乙醇分散液; 然后, 将其加入到 4.000 g WEP (F0704) 中, 超声处理 30 min; 再加入 2.000 g 水性环氧固化剂 (F0705)、0.100 g 消泡剂和 0.100 g 分散剂由高速分散机搅拌 20 min, 即得水性环氧涂料, 记为 MCTNS/WEP2。其中, MCTNS 的添加量 (以 F0704+F0705 总质量计, 下同) 为 1.0%。

采用 MCTNS/WEP2 相同的制备方法和步骤, 调整 MCTNS (0.042、0.078 g) 和无水乙醇 (1.4、2.6 mL) 用量, 分别制备了 MCTNS 的添加量为 0.7% 和 1.3% 的水性环氧复合涂料, 分别记为 MCTNS/WEP1 和 MCTNS/WEP3。

采用 MCTNS/WEP2 相同的制备方法和步骤, 将 MCTNS 换成 CTNS, 制备了 CTNS 添加量为 1.0% 的水性环氧复合涂料, 记为 CTNS/WEP。

采用 MCTNS/WEP2 相同的制备方法和步骤, 不加入 MCTNS, 制备了无 MCTNS 添加的水性环氧涂料, 记为 WEP。

1.2.5 涂层的制备

使用砂纸对 Q235 钢板进行预处理, 将制备的涂料用线棒涂布器涂覆在处理好的 Q235 钢板上, 涂膜厚度约为 100 μm, 于 70 °C 烘箱中干燥固化 24 h。

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 表征方法

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法对 SiO₂、CTNS、MCTNS 样品制样, 波数范围 4000~400 cm⁻¹, 分辨率 2 cm⁻¹, 扫描次数 32 次。TGA 测试: N₂ 氛围, 升温速率 20 °C/min, 温度范围为 30~800 °C。XPS 测试: Al K_α 为射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。SEM 测试: 利用液氮对涂层

样品进行脆断, 将脆断后的样品黏附到导电胶带上, 并喷涂 Au 层 10 s, 观察断面微观形貌, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA, 电子加速电压 5.0 kV。水接触角测试: 采用表面平整的涂膜进行水接触角测试, 通过液滴成像技术观察液滴, 并采用 Young-Laplace 模型对液滴进行数值模拟, 确定液滴与涂膜的接触角, 每个涂膜测试 3 次, 取其中间值。

1.3.2 性能测试

1.3.2.1 涂层物理性能测试

涂膜的耐冲击强度、铅笔硬度、附着力分别按照 GB/T 1732—1993、GB/T 6739—1996、GB/T 9286—1998 进行测试。

涂膜吸水率测定: 将固定质量 (m_0 , g) 的涂膜在去离子水中浸泡 24 h 后, 取出分别称量其质量 (m_1 , g), 根据式 (1) 计算涂层吸水率 (Q , %):

$$Q/\% = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100 \quad (1)$$

1.3.2.2 电化学性能测试

采用电化学工作站进行测试, 运用三电极系统, 即涂覆的钢板作为工作电极 (表面积 1 cm², 背面用油性溶剂重防腐环氧树脂封装)、饱和甘汞电极作为参比电极、铂电极作为对电极, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中测试涂层的动电位极化曲线 (Tafel) 和电化学阻抗谱 (EIS), Tafel 曲线测量的扫描速率为 0.1 V/s, EIS 阻抗测试频率为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5$ Hz, 交流电压幅值为 10 mV, 通过 ZsimpWin 软件拟合分析数据。

1.3.2.3 耐盐雾性测试

将水性环氧涂料涂覆在打磨后的 Q235 钢板上, 并进行画 “×” 划痕处理, 放置于盐雾试验机中进行盐雾老化实验, 实验温度保持在约 35 °C, 喷雾溶液为质量分数 5% 的 NaCl 溶液, 采用连续性喷雾方式。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 FTIR 分析

图 1 为纳米 SiO₂、CTNS 和 MCTNS 的 FTIR 谱图。

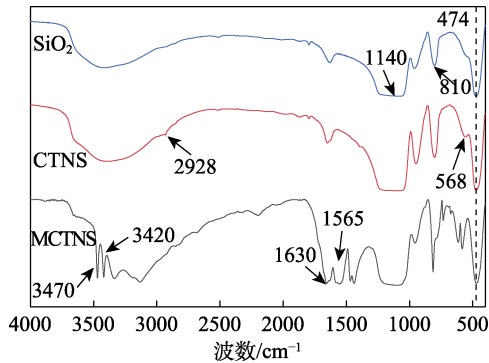


图 1 纳米 SiO₂、CTNS 和 MCTNS 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of SiO₂, CTNS and MCTNS

