

反应型乳化剂及其水性环氧涂料的 制备和耐蚀性能

王娟^{1,2}, 刘桐², 赵海超², 蒲吉斌², 俞成丙¹,
董建达³, 周开河³, 方云辉³

(1.上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所
中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室,
浙江 宁波 315201; 3.国家电网国网宁波供电公司, 浙江 宁波 315201)

摘要: **目的** 制备一种低 VOC、低毒性的水性环氧树脂涂料。**方法** 通过 N,N-二甲基乙二胺与环氧树脂 E51 反应, 然后利用冰乙酸中和成盐, 制得一种反应型水性环氧树脂乳化剂, 再与环氧树脂 E51 及四种胺类固化剂 (651、GT19、DL19、SG) 按一定的比例混合搅拌均匀, 于电极表面涂覆, 固化成膜后封装。采用显微红外光谱仪 (Micro-FTIR) 表征乳化剂的结构, 采用动态光散射粒度分析仪 (ZETA) 测试乳化剂乳化 E51 后得到的乳液粒径。通过电化学阻抗谱和极化曲线测试, 研究四种固化剂固化成膜的水性环氧涂层在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性。**结果** 当乳化剂与 E51 的质量比为 1:1 时, 乳液平均粒径最小为 52 nm, 分布最均匀, 体系最稳定。用固化剂 651 固化得到的涂层硬度最高, 附着力最强, 交联密度最高, 涂层断面较为致密, 在浸泡 60 h 后, 仍具有较高的阻抗模值 $5.23 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和较低的自腐蚀电流密度 $2.0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 对基底具有较好的腐蚀防护作用。**结论** 制得的水性环氧树脂涂料对基底具有良好的防护性能, 适用于环保型低 VOC 涂料领域。

关键词: 化学改性; 乳化剂; 水性环氧树脂; 耐蚀性; 电化学阻抗谱

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)12-0214-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.12.029

Preparation and Corrosion Resistance of Ionic Reactive Emulsifier and Its Waterborne Epoxy Resin

WANG Juan^{1,2}, LIU Tong², ZHAO Hai-chao², PU Ji-bin², YU Cheng-bing¹,
DONG Jian-da³, ZHOU Kai-he³, FANG Yun-hui³

(1.School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 3.Ningbo Power Supply Company Co., Ltd of State Grid Zhejiang Electric Power Corporation, Ningbo 315201, China)

收稿日期: 2018-05-31; 修订日期: 2018-08-03

Received: 2018-05-31; **Revised:** 2018-08-03

基金项目: 青岛海洋科学与技术国家实验室开放基金 (QNL2016ORP0409); 国网浙江省电力公司科学技术项目 (5211NB16000F)

Fund: The Open Financial Grant from Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology (QNL2016ORP0409), the Project of Science and Technology from State Grid Zhejiang Electric Power Corporation (5211NB16000F)

作者简介: 王娟 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水性环氧树脂防腐涂料。

Biography: WANG Juan (1993—), Female, Master, Research focus: water-based epoxy anti-corrosion coating.

通讯作者: 蒲吉斌 (1979—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋新型防护材料。邮箱: pujibin@nimte.ac.cn

Corresponding author: PU Ji-bin (1979—), Male, Doctor, Professor, Research focus: marine new protective material. E-mail: pujibin@nimte.ac.cn

ABSTRACT: The work aims to fabricate a new waterborne epoxy resin coating with low VOC and low toxicity. An aqueous epoxy resin emulsifier was prepared by reaction of epoxy E51 with N,N-dimethylethylenediamine and then neutralized to salt with glacial acetic acid obtain a reactive water-based epoxy emulsifier. Reactive water-based epoxy emulsifier was mixed with epoxy resin E51 and four types of amine-based curing agents (651, GT19, DL19, SG) based on certain proportion and then coated on the electrode surface and sealed after being cured to film. The structure of the emulsifier was characterized by Micro-FTIR spectrometer. The particle size of the emulsion obtained by emulsifying the emulsifier E51 was tested by a dynamic light scattering particle size analyzer (ZETA). Electrochemical impedance spectroscopy and polarization curve tests were conducted to study the corrosion resistance of four curing agent-cured waterborne epoxy coatings in 3.5% NaCl solution. When the mix proportion of emulsifier and E51 was 1 : 1, the average size of emulsion was the minimum, distribution was uniform and the system was stable. The coatings obtained with 651 curing agent had the maximum hardness and the strongest adhesion. Cross-linking density was the highest and coating cross section was the densest. After immersed in 60 hours, the coating still had a higher impedance modulus value of $5.23 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and a lower self-corrosion current density of $2.0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, thus exhibiting significant anti-corrosion properties for the base carbon steel. The prepared waterborne epoxy resin coating has good protective performance for the steel substrates and is suitable for the field of environment-friendly low VOC coatings.

KEY WORDS: reactive emulsifier; waterborne epoxy resin; anticorrosion performance; electrochemical impedance spectroscopy

环氧树脂具有优异的机械性能、耐腐蚀性能、热稳定性、粘结力和耐化学品性,是通用热固型树脂之一,广泛应用于交通、航空、汽车、防腐涂料等领域^[1]。目前,防腐蚀型涂料基本上以溶剂型涂料为主,但这种涂料的施工工具须采用挥发性有机溶剂清洗,会对人体或环境造成伤害。因此,随着社会的发展及人们环保意识的提高,对于溶剂型涂料中 VOC (挥发性有机物) 的限制也逐步提高。但这并不能解决有机溶剂挥发的根本性问题,所以以水作溶剂的水性环氧树脂涂料成为研究的热点之一。水性环氧树脂不仅保持了溶剂型环氧树脂的优点,并且具有合理的固化时间、黏度可调范围大、VOC 含量低等优点,还具有较低的毒性和低易燃性等特点^[2-3]。然而,环氧树脂不溶于水,必须对其进行亲水性改性才能乳化。

