

热场辅助机械力化学法制备界面化学键合防腐涂层

孟凡帝, 万心语, 蔡亚慧, 刘莉
(东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 涂料体系中填料/树脂的界面相容性是提高涂层防护性能的关键。有机防腐涂层中常用的云母填料经过处理后,采用常温、不同温度热场辅助条件下的机械力化学法制备云母-环氧树脂改性填料,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)等测试评价了填料/涂层界面化学键合的可行性。结果表明,热场辅助机械力化学法可实现常规情况下树脂与云母不易进行的化学反应。通过耐蚀测试证明了添加改性云母的环氧涂层具有更优异的耐蚀性能,同时探讨了改性云母填料对涂层的作用机理,为热场辅助机械力化学法调控环氧涂层防腐性能研究提供了理论依据。

关键词: 防腐涂层;界面化学键合;环氧树脂;云母;热场辅助机械力化学

中图分类号: TG 174.4 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2025)08-0113-11

Interface Chemical Bonded Anticorrosion Coatings of Prepared by Thermal Field-Assisted Mechanochemistry

MENG Fan-di, WAN Xin-yu, CAI Ya-hui, LIU Li

(School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: MENG Fan-di, E-mail: fandimeng@mail.neu.edu.cn)

Abstract: The interfacial compatibility of fillers/resins in coating systems is the key to improving the protection performance of coatings. Mica fillers commonly used in organic anticorrosive coatings were first processed, and mica-epoxy resin modified fillers were prepared by mechanochemistry methods under the auxiliary conditions of normal temperatures and different temperature thermal fields. The feasibility of interfacial chemical bonding between fillers and coatings was evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). The results show that thermal field-assisted mechanochemistry can realize the chemical reaction between resin and mica, which is difficult to proceed under normal conditions. The corrosion resistance test proves that the epoxy coating with modified mica has better corrosion resistance, and the action mechanism of modified mica filler on the coating is discussed, which provides a theoretical basis for the study of thermal field-assisted mechanochemical control of the corrosion resistance of epoxy coating.

Key words: anticorrosive coating; interfacial chemical bonding; epoxy resin; mica; thermal field-assisted mechanochemistry

海洋、航空航天、冶金和能源等领域离不开金属材料的应用。随着工业化进程的加速,金属材料在服役过程中面临的腐蚀问题日益凸显,不仅影响设备设施的使用寿命,还可能导致严重的安全隐患。因此,开发高效的防腐涂层技术成为材料科学领域重要的研究方向之一^[1-4]。目

前,防腐涂层技术主要包括有机涂层、无机涂层和复合涂层等。其中,环氧类涂层因其优异的阻隔性能和耐化学腐蚀性,成为应用广泛的有机防腐涂层之一^[5-7]。有机涂料中往往添加多种无机填料以提高涂层屏蔽性及致密性,无机填料一般通过作用类型被区分为两种:①物理屏障

收稿日期: 2024-11-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52271052); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2402012); 辽宁省自然科学基金资助项目(2023-MSBA-043)。

作者简介: 孟凡帝(1988—),男,黑龙江大庆人,东北大学副教授,博士生导师。

型,如氧化铁红^[8]、沉淀硫酸钡^[9]、云母等,通过物理阻隔作用延缓腐蚀介质的渗透;②化学活性型,如石墨^[10]、三聚磷酸铝^[11]、改性磷酸锌^[12]等,通过化学反应或电化学作用抑制腐蚀.随着技术的进步和环保要求的不断提高,防腐涂料配方研发向着更高固体含量的方向发展,高固体组分有机涂料中的固体质量分数可达60%~80%^[13-14].然而,无机填料与有机涂料的浸润性往往不佳,填料/树脂的界面相容性问题直接制约着涂料高固体组分化趋势的发展.更多无机填料的加入势必导致涂层结构中大量颗粒团聚及孔洞缺陷的生成,涂层性能不升反降.因此,如何改善涂料体系中填料/树脂的界面相容性、提高环氧防腐涂层的界面结合强度和整体性能成为当前研究的热点.

无机填料的表面改性是提高填料与树脂之间界面相容性的重要手段,主要包括偶联剂改性^[15]、表面接枝聚合^[16-17]和热处理^[18]或等离子体处理^[19]等.Hu等^[20]采用化学方法将聚乙烯乙二醇-马来酸酐-丙烯酸接枝到云母填料表面,从而促进填料在涂层中的分散.Meng等^[21]在90℃,2h反应条件下通过甲苯二异氰酸酯实现云母和环氧树脂E44的化学键合.通过表面改性可以在填料表面引入有机官能团,从而提高其与树脂的相容性,改善填料在树脂基体中的分散性和结合力.虽然这些方法能够有效增强填料与有机涂层之间的界面相容性,但复杂的化学工艺、较高的成本及较低的产量大都难以满足工业化需求.因此,寻找一种简单高效的处理方法是涂料制备研究领域亟待解决的问题.

机械力化学法是一种通过机械力引发化学反应的技术,在化工、冶金等领域得到广泛的应用,近年来在材料科学领域受到关注.通过机械力粉碎、研磨、压力、冲击等多重作用,可使物质受到激活作用,以达到颗粒及晶粒细化、结晶状态变化或化学变化的目的^[22-23].机械力化学法常用于诱导在正常条件下不利于进行的固相反应,具有效率高、环保、能耗低等优点.因此,如能通过机械力化学法实现涂层与填料的化学结合,则可极大改善涂层的界面强度,提升涂层防护性能.Liu等^[23]采用高温球磨对氧化铁进行了改性,其结果表明氧化铁和环氧树脂之间发生了接枝反应.本团队前期研究结果表明^[24],加热至一定温度时机械力可以促进云母与环氧树脂的化学键合.然而,机械力化学法在涂层领域的应用报

道仍然有限,对于该技术实现填料化学改性的反应条件、作用机理、影响因素仍不十分清楚,无法为涂料制备过程优化提供相关依据,亟待进一步深入研究.

本文选取有机防腐涂层中常用的片状阻隔型云母填料作为研究对象,采用常温、不同温度热场辅助条件下的机械力化学法制备云母-环氧树脂改性填料,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)等多种测试评价了填料/涂层界面化学键合的可行性.分析了温度、机械力对该化学反应的作用.通过耐蚀测试证明了添加改性云母的环氧涂层具有更优异的耐蚀性能,同时探讨了改性云母填料对涂层的作用机理,为实现热场辅助机械力化学法调控环氧涂层防腐性能研究提供理论依据.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

本文所用云母填料是平均粒径为25 μm的绢云母粉(河南博润新材料科技有限公司,中国).用于制备有机涂料的E44环氧树脂、聚酰胺及溶剂二甲苯的质量比为1:0.8:0.4.待涂装基体的金属材料选择Q235钢片,样品尺寸为50 mm×50 mm×2 mm,化学成分见表1.钢片在涂层涂覆前使用23 μm砂纸打磨,经乙醇、丙酮清洗干燥后放入干燥皿中备用.其余所用试剂购自国药集团化学试剂有限公司.

