

功能材料

咪唑啉季铵盐缓蚀剂改性蒙脱土/水性 环氧纳米复合涂料

张萌, 向艳丽, 张磊, 方建波, 任强*, 汪称意

(常州大学材料科学与工程国家级实验教学示范中心 江苏省环境友好高分子材料重点实验室 材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要: 以油酸、二乙烯三胺和氯化苄为原料, 合成了油酸基咪唑啉季铵盐缓蚀剂。通过 FTIR、¹HNMR 对其结构进行了表征, 并离子交换至钠基蒙脱土 (DK0) 层间, 制备了缓蚀剂改性蒙脱土 (QACDK0)。通过 XRD、TGA 和 UV-Vis 对其结构、组成及层间缓蚀剂释放性能进行了表征。结果表明, 咪唑啉季铵盐缓蚀剂约占 QACDK0 质量的 38.96%, 并将蒙脱土层间距由 1.28 nm (DK0) 扩大至 3.98 nm (QACDK0)。利用 DLS 及 Zeta 电位对添加有 QACDK0 的水性环氧树脂进行了稳定性测试, 其 Zeta 电位为 -27.8 mV, 具有较高的稳定性。电化学阻抗谱 (EIS) 测试表明, 在腐蚀介质中浸泡 30 d 后, 基于 QACDK0 制备的清漆漆膜仍具有 $2.29 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的高阻抗, 表明涂层具有较好的耐腐蚀性。并且在耐中性盐雾测试中, QACDK0 对应的防腐色漆耐盐雾时间最长, 验证了该涂层具有良好的耐盐雾性能。

关键词: 咪唑啉季铵盐; 缓蚀剂; 蒙脱土; 水性环氧树脂; 纳米复合防腐涂料; 功能材料

中图分类号: TQ633 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 05-0981-09

Imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor modified montmorillonite/waterborne epoxy nanocoating

ZHANG Meng, XIANG Yanli, ZHANG Lei, FANG Jianbo, REN Qiang*, WANG Chenyi

(National Experimental Demonstration Center for Materials Science and Engineering, Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Oleic acid imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor, synthesized from oleic acid, diethylenetriamine and benzyl chloride, was characterized by FTIR and ¹HNMR and filled between Na-montmorillonite (DK0) layers through ions exchange to obtain corrosion inhibitor modified montmorillonite (QACDK0). The structure, composition and release properties of QACDK0 were then characterized and analyzed by XRD, TGA and UV-Vis. The results showed that the imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor accounted for 38.96% of QACDK0 (mass), and expanded the montmorillonite layer distance from 1.28 nm (DK0) to 3.98 nm (QACDK0). DLS and Zeta potential were further assessed to characterize the stability of aqueous epoxy emulsion with QACDK0. The Zeta potential of emulsion was -27.8 mV, showing high stability. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test demonstrated that after 30 d of immersion in corrosive medium, the varnish film prepared from QACDK0 still maintained a high impedance of $2.29 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicating excellent anticorrosive performance. Moreover, in the test of neutral salt spray resistance, the grey varnish film containing pigment corresponding to QACDK0 exhibited a longer salt spray resistance, demonstrating its good salt spray resistance performance.

Key words: imidazoline quaternary ammonium salts; corrosion inhibitors; montmorillonite; waterborne epoxy resin; nanocomposite anticorrosive coatings; functional materials

金属的腐蚀不仅会降低材料的使用寿命和价值, 还会造成资源污染, 带来安全隐患^[1]。金属腐蚀防护

收稿日期: 2023-06-01; 定用日期: 2023-07-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230438

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51873025); 江苏高校品牌专业建设工程项目; 江苏高校优势学科建设工程项目

作者简介: 张萌 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 749930952@qq.com. 联系人: 任强 (1977—), 男, 教授, E-mail: renqiang@cczu.edu.cn.

效率的提高一直是重要的研究课题,保护涂层是金属结构进行腐蚀防护的最常用方法,它是将金属表面与腐蚀环境分开的物理屏障^[2]。环氧树脂凭借其优异的理化性能在金属防腐领域广泛应用^[3],但常用的双酚 A 型环氧树脂黏度高,使用时需加入大量溶剂稀释,造成挥发性有机化合物(VOC)的排放^[4]。水性环氧涂料因其 VOC 排放低、操作性佳等优点^[5-6],近年来备受关注。

在制备乳液的过程中乳化剂起着关键作用,但其亲水基团会形成极性通道,降低涂层的抗腐蚀能力和耐用性^[7]。将片状无机纳米材料引入水性环氧树脂中,通过有机相和无机相在纳米层面的结合,可以使乳液兼具纳米材料的优异特性^[8-10]。蒙脱土是一类由纳米厚度的表面带负电的硅酸盐片层,依靠层间的静电作用而堆积在一起构成的土状矿物,若能克服其硅酸盐片层间的静电作用,可以在高分子中形成纳米尺度分散,有效提高材料的阻隔性能与力学性能^[11]。但未经改性的蒙脱土表面极性高,与有机聚合物的相容性差,使用前通常利用季铵盐对其进行有机改性^[12-15]。此外,部分季铵盐具有金属缓蚀剂的功能,借助其分子上的极性、非极性基团,通过物理、化学作用可以有效减缓金属的腐蚀速率^[16-18]。LIMA 等^[16]利用氢化牛脂甲基二羧乙基铵有机化的蒙脱土制备复合环氧涂层,提高了环氧涂层的阻隔性能,但在涂层的制备中添加了二甲苯,并且降低了涂层附着力。NEMATOLLAHI 等^[8]采用插层聚合法制备环氧黏土纳米复合涂料。电化学阻抗测量和动电位极化研究表明,环氧黏土纳米复合涂层比纯环氧涂层具有更好的耐腐蚀、阻隔性能,但 15 d 后复合涂层的阻抗模值由 $9.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 下降至 $1.1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,对金属的保护效果有限。

基于此,本文拟运用 Menshutkin 反应制备带有长碳链的苄基咪唑啉季铵盐,并用其对蒙脱土进行有机化处理。并在环氧树脂的水性化过程中,添加缓蚀剂改性蒙脱土制得咪唑啉季铵盐缓蚀剂改性蒙脱土/水性环氧纳米复合涂料。利用苯环促进季铵盐与环氧树脂的相容性、蒙脱土在环氧树脂基体中的纳米尺度分散,希望可以有效提高复合涂层的阻隔防腐作用。同时,当腐蚀介质突破蒙脱土的阻隔后,咪唑啉季铵盐缓蚀剂可以在浓度差的驱动下得到释放,进一步提高水性环氧涂层的主动防腐性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化苄(质量分数 99.9%),上海麦克林生化科