目前环氧树脂水性化主要有三种方法:化学改性法、机械法及相反转法^[4-5]。机械法与相反转法操作方法简单,但制备的水性环氧树脂乳液粒径较大并且分布不均匀,乳液稳定性较差。化学改性法是在环氧树脂分子骨架中引入亲水性的基团或链段,使其在水中具有自乳化分散的能力,制得的水性环氧乳液分布均匀且粒径为纳米级,稳定性较好,所以化学改性法是环氧树脂水性化的重要方法^[6]。SINGH 等^[7]将双酚 A 型环氧树脂与生物基脂肪酸进行酯化反应,再引入亲水性基团与二乙醇胺反应,最后与酸中和成盐,得到一种高性能的水性环氧树脂,将其与固化剂固化后得到的涂层具有良好的耐蚀和机械性能。孙兴春等^[8]通过环氧树脂与丙烯酸等含有双键及亲水性基团的单体及有机硅氧烷单体的接枝共聚反应,向环氧树脂分子中引入亲水性基团,使其水性化,并在改性环氧树脂骨架中引入有机硅氧烷单元,提高了环氧树脂的柔韧性和耐候性,制备出一种具有良好水分散性的有机硅氧烷接枝改性水性环氧树脂,综合性能优异。Lu

等^[9]制备了一种硅烷改性的水性环氧树脂固化剂,固化环氧树脂得到的涂膜的交联度、硬度、附着力、耐水性等性能都得到显著提高。尽管如此,目前报道的制备方法多是上述酯化法和接枝法,但这些化学改性法制备的乳液却并非没有缺点。例如,酯化法制得的环氧树脂耐水性能很差,不适合应用到耐蚀领域;接枝改性的水性环氧树脂,很难确定其接枝位点,而且涂膜耐冲击性一般不强。向环氧分子中引入亲水的氨基等柔性基团所制备的乳化剂不仅没有以上缺点,还能对酸碱性和极端环境有明显的响应,同时,分子中的氨基具有一定的缓蚀能力,还能有效地提高环氧涂层的柔韧性。随着水性环氧树脂涂层逐渐代替溶剂型成为涂层领域的发展趋势,研发高效、具有活性的离子型环氧树脂乳化剂是水性涂层领域的研发重点^[10]。

本研究设计合成了一种胺改性环氧树脂乳化剂,并将该乳化剂与环氧树脂 E51 按照一定的配比制备水性环氧树脂乳液,与四种固化剂固化成膜,对乳液与涂层的常规性能进行测试,并用电化学测试手段研究了制备的水性环氧涂层的耐蚀性能与失效过程。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

本实验所用的试剂包括:双酚 A 型环氧树脂 E51 (环氧值 0.5, 固含量 98%), 杭州悍马涂料玻璃有限公司; N,N-二甲基乙二胺 (NNDEDA, 98%)、乙酸乙酯 (99%)、无水乙醇 (99.8%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 冰乙酸 (99.5%), 国药集团化学试剂有限公司; 低分子量聚酰胺固化剂 (651, 工业级), 吴江市合力树脂有限公司; 改性芳香胺类固化剂 (GT19, 工业级), 改性脂肪胺类固化剂 (DL19, 工业级), 改性酚醛胺类固化剂 (SG, 工业级), 湖

北奥生新材料科技有限公司。实验用水为去离子水。

仪器包括: Cary660+620 型显微红外光谱仪 (Micro-FTIR), 美国 agilent 公司; Zetasizer Nano ZS 型动态光散射粒度分析仪 (ZETA), 英国 Malvern 公司; FEI Quanta FEG 250 场发射扫描电镜热场 Quanta 250 (SEM1), 美国 FEI 公司; CHI660-E 型电化学工

作站, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 NNDEDA-E51 的合成机理

用 N,N-二甲基乙二胺对环氧树脂 E51 进行部分开环反应 (引入羟基和氨基), 然后加入冰醋酸成盐, 加入去离子水制得改性环氧树脂。如图 1 所示。

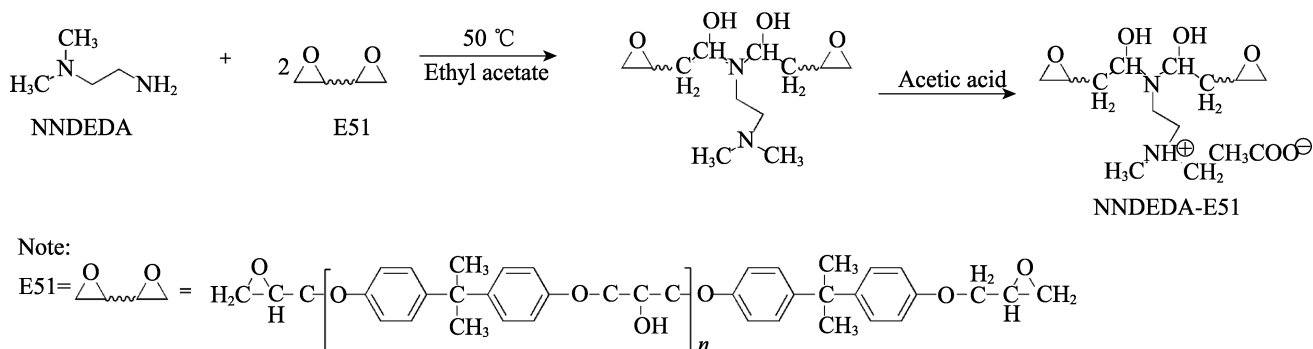


图 1 改性 E51 合成反应式
Fig.1 Synthesis reaction of NNDEDA-E51

1.3 NNDEDA-E51 的制备

在装有搅拌器、球形冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计的四口瓶中, 加入 0.1 mol E51 与 50 mL 的乙酸乙酯, 40 °C 预热 30 min, 将 E51 与溶剂混合均匀, 再缓慢滴加溶于 10 mL 乙酸乙酯和 0.05 mol N,N-二甲基乙二胺中, 滴加完后升温至 50 °C, 反应 6 h, 加入 0.05 mol 乙酸中和成盐, 反应 4 h, 旋转蒸发除去溶剂。加入 50 mL 去离子水, 高速搅拌 4 h 得到固含量为 70% 的改性环氧树脂, 其为黄色黏稠液体, 水溶性较好。