表1 Q235钢的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of Q235 steel
(mass fraction) %

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.17	0.35	1.40	0.012	0.015	余量

1.2 实验方法

机械力化学法制备改性填料的步骤如下:将环氧树脂和云母按质量比为1:1进行混合;将该混合料加入500 mL的球磨罐中,同时加入球料比为5:1的玛瑙球作为研磨介质;将球磨罐固定于实验室自制可加热球磨机的工作腔室中进行机械力化学实验(图1);按预定实验流程设定好球磨时间、球磨转速及实验温度;实验结束时,将反应混合物用有机溶剂二甲苯反复过滤和洗涤至少3次,用于除去云母表面物理吸附的环氧树脂;改性后的填料在60℃烘箱中干燥24 h,放入干燥皿中待用.

制备云母/环氧树脂涂层的方法如下:将 10 g 环氧树脂溶于 4 g 有机溶剂中并搅拌均匀,待环氧树脂完全溶解后,称取 1 g 填料粉末加入装有上述溶液的烧杯中,机械搅拌 10 min 使填料粉末与环氧树脂溶剂混合均匀;通过适当超声处理以减少填料颗粒间的团聚后,取 8 g 聚酰胺固化剂加入烧杯中,再次进行 20 min 的机械搅拌,随后

超声处理 20 min;将烧杯中的涂料均匀刷涂至预先准备好的 Q235 钢片或硅胶板上,分别制成涂层/金属样品及自由膜样品备用;最后将涂覆好的样品置于 30 °C 烘箱中干燥 24 h,然后在 60 °C 条件下干燥 48 h 后放入干燥皿中备用.制得的涂层干膜厚度为 $(250 \pm 10) \mu\text{m}$.



图 1 可加热球磨机的结构

Fig. 1 Structure of heatable ball mill

采用 FTIR 检测云母表面的环氧官能团,其波数为 $500 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$.采用热重分析仪分析加热过程中有机树脂在改性云母表面的降解过程.透射电镜用于观察云母粉表面的微观结构.将改性后的云母粉分散于溶剂中,超声处理 10 min 制备悬浮液,可用于沉降实验的观察.采用激光粒度分析仪分析样品的颗粒尺寸.涂层样品浸泡在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中,进行电化学阻抗谱测试.测试采用三电极体系,工作电极为涂层/金属样品,对电极为 Pt 片,其尺寸为 $40 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$,测试过程中将饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,测试频率为 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$,在开路电位下进行测量,同时为了减少噪声干扰,增加了信噪比,测量所用初期扰动信号为 50 mV,后期为 30 mV(为了减少来自外界的电磁信号干扰,测试过程均在屏蔽箱内完成).实验过程中所有样品的电化学测试工作均在室温条件下进行.电化学数据采集完毕后,将数据导入 ZSimpWin 软件后进行拟合分析.采用扫描电镜观察涂层样品横截面的微观形貌.

2 实验结果与讨论

2.1 热场辅助机械力化学法对云母/环氧树脂涂层化学键合的可行性研究

为探究热场及机械力化学法对云母/环氧树脂涂层间化学键合的可行性及作用,分别开展

了常温条件下机械力化学、纯加热条件及热场-机械力化学处理下云母填料与环氧树脂混合改性的实验.首先,在常温条件下采用机械球磨处理云母和环氧树脂混合物.通过检测样品分子对红外特征峰的吸收情况分析分子主要包含的化学键和官能团.如图 2a 所示,与未处理的天然云母红外光谱相比,不同转速条件下常温机械力化学处理云母的红外光谱均未发生明显变化.处理前后云母红外特征峰主要集中于 $3\,620 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,420 \text{ cm}^{-1}$ (—OH 伸缩振动峰)、 $1\,020 \text{ cm}^{-1}$ (Si—O—Si 伸缩振动峰)、 770 cm^{-1} (Si—O 伸缩振动峰).上述特征峰均为云母自身所带官能团相关的红外特征峰,并未出现环氧 E44 相关的化学键或官能团特征峰,这表明在当前实验条件下云母表面经洗涤后没有环氧树脂存在,即环氧树脂并未与云母发生化学接枝反应.为进一步验证云母表面是否接枝环氧树脂,对同批云母样品进行了 TGA 测试与水接触角测试.研究表明,环氧树脂自身的热重曲线会在 $0 \sim 300 \text{ °C}$ (内部水分子及其他杂质的高温分解)和 $300 \sim 600 \text{ °C}$ (环氧基团及相关碳骨架分解)出现明显变化,而 $600 \sim 800 \text{ °C}$ 以后仅剩余碳骨架高温分解后无法燃烧挥发的物质,TGA 曲线趋于平缓.根据图 2b 结果,天然云母及不同机械力化学转速处理下的 TGA 曲线并未表现出上述明显的阶段变化.当 TGA 测试温度达到 600 °C 以后,各样品剩余质量均保持在 98%~99%,即失重率差异小于 1%,

可认为常温机械力球磨处理后的云母样品与天然云母的 TGA 曲线并无明显区别,云母表面没有存留包覆环氧树脂.另一方面,填料粉末的接触角图像(图 2c)表明,天然云母接触角约为 24.7° ,具有较差的疏水亲油特性,因此一般情况下云母与有机物之间的界面相容性差.最后,常

温机械力处理后的各个云母样品表面接触角并未有较大提升,经 800 r/min 处理后其数值也仅为 38.2° ,说明常温机械力球磨后的云母表面亲水疏油特性并未发生明显改变.综合以上结果可得出,常温条件下一定转速范围内的机械球磨无法实现云母与环氧树脂的化学键合.

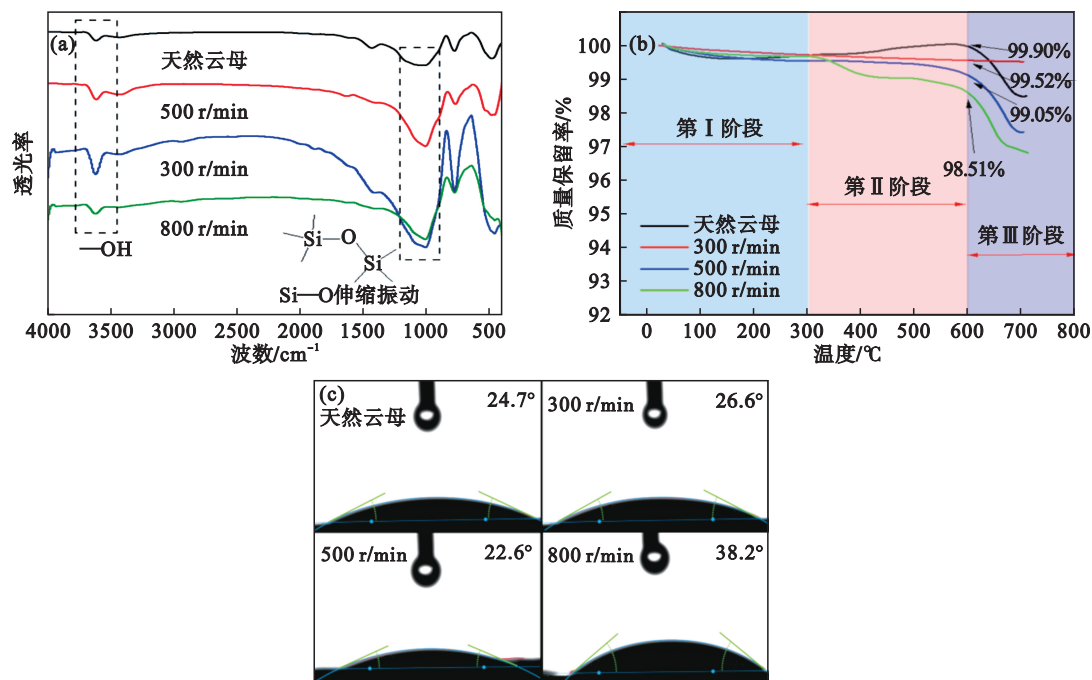


图 2 天然云母与常温下不同转速机械力化学处理云母后的粉末表征结果

Fig. 2 Powder characterization results of untreated mica and mechanochemically treated mica at different rotational speeds at room temperature

(a)—填料粉末的红外光谱;(b)—填料粉末的热重结果;(c)—填料粉末的接触角结果.

