

一种低吸水率聚硫橡胶改性环氧树脂重防腐基体的制备

潘巍^a, 李瑜^a, 辛颀^a, 孙昭宜^{a,b}, 王国荣^{a,b}, 王清鑫^a

(海军工程大学 a.基础部 b.舰船与海洋学院, 武汉 430033)

摘要: **目的** 为提高防腐涂层基体的力学性能, 研制了一种适用于防腐基体的组合胺固化剂, 同时为降低基体吸水率以满足重防腐的要求, 改进了聚硫橡胶对环氧树脂的改性方法。 **方法** 对不同固化产物进行力学性能测试以遴选力学性能最佳的组合胺固化剂。分别对采用常规改性方法和改进后的改性方法制备的基体进行动态热机械分析 (DMA)、凝胶渗透色谱 (GPC) 分析, 并分别利用金相显微镜和扫描电镜 (SEM) 观察其表面形貌和截面形貌, 同时利用电化学阻抗谱 (EIS) 技术探究改进后的改性方法和常规改性方法对聚硫改性环氧涂层基体防腐性能的影响。 **结果** 采用聚醚胺 D230/氨乙基哌嗪 AEP 组合胺固化剂的固化产物的拉伸强度可达到 19.47 MPa, 剪切、正拉黏结强度分别可达到 18.02、22.09 MPa, 与钢材的黏结强度随 D230 含量的递增而增加, 当固化剂中 D230 的质量分数为 84% 时, 黏结强度最大。改进后的改性方法制备的基体饱和吸水率仅为 1.7%。50 μm 厚的涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 7 d, $|Z|_{0.1\text{ Hz}}$ 值依然接近 $10^8 \Omega/\text{cm}^2$, 防腐性能优异。 **结论** 采用 D230/AEP 组合胺固化剂的固化产物的力学性能最佳, 且 D230/AEP 组合胺固化剂在固化过程中对固化产物微观结构的影响较小, 固化产物的拉伸强度等力学性能受固化剂含量的影响较小。与常规方法相比, 改进后的改性方法制备的基体的耐水性、力学性能和防腐性能均有较大幅度提高。最终制备出的聚合物基体具有较低的吸水率、良好的力学性能和优异的防腐性能, 可适用于重防腐领域。

关键词: 吸水性; 组合胺; 环氧树脂; 聚硫橡胶; 防腐涂料

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)04-0227-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.04.023

Preparation of a Low Water Absorption Polysulfide Rubber Modified Epoxy Heavy-duty Coating Substrate

PAN Wei^a, LI Yu^a, XIN Jie^a, SUN Zhao-yi^{a,b}, WANG Guo-rong^{a,b}, WANG Qing-xin^a

(a. Basic Department, b. School of Naval Architecture and Marine Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

ABSTRACT: To improve the mechanical properties of anti-corrosion coating substrate, a combined amine curing agent suitable for anti-corrosion substrate is developed; meanwhile, to reduce the water absorption of the substrate to meet the

收稿日期: 2021-02-24; 修订日期: 2021-07-26

Received: 2021-02-24; Revised: 2021-07-26

作者简介: 潘巍 (1997—), 男, 硕士生, 主要研究方向为船用高分子材料。

Biography: PAN Wei (1997—), Male, Postgraduate, Research focus: marine polymer materials.

通讯作者: 李瑜 (1982—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为船用新型高分子材料。

Corresponding author: LI Yu (1982—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: new polymer materials for ships.

引文格式: 潘巍, 李瑜, 辛颀, 等. 一种低吸水率聚硫橡胶改性环氧树脂重防腐基体的制备[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 227-235.

PAN Wei, LI Yu, XIN Jie, et al. Preparation of a Low Water Absorption Polysulfide Rubber Modified Epoxy Heavy-duty Coating Substrate[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 227-235.

requirements of heavy-duty, the modification method of epoxy resin by polysulfide rubber is improved. The mechanical properties of different curing products were tested to select the best combination amine curing agent; Dynamic mechanical analysis (DMA) and gel permeation chromatography (GPC) were applied to the matrix prepared by conventional modification method and improved modified method respectively. The surface morphology and section morphology were observed by means of metallographic microscope and scanning electron microscope (SEM). At the same time, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technology was used to explore the influence of the improved modification method and conventional modification method on the anti-corrosion performance of polysulfide modified epoxy coating. The results showed that the tensile strength of the curing product with D230 and AEP could reach 19.47 MPa, and the shear and tensile bond strengths could reach 18.02 MPa and 22.09 MPa respectively. The bonding strength with steel increases with the increase of D230 content, when the mass fraction of D230 in the curing agent was 84%, the adhesive strength was the highest. The saturated water absorption of the substrate prepared by the improved modification method was only 1.7%. The $|Z|_{0.1\text{ Hz}}$ value of the coating with a thickness of 50 μm was still close to $10^8 \Omega/\text{cm}^2$ after soaking in 3.5% NaCl solution for 7 days, which showed that the coating has excellent corrosion resistance. The mechanical properties of the curing products with curing agent D230 and AEP are the best, and the curing agents of D230 and AEP have little influence on the microstructure of the curing products, and the mechanical properties such as tensile strength of the cured products are less affected by the content of curing agent; Compared with the conventional method, the water resistance, mechanical properties and corrosion resistance of the matrix prepared by the improved modified method are greatly improved. The final polymer matrix is suitable for heavy-duty protection because of its low water absorption, good mechanical properties and excellent corrosion resistance.

