

耐热和耐蚀的环氧有机硅涂料的研究

李花左禹*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 研制了一种耐高温的防腐蚀涂料。涂层主要包括环氧改性有机硅、钛白粉、三聚磷酸铝、滑石粉、氧化铁和硫酸钡。性能测试表明,该涂层具有能耐 300 °C 的高温的性能,而且具有良好的耐腐蚀效果。用电化学交流阻抗法研究了各组分及固化温度对涂层耐热耐蚀性的影响。

关键词: 环氧有机硅涂层; 耐高温; 防蚀

中图分类号: O634.41

随着精密自动化和人造排气设备、烟窗、火炉、加热器、焚化炉的使用,耐热涂料正在受到青睐。在化工、冶金、能源、环保等领域中,既耐热又耐蚀的涂料有着广泛的需求^[1]。涂料的耐热耐蚀性不仅与树脂基料有关,而且与颜填料和助剂有关。耐热涂料基料的选择及改性决定涂层的耐热性和化学稳定性,颜填料和助剂的选择及合理配制将改善涂层的耐蚀性。常用的有机防腐涂料有环氧煤沥青、环氧玻璃鳞片和多功能防锈漆等,其通常耐温只有 150 °C,高温时会发生降解或者炭化,导致涂层失效^[2]。为了提高环氧树脂的耐热能力,硅树脂被加入环氧树脂中,由于硅树脂结构中 Si—O—Si 键的热力学稳定性^[3],Si—C 键有很好的坚实性,可提高涂层耐热性。在前人的研究中^[4-5],主要侧重于涂料的耐热性或耐腐蚀性,而对既耐高温又耐腐蚀的涂料研究较少。本文中通过添加不同的颜填料以及改变涂料中颜填料的配比,研制了一种能长期耐 320 °C 高温,并有良好耐蚀性的环氧有机硅涂料,通过交流阻抗、热重分析等方法研究了固化剂、固化温度、颜填料等因素对涂料耐热、耐蚀性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要的原料

成膜物质为环氧改性有机硅(四川晨光化工研究院),主要助剂有二甲苯和正丁醇的混合溶剂,填

料为钛白粉(中核华原钛白股份有限公司)、氧化铁(北京石鹰化工厂)、三聚磷酸铝(广西化工研究院)、硫酸钡(廊坊市富山物资有限公司)和滑石粉(市售工业品)。

1.2 底材

在常规测试中,底材是马口铁,尺寸是 120 mm × 50 mm × (0.2 ~ 0.3) mm。交流阻抗测试中底材是尺寸为 150 mm × 70 mm × 2 mm 的 LY12 铝合金。底材在使用前均作打磨及丙酮除油等处理。

1.3 涂层的制备

把环氧改性有机硅树脂、颜填料、固化剂、助剂和混合溶剂混合,在球磨机中研磨至粒径 40 μm,即为 A 组分。与 B 组分(固化剂)混合搅匀,即可使用。涂漆后的试样在自然环境中固化 7 d,使用磁性测厚仪测量涂层厚度,并且保持厚度在 (80 ± 10) μm 的范围之内。

1.4 测试方法

(1) 盐雾试验按照国标 GB/T 1771—1991《色漆和清漆中性盐雾性能的测定》进行,喷雾室温度控制在 (35 ± 2) °C,氯化钠的浓度为 (50 ± 10) g/L, pH 值为 6.5 ~ 7.2,连续喷 720 h。

(2) 交流阻抗测试(EIS)采用美国 Parc 公司电化学测试系统,辅助电极为铂丝,参比电极为饱和甘汞电极,涂层试样为工作电极。交流信号幅值为 10 mV,测量频率范围 0.01 Hz 到 100 kHz。

1.5 基本配方

通过正交试验优化,确定了涂料的各组分的最佳配比,见表 1。

1.6 性能指标

研制的耐热防蚀涂料的性能指标见表 2。

收稿日期: 2006-04-05

第一作者: 女, 1979 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zuoy@mail.buct.edu.cn

表 1 耐高温防腐涂料的配方

Table 1 Composition of heat resistant anti-corrosive materials

原料名称	m/ kg
环氧改性有机硅树脂	100
钛白粉	10 ~ 20
氧化铁	25 ~ 35
三聚磷酸铝	30 ~ 35
滑石粉	10 ~ 15
硫酸钡	20 ~ 30
混合溶剂	
(V二甲苯 V正丁醇 = 1 5)	适量
固化剂(聚酰胺树脂)	15 ~ 20

