

建筑用化学品

MDI 和硅油改性环氧树脂的制备及其在富镁底漆中的应用

戈成岳^{1,2}, 罗祥平³, 王 静¹, 王 宁¹, 段继周¹, 侯保荣¹

(1. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋腐蚀与防护开放工作室, 山东 青岛 266237; 3. 北京市燃气集团有限责任公司, 北京 100035)

摘要: 利用二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的桥接作用通过半连续滴加工艺首先合成了 MDI-羟基硅油预聚物, 通过 FTIR 和稳定性分析确定了预聚物的最佳合成工艺; 然后利用含有 NCO 基团的预聚物和 E-20 环氧树脂共聚得到了 MDI 和硅油改性环氧树脂。通过 FTIR、GPC 及稳定性分析考察了催化剂用量、反应时间以及反应物配比对改性树脂性能的影响。结果表明, 较优的反应条件为: $m(\text{环氧树脂}) : m(\text{预聚物}) = 4 : 1$, 二月桂酸二丁基锡用量为 0.6% (以环氧树脂和预聚物总质量为基准, 下同), 反应时间 4 h。利用改性环氧树脂配制了富镁涂层, 通过基本性能测试、盐雾实验和老化实验考察了涂层对铝合金的保护性能。发现涂层具有较高的附着力、柔韧性和耐冲击性, 耐盐雾且耐老化性能优越。

关键词: 二苯基甲烷二异氰酸酯; 羟基硅油; 改性环氧树脂; 富镁涂层; 铝合金; 建筑用化学品

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 09-1930-08

Preparation of methylene diphenyl diisocyanate and silicon-oil modified epoxy resin and its application in magnesium-rich coating

GE Chengyue^{1,2}, LUO Xiangping³, WANG Jing¹, WANG Ning¹,
DUAN Jizhou¹, HOU Baorong¹

[1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, Shandong, China; 2. Open Studio for Marine Corrosion and Protection, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, Shandong, China; 3. Beijing Gas Group Co., Ltd., Beijing 100035, China]

Abstract: Epoxy resin modified with methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and silicone oil was synthesized by catalyzed copolymerization of E-20 epoxy resin and a prepolymer, which was prepared via bridging interaction of MDI and hydroxy silicone oil and hold NCO group and confirmed by FTIR and stability analysis, through a semi-continuous dropping process. Subsequently, the effects of catalyst dosage, reaction time and reactant ratio on the properties of modified resin were further investigated by FTIR, GPC and stability analysis. The results showed that the optimal conditions were as follows: $m(\text{epoxy resin}) : m(\text{prepolymer}) = 4 : 1$, catalyst dibutyltin dilaurate (DBTDL) of 0.6% (based on the total mass of E-20 and prepolymer, the same below), and reaction time of 4 h. Moreover, the protective performance of magnesium-rich coating prepared from the modified epoxy resin on aluminum alloy, conducted by basic performance test, salt spray test and aging test, demonstrated that the coating exhibited high adhesion, flexibility, impact resistance, salt spray resistance and aging resistance.

Key words: methylene diphenyl diisocyanate; hydroxy silicone oil; modified epoxy resin; magnesium-rich coating; aluminum alloy; building chemicals

收稿日期: 2021-11-19; 定用日期: 2022-05-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211180

基金项目: 科技部重点研发计划 (2019YFC0312103); 国家自然科学基金资助项目 (42006046); 中国科学院南海生态环境工程创新研究院创新发展基金项目 (ISEE2018YB05)

作者简介: 戈成岳 (1982—), 男, 高级工程师, E-mail: gechengyue@qdio.ac.cn.

通过机械共混工艺配制的环氧-富镁底漆与原位聚合工艺(键合、浸涂)和电沉积工艺获得的富镁涂层相比,制备方法简单、原料成本相对较低,且环保高效,施工工艺简单,被广泛地研究和改进^[1-2]。镁的电位比铝合金低,环氧-富镁底漆类似于富锌底漆对钢结构的保护机理,其可对铝合金提供有效的阴极保护^[3]。

而防腐性能优越的环氧树脂由于其交联网络结构特点,普遍存在漆膜固化后的脆性和应力开裂、耐冲击性差的缺点;且与锌粉不同的是镁粉的高比表面积和高吸油量会加重这些缺点,导致环氧-富镁涂层韧性和强度降低、附着力降低、致密性下降等,影响涂层整体防腐性能^[4]。研究者^[5-6]通常利用有机硅上的活性端基(如羟基、氨基、烷氧基)与环氧树脂中的环氧基、羟基进行共聚生成嵌段高聚物,既解决了有机硅由于表面能低与环氧树脂相容性差的问题,又引入了稳定和柔性的 Si—O—C 链。环氧树脂改性后利用有机硅的低温柔韧性、憎水等优点,解决了环氧树脂固化后交联密度高、内应力大而引起的质脆、耐冲击和柔韧性较差的缺点^[7]。而单独使用有机硅产品对环氧树脂改性时,接枝/共聚效率低,树脂功能提升改进单一,且残余的有机硅组分往往对涂层综合性能造成不利影响。

本研究选用价廉易得的羟基硅油为有机硅改性剂,利用二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的高活性和桥接作用在低温下通过分步反应和半连续滴加工工艺控制获得了有机硅改性的环氧树脂,合成工艺相对简单、反应条件温和、工艺条件操作窗口宽泛;此改性树脂引入的低表面张力有机硅链段与高吸油量镁粉有良好的相容性且具有较好的柔韧性和弹性^[7],同时引入的聚氨酯功能基团提高了涂层的耐候性,满足树脂材料高性能化需求^[8]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环氧树脂(E-20),工业级,中国石化股份有限公司;双羟基硅油,工业级,枣阳金鹏石化股份有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),化学纯,南通艾德旺化工有限公司;200目镁粉(中粒径:20 μm),活性镁质量分数≥99.8%,唐山威豪镁粉有限公司;γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560),工业级,南京锆建新材料有限公司;固化剂(Ancamide221),工业级,空气化工产品有限公司;MDI(聚合度2.3),工业级,烟台万华化学集团股份有限公司;气相SiO₂(R972),工业级,德固赛;有机膨润土(YZ-500),工业级,广州元