KEY WORDS: absorbent; combined amine; epoxy; polysulfide rubber; anticorrosive coating

处于高盐高湿海洋环境中的金属,常常需使用重防腐涂层对其进行防护,这些在海洋环境中使用的重防腐涂层至少需要具备 2 个特性^[1]:对水具有良好的阻隔性能;与金属基材的附着力足够强,能够与金属基材紧密黏结。在潮湿条件下,水会逐渐渗透入涂层中,削弱基材与涂层的附着力,使二者的黏结性变差。涂层具有足够的黏结性才能更有效地保护基材。

制备性能优异的重防腐涂层的首要步骤是遴选合适的基体树脂,环氧树脂与金属基材的附着力良好,收缩率低,抗渗透性优异,固化物性能稳定^[2-3],但其具有脆性大^[4-8]的缺点。液体聚硫橡胶可与环氧树脂通过嵌段共聚反应^[9-10]将骨架中的硫醚键引入环氧树脂中,从而使链段具有较好的可移动性,因此改性后的环氧树脂整条分子链的柔韧性得到改善。而防腐涂层要在恶劣环境下仍具有优异的防腐能力,与基材金属之间的附着力良好,对基体的耐水性也有较高的要求,但在实际生产中发现聚硫/环氧体系的吸水率仍然偏高,无法达到重防腐要求。因此,本文通过对固化剂和改性方法的探索,研制出一种适用于严苛腐蚀环境下的吸水率低、力学性能优异的聚硫橡胶改性环氧树脂基体,以满足重防腐涂料中使用的聚合物基体的需求。

1 试验

1.1 原料和试剂

原料和试剂包括聚硫橡胶(LP3),工业级,锦西

化工研究院有限公司;环氧树脂(E51),工业级,岳阳石油化工总厂岳华有机化工厂;酚醛胺环氧固化剂(T31),工业级,江苏蒲公英新材料有限公司;间苯二甲胺(MXDA)、聚醚胺(D230)、酚醛改性脂肪胺环氧固化剂(593)、三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30)、N-氨乙基哌嗪(AEP)、三苯基膦(TPP),均为分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司。

1.2 采用传统方法的样品制备

李瑜等^[11]研究发现, m (环氧树脂): m (聚硫橡胶)=100:60的配比制备的固化产物的拉伸强度、剪切强度和硬度均较好。因此,本文按照此质量配比将各原料加入三口瓶中,利用电动搅拌机在1 000 r/min下搅拌5 min,将其充分搅拌均匀,制成样品A备用。

1.3 采用改进后的方法的样品制备

选用 m (环氧树脂): m (聚硫橡胶)=100:60的配比,同时加入质量分数0.3%的三苯基膦(TPP)作为反应的催化剂来进行研究。按上述配比将各原料加入三口瓶中,在90℃油浴条件下利用电动搅拌机在1 000 r/min下搅拌5 min,将其充分搅拌均匀,制成样品B备用。

1.4 固化产物的制备

将样品A按表1、表2中的比例加入不同固化剂。样品B按表3中D230-AEP-2的比例加入固化剂并利用电动搅拌机在1 000 r/min下搅拌5 min,将其充分

产物韧性好; 593, 是一种低毒、低挥发性的常温环氧树脂固化剂, 在环氧固化体系中加入该固化剂, 能大大降低环氧固化体系的黏度, 以提高其韧性、冲击性和剪切强度; DMP-30, 一种多功能的环氧固化剂, 分子结构中含有酚型羟基, 因而使分子活性增加, 可用于快速固化, 在室温下作环氧树脂的固化剂; AEP, N-氨基乙基哌嗪作为环氧固化剂, 其固化后的产物耐高温。各种胺固化剂可单独使用或混合在一起(为方便对比, 组合胺固化剂中各组分采用等物质的量进行配比)发生聚合, 形成一种均匀性好的固化剂。表 1 给出了用各种胺固化剂固化的环氧树脂/聚硫橡胶共混物的组成和力学性能。以 D230 固化剂为基料的试样 A1, 力学性能很差, 表干时间为 15 h, 不适合作为重防腐涂层材料的基体。金韬等^[12]使用 T31 作为环

氧固化剂时, 固化产物脆性大, 因此本次以韧性较好的 D230 与 T31 复配, 发现以此复配固化剂为基料的试样 A5, 力学性能较好, 但固化产物黏度过大不利于施工, 因此不适合作为重防腐涂层材料的基体。而 MXDA 单独固化的样品(样品 A4)或与其他胺协同固化的样品(样品 A6)具有较好的机械强度和较短的固化时间, 但其断裂伸长率最低、脆性大, 不适合作为重防腐涂层材料。此外, 基于 DMP30 固化的样品 A3, 断裂伸长率较低, 涂层的脆性大、冲击韧性差, 不适于防腐基体的选用。经各固化剂性能比较, 使用 D230/AEP 组合胺的固化产物具有较好的力学性能, 使得试样微观表面光滑, 微孔数量减少, 有利于降低弹性体在侵蚀性介质中的溶胀, 由此选用 D230/AEP 组合胺固化剂作进一步试验探讨。

表 1 胺类固化剂配比及样品 A 固化产物的力学性能数据
Tab.1 The ratio of amine curing agent and mechanical property data of curing product of sample A

Samples	Curing agent	Amount of curing agent/g	Shear strength/MPa	Bond strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Surface drying time/h
A1	D230	32	4.91±0.30	2.48	1.11±0.14	60.9±7.6	16
A2	593	23	7.07±0.02	5.92	3.42±0.11	23.1±0.6	3
A3	DMP30	10	10.82±0.06		29.0±0.18	16.7±0.1	1
A4	MXDA	18	15.77±0.40	7.33	28.02±1.02	7.7±1.6	5
A5	T31/D230	15/16	14.01±0.80	17.48	11.88±0.43	37.29±1.9	1
A6	MXDA/D230	9/16.13	13.21±1.00	14.04	11.06±0.54	45.9±4.7	7
A7	D230/AEP	16.13/11.97	11.57±1.30	15.89±0.31	11.46±0.59	76.71±2.55	2

