

紫外光固化有机高分子涂料用于 钢板表面的防腐机理

陆伟星^{1,2}, 伍林玲¹, 马春雨¹, 张千峰¹

(1. 安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山 243002;

2. 上海梅山钢铁股份有限公司技术中心, 江苏 南京 211100)

[摘要] 紫外光固化涂料相对于高固相涂料、粉末涂料和水性涂料等传统涂料而言,在固化聚合物方面具有显著的优势。主要介绍了组成紫外光固化涂料的基本材料、紫外光固化涂料的交联机理和3个不同的案例研究报告的紫外光固化产品对低碳钢的腐蚀防护机理,通过对案例研究的分析,可以发现纳米粒子的存在对紫外光固化涂料防腐性能有影响,为开发更好的紫外光固化涂料提供了参考。

[关键词] 紫外光固化; 涂料; 表面防腐; 交联机理; 低碳钢板

[中图分类号] TQ630 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2022.0212

[文章编号] 1001-1560(2022)08-0036-07

Anticorrosion Mechanism of UV-Curable Organic Polymer Coatings for the Corrosion Protection of Steel Plates

LU Wei-xing^{1,2}, WU Lin-ling¹, MA Chun-yu¹, ZHANG Qian-feng¹

(1. Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China;

2. Technology Center of Shanghai Meishan Iron Co Steel, Nanjing 211100, China)

Abstract: Compared with traditional coatings such as high-solid-phase coatings, powder coatings and waterborne coatings, UV-curable coatings have a significant advantage in curing polymers. This paper mainly introduces the basic materials and the cross-linking mechanisms of UV-curable coatings, as well as the corrosion protection mechanisms of UV-curable products on mild steels reported in three different case studies. Through the analysis of case studies, it can be found that the presence of nanoparticles has an impact on the anti-corrosive performances of UV-curable coatings. This could provide a reference for the development of better UV-curable coatings.

Key words: UV curing; coating; surface anti-corrosion; cross-linking mechanism; mild steel plate

0 前言

目前,关于环保有机涂料的开发与应用日益增多,减少或消除有毒防锈颜料和有机溶剂是研究的主要目标。与高固相涂料、粉末涂料和水性涂料一样,紫外光固化涂料的开发与应用是解决当前生态问题的一个有效方案。紫外光固化涂料日渐广泛地应用于木材、造纸、塑料、玻璃等行业的防护。近年来,人们发现紫外线固化技术在开发金属基板防护涂层方面也很有探索与发展的前景。紫外光固化聚合物具有显著的优势,特别是在挥发性有机化合物(VOC)的溶剂排放问题非

常严重的地方,因为到目前为止,对VOC的阻断使得没有回收过程是可行的^[1]。紫外光固化涂料是由辐射而非热引发的反应引发交联的,这些涂料在没有辐射的情况下储存时绝对稳定,而在紫外线照射后,交联会在室温下迅速发生^[2]。紫外光固化涂料的优点中最重要的包括:(1)低投资成本(用紫外线灯代替烤箱/火炉);(2)即使在室温条件下,交联的能量需求也很低;(3)减少溶剂排放;(4)表面防腐。但另一方面,紫外光固化技术也有一些缺点。事实上,由于聚合物的紫外光源距离对涂层的物理性能起着重要的作用,只有在薄膜或非常简单的形状上才能被固化(例如对称的物

体可以旋转)。此外,涂料中的颜料(防腐蚀颜料、彩色染料、荧光染料等)可能会限制紫外线辐射对聚合物的穿透,从而降低固化过程的效率。大量化学反应引起的收缩可能会促进涂层的变形或从表面脱落,与传统的溶剂体系相比,其存在在低表面能衬底上较差的成膜性能、低黏度、非牛顿流变性能、厚度恒定无缺陷膜的形成困难,以及在交联过程中对化学计量学的控制较差等问题。此外,由于所使用的化学物质特殊,紫外光固化涂料比传统涂料如粉末涂料和喷涂涂料会更昂贵一些。

为了更好地推进紫外光固化涂料的应用,本工作从该类涂料基本材料组成、交联成膜机理入手,结合几个光固化防腐涂料保护低碳钢基体的实例,简要讨论了该涂料的主要性能。

1 紫外光固化涂料的材料和交联机理

1.1 基本材料

紫外光固化的混合物含有一种光引发剂,该光引发剂用于化学不饱和预聚物(多功能低聚物)与单体或多功能单体(反应性稀释剂)的光聚合反应。一种可紫外光固化的混合物包括:(1)多功能低聚物;(2)活性稀释剂(活性单体);(3)光引发剂。