采用直接高温加热的方法处理简单搅拌均匀后的云母/环氧树脂混合物.从 $80\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 设置不同的温度条件分别进行实验.图 3a 为不同温度加热处理后粉末的红外光谱.如图所示,除天然云母的相关特征峰外, $140\text{ }^\circ\text{C}$ 及其以上温度处理粉末的红外谱上出现明显新的红外特征峰 ($120\text{ }^\circ\text{C}$ 粉末的红外光谱变化不明显).其中 2970 , 2920 和 2810 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 对应的伸缩振动峰; 1620 和 1510 cm^{-1} 为苯环的伸缩振动峰.这些高温处理后的红外光谱中出现的新特征峰明显不属于云母填料,而是与环氧 E44 中的官能团红外特征峰重合,说明温度高于 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温化学处理可在云母表面成功接枝环氧树脂,即该实验采用高温化学接枝改性云母所需温度的临界阈值约为 $140\text{ }^\circ\text{C}$.当加热至 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 及以上温度时,足够的能量可以跨越化学反应能量壁垒以完成接枝改性.图 3b 为高温化学处理后云母的热重曲线.如图所示,天然云母失重曲线较为平缓,失重

率较小.经 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的云母失重率虽然具有一定的阶段性变化,但总体失重率仍较小,改性效果不明显. $140\text{ }^\circ\text{C}$ 改性时,样品失重率有所提升但仍小于 2% .随着温度的升高,样品失重率持续增大.尽管如此,当温度达到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时,其失重率也没有升高很多,说明高温加热条件下云母表面接枝的环氧树脂含量一直较少.接触角分析结果表明(图 3c),高温化学处理后的云母表面接触角数值变化与热重变化规律相吻合,即变化趋势随温度升高逐渐增大.当改性温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时,接触角为 34.3° ,仍表现为明显的亲水疏油性能.当改性温度为 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 时,接触角已接近 50° .随温度上升,接触角数值大幅提高.改性温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时,接触角为 80.6° ,表明高温化学处理在一定程度上改变了云母表面的亲水性,这是由于其表面包覆的环氧树脂造成的.综上所述,依靠单纯加热可以实现云母/环氧树脂之间的化学键合,但其对加热温度要求较高且接枝效率不高.

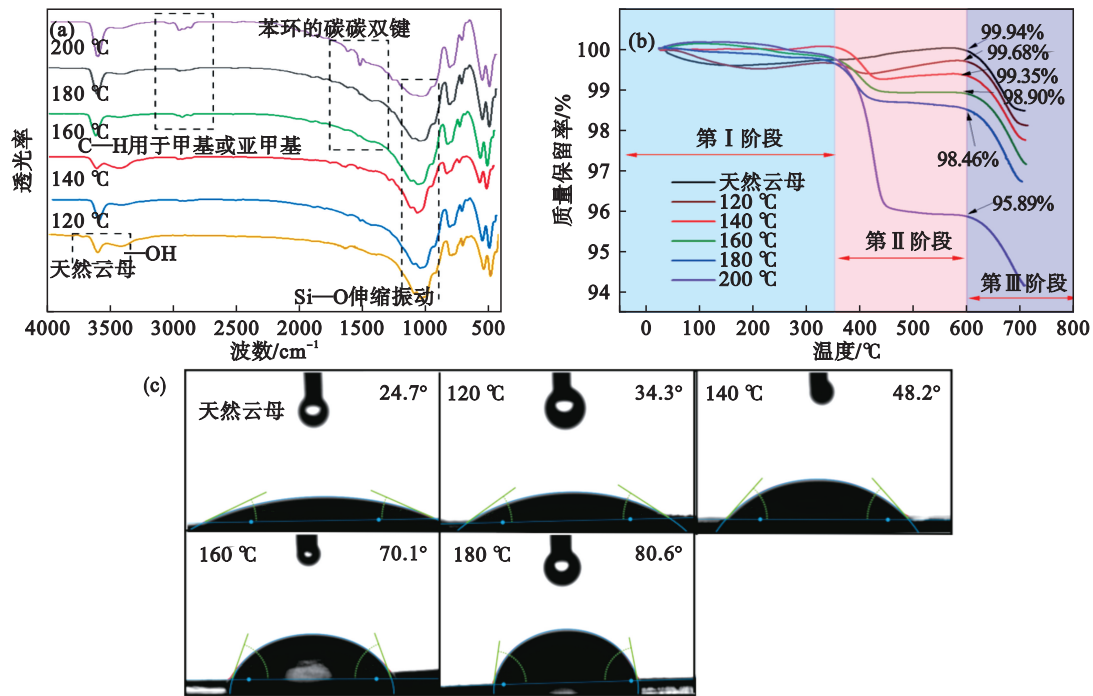


图 3 天然云母与不同温度加热处理后的云母粉末表征结果

Fig. 3 Characterization results of untreated mica and heated mica at different temperatures

(a)一填料粉末的红外光谱; (b)一填料粉末的热重结果; (c)一填料粉末的接触角结果.

采用热场-机械力化学法处理填料,从实验结果可知(图 4a),80 °C,500 r/min 条件下的红外曲线与天然云母红外光谱相比,尽管甲基、亚甲基有特征峰出现的趋势,但代表苯环碳碳双键的特征峰几乎没有出现,表明该条件下的云母没有实现表面改性;在改性温度提高到 120 °C 及更高温度后,谱中均出现了对应于环氧树脂特有的官能团特征峰,可认为这些实验温度条件下填料均实现了表面改性.TGA 实验结果表明(图 4b),当温度在 120 °C 及以下时,填料的质量变化都不明显,这表明在可发生反应的温度以下,反应体系没有达到相应的反应能垒,所以不能直接进行反应,导致 TGA 曲线在此温度区间的失重不明显;当机械力球磨升温到 160 °C 时,其失重率达到 8.9%,明显高出其余对照组,表明其表面接枝了一定量的树脂.接触角结果(图 4c)表明,80 °C,500 r/min 条件下样品表面接触角数值较低,表现为亲水疏油性能;随处理温度的提高,接触角角度均呈现不同程度增加,表明样品亲油性能得到提高.综上可认为,单纯高温处理填料改性所需的最低温度要求大致为 140 °C,而通过机械力球磨和加热的协同处理,120 °C 即可实现云母的表面化学改性,且接枝量也有明显提升.分散性采用 7 d 沉降测试进行观察,如图 4d 所示.可以看出,天然云母已经发生明显的沉降,沉降瓶内云