1.4 涂膜/碳钢电极制备

电极基体为工作面积 1 cm² 的 Q235 碳钢 (山东晟鑫科技公司), 其主要元素为 Fe, 还有含有少量的 C、S、Mn、Si、P 等元素。将电极浸泡到丙酮中, 超声冲洗 30 min 除油, 取电极的一截面作为测试面, 在其对立面焊接导线, 其余面用环氧树脂胶装, 固化后用 SiC 砂纸逐级打磨至 1500 目, 最后用蒸馏水与丙酮冲洗, 放置在氮气氛围中干燥。将制得的乳化剂与 E51 按 1:5、1:4、1:3、1:2、1:1 的质量比分别混合, 搅拌均匀, 再分别与 651、GT19、DL19、SG 四种固化剂按照按环氧基与活泼胺氢物质的量比 1:1 混合, 搅拌均匀后, 采用线棒涂布器在碳钢电极上涂装成膜, 并在空气中固化 48 h, 涂膜厚度约为 (50±2) μm, 每种涂层分别制备两个平行样。

1.5 测试与表征

采用显微红外光谱仪 (Micro-FTIR) 测试改性环氧树脂乳化剂的红外谱图, 波长范围为 400~4000 cm⁻¹。采用动态光散射粒度分析仪 (ZETA) 对

制得的乳化剂乳化 E51 形成的乳液的粒径大小及分布情况进行表征分析。采用扫描电子显微镜 Quanta 250 (SEM1) 对涂层的断面及涂覆涂层的 Q235 试样浸没在 3.5% NaCl 溶液中 60 h 后的表面进行观察。

采用 CHI660-E 电化学工作站, 在 3.5%NaCl 溶液中测试涂层的耐蚀性。用动电位极化曲线 (Tafel) 和交流阻抗谱 (EIS) 分析四种水性环氧涂层的耐蚀性能。实验采用经典的三电极系统, 以暴露面为 1 cm² 的涂层/碳钢电极为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂片电极为辅助电极。在测试开始前, 样品需在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 0.5 h 以上, 以使开路电位达到稳定状态。在开路电位稳定的状态下, 设置交流电压信号幅度为 20 mV, 测试频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz, 收集电化学阻抗谱的数据。采用 ZSimpWin 软件, 用等效电路图对测试数据进行拟合, 解析 EIS 实验结果。极化曲线测试的扫描速度为 0.5 mV/s, 电位扫描范围为 OCP±250 mV。采用 CHI660E 自带的 Special analysis 软件进行拟合, 解析电化学腐蚀参数。

2 结果与讨论

2.1 NNDEDA 改性前后 E51 的结构分析

NNDEDA-E51 及 E51 的 FTIR 谱图见图 2。图 2 E51 的图谱中, 3054 cm⁻¹、1606 cm⁻¹、1505 cm⁻¹、825 cm⁻¹ 为苯环的特征峰, 912 cm⁻¹ 为环氧基团的特征吸收峰, 1227 cm⁻¹ 是芳醚的特征吸收峰, 2965 cm⁻¹ 为—CH₃ 中 C—H 的反对称伸缩振动峰, 1030 cm⁻¹ 为 C—O—C 的伸缩振动峰, 2925 cm⁻¹ 为—CH₂ 中 C—H 键的伸缩振动峰^[11]。对于 NNDEDA-E51, 在

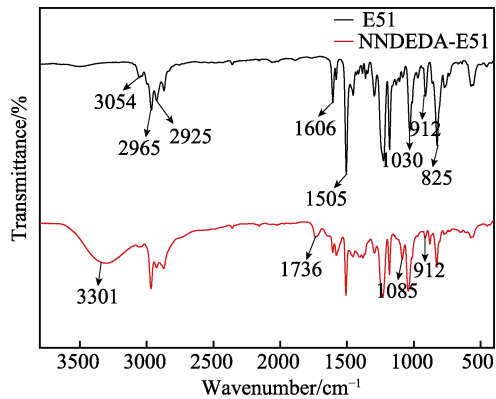


图 2 NNEDA-E51 与 E51 的 FTIR 谱图
Fig.2 FTIR spectrum of NNEDA-E51 and E51

912 cm^{-1} 处的峰明显减弱,这是因为有一部分的环氧基团与 N,N-二甲基乙二胺的羟基发生了开环反应,体系中环氧基团的数目减少。由于 N,N-二甲基乙二胺与环氧树脂 E51 中的环氧基团发生开环反应生成的多羟基分子之间氢键缔合的原因,羟基吸收峰向低波数位移,因此 3301 cm^{-1} 为羟基的特征吸收峰。由于 N,N-二甲基乙二胺与环氧基团开环反应引入了氨基,所以在 1085 cm^{-1} 处出现了 C—N 键的特征吸收峰,由于反应最后用乙酸中和成盐,所以在 1736 cm^{-1}