由于它们的多功能性,多功能低聚物可提供高度的交联作用。反应性稀释剂作为稀释剂来控制液体材料的流变性,然后与光引发剂发生反应,导致聚合物基体的形成并促进交联。光引发剂可由一种分子组成,该分子在吸收入射光子后能够发生电子激发,从而产生引发剂。根据它们的化学性质,这些光引发剂能够生成自由基或阳离子,从而引发链增长聚合。光引发剂和低聚物的化学性质对紫外光固化涂料的设计有着显著的影响^[3],事实上,聚合和交联速率是由低聚物的化学性质和光引发剂的有效性能所决定的^[4]。

就聚合物基质的化学性质而言,紫外光固化的混合物主要是基于丙烯酸酯的化学性质,因为双键是确保交联反应的必要条件。最常见的丙烯酸类反应物有:丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、胺改性聚醚丙烯酸酯和聚醚丙烯酸酯等等。此外,基于不同化学性质的非丙烯酸体系也得到了发展,如N-乙基聚氨酯体系和硫代烯烃体系。光引发剂中最常见的有苯甲酮、苯甲醚、2-(二甲基氨基)乙醇(DMAE)、羟基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙基酮和羟基-苯基-酮等。

1.2 交联机理

就紫外光固化过程而言,在紫外光固化混合物中需要不饱和的分子,这些分子在受到紫外光辐射时能够与其他不饱和分子发生反应。光引发剂在紫外线照射下被激活后分解,形成自由基或阳离子活性物质,从而引发反应体系中活性单体或低聚物形成交联^[5]。因此,通过将聚合物的混合组分暴露在合适的紫外线光源下,就有可能立即将液体涂层转化为固体。如前所述,水性紫外光固化树脂通常由光引发剂、功能化低聚物和作为反应稀释剂单体的混合物所组成,以满足配方黏度要求^[6]。考虑到固化机理,可以采用2种不同类型的光聚合或光交联工艺:(1)自由基(通过I型或者II型光引发剂)引发聚合;(2)离子(阳离子或阴离子)引发聚合。值得强调的是,虽然光引发自由基聚合被认为是主流技术,但近年来离子光引发剂(尤其是阳离子)越来越受到人们的关注^[7]。

自由基链反应是基于光照产生的(通过紫外线照射获得),光照产生的自由基通过与丙烯酸酯双键反应,引发聚合反应。引发剂分子产生引发聚合或交联的自由基机理如图1所示,其中以羟基苯甲酮分子为例。

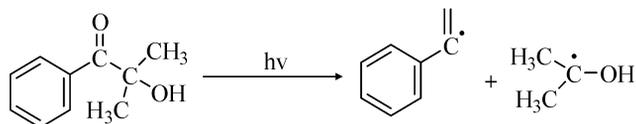


图1 羟基苯基酮产生自由基机理的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the free radical generation mechanism of hydroxyphenyl ketone

在图1中,羟基-苯基-酮被用来生成自由基,自由基可以引发单体的聚合或交联。这种分子的光裂解引发苯甲酰自由基和羟基烷基自由基的形成。两者都能与丙烯酸酯双键反应,从而促进了相互间的交联作用^[8]。经过上述机制形成自由基的光引发剂称为I型(或第一类)自由基光引发剂。事实上,光裂解并不是分子产生自由基的唯一机制,还有另一类光引发剂,即所谓的II型(或第二类)光引发剂,以二苯甲酮分子为例,这类引发剂产生自由基从而引发聚合或交联的机理如图2所示。

在紫外光照射下,二苯甲酮分子中的羰基激发至最低的重态,即双底态。从聚合物主链或环境中提取一个氢原子会产生一个酮基($\text{Ar}_2\text{C}\cdot\text{OH}$)和一个碳基($\text{R}\cdot$)^[9]。

控制聚合或交联的第二种机制是基于离子(阳离

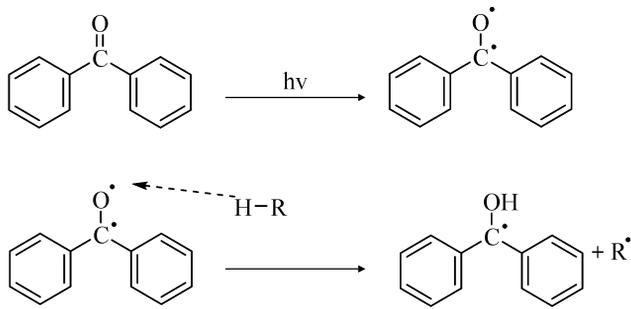


图2 二苯甲酮产生自由基的机理示意

Fig. 2 Schematic diagram of the free radical generation mechanism of benzophenone