众化工有限公司。

自组装合成反应装置(500 mL三口烧瓶+D-7401-W电动搅拌器+7492-24回流油水分离器+氮气通入+TC-15电热套+控温,示意图如图1所示);JSF-400高速分散机,上海现代环境工程技术有限公司;Nicolet 380傅里叶变换红外光谱仪,美国Thermo Scientific公司;PL-GPC50凝胶色谱仪,美国Varian公司;7890A-GC/5975C-MSD气-质联用仪,美国Agilent公司;BGD880盐雾试验箱,广州标格达实验室用品有限公司;MV6000金相显微镜,江南永新光学有限公司;Ci4000氙灯老化试验箱,美国Atlas公司。

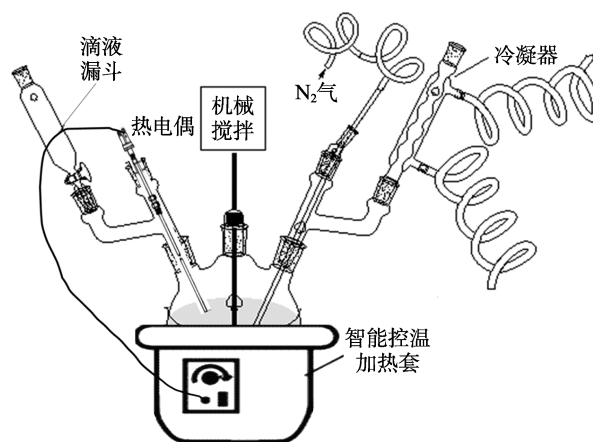


图1 合成反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis reactor

1.2 方法

1.2.1 预聚物的合成

在带有搅拌、冷凝和控温装置的500 mL三口烧瓶中,加入100 g MDI,在500 r/min下搅拌,通氮气,加热升温至70 °C,而后根据配比分别采用一次加入、连续滴加和半连续滴加3种方式加入80~120 g羟基硅油,制备异氰酸酯(NCO)基团封端的MDI-羟基硅油预聚物。

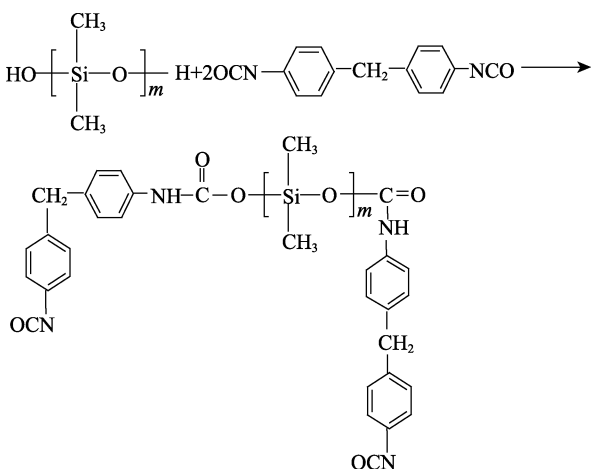
一次加入法:一次倾倒入羟基硅油,短时间内反应体系温度迅速上升,黏度急剧增大,停止加热,加入15 g环己酮并增大搅拌速率至1200 r/min,而后在70 °C反应2 h,降至室温出料。

连续滴加法:羟基硅油控速滴加,约2 h滴完,反应体系温度开始上升、黏度增大时停止加热,增大搅拌速率至800 r/min,滴加完毕后在70 °C反应约1 h,加入10 g环己酮稀释,降至室温出料。

半连续滴加法:首先倾倒入1/3量的羟基硅油,体系温度上升、黏度增大时停止加热,增大搅拌速率至1000 r/min,控速滴加剩余2/3的羟基硅油,约1.5 h滴完,滴加完毕后在70 °C反应约1 h,加入

10 g 环己酮稀释, 降至室温出料。

预聚物制备中主要发生 NCO 基团和羟基硅油中羟基之间的反应^[9], 反应式如下所示。



1.2.2 改性环氧树脂的合成

合成的预聚物经二甲苯萃取游离的 MDI, 再用环己酮稀释到 50% 固含量以备滴加; 固体 E-20 环氧树脂使用前用二甲苯和环己酮混合溶剂 (体积比 1:1) 稀释至固含量 50%。

具体路线为: 以 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 4 : 1$ 、催化剂用量 0.6% 为例, 在带有搅拌、冷凝和控温装置的三口烧瓶中, 加入 240 g E-20 和 1.8 g 催化剂 DBTDL, 加热升温, 通氮气, 控制搅拌转速为 500 r/min 左右, 温度升至 65 °C 时控速滴加 60 g 预聚物溶液, 约 2 h 滴完, 滴加完毕恒温反应 2 h 后降至室温出料, 得改性环氧树脂, 加入苯酚封闭可提高产物的储存稳定性。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 改性产物结构表征

通过 FTIR (KBr 压片法) 和气相色谱-质谱 (GC-MS) 分别对预聚物和改性产物进行结构和成分表征; 用 GPC 测量各改性产物的相对分子质量分布。

1.3.2 富镁涂层性能测试

取 105 g 镁粉, 使用前用 KH560 浸泡 12 h 以上, 离心去除多余的 KH560, 而后加入到 92 g 改性环氧树脂中, 加入 10 g $V(\text{二甲苯}) : V(\text{环己酮}) = 1 : 1$ 混合溶剂在 600 r/min 左右预混合 2~3 min, 加入 4.8 g $m(\text{气相 SiO}_2) : m(\text{膨润土}) = 3 : 1$ 的复合防沉剂后再混合 4~5 min, 提高分散机转速至 3500 r/min, 搅拌分散 25~30 min 得富镁底漆主剂, 作为 A 组分; 39 g 固化剂 Ancamide 221 经 13 g $V(\text{二甲苯}) : V(\text{环己酮}) = 1 : 1$ 的混合溶剂稀释至固含量为 75%, 作为 B 组分 (清澈黄棕色液体, 胺值: 144~164 mg KOH/g)。使用时按 $m(\text{A 组分}) : m(\text{B 组分}) = 5 : 1$ 混合, 搅拌

