

有机硅改性环氧涂料交联结构对耐蚀性的影响研究

杨 凯¹, 邵亚诗¹, 范高超¹, 孙 琰¹, 李其原¹, 周坤阳¹, 郭常青¹, 王 晓¹, 于 丽²

(1.海洋化工研究院有限公司, 高端装备涂料全国重点实验室, 山东 青岛 266071;

2.中昊北方涂料工业研究设计院有限公司, 兰州 730101)

摘要: 为揭示交联结构对涂料耐蚀性的影响规律, 采用有机硅树脂改性酚醛环氧树脂, 通过改变树脂配比和固化剂类型制备不同交联结构涂层。利用红外光谱和动态力学分析表征交联特征, 采用电化学阻抗谱和盐雾试验评价耐蚀性能。结果表明, 有机硅含量 60% 时交联密度适宜, 涂层耐蚀性最优; 采用腰果油改性胺固化剂形成均匀交联网络, 涂层经 4 000 h 盐雾试验后保持完好; 交联网络的致密性和柔韧性平衡是获得优异耐蚀性的关键。

关键词: 交联结构; 有机硅改性; 酚醛环氧树脂; 耐蚀性能; 防腐涂料

中图分类号: TQ630.7

文献标志码: A

文章编号: 1007-9548(2026)02-0011-04

Study on the Effect of Crosslinking Structure of Silicone Modified Epoxy Coatings on Corrosion Resistance

YANG Kai¹, SHAO Ya-shi¹, FAN Gao-chao¹, SUN Yan¹, LI Qi-yuan¹, ZHOU Kun-yang¹,

GUO Chang-qing¹, WANG Xiao¹, YU Li²

(1. Marine Chemical Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Coatings for Advanced Equipment, Qingdao 266071, Shandong, China; 2. North Paint & Coatings Industry Research and Design Institute Co., Ltd. of China Haohua, Lanzhou 730101, China)

Abstract: To reveal the influence of crosslinking structure on the corrosion resistance of coatings, phenolic epoxy resin was modified with silicone resin, and coatings with different crosslinking structures were prepared by varying the resin ratio and curing agent type. The crosslinking characteristics were characterized using infrared spectroscopy and dynamic mechanical analysis, and the corrosion resistance was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy and salt spray testing. The results showed that a 60% silicone content resulted in an optimal crosslinking density, leading to the best corrosion resistance of the coating; the use of cashew oil-modified amine curing agent formed a uniform crosslinking network, and the coating remained intact after 4 000 hours of salt spray testing; the balance between the compactness and flexibility of the crosslinking network was key to achieving excellent corrosion resistance.

Key words: cross-linked structure; silicone modification; phenolic epoxy resin; corrosion resistance; anti-corrosive coating

0 引言

金属腐蚀造成巨大经济损失, 涂防腐涂料是最经

济的防护手段。传统环氧涂料虽具有良好的附着力和防腐性能, 但在高温高湿、强腐蚀等极端环境下易出现开裂、剥落等失效现象, 有机硅树脂耐热性优异但附着力差。通过有机硅改性环氧树脂可综合两者优势, 但现有研究多关注合成工艺, 对交联结构与耐蚀性能的内在关联缺乏探讨。近年来研究表明, 涂层的长期防护性能不仅取决于树脂类型, 更与固化后形成的三维

收稿日期: 2026-01-05

作者简介: 杨凯(1978—), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事特殊防腐涂层和耐高温涂层开发应用工作。E-mail: yangkai19@sinochem.com。

交联网络微观结构密切相关,这为从分子层面设计高性能防腐涂料提供了新思路。涂层防腐性能取决于交联网络的结构特征,包括交联密度、均匀性和柔韧性等。本研究通过改变树脂配比和固化体系制备不同交联结构涂层,采用结构表征和性能测试,揭示交联结构对耐蚀性能的影响规律,为优化涂料配方提供科学依据。

1 试验部分

1.1 试验原料与仪器

1.1.1 主要原料

酚醛环氧树脂选用工业级产品,环氧值 0.54 eq/100 g,软化点 78 ℃,其分子结构如图 1 所示,分子中含有多个环氧基团可提供充足的交联位点。有机硅中间体为甲基苯基硅树脂,硅含量 38%,黏度 800 mPa·s,具有优异的耐热性^[1]。固化剂采用腰果油改性胺类,活性氢当量 110 g/eq,含有苯环刚性结构和脂肪族柔性链段,可常温固化并赋予涂层良好柔韧性。颜填料体系包括三聚磷酸铝防锈颜料、云母氧化铁屏蔽颜料、沉淀硫酸钡和白炭黑体质填料。催化剂选用钛酸四丁酯,助剂包括分散剂、消泡剂和流平剂,溶剂采用二甲苯与丁醇混合体系。