子或阴离子)引发过程,阳离子引发过程由光照产生强酸进而引发聚合和交联。原则上,阳离子光引发剂可导致路易斯酸或质子酸的形成,阳离子光引发剂通常是强酸的离子盐,光照下产生质子酸,从而引发聚合或交联。图3描述了磷酸三芳基磺酸盐分子阳离子光引发剂分子产生引发聚合或交联强酸的形成机理,从图3可以看出,在来自聚合物主链或环境中的氢原子参与下,引发剂的光解反应生成了超强质子酸($H^+PF_6^-$),并导致二苯基硫化物分子和2个自由基($Ar\cdot$ 和 $R\cdot$)形成^[10]。图3中反应得到的质子酸通过与单体反应引发聚合或交联,另一方面,阴离子引发过程是由光照生成的强碱引发聚合或交联。在这一领域中,研究人员还研究了氨基甲酸盐和苯乙酰胺基正丁基三苯甲硼酸盐,并取得了一些不错的成果^[11]。

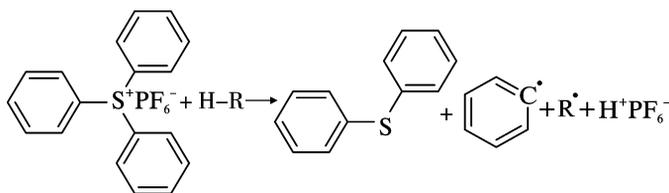


图3 六氟磷酸三芳基磺酸盐产生引发聚合或交联强阳离子酸的机理示意

Fig. 3 Schematic illustration of the mechanism for the generation of strong cationic acids that initiate polymerization or crosslinking from triarylsulfonate hexafluorophosphate

1.3 助剂和颜料

助剂或颜料通常被加入到有机涂料中,用于不同的目的,即使紫外光固化的涂料也被用作制造商重新抛光的透明涂层^[12]。从这个意义上说,颜料分散在可紫外光固化的混合物中的目的是改善外观和耐腐蚀性能。通常添加到聚合物浆料中的材料包括:(1)填料:无机惰性材料,如氢氧化铝、碳酸钙和硼酸钠,以提高油漆的力学性能(硬度)和抗划伤性;(2)彩色颜料:无机或有机材料,可根据颜色改变涂层的外观;(3)防腐

颜料:向聚合物基体中添加活性颜料,以促进活性腐蚀控制(钼酸盐、磷酸盐、铈氧化物、硅酸钙等);(4)助剂:添加有机分子到基质中,以改善流变性、润湿性、起泡性及其他物理性质。

就颜料而言,人们发现,将黏土或功能化黏土添加到可固化基质中,特别是当均匀分散和剥落时可使涂层的性能得到改善。还研究了纳米氧化锌加入到可紫外光固化的超支化聚氨酯丙烯酸酯聚合物中的效果^[13]。二氧化硅(SiO_2)粒子分散在丙烯酸紫外光固化树脂中的作用和硅烷分子作为无机和有机相偶联剂的应用潜力已经被深入广泛地研究^[14]。

在这一研究领域,还有一个主流的方法就是促进在聚合物基体中原位形成纳米颗粒,其研究思路是将溶胶-凝胶路线与紫外固化技术相结合,即通过水解和缩合反应,有可能促进以醇盐前驱体为起始原料的无机结构(如粒子)的形成,而光聚合部分则确保有机交联基质的形成,最终结果是无机相与聚合物基体严格相连^[15]。从这个意义上讲,将胶体板状薄水铝石颗粒添加到紫外光固化的硅氧烷改性丙烯酸树脂中,可以提高固化涂层的抗划伤性。研究人员开发了一种含有二氧化硅结构紫外光固化的杂化涂料^[16],即通过将溶胶-凝胶工艺与紫外光固化相结合,制备了杂化纳米复合材料,以促进基质中惰性颜料的形成。同样,通过光聚合后的溶胶-凝胶法在原位制备出二氧化钛纳米颗粒,可用于保护受太阳光影响可能会被风化的涂层^[17];类似的还有采用溶胶-凝胶法结合紫外光固化组分研制出的紫外光固化环脂族环氧基硅酸盐复合涂料。