2.2 DMA 分析

图 2 为 2 种方法固化产物的 DMA 图谱。DMA 曲线中玻璃化转变温度(T_g)为 $\tan\delta$ 峰值对应的温度, 而 $\tan\delta$ 峰的高低代表着链段的运动能力。由图 2 可见, $T_g(B)$ 相比于 $T_g(A)$ 提高了 2.1 °C, 且 $\tan\delta$ 值显著提高, 其原因是聚硫橡胶通过嵌段共聚反应, 增大了分子体积, 同时形成三维交联网状结构, 使得分子链之间的摩擦力大大增加, 极大阻碍了分子间的

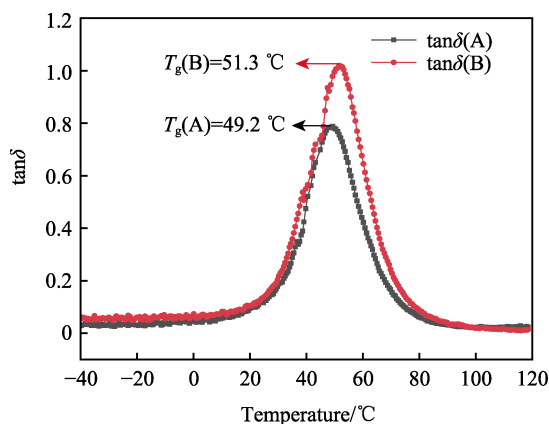


图 2 样品 A、B 使用 D230-AEP-2 固化剂后固化产物的 DMA 图谱

Fig.2 DMA spectra of samples A and B were cured by D230-AEP-2 dosage

运动, 因此 T_g 和 $\tan\delta$ 值大幅度提高。

2.3 不同方法得到的固化产物的力学性能

由表 2 可知, 所用组合胺固化剂中 D230 脂肪族软链段的增加, 不仅与硬度测试结果一致, 还决定了断裂伸长率的提高, 降低了树脂和固化剂混合物的黏度, 使共混物和钢基材之间的界面在固化过程中具有更好的渗透效果, 因此更多的氮原子和氧原子会到达界面并与金属形成配位键, 由此说明对钢基材的黏合强度增加。样品在拉伸剪切强度测试过程中破坏都是从其本体开始, 而不是从共混物和钢基材之间的界面处开始, 这说明 D230-AEP-1 至 D230-AEP-5 的正拉黏结强度都非常接近于弹性体本体的强度(15 MPa)。综合分析得出, D230 和 AEP 的协同固化剂在固化过程中对固化产物结构的影响很小。

使用 D230-AEP-2 固化剂对样品 A 和样品 B 进行固化以制备固化产物, 对其力学性能进行测试, 结果见图 3。可以看出, 样品 B 固化产物切口处光滑, 无一方格剥落, 而样品 A 固化产物在割线交叉处有小片涂层剥落。根据表 1 的分级标准可以得到样品 A、B 固化产物附着力分别为 1 级、0 级。再结合表 3 对涂层基础物理性能的测试结果, 可以发现样品 B 的拉伸强度、剪切强度、正拉黏结强度、硬度、附着力均

表 2 不同配比 D230/AEP 组合胺的样品 A 固化产物的力学性能数据
Tab.2 Mechanical property data of curing products of sample A with different ratios of D230/AEP

Samples	Amount of curing agent/g		Shear strength/MPa	Bond strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Hardness (Shaw D)
	D230	AEP					
D230-AEP-1	11.29	15.56	13.40±1.70	15.18±0.82	12.27±0.41	65.16±3.68	52.6±1.4
D230-AEP-2	16.13	11.97	11.57±1.30	15.89±0.31	11.46±0.59	76.71±2.55	52.1±1.1
D230-AEP-3	20.97	8.38	15.05±1.47	16.04±0.71	13.19±0.54	73.68±5.51	49.2±1.2
D230-AEP-4	25.81	4.79	13.34±0.22	16.27±0.92	10.45±0.51	63.69±4.29	50.4±1.5
D230-AEP-5	29.99	1.03	14.75±1.07	15.84±0.42	12.19 ±0.74	67.28±5.11	48.2 ±1.1

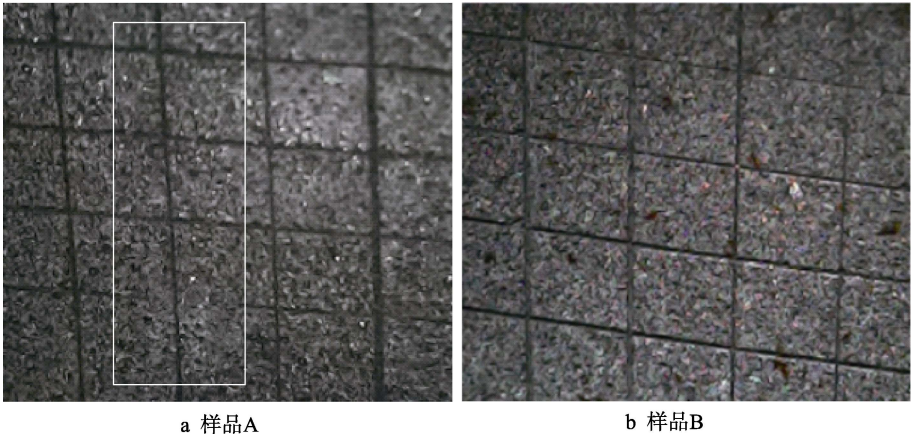


图 3 样品 A 和样品 B 附着力测试图
Fig.3 Adhesion test drawing of sample A (a) and sample B(b)