从图 1 可以看出, 在纳米 SiO₂ 的 FTIR 谱图中, 474 cm⁻¹ 处吸收峰为 Si—O—Si 键的弯曲拉伸振动, 810 和 1280~1080 cm⁻¹ 处吸收峰为 Si—O—Si 键的对称和反对称拉伸振动, 3550~3300 cm⁻¹ 处吸收峰为 Si—O—H 的拉伸振动。CTNS 在 2928、568 cm⁻¹ 处分别出现了亚甲基和 C—Cl 键的伸缩振动吸收峰, 表明改性 SiO₂ 的成功制备; 在 MCTNS 的 FTIR 谱图中, 3420 和 3470 cm⁻¹ 处吸收峰为 —NH₂ 的伸缩振动, 1630 和 1565 cm⁻¹ 处吸收峰为 C=N 和 C—N 键的伸缩振动^[1]。—NH₂、C=N 和 C—N 键的伸缩振动吸收峰证实了 MA 与 CTNS 的成功结合, 形成了复合材料 MCTNS。

2.1.2 TGA 分析

图 2 为纳米 SiO₂、CTNS 和 MCTNS 的 TGA 曲线。

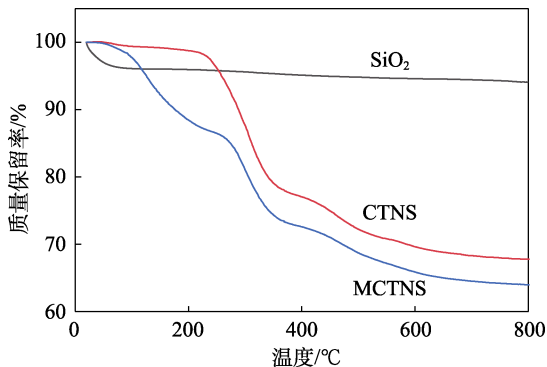
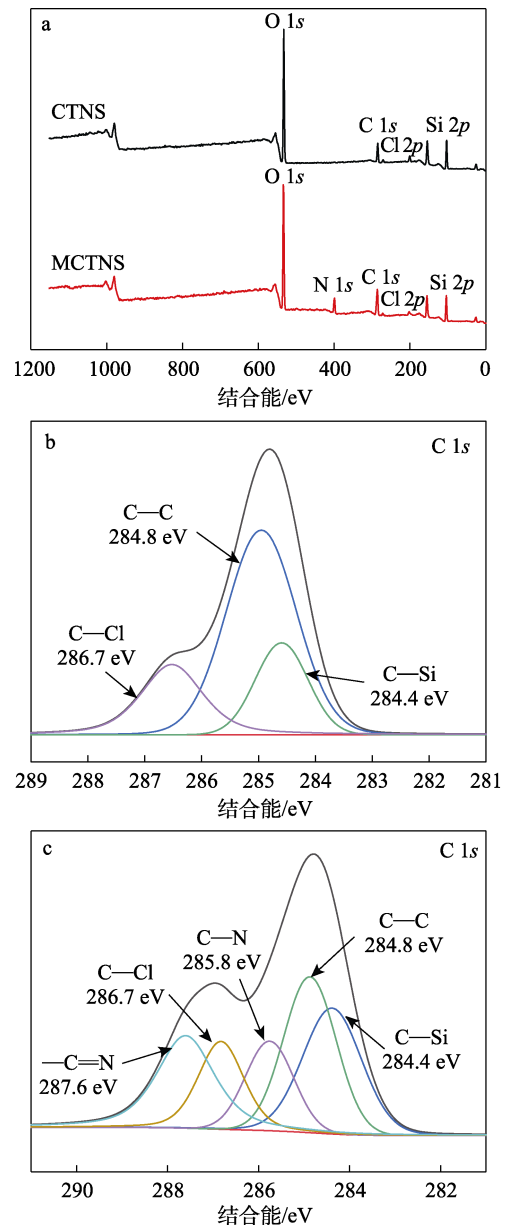