2 常用紫外光固化产品对低碳钢的腐蚀防护机理分析

本章主要介绍了3个不同案例,就紫外光固化涂料对低碳钢的腐蚀防护机理分别进行了分析。

2.1 紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸涂料

减少环境影响的一个行之有效的方法是使用水作为稀释剂来促进可通过紫外线照射交联的、可紫外光固化混合物的分散^[18]。这一过程类似于传统的紫外线固化,并于室温下,在适当的光引发剂存在下照射紫外线时进行;可在很短的时间内(从毫秒到秒),完成涂层的光聚合或交联。水作为一种无毒稀释剂,最近被引入到紫外光固化配方中,只有少数此类产品可用^[19]。目前研究的紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸聚合物作为低碳钢防腐涂料已证实很有潜力,特别是2种不同长

度的聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG) 链能和 2 种光引发剂 (2-羟基-2-甲基-1-苯丙-1-酮和二苯甲酮) 相互作用。

采用化学滴定法、红外光谱法 (FT-IR)、凝胶渗透色谱法 (GPC) 和聚苯乙烯窄标准校准的水溶液分析仪对树脂进行了分析表征。在第一步反应中, 生成了一个端 NCO 的预聚物, 并用二丁基胺/HCl 返滴定法测定了其异氰酸酯含量。然后用 N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 固含量 10%) 稀释后, 用 2-羟乙基甲基丙烯酸 (HEMA) 封端预聚物。用 FT-IR 和 GPC 控制树脂的转化率 ($2\ 260\ \text{cm}^{-1}$ 处 NCO 伸缩带消失) 和分子量。由于合成的结构中含有 2, 2'-二甲氧基-2-苯基苯乙酮 (DMPA), 可与三乙胺中和, 使其在水中分散, 因此被认为是阴离子基团。因而, 一旦形成阴离子聚合物后, 在高速搅拌下倒入水中, 以获得 30% 固含量的最终水分散体; 再加入光引发剂, 用刀片将光固化树脂涂覆在丙酮脱脂的低碳钢面板 (Q 面板) 上, 然后采用紫外线灯照射以促进涂料进行进一步地固化。

在紫外光固化的过程中, 可以得到独立的及非黏性的薄膜, 2 种光引发剂都被选择用于固化反应。根据所报道的凝胶百分数, 在 2 种光引发剂存在的情况下, 均可获得高度交联的薄膜, 采用重量损失测定法来测定凝胶含量。研究事实表明, 经紫外线照射后的涂层具有很强的交联性和不溶性。使用热重分析仪对固化涂层进行热重分析 (TGA): 测量在空气氛围中进行, 温度范围为 $0\sim 700\ \text{C}$, 升温速率为 $10\ \text{C}/\text{min}$ 。紫外固化后样品的热重分析结果表明所有涂层都具有固有的高热稳定性。在达到 $190\sim 200\ \text{C}$ 时, 没有明显的质量下降, 在其他紫外光固化系统中也发现了较为类似的趋势。

在热性能方面, 差示扫描量热法 (DSC) 分析 (温度范围: $100\sim 150\ \text{C}$, 冷却/加热速率 $20\ \text{C}/\text{min}$, 吹氮气) 显示玻璃化转变温度 (T_g) 值低于环境温度。因而, 涂层应该是可溶, 但在防腐蚀方面, T_g 值似乎太低, 不能保证有效的防腐蚀性能。通过监测电化学阻抗谱 (EIS) 在浸泡时间 (约 500 h 的测试时间) 内的变化, 来评估涂层的防腐蚀性能。研究了以羟基苯甲酮为光引发剂制备的 2 种涂层, 事实上, 涂层的热机械性能研究表明, 用羟基苯甲酮代替苯甲酮紫外光固化的涂层具有更好的性能。为了进行 EIS 测量, 使用了一个经典的三电极排列, 即使用 Ag/AgCl [$+0.205\ \text{V}$ (vs/标准氢电极/SHE)] 电极和铂环分别作为参比电极和对电极。使用的频率范围是 $1.0\times(10^{-2}\sim 10^5)\ \text{Hz}$, 信号振幅是 20 mV; 浸泡面积约 $1.5\ \text{cm}^2$, 测试溶液为 0.5% (质量分数)

Na_2SO_4 水溶液。

值得注意的是, 低频阻抗值相对较高 (在 $10\sim 30\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 之间), 它是涂层保护性能的粗略指标^[20]。尽管材料的 T_g 低, 但光固化样品的阻隔性能并不低; 此外, 至少在测试的前 240 h 内, 低频阻抗值会随着在导电溶液中浸入时间的增加而增加。对于样本可以发现固化样品具有类似但更加清晰的趋势, 观察到低频 ($1.00\sim 0.01\ \text{Hz}$) 时总阻抗也会明显增加。为了从 EIS 测量中获得更详细的信息, 使用适当的等效电路对数据进行了分析。采用二次常数等效电路对实际数据和模拟数据进行了相关性分析。用于建模 EIS 数据的等效电路是 $R_{\text{el}}(Q_c(R_c(Q_{\text{dl}}R_{\text{ct}})))$, 其中 R_{el} 是电解质电阻, Q_c 和 R_c 是涂层电容和电阻, 分别与水性涂料的电性能有关^[21]。 R_{ct} 是电荷转移电阻, Q_{dl} 是与金属涂层界面的电化学反应 (腐蚀反应) 有关的双层电容。