表 2 耐热防蚀涂料的性能指标(室温固化)

Table 2 Properties of heat resistant anti-corrosive materials
(cured at ambient temperature)

检测项目	结果	测试标准
颜色和外观	浅红色,无可见杂质	GB1729—79
细度/μm	45	GB/ T1724—89
表干时间/h	4	GB/ T1728—1989
实干时间/h	48	GB/ T1728—1989
耐冲击/cm	50	GB/ T1732—1993
附着力/级	1	GB/ T1728—1989
耐热性(300 ,100 h)	漆膜完整,不起泡	
耐溶剂(丙酮,48 h)	漆膜无变化	GB 1763—1989
耐酸性(质量分数为 10 % 的 H ₂ SO ₄ ,72 h)	漆膜无变化	GB 1763—1979
耐碱性(质量分数为 10 % 的 NaOH,480 h)	漆膜无变化	GB 1763—1979
耐水性(100 ,72 h)	漆膜无变化	GB/ T 1733—93
耐盐雾性(720 h)	漆膜无变化	ISO7253—1984

2 结果与讨论

2.1 固化剂种类对涂层的影响

对于环氧改性有机硅为主要成膜物的体系主要采用的是环氧类的固化剂,在试验之初选择了三种常用的环氧固化剂,即 650[#] 聚酰胺、T31 固化剂、KH550。650[#] 聚酰胺带有脂肪链而且具有内增塑作用,与环氧树脂相容相好,漆膜坚韧,对低处理表面和潮湿底材表面有一定的适应性,并且可以常温固化。T31 固化剂是由多胺、甲醛和苯酚经曼尼斯反应而成的曼尼斯加成多元胺,能常温固化环氧树脂。KH550(γ-氨基丙基三乙氧基烷)是硅烷类偶联剂,也常作环氧树脂的固化剂,但需高温固化。经过测定,三种固化剂的性能见表 3。

表 3 不同固化剂种类对体系的影响

Table 3 Influence of different curing agents on
properties of the system

固化剂	检测项目			
	w (NaOH) 为 10 %的碱液	w (HCl) 为 10 %的酸液	耐丙酮 24 h	耐 320 (100 h)
650 [#] 聚酰胺	480 h 无改变	72 h 无改变	无改变	无变化
KH550	480 h 无改变	72 h 无改变	鼓泡	无变化
T31	480 h 无改变	72 h 无改变	无改变	起泡,颜色变深

从表 3 可以看出,三种固化剂对本体系中涂料的耐酸碱的性能没有明显的影响,相对而言,650[#] 聚酰胺比较适合本体系,而以 KH550 为固化剂的体系耐溶剂性差,T31 固化剂的耐热性不好,所以本体系最终采用 650[#] 聚酰胺做固化剂。

2.2 三聚磷酸铝对涂层的影响

三聚磷酸铝的通式为 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,是微溶于水的白色或灰白色粉末,粒子尺寸为几个微米,呈片状结构。它是酸强度低的固体酸,但酸性比 Al_2O_3 、 SiO_2 高出 10 ~ 100 倍。三聚磷酸铝无口服毒性,对皮肤没有刺激作用。三聚磷酸铝与渗透涂膜的水分作用,离解成 Al^{3+} 、 H^+ 和 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 。三聚磷酸根离子($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$)具有很好的化学活性,能与多种金属离子形成络合物,对二价、三价铁离子具有很强的络合能力,形成三聚磷酸铁保护膜。此外,三聚磷酸根 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 发生解聚反应生成焦磷酸根和正磷酸根离子,这些离子可以进一步促进金属表面的钝化。

三聚磷酸铝是常用的防锈颜料,本实验加入三聚磷酸铝主要是为了提高涂层的耐蚀性。而它对耐热性的影响可以见表 4。

从表 4 中可以看出,未加三聚磷酸铝的涂层,和加入量占总体 10 %的涂层和 20 %的涂层,在经过 300 °高温之后,涂层表面均很完整,不起泡。所以三聚磷酸铝对涂层的耐热性影响不大,可以在保证耐热性的情况下,提高涂层的耐蚀性。在其对涂层耐蚀性的影响实验中,将涂有这三种涂料的马口铁试样干燥后置于 10 %NaOH(质量分数)水溶液中浸泡,不含三聚磷酸铝的试样在 5 d 后表面就出现了起泡的现象,而含三聚磷酸铝的试样在 15 d 之后表面无改变。可见,在含腐蚀介质的环境中,三聚磷酸铝的加入可以很好的提高涂层的耐蚀性。