处出现了强的 C=O 键的伸缩振动峰^[12]。综合 FTIR 特征峰的分析结果表明,反应是按照预先设计所进行的。

2.2 NNEDA-E51 乳化剂与 E51 的配比对乳液性能的影响

实验考察了 NNEDA-E51 与 E51 的质量比为 1 : 5、1 : 4、1 : 3、1 : 2、1 : 1 时形成的水性环氧乳液的性能,测试数据见表 1。乳液的粒径及其分布对乳液的性质至关重要,一般来说乳液的粒径越小,乳液就越为稳定,因此测试了乳液粒径分布,见图 3。图 3 中,当 NNEDA-E51 与 E51 的比值逐渐增大时,乳液的平均粒径逐渐减小。其中,1 : 2、1 : 1 的水性环氧乳液粒径分布较为均匀,乳液相对稳定;而 1 : 3、1 : 4、1 : 5 的水性环氧乳液粒径分布范围较宽,乳液粒径较大,乳液稳定性较差。表 1 中,随着乳化剂 NNEDA-E51 与 E51 的比值逐渐增大,水性环氧乳液的贮存稳定性和机械稳定性也越来越好。这是由于,乳液粒径越大,乳液颗粒在离心或贮存的过程中相互碰撞而融合聚集的概率增大,导致分层。综上,当乳化剂 NNEDA-E51 与 E51 的配比为 1 : 1 时,所获得的水性环氧乳液粒径分布最均匀,乳液粒径最小,乳液最稳定^[6]。

表 1 NNEDA-E51 与 E51 按比例混合所得水性环氧树脂乳液性能指标

NNEDA-E51 ratio with E51	1 : 5	1 : 4	1 : 3	1 : 2	1 : 1
Emulsion appearance	Milky yellow	Milky yellow	Milky yellow	Milky	Milky yellow
Storage stability/d	1	3	3	36	90
Mechanical stability (8000 r/min, 30 min)	Layered	Layered	Layered	Layered	Stable
Average particle size of emulsion d/nm	181.5	165.3	142.7	67.6	52.2

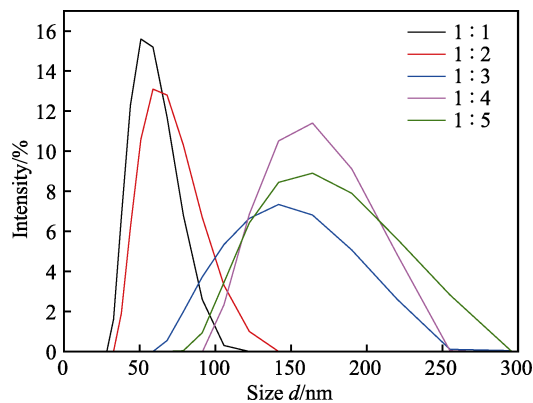


图 3 乳液粒径分布
Fig.3 Emulsion particle size distribution

2.3 水性环氧树脂涂层表征

将乳化剂 NNEDA-E51 与 E51 按 1 : 1 的比例混合,搅拌均匀,再与 GT19、DL19、651、SG 四种固化剂按照按环氧基与活泼胺氢物质的量比 1 : 1 混

合,在空气中固化 48 h,制得水性环氧树脂涂层(以下称为 GT19-EP、DL19-EP、651-EP、SG-EP),涂层的基本性能如表 2 所示。为了保证实验数据的准确性,实验涂层厚度均保持在 50 μm 左右。根据表 2 中的数据可知,使用 651(低分子量聚酰胺固化剂)、SG(改性酚醛胺类固化剂)固化的水性环氧树脂涂层的附着力较好,硬度较高,这是因为这两种固化剂与水性环氧树脂的交联密度更高。

图 4 为四种固化剂固化后的水性环氧涂层的断面形貌。从图 4a 黄色圈注可见,GT19 固化的水性环氧树脂涂层具有多孔的不均匀断裂表面,并且有少量的气泡,这是由涂层固化期间的水蒸气蒸发造成的。如图 4b 及其圈注所示,DL19 固化的水性环氧树脂涂层具有少量的气泡和缺陷,显示出典型的脆性断裂表面,具体表现为从裂纹开始的定向断裂模式,由于快速裂纹扩展,断裂之间的区域非常平滑^[13]。图 4c、d 中,651、SG 固化后的水性环氧涂层断面非常粗糙致密,并且断裂形变较大,没有孔洞和缺陷^[14]。

表 2 水性环氧树脂涂层常规性能参数
Tab.2 General performance parameters of waterborne epoxy resin coating

Items	GT19-EP	DL19-EP	651-EP	SG-EP	Detection method
Exterior	Colorless and Transparent	Colorless and Transparent	Colorless and Transparent	Colorless and Transparent	Visual inspection
Thickness/ μm	52	48	51	49	Thickness meter
Hardness	5H	5H	6H	6H	GB/T 6739—1996
Bond strength/MPa	5.40	2.67	6.75	6.50	Pull test
Bond strength (after salt spray test 32 h)/MPa	1.24	0.99	1.29	1.32	Pull test

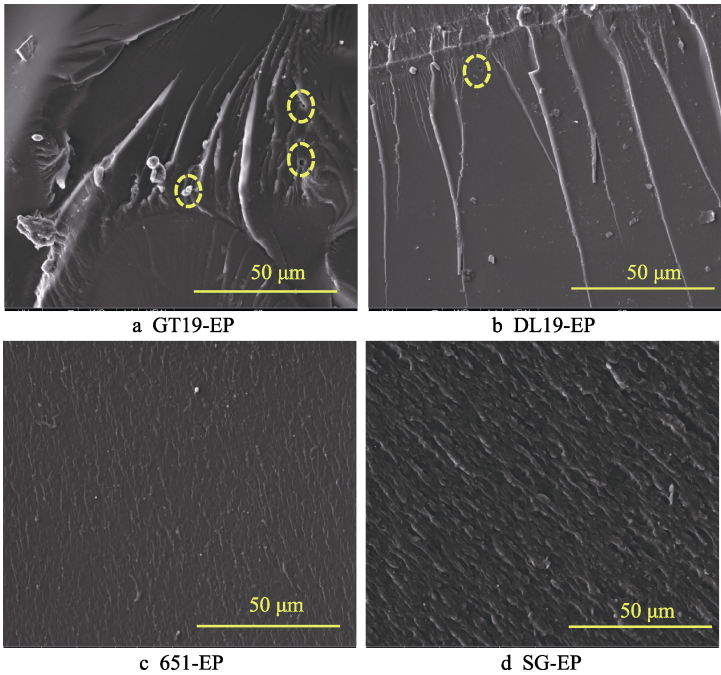


图 4 水性环氧涂层断面形貌
Fig.4 Fracture morphologies of waterborne epoxy coating

2.4 水性环氧涂层的防腐蚀性能

使用 GT19、DL19、651、SG 四种固化剂得到的水性环氧涂层的动电位极化曲线见图 5。分别对极化曲线的 Tafel 区通过 Tafel 外推法进行拟合,得到水性环氧涂层的腐蚀电流密度,见表 3。结合图表可知,