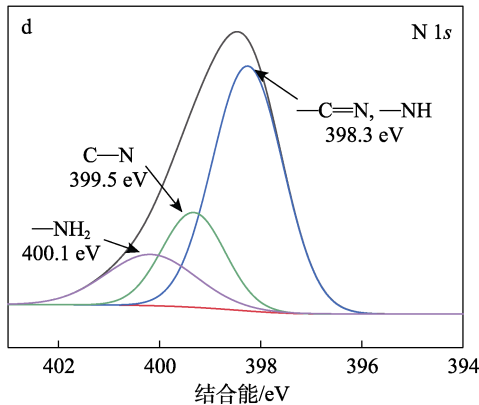
图 2 纳米 SiO₂、CTNS 和 MCTNS 的 TGA 曲线
Fig. 2 TGA curves of nano SiO₂, CTNS and MCTNS

从图 2 可以看出, 纳米 SiO₂ 在 800 °C 时的质量损失率为 5.9%, 主要归因于 SiO₂ 表面的亲水基团在空气中吸附水分的挥发及 Si—OH 基缩合形成 Si—O—Si 骨架。CTNS 在 800 °C 时的质量损失率为 32.2%, 其中, 在 0~220 °C 的质量损失为分子表面结合水和乙醇的挥发, 较纳米 SiO₂ 明显降低; 220~680 °C 的质量损失为 Si—OH 的水解缩合和锚定在 SiO₂ 表面的氯丙基及游离的 CPTES 的热分解。MCTNS 在 800 °C 时的质量损失率为 36.1%, 其中 0~260 °C 的质量损失为水和乙醇等挥发性物质的蒸发及游离 MA 分子的热分解; 260~680 °C 的质量损失为接枝聚合物骨架的燃烧^[16], 表明 MCTNS 具备良好的热稳定性。

2.1.3 XPS 分析

图 3 为 CTNS、MCTNS 的 XPS 谱图。





a—CTNS、MCTNS 的 XPS 全谱; b—CTNS 的 C 1s 高分辨谱图; c—MCTNS 的 C 1s 高分辨谱图; d—MCTNS 的 N 1s 高分辨谱图

图 3 CTNS 和 MCTNS 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of CTNS and MCTNS

从图 3a 可以看出, CTNS 含有 C、O、Si、Cl 4 种元素, MCTNS 含有 C、N、O、Si、Cl 5 种元素, 且 MCTNS 的 Cl 2p 峰强度明显减弱, 初步表明, MA 成功接枝到 CTNS 表面。

从图 3b 可以看出, 结合能 284.4 eV (C—Si)、284.8 eV (C—C) 和 286.7 eV (C—Cl) 出现的 C 1s 分峰表明, 氯硅烷成功改性 SiO₂。

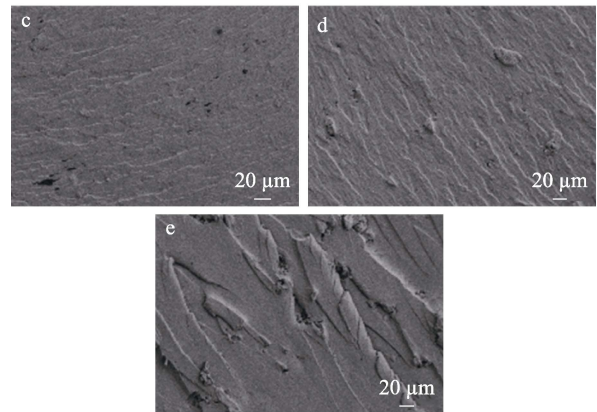
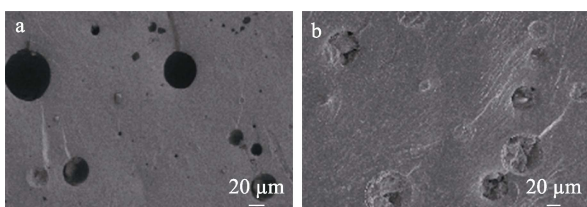
从图 3c 可以看出, MA 接枝后, 出现新组分峰在结合能 285.8 eV (C—N) 和 287.6 eV (C=N) 处, 表明 MA 接枝到改性 SiO₂ 表面, 合成了复合材料 MCTNS。