2.3 其他颜填料的影响

2.3.1 氧化铁 氧化铁红的着色力和遮盖力好,性

表 4 不同三聚磷酸铝用量对涂料耐热性的影响

Table 4 Influence of amount of added aluminium triphosphate on thermal resistance characteristics

原料组成		检测项目		
<i>m</i> 三聚磷酸铝/ g	<i>m</i> 其他成分/ g	<i>w</i> (NaOH) 为 10 % 的碱液	<i>w</i> (HCl) 为 10 % 的酸液	耐 300 (100 h)
0	170	120 h 起泡	72 h 起泡	漆膜完整,不起泡
20	170	360 h 起泡	72 h 起泡	漆膜完整,不起泡
40	170	360 h 起泡	72 h 起泡	漆膜完整,不起泡

能稳定,能耐热和耐碱,漆膜细密,可起防锈的作用。特别是和三聚磷酸铝一起使用时,三聚磷酸根离子($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$)具有很好的化学活性,能与多种金属离子形成络合物,对二价、三价铁离子具有很强的络合能力,形成三聚磷酸铁保护膜。而且三聚磷酸根($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$)发生解聚反应生成焦磷酸根和正磷酸根离子,这些离子可以进一步在金属表面形成坚韧的钝化膜。但是氧化铁红不耐强酸,颜色红中略带紫,不够鲜艳,是一种最经济和耐光性强的颜料。氧化铁红的含量对涂层耐蚀性的影响如表 5 所示。

表 5 氧化铁对涂层耐蚀性的影响

Table 5 Effect of iron oxide on anti-corrosive characteristics of the coating

<i>w</i> 氧化铁/ %	检测项目		
	<i>w</i> (NaOH) 为 10 % 的碱液	<i>w</i> (HCl) 为 10 % 的酸液	耐 300 (100 h)
8	480 h 无改变	72 h 无改变	漆膜完整,不起泡
12	480 h 无改变	72 h 后起泡	漆膜完整,不起泡
16	480 h 无改变	24 h 后起泡	漆膜完整,不起泡

实验表明,在本体系中添加占总量 8 % ~ 16 % (质量分数)的氧化铁不会影响涂层的耐碱性和耐热性(表 5)。但是,氧化铁红的含量越高,涂层的耐酸性就越差,而氧化铁红的含量太低,则影响涂层的耐热性能。

2.3.2 滑石粉 添加滑石粉主要对环氧改性有机硅起补强作用,它的存在可以有效增强涂膜结构间的彼此连接。通过改变涂层中滑石粉占总体的比例,来考察它们对涂层性能的影响(见表 6)

经实验可知在本体系中添加占总量 5 % ~ 10 % 的滑石粉(质量分数)不会影响涂层的耐蚀和耐热性。滑石粉的加入量的多少不影响涂层的耐热性能及耐蚀性能。

表 6 滑石粉对涂层耐蚀性的影响

Table 6 Effect of talcum powder on anti-corrosive characteristics of the coating

<i>w</i> 滑石粉/ %	检测项目		
	<i>w</i> (NaOH) 为 10 % 的碱液	<i>w</i> (HCl) 为 10 % 的酸液	耐 300 (100 h)
5	480 h 无改变	72 h 无改变	漆膜完整,不起泡
8	480 h 无改变	72 h 无改变	漆膜完整,不起泡
10	480 h 无改变	72 h 无改变	漆膜完整,不起泡

2.4 涂层的热稳定性

采用热重分析仪对耐高温防腐涂料进行了热重分析实验^[3],升温速率为 10.0 / min。由图 1 可见,温度升高后,低温区质量变化很小,TG 曲线在 X_1 点(194.5)开始偏离基线温度,涂料开始分解,降低的质量分数为 0.22 %,由 X_1 点作切线与 X_2 (420.2)点处作的切线相交于 X 点(358.9),此时降低的质量分数为 4.9 %。由此可以确定耐高温防腐热分解温度为 358.9 。由图 2 可见,TG 曲线温度升高后,重量变化很小,TG 曲线在 X_1 点(185.2)开始偏离基线温度,涂料开始分解,降低的质量分数为 0.22 %,由 X_1 点作切线与 X_2 (413.4)点处作的切线相交于 X 点(314.8),此时降低的质量分数为 3.2 %。由此可见,高温固化的涂料的耐热性能优于常温固化的涂料的耐热性能。