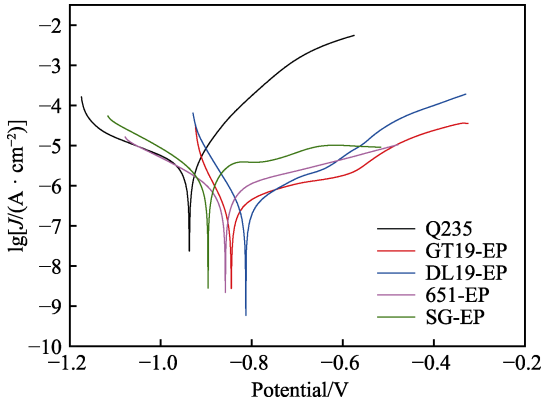


图 5 Q235 钢及涂层浸泡在 3.5% NaCl 溶液中 60 h 后的动电位极化曲线
Fig.5 Potentiodynamic polarization curves for Q235 and coating systems after immersion in 3.5% NaCl solution for 60 h

表 3 Q235 钢及涂层浸泡在 3.5% NaCl 溶液中 60 h 后的电化学腐蚀参数

Tab.3 Electrochemical corrosion parameters of Q235 and coating after immersion for 60 h in 3.5% NaCl solution

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Q235	-0.93	3.4×10^{-6}
GT19-EP	-0.90	9.5×10^{-7}
DL19-EP	-0.86	2.5×10^{-7}
651-EP	-0.81	2.0×10^{-7}
SG-EP	-0.85	2.3×10^{-7}

水性环氧树脂涂层体系的自腐蚀电位明显高于碳钢电极,自腐蚀电流密度明显小于碳钢电极,而且在 3.5%NaCl 溶液中,水性环氧树脂涂层体系将碳钢的腐蚀速率降低约 1 个数量级。其中, $J_{\text{corr}}(651\text{-EP}) < J_{\text{corr}}(\text{SG-EP}) < J_{\text{corr}}(\text{DL19-EP}) < J_{\text{corr}}(\text{GT19-EP})$,这说明用 651 与 SG 固化的水性环氧涂层的防护效果更好,能够有效提高金属基底的耐腐蚀性^[15]。

图 6 为 Q235 及四种水性环氧树脂涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS 谱图。一般情况下, Nyquist 图中容抗弧半径越大,表示涂层的防腐性能