均匀后喷涂。

2024-T3 铝合金样板 (150 mm×70 mm) 用 200 目的砂纸打磨, 分别用蒸馏水和丙酮清洗、室温干燥后, 喷涂富镁涂层, 控制膜厚 (150±10) μm, 自然干燥。

按 GB/T 9286—1988《色漆和清漆漆膜的划格实验》测试漆膜附着力; 使用铅笔硬度计按 GB/T 6379—2006《色漆清漆: 铅笔法测定漆膜硬度》测试漆膜的铅笔硬度; 使用漆膜冲击器按 GB/T 1732—2020《漆膜耐冲击测定法》用漆膜能够通过的冲击高度表示漆膜的耐冲击性; 按 GB/T 1731—1993《漆膜柔韧性测定》测试漆膜柔韧性; 通过金相显微镜观察样板表面微观形貌。

盐雾实验参照 GB/T 1771—2007《色漆和清漆耐中性盐雾性能的测定》进行测试: 样板作划痕处理, 要求划透涂层, 氯化钠质量分数 5%, 湿化器温度 40 °C, 实验槽温度 35 °C, 实验周期 5000 h。老化实验参照 GB/T 1865—2009《色漆和清漆人工气候老化和人工辐射曝露》进行测试: 实验周期 2000 h。

2 结果与讨论

2.1 预聚物合成工艺优化

首先, 根据反应物的相对分子质量 (MDI 相对分子质量 ≈ 250, 硅油相对分子质量 ≈ 860) 和理论反应式计算配比为 $m(\text{羟基硅油}) : m(\text{MDI}) = 1 : 1$ 。参照理论计算值, 分别设定羟基硅油和 MDI 质量比为 0.8 : 1、1.0 : 1 和 1.2 : 1, 考察不同反应物配比及 3 种加料方式对预聚物性能的影响, 确定合适的合成工艺条件。表 1 是实验过程现象和所得预聚物的稳定性。

由表 1 可以看出, 半连续滴加法更适合预聚物的合成, 反应过程平稳进行且所得预聚物放置稳定性相对较好。另外, 表 1 显示, 反应体系中 $m(\text{羟基硅油}) : m(\text{MDI})$ 合适的配比不应超过 1.0 : 1, 与理论计算确定的配比基本一致, 所得产物 48 h 内黏度变化不大, 流动性好。所以, 预聚物的合成选择 $m(\text{羟基硅油}) : m(\text{MDI}) = (0.8 \sim 1.0) : 1$ 。

采用二甲苯萃取除去体系中游离的 MDI, 通过红外光谱对萃取后的预聚物进行结构表征, 图 2 为 $m(\text{羟基硅油}) : m(\text{MDI}) = 1 : 1$ 的反应体系所得预聚物的红外光谱图。

由图 2 可以看出^[10], 预聚物在 3322 和 1700 cm^{-1} 附近出现明显吸收峰, 分别属于氨基甲酸酯—NH 和—C=O 的特征吸收峰; 在 2276 cm^{-1} 附近出现的强吸收峰属于—NCO 基团的特征吸收峰; 1090~1030 cm^{-1} 附近出现的强双峰由 Si—O—Si 键和 C—O—Si 键伸缩振动吸收叠加而成。另外, 在 808 和

1260 cm^{-1} 附近分别出现 Si—CH₃ 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 以及在 1600~1400 cm^{-1} 之间显示出单核芳烃的 C=C 伸缩振动特征吸收峰。以上结果说明所得预聚物为 MDI 与羟基硅油加成产物, 加成反应发生在 NCO 基团与羟基之间, 生成氨基甲酸酯,

且含有未反应的 NCO 基团。值得注意的是, 图 2 在 3340 cm^{-1} 附近还存在一个弱的吸收峰, 被—NH 吸收峰覆盖, 应该属于 Si—OH 的特征吸收峰, 说明预聚物中仍有少量未反应的硅羟基存在, 这正是预聚物样品密封放置 7 d 后均出现凝胶的原因。

表 1 不同配方和工艺体系实验现象及所得预聚物的稳定性

Table 1 Phenomena of different formulations and process systems and the storage stability of obtained prepolymers

加入方式	$m(\text{羟基硅油}) : m(\text{MDI})$	实验过程温度变化	实验过程黏度变化	稳定性
一次投料	0.8 : 1	2 min 后开始升温, 可至 100 °C	急剧增大至搅拌困难	5~6 h 后凝胶
	1.0 : 1	—	暴聚, 呈胶状	—
	1.2 : 1	—	暴聚, 呈胶状	—
连续滴加	0.8 : 1	15~20 min 后开始升温, 最高至 80~85 °C	逐渐增大, 流动性好	48 h 后倾倒断续
	1.0 : 1	15~20 min 后开始升温, 最高至 80~85 °C	逐渐增大, 流动性好	48 h 后倾倒断续
	1.2 : 1	15~20 min 后开始升温, 最高至 80~85 °C	逐渐增大至胶状	12 h 后凝胶
半连续滴加	0.8 : 1	3~8 min 后开始升温, 最高至 85~90 °C	逐渐增大, 流动性好	48 h 后倾倒连续
	1.0 : 1	3~8 min 后开始升温, 最高至 85~90 °C	逐渐增大, 流动性好	48 h 后倾倒断续
	1.2 : 1	3~8 min 后开始升温, 最高至 85~90 °C	快速增大至胶状	48 h 后倾倒断续