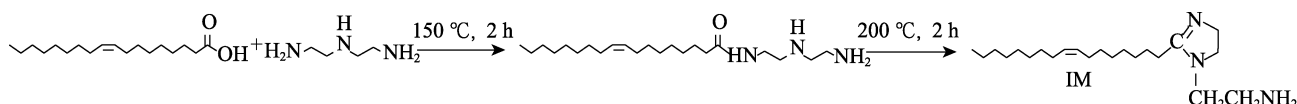
技股份有限公司;二乙烯三胺,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;油酸、丙二醇甲醚,分析纯,阿拉丁试剂有限公司;环氧树脂(E-51),工业级,南亚环氧树脂(昆山)有限公司;环氧乳化剂,自制,参考课题组前期研究成果合成^[19];二甲苯,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;Aradur 3986 胺固化剂(H^+ 当量 415 g/mol),美国 Huntsman 公司;DK0 为钠基蒙脱土、DK3 为十八烷基三甲基氯化铵插层蒙脱土(蒙脱石质量分数 95%~98%),浙江丰虹新材料科技有限公司;分散剂(BYK 2012)、消泡剂(BYK 035)、底材润湿剂(BYK 331),德国 BYK 公司;消泡剂(Foamaster MO 2134),德国 BASF 公司;膨润土防沉剂(BENTONE LT),德谦(上海)化学有限公司;防锈颜料(ZPA、RZ),德国 Heubach 公司;钛白粉(R-706),美国 Dupont 公司;炭黑(MA100),日本三菱化学株式会社;滑石粉及沉淀硫酸钡(400 目),扬州群鑫粉体科技有限公司;去离子水,自制。

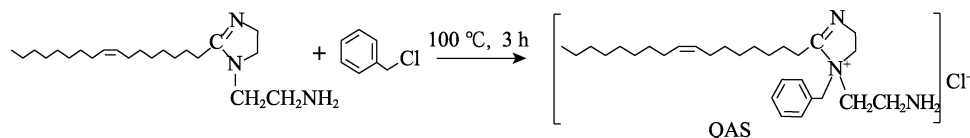
Spectrum II 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Perkin Elmer 仪器有限公司;ARX-400 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;UV-2450 紫外-可见分光光度计,日本 Shimadzu 公司;D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司;TG 209 F3 型热重分析仪,德国 Netzsch 公司;JSM-6360LA 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;ZEN 3600 激光粒度仪,英国 Malvern 仪器有限公司;PS-2672 铅笔硬度计、CJQ-II 漆膜冲击器,上海普申化工机械有限公司;BGD512 光泽度仪,广州标格达实验仪器用品有限公司;CS Studio 6 电化学工作站,武汉科斯特仪器公司;YWX/Q-250 盐雾试验箱,常州金鹰环境试验设备有限公司;TD5A-WS 型离心机,常州市金坛高科仪器厂;DHG-9035A 型鼓风干燥箱,上海慧泰仪器制造有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 油酸基咪唑啉季铵盐缓蚀剂的合成

将 28.40 g (0.10 mol) 油酸、12.90 g (0.12 mol) 二乙烯三胺和 40 mL 二甲苯添加到配备有机械搅拌器、回流冷凝管及氮气出入口的三颈烧瓶中,在室温下剧烈搅拌。将所得混合物加热至 150 °C 保持 2 h,然后在 200 °C 进行 2 h 环化反应,得到油酸基咪唑啉(IM)。待系统冷却至 100 °C,缓慢添加 12.65 g (0.1 mol) 氯化苄,并将所得产物回流加热 3 h。最后,旋蒸得到的黄褐色膏状产物即为油酸基咪唑啉季铵盐缓蚀剂(QAS)。其合成路线如下所示:





1.2.2 缓蚀剂改性蒙脱土的制备

将 20.00 g 钠基蒙脱土(DK0)均匀分散于 200 mL 去离子水中, 室温下搅拌 30 min, 陈化 24 h。陈化完成后, 升温至 80 °C, 于 30 min 内滴加完 57.15 g 质量分数为 20% 的 QAS 水溶液, 保温 3 h 后倒出。通过高速离心机用去离子水多次洗涤, 在 60 °C 鼓风干燥箱中烘干, 研磨过筛, 得到缓蚀剂改性蒙脱土(QACDK0)。

1.2.3 蒙脱土/水性环氧纳米复合涂料的制备

取 1.20 g QACDK0 于 120.00 g 环氧树脂中, 超声使其分散均匀。随后转移至分散釜中, 加入 12.00 g 反应型乳化剂^[19], 加热至 80 °C 保温 0.5 h。待反应型乳化剂完全融化后, 向上述反应容器中加入 22.33 g 丙二醇甲醚, 搅拌至均匀透明。随后向体系中逐滴加入 57.50 g 去离子水, 待体系由不稳定的油包水体系瞬间转变为黏度较小的水包油乳液后加入剩余去离子水 102.30 g 调整固含量, 滴加完毕后继续分散 30 min, 得到缓蚀剂改性蒙脱土/水性环氧纳米复合涂料(QACDK0/WEP)。改变蒙脱土种类(DK0、DK3)重复上述步骤制备其他蒙脱土/水性环氧纳米复合涂料(DK0/WEP、DK3/WEP)。不加入蒙脱土即得到环氧涂料(WEP)。

1.2.4 水性环氧树脂清漆漆膜的制备

以 WEP 制备环氧树脂清漆(VWEP)为例, 按照环氧基团与胺氢等物质的量计算, 向 20.0 g 水性环氧涂料中加入计量的固化剂 Aradur 3986 及助剂(消泡剂 BYK 035、底材润湿剂 BYK 331 各 0.2 g)。混合均匀后用 100 μm 线棒刮板, 将其涂在打磨好且洁净的马口铁片上, 常温固化 7 d。改变涂料种类重复上述步骤制备其他水性环氧树脂清漆漆膜(简称复合漆膜)。

1.2.5 灰色防腐色漆漆膜的制备

将 Aradur 3986 固化剂 125 g、丙二醇甲醚 10 g、去离子水 110 g、分散剂(BYK 2012) 10 g、消泡剂(Foamaster MO 2134) 2.5 g、膨润土防沉剂 1 g、炭黑(MA100) 0.25 g、钛白粉(R-706) 50 g、防锈颜料(ZPA) 35 g、防锈颜料(RZ) 5 g、滑石粉 60 g 及沉淀硫酸钡 65 g 混合均匀, 砂磨至 30 μm, 过滤得 A 组分。将 A 组分与 1.2.3 节制备的涂料按照环氧基团与胺氢等物质的量比制备灰色防腐涂料, 喷涂到打磨后的钢板上, 湿膜厚度为 100 μm, 室温固化 7 d, 得到干膜厚度为 50 μm 左右的防腐涂料样板。

