

矽烷偶联剂改性环氧玻璃鳞片涂料

李春 李运德 黄哲龙

(中国一航材料院北京航材百慕新材料技术工程有限公司 100095)

刘军 (苏州建筑科学研究院 215004)

刘淑英 (中国建筑东北设计研究院 110003)

摘要: 在论述矽烷偶联剂 KH-560 结构特征、以及与玻璃鳞片和环氧树脂作用机理的基础上,通过对环氧玻璃鳞片涂料的结构粘度、漆膜耐介质性能以及内聚力的试验研究,分析证明了 KH-560 能够显著降低涂料的结构粘度,改善漆膜的防腐蚀性性能,提高其内聚力。

关键词: KH-560,改善,结构粘度,防腐蚀,内聚力

1 引言

自 1957 年玻璃鳞片涂料在美国研制成功以来,该项技术已在海洋钻井平台、大型海轮以及炼油厂输油管道等领域得到了广泛的应用。在环氧玻璃鳞片涂料中,作为主体的玻璃鳞片和环氧树脂之间的相互浸润性对漆膜的防腐蚀效果起决定作用。本文论述了矽烷偶联剂 KH-560 与玻璃鳞片和环氧树脂的作用机理,通过试验分析,证明了 KH-560 矽烷偶联剂改善环氧玻璃鳞片漆膜性能的本质。

2 KH-560 的结构特征和粘结理论

2.1 KH-560 的结构特征

矽烷偶联剂 KH-560 同时具有能与无机材料结合的反应性基团 ($-OCH_3$) 和与有机材料结合的反应性基团 ($-CHOCH_2$)。在乙醇溶液或酸性的水溶液中 KH-560 会发生水解,生成硅氧醇烷。水解过程如下:

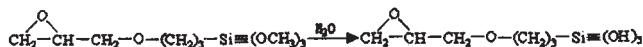


图 1 KH-560 的水解

2.2 KH-560 与玻璃鳞片和环氧树脂的粘结理论

许多学者曾验证了偶联剂与玻璃和热固性树脂之间存在化学键。根据化学键理论,矽烷偶联剂 KH-560 含有两种性质不同的可水解基团和有机官能团,可水解基团能与玻璃鳞片表面的硅醇基团发生化学反应,通过共价键与玻璃结合;同时在胺固化环氧树脂体系中,KH-560 与胺固化剂发生有限的共聚反应,并与环氧树脂形成互穿聚合物网络结构。因此,起媒介作用的 KH-560 将玻璃鳞片和环氧树脂有机地结合在一起,从

而获得很强的界面结合。

3 KH-560 对环氧玻璃鳞片的改性

3.1 KH-560 与玻璃鳞片表面的化学键

玻璃鳞片表面极性较高,在制造与存放过程中易受潮或污染,导致玻璃鳞片表面与环氧树脂间的浸润能力下降,影响两者的粘结。因此,采用 KH-560 矽烷偶联剂对玻璃鳞片进行表面处理以改善环氧树脂与玻璃鳞片的浸润性十分重要。

KH-560 水解后与玻璃鳞片表面的羟基形成氢键,然后脱水醚化生成具有较大键能的 Si-O-Si 键(其主要过程如下)。

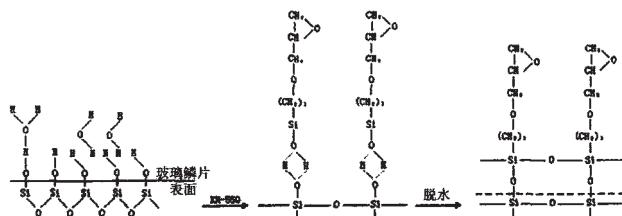


图 2 KH-560 处理的玻璃鳞片表面

3.2 KH-560 对漆膜耐介质性能的改善

本试验采用胺固化环氧树脂成膜体系,80 目玻璃鳞片的 15% 掺量,测试其在不同的腐蚀性介质中质量增重,以验证其中表面处理剂 KH-560 的偶联作用(见表 1)。

表 1 环氧玻璃鳞片涂膜的耐介质性能

玻璃鳞片类型	10% H ₂ SO ₄	10% NaOH	10% NaCl	H ₂ O
1 #	2.95%	1.60%	1.71%	1.53%
2 #	9.41%	2.40%	2.39%	2.06%

注:1# 为经 KH-560 表面处理的玻璃鳞片;
2# 为未作任何表面处理的玻璃鳞片

表 1 结果表明,经 KH-560 表面处理后,玻璃鳞片漆膜的耐介质性能明显优于未经处理的。这是因为未经表面处理的玻璃鳞片具有较高的亲水极性,它与环氧树脂的浸润性不良,容易造成腐蚀性离子在玻璃鳞片与环氧树脂界面间的渗透、迁移,而表面处理后,玻璃鳞片表面与 KH-560 生成 Si-O-Si 键以及氢键,克服了玻璃表面亲水性带来的不利影响,提高了屏蔽和抑制腐蚀性介质渗透的能力,最大限度的发挥了涂膜的覆盖效果,使得涂膜的防腐蚀性能显著提高。