母几乎全部沉底,表明静置时云母颗粒分散性不好,容易沉降团聚;常温机械力化学球磨改性及纯加热对照组的沉降瓶颜色明显变浅,表明发生了一定程度的沉降;相比之下,热场辅助机械力样品颜色更深且保持均匀,说明改性云母与环氧树脂之间存在较好的界面相容性,分散性更好.采用 TEM 对云母改性前后的形貌进行了观察,如图 5 所示.可以看出,未经改性的天然云母为片状,其边缘形貌明确清晰;高温辅助机械化学改性云母仍为片层状,但其边缘出现一层明显的半透明状物质,结合上述多种测试分析推测,这层薄膜应是接枝到云母表面的有机环氧树脂.TEM 观测显示云母表面有机薄膜的完整包覆,证明了高温辅助机械力化学法实现了云母表面的接枝改性.综上所述,高温辅助机械力化学法实现了云母的表面接枝改性,云母表面包裹了一层有机树脂膜,使云母表面水接触角角度增大,亲油性能更好,更加不容易沉降,与环氧树脂的界面相容性得到改善.

2.2 热场辅助机械力化学法的改性原理

为了进一步探究热场辅助机械力化学法对云母处理过程中发生的化学反应原理,对处理前后的云母样品进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试分析.图 6 为未处理的天然云母样品的 XPS 谱,测试结果分别采用 CaSa XPS 软件进行全谱以及 C,

O, Si 元素的拟合. 其中图 6b 中出现的 C 元素可能为样品粉末制备或改性处理操作过程中引入的杂质. 图 6c 中 O 元素高分辨扫描拟合的标准峰位为 528.6 和 529 eV, 对应天然云母样品中的 SiO_2 和 SiOOH ; 图 6d 中 Si 元素高分辨扫描的标准峰位分别是 99.1 和 100.1 eV, 此处峰位是由于天然云母样品中 SiO_2 和 SiOOH 的存在形成的. 图 7 为处理后云母样品的 XPS 图谱. 分别对 C 1s, O 1s 和 Si 2p 进行扫描拟合, 图 7b 为 C 元素扫描拟合谱, 其标准峰位分别为 284.3, 284.8, 286.3 和 291.9 eV. 284.3 eV 对应芳香碳的峰位, 284.8 eV 对应有有机碳骨架形成的峰位, 286.3 和 291.9 eV 对

应有有机脂肪碳所形成的峰位. 上述官能团均为热场辅助机械力化学改性反应引入有机环氧树脂所形成的. 但在分析中并未发现环氧树脂原有的有机环氧碳的存在. 图 7c 为 O 元素的高分辨扫描拟合谱, 其标准峰位分别为 528.4, 529.5 和 529.9 eV, 分别对应 SiO_2 , SiOOH , 环氧树脂与云母结合形成的 O 元素. 暂未发现环氧树脂中环氧基团元素特征峰位的存在. 这可能是由于包覆的环氧树脂中官能团在接枝反应过程中被消耗, 而以物理吸附方式存在于云母表面的树脂均已被洗净去除. 这一推断与前文改性成功后的红外曲线分析结果相吻合.

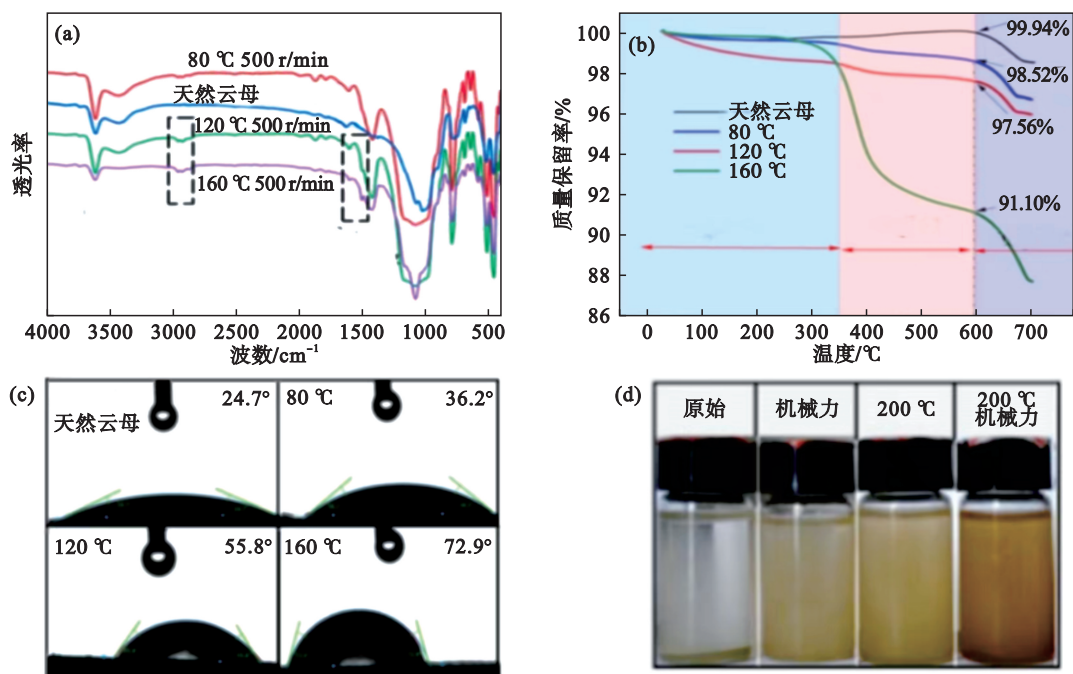


图 4 热场辅助机械力化学法处理后的云母粉末表征结果

Fig. 4 Characterization results of mica treated by thermal field-assisted mechanochemistry

(a) 一填料粉末的红外光谱; (b) 一填料粉末的热重结果; (c) 一填料粉末的接触角结果;

(d) 一热场辅助机械力法处理填料与其他状态的填料 7 d 沉降测试结果对比.

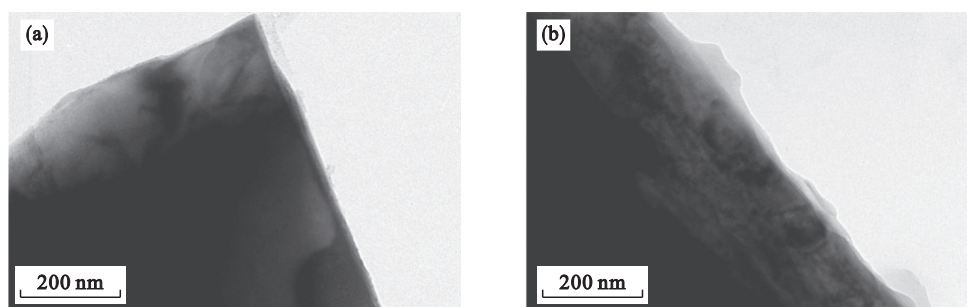


图 5 云母填料的 TEM 图像

Fig. 5 TEM images of mica filler

(a) 一天然云母填料; (b) 一 160 °C, 500 r/min 热场辅助机械力化学法处理后的云母填料.