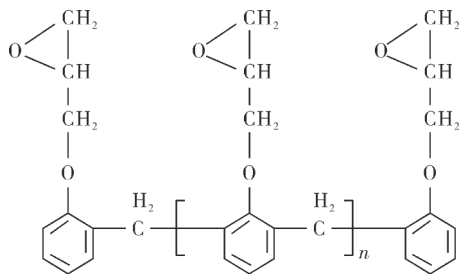


图 1 酚醛环氧树脂分子结构

1.1.2 主要仪器设备

红外光谱仪采用日本岛津 FTIR-8400S 型,波数范围 400~4 000 cm^{-1} ,用于表征改性树脂的交联反应。动态力学分析仪为 TA Instruments Q800 型,温度范围 -50~250 ℃,测定涂层玻璃化转变温度和交联密度。电化学工作站选用 Princeton VersaSTAT 3 型,频率范围 10^5 至 10^{-2} Hz,测试涂层阻抗谱^[2]。盐雾试验箱为翁开尔 Q-FOG CCT600 型,温度 35 ℃。涂膜制备设备包括常州武进篮式砂磨机和上海现代高速分散机。附着力量测定采用天津材料试验机厂拉开法测试仪,柔韧性和冲击强度测试仪分别为上海右一 QTX 型和天津建仪 QCJ 型。

1.2 改性树脂的合成与固化体系

改性树脂采用溶液法合成。在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管和分水器的四口烧瓶中,将酚醛环氧树

脂与二甲苯混合加热溶解,冷却至 40 ℃后加入钛酸四丁酯催化剂和有机硅树脂。设置有机硅与酚醛环氧质量比为 30:70、40:60、50:50、60:40、70:30 五个梯度,在 110 ℃下反应 6 h,有机硅羟基与环氧基团发生开环反应,形成 Si—O—C 共价键连接的改性树脂(反应式如图 2 所示)。固化体系选用改性芳香胺、改性脂环胺、酚醛胺、聚酰胺、腰果油改性胺五种固化剂,用量按活性氢当量与环氧当量比 1:1 计算^[3]。不同固化剂类型影响交联反应速率和网络均匀性,决定涂层最终交联结构特征。

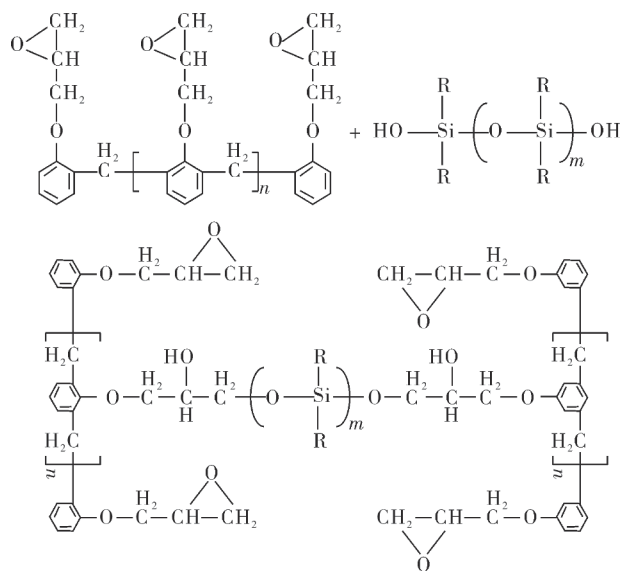


图 2 酚醛环氧改性有机硅树脂的合成反应式

1.3 涂料制备与涂装

1.3.1 涂料配制工艺

涂料采用双组分体系制备。

A 组分制备:1)按配方比例将酚醛环氧改性有机硅树脂加入调漆罐中;2)依次加入三聚磷酸铝、云母氧化铁、沉淀硫酸钡、白炭黑等颜填料,添加分散剂、消泡剂等助剂;3)高速分散 30 min 至均匀,转速 2 000 r/min;4)采用篮式砂磨机研磨至细度 40~80 μm ;5)测定固体含量,补加溶剂调整至 70%,过滤包装。