表 3 样品 A、B 使用 D230-AEP-2 固化剂后固化产物的力学性能
Tab.3 The mechanical properties of samples A and B were cured according to the dosage of D230-AEP-2

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Shear strength/MPa	Bond strength/MPa	Hardness (Shaw D)	Adhesion (grade)
A	11.46±0.59	76.71±2.55	11.57±1.30	15.01±0.31	52.1±1.1	1
B	19.47±0.37	60.41±0.59	18.02±0.79	22.09±0.38	60.2±0.9	0

有较大幅度的提高,这可能是当采用改进后的方法时聚硫橡胶与环氧树脂反应充分,而采用传统方法改性时聚硫橡胶未能与环氧树脂充分反应,巯基存在剩余,只能有一端的巯基与环氧基反应,多余的聚硫橡胶以长链形式存在,因此样品 A 的断裂伸长率大于样品 B,而拉伸强度、剪切强度、正拉黏结强度、硬度和附着力均小于样品 B。

2.4 不同方法得到的固化产物的吸水性

固化产物的吸水率主要与 2 个方面的因素有关:环氧树脂/聚硫橡胶体系中的自由体积和极性基团含量^[13-17]。从图 4 可以看出,样品 A 和 B 的固化产物均呈现出快速吸水阶段(A 为 0~21 d, B 为 0~14 d)、缓慢吸水阶段(A 为 21~40 d, B 为 14~30 d)和吸水平衡阶段(A 为 40 d 以后, B 为 30 d 以后)。开始阶段,水分子进入环氧树脂固化体系中的低交联密度区,该区域的自由体积较大,水分子以较短的时间进入并达到平衡溶胀;之后水分子缓慢进入自由体积较小的高交联密度区,此过程需要较长的时间才能完

成,此时吸水率增长缓慢,最终随着水分子的吸收达到吸水平衡阶段。而造成样品 A 和 B 固化产物的吸水率存在差异的主要原因是样品 B 中聚硫橡胶和环氧树脂反应充分,交联度大,低交联密度区极少,因此在开始的快速吸水阶段便大大降低了体系的吸水率,最终极大降低了体系的平衡吸水率。

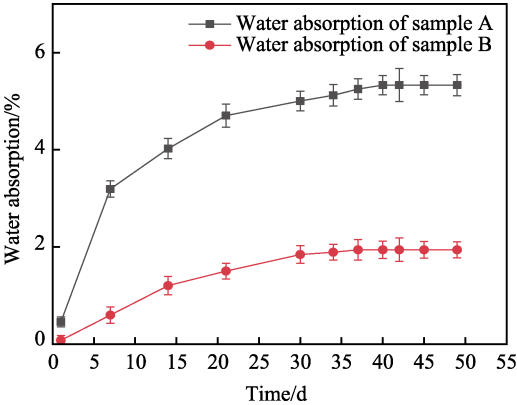


图 4 样品 A 和 B 固化产物的吸水率
Fig.4 Water absorption of curing products of samples A and B

2.5 SEM和GPC分析

图5为样品A、B使用D230-AEP-2固化剂后固化产物的断面形貌,发现样品B固化产物的断面更致密,两相相容性更好。图6为采用传统方法和改进后的方法改性后体系的GPC流出曲线。根据GPC测试结果,分别对其对应峰进行计算得到数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)、峰位分子量(M_p)、Z均分子量(M_z)、多分散性指数(θ)如表4所示。

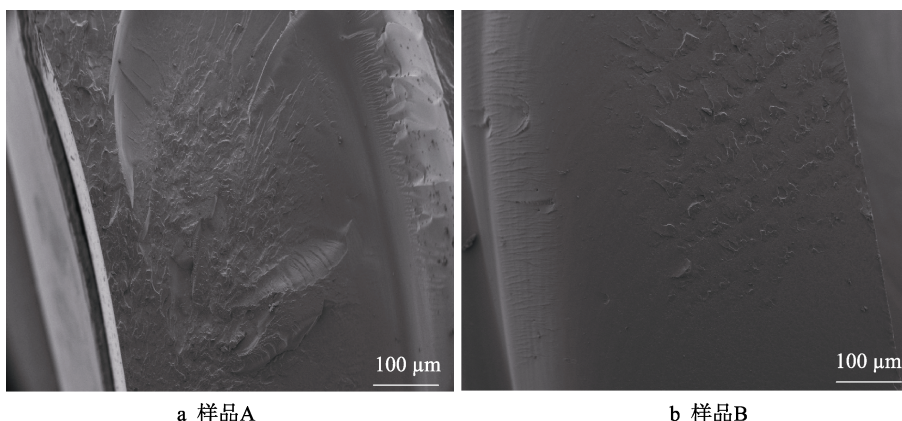


图5 样品A和样品B使用D230-AEP-2固化剂后固化产物的断面形貌

Fig.5 The section morphology of sample A (a) and sample B (b) was cured by the dosage of D230-AEP-2