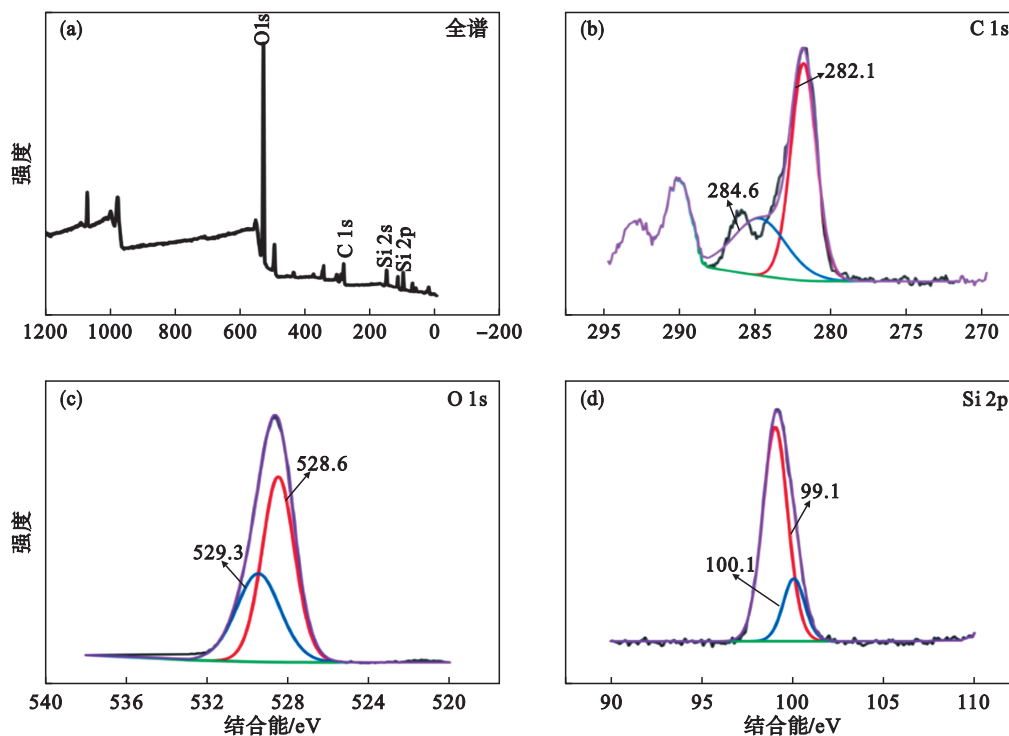


图 6 天然云母粉末 XPS 结果

Fig. 6 XPS results of untreated mica power

(a)—全谱扫描; (b)—C 元素高分辨扫描拟合谱; (c)—O 元素高分辨扫描拟合谱; (d)—Si 元素高分辨扫描拟合谱.

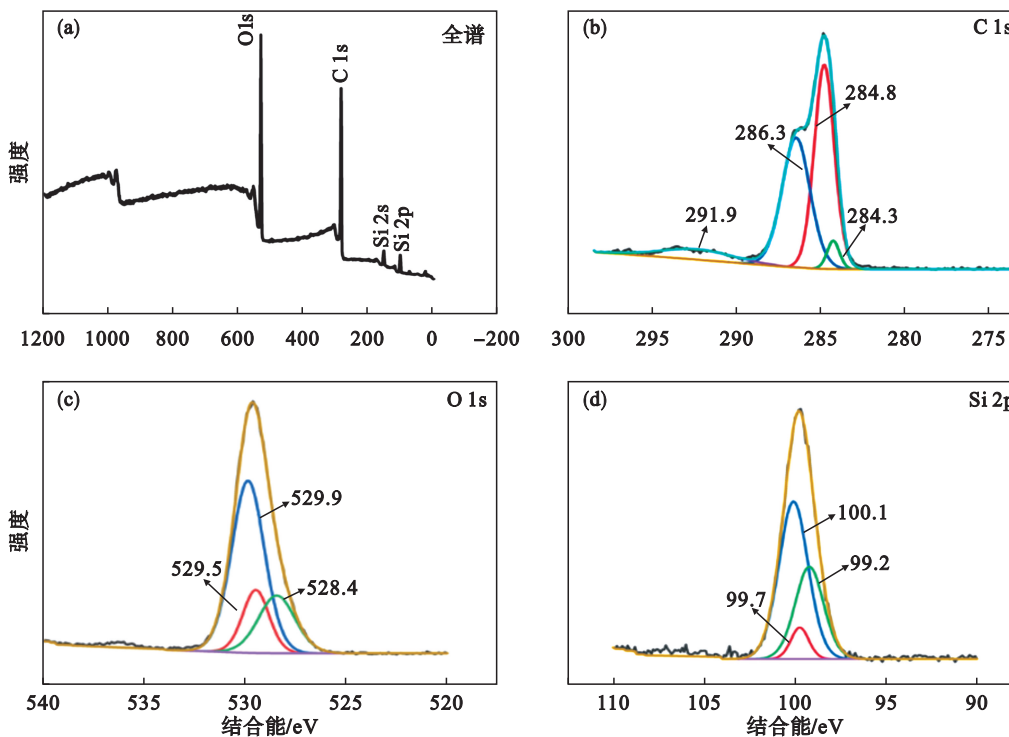


图 7 160 °C, 600 r/min 热场辅助机械力化学法处理后云母粉末的 XPS 谱

Fig. 7 XPS spectra of mica power treated by thermal field-assisted mechanochemistry at 160 °C and 600 r/min

(a)—全谱扫描; (b)—C 元素高分辨扫描拟合谱; (c)—O 元素高分辨扫描拟合谱; (d)—Si 元素高分辨扫描拟合谱.

为了分析机械力化学法及高温辅助的作用,采用激光粒度分析仪对云母的颗粒尺寸分布进行分析,如图 8 所示.图 8a 为无加热条件下不同转速球磨后云母粒径分布曲线.可以看出,天然

云母平均粒径为 22.58 μm ,不同转速下的平均粒径与天然云母粒径相比均有不同程度的下降;球磨转速越高,粒径尺寸越小,其可能原因为球磨持续撞击导致颗粒不断细化.在这一过程中,云

母新鲜表面不断增多,样品总表面积不断增大,结合位点增多.在此基础上叠加温度场后(图 8b),云母粒径同原始粒径相比仍然较小,但同纯机械球磨相比有所回升,这可能是由于高温在一定程度上使颗粒团聚造成的.可见,机械力化学

法产生了高能活性位点,而高温为反应体系能量增加作出贡献.一方面,机械力使粉末颗粒不断细化;另一方面,高温使粉末颗粒团聚,因此颗粒大小取决于上述两方面因素的综合作用.对于填料的改性亦需控制在合适的温度区间.