1.3 表征与测试

FTIR 测试: 采用溴化钾压片法对 QAS 样品进

行 FTIR 测试, 波数范围为 4000~500 cm⁻¹。¹HNMR 测试: 溶剂为氘代二甲基亚砜。UV-Vis 测试: 波长范围为 200~300 nm。XRD 测试: Cu 靶, 扫描范围为 1°~10°, 扫描速率为 1 (°)/min。TG 测试: 采用热重分析仪测定各类蒙脱土的层间有机物含量, 测试条件: 氮气气氛, 由 30 °C 升至 800 °C, 升温速率为 20 °C/min。通过 SEM 观察清漆漆膜的表面形貌。使用动态光散射(DLS)法通过激光粒度仪对环氧涂料的粒径及其分布进行测定。通过高速离心机对环氧涂料的离心稳定性进行测定, 转速为 3000 r/min, 操作 30 min。依据 GB/T 10125—2021 对灰色防腐色漆漆膜进行耐中性盐雾测试; 依据 GB/T 9754—2007 测试复合漆膜光泽度; 依据 GB/T 6739—2020 测试复合漆膜硬度; 依据 GB/T 9286—2021 测试复合漆膜附着力; 依据 GB/T 1732—2020 测试复合漆膜耐冲击性。

按照 GB/T 1733—1993 测试复合漆膜耐水性。将不同种类水性环氧涂料均匀涂覆于玻璃片(50 mm×50 mm×1.0 mm), 室温固化完全后浸入去离子水中(水下 30 cm)。漆膜的吸水率由下式计算:

$$W / \% = \frac{M_x - M_1}{M_1 - M_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: W 为吸水率, %; M_0 为玻璃片的质量, g; M_1 为涂覆有水性环氧树脂清漆漆膜玻璃片的质量, g; M_x 为浸泡 x 天后镀膜玻璃片的质量, g。

将 QAS 水溶液配成质量浓度分别为 0.0125、0.025、0.050、0.075、0.100 g/L, 利用紫外-可见分光光度计测试其在 204 nm 处的吸光度, 以确定其最大吸收波长。并精确称量 0.2 g 的 QACDK0 和 100 mL 去离子水配制 QACDK0 分散液。通过释放标准曲线拟合方程将吸光度转化为 QAS 释放的质量浓度。每隔一段时间测试一次, 直至吸光度不再增长, 此时的质量浓度为 QAS 的最终质量浓度。累积释放百分比由下式计算:

$$\eta_t / \% = \frac{\rho_t}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: η_t 为累积释放百分比, %; ρ_t 为待测样中 QAS 在 t 时刻的质量浓度, g/L; ρ_0 为待测样中 QAS 在最终时刻的质量浓度, g/L。

电化学交流阻抗测量采用三电极系统。参比电极为银/氯化银电极, 辅助电极为铂片电极, 铂片电极尺寸为 15 mm×15 mm×0.2 mm, 工作电极为涂覆涂层的马口铁片。工作电极面积为 1 cm², 涂层厚度为(200±20) μm。电解槽中填充质量分数为 3.5%

NaCl 溶液。所有样品浸泡 30 min 后进行测试。在开路电位稳定后,交流信号幅值为 10 mV,频率范围为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5$ Hz 的条件下进行电化学(EIS)测试。

2 结果与讨论

2.1 油酸基咪唑啉季铵盐的结构表征

2.1.1 FTIR 分析

图 1 为 QAS 的 FTIR 图。从图 1 可见, 1527.81 cm^{-1} 处峰对应咪唑啉环上 C=N 键的伸缩振动; 2923.50 、 1627.56 cm^{-1} 处峰分别归属于季铵盐阳离子 C—H、C—N 键的伸缩振动^[20]; 1457.59 cm^{-1} 处峰对应芳环 C=C 键的骨架振动; 759.34 、 685.13 cm^{-1} 处峰对应芳环弯曲振动; 3310.53 cm^{-1} 处峰对应伯胺中 N—H 的对称伸缩振动; 2853.28 cm^{-1} 处峰对应主链上亚甲基的 C—H 对称伸缩振动。峰的主要位置与目标化合物的结构一致,表明产物的主要成分是油酸基咪唑啉季铵盐。

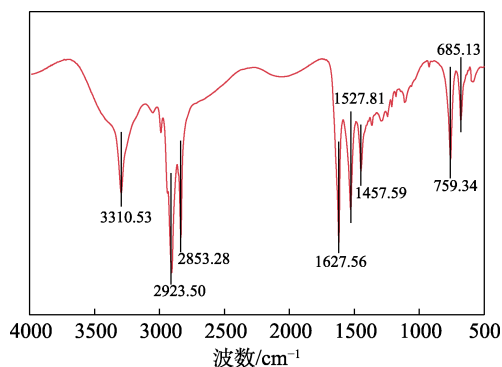


图 1 QAS 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectrum of QAS

2.1.2 ^1H NMR 分析

图 2 为 QAS 的 ^1H NMR 谱图。从图 2 可见, δ 3.6~4.0 的质子信号峰归属于咪唑啉环上的氢质子, δ 7.1~7.4 的质子信号峰归属于苯环上的氢质子。原料中的其他相关基团氢质子峰在产物的谱图中都有相应体现,可以证明,油酸基咪唑啉季铵盐成功合成。

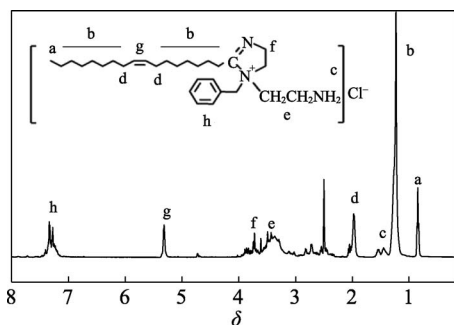


图 2 QAS 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2 ^1H NMR spectrum of QAS

2.2 无机/有机蒙脱土的表征

2.2.1 蒙脱土的层间距分析

图 3 为蒙脱土的 XRD 谱图。从图 3 可以观察到,原始蒙脱土 DK0 晶面 (001) 峰约为 $2\theta=6.90^\circ$, 根据布拉格方程 ($n\lambda=2d\sin\theta$, 其中 n 为反射级数, 取值为 1, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, Cu, $K_{\alpha 1}$) 可以计算出其 d_{001} 层间距为 1.28 nm。QACDK0 中 d 间距峰向较低 2θ ($2\theta=2.22^\circ$) 偏移,表明蒙脱土层间距从 1.28 nm 扩展到 3.98 nm,这归因于 QAS 嵌入无机蒙脱土中。通过削弱蒙脱土的层间作用力来扩大蒙脱土的层间距,有利于聚合物插入到蒙脱土层间,从而提高蒙脱土纳米片在环氧树脂中的分散性。