浸泡试验开始的时候光固化样品显示了一个相对较高的涂层电阻值 ($10\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$), 同时作为一个未染色的涂层, 这个数值在测试期间几乎保持不变。相反, 完全不同的另外一种光固化样品, 在开始浸泡时则显示了一个很低的 R_c 值 (约 $0.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$)。在浸泡时间内, R_c 增加, 在长时间浸泡中与前一种光固化样品相当。值得强调的是, R_c 值随电解液浸泡时间的增加是不常见的。事实上, 根据文献^[22], 涂层电阻值随着浸泡时间的延长而降低是可以预期的。这种现象与吸水过程有关^[23], 吸水过程促进了涂层的膨胀。在溶胀过程中, 涂层中的宏观缺陷和通道可能被封闭, 从而导致离子屏障性能的提高。根据试验结果, 这些涂层的总体保护性能似乎较差; 然而, 涂层的阻隔性能 (由涂层电阻值证明) 不是很高, 这可能是由于涂层吸水溶胀的趋势所致。

2.2 含改性蒙脱土纳米粒子的紫外光固化纳米环氧涂料

改善有机涂层保护性能的途径之一是在聚合物基质中嵌入合适的填料, 即将层状硅酸盐纳米填料掺入环氧树脂可能是改善热稳定性和耐腐蚀性比较好的方法。在这种情况下, 研究人员将纳米尺寸的矿物颗粒分散到聚合物基体中以形成聚合物黏土纳米复合材料^[24]。使用硅醇盐 (γ -GPS, 缩水甘油氧丙基三乙氧基硅烷) 将蒙脱石纳米颗粒接枝到聚合物基体上, γ -GPS 分子包含一个键合到碳骨架上的环氧基; 因而, 使用了基于环氧的可紫外固化水性聚合物; γ -GPS 分子与聚合物基体之间的化学亲和性可导致共价键的形成, 从而增强有机相和无机相之间的互连性。此外, γ -GPS

修饰可以增加黏土矿物的层间距离,从而促进黏土矿物本身在有机聚合物或单体中的更好溶胀^[25]。就黏土/聚合物纳米复合材料而言,目前已经证明,当黏土矿物薄片完全剥落并充分分散时,可以确保良好的改善效果,并获得较佳的最终性能。

从脂环族二环氧单体 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环己羧酸酯(CE)开始制备紫外光固化的纳米结构涂料,其中有商用和改性 2 种不同类型的纳米填料,事先将其分散为 2 种不同含量(5%和 10%,质量分数)。纳米填料由使用 γ -GPS 和 Cloisite 30B 定制的蒙脱土纳米颗粒(Cloisite Na)组成。Cloisite 30B 含有烷基季铵盐离子,含有 2 个与氮原子相连的羟基;使用含有烷基季铵盐离子的黏土进行比较,这些类型的纳米颗粒尚未使用 γ -GPS 进行功能化,因此,蒙脱石颗粒(Cloisite Na)的改性通过以下步骤进行:即将乙醇/水的 75:25(体积比)溶液放入玻璃瓶中,加热至 80 °C。然后将 1.5 g Cloisite Na 和 5.0 g γ -GPS 一起添加到该溶液中。将分散体在 80 °C 下搅拌 3 h,然后过滤纳米黏土,并用乙醇小心洗涤。将所得产物在 80 °C 的烘箱中干燥过夜。通过在室温下使用超声浴 8 h,将获得的纳米填料分散在液体环氧树脂中。超声处理后,将 4%(质量分数)的阳离子光引发剂(六氟磷酸盐磺酸盐的混合物)加入分散体中。在用丙酮进行涂层沉积之前,先对钢表面进行清洁和脱脂处理。使用刀片将可紫外光固化的混合物施加到基底上。样品表面上的紫外线强度约为 35 mW/cm²,并照射样品 8 次(每次 30 s)。最后,将紫外光固化的膜置于 60 °C 的烘箱中过夜。在固化过程之后,可获得透明且均匀的 200 μ m 厚的薄膜。