从图 3d 可以看出, MCTNS 的 N 1s 谱除了 MA 环中的 398.3 eV (C=N) 和 399.5 eV (C—N)^[17], 还可以拟合到 398.3 eV (—NH) 和 400.1 eV (—NH₂), 进一步证实了复合材料 MCTNS 的成功制备。

2.1.4 SEM 分析

图 4 为 5 种水性环氧涂层的 SEM 图。

从图 4 可以看出, 交联固化后的 WEP 涂层表面出现大量孔径不同的孔洞 (图 4a); 与 WEP 涂层相比, CTNS 的加入有效填补了孔洞和缩小了孔径, 改善了涂层性能, 但涂层表面并不平整 (图 4b); MCTNS/WEP2 涂层表面纹理清晰, 平整致密, 无明显孔隙 (图 4d); 而 MCTNS/WEP1 涂层 (图 4c) 和 MCTNS/WEP3 涂层 (图 4e) 均不如 MCTNS/WEP2 涂层平整致密, 表明过少或过多 MCTNS 的添加均不利于涂层的规整。



a—WEP 涂层; b—CTNS/WEP 涂层; c—MCTNS/WEP1 涂层; d—MCTNS/WEP2 涂层; e—MCTNS/WEP3 涂层

图 4 水性环氧涂层的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of waterborne epoxy coatings

2.1.5 水接触角分析

图 5 为 5 种水性环氧涂层的水接触角测定结果。

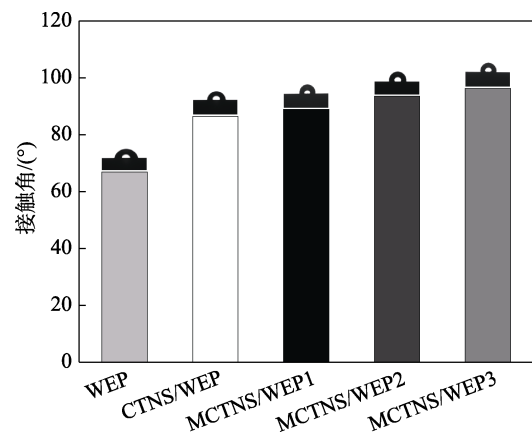


图 5 水性环氧涂层的水接触角

Fig. 5 Water contact angle of waterborne epoxy coatings

从图 5 可以看出, WEP 涂层的水接触角为 66.9°, 涂层表面呈现亲水状态, 这是因为, WEP 基体与水具有良好的相容性; CTNS/WEP 涂层的水接触角增至 86.4°, MCTNS/WEP2 涂层的水接触角进一步增至 93.5°, 并随着 MCTNS/WEP 中 MCTNS 添加量的增大而提高。这是因为, MA 可以与环氧树脂发生二次交联增强涂层的交联密度, 提高其疏水性能。

2.2 涂层物理性能分析

表 1 为水性环氧涂层的附着力、硬度、耐冲击和吸水率的测试结果。

从表 1 可以看出, CTNS/WEP 和 MCTNS/WEP1、MCTNS/WEP2、MCTNS/WEP3 涂层的附着力均为 0 级, 表明其难以从金属表面剥离; MCTNS/WEP1、MCTNS/WEP2、MCTNS/WEP3 涂层的铅笔硬度均为 3H, 表明其对外界的碰撞、刮擦等损伤具有一定的防御能力; MCTNS/WEP1、MCTNS/WEP2

涂层的耐冲击系数为 45 kg·cm, 表明其在外界剧烈冲击下具有保护涂层完整的能力; MCTNS/WEP2 涂层的吸水率从 WEP 涂层的 10.52% 降至 4.28%, 表明 MCTNS/WEP2 涂层的致密性增强, 对腐蚀介质的屏蔽能力增强。综合比较, MCTNS/WEP2 涂层具有最佳的物理性能。

表 1 水性环氧涂层的物理性能

Table 1 Physical properties of waterborne epoxy coatings

涂层	物理性能			
	附着力/级	硬度	耐冲击/(kg·cm)	吸水率/%
WEP 涂层	1	2H	40	10.52
CTNS/WEP 涂层	0	2H	40	3.67
MCTNS/WEP1 涂层	0	3H	45	5.13
MCTNS/WEP2 涂层	0	3H	45	4.28
MCTNS/WEP3 涂层	0	3H	40	5.01