注: “—”表示实验数据和结果无参考意义, 不作记录; 所有样品放置 7 d 后均出现凝胶。

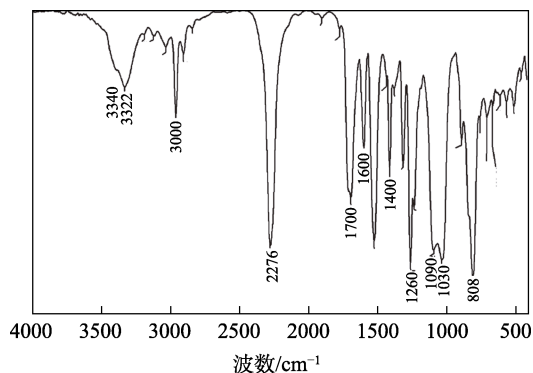


图 2 预聚物的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of prepolymer

2.2 树脂改性工艺研究

2.2.1 催化剂用量对改性树脂状态和稳定性的影响 选用 $m(\text{羟基硅油}) : m(\text{MDI}) = 1 : 1$ 的反应体系

获得的预聚物, 固定 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 2 : 1$ [理论值, 由反应物相对分子质量 (E-20 树脂相对分子质量 ≈ 1800 , 预聚物相对分子质量 ≈ 1400) 和反应式计算所得], 考察催化剂 DBTDL 用量对反应过程以及产物状态和稳定性的影响^[11]。表 2 是不同催化剂用量下反应过程实验现象及所得产物放置稳定性。由表 2 可知, 不加催化剂和催化剂用量为 0.2% 的样品, 反应过程中黏度变化不明显, 且短时间放置出现凝胶, 说明此时体系催化剂用量不够, 反应活性较低, 反应速度慢; 而催化剂用量为 0.8% 的样品, 实验过程中出现凝胶, 搅拌困难, 说明催化剂过量, 导致反应过于剧烈。当催化剂用量为 0.4%~0.6% 时, 反应体系黏度增加明显, 所得产物均一、半透明, 15 d 后依然保持较好的流动性, 稳定性较好。综上所述, 合适的催化剂用量为 0.4%~0.6%, 优选 0.6%。

表 2 不同催化剂用量体系实验现象及所得产物放置稳定性

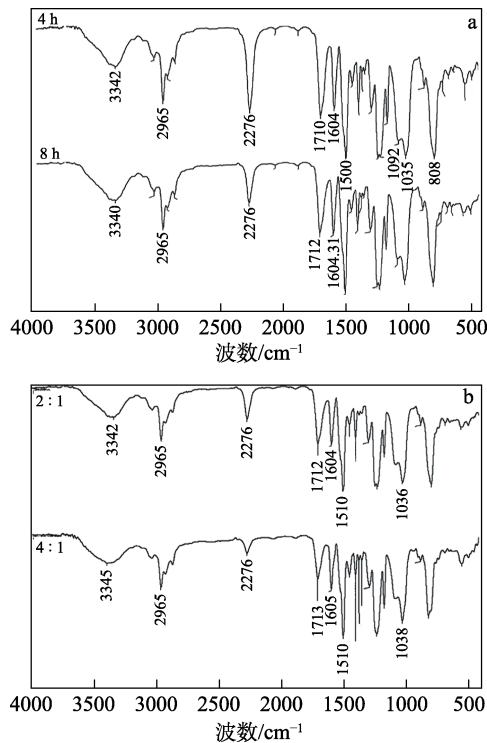
Table 2 Phenomena of the systems with different catalyst dosages and the storage stability of obtained products

催化剂用量/%	反应过程	稳定性		
		初始	15 d	30 d
0	黏度变化不大, 体系变浑浊	48 h 后凝胶成弹性体	—	—
0.2	黏度稍增大, 体系变浑浊	60 h 后凝胶成弹性体	—	—
0.4	黏度明显增大, 颜色加深, 透明度下降	均一黏稠, 半透明	增黏, 倾倒连续	凝胶, 不流动
0.6	黏度明显增大, 颜色加深, 透明度下降	均一黏稠, 半透明	增黏, 倾倒连续	增黏, 倾倒断续
0.8	凝胶	—	—	—

注: “—”表示实验数据和结果无参考意义, 不作记录。下同。

2.2.2 反应时间对改性树脂接枝效率和性能的影响 固定 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 2 : 1$, 催化剂用量为 0.6%, 分别反应 4 和 8 h 后采集样品, 通过红外光

谱和 GPC 测试反应时间对产物接枝效率和性能的影响。图 3a 为不同反应时间下所得改性产物的红外光谱图。



a—不同反应时间；b—不同配比

图 3 改性产物的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of the modified products