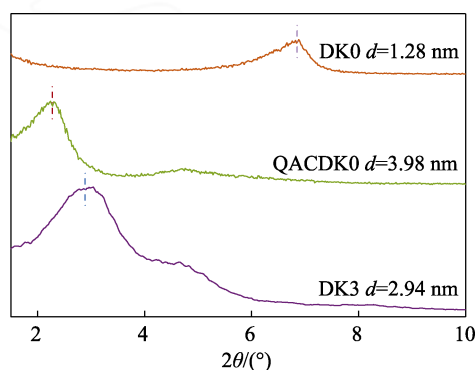


图 3 蒙脱土样品的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of montmorillonite samples

2.2.2 蒙脱土的热失重分析

图 4 为不同蒙脱土在氮气氛围下的 TGA 曲线。从图 4 可以看出,有机蒙脱土具有相似的分解过程。DK0、QACDK0 及 DK3 的残炭率分别为 94.25%、61.04%、63.97%。其中,无机蒙脱土 DK0 质量损失仅为水分。根据残炭率可以推算出,有机蒙脱土中插层剂的负载量: QAS 质量约占 QACDK0 质量的 38.96%,十八烷基三甲基氯化铵质量约占 DK3 质量的 36.03%。

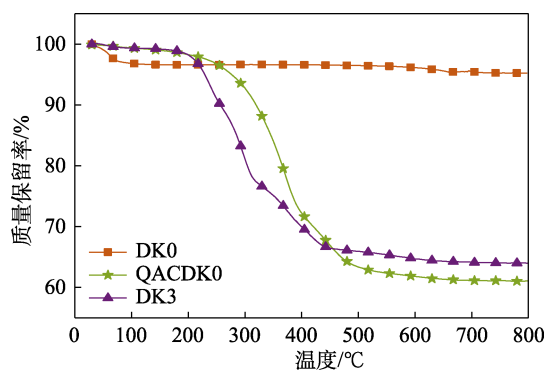


图 4 蒙脱土样品的 TGA 曲线
Fig. 4 TGA curves of montmorillonite samples

2.2.3 改性蒙脱土中咪唑啉季铵盐的释放分析

图 5 为 QAS 水溶液的紫外-可见吸收光谱图(a)、QAS 水溶液的吸光度-质量浓度标准工作曲线(b)。

从图 5a 可以看出, QAS 的最大吸收波长位置在 204 nm 处, 对应 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的强吸收带 (E₁ 带); 由于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和苯环振动重叠而产生的较弱吸收带 (B 带) 位于 230~240 nm。

由图 5b 可知, 其释放标准曲线拟合方程为: $y=27.985x+0.04113$, 相关系数为 0.9970。

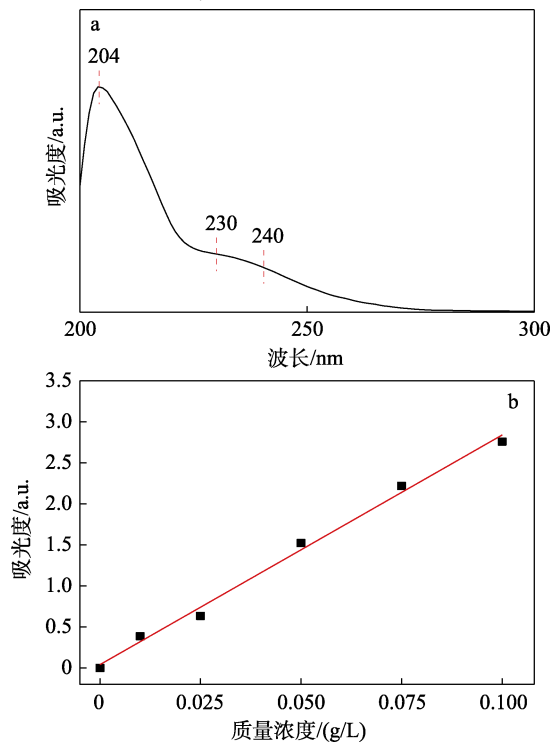


图 5 QAS 水溶液的紫外-可见吸收光谱(a)和 QAS 水溶液的吸光度-质量浓度标准曲线(b)

Fig. 5 UV-Vis adsorption spectrum of QAS aqueous solution (a) and absorbance-mass concentration standard curve of QAS aqueous solution (b)

图 6 为 QAS 在 DACDK0 层间随时间的累积释放曲线。

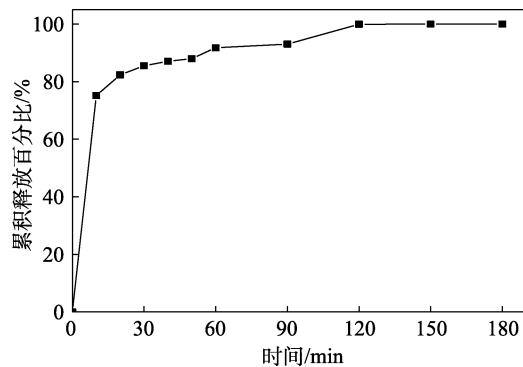


图 6 咪唑啉季铵盐在不同时间内的累积释放百分比
Fig. 6 Cumulative percentage release of imidazolium quaternary ammonium salts at different time

从图 6 可以观察到, 在 30 min 内, 缓蚀剂快速释放, 累积释放百分比达 85%。外表面物理吸附结合力较弱, 使得缓蚀剂在释放初期能够快速释放。在后续时间内, 层间缓蚀剂克服阴阳离子吸附逐渐释放完全。在 120 min 时, QAS 质量浓度达到最大, 记为释放终点。并由缓蚀剂释放标准曲线拟合方程计算可知, QAS 质量约占 QACDK0 质量的 39.45%, 这与热重分析中得到的缓蚀剂负载量基本一致。

2.3 蒙脱土/水性环氧纳米复合涂料的稳定性

图 7 和表 1 为不同环氧涂料的粒径分布及 Zeta 电位。从图 7、表 1 可知, 涂料 WEP 的平均粒径为 1566 nm, 多分散系数 (PDI) 为 0.232。DK0 的加入使得 PDI 大幅提升, 表明粒径的大小分布极其不均匀。这是因为在环氧树脂的水性化过程中, 首先要将钠基蒙脱土与油性环氧树脂混合, 未改性的蒙脱土表现为亲水性, 在乳化过程中趋向扩散出环氧树脂移向乳胶粒子与水的界面, 导致涂料的粒径分布较宽。

而 DK3 的加入虽然使得涂料 PDI 及 Zeta 电位有所下降, 但平均粒径由 DK0/WEP 的 1317 nm 增加到 2493 nm。这可能是因为 DK3 所用插层剂仅为长烷烃链季铵盐, 与环氧树脂相容性较差, 容易引起额外的乳胶粒子成核, 致使涂料粒径分布较宽。