2.3 电化学性能分析

2.3.1 涂层极化曲线分析

图 6 和表 2 是水性环氧涂层的极化曲线和电化学参数。根据 Butler-Volmer 方程调控电化学反应的动力学进程^[18], 通过极化曲线的外推获得电化学参数, 包括腐蚀电流密度 (I_{corr})、腐蚀电位 (E_{corr} , V) 和抑制效率 (IE, %), I_{corr} 和 E_{corr} 对应的是阴阳极曲线拟合后直线交点的横纵坐标, 根据式 (2) 计算抑制效率:

$$IE/\% = (I'_{corr} - I_{corr}) / I_{corr} \times 100 \quad (2)$$

式中: I'_{corr} 为 Q235 钢的腐蚀电流密度, A/cm²; I_{corr} 为待测样品的腐蚀电流密度, A/cm²。涂层的 I_{corr} 和 E_{corr} 均能反映涂层的防腐性能, 腐蚀电位表示腐蚀的趋势, 较高的 E_{corr} 意味着较好的防腐性能。

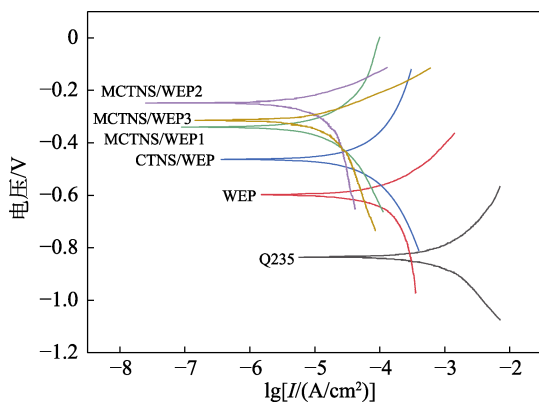


图 6 水性环氧涂层的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of waterborne epoxy coatings

从表 2 可以看出, MCTNS/WEP1、MCTNS/WEP2、MCTNS/WEP3 涂层的 E_{corr} (-0.340~-0.248 V) 较 WEP 涂层 (-0.597 V) 向正向移动, MCTNS/WEP2

涂层具有最高的腐蚀电位 (-0.248 V), 其腐蚀电流密度从 9.13×10^{-5} A/cm² 减至 8.13×10^{-6} A/cm², 表明 MCTNS/WEP2 涂膜有效保护了钢材免受腐蚀。

表 2 水性环氧涂层的极化参数

Table 2 Polarization parameters of waterborne epoxy coatings

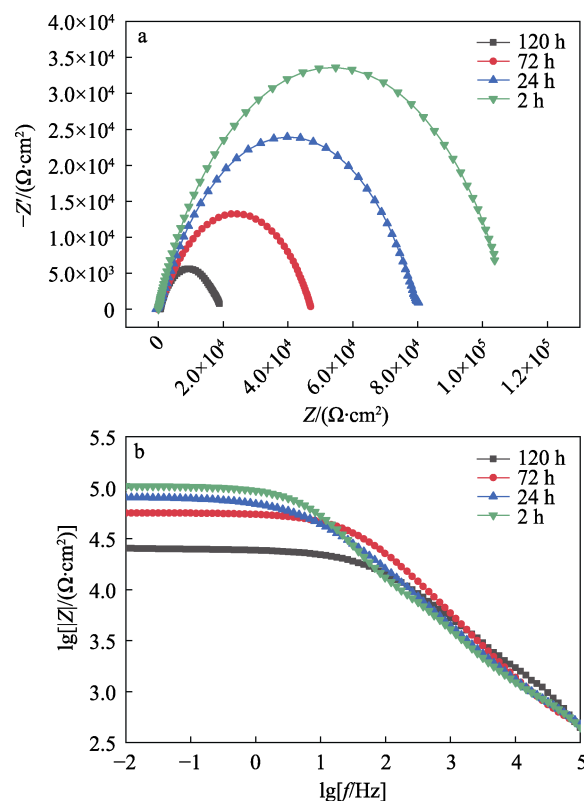
涂层	E_{corr}/V	$I_{corr}/(A/cm^2)$	IE/%
Q235 涂层	-0.836	3.34×10^{-4}	—
WEP 涂层	-0.597	9.13×10^{-5}	72.6
CTNS/WEP 涂层	-0.463	4.23×10^{-5}	87.3
MCTNS/WEP1 涂层	-0.340	1.75×10^{-5}	94.7
MCTNS/WEP2 涂层	-0.248	8.13×10^{-6}	97.5
MCTNS/WEP3 涂层	-0.314	1.32×10^{-5}	96.0