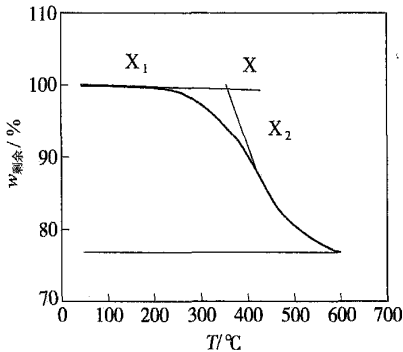


图 1 150 固化的耐高温防腐涂料热重分析曲线
Fig. 1 Thermogravimetric analysis trace for material cured at 150

2.5 固化温度对涂层的影响

2.5.1 涂层的机械性能 本文中对涂层分别进行常温固化 48 h、80 固化 8 h 和 150 固化 6 h,然后分别测试其抗冲击强度和附着力,结果均符合国家标准。

2.5.2 涂层的耐热耐蚀性能 由表 7 可知,固化温

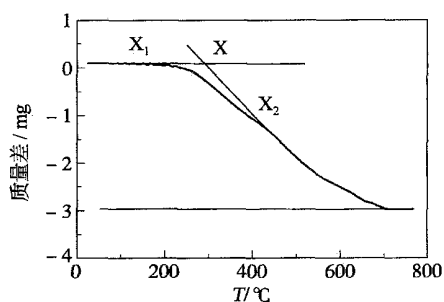


图2 室温固化的耐高温防腐涂料热重分析曲线

Fig. 2 Thermogravimetric analysis trace for material cured at room temperature

度可以提高涂层的耐酸和耐碱性,但对 300 、100 h 条件下的耐热性没有明显影响。

表7 不同固化温度下涂层性能的比较

Table 7 Comparison of characteristics of coating prepared at different temperatures

T/	检测项目			
	w (NaOH) 为 10 % 的碱液	w (H ₂ SO ₄) 为 10 % 的酸液	耐丙酮	耐 300 (100 h)
室温	480 h	72 h	24 h	漆膜完整,不起泡
80	480 h	120 h	48 h	漆膜完整,不起泡
150	480 h	240 h	48 h	漆膜完整,不起泡

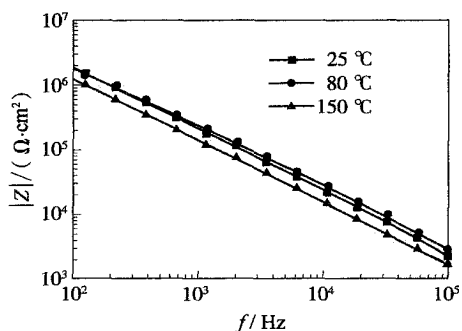


图3 环氧改性有机硅涂层在质量百分数为 3 % 的 NaCl 溶液中浸泡 1 d 的 Bode 阻抗图

Fig. 3 Bode impedance plot of the epoxy silicone coating dipped in 3 % NaCl for 1 d

2.5.3 不同温度固化涂层的交流阻抗特征 为了考察固化温度不同的涂层的特征^[6-7],采用 EIS 法对不同固化温度处理的涂层进行了研究。图 3 和图 4 为不同温度固化涂层的 Bode 图。由 Bode 图可以看出,|Z| 对 f 作图为一斜线,相位角在较大的范围内接近 -90°,这说明此时涂层是一个电阻值大,电容值小的隔绝层。不同温度固化的涂层电阻值虽有变化但是不明显,说明不同温度固化对涂层的渗

透率没有明显的影响。

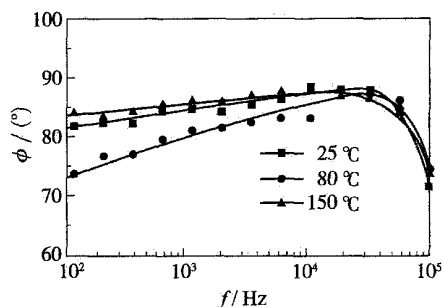


图4 环氧改性有机硅涂层在质量百分数为 3 % 的 NaCl 溶液中浸泡 1 d 的 Bode 相角图

Fig. 4 Bode phase angle plot of the epoxy silicone coating dipped in 3 % NaCl for 1 d