B 组分制备:1)将腰果油改性胺固化剂加入调漆罐;2)加入稀释剂调整黏度;3)搅拌均匀后过滤包装。

使用时按 A:B 质量比 5:1 混合均匀,熟化 10 min 后施工,适用期 4 h。

1.3.2 试板制备

基材选用 Q235 碳钢板,尺寸 150 mm×70 mm×3 mm。试板制备工艺:1)钢板经喷砂处理至 Sa2.5 级,表面粗糙度 $R_a=40\sim60 \mu\text{m}$,去除油污、氧化皮和锈蚀;2)喷砂后 4 h 内用丙酮擦拭除尘;3)将配制好的双组

分涂料采用刷涂法施工,控制涂装间隔和湿膜厚度;4)涂装2~3道,干膜总厚度控制在 (120 ± 20) μm ,层间间隔12 h;5)涂装完成后在温度 (25 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $(60\pm 5)\%$ 条件下养护7 d完全固化;6)采用涂层测厚仪检测膜厚均匀性,偏差不超过 $\pm 10\%$ 。制备的试板分别用于交联结构表征和耐蚀性能评价^[4]。

1.4 测试与表征

1.4.1 交联结构表征

采用红外光谱分析改性树脂固化前后的官能团变化,重点表征羟基峰 $(3\ 396\ \text{cm}^{-1})$ 、环氧特征峰 $(1\ 700\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1})$ 、Si—O—Si特征峰 $(997\sim 1\ 134\ \text{cm}^{-1})$ 和羰基峰 $(1\ 788\ \text{cm}^{-1})$ 的变化,确认接枝共聚反应和交联反应进程。采用动态力学分析测定涂层的玻璃化转变温度 T_g 和储能模量,通过橡胶态平台区模量计算交联密度: $ve=E'/3RT$,其中, E' 为储能模量, R 为气体常数, T 为绝对温度。

通过溶胀试验测定凝胶含量和溶胀比,采用Flory-Rehner方程计算交联密度,验证DMA结果。扫描电镜观察涂层断面形貌,分析有机硅相与环氧相的分布状态,表征海岛结构特征和相界面结合情况^[5]。

1.4.2 耐蚀性能评价

采用三电极体系测试涂层在3.5% NaCl溶液中的电化学阻抗谱,频率范围 $10^5\sim 10^{-2}$ Hz,扰动电压10 mV,浸泡周期为1、7、15、30 d,通过阻抗模值 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 和Bode图分析涂层防护性能演变。盐雾试验按GB/T 1771标准执行,温度 $35\ ^{\circ}\text{C}$,周期4 000 h,每500 h观察涂层状态^[6]。海水浸泡试验周期6个月,耐湿热性能测试为 $220\ ^{\circ}\text{C}$ 烘烤24 h后湿热试验200 h循环5次,评价涂层在复合腐蚀环境下的耐久性。

2 结果与讨论

2.1 改性树脂的交联结构表征

红外光谱见图3,改性树脂在 $3\ 396\ \text{cm}^{-1}$ 处的羟基峰强度明显减弱, $1\ 700\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 区域的环氧特征峰显著降低,同时在 $997\sim 1\ 134\ \text{cm}^{-1}$ 范围出现Si—O—Si键特征峰, $1\ 788\ \text{cm}^{-1}$ 处羰基峰强度增强,证实了有机硅羰基与环氧基团发生接枝共聚反应^[7]。不同有机硅含量对改性树脂交联结构的影响见表1所列。动态力学分析显示,随有机硅含量从30%增至70%,涂层玻璃化转变温度 T_g 从 $82\ ^{\circ}\text{C}$ 降至 $65\ ^{\circ}\text{C}$,交联密度从 $4.8\times 10^3\ \text{mol}/\text{m}^3$ 降至 $2.1\times 10^3\ \text{mol}/\text{m}^3$ 。储能模量随温度的变化曲线表明,有机硅含量60%时涂层在玻璃态和橡胶态平台区的模量差值适中,既保证了常温下的硬度,又赋予涂层在高温或应力作用下的形变能力,避免脆性断裂。