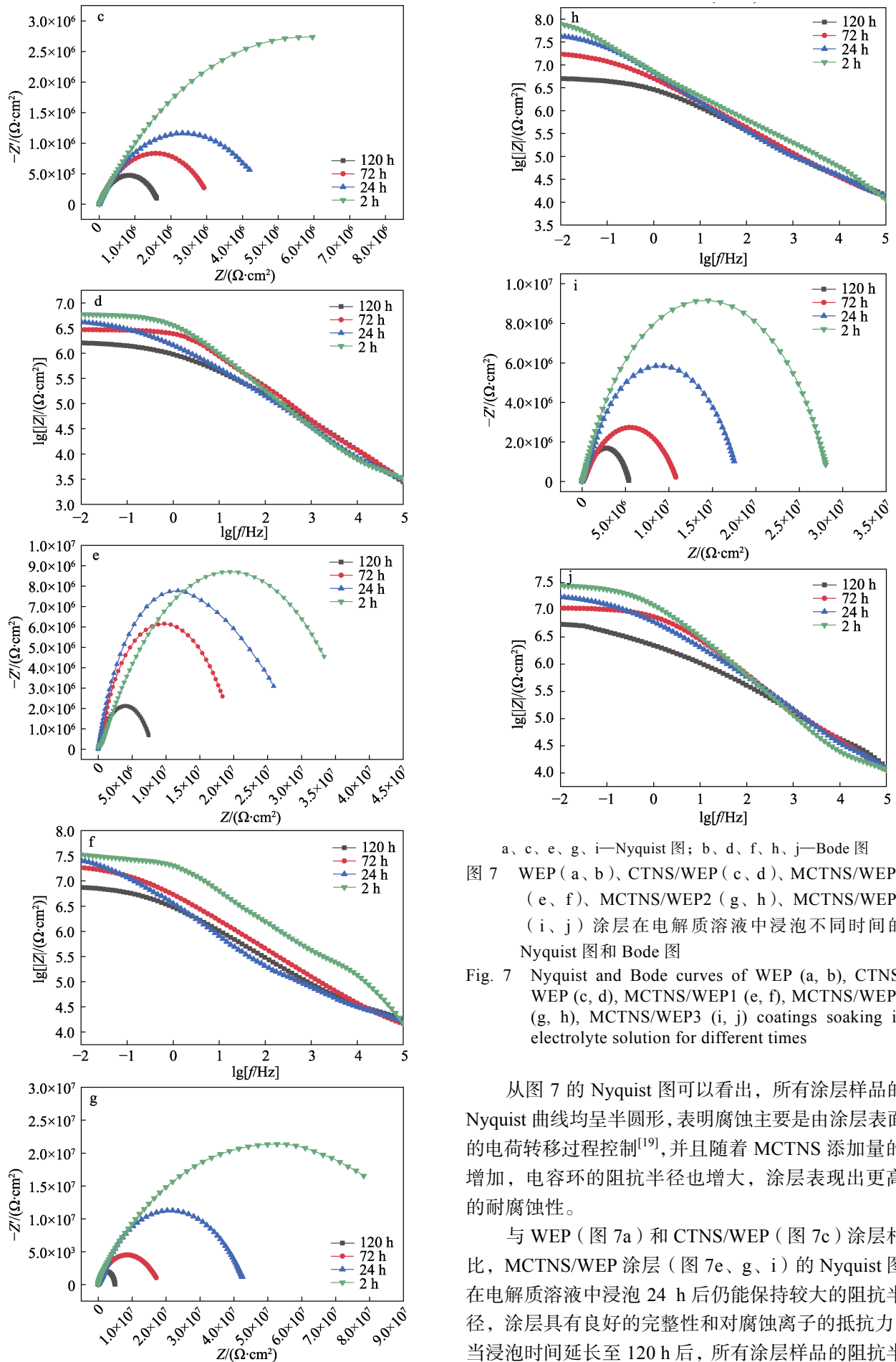
注: “—” 代表无缓蚀效果。

当 MCTNS 添加量由 0.7% 增至 1.0% 时, 涂层的 I_{corr} 降低, 表明随着 MCTNS 添加量的增加, 吸附在金属表面的 MCTNS/WEP 涂层变得更加致密, 表现出更高的耐腐蚀性, MCTNS/WEP2 涂层的 IE 高达 97.5%。随着 MCTNS 添加量的进一步增加, Tafel 曲线阴极和阳极的斜率不断变化 (图 6), 这是因为, MCTNS 影响阳极金属溶解和阴极析氢反应, MCTNS/WEP 涂层附着在钢材表面, 抑制了腐蚀性离子在涂层中的扩散。

2.3.2 涂层 EIS 分析

图 7 为水性环氧涂层的 Nyquist 图和 Bode 图。





a、c、e、g、i—Nyquist 图；b、d、f、h、j—Bode 图
 图 7 WEP (a、b)、CTNS/WEP (c、d)、MCTNS/WEP1 (e、f)、MCTNS/WEP2 (g、h)、MCTNS/WEP3 (i、j) 涂层在电解质溶液中浸泡不同时间的 Nyquist 图和 Bode 图
 Fig. 7 Nyquist and Bode curves of WEP (a, b), CTNS/WEP (c, d), MCTNS/WEP1 (e, f), MCTNS/WEP2 (g, h), MCTNS/WEP3 (i, j) coatings soaking in electrolyte solution for different times

从图 7 的 Nyquist 图可以看出，所有涂层样品的 Nyquist 曲线均呈半圆形，表明腐蚀主要是由涂层表面的电荷转移过程控制^[19]，并且随着 MCTNS 添加量的增加，电容环的阻抗半径也增大，涂层表现出更高的耐腐蚀性。

与 WEP (图 7a) 和 CTNS/WEP (图 7c) 涂层相比，MCTNS/WEP 涂层 (图 7e、g、i) 的 Nyquist 图在电解质溶液中浸泡 24 h 后仍能保持较大的阻抗半径，涂层具有良好的完整性和对腐蚀离子的抵抗力；当浸泡时间延长至 120 h 后，所有涂层样品的阻抗半