在不同的涂层上进行了 X 射线衍射(XRD)分析,在 XRD 谱中归因于(001)晶面反射的信号相对较纯净,Cloisite Na 以较低的 2θ 值存在,表明仅发生插层。基于 CL2 的系统的 XRD 谱未显示与改性纳米黏土的晶体形态有关的信号,说明此行为可能归因于剥离。为了评估试验所研究的纳米复合材料的热氧化稳定性并研究添加黏土的影响,在空气氛围中进行了 TGA 试验(加热速度为 10 °C/min)。从所获得的热分析图记录可以看出纳米填料的存在可改善纳米复合材料的热稳定性。同样在这种情况下,使用 EIS 分析了涂层的电化学防腐性能,EIS 测量使用经典的三电极布置,即 Ag/AgCl[+0.205 V(vs SHE)]电极和铂环分别用作参比电极和对电极。使用的频率范围是 $1.0 \times (10^5 \sim 10^{-2})$ Hz,信号幅度 20 mV;浸入面积约为 1.5 cm²,测试溶液

为 0.5%的 Na₂SO₄水溶液。

不同样品对应的 EIS 谱有显著差异,因而,利用 2 种不同的等效电路对 EIS 数据进行分析,以更深入地了解材料的不同性能。采用 CL1 试样和 $R_{ct}(Q_c(Q_{dl}R_{ct}))$ 等效电路对纯紫外光固化环氧树脂涂层钢的 EIS 行为进行了模拟。另一方面,为了分析 CL2 样品,使用了一个 $R_{ct}(Q_cR_cW)$ 电路,其中 W 是一个与阻抗扩散控制相关的 Warburg 元件^[26]。为了分析涂层的保护性能,深入地研究了 R_c 值,该值描述了涂层作为离子扩散屏障的能力^[23]。

从测试开始,CL1-5 和纯环氧树脂基质显示的电阻值比 CL2-5 和 CL2-10 样品低 2 个数量级。样品 CL1-5 的较低值可以通过考虑以下因素来解释,如果纳米颗粒与聚合物基质之间没有适当的相互作用,则该界面可以充当水和离子扩散的优先途径。因此,与纯紫外线固化的环氧涂料相比,添加纳米黏土会降低阻隔性能。对于 2 种涂层,电阻约为 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$,这是一个很高的值,期望具有高 R_c 值的材料具有良好的阻隔性能。此外,可以观察到增加 γ -GPS 的数量(从 5%到 10%)也会增加 R_c 值。根据此前描述的数据,很明显,只有对纳米黏土进行适当的功能化(促进纳米填料和聚合物基质之间的化学相互作用),才有可能提高材料的阻隔性能。避免在聚合物纳米黏土界面处缺乏连续性,可以设计出具有改善的耐腐蚀性可紫外光固化的复合涂层。因此,剥落的结构为纳米复合材料提供了抗离子渗透性能,而且剥落的涂层显示出极高的离子阻隔性能,从而证明了正确地或合适地官能化纳米填料对于纳米复合涂层的良好防腐保护具有重要意义。

2.3 紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸涂料

在紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸涂料研究中,通过添加硅基杂化分子可对紫外光可固化聚合物基质进行改性^[27],研究了溶胶-凝胶法制备纳米无机颜料的潜力;特别是 TEOS(四乙氧基硅烷)分子被用来在水解后诱导无机硅颗粒形成聚合物基质。为了促进这些颗粒插入到紫外光固化基质中,使用了 MEMO(甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷)分子,目的是利用烷氧基硅烷分子增强紫外光固化有机涂层的防腐性能。为此,可以使用 2 种方法:(1)利用硅烷氧基原位促进无机结构域的形成,直接进入聚合物基体;(2)利用一个分 2 步的过程,首先是将功能化的纳米颗粒从紫外光固化基质中分离出来,然后将预成型的颗粒分散在聚合物中。

文献[28]研究了硅醇盐的加入对水性聚氨酯丙烯酸涂料电化学性能的影响,即研究了具有不同分子量聚醚骨架和丙烯酸官能团的紫外线固化阴离子聚氨酯甲酸酯树脂,并对其进行了表征。将 TEOS 和 MEMO 添加到水性树脂中,水解后,TEOS 分子能够将自己排列在胶体二氧化硅中,而 MEMO 是一种偶联剂,能够与有机和无机材料相互作用。该 MEMO 分子的特征在于有 3 个 Si-O-CH₃ 基团和一个 Si [甲基丙烯酰氧基丙基]基团。Si-O-CH₃ 键可以水解,导致在水存在下形成 Si-OH。水解的 TEOS 分子能够原位生成氧化硅结构域,而 MEMO 分子则可以按照常规方法,通过 Si-O-CH₃ 键水解后形成的 Si-OH 基团接枝到氧化硅结构域上。这样形成的 MEMO 分子能够围绕二氧化硅结构域,并充当无机二氧化硅结构域和聚合物水性基质之间的偶联剂。因此,MEMO 分子原则上能够促进形成牢固的有机/无机杂化中间相。