溶胀试验结果与DMA一致,有机硅含量60%时

凝胶含量为91.2%,交联密度为 $2.9\times 10^3\ \text{mol}/\text{m}^3$,溶胀比为35%,表明交联网络既具有足够的交联点限制溶剂渗透,又保留适当的自由体积以适应外界应力变化。扫描电镜观察发现,该配比下形成尺寸均匀的海岛结构,有机硅相均匀分散在环氧相中,相界面结合紧密,有机硅相的平均尺寸200~500 nm,这种纳米级的相分离结构有利于应力均匀传递,避免了宏观相分离导致的界面脆性。

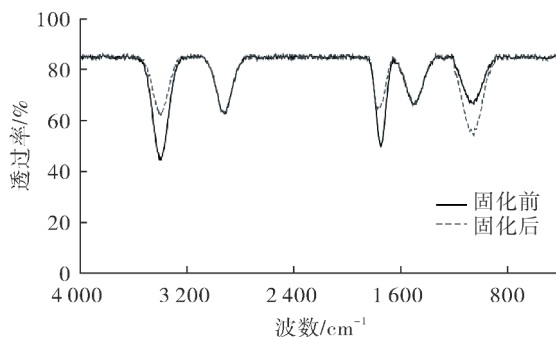


图3 改性树脂固化前后的红外光谱

表1 不同有机硅含量对改性树脂交联结构的影响

有机硅含量/%	$T_g/^{\circ}\text{C}$	交联密度/ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	凝胶含量/%	相结构特征
30	82	4.8×10^3	94.6	环氧相连续,有机硅相分散
40	76	3.9×10^3	93.1	海岛结构初步形成
50	71	3.2×10^3	92.5	海岛结构明显
60	68	2.9×10^3	91.2	海岛结构均匀,相界面紧密
70	65	2.1×10^3	88.7	有机硅相增大,分布不均

2.2 交联密度对涂层耐蚀性能的影响

电化学阻抗谱测试表明,交联密度对涂层长期防护性能影响显著(见图4),不同交联密度涂层的电化学阻抗和盐雾性能见表2。浸泡初期各涂层阻抗模值 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 均在 $10^9\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上,显示良好屏蔽性。浸泡30 d后,有机硅含量30%的高交联密度涂层阻抗值降至 $3.2\times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,微裂纹导致电解质渗透;有机硅含量70%的低交联密度涂层阻抗值降至 $5.8\times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,网络疏松使水分扩散加速;而60%含量的适宜交联密度涂层阻抗值保持在 $2.1\times 10^8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

Bode相位角图显示,适宜交联密度涂层在中频区保持较宽的平台区,相位角接近 -80° ,表明涂层保持良好的电容特性和完整的屏蔽层结构,而高低交联密度涂层相位角分别下降至 -60° 和 -55° ,反映出涂层屏蔽性能劣化。盐雾试验结果一致,高交联密度涂层2 000 h

后开裂,低交联密度涂层 2 500 h 后起泡,适宜交联密度涂层 4 000 h 后完好,交联密度需在致密性和应力释放能力间平衡。

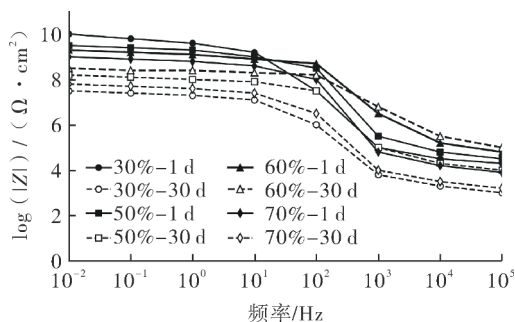


图4 不同有机硅含量涂层的电化学阻抗谱

表2 不同交联密度涂层的电化学阻抗和盐雾性能

有机硅含量/%	交联密度/ (mol·m ⁻³)	初始 Z _{0.01} Hz/(Ω·cm ²)	30 d Z _{0.01} Hz/(Ω·cm ²)	盐雾 2 000 h	盐雾 4 000 h
30	4.8×10 ³	2.3×10 ⁹	3.2×10 ⁷	出现开裂	严重开裂 脱落
40	3.9×10 ³	1.9×10 ⁹	8.7×10 ⁷	轻微开裂	开裂扩展
50	3.2×10 ³	1.7×10 ⁹	1.3×10 ⁸	完好	轻微变色
60	2.9×10 ³	1.6×10 ⁹	2.1×10 ⁸	完好	完好
70	2.1×10 ³	1.4×10 ⁹	5.8×10 ⁸	完好	出现起泡