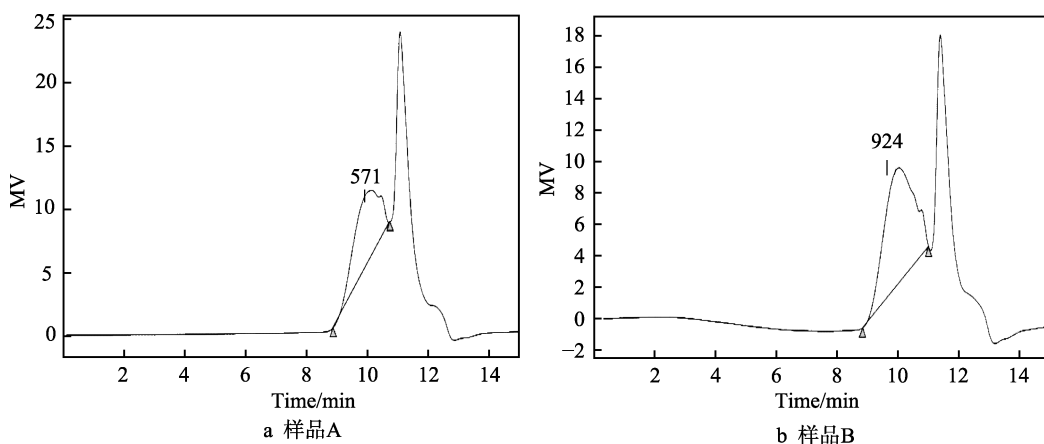


图6 样品A和样品B的GPC曲线

Fig.6 GPC curve of sample A (a) and sample B (b)

表4 样品A、B的分子量分布
Tab.4 Molecular weight distribution of sample A and sample B

Samples	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_p	\overline{M}_z	θ
A	451	693	571	1018	1.536235
B	559	1040	924	1715	1.861037

2.6 不同方法得到的涂层的防腐性能

电化学阻抗谱(EIS)技术是对涂层防腐性能评价^[18-20]和金属腐蚀机理研究^[21-27]的有效方法之一。防腐涂层本质为阻隔层,起到延缓腐蚀介质渗透到金属底材与涂层界面的作用,从而保护金属底材,延缓腐

蚀。由图6和表4可以看出,样品B的分子量更大,说明采用改进后的方法进行改性,体系内更多的聚硫橡胶与环氧树脂进行嵌段共聚,反应更彻底。而多分散性指数 θ 更大,说明分子量分布更广,具备更好的可加工性。

以上结果再次解释了2.4节中对样品A和B固化产物吸水率存在差异的原因:与传统方法相比,采用改进后的方法改性的聚硫橡胶与环氧树脂反应充分,相容性更好,交联度更高。

无论多么优秀的涂层,腐蚀介质经过一段时间总是可以通过涂层中的孔隙渗透到涂层与金属底材间,此处出现的孔隙是因涂层自身溶胀造成的。图7和图8为在3.5%NaCl溶液(pH=6.1)中浸泡不同时间的各涂层电化学阻抗谱图。涂层浸泡7d和30d时的等效电路分别如图9和图10所示。缓蚀效率 η 由式(1)计算,其中 $R_{ct,1}$ 和 $R_{ct,0}$ 分别是有涂层保护和无涂层保护样品表面电荷转移电阻,各 R_{ct} 值及缓蚀效率如表5所示。

$$\eta = \frac{R_{ct,1} - R_{ct,0}}{R_{ct,1}} \times 100\% \quad (1)$$

从不同浸泡时间的Nyquist图可以看出,采用2种不同方法制得的涂层的Nyquist图中均有1个较大

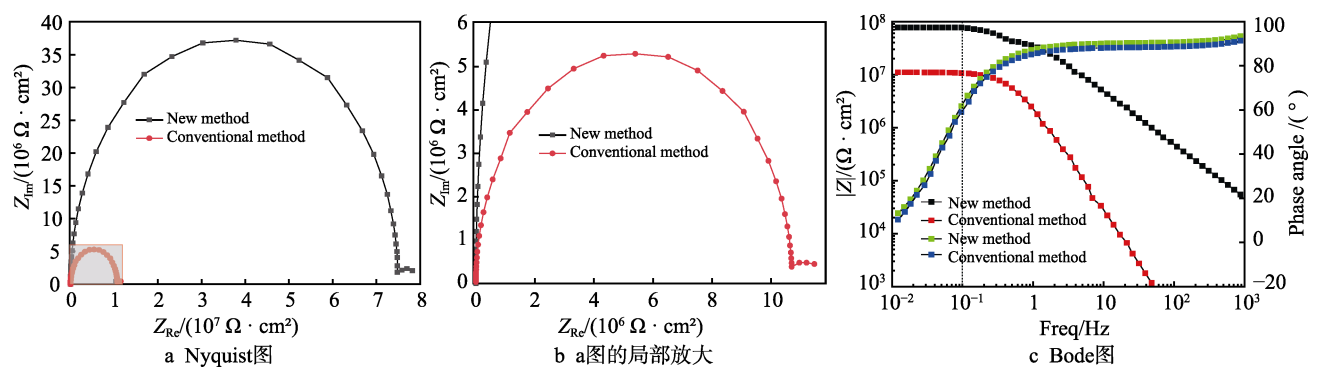


图 7 2 种方法制备的涂层浸泡 7 d 的 Nyquist 图和 Bode 图
Fig.7 Nyquist diagram of coatings prepared by two methods soaked for 7 days (a), local enlargement of fig.a (b), Bode diagram of the coatings prepared by two methods soaked for 7 days (c)