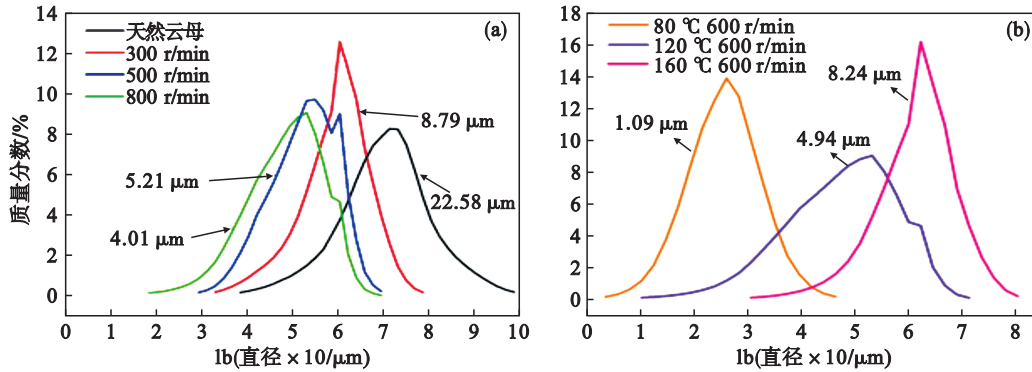


图 8 不同处理条件下的云母粒径分布曲线

Fig. 8 Mica particle size distribution curves under different processing conditions

(a)—常温条件下不同转速球磨; (b) —不同温度加热后的球磨.

综上所述,在机械力与高温的共同作用下,云母表面羟基化学键与有机环氧树脂中的环氧键被分别打开,分别在云母与环氧树脂表面形成大量可参与化学反应的高能活性位点;在高温与机械力产生强力碰撞持续作用下,反应物分子在球磨罐中充分扩散,当断键的活性位点相遇时,

填料与树脂发生如图 9 所示的化学反应并形成新的牢固的化学键.在不断断键与成键过程的循环往复下,最终在云母表面形成大量被化学键牢牢固定的有机环氧树脂.至此,云母表面接枝改性反应得以完成.

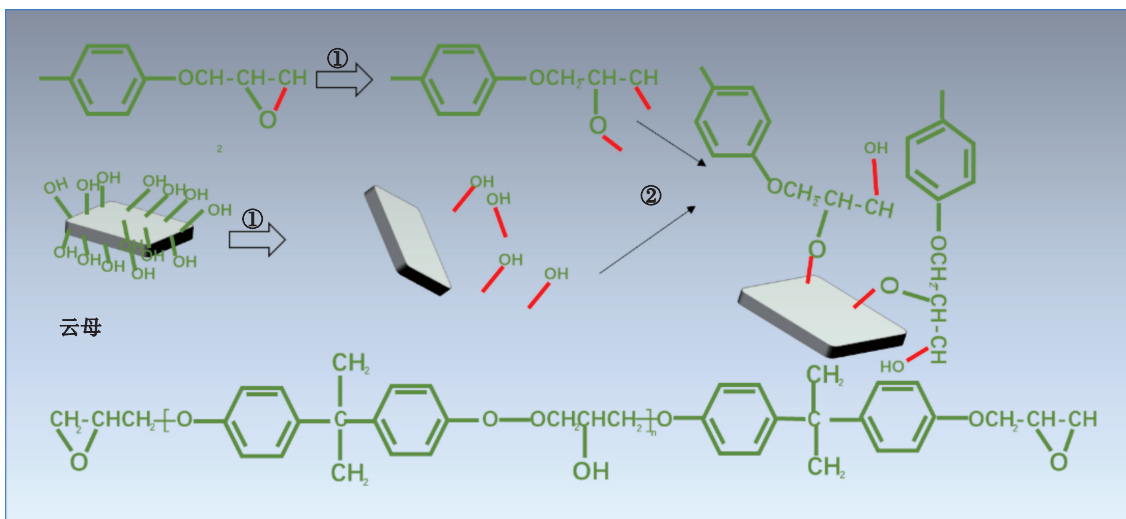


图 9 云母表面接枝环氧树脂化学反应示意图

Fig. 9 Schematic diagram of chemical reaction of grafting epoxy on surface of mica

(a)—改性云母/环氧树脂涂层; (b) —未改性云母/环氧树脂涂层.

2.3 热场辅助机械力化学法改性云母对涂层性能的影响

为了探究改性填料对涂层防护性能的影响,首先开展了涂层自由膜吸水率测试以反映涂层对水分子的屏蔽性能.图 10 为改性前后云母/环氧树脂涂层自由膜的吸水率曲线.如图所示,两

种涂层吸水率曲线变化均可分为两个阶段.第 1 阶段(0~48 h)涂层吸水率上升较快,表明在此阶段水分子在涂层内部扩散迅速;第 2 阶段(48~240 h)涂层吸水率基本保持稳定,上下波动较小,吸水率基本不再变化,表明涂层达到吸水饱和阶段.与添加未改性填料的涂层相比,改性后涂层

的吸水率上升速度更慢,饱和吸水率更低,因此,改性云母/环氧树脂涂层具有更好的腐蚀介质屏蔽性能。

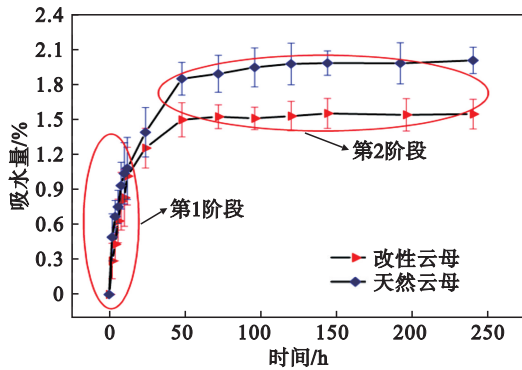


图 10 云母/环氧树脂自由膜涂层在 3.5% NaCl 溶液中的吸水率曲线

Fig. 10 Water absorption curves of mica/epoxy film in 3.5% NaCl solution

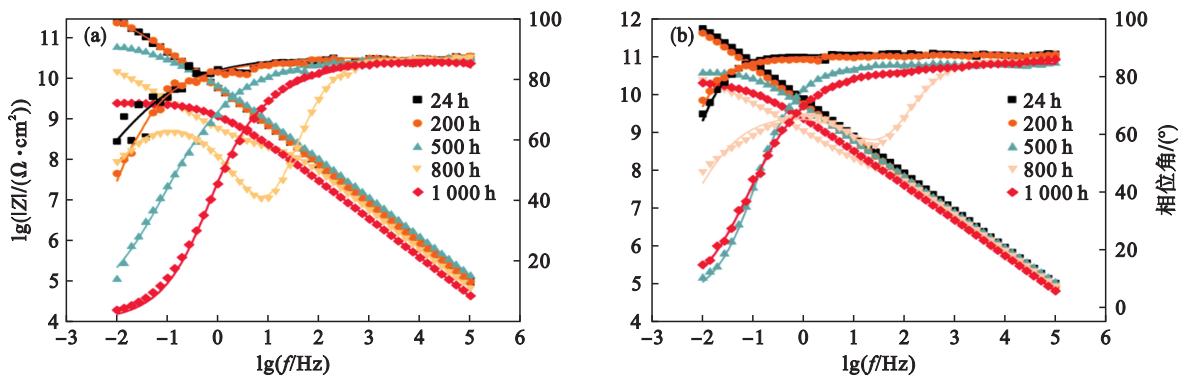


图 11 涂层浸泡不同时间的电化学阻抗谱波特图

Fig. 11 Bode plots of electrochemical impedance spectra of coatings with different immersion times