3.3 KH-560 对漆膜内聚力的影响

KH-560 硅烷偶联剂能够显著提高涂膜的内聚力以及对基材的附着力。表 2 为 (GB 5210-1985) 涂膜拉开法附着力的测试结果。拉开法破坏有三种可能的形式:涂膜与基材之间粘结的破坏,涂漆膜的内聚破坏,涂膜和粘合剂之间的破坏,以及可能发生的混合破坏。本试验过程中均从涂膜内部断裂,属于内聚破坏。

表 2 KH-560 用量对漆膜附着力的影响

KH-560 添加量 / %	0	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25
附着力 (拉开法) / MPa	12.66	14.67	15.32	15.98	16.20	16.10

表 2 中,随着 KH-560 含量的增加涂膜与基材的附着力逐渐增大。含量 1.0% 时附着力达到最大值,然后趋于稳定。这是由于 KH-560 硅烷偶联剂除了与玻璃鳞片表面化学成键外,它的环氧官能团还与胺固化剂发生了有限的共聚反应,在环氧树脂—玻璃鳞片界面上与环氧树脂固化体系形成 IPN 互穿聚合物网络结构,极大地提高了漆膜的内聚力。当 KH-560 含量增加时,界面上的 IPN 结构也在增加,漆膜的内聚力随之升高,而达到一定量后,延伸到环氧树脂的 IPN 结构对界面粘结力不再起主导作用,使得拉开强度达到最大值后趋于稳定。

3.4 KH-560 对涂料结构粘度的影响

由于硅烷偶联剂 KH-560 的表面能较低,润湿能力较高,能均匀地分布在无机填料表面。因此它不仅能够显著改善玻璃鳞片的润湿分散性,降低涂料的粘度(见图 3),而且提高了涂料的刷涂性能,使其流平性得以改善。

由图 3 可知,随着 KH-560 含量的增加,涂料的动力粘度逐渐降低。因为 KH-560 的粘度和表面张力较低,对玻璃鳞片的接触角很小,能够将其完全润湿。然后 KH-560 的两种官能团分别取向极性相近的玻璃和环氧树脂表面,从而改善玻璃鳞片与环氧树脂的浸润性能,

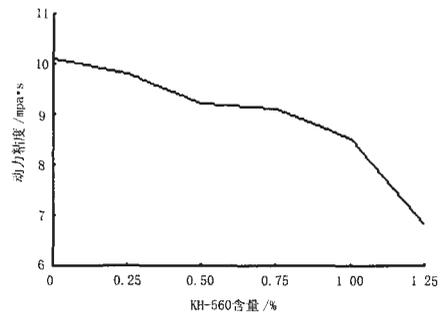


图 3 涂料中不同 KH-560 含量的动力粘度曲线

致使涂料的结构粘度下降,流平性提高。

4 结语

KH-560 不仅能在玻璃鳞片表面产生 Si-O-Si 键及氢键,其环氧官能团还会与胺固化剂发生有限的共聚反应,在环氧树脂—玻璃鳞片界面上与环氧树脂固化体系形成 IPN 互穿聚合物网络结构。

经 KH-560 表面处理的玻璃鳞片能够提高涂膜的屏蔽性能和抑制腐蚀性介质渗透的能力,最大限度地发挥鳞片的覆盖效果,使得涂膜的抗渗透性能显著提高。

随着 KH-560 含量的增加,环氧玻璃鳞片漆膜的内聚力也在升高,当含量 1.0% 时内聚力达到最大,随后其含量再增加漆膜的内聚力趋于稳定。

KH-560 的粘度和表面能较低,能够显著改善玻璃鳞片的润湿分散性,改善玻璃鳞片与环氧树脂的浸润性能,使涂料的结构粘度下降,流平性提高。

【参考文献】

- 文建国. 环氧玻璃鳞片重防腐涂料. 东莞理工学院学报, 2000 (12): 39
- 余剑英, 周祖福, 闻荻江. 纤维表面处理与基体改性对连续玻纤增强聚丙烯力学性能的影响. 复合材料学报, 2000 (8): 6
- 刘立洵, 李俊伟, 张志谦, 黄玉东. 玻璃纤维 / 聚丙烯复合材料界面研究. 材料科学与工艺, 2000 (6): 105
- 袁建君, 刘智恩, 薛明俊, 应晨琦. 玻璃鳞片 / 环氧树脂复合材料的界面优化研究. 材料工程, 1997 (5): 23
- Ishida H, Koenig JL. J Polym Sci, 1970 (17): 615
- 化学工业标准汇编 涂料与颜料 2003. 北京: 中国标准出版社, 2003