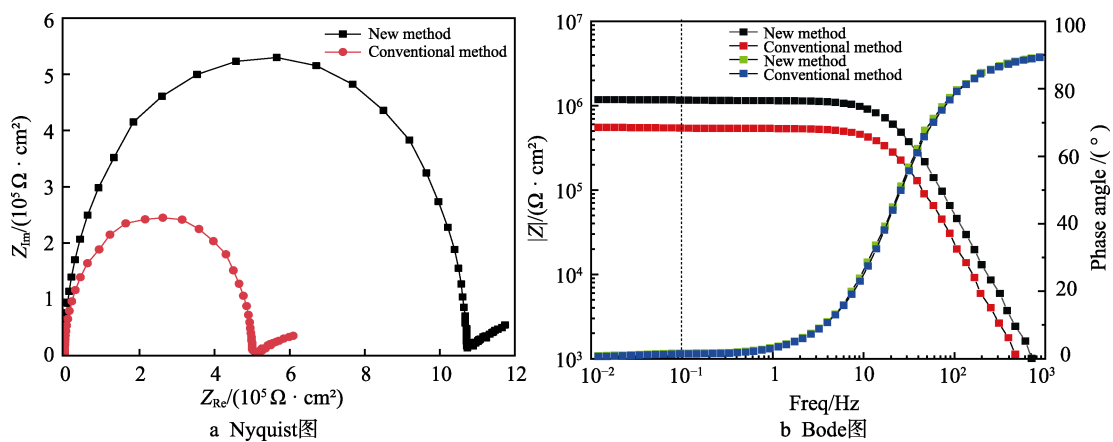


图 8 2 种方法制备的涂层浸泡 30 d 的 Nyquist 图和 Bode 图
Fig.8 Nyquist diagram (a) and Bode diagram (b) of coatings prepared by two methods soaked for 30 days

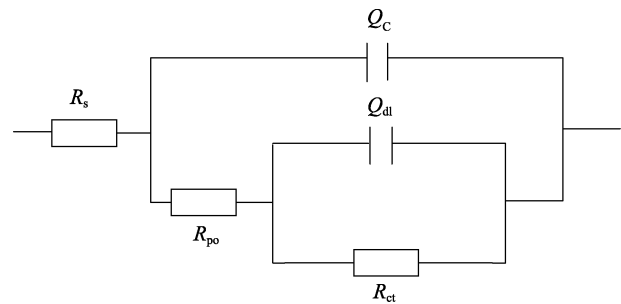


图 9 浸泡中期的等效电路
Fig.9 Equivalent circuit in the mid-term of immersion of coating

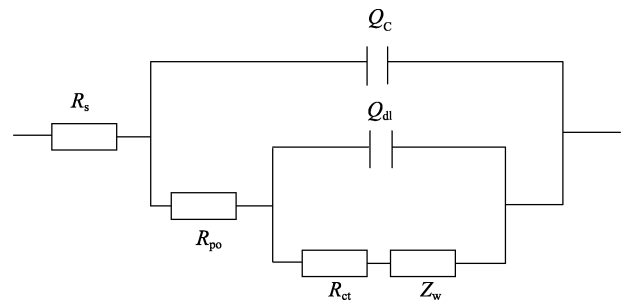


图 10 浸泡后期的等效电路
Fig.10 Equivalent circuit in the anaphase of immersion of coating

表 5 R_{ct} 值拟合结果及缓蚀效率
Tab.5 The fitting result of R_{ct} value and the efficiency of delaying corrosion

Samples	Time/d	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Corrosion inhibition efficiency $\eta/\%$
Coatings prepared by conventional methods	7	1.209×10^7	55.83
	30	5.221×10^5	40.42
Imimproved method prepared by coating	7	7.379×10^7	92.76
	30	1.052×10^6	70.44
Uncoated control plates	7	5.341×10^6	
	30	3.111×10^5	

的容抗弧,但采用改进后的方法改性后,涂层的容抗弧半径显著大于常规方法改性后制备的涂层的容抗弧半径,说明改进后的方法改性后制备的涂层对腐蚀介质的阻隔能力大于常规方法改性后制备的涂层。随着 NaCl 溶液的渗入,浸泡至 7 d 后,两涂层的 Nyquist 图中出现 2 个容抗弧,说明此时有 NaCl 溶液渗透到达该涂层的涂层/底材金属的界面区,两涂层体系均进入腐蚀中期。由容抗弧半径大小和腐蚀效率可以看出,改进后的方法改性后制备的涂层在此阶段对腐蚀介质的阻隔能力明显大于常规方法改性后制备的涂

层,且前者的缓蚀效率可达 92.76%。在浸泡第 30 d 后,2 种方法制备的涂层均出现了韦伯阻抗,说明此时已经形成宏观孔,金属-涂层界面区腐蚀加快形成新的扩散层,涂层进入腐蚀后期,此时改进后的方法改性后制备的涂层的缓蚀效率仍可达 70.44%,而传统方法制备的涂层仅为 40.42%。从缓蚀效率和各时期 Nyquist 图可以看出,采用改进后的方法改性后制备的涂层的防腐性能明显比采用常规方法改性后制备的涂层更优异。在 Bode 图中,0.1 Hz 处的绝对阻抗模量值 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 能够反映涂层防腐性能的优劣^[26],当 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}} > 10^6 \Omega/\text{cm}^2$ 时,涂层具有一定的防腐能力;反之,涂层则失效。由不同浸泡时间的 Bode 图可以看出,在浸泡 1 h 时,两涂层均为底材金属提供了优良的阻隔作用,随着浸泡时间的增加,腐蚀介质渗入涂层,涂层电阻逐渐减小,曲线朝低频方向移动, $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 降低。采用改进后的方法改性后制备的涂层的 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 均大于常规方法改性后制备的涂层,说明采用改进后的方法改性后制备的涂层的防腐能力优于常规方法改性后制备的涂层。综上,可以看出采用改进后的方法改性后制备的低吸水率涂层的防腐能力显著强于常规方法改性后制备的涂层,说明采用改进后的方法改性后的低吸水率基体更适用于在海洋等严苛腐蚀环境下的防腐涂层。