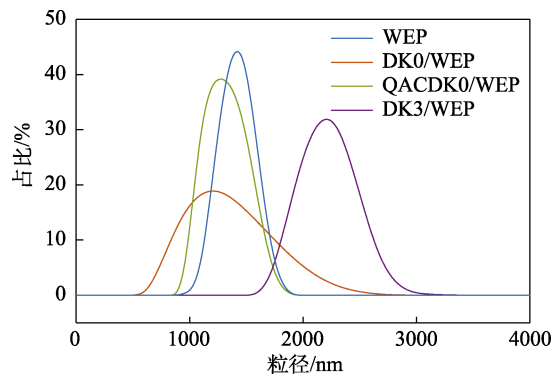


图 7 不同环氧涂料的粒径分布
Fig. 7 Particle size distribution of different epoxy emulsions

Zeta 电位小于 -25 mV 的水性涂料, 具有高稳定性^[21]。从表 1 可知, QACDK0/WEP 的平均粒径最小、Zeta 电位最小 (27.8 mV), 且 PDI 较 DK0/WEP 明显降低, 表明涂料稳定性得到显著提升。

表 1 水性环氧纳米复合涂料的 DLS 及 Zeta 电位表
Table 1 DLS and Zeta potential for waterborne epoxy nanocomposite emulsions

样品	DLS		Zeta 电位/mV
	平均粒径/nm	PDI	
WEP	1566	0.232	-9.2
DK0/WEP	1317	0.977	-11.6
QACDK0/WEP	1171	0.385	-27.8
DK3/WEP	2493	0.699	-8.7

图 8 为不同环氧涂料的离心稳定性示意图。从图 8 可以看到, 经过离心稳定性测试后, DK0/WEP 和 DK3/WEP 均出现沉淀, 而 QACDK0/WEP 试样上下均一稳定且无分层、沉淀、破乳等现象发生, 进一步证明其稳定性优良。

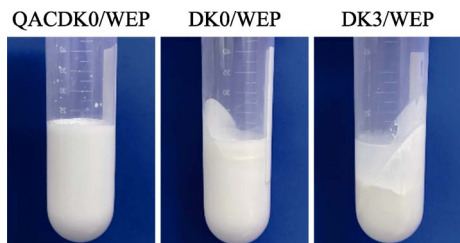


图 8 不同环氧涂料的离心稳定性示意图

Fig. 8 Schematic diagram of centrifugal stability of different epoxy emulsions

此外, 在改性蒙脱土和环氧树脂的混合过程中, 环氧树脂可能扩散到蒙脱土层间再次拓宽廊道间距^[22], 使蒙脱土片层更好地分散到环氧树脂中, 并与其共同发生相反转, 从而得到粒径分布较窄的涂料。

2.4 水性环氧树脂清漆漆膜的防腐性能

2.4.1 清漆漆膜的 EIS 分析

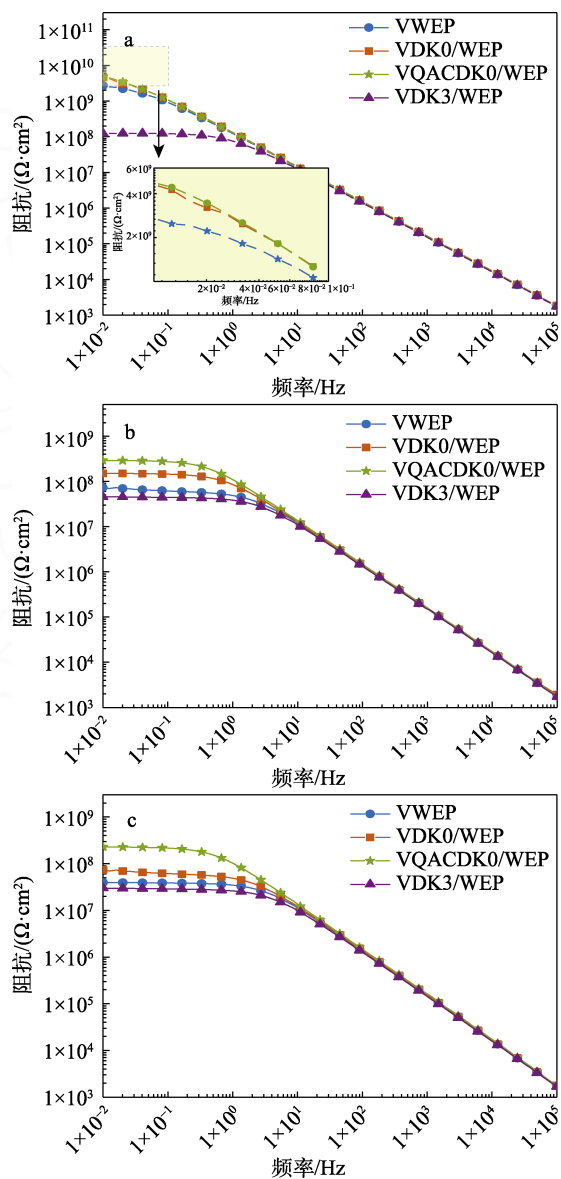
图 9 为各类水性环氧清漆漆膜在质量分数为 3.5% NaCl 水溶液中浸泡不同天数对应的 Bode 图。Bode 图 ($1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5$ Hz) 阻抗模值均对应于涂层阻抗。

从图 9 可以观察到, 在浸泡 5 h 后, 纯环氧水性漆膜 (VWEP) 及添加了缓蚀剂改性蒙脱土的水性环氧清漆漆膜 (VQACDK0/WEP) 的阻抗模值接近 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而添加了市售改性蒙脱土的水性环氧清漆漆膜 (VDK3/WEP) 的阻抗模值接近 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这与 2.3 节中 DLS 表征结果相符, 从表 1 可以得知, DK3/WEP 的粒径过大且分布较宽, 涂料稳定性较差、粒子团聚导致最终固化形成的漆膜缺陷较多, 腐蚀介质更容易进入涂层, 致使阻抗降低。

聚合物漆膜本身的阻抗较高, 但在腐蚀介质的侵蚀下, 水分子、氧气及各类离子会逐渐扩散到涂层间, 引起漆膜阻抗下降, 对基材的保护作用降低。当腐蚀介质扩散到涂层与金属基材相邻的界面时, 金属表面将与电解质溶液发生电化学反应产生电化学腐蚀^[23], 致使涂层阻抗进一步下降。

Bode 阻抗图中最低频率 (1×10^{-2} Hz) 处的阻抗 ($|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$) 也被用作耐腐蚀性的指标^[23-24]。图 10 为各类水性环氧漆膜在质量分数 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡不同天数所对应的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 图。从图 10 可