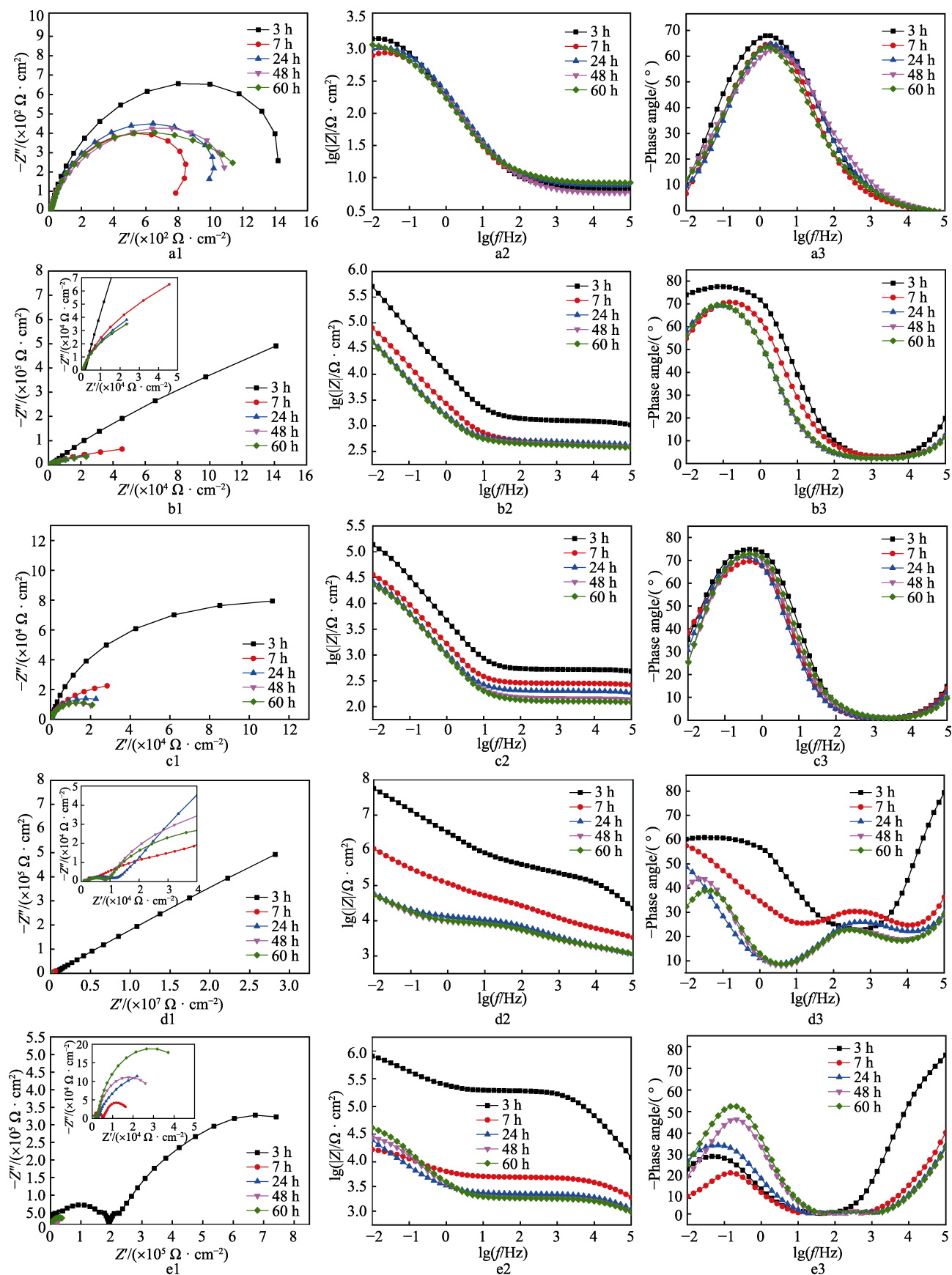


图 6 Q235 钢(a1-a3)及涂层 GT19-EP(b1-b3)、DL19-EP(c1-c3)、651-EP(d1-d3)、SG-EP(e1-e3)浸泡在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS 谱图
Fig.6 EIS plots for Q235 (a1-a3), GT19-EP (b1-b3), DL19-EP (c1-c3), 651-EP (d1-d3) and SG-EP (e1-e3) coatings after immersed in 3.5% NaCl solution for different time

越好。从 Q235 钢及所有水性涂层的 Nyquist 图 (图 6a1、b1、c1、d1、e1) 中可以发现, 涂层容抗弧的半径随着浸泡时间的增加呈下降趋势, 这是由于腐蚀介质的不断渗入, 涂层对基底的防护能力逐渐削弱。低频率下的阻抗模量 ($Z_{f=0.01 \text{ Hz}}$) 也可以用于判断涂层的抗腐蚀性能^[16]。Q235 及四种水性环氧树脂涂层的低频阻抗模量列于表 4 中。结合表 4 与 Bode 图 (图 6a2、b2、c2、d2、e2) 可见, Q235 与 SG-EP 涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 60 h 的过程中, $Z_{f=0.01 \text{ Hz}}$ 先减小后增大, 最后 Q235 稳定在 $1.11 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右, SG-EP

稳定在 $41 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右, 归因于腐蚀产物在钢块表面上的积累。对于 GT19-EP、DL19-EP、651-EP 三种涂层在浸泡 60 h 的过程中, $Z_{f=0.01 \text{ Hz}}$ 逐渐减小, 最后趋于稳定, GT19-EP 稳定在 $42 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右, DL19-EP 稳定在 $23 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右, 651-EP 稳定在 $53 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右。所以综合对比, 651-EP 的防护效果更好, 其次是 SG-EP。此外, 从 Bode 图 (相位角-频率图, 图 6a3、b3、c3、d3、e3) 中发现, 在中高频范围内, 651-EP 的相位角绝对值最大, 其次是 SG-EP, 这与上述通过低频率下的阻抗模量得出的结果一致^[17-18]。

表 4 不同涂层在不同浸泡时间的低频阻抗值

Tab.4 Low frequency impedance value of different coatings in different immersion time

Sample	$Z_{f=0.01 \text{ Hz}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$				
	3 h	7 h	24 h	48 h	60 h
Q235	1.44×10^3	0.79×10^3	1.01×10^3	1.11×10^3	1.16×10^3
GT19-EP	0.51×10^6	79.4×10^3	44.6×10^3	42.3×10^3	41.9×10^3
DL19-EP	0.14×10^6	36.2×10^3	26.5×10^3	22.2×10^3	23.1×10^3
651-EP	56.8×10^6	1.11×10^6	60.9×10^3	53.7×10^3	52.3×10^3
SG-EP	0.81×10^6	16.6×10^3	24.7×10^3	27.6×10^3	41.2×10^3

为了深入研究四种水性环氧涂层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为, 采用等效电路图 (图 7) 对 EIS 进行拟合。等效电路中, R_s 为溶液电阻, Q_c 为涂层电容, R_c 为涂层电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, Q_{dl} 为双电层电容。拟合结果见图 8。图 8 中, 随着浸泡时间的增加, GT19-EP、DL19-EP、651-EP、SG-EP 四种水性环氧涂层的 R_c 值都逐渐降低, 这主要是由于腐蚀性介质水和 Cl^- 的逐渐渗透, 涂层的防腐蚀能力逐渐降低^[19]。在浸泡的初期, 651-EP 与 SG-EP 的 R_c 值比 GT19-EP、DL19-EP 高三个数量级, 并且

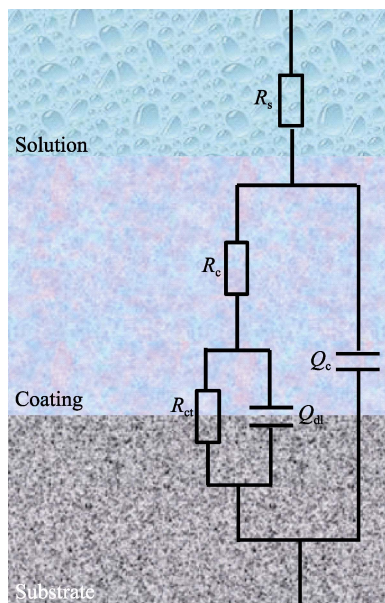
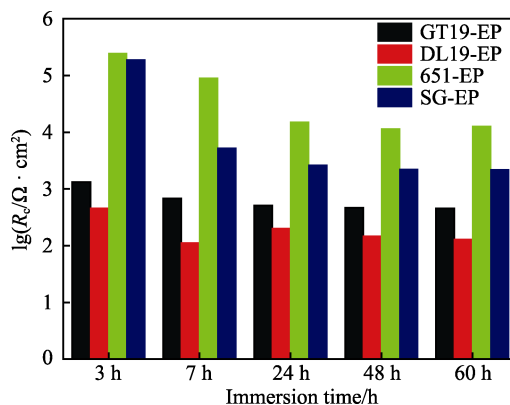