2.3 交联网络均匀性与耐蚀机理

固化剂类型直接影响交联网络均匀性。动态力学分析显示,腰果油改性胺固化体系损耗因子峰最窄且对称,交联网络均匀性最好^[7];改性芳香胺和脂环胺体系损耗峰较宽;聚酰胺体系出现双峰,网络严重不均。电化学阻抗测试表明,腰果油改性胺固化涂层 30 d 浸泡后阻抗值为 2.1×10⁸ Ω·cm²,显著高于其他体系。这是因为腰果油改性胺含苯环刚性结构和长链柔性链段,固化反应均匀,形成兼具刚性和柔性的交联网络,有效抑制应力集中和裂纹扩展。扫描电镜观察进一步证实,腰果油改性胺固化涂层断面呈现均匀的网状结构,无明显相分离,而聚酰胺体系则出现尺寸不均的微孔缺陷,为腐蚀介质渗透提供了通道。

交联结构的耐蚀机理体现在 3 个方面:首先,Si—O—Si 键键能(444 kJ/mol)高于 C—C 键(348 kJ/mol)和 C—O 键(358 kJ/mol),赋予交联网络优异的化学稳定性,有效抵抗腐蚀介质的侵蚀,经 5 次湿热循环后 Si—O—Si 特征峰强度基本不变;其次,海岛型结构中柔性有机硅链段作为应力缓冲相,能够吸收外部应力并分散至整个网络,使涂层冷热交变(-

30 ℃/220 ℃)10 次后仍无开裂;第三,三聚磷酸铝水解产生的磷酸根离子与铁离子络合形成钝化膜,在基材表面构建化学屏障,与交联网络协同作用,实现长效防腐^[8]。不同固化剂对交联网络均匀性和耐蚀性的影响见表 3。

表3 不同固化剂对交联网络均匀性和耐蚀性的影响

固化剂类型	T _g /°C	损耗峰特征	30 d Z _{0.01} Hz/(Ω·cm ²)	盐雾 4 000 h	海水浸泡 6 个月
改性芳香胺	75	峰较宽	1.1×10 ⁸	轻微开裂	局部起泡
改性脂环胺	72	峰较宽	9.5×10 ⁷	表面变色	轻微起泡
酚醛胺	78	峰宽且不对称	8.2×10 ⁷	开裂	起泡脱落
聚酰胺	65	双峰	6.8×10 ⁷	起泡开裂	严重起泡
腰果油改性胺	68	峰窄且对称	2.1×10 ⁸	完好	完好

2.4 交联结构优化的工艺调控与应用拓展

基于前述研究结果,交联结构的精准调控需要从工艺参数和配方设计两方面入手。在树脂合成阶段,反应温度和催化剂用量显著影响有机硅羟基与环氧基团的开环反应速率。试验发现,将反应温度从 110 ℃降至 100 ℃,并适当减少钛酸四丁酯用量至 0.3%,可使改性反应更加均匀,所得涂层的 T_g 分布范围从 15 ℃收窄至 8 ℃,表明交联网络均匀性显著提升。固化工艺方面,采用阶梯式加热固化(25 ℃/7 d+60 ℃/4 h)可促进固化剂分子充分扩散,避免表层快速固化导致的内部交联不均。此外,采用高速分散与砂磨复合工艺将细度控制在 40 μm 以下,可减少颜料团聚对交联反应的空间位阻,使涂层微观结构更加致密。

在应用拓展方面,本研究建立的交联结构设计思路可推广至多种苛刻腐蚀环境。对于海洋大气环境,增加云母氧化铁含量,利用其片状结构与交联网络协同构建“迷宫效应”,可有效降低水汽透过率。针对化工设备防腐需求,通过引入含氟改性剂部分替代有机硅树脂,可显著提升涂层的耐酸碱性能。此外,将交联网络设计原理与纳米技术结合,在改性树脂中分散纳米二氧化硅或石墨烯,可在分子尺度上调控交联点分布,进一步提升涂层的力学性能和耐蚀性能,为智能防腐涂料的开发提供新思路。

3 结语

交联结构是决定涂层耐蚀性能的关键因素。通过系统研究有机硅改性环氧涂料交联网络的形成机制及其对防腐性能的影响,明确了适宜交联密度、均匀交联网络和刚柔平衡是获得优异耐蚀性的核心要素。研究揭示了 Si—O—Si 键与环氧交联网络 (下转第 46 页)