3 结论

(1) 研制了一种耐热耐腐蚀的涂料。该涂料能长期耐 300 的高温,而且具有良好的耐腐蚀性能。涂层在热分解温度为 320 。

(2) 650[#] 聚酰胺是较好的固化剂。在不同温度下固化的涂层中,高温固化的涂层耐蚀性和耐热性比常温固化涂层的性能好。

(3) 涂料中氧化铁红的含量能显著影响涂层的耐热及耐酸腐蚀的性能,以 10 % 左右为宜。而三聚磷酸铝的加入可提高涂层的耐蚀性能,本体系中以 15 % 左右为宜。

参 考 文 献

- [1] Mathivanan L, Radhakrishna S. Heat-resistant anti-corrosive paint from epoxy-silicone vehicles[J]. Anti-corrosion Methods and Materials, 1997, 44(6): 400 - 406.
- [2] 王宏刚,毛绍兰,张基勇,等. 耐高温环氧/有机硅润滑涂料的研究[J]. 涂料工业, 2001(2): 7 - 8.
- [3] Sekine I. Recent evaluation of corrosion protective paint films by electrochemical methods[J]. Progress in Organic Coating, 1997, 31: 73 - 80.
- [4] 陈朝华. 钛白粉的性能及其在涂料中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2004(3): 24 - 26.
- [5] 冯晓峰. 耐高温保护涂料的研制[J]. 现代涂料与涂装, 2001(5): 1 - 2.
- [6] 张鉴清,曹楚南. 电化学阻抗谱方法评价有机涂层[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 99.
- [7] 周陈亮,肖利秋,奚贤飞. 电化学方法在涂层/金属体系耐蚀性能评估中的应用[J]. 涂料工业, 1998(9): 42 - 44.

(下转第 92 页)

- across the air-water interface of the Patapaco river[J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33: 2138 - 2144.
- [4] 魏科霞, 尹起范. 不同水体中挥发性卤代烃的对比[J]. 淮阴师范学院学报: 自然科学版, 2005, 4(2): 127 - 130.
- [5] 葛萍, 韩鸿印, 张俊刚, 等. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中苯系物[J]. 化学分析计量, 2005, 14(2): 32 - 33.
- [6] Gmehling J, Onken V. Vapor-liquid equilibrium data collection (Aqueous-organic Systems) [M]. Frankfurt am Main: DECHEMA, 1981: 156 - 328.
- [7] Lyman W J, Rael W F, Rosenblatt D H. 化学性质估算方法手册[M]. 许志宏, 毛卓雄, 王乐珊, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1991: 333 - 334.
- [8] 戴干策, 陈敏恒. 化工流体力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988: 658 - 665.
- [9] 侯玲, 赵元慧, 赵晓明. 江河中有机污染物挥发速率的模拟和预测[J]. 环境化学, 1997, 16(4): 330 - 335.

Mass transfer properties of aqueous organic mixtures under conditions of purging

DENG Tao QU Yi-xin CHE Yao-kun

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The mass transfer rates of volatile organic solute from dilute aqueous solution to the atmosphere were determined using the methods of purging and weighing. The volatile organic solutes include alcohols, ketones, aromatics, esters, and halogenated hydrocarbons. The results show that the rates of mass transfer of halogenated hydrocarbons and aromatics are faster than those of ketones and esters, and those of alcohols are the slowest. The mass transfer rates were also calculated by a math model based on the two film model theory. The results of the experiments and calculations were in good agreement, which shows that the math model can be applied to such gas-liquid systems.

Key words: purge-blow; bubble; organic water solution; mass transfer rate

(上接第 60 页)

Heat resistance and corrosion resistance of epoxy-silicone based coatings

LI Hua ZUO Yu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A heat-resistant and anti-corrosive coating has been developed for use in marine environments. The coating is made of epoxy silicone resin and fillers including titania, aluminum triphosphate, talcum powder and barium sulfate. The coating has excellent heat resistance and good anti-corrosive properties, and effectively resists marine corrosion at 320 °C. The influence of the different fillers on the heat-resistant and anti-corrosive properties of the coating was studied using electrochemical impedance spectroscopy.

Key words: epoxy silicone coating; heat-resistant; anti-corrosive