(a)—改性云母/环氧树脂涂层; (b)—天然云母/环氧树脂涂层。

对改性前后的涂层/金属样品在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中长时间浸泡的宏观形貌进行观察. 如图 12 所示, 由于该涂层呈半透明状, 可观察到天然云母/环氧树脂涂层(图 12b)表面出现的大量腐蚀产物. 金属表面可看见大量的点蚀坑, 其主要原因是水分子通过涂层进入到基体表面所产生的腐蚀现象. 而改性云母/环氧涂层(图 12a)仅在膜下的金属基体表面观察到少量点蚀坑, 腐蚀产物较少. 以上结果表明在长期盐水浸泡的环境中, 改性后的云母/环氧树脂涂层有更好的屏蔽性能和耐蚀性能, 与吸水率结果较为一致。

为了进一步分析云母/环氧树脂涂层耐腐蚀性能提升的主要原因, 采用 SEM 对改性前后环氧树脂涂层的截面形貌进行观察分析. 图 13a 为天然云母/环氧树脂涂层的截面形貌. 可以看出, 天

为了对涂层稳定性进行测试, 补充了 1 000 h 的电化学阻抗测试结果, 如图 11 所示. 浸泡初期, 天然云母与改性后云母/环氧树脂涂层均表现出较高的耐蚀性能, 其波德图(Bode Plot)中阻抗模值 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 均高达 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 同时两种涂层相位角接近 90° , 代表两种涂层耐蚀性能均保持在较高水平. 随着浸泡时间的延长, 添加天然云母涂层的 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 明显下降, 1 000 h 后涂层阻抗模值下降至 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 涂层相位角中接近 90° 的频率范围也显著缩小, 说明涂层耐蚀性下降; 而改性云母/环氧树脂涂层浸泡时间 1 000 h 后 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 仍可保持在 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 这一数值比相同浸泡时间下的天然云母涂层高 1 个数量级. 因此, 电化学阻抗谱(EIS)结果表明, 改性云母/环氧树脂涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的耐蚀性能明显优于天然云母涂层, 稳定性更加优异。

然云母涂层中, 云母片与环氧树脂基体之间的界面出现明显的开裂, 这主要是由于云母与环氧树脂涂层之间界面相容性差造成的. 天然云母表面亲水疏油, 因此细小的云母粉末与有机环氧树脂之间也必然存在较大的孔隙, 而这些孔隙为水分子在涂层中的扩散提供了运输通道, 因此在涂层耐蚀性测试中天然云母/环氧树脂涂层在长期服役过程中所表现出来的耐蚀性能较差. 图 13b 为改性后云母/环氧树脂涂层截面照片. 如图所示, 云母填料与涂层基体之间界面结合较好, 表明云母表面成功接枝有机环氧树脂后, 填料的亲油性增强. 这种填料在加入环氧树脂涂层后, 其表面的环氧树脂可参与涂层固化, 云母与环氧树脂基料形成良好的界面结合, 提高了涂层致密性, 因此也使涂层对腐蚀介质的屏蔽性能增强, 耐蚀性能大大提高。

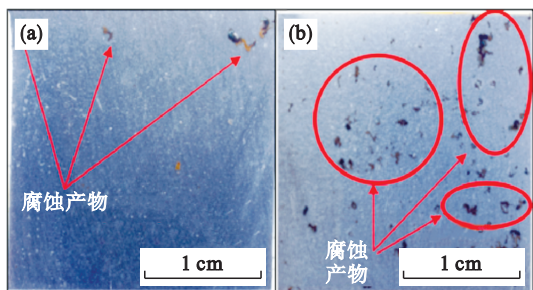


图 12 改性前后云母/环氧树脂涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液浸泡 3 840 h 后的表面形貌

Fig. 12 Surface morphology of mica/epoxy coating before and after modification after immersion in 3.5% NaCl solution for 3 840 h

(a) —天然云母/环氧树脂涂层;

(b) —改性云母/环氧树脂涂层.

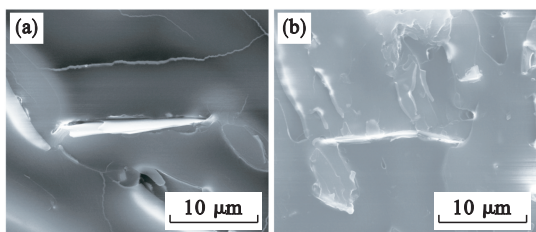


图 13 云母/环氧树脂涂层服役后的截面 SEM 图像

Fig. 13 SEM images of cross-section of mica/epoxy coating in service

(a) —改性云母/环氧树脂涂层;

(b) —天然云母/环氧树脂涂层.

综上所述,对改性前后云母/环氧树脂涂层的作用进行总结,其机理如图 14 所示.无机填料加入环氧树脂涂层通常会通过迷宫效应增大水分子在涂层中的扩散路径,提高涂层的屏蔽性能与耐

腐蚀性能.然而,无机填料与环氧树脂表面性能相差较大,向环氧树脂涂层中直接添加无机填料往往存在诸多问题.如图 14a 所示,未改性天然云母加入到环氧树脂涂层中后,云母在涂层中分散性较差,出现大量颗粒团聚,且云母与环氧树脂涂层基体之间界面相容性较差,因此在云母与环氧树脂涂层界面处形成大量的孔洞缺陷.天然云母与环氧树脂界面结合不良,水分子进入环氧树脂涂层中时会优先在云母团聚处聚集,使环氧树脂涂层孔洞缺陷不断扩大,同时水分子会优先沿着云母与环氧树脂涂层形成的孔隙缺陷向基体金属扩散,从而快速到达金属表面形成大量腐蚀产物,使环氧树脂涂层逐渐起泡鼓起,持续减弱环氧树脂涂层与金属基体的界面结合,最终导致环氧树脂涂层彻底丧失对基体金属的保护.改性云母加入到环氧树脂涂层中时(图 14b),由于改性处理在云母表面成功接枝有机环氧树脂,使云母亲水性减弱,改性云母颗粒与环氧树脂涂层基体之间相容性与界面结合力都得到显著提高,从而使得环氧树脂涂层内部致密性大大提高,环氧树脂涂层内部水分子的扩散得到有效抑制.因此当水分子扩散进入环氧树脂涂层后,由于环氧树脂涂层基体与云母颗粒之间界面结合力较强,水分子的扩散作用难以破坏这种界面结合,因此水分子很难在云母填料表面聚集.长期服役过程中环氧树脂涂层较难形成新的孔洞缺陷,因此水分子在环氧树脂涂层中的扩散阻碍较大,扩散系数较低,改性云母/环氧树脂涂层可以在长期盐水环境服役过程中保持较高的耐腐蚀性能.