涂层电阻的变化趋势也非常相似,即样品显示出相当的阻隔性能。浸泡约 200 h 后,由于固化样品 PUD-2T 的电阻与其他样品相比明显降低,所以存在一定的差异;但一般情况下,不同样品的涂层电阻绝对值具有可比性,不存在显著的差异。在这种情况下,可以看出涂层之间的一些差异。事实上,无论嵌入高分子材料的长度如何,在电解液中浸泡的整个时间内,含 MEMO 的涂层电容值基本稳定。另一方面,只含有 TEOS 的样品表现出涂层电容的不断增加,这可能与浸泡过程中不断吸水有关^[29]。这种行为可以根据 TEOS 的亲水性来解释。

EIS 测试的结果表明,可以通过促进无机二氧化硅颗粒的原位形成来降低可紫外线固化的水性有机涂料的吸水率。MEMO 分子很可能充当二氧化硅颗粒与聚合物基质之间的偶联剂,从而导致吸水敏感性的降低。然而,尽管通过添加硅醇盐进行聚合物结构的改性确保了防腐性能的改善,但是最终涂层的总体防护性能还是不能令人满意。不过按照目前的金属表面防腐保护水平,通过溶胶-凝胶途径使用硅醇盐进行纳米复合涂层的应用很有希望,应加以改进以提高材料表面涂层的耐用性。

3 结论

(1)通过使用有机改性的纳米黏土或在水性聚合物基体中原位形成纳米结构层,可以改变紫外线固化纳米结构涂料的防腐性能。根据所采用的改性剂,获

得了不同的材料和不同的腐蚀防护性能。为了更好地了解已开发材料的实际性能,并了解改性剂对紫外光固化基体的影响,比较了不同的涂层材料。

(2)尽管存在一些这样与那样的差异,但是所研究涂层的电化学性能还是非常具有前途的,特别是考虑到未对金属表面进行特定的预处理以提高涂层的附着力,因此如果进行了适当的预处理可望进一步地提高保护性能。腐蚀试验表明,MEMO 和 TEOS 的存在改善了涂层的性能,特别是降低了吸水率并提高了离子阻隔性能。此外,对包含有机改性纳米黏土的水性树脂进行的电化学测试表明,具有剥离结构的涂层相对于纯环氧树脂没有显示出任何腐蚀现象。尤其是剥落的涂层显示出极高的离子阻隔性能,从而证明了对纳米填料进行适当的功能化对于纳米复合涂层的良好防腐保护具有重要意义。

(3)虽然功能化的蒙脱石纳米颗粒在防腐性能方面得到了较好的结果,但通过溶胶-凝胶路线设计适当的功能化颜料也有可能获得良好的效果。此前的报道考察了硅醇氧化合物在原位直接促进无机结构形成到聚合物基体中的潜力。由于溶胶-凝胶法允许通过选择合适的金属醇氧化合物前体来设计颜料的尺寸、反应活性和功能化,这种方法具有一定价值。相应的处理方法包括 2 个步骤:通过溶胶-凝胶过程形成功能化的纳米颗粒,与紫外光固化基质分离,然后将预成型的颗粒分散在聚合体中。这种方法可得到一些有意义的结果,在基础研究上很有前途。事实上,由于功能化的粒子是在聚合物基体中分散之前预先形成的,因此可以更好地控制溶胶-凝胶过程,从而控制紫外光固化粒子的最终性能。

[参 考 文 献]

- [1] FEDEL M. Environmentally friendly hybrid coatings for corrosion protection: silane based pre-treatments and nanostructured waterborne coatings [D]. Trento: University of Trento, 2009.
- [2] WICKS Z W, JONES F N, PAPPAS S P. Organic Coatings Science and Technology [M]. New York: Wiley - Interscience, 1999.
- [3] LEE B H, CHOI J H, KIM H J. Coating performance and characteristics for UV-curable aliphatic urethane acrylate coatings containing norrish type I photoinitiators [J]. Polymer Degradation & Stability, 2006, 3(3): 221-229.
- [4] SEGUROLA J, ALLEN N, EDGE M. Photochemistry and photoinduced chemical crosslinking activity of acrylated pre-