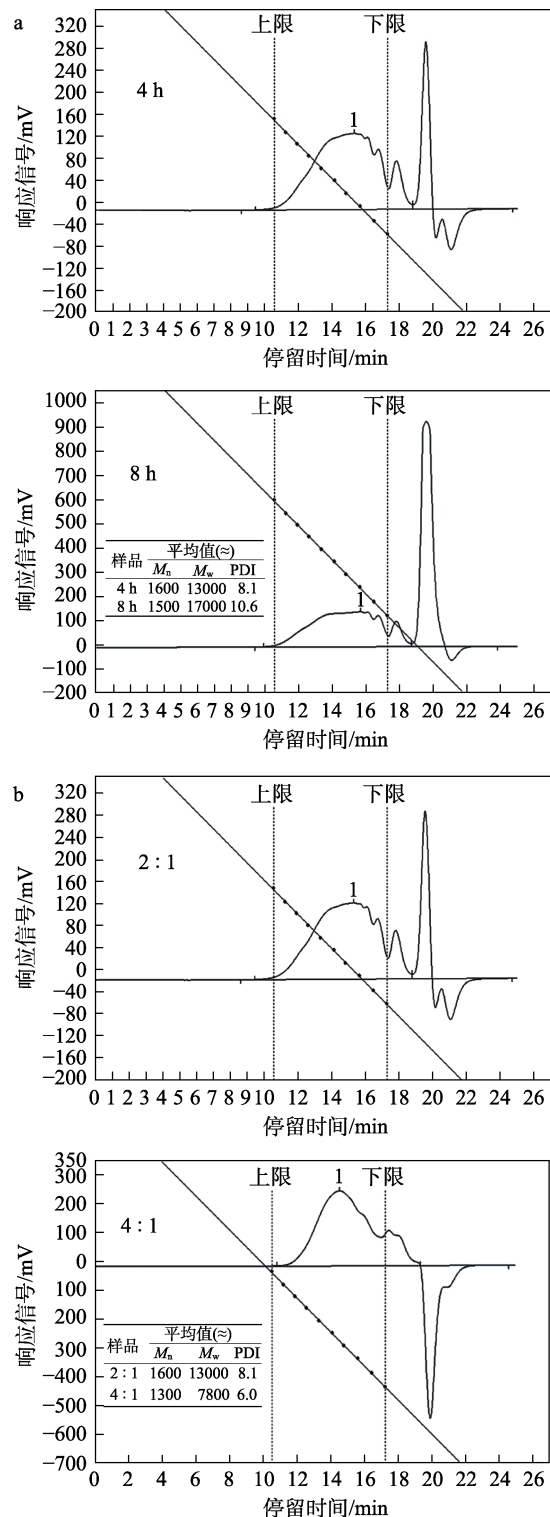
由图 3a 可以看出,反应 8 h 后的产物在 2276 cm^{-1} 附近出现的 -NCO 基团特征吸收峰明显减弱^[12],说明反应时间长有利于更多的 -NCO 基团参与接枝反应。但反应 8 h 的产物,谱图中 -NCO 基团特征吸收峰并没有消失,说明反应时间延长不能完全消耗掉体系中的 -NCO 基团 (-NCO 基团是改性产物在放置过程中出现黏度增大甚至凝胶的原因)。

通过 GPC 测试不同反应时间产物的相对分子质量分布,进一步研究反应时间对改性产物性能的影响。图 4a 为不同反应时间所得产物的相对分子质量分布曲线及拟合数值。

由图 4a 可以看出,反应时间延长显著增加了产物重均相对分子质量 (M_w)。增加主要发生在大分子链之间,即已经发生接枝反应的树脂分子链继续增长或形成支链结构,未发生接枝的原树脂分子链随时间的延长变化不大。这是因为催化剂一旦引发接枝聚合,体系中存在反应活性竞争,未被催化引发的低活性树脂分子基本不再参与接枝共聚^[13]。所以, GPC 曲线显示,与反应 4 h 的产物相比,反应 8 h 后的产物仅是高相对分子质量区曲线分布发生明显变化,而低相对分子质量区曲线分布变化不大。拟合数值显示,反应 8 h 后的产物分散度明显增大 ($\text{PDI}=10.6$)。

综合红外光谱和 GPC 分析认为,延长反应时间并不能使体系中 -NCO 基团完全反应,反而对产物

结构和相对分子质量分布造成不良影响,出现过多支链结构甚至产生交联,造成产物相对分子质量分散度变大。所以,选择最佳反应时间为 4 h。此时接枝反应已经充分发生 (产物 $M_w \approx 13000$)。对体系中未反应的 -NCO 基团加入苯酚进行封闭以提高产物的稳定性。



a—不同反应时间；b—不同配比

图 4 改性产物 GPC 曲线及拟合数值

Fig. 4 GPC curves and fitting values of the modified products

2.2.3 反应物配对接枝效率和性能的影响

固定催化剂用量为 0.6%, 反应时间为 4 h, 分别设定 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 1.5 : 1$ 、 $2 : 1$ 、 $3 : 1$

和 $4 : 1$, 考察反应物配比对改性产物性能的影响, 表 3 是不同反应物配比下体系的反应过程记录及产物的放置稳定性。

表 3 不同反应物配比下体系实验现象及所得产物存储稳定性

Table 3 Phenomena of the systems with different reactant ratios and the storage stability of obtained products

$m(\text{E-20}) :$ $m(\text{预聚物})$	反应过程	放置稳定性		
		初始	30 d	60 d
1.5 : 1	黏度显著增大, 搅拌困难	3 d 后凝胶成弹性体	—	—
2 : 1	黏度增大明显, 颜色变深, 透明度下降	黄色半透明、黏稠	增黏, 倾倒断续	凝胶
3 : 1	黏度增大明显, 颜色变深, 透明度下降	黄色半透明、黏稠	增黏, 倾倒连续	黏度增大、断续
4 : 1	黏度适度增大, 清澈透明, 颜色稍微加深	浅黄色透明, 流动性好	黏度轻微增大	黏度轻微增大

由表 3 可知, 随着反应物配比的增大 (预聚物使用量降低), 所得产物的状态和稳定性越来越好。当 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 4 : 1$ 时, 改性树脂清澈透明, 颜色和黏度接近固含量 75% 的 E-20 环氧树脂, 且在放置时间内黏度变化不大, 显示出优越的稳定性。

通过红外光谱分析不同反应物配比对改性产物的影响, 图 3b 为 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 2 : 1$ 和 $4 : 1$ 的体系所得产物的红外光谱图。图 3b 显示, 两组样品在 2276 cm^{-1} 附近均出现 $-\text{NCO}$ 基团特征吸收峰, 产物中均残留有未反应的 $-\text{NCO}$ 基团。 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 4 : 1$ 样品的 $-\text{NCO}$ 基团特征吸收峰强度明显减弱, 而在 3345 cm^{-1} 附近的 $-\text{NH}$ 和 $-\text{OH}$ 吸收峰强度更大^[14]。说明预聚物用量降低有利于提高 $-\text{NCO}$ 基团的接枝效率, 使产物中 $-\text{NCO}$ 基团剩余较少。GPC 测试改性产物的相对分子质量分布, 进一步研究反应物配比对改性产物性能的影响。图 4b 分别为 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 2 : 1$ 和 $4 : 1$ 体系所得产物的 GPC 分布曲线及拟合数值。由图 4b 可知, 预聚物用量降低, 有效控制了过度支链化甚至交联结构的产生, 所得改性树脂相对分子质量适中, 分散度降低, 相对分子质量分布得到改善, 适合用作涂料成膜物质。这是因为, 预聚物与环氧树脂之间主要发生 $-\text{NCO}$ 基团和羟基之间的反应, 两端都含有 $-\text{NCO}$ 基团的结构可以和多个树脂分子接枝形成大分子长链, 且容易形成过度支链结构甚至交联^[9]。综上可知, 选择 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 4 : 1$ 。此时所得改性树脂清澈透明, $-\text{NCO}$ 基团接枝效率高, 放置稳定性好, 平均相对分子质量适中。