以发现, 随浸泡时间的延长, 各种漆膜的阻抗均有所下降。在浸泡的前 5 d 内, 各类漆膜的阻抗下降明显。5 d 后虽继续下降, 但下降程度减缓。同时可以观察到, VQACDK0/WEP 在浸泡 15 d 后阻抗由 $2.90 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (5 d) 上升为 $4.33 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这说明在电解质的作用下, 浓度差使得蒙脱土片层中的咪唑啉季铵盐缓蚀剂向基材表面扩散, 并利用氨基等极性基团吸附到基材表面, 同时长烷烃链起到屏障作用, 使正负电荷间的电化学反应被阻隔, 减缓腐蚀过程。在腐蚀介质中浸泡 30 d 后, VQACDK0/WEP 仍具有 $2.29 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ($> 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 的高阻抗, 表明该涂层具有较为长效的缓蚀性能。



a—5 h; b—15 d; c—30 d

图 9 水性环氧清漆漆膜在腐蚀介质中浸泡不同天数对应的 Bode 图

Fig. 9 Bode plots of waterborne epoxy varnish films immersed in corrosive medium for different days

可以注意到, 与季铵盐缓蚀剂在蒙脱土片层间累积释放百分比(图 6)相比, 含有 QACDK0 的清漆漆膜缓蚀效果有所延长。这是由于乳液固化成膜时, 固化剂与环氧树脂进行加成, 通过逐步聚合反应交联成体型网状结构, 抑制了缓蚀剂分子的快速释放。

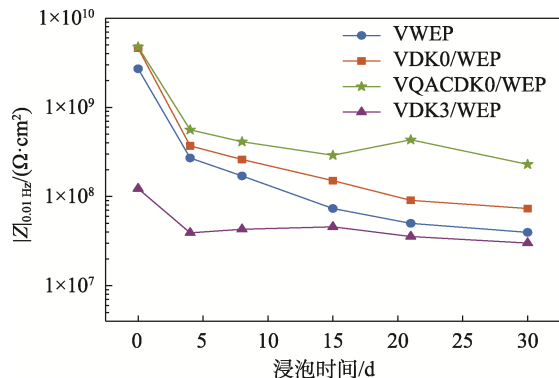


图 10 水性环氧清漆漆膜在 NaCl 溶液中浸泡不同天数的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 谱图

Fig. 10 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ spectra of waterborne epoxy varnish films immersed in NaCl solution for different days

2.4.2 灰色防腐色漆漆膜的耐盐雾分析

图 11 为各类环氧复合涂料制备灰色防腐色漆样板的耐盐雾测试结果。从图 11 可以观察到, QACDK0/WEP 对应的样板划痕处经过 200 h 盐雾实验后只有轻微锈蚀, 没有出现水泡、点蚀或腐蚀扩散。在 500 h 时, 划痕处发生了愈合, 这说明季铵盐缓蚀剂的释放抑制了划痕的扩散, 具有一定的自愈合作用。而 DK0/WEP、DK3/WEP 对应的样板暴露 200 h 后, 出现了较为严重的腐蚀损伤。到 500 h 时腐蚀再次加重, 包括水泡、生锈和点蚀。腐蚀在试样划痕处最为严重, 并已扩散到表面, 在金属上沉积了腐蚀产物, 形成了超过 2 mm 宽度的缝。

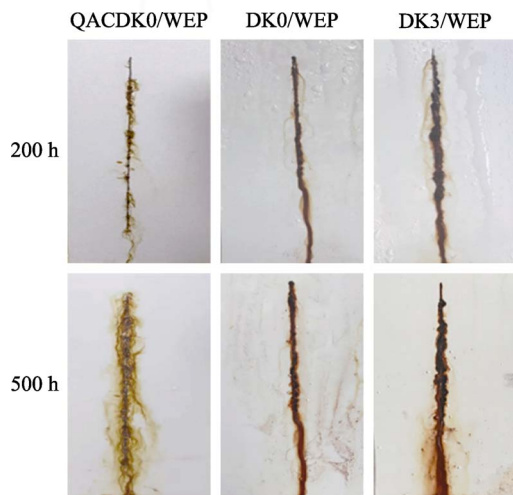


图 11 灰色防腐色漆漆膜在中性盐雾条件下不同时间的照片
Fig. 11 Photos of grey coating containing pigment at different times under neutral salt spray conditions

2.4.3 清漆漆膜的吸水率分析

图 12 为不同涂层在不同浸泡时间下的吸水率。从图 12 可以看出, 随浸泡时间增加, 各类漆膜的吸水率都以不同的幅度上升。其中, VQACDK0/WEP 吸水率始终保持最小。这是因为 QAS 插层至钠基蒙脱土层间, 有效增加了层间距, 增强了 QACDK0 填料与环氧树脂基质的相容性, 从而导致剥离的纳米片更好、更均匀地分布在基质中, 并在涂层中形成了曲折的路径, 抑制了水的渗透。

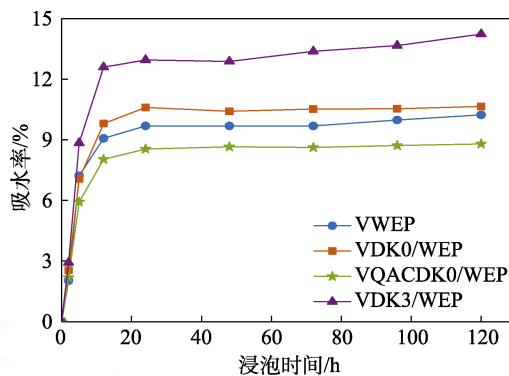
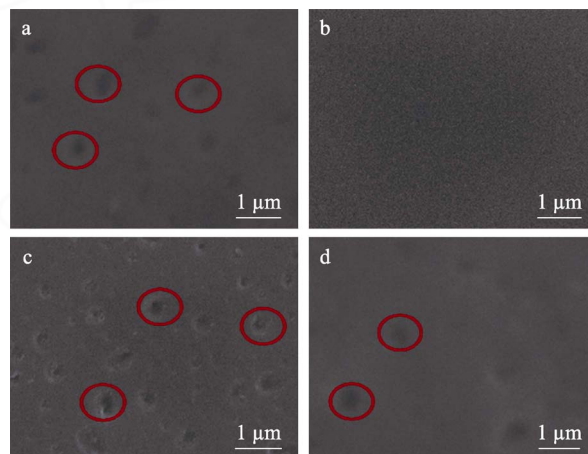


图 12 不同涂层在不同浸泡时间下的吸水率

Fig. 12 Water absorption of different coatings at different immersion time

2.4.4 清漆漆膜的 SEM 分析

图 13 为各类水性环氧清漆漆膜的表面形貌的 SEM 图。



a—VWEP; b—VQACDK0/WEP; c—VDK3/WEP; d—VDK0/WEP

图 13 不同水性环氧清漆漆膜的表面形貌的 SEM 图
Fig. 13 SEM images of surface morphology of different waterborne epoxy varnish films