- polymers by several commercial type I far UV photoinitiators [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 1999, 65(1): 153–160.
- [5] XIAO X, HAO C. Preparation of waterborne epoxy acrylate/silica sol hybrid materials and study of their UV curing behavior[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2010, 359(1–3): 82–87.
- [6] MASSON F, DECKER C, JAWOREK T, et al. UV - radiation curing of waterbased urethane - acrylate coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 39(2–4): 115–126.
- [7] SCHWALM R. *UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications*[M]. Amsterdam:Elsevier,2007.
- [8] DECKER C, VIET T N T, DECKER D, et al. UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems[J]. *Polymer*, 2001, 42(13): 5 531–5 541.
- [9] SCHERZER T, TAUBER A, MEHNERT R. UV curing of pressure sensitive adhesives studied by real-time FTIR-ATR spectroscopy [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2002, 29(1/2): 125–131.
- [10] LIN O H, KUMAR R N, ROZMAN H D, et al. Grafting of sodium carboxymethylcellulose (CMC) with glycidyl methacrylate and development of UV curable coatings from CMC-g-GMA induced by cationic photoinitiators[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 59(1): 57–69.
- [11] DAVIDSON R S. Radiation curing[R]. [s.l.]: Rapra Rev Reports, 2001:10–124.
- [12] BERG K J V D, VEN L G J V D, HAAK H J W V D. Development of waterborne UV-A curable clear coat for car finishes [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 61(2–4): 110–118.
- [13] MISHRA R S, MISHRA A K, RAJU K V S N. Synthesis and property study of UV - curable hyperbranched polyurethane acrylate/ZnO hybrid coatings [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(3): 960–966.
- [14] HSIANG H I, CHANG Y L, CHEN C Y, et al. Silane effects on the surface morphology and abrasion resistance of transparent SiO₂/UV - curable resin nano - composites [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(8): 3 451–3 454.
- [15] KARATA S, KIZILKAYA C, KAYAMAN - APOHAN N, et al. Preparation and characterization of sol - gel derived UV - curable organo - silica - titania hybrid coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 60(2): 140–147.
- [16] HU L H. UV - cured organic - inorganic hybrid nanocomposite initiated by trimethoxysilane - modified fragmental photoinitiator [J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 2011.
- [17] SANGERMANO M, BORLATTO E, D' Hérin Bytner F D, et al. Photostabilization of cationic UV - cured coatings in the presence of nano TiO₂ [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 59(2): 122–125.
- [18] DEFLORIAN F. Corrosion protection properties of new UV curable waterborne urethane acrylic coatings [J]. *Corrosion Engineering Science & Technology*, 2008, 43(1): 81–86.
- [19] WANG Z M, GAO D B, YANG J W, et al. Synthesis and characterization of UV - curable waterborne polyurethane - acrylate ionomers for coatings [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 73(14): 2 869–2 876.
- [20] BONORA P L, DEFLORIAN F, FEDRIZZI L. EIS Study of Organic Coating Performance; Materials Science Forum [C]. [s.l.]: [s.n.], 1995.
- [21] MANSFELD F, HAN L T, LEE C C. Analysis of electrochemical impedance and noise data for polymer coated metals [J]. *Corrosion Science*, 1997, 39(2): 255–279.
- [22] WESTING E P M V, FERRARI G M, WIT J H W D. The determination of coating performance with impedance measurements—I. Coating polymer properties [J]. *Corrosion Science*, 1993, 34(9): 1 530.
- [23] DEFLORIAN F, FEDRIZZI L, ROSSI S, et al. Organic coating capacitance measurement by EIS: Ideal and actual trends [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(24): 4 243–4 249.
- [24] MALUCELLI G, GIANNI A D, DEFLORIAN F, et al. Preparation of ultraviolet - cured nanocomposite coatings for protecting against corrosion of metal substrates [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(8): 1 762–1 771.
- [25] PAIVA L B D, MORALES A R, FRANCISCO R, et al. Organoclays: Properties, Preparation and Applications [J]. *Applied Clay Science*, 2008, 42(1/2): 8–24.
- [26] SKALE S, DOLE E V, SLEMNİK M. Electrochemical impedance studies of corrosion protected surfaces covered by epoxy polyamide coating systems [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62(4): 387–392.
- [27] DEFLORIAN F, FEDEL M, SANDRA D, et al. Study of the effect of organically functionalized silica nanoparticles on the properties of UV curable acrylic coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 72(1/2): 44–51.
- [28] BAUER F, MEHNERT R. UV Curable Acrylate Nanocomposites: Properties and Applications [J]. *Journal of Polymer Research*, 2005, 12(6): 483–491.
- [29] GRUNDMEIER G, SCHMIDT W, STRATMANN M. Corrosion protection by organic coatings: Electrochemical mechanism and novel methods of investigation [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15/16): 2 515–2 533.