3 结论

1) 研制的组合胺固化剂 D230 和 AEP 与其他固化剂相比,其固化产物具有更优异的力学性能。力学分析表明,组合胺固化剂中 D230 含量对弹性体的微观结构和本体强度几乎没有影响。拉伸强度等力学性能受固化剂含量的影响较小,而与钢材的黏结强度随 D230 含量的递增而增加,当固化剂中 D230 的质量分数为 84%时,黏结强度最大。

2) 与传统方法相比,采用改进后的方法改性的聚硫橡胶与环氧树脂,由于相容性更好,交联度更高,故其固化产物的力学性能良好、饱和吸水率极大降低且防腐性能有较大幅度的提高。

3) 耐水性和防腐性能研究表明,采用 D230/AEP 组合胺固化剂和改进后的方法改性的基体吸水率极低且已具备良好的防腐性能;仅 50 μm 厚的涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 7 d,其 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 值依然接近 $10^8 \Omega/\text{cm}^2$,可以满足重防腐涂料中聚合物基体的使用要求。

参考文献:

- [1] SU Man-rong, HUANG Fu-chuan, TANG Xing-zhong, et al. A Composite Scales Heavy Anti-Corrosion Coatings Use in the Marine Structural Facilities[J]. Advanced Materials Research, 2013, 718-720: 1861-1866.
- [2] 潘巍, 李瑜, 孙昭宜, 等. 环氧树脂基重防腐涂料的研究进展[J]. 弹性体, 2020, 30(5): 70-74.
PAN Wei, LI Yu, SUN Zhao-yi, et al. Progress of Epoxy-Based Heavy-Duty Anticorrosive Coating[J]. China Elastomerics, 2020, 30(5): 70-74.
- [3] AHMED N M, ABD EL-GAWAD W M, SOUAYA E M R. Evaluation of the Anticorrosive Performance of Epoxy Coatings Containing New Core/Shell Pigments[J]. Pigment & Resin Technology, 2018, 47(2): 116-126.
- [4] KARIM A A, KADER E E, HAMOD A A, et al. Mechanical Properties of a Hybrid Composite Material (Epoxy-Polysulfide Rubber) Reinforced with Fibres[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 433: 012050.
- [5] AL-RAZAQ I A, SHAMUKH M Z. Study the Effect of Different Reinforcements on the Damping Properties of the Polymer Matrix Composite[J]. Al-Khawarizmi Engineering Journal, 2017, 12(3): 43-47.
- [6] MAHMOOD I A, SHAMUKH M Z. Characteristics and Properties of Epoxy/Polysulfide Blend Matrix Reinforced by Short Carbon and Glass Fibers[J]. Polymer Science, 2017, 20(1): 80-87.
- [7] ABOOD A N, FARHAN M M, FADHIL A T. Mechanical Properties of Carbon/Polypolypropylene Fiber Reinforced Rubber-Modified Epoxy System[J]. Chemistry and Materials Research, 2015, 17(2): 52-56.
- [8] PYRIKOV A V, LOIKO D P, KOCHERGIN Y S. Modification of Epoxy Resins with Liquid Polysulfide and Carboxylated Butadiene Rubbers[J]. Polymer Science Series D, 2010, 3(3): 185-189.
- [9] 李瑜, 邓金飞, 孙昭宜, 等. 端氨基聚硫橡胶增韧改性环氧树脂[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6): 100-104.
LI Yu, DENG Jin-fei, SUN Zhao-yi, et al. Epoxy Resin Toughened by Amino-Terminated Polysulfide Rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6): 100-104.
- [10] 吴琦, 吉虎, 段然, 等. 聚硫橡胶改性环氧/环硫树脂复合防腐涂料的制备[J]. 涂料工业, 2016, 46(3): 32-36.
WU Qi, JI Hu, DUAN Ran, et al. Preparation of Polysulfide Rubber Modified Epoxy/Episulfide Resin Composite Anticorrosive Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2016, 46(3): 32-36.
- [11] 李瑜, 邓金飞, 孙昭宜, 等. 聚硫橡胶改性环氧树脂研究[J]. 热固性树脂, 2019, 34(2): 51-55.
LI Yu, DENG Jin-fei, SUN Zhao-yi, et al. Study on the Modification of Epoxy Resin by Polysulfide Rubber[J]. Thermosetting Resin, 2019, 34(2): 51-55.
- [12] 金韬, 陆晓峰, 朱晓磊. 基于正交试验的 E51/T31 清漆的制备及其综合性能优化[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(18): 1032-1036.
JIN Tao, LU Xiao-feng, ZHU Xiao-lei. Preparation of E51/T31 Varnish and Optimization of Its Comprehensive Performance Based on Orthogonal Test[J]. Electroplating & Finishing, 2015, 34(18): 1032-1036.
- [13] 陈健健, 程冠之, 苏畅, 等. 潮湿环境下混凝土涂层用环氧树脂/胺体系吸水性及其服役失效机制研究[J]. 化