径明显缩小, 涂层的耐腐蚀性能削弱, 但 MCTNS/WEP2 涂层 (图 7d) 的低频阻抗模量 ($|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$) 为 $4.98 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 仍具有优秀的阻隔性能。

从图 7 的 Bode 图可以看出, MCTNS 添加量 1.3% 涂层的 $\lg|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 为 $7.44 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (2 h), 这可能是因为, MCTNS 的严重团聚抑制了其阻隔作用; MCTNS 添加量 1.0% 涂层显示出最优的防腐性能, $\lg|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 仅从 $7.89 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (2 h) 降至 $6.79 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (120 h), 这可能是因为, MCTNS 的均匀分散延长了腐蚀介质的渗透通道。结果表明, 适当添加 MCTNS 可以提高复合涂层的抗腐蚀能力。

2.4 盐雾实验结果分析

图 8 为水性环氧涂层马口铁在电解质溶液中浸泡不同时间后的照片。

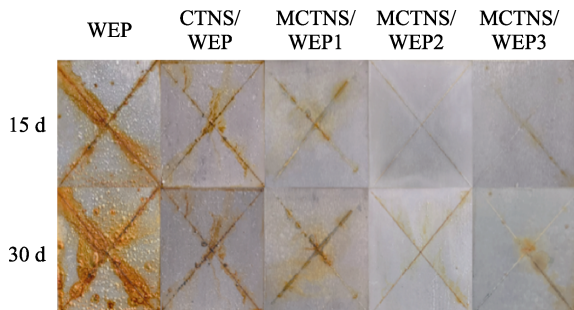


图 8 水性环氧涂层马口铁在电解质溶液中浸泡不同时间后的照片

Fig. 8 Photographs of waterborne epoxy coated tinplate after being immersed in electrolyte solutions for different time