2.2.4 改性产物结构分析和确定

通过气-质联用色谱对改性产物 [$m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 4 : 1$, 催化剂用量 0.6%, 反应时间 4 h] 进行了结构分析和确定。图 5 是样品的总离子流图以及信号对应的链段信息。

图 5 显示, 被分析物质的总离子流图中分别出现了有机硅、氨基甲酸酯以及双酚 A 链段的裂解碎

片信息, 证明所得产物是 MDI 和羟基硅油共同改性的环氧树脂。

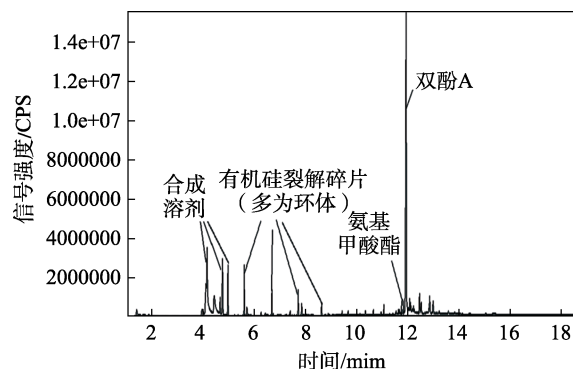


图 5 改性产物总离子流图

Fig. 5 Total ion flow diagram of the modified product

2.3 改性树脂配制富镁涂料性能研究

分别选择 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 2 : 1$ 、 $3 : 1$ 和 $4 : 1$ 的体系所得改性树脂, 加入经过表面处理的 200 目镁粉和其他助剂配制富镁涂料。首先, 根据镁粉的吸油量 ($75 \sim 80 \text{ mL}/100 \text{ g}$), 计算一般分散体系中镁粉的临界体积百分含量 (CPVC) 为 $39.9\% \sim 41.7\%$ 。

参考文献[15]中富镁体系配方的研究结果, 选择镁粉含量为 45% (以树脂和镁粉总体积为基准, 下同)、树脂用量 52.6%、气相 SiO_2 用量 1.8%、膨润土用量 0.6%、少量的二甲苯和环己酮混合溶剂 (体积比 1 : 1) 调节体系黏度 (不计入体系总体积), 配制 E-20 环氧-富镁底漆和改性树脂-富镁底漆。表 4 为不同树脂配制的涂层基本性能。

由表 4 可以看出, 不同反应物配比得到的改性树脂配制的涂层基本性能差别很大, $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 4 : 1$ 所得改性树脂配制的涂层耐冲击性和柔韧性优越, 附着力保持较高水平。与 E-20 环氧-富镁涂层相比, 表面状态也得到改善, 出现蛋壳光泽, 固化时间延长, 耐冲击性和柔韧性指标提高, 附着力明显改善, 硬度依然保持较高水平。这是改性树

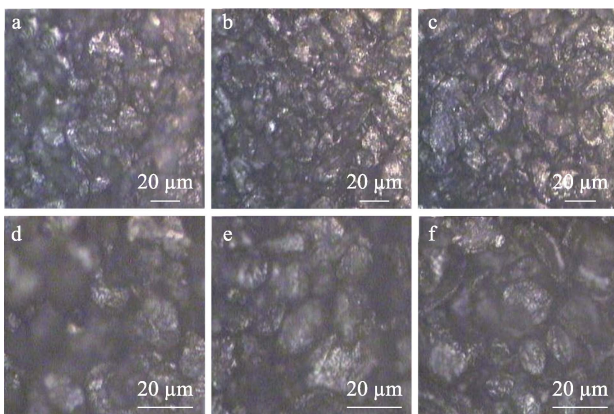
脂分子中氨基甲酸酯链段和有机硅柔性链段共同作用的结果。有机硅借助—NCO 基团的桥接作用通过化学键连接的方式牢牢楔入环氧树脂分子中，导致树脂相对分子质量增加的同时引入柔性 Si—O—Si 链，而接枝形成的 Si—O—C 键又可转动，有效降低树脂固化网络中形成的内应力，达到好的增韧、增强效果，同时也影响了固化交联的速度^[7]。而 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 2 : 1$ 和 $3 : 1$ 所得改性树脂配制的涂层硬度显著升高，达到 6H，附着力下降，耐冲击性和柔韧性下降，这是因为，此两种配比所得改性树脂中有机硅含量增大，且存在大量刚性交联结构^[16]，改性树脂合适的配比为 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 4 : 1$ 。

表 4 不同树脂配制涂层基本性能

Table 4 Basic properties of coatings prepared by different resins

$m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物})$	干燥时间/h	附着力/级	硬度	耐冲击性/cm	柔韧性/mm	表面状态
1 : 0	3	2	5H	35	10	粗糙、砂质
2 : 1	6~8	5	6H	30	15	平整致密，蛋壳光泽
3 : 1	6~8	2	6H	30	15	密，蛋壳光泽
4 : 1	6~8	0	3H	50	2	密，蛋壳光泽