- 学与黏合, 2019, 41(1): 5-8.
- CHEN Jian-jian, CHENG Guan-zhi, SU Chang, et al. Research on the Water Absorption and Service Failure Mechanism of Epoxy/Amine System under Wet Environment[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2019, 41(1): 5-8.
- [14] 高新华, 刘伟, 王鹏, 等. 深海环境下环氧树脂吸水机理研究[J]. *中国涂料*, 2013, 28(11): 25-29.
- GAO Xin-hua, LIU Wei, WANG Peng, et al. Studies on Water Absorbing Mechanism of Epoxy Resin in Deep Sea[J]. *China Coatings*, 2013, 28(11): 25-29.
- [15] 陈晨阳, 李仙会, 马颖琦, 等. 环氧树脂基固体浮力材料的吸水性及压缩性[J]. *理化检验(物理分册)*, 2018, 54(6): 390-394.
- CHEN Chen-yang, LI Xian-hui, MA Ying-qi, et al. Water Absorption and Compressibility of Solid Buoyancy Materials Based on Epoxy Resins[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing)*, 2018, 54(6): 390-394.
- [16] 于海洋. 近临界水中环氧树脂网络与水相互作用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- YU Hai-yang. The Investigation about Interactions between Water and Epoxy Resin Network in Near-Critical Water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [17] 陈晨阳, 李仙会, 马颖琦, 等. 环氧树脂及环氧树脂基固体浮力材料吸水性研究进展[J]. *理化检验(物理分册)*, 2018, 54(3): 157-161.
- CHEN Chen-yang, LI Xian-hui, MA Ying-qi, et al. Research Progress on Water Absorption of Epoxy Resin and Epoxy Resin Based Solid Buoyancy Materials[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing)*, 2018, 54(3): 157-161.
- [18] 吕耀辉, 刘玉欣, 何东昱, 等. 电化学阻抗技术在金属腐蚀及涂层防护中的研究进展[J]. *电镀与精饰*, 2018, 40(6): 22-28.
- LV Yao-hui, LIU Yu-xin, HE Dong-yu, et al. Development on Electrochemical Impedance Spectroscopy Technology in Metal Corrosion and Coating Anticorrosion[J]. *Plating & Finishing*, 2018, 40(6): 22-28.
- [19] 徐安桃, 李锡栋, 周慧. EIS 评价有机涂层防腐性能的应用研究进展[J]. *装备环境工程*, 2018, 15(6): 48-52.
- XU An-tao, LI Xi-dong, ZHOU Hui. Research Progress on the Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Performance Evaluation of Organic Coating[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2018, 15(6): 48-52.
- [20] 杨学轩. 含导电颗粒涂层在盐水中失效过程的 EIS 特征及快速评价方法[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- YANG Xue-xuan. EIS Characteristics and Rapid Evaluation Method of Failure Process of Conductive Particle Coating in Brine[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [21] JIA Zhong-qiu, LIANG Qiu-ying, TIAN Qiu-yue, et al. Corrosion Behavior of Three Ag-50Cu Alloys Prepared by Different Processes in NaCl Solutions[J]. *Rare Metals*, 2017, 36(1): 61-68.
- [22] ZHAO Qing-he, LIU Wei, ZHU Yi-chun, et al. Effect of Small Content of Chromium on Wet-Dry Acid Corrosion Behavior of Low Alloy Steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2017, 30(2): 164-175.
- [23] JOHN S, JOSEPH A, KURUVILLA M, et al. Inhibition of Mild Steel Corrosion Using Chitosan-Polyvinyl Alcohol Nanocomposite Films by Sol-Gel Method: An Environmentally Friendly Approach[J]. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 2016, 3(1): 1-9.
- [24] LIU Wei-ming, LIU Jia, PAN Hong-bo, et al. Synergistic Effect of Mn, Cu, P with Cr Content on the Corrosion Behavior of Weathering Steel as a Train under the Simulated Industrial Atmosphere[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155095.
- [25] MAJD M T, RAMEZANZADEH M, BAHLAKEH G, et al. Steel Corrosion Lowering in Front of the Saline Solution by a Nitrogen-Rich Source of Green Inhibitors: Detailed Surface, Electrochemical and Computational Studies[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 254: 119266.
- [26] AMMAR S, MA I A W, MUHAMMAD F M S, et al. Electrochemical Studies of 1,2,3-Benzotriazole Inhibitor for Acrylic-Based Coating in Different Acidic Media Systems[J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(6): 1-9.
- [27] PARK J H, LEE G D, NISHIKATA A, et al. Anticorrosive Behavior of Hydroxyapatite as an Environmentally Friendly Pigment[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(5): 1087-1095.

责任编辑: 万长清

(上接第 218 页)

- [21] LIU Xue-hui, GUO Jian-jun, CHENG Yu-chuan, et al. Synthesis and Electrorheological Properties of Polar Molecule-Dominated TiO_2 Particles with High Yield Stress[J]. *Rheologica Acta*, 2010, 49(8): 837-843.
- [22] SKORB E V, SKIRTACH A G, SVIRIDOV D V, et al. Laser-Controllable Coatings for Corrosion Protection[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(7): 1753-1760.
- [23] ZHAI Lan-lan, WANG Yan, PENG Feng, et al. Synthesis of TiO_2 - SiO_2 /Waterborne Polyurethane Hybrid with Amino-Siloxane Terminated via a Sol-Gel Process[J]. *Materials Letters*, 2012, 89: 81-85.
- [24] ZHELUDKEVICH M L, SALVADO I M, FERREIRA M G S. Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of Metals[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(48): 5099.
- [25] RADHAKRISHNAN S, SIJU C R, MAHANTA D, et al. Conducting Polyaniline-Nano- TiO_2 Composites for Smart Corrosion Resistant Coatings[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(4): 1249-1254.
- [26] MAIA F, TEDIM J, LISENKOV A D, et al. Silica Nanocontainers for Active Corrosion Protection[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(4): 1287-1298.
- [27] CHENAN A, GEORGE R, MUDALI K. Nanocontainer Impregnated Self-Healing Coatings for Active Corrosion Protection of Modified 9Cr-1Mo Ferritic Steel[J]. *Corrosion*, 2015: 1829.

责任编辑: 万长清