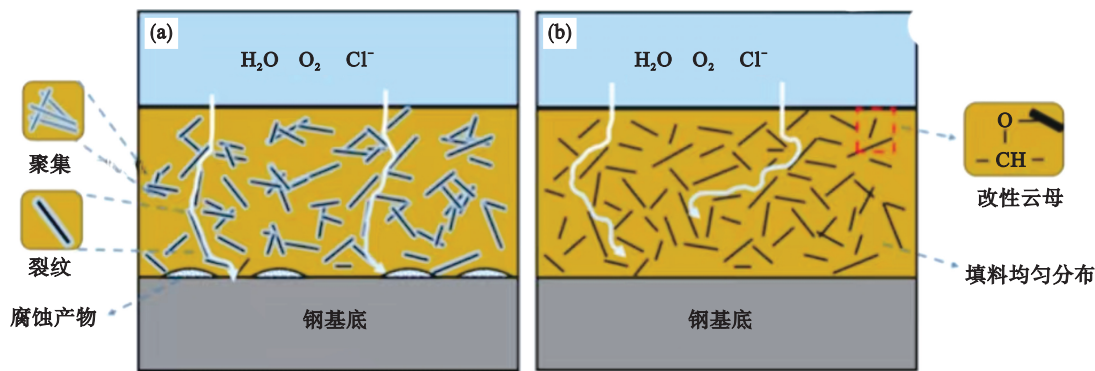


图 14 云母/环氧树脂涂层对金属基体腐蚀保护机理

Fig. 14 Corrosion protection principle of mica/epoxy coating on metal substrates

(a) —天然云母/环氧树脂涂层; (b) —未改性云母/环氧树脂涂层.

3 结 论

1) 在现有实验条件下常温机械力化学法不

能实现云母的表面改性,机械力所提供的能量不足以推动化学反应的进行;单纯加热虽能实现云母的表面接枝,但接枝率较低;而采用热场辅助机械力化学可成功实现云母/环氧树脂表面的化

学键合.

2) 在热场辅助机械力化学作用下,环氧树脂中的环氧键被打开,与云母表面羟基发生反应,形成新的化学键,实现填料表面的环氧树脂包覆.

3) 改性后的云母/环氧树脂填料可参与涂层固化,涂层致密性增强,填料/环氧树脂涂层界面结合较好,综合耐蚀性能得到明显提升.

参考文献:

- [1] Clemente G, Gonçalves G H, Nassar E J, et al. The use of hybrid or nanocomposite materials as steel anticorrosive coatings [J]. *Quimica Nova*, 2021, 44(9): 1219–1223.
- [2] De Aguiar M F, Borges R A, Rocha M F B, et al. Synthesis and characterization of polypyrrole/Fe₃O₄ nanocomposites: a promising material against carbon steel corrosion [J]. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*, 2023, 26(sup1): e20220549.
- [3] Blustein G, Di Sarli A R, Romagnoli R, et al. Estudio de las propiedades anticorrosivas del benzoato de hierro (III) en pinturas base solvente [J]. *Información Tecnológica*, 2006, 17(3): 95–98.
- [4] Loperena A P, Lehr I L, González M B, et al. Duplex coatings of cerium and epoxy modified with polypyrrole and silver nanoparticles formed onto AZ91D Mg alloy [J]. *Materia-Rio De Janeiro*, 2022, 27(2): e13170.
- [5] He X L, Li S H, Shen R B A, et al. A high-performance waterborne polymeric composite coating with long-term anti-corrosive property based on phosphorylation of chitosan-functionalized Ti₃C₂T_x MXene [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(3): 1699–1711.
- [6] Zhang T Y, Zhang T, He Y T, et al. Corrosion and aging of organic aviation coatings: a review [J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2023, 36(4): 1–35.
- [7] Ramezanzadeh M, Ramezanzadeh B, Mahdavian M. Graphene skeletal nanotemplate coordinated with pH-responsive porous double-ligand metal-organic frameworks (DL-MOFs) through ligand exchange theory for high-performance smart coatings [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141869.
- [8] Lashgari S M, Yari H, Mahdavian M, et al. Synthesis of graphene oxide nanosheets decorated by nanoporous zeolite-imidazole (ZIF-67) based metal-organic framework with controlled-release corrosion inhibitor performance: experimental and detailed DFT-D theoretical explorations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124068.
- [9] Zhan B. Flame retardant anti-corrosion powder coating formulation for preparing coating e.g. oil paint, comprises e.g. modified epoxy resins, resin epoxy, modified crosslinking agent, catalyst, pigment titanium, agent wetting, precipitated barium sulfate, agent leveling, benzoin and activated silica powder, 117487436-A[P]. 2024-02-02.
- [10] Cui G, Bi Z X, Zhang R Y, et al. A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 104–121.
- [11] Feng L M, Yuan P Y. Corrosion protection mechanism of aluminum triphosphate modified by organic acids as a rust converter [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 140: 105508.
- [12] Khan A R, Zhang H J, Jun Z, et al. Electrochemical corrosion protection of neat and zinc phosphate modified epoxy coating: a comparative physical aging study on Al alloy 6101 [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2023, 11: 1142050.
- [13] Solano R, Patiño-Ruiz D, Herrera A. Preparation of modified paints with nano-structured additives and its potential applications [J]. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2020, 10: 184798042090918.
- [14] Pélissier K, Thierry D. Powder and high-solid coatings as anticorrosive solutions for marine and offshore applications? a review [J]. *Coatings*, 2020, 10(10): 916.
- [15] Li R, Fan G S, Wang P, et al. Effects of silane coupling agent modifications of hollow glass microspheres on syntactic foams with epoxy matrix [J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2021, 29(sup9): S1191–S1203.
- [16] Mizuta Y, Sugimoto R, Okada H, et al. Graft polymerization of methyl methacrylate on the surface of poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) using benzoyl peroxide as initiator [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(25): e52415.
- [17] Azzian M I M, Mohamad S F, Abd Rahim N M F H, et al. Radiation-induced admicellar graft polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate onto polyvinylidene fluoride membranes using an electron beam accelerator [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2023, 46(12): 2617–2625.
- [18] Li X K, Sun K, Wu J J, et al. Thermal-triggered phase separation and ion exchange enables photoluminescence tuning of stable mixed-halide perovskite nanocrystals for dynamic display [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2024, 18(5): 2301244.
- [19] 叶贝. 等离子体预处理速率对碳纤维复合材料力学性能影响研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2024. (Ye Bei. Effect of plasma pretreatment rate on mechanical properties of carbon fiber composites [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2024.)
- [20] Hu W Z, Ru X, Zhang Y C, et al. Effects of sericite modified by macromolecular dispersant on the thermal, mechanical and electrical properties of the NR/SBR composites [J]. *Journal of Macromolecular Science: Part A*, 2011, 48(11): 962–968.
- [21] Meng F D, Liu L, Tian W L, et al. The influence of the chemically bonded interface between fillers and binder on the failure behaviour of an epoxy coating under marine alternating hydrostatic pressure [J]. *Corrosion Science*, 2015, 101: 139–154.
- [22] 佟钰, 齐成成, 艾小玲, 等. 矿渣-石灰混合粉碎过程的机械力化学活化效应[J]. *中国粉体技术*, 2022, 28(6): 31–36. (Tong Yu, Qi Cheng-cheng, Ai Xiao-ling, et al. Effect of mechanochemical activation in mixed pulverizing process of slag and lime [J]. *China Powder Science and Technology*, 2022, 28(6): 31–36.)
- [23] Liu X L, Shao Y W, Zhang Y J, et al. Using high-temperature mechanochemistry treatment to modify iron oxide and improve the corrosion performance of epoxy coating-I. high-temperature ball milling treatment [J]. *Corrosion Science*, 2015, 90: 451–462.
- [24] Cai Y H, Meng F D, Liu L, et al. The effect of the modification of mica by high-temperature mechanochemistry on the anticorrosion performance of epoxy coatings [J]. *Polymers*, 2021, 13(3): 378.