从图 13 可以观察到 VQACDK0/WEP 涂层表面平整致密, 未见微孔。而 VWEP、VDK3/WEP 及 VDK0/WEP 涂层表面均出现了明显微孔(圆圈标记部分)。这种均匀致密的表面形态使得漆膜具有良好的防腐阻隔性能, 为 EIS 测试、耐中性盐雾测试及

吸水率测试中复合漆膜防腐、耐盐雾及耐水性能的提升提供了有力的佐证。

2.4.5 清漆漆膜的 XRD 分析

当蒙脱土与环氧树脂复合后,环氧树脂可能会插层到蒙脱土层间,进一步扩大蒙脱土 d_{001} 层间距。为探究环氧树脂对蒙脱土层间的影响,对清漆漆膜进行了 XRD 测试,结果见图 14。

从图 14 可以观察到, VDK0/WEP、VQAVDK0/WEP、VDK3/WEP 中蒙脱土的特征衍射分别位于 $2\theta=5.57^\circ$ 、 2.13° 、 2.64° , 对应层间距分别为 1.59、4.18、3.33 nm。与 2.2.1 节中得到的蒙脱土层间距均有所增大,表明环氧树脂进一步插层至蒙脱土层间。

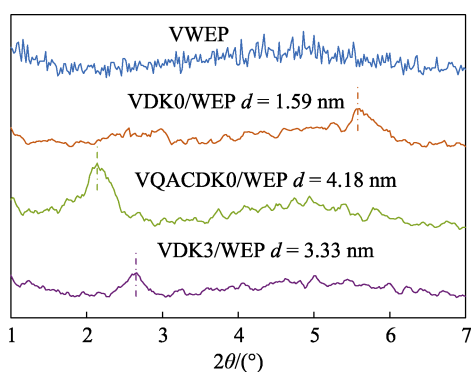


图 14 清漆漆膜的 XRD 谱图

Fig. 14 XRD patterns of varnish films

2.5 漆膜基本物理性能

表 2 为 4 种不同漆膜的基本物理性能。由表 2 可知,所有漆膜的附着力均为 0 级,这得益于环氧树脂本身优异的附着力。

表 2 漆膜基本物理性能
Table 2 Basic properties of varnish films

项目	VWEP	VDK0/WEP	VQACDK0/WEP	VDK3/WEP
铅笔硬度/H	2	2	3	2
附着力/级	0	0	0	0
耐冲击强度/cm	50	50	50	50
光泽度(60°)	87.1	80.6	99.5	61.9

与 VWEP 相比, VQACDK0/WEP 的铅笔硬度有所提升,这来源于分散良好的蒙脱土片层提高了交联漆膜的硬度。同时,咪唑啉季铵盐缓蚀剂分子中苯环的引入提高了复合漆膜的光泽度。

3 结论

(1) 油酸基咪唑啉季铵盐(QAS)可以有效对钠基蒙脱土进行改性,将其层间距由 1.28 nm 扩增至 3.98 nm。同时,在腐蚀介质中 QAS 可以进一步

释放出来,有效延缓腐蚀介质的渗透。

(2) DLS、Zeta 电位测试表明, QACDK0/WEP 平均粒径最小、Zeta 电位为 -27.8 mV, PDI 较 DK0/WEP 明显降低,且离心分离无沉淀,复合乳液具有良好的稳定性。

(3) EIS 测试表明, VQACDK0/WEP 在腐蚀介质中浸泡 30 d 后阻抗仍保持在 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上。色漆的耐盐雾测试结果表明,含有 QACDK0 的漆膜具有一定的自愈合作用,拥有更为长效的防腐效果。

(4) SEM 和吸水率测试表明, VQACDK0/WEP 漆膜具有更为致密的结构和更低的吸水率,有利于防腐性能的提高。

(5) 本研究结合纳米片层阻隔被动防腐和缓蚀剂释放主动防腐的思路,为水性环氧防腐涂料的性能进一步提高提供了新的方法。

参考文献:

- [1] NJOKU C N, BAI W, ARUKALAM I O, *et al.* Epoxy-based smart coating with self-repairing polyurea-formaldehyde microcapsules for anticorrosion protection of aluminum alloy AA2024[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2020, 17(3): 797-813.
- [2] DUONG N T, AN T B, THAO P T, *et al.* Corrosion protection of carbon steel by polyurethane coatings containing graphene oxide[J]. *Vietnam Journal of Chemistry*, 2020, 58(1): 108-112.
- [3] LIU D (刘丹), WU F (伍方), ZHAO W J (赵文杰), *et al.* Advance in anticorrosion performance of epoxy resin[J]. *Materials China (中国材料进展)*, 2015, 34(11): 852-861.
- [4] ZHANG Y, PROCOPLIO L J. Waterborne epoxy dispersions and curing agents for garage floor coatings[J]. *JCT Coatingstech*, 2015, 12(1): 34-43.
- [5] YANG M L, WU J H, FANG D Q, *et al.* Corrosion protection of waterborne epoxy coatings containing mussel-inspired adhesive polymers based on polyaspartamide derivatives on carbon steel[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(12): 2464-2471.
- [6] NIU K H (牛凯辉), SONG W Q (宋伟强), XIE B Z (谢宝粘), *et al.* Research progress and application on waterborne epoxy resin coating [J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2015, 43(13): 20-23, 49.
- [7] HU Z Y, DONG L Z, SHANG P, *et al.* Preparation of non-ionic emulsifier for waterborne epoxy late[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2020, 50(2): 28-31, 7.
- [8] NEMATOLLAHI M, HEIDARIAN M, PEIKARI M, *et al.* Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(5): 1809-1817.
- [9] GHAZI A, GHASEMI E, MANDAVIAN M, *et al.* The application of benzimidazole and zinc cations intercalated sodium montmorillonite as smart ion exchange inhibiting pigments in the epoxy ester coating [J]. *Corrosion Science*, 2015, 94: 207-217.
- [10] NAVARCHIAN A H, JOULAZADEH M, KARIMI F. Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(2): 347-353.
- [11] YU K S (于凯烁), YANG J (杨军), WANG H H (王海花). Properties of halloysite nanotubes/waterborne epoxy resin composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(10): 1176-1182.
- [12] SHUAI C, PENG B, LIU M, *et al.* A self-assembled montmorillonite-carbon nanotube hybrid nanoreinforcement for poly-L-lactic acid bone scaffold[J]. *Materials Today Advances*, 2021, 11: 100158.