选择 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 4 : 1$ 所得改性树脂分别配制镁粉含量为 42%、45% 和 48% 的涂层体系，通过金相显微镜观察镁粉分散微观状态（图 6）。图 6 显示，镁粉用量增大，镁粉颗粒在涂层中的排列越来越紧密，图 6b 显示，镁粉含量达到 45% 的涂层中镁粉颗粒已呈连续分布；进一步地，对比图 6e、f 显示，镁粉含量为 45% 的涂层镁粉颗粒致密分布，而镁粉含量为 48% 的涂层镁粉颗粒分布出现叠加，金相显微镜观察结果说明镁粉合适的用量为 45%。



a、d—42%；b、e—45%；c、f—48%

图 6 不同镁粉含量涂层表面金相显微镜照片

Fig. 6 Microscope photos of coatings with different content of Mg powder

涂层分别进行盐雾实验和加速老化实验，研究改性树脂配制富镁涂层的防腐性能，并与 E-20 环氧树脂配制的镁粉含量 45% 的涂层进行对比。图 7 是涂层样板实验前和盐雾实验 5000 h 后以及氙灯老化 2000 h 后的实验照片 (E-20 环氧树脂-富镁涂层老化 1000 h)。

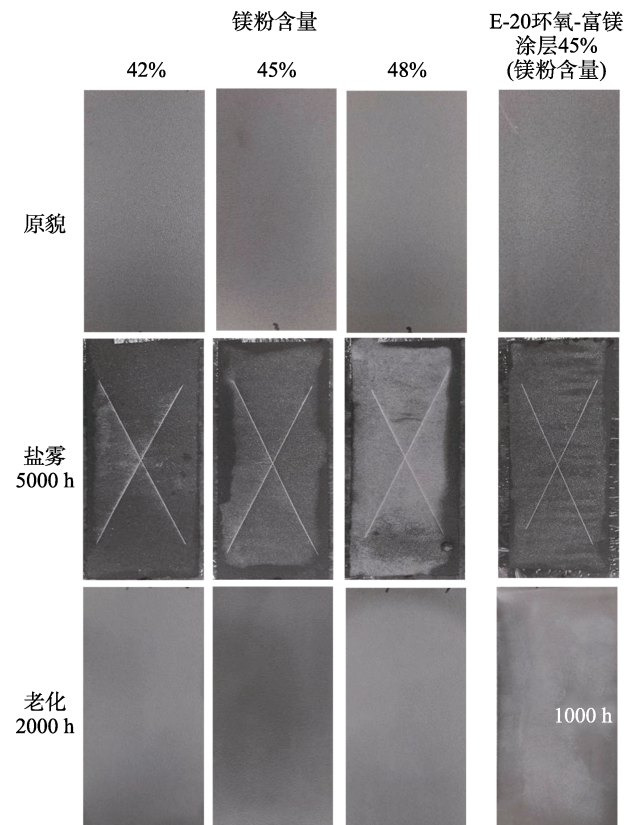


图 7 富镁涂层盐雾实验和老化实验照片

Fig. 7 Salt-spray and ageing test photos of Mg-rich coating

图 7 显示，盐雾实验 5000 h 后，镁粉含量 42% 的涂层样板表面鼓泡；镁粉含量 45% 的涂层样板划痕处出现轻微白色腐蚀产物，未出现鼓泡；镁粉含量 48% 的涂层样板表面大面积泛白。老化 2000 h 后，镁粉含量 45% 的涂层表面与初始状态基本一致，轻度失光，未出现粉化、花斑；镁粉含量 42% 和 48% 的涂层表面均出现白色粉化迹象，镁粉含量 48% 的涂层更为严重，实验过程中发现 720 h 后即出现粉化。测试结果进一步说明，适合的镁粉含量为 45%，此时的富镁涂层具有优异的附着力、柔韧性和耐冲击性。另外，镁粉用量 45% 的纯 E-20 环氧-富镁涂层盐雾实验 5000 h 后涂层出现大面积鼓包，丧失附着力，老化 1000 h 后整体表面出现严重的粉化。这是由于 MDI 桥接作用大大提高了羟基硅油的接枝效率，保证羟基硅油充分参与接枝反应，避免过多游离硅油对涂层造成的不利影响，充分引入的有机硅链段以及—NCO 基团与羟基加成生成的氨基甲酸酯共同作用，提供了优越的耐盐雾性和耐候性^[17]。

3 结论

(1) 采用半连续滴加方式, 羟基硅油与 MDI 发生加成反应生成—NCO 基团封端的预聚物, 适合的配比为 $m(\text{羟基硅油}) : m(\text{MDI}) = 1 : 1$; 滴加预聚物对环氧树脂进行改性, 适合的配比为 $m(\text{E-20}) : m(\text{预聚物}) = 4 : 1$, 反应体系中加入约 0.6% 的 DBTDL 催化剂提高反应活性, 此时所得改性树脂清澈透明、黏度适中, 储存稳定性较好; 用此改性树脂配制的镁粉含量 45% 的富镁涂层具有优异的附着力、柔韧性、耐盐雾以及耐老化性, 且与 E-20 环氧树脂配制富镁涂层相比, 所得涂层表面状态出现蛋壳光泽, 固化时间适当延长。

(2) 经 MDI 和羟基硅油共同改性的环氧树脂配制的富镁涂层在某些场合单独使用即可对铝合金提供优越的保护, 无需与面漆和中间漆配套, 施工简单、防腐成本低; 涂层体系中加入合适的颜料还可具有装饰效果。鉴于—NCO 基团与羟基反应的无规性, 聚氨酯单体和羟基有机硅单体的筛选以及树脂改性工艺流程和条件参数的进一步优化是下一步研究的重点; 另外, 改性树脂体系中未反应—NCO 基团的处理及对涂膜性能的影响也需要进一步研究。

参考文献:

- [1] GUO Z C (郭增昌), WANG Y F (王云芳), WANG R M (王汝敏). The development of corrosion protection of aluminum aerospace alloys[J]. *Materials Review (材料导报)*, 2005, 19(9): 71-75.
- [2] MAIER B, FRANKEL G S. Behavior of magnesium-rich primers on Al2024-T3[J]. *Corrosion*, 2011, 67(5): 1-15.
- [3] BIERWAGEN G P, BROWN R, BATTOCCHI D, *et al.* Active metal-based corrosion protective coating systems for aircraft requiring no-chromate pretreatment[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 68(1): 48-61.
- [4] WANG D, BATTOCCHI D, ALLAHAR K N, *et al.* *In situ* monitoring of a Mg-rich primer beneath a topcoat exposed to prohesion conditions[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(2): 441-448.
- [5] LI Y (李英), ZHENG S R (郑水蓉), WANG Q L (汪前莉), *et al.* Latest research progress of toughening and modifying epoxy resin[J]. *China Adhesives (中国胶粘剂)*, 2013, 22(7): 47-51.
- [6] CHRUSCIEL J J, LESNIAK E. Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates [J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 41(2): 67-121.
- [7] LUO Y J (罗运军), GUI H X (桂红星). *Silicone resin and its application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2002.
- [8] GE C Y, ZHAO X, GUO Y D, *et al.* Study on preparation of magnesium-rich composite coating and performance enhancement by graft modification of epoxy resin[J]. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2019, 26(3): 308-316.
- [9] LI G L (李桂林). *Epoxy resin and epoxy coating*[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2003.
- [10] XIAO Y (肖颖), JIA M Q (贾梦秋). Preparation and properties of polyurethane-modified silicone resins[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition (北京化工大学学报: 自然科学版)*, 2013, 40(1): 45-49.
- [11] ZHANG Y (张岩). Investigation on the response characteristics in marine environment of polyurethane antifouling coatings[D]. Dalian: Dalian Maritime University (大连海事大学), 2016.
- [12] XIAO Y (肖颖). The preparation and properties of silicone resin modified by polyurethane[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2012.
- [13] MA S Y (马少宇), CHAI C P (柴春鹏), LUO Y J (罗运军). Preparation and properties of PDMS modified waterborne polyurethane extinction resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(9): 1030-1036.
- [14] LEI H B (雷海波), LUO Y J (罗运军), LI X M (李晓萌) *et al.* Polyurethane modified by silicone: Synthesis, microstructure and properties[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology (北京理工大学学报)*, 2011, 31(10): 1242-1246, 1251.
- [15] GE C Y (戈成岳), FU W F (傅文峰), LING J X (凌建雄), *et al.* Study on preparation and property of mg-rich primer used for protection of aluminum alloy[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2013, 43(4): 23-29.
- [16] LI Z L (李照磊), GAO Y M (高延敏), ZHANG L H (张丽华). Research on MDI/silicone prepolymer-modified epoxy resin[J]. *Thermosetting Resin (热固性树脂)*, 2008, 23(4): 13-15.
- [17] SHARIF A, GUPTA A P, ERAM S, *et al.* Synthesis characterization and development of high performance siloxane modified epoxy paints[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 54(3): 248-255.
- [6] KIM U J, KIMURA S K, WADA M. Highly enhanced adsorption of congo red onto dialdehyde cellulose-crosslinked cellulose-chitosan foam[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 214: 294-302.
- [7] DASH S, CHAUDHURI H, UDAYABHANU G, *et al.* Fabrication of inexpensive polyethylenimine-functionalized fly ash for highly enhanced adsorption of both cationic and anionic toxic dyes from water[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(8): 6646-6653.
- [8] HAQUE E, JUN J W, JHUNG S H. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate(MOF-235)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(1): 507-511.
- [9] ZHANG Y, WANG W, ZHANG J, *et al.* A comparative study about adsorption of natural polygorskite for methylene blue[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 390-398.
- [10] ZHENG Y, CHENG B, YOU W, *et al.* 3D hierarchical graphene oxide-NiFe LDH composite with enhanced adsorption affinity to congo red, methyl orange and Cr(VI) ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369: 214-225.
- [11] NEVESA T F, DALARMEA N B, SILVAA P M M, *et al.* Novel magnetic chitosan/quaternary ammonium salt graphene oxide composite applied to dye removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103820.
- [12] WU Z B, YUAN X Z, ZHONG H, *et al.* Highly efficient adsorption of Congo red in single and binary water with cationic dyes by reduced graphene oxide decorated NH₂-MIL-68 (Al)[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 247: 215-229.
- [13] ZHAO S Q, CHEN D, WEI F H, *et al.* Removal of congo red dye from aqueous solution with nickel-based metal-organic framework/graphene oxide composites prepared by ultrasonic wave-assisted ball milling[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 39: 845-852.
- [14] LOGGINI A, TANGONAN R, AMMAR F E, *et al.* The role of amantadine in cognitive recovery early after traumatic brain injury: A systematic review[J]. *Clinical Neurology and Neurosurgery*, 2020, 194: 105815.
- [15] BLEIDNER W E, HARMON J B, HEWES W E, *et al.* Absorption, distribution and excretion of amantadine hydrochloride[J]. *Journal of Pharmacology & Experimental Therapeutics*, 1965, 150(3): 484-490.
- [16] OXFORD J S, GALBRAITH A. Antiviral activity of amantadine: A review of laboratory and clinical data[J]. *Pharmacology & Therapeutics*, 1980, 11(1): 181-262.
- [17] YUN Y G, PAN M F, WANG L L, *et al.* Fabrication and evaluation of a label-free piezoelectric immunosensor for sensitive and selective detection of amantadine in foods of animal origin[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411: 5745-5753.
- [18] PAHWA R, TANNER C M, HAUSER R A, *et al.* Amantadine extended release for levodopa-induced dyskinesia in Parkinson's disease (EASED study)[J]. *Movement Disorder*, 2015, 30(6): 788-795.
- [19] TAN R, LI C Y, LUO J Q, *et al.* An effective heterogeneous L-proline catalyst for the direct asymmetric aldol reaction using graphene oxide as support[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298: 138-147.
- [20] SHARMA P, HUSSAIN N, BORAH D J, *et al.* Kinetics and adsorption behavior of the methyl blue at the graphene oxide/reduced graphene oxide nanosheet-water interface: A comparative study[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58: 3477-3488.

(上接第 1922 页)