图 7 EIS 谱图的等效电路图

Fig.7 Corresponding equivalent circuit

图 8 四种水性环氧涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 R_c 值Fig.8 R_c of four waterborne epoxy coatings after immersion in 3.5% NaCl solution for different time

DL19-EP 降低得最快。浸泡后期, 651-EP 与 SG-EP 的 R_c 值仍然比 GT19-EP、DL19-EP 高两个数量级, 这与上述得出的结果一致。651-EP 与 SG-EP 对基底 Q235 钢的防护效果更好, 这是由于 651 与 SG 这两种固化剂与 E51 及乳化剂 NNDEDA-E51 反应得到的涂层交联密度更高。

2.5 基底表面腐蚀形貌分析

浸泡 60 h 后, 将基底金属的表面涂层剥离, 观察金属基底在放大 100 倍的情况下的腐蚀形貌, 如图 9 所示。未涂涂层的 Q235 钢 (图 9a) 表面有大量的蘑菇状腐蚀产物, 放大以后发现腐蚀产物呈蜂窝状, 有一些疏松的孔及裂纹。GT19-EP 及 DL19-EP 涂层下的基底表面的腐蚀产物明显减少, 颗粒变小并且分布

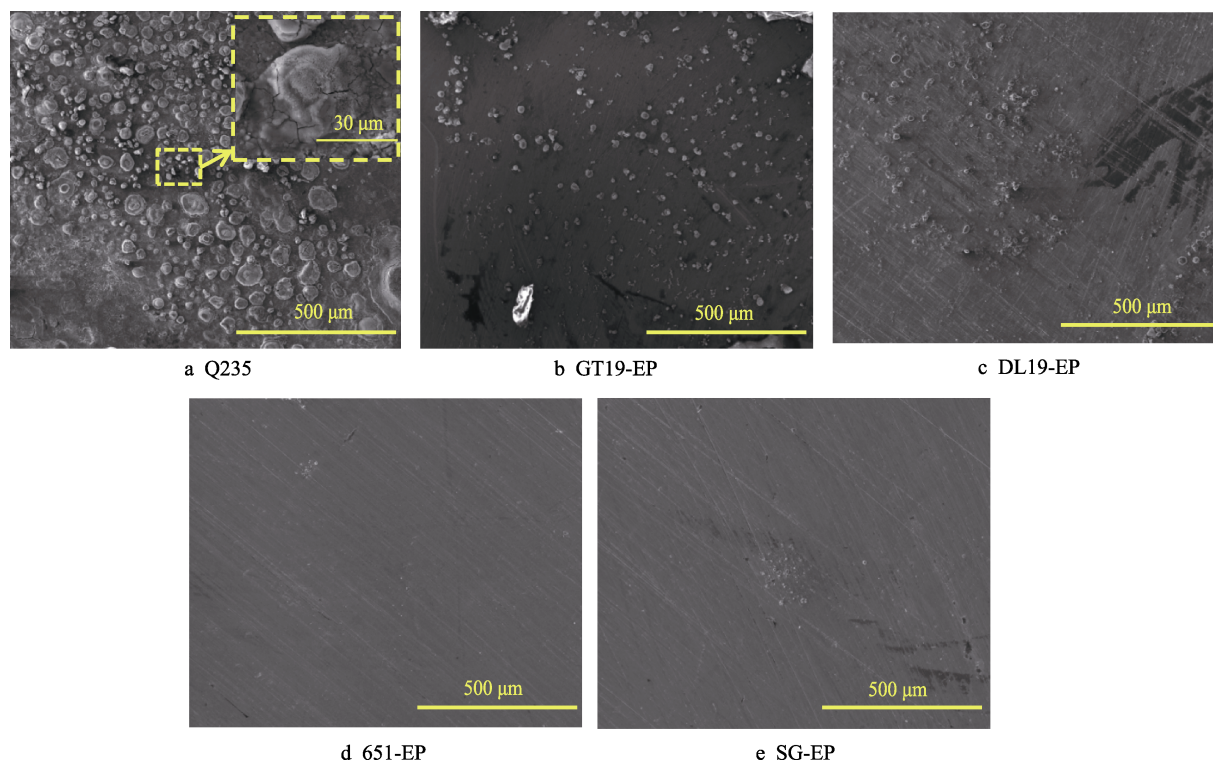


图 9 四种水性环氧涂层试样在 0.5% NaCl 溶液中浸泡 2 d 后的钢基体表面形貌
Fig.9 Morphologies of Q235 of four waterborne epoxy coatings after immersion in 0.5% NaCl for 2 d

稀疏。SG-EP 与 651-EP 涂层下的基底腐蚀产物较少，只能观察到抛光留下的磨痕。对比而言，651-EP、SG-EP 水性环氧涂层的防护性能更好。

3 结论

1) 用 N,N-二甲基乙二胺对环氧树脂 E51 进行部分开环反应引入羟基，然后加入冰醋酸成盐，再加入去离子水，制得反应型水性环氧树脂乳化剂。当乳化剂与 E51 的配比为 1:1 时，乳液粒径最小，分布最均匀，体系最稳定。

2) 将乳化剂 NNDEDA-E51 与 E51 按 1:1 的质量比混合制得水性环氧树脂，再分别与 GT19、DL19、651、SG 四种胺类固化剂反应制备了水性环氧树脂涂层。其中，651-EP 与 SG-EP 涂层硬度最高，附着力最强，交联密度最高，涂层断面较为致密。

3) 在 3.5% 的 NaCl 溶液中，四种环氧树脂涂层对 Q235 钢均具有较好的防护性能。其中，651-EP 与 SG-EP 的涂层电阻最高且在浸泡过程中降低得最慢，基底产生的腐蚀产物最少，对基底具有更好的防护效果。

参考文献：

- [1] 吕鑫. 水性环氧树脂的制备及其性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017.
LYU Xin. Preparation of waterborne epoxy resin and its

performance investigation[D]. Xi'an: Shaanxi University of Deience and Technology, 2017.