- [13] HUANG L J, HAN X X, CHEN H B, *et al.* Preparation and barrier performance of layer-modified soil-stripping/cassava starch composite films[J]. *Polymers*, 2020, 12(7): 1611.
- [14] QUIGLEY J P, BAIRD D G. Improved mechanical properties of organoclay/nylon 6 nanocomposites prepared *via* a supercritical carbon dioxide-aided, melt blending method[J]. *Polymer Composites*, 2015, 36(3): 527-537.
- [15] BAGHERZADEH M R, MAHDAVI F. Preparation of epoxy-clay nanocomposite and investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 60(2): 117-120.
- [16] LIMA A C, JOU L M, BARCIA O E, *et al.* Montmorillonite as corrosion protective pigment[J]. *Corrosion Science*, 2018, 141: 182-194.
- [17] LIU C (刘畅), CHEN X (陈旭), YANG J (杨江). Corrosion inhibitors and its application in CO₂ corrosion[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(11): 6305-6314.
- [18] SUN F (孙飞), FU X P (傅晓萍), LI B G (李本高). Review on the research and application of imidazoline corrosion inhibitor[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2014, 45(6): 96-102.
- [19] XU C X (许长新), FANG J B (方建波), REN Q (任强). The influences of the structure of chain segments of emulsifier on the performance of waterborne epoxy resin[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2022, 52(4): 44-50, 58.
- [20] WANG P X, WU X L, XUE D H, *et al.* Preparation and characterization of cationic corn starch with a high degree of substitution in dioxane-THF-water media[J]. *Carbohydrate Research*, 2009, 344(7): 855.
- [21] OKAY O, DURMAZ S. Charge density dependence of elastic modulus of strong polyelectrolyte hydrogels[J]. *Polymer*, 2002, 43(4): 1215-1221.
- [22] XU W B, BAO S P, HE P S. Intercalation and exfoliation behavior of epoxy resin/curing agent/montmorillonite nanocomposite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(4): 842-849.
- [23] BAKSHI M I, AHMAD S. *In-situ* synthesis of synergistically active ceria doped polypyrrole oleo-polyesteramide hybrid nanocomposite coatings: Corrosion protection and flame retardancy behaviour[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105778.
- [24] KIM H, YARIN A L, LEE M W. Self-healing corrosion protection film for marine environment[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 182: 107598.

(上接第942页)

- [38] BIAN X C, TANG J H, LI Z M, *et al.* Dependence of flame-retardant properties on density of expandable graphite filled rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(5): 3347-3355.
- [39] ZHANG H M (张慧萌), ZHANG Q (张琪), SANG X M (桑晓明). Preparation and property of APP/EG compounding flame retardant rigid polyurethane foam[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2016, 44(11): 103-104, 107.
- [40] WANG Y T, WANG F, DONG Q X, *et al.* Expandable graphite encapsulated by magnesium hydroxide nanosheets as an intumescent flame retardant for rigid polyurethane foams[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135: 46749-46756.
- [41] FAN R L (范瑞兰), WANG L S (王利生), LI M Y (李弥异). Synthesis and applications of phosphorus-nitrogen containing flame retardant[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2008, 36(7): 9-12.
- [42] JIANG H H (姜浩浩), LIU X L (刘新亮), ZOU Y (邹勇), *et al.* Preparation and flame retardant properties of rigid polyurethane foam/ammonium polyphosphate composites[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2019, 47(1): 89-93.
- [43] DING H Y, HUANG K, LI S H, *et al.* Flame retardancy and thermal degradation of halogen-free flame-retardant bio-based polyurethane composites based on ammonium polyphosphate and aluminium hypophosphite[J]. *Polymer Testing*, 2017, 62: 325-334.
- [44] LI Y S (李玉松), HAO J Y (郝敬颖), GUAN S Y (关淞云), *et al.* Synthesis of flame-retardant melamine-polyether polyol and its application in rigid PU foam[J]. *Polyurethane Industry (聚氨酯工业)*, 2018, 33(6): 28-30.
- [45] LI X, YU Z Q, ZHANG L. Synthesis of a green reactive flame-retardant polyether polyol and its application[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(14): 50154-50164.
- [46] WU Y Q (伍毓强). Synthesis of reactive phosphorous flame retardant and its application in rigid polyurethane foam[D]. Fuzhou: Fujian Normal University (福建师范大学), 2016.
- [47] ZHANG L Q (张立强). The synthesis of castor oil phosphate-based flame retardant polyols and the preparation of rigid polyurethane foam[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry (中国林业科学研究院), 2014.
- [48] XU J S, WU Y Q, ZHANG B L, *et al.* Synthesis and synergistic flame-retardant effects of rigid polyurethane foams used reactive DOPO-based polyols combination with expandable graphite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(16): 50223-50232.
- [49] YAN J, XU P F, ZHANG P K, *et al.* Surface-modified ammonium polyphosphate for flame-retardant and reinforced polyurethane composites[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 626(1): 127092-127102.
- [50] LUO F B, WU K, LU M G, *et al.* Surface modification of aluminum hypophosphite and its application for polyurethane foam composites [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(2): 1-9.
- [51] ZHANG B (张冰), YANG S J (杨素洁), HAN X X (韩祥祥), *et al.* Preparation and properties of melamine phytic acid modified rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition) (南京工业大学学报: 自然科学版)*, 2021, 43(2): 197-203, 218.
- [52] LIU H G (刘昊耕), HE D P (贺栋培), SHI M X (石敏先), *et al.* Study on preparation and flameretardancy of silicone modified polyurethane foam[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (武汉理工大学学报)*, 2018, 40(7): 5-9.
- [53] ZHANG Q H (张秋红). Synthesis of novel *N*-phenylaminomethyl silsesquioxanes and their cooperation with PU[D]. Nanjing: Nanjing University (南京大学), 2012.
- [54] GAO X (高霞). Nano SiO₂ grafted with polyether and its application in polyurethane foam (PUF)[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology (西南科技大学), 2015.
- [55] LIN S L (林绍铃), LUO Z H (罗祖获), CHEN D Q (陈丹青), *et al.* Research progress on halogen-free flame retardant rigid polyurethane foam[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2021, 35(1): 1196-1202.
- [56] MA S C (马世聪). Synthesis of DOPO derivatives and study on properties of flame retardant flexible polyurethane foam[D]. Hefei: University of Science and Technology of China (中国科学技术大学), 2020.
- [57] HUANG H L (黄泓磷), HE J X (何瑾馨). Preparation and flame retardancy of P-Si modified graphene/waterborne polyurethane composites[J]. *China Dyeing & Finishing (印染)*, 2021, 47(5): 35-39.
- [58] ZHANG C (张聪), SHANG X L (尚小磊), LUO X L (骆晓蕾), *et al.* Preparation of phenylferric phosphate and its flame retardation for TPU[J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences) (浙江理工大学学报: 自然科学版)*, 2022, 47(5): 671-677.
- [59] ZHAO X L (赵小龙), ZHOU H T (周海涛), ZHOU S C (周斯琛), *et al.* Preparation and properties of intumescent flame retardant thermoplastic polyurethane composites[J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology) (清华大学学报: 自然科学版)*, 2022, 62(6): 1074-1080.