从图 8 可以看出, 盐雾实验 15 d 后, WEP 涂层表面出现大量不均匀的蚀刻坑和气泡, 划痕周围出现大量腐蚀产物; 盐雾实验 30 d 后, 涂层表面遍布腐蚀产物、气泡和闪锈, 腐蚀严重, 脱层面积大。CTNS/WEP 涂层与 WEP 涂层相比, 涂层防护良好, 显示出较少的腐蚀产物和闪锈, 但金属表面出现大量锈点, 表明涂层的耐腐蚀性较差, 金属已过度腐蚀。MCTNS/WEP1、MCTNS/WEP2、MCTNS/WEP3 涂层表面光滑有光泽, 仅在划痕周围出现锈蚀痕迹和少量锈点, 缓蚀效果明显增强, 表明 MCTNS 纳米材料可以提高环氧基复合涂层的防腐性能。这是因为, MA 可以与环氧树脂发生二次交联, 延长腐蚀介质的渗透途径, 提高 MCTNS/WEP 涂层的缓蚀效果, 而且, MCTNS/WEP 涂层的疏水表面可以阻挡腐蚀性介质的入侵, 有效延缓腐蚀发展。其中, MCTNS/WEP2 涂层性能最为优异。

2.5 防腐机制分析

基于上述表征和性能测试, 推测水性环氧涂层的防腐防护机制, 如图 9 所示。

WEP 涂层浸渍于电解质溶液中, 腐蚀介质 (H_2O 、

O_2 和 Cl^-) 可以穿透树脂内部的孔隙到达钢材表面, 在相对较短时间内发生腐蚀反应; 纳米 SiO_2 的加入可以一定程度上填补孔隙, 但纳米 SiO_2 易团聚, 可能会导致涂层发生相分离; MCTNS 中的氨基可以与环氧基反应形成共价键, 因此, 其与环氧树脂具有良好的相容性, 进而提升了复合涂层的致密性; 另外, 分散良好的 MCTNS 可以通过修复环氧树脂结构缺陷和延长腐蚀介质扩散路径的协同作用, 来提高水性环氧涂层的防腐性能。

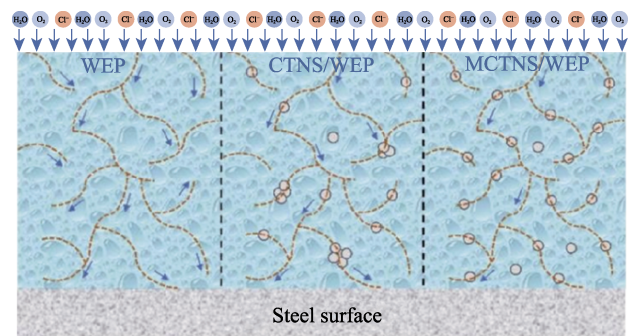


图 9 水性环氧涂层防腐机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of corrosion protection mechanism of waterborne epoxy coating

3 结论

以 MA 为腐蚀抑制剂、CPTES 为桥梁, 通过共价键的进一步修饰, 将 MA 接枝到纳米 SiO_2 表面, 制备了 MA 改性纳米 SiO_2 (MCTNS), 将其添加到 WEP 中制备了水性环氧涂料, 探究了添加 MCTNS 对水性环氧涂层耐蚀性能的影响。结论如下:

(1) MCTNS 添加量为 1.0% 的 MCTNS/WEP2 涂料制备的涂层附着 0 级、硬度 3H、耐冲击 $45 \text{ kg} \cdot \text{cm}$ 、吸水率 4.28%, 水接触角 93.5° , 综合性能最佳。

(2) MCTNS/WEP2 涂层具有最高的腐蚀电位 -0.248 V , 缓蚀效率高达 97.5%; 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 120 h 后, 其低频阻抗模量 ($|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$) 为 $4.98 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 盐雾实验 30 d 后, 涂层仍能保持光滑完整, 具有优异的阻隔性能。

(3) MCTNS 与 WEP 中的环氧基团反应形成的共价键改善了 SiO_2 与环氧基体的相容性, 既增加了涂层的交联密度, 又能填补环氧涂层的缺陷, 因而避免了腐蚀介质的直接侵蚀。

本文制备的 MCTNS/WEP 涂层具有优异的防腐效果和一定的应用前景。

参考文献:

- [1] GUO L, ZHANG R L, TAN B C, *et al.* Locust bean gum as a green and novel inhibitor for Q235 steel in 0.5 M H_2SO_4 medium[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 310: 113239.

(下转第 2028 页)