- [2] 胡登华, 官仕龙, 陈协, 等. 水性环氧树脂的研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(10): 9-12.
HU Deng-hua, GUAN Shi-long, CHEN Xie, et al. Research progress of water-borne epoxy resin[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(10): 9-12.
- [3] 狄宁宇, 曹万荣, 沈鉴峰, 等. 水性环氧树脂涂料的最新研究进展[J]. 绝缘材料, 2009, 42(4): 27-30.
DI Ning-yu, CAO Wang-rong, SHEN Jian-feng, et al. Latest progress in research on waterborne epoxy resin coatings[J]. Insulation materials, 2009, 42(4): 27-30.
- [4] 周建军. 具有缓蚀作用的自乳化型环氧树脂乳化剂的制备及性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2017.
ZHOU Jian-jun. Preparation and properties of self-emulsifying epoxy emulsifier with corrosion inhibition[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2017.
- [5] 胡群义, 瞿林川. 水性环氧防腐涂料的研究进展[J]. 浙江化工, 2008(5): 10-14.
HU Qun-yi, QU Lin-chuan. Research progress of waterborne epoxy resin anticorrosion coatings[J]. Zhejiang chemical industry, 2008(5): 10-14.
- [6] 丁纪恒. 水性环氧树脂的制备及其防腐性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
DING Ji-heng. The study on preparation of waterborne epoxy resin and its anticorrosion property[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [7] SINGH A P, GUNASEKARAN G, SURYANARAYA-

- NA C, et al. Fatty acid based waterborne air drying epoxy ester resin for coating applications[J]. Progress in organic coatings, 2015, 87: 95-105.
- [8] 孙兴春, 邱藤, 李效玉. A-172/丙烯酸酯接枝改性水性环氧树脂的制备与性能[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2010, 37(2): 59-64.
SUN Xing-chun, QIU Teng, LI Xiao-yu. Study on synthesis and properties of A-172/Acrylate grafted waterborne epoxy resins[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (natural science edition), 2010, 37(2): 59-64.
- [9] GUANGQI L U, SUN J, ZHOU Q. Synthesis and characterization of waterborne epoxy curing agent modified by silane[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2007, 15(6): 899-905.
- [10] LIU D, ZHAO W, LIU S, et al. Comparative tribological and corrosion resistance properties of epoxy composite coatings reinforced with functionalized fullerene C60 and graphene[J]. Surface and coatings technology, 2016, 286: 354-364.
- [11] 丁纪恒, 刘栓, 顾林, 等. 自乳化环氧磷酸酯聚氨酯防腐涂料的制备及其耐蚀性能[J]. 材料保护, 2015, 48(6): 15-17.
DING Ji-heng, LIU Shuan, GU Lin, et al. Preparation of self-emulsifiable epoxy phosphate polyurethane paint and evaluation of corrosion resistance of the coating on steel substrate[J]. Journal of materials protection, 2015, 48(6): 15-17.
- [12] 杨红光, 杨建军, 陈春俊, 等. 二乙醇胺改性水性环氧树脂乳液的制备及其性能研究[J]. 粘接, 2016, 37(3): 31-34.
YANG Hong-guang, YANG Jian-jun, CHEN Chun-jun, et al. Preparation and performance of waterborne epoxy resin emulsion modified by diethanolamine[J]. Adhesion, 2016, 37(3): 31-34.
- [13] QIU S, LI W, ZHENG W, et al. Synergistic effect of polypyrrole-intercalated graphene for enhanced corrosion protection of aqueous coating in 3.5% NaCl solution[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(39): 34294-34304.
- [14] QIU S, CHEN C, CUI M, et al. Corrosion protection performance of waterborne epoxy coatings containing self-doped polyaniline nanofiber[J]. Applied surface science, 2017, 407: 213-222.
- [15] QIU S, LIU G, LI W, et al. Noncovalent exfoliation of graphene and its multifunctional composite coating with enhanced anticorrosion and tribological performance[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 747: 60-70.
- [16] 崔明君, 任思明, 张广安, 等. 六方氮化硼掺杂水性环氧树脂耐腐蚀性能的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 36(6): 566-572.
CUI Ming-jun, REN Si-ming, ZHANG Guang-an, et al. Corrosion performance of hexagonal boron nitride doped waterborne epoxy coating[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2017, 36(6): 566-572.
- [17] CUI M, REN S, CHEN J, et al. Anticorrosive performance of waterborne epoxy coatings containing water-dispersible hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets[J]. Applied surface science, 2017, 397: 77-86.
- [18] 刘栓, 赵霞, 孙虎元, 等. 纳米二氧化钛改性环氧涂层的交流阻抗谱研究[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(10): 61-64.
LIU Shuan, ZHAO Xia, SUN Hu-yuan, et al. Impedance spectroscopic study on nano-TiO₂ modified epoxy coatings[J]. Plating and finishing, 2013, 32(10): 61-64.
- [19] CUI M, REN S, ZHAO H, et al. Polydopamine coated graphene oxide for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy coating[J]. Chemical engineering journal, 2018, 335: 255-266.