

硅烷偶联剂对水性环氧涂层耐腐蚀性能的影响

朱丹丹¹, 陈新春², 来福琨¹, 杨 桓²

(1. 烟台大学 土木工程学院, 山东 烟台 264003; 2. 新疆建筑科学研究院有限公司, 新疆 乌鲁木齐 830054)

摘要: 金属结构失效往往是因为金属腐蚀, 因此提高防护性涂层的耐腐蚀的性能、延长金属结构寿命非常重要。对乙烯基硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂以及环氧基硅烷偶联剂这3种不同类型硅烷偶联剂对水性环氧涂层的覆盖能力以及耐腐蚀性能的影响进行研究, 并确定防腐性能最优的硅烷偶联剂的类型以及用量。结果表明: 当水性环氧涂料中加入硅烷偶联剂后涂层的覆盖能力会变好, 通过耐化学介质测试和电化学腐蚀电流密度测试结果表明, 3种硅烷偶联剂较空白组耐腐蚀性能提升效果最好的掺量均为1%, 其中添加1%氨基硅烷偶联剂在60 d后腐蚀电流密度为 $0.0049\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 显著低于其他两类硅烷偶联剂。本文内容可为水性环氧树脂及其他水性防腐涂料提高其防腐性能提供参考。

关键词: 硅烷偶联剂; 水性环氧涂料; 腐蚀电流密度; 防腐

中图分类号: TQ323.5

文献标识码: A

文章编号: 1673-8993(2024)02-0036-05

doi: 10.13402/j.gcjs.2024.02.021

Impact of silane coupling agents on the corrosion resistance of waterborne epoxy coatings

ZHU Dandan¹, CHEN Xinchun², LAI Fukun¹, YANG Huan²

(1. Yantai University School of Civil Engineering, Yantai 264003, Shandong, China; 2. Xinjiang Institute of Architectural Science and Research Co., Ltd., Urumqi 830054, Xinjiang, China)

Abstract: Metal structure failure is often due to metal corrosion, so it is important to improve the corrosion resistance of protective coatings and extend the life of metal structures. The effects of three different types of silane coupling agents, vinyl silane coupling agent, amino silane coupling agent and epoxy silane coupling agent are investigated, on the coverage ability and corrosion resistance of waterborne epoxy coatings, and the type and dosage of the silane coupling agent with the optimum corrosion protection performance are determined. The results show that the coverage ability of the coating becomes better when the silane coupling agent is added to the waterborne epoxy coating, and the results of the chemical medium resistance test and electrochemical corrosion current density test show that the dosage of the three types of silane coupling agent with the best effect of improving the corrosion resistance compared with that of the blank group is 1%, and the corrosion current density of the added 1% aminosilane coupling agent is $0.0049\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ after 60 d, which is significantly lower than the other two types of silane coupling agent. The content of this paper can provide a reference for waterborne epoxy resin and other waterborne anticorrosive coatings to improve their anticorrosive properties.

Key words: silane coupling agent; waterborne epoxy coating; corrosion current density; corrosion resistance

金属腐蚀是金属结构失效的主要原因之一, 为了减缓腐蚀和减低维护成本, 一种直接有效的方法

收稿日期: 2023-10-27

基金项目: 烟台大学研究生科技创新基金项目(GGIFYTU2342)

作者简介: 朱丹丹(1999—), 女, 硕士研究生, 从事水性环氧防腐材料方面的研究工作。

通信作者: 杨 桓(1964—), 男, 高级工程师, 从事高性能混凝土方面的研究工作。

是在金属表面涂覆一层防腐涂料^[1]。常见的防腐涂料包括环氧树脂、醇酸树脂、聚氨酯和富锌涂料等。其中, 环氧树脂涂料因其出色的化学稳定性、优异的力学和机械性能、可靠的金属附着性以及相对经济的价格, 在防腐涂层中被广泛使用^[2]。

近年来, 硅烷试剂的新应用已引起了研究关注, 它可预先对填料进行表面预处理, 也可直接加入树脂中, 用于对防腐涂层进行化学改性或物理掺杂, 能改善填料在树脂中的分散性及黏合力和无机填料与树脂之间的相容性。戈成岳等^[3]实现对环氧 E20 采用 KH550 和羟基硅油改性, 增加了 E20 的活性。通过基础力学性能测试、耐盐雾测试以及耐老化试验测试分析硅烷改性环氧树脂富镁涂层的性能, 研究结果表明, 改性树脂制备的涂层附着力高、柔韧性、耐盐雾和耐老化性能均有所提高。BERA 等^[4]研究了分别含有环氧基、氨基、巯基 3 种有机官能团的硅烷偶联剂对硅烷-环氧树脂复合涂层性能的影响, 研究发现氨基硅烷的涂层耐蚀性及附着力最佳, 氨基硅烷作为偶联剂一方面可提高涂层与基体的附着力, 另一方面含有的氨基可与环氧树脂中的环氧基发生开环反应形成交联密度更大的涂层, 使涂层更加均匀; 而巯基硅烷与环氧树脂的相容性较差, 涂层难以与基体表面形成紧密的连接, 使得涂层耐蚀性降低。曾凡辉等^[5]用硅烷偶联剂 WD-60 对环氧防腐涂料进行改性, 制得了具有优异防腐功能的新型环氧涂料, 研究了 WD-60 偶联剂对环氧防腐涂料附着力和耐盐雾腐蚀性能的影响, 确定了 WD-60 偶联剂的最佳用量。结果表明, WD-60 偶联剂的用量为 1.0% 时, 可较大幅度地提高环氧涂料的附着力和耐盐雾腐蚀性能。研究表明^[6-8], 硅烷试剂的直接掺杂(改性)可以显著提高防护性聚合物涂层的性能, 使其具有出色的防护性能、机械性能、防腐性能等。这种方法可视为一种创新的途径, 有助于进一步提高金属结构的腐蚀抵抗性。

硅烷偶联剂根据功能基团和水解基团的不同可将其分为 12 大类, 甲基丙烯酸氧基、氨基、羟基、异氰酸酯基、脲基、乙烯基、多官能型对称硅烷、非功能型对称硅烷、聚醇硅烷、烷基、环氧基、酯基^[9]。选取含有乙烯基基团硅烷、氨基基团硅烷和环氧基基团 3 种类型的硅烷进行研究, 其中乙烯基基团硅烷为疏水性硅烷, 氨基基团硅烷和环氧基基团硅烷为亲水性

硅烷。将 3 种硅烷偶联剂加入自制的水性环氧树脂涂料中, 研究其对水性环氧涂层耐腐蚀性能的影响, 以期可为水性防腐涂料的研究提供借鉴与参考。

1 试验原料与方法

1.1 主要原材料

水性环氧树脂, 实验室自制; 水性环氧固化剂, 实验室自制; 钛白粉, 工业级, 市售; 沉淀硫酸钡, 工业级, 市售; 乙烯基硅烷偶联剂, 分析纯, 市售; 氨基硅烷偶联剂, 工业级, 市售; 环氧基硅烷偶联剂, 工业级, 市售; 无水乙醇, 分析纯, 市售。

1.2 水性环氧防腐涂料的制备

水性环氧防腐涂料 A 组分的制备: 在自制的增韧水性环氧乳液中先加入分散剂、润湿剂、消泡剂和颜料等, 在分散机上以 500 r/min 分散 10 min。分散均匀后, 再加入钛白粉和沉淀硫酸钡两种无机填料, 以 1 200 r/min 分散 1 h。分散完成后静置消泡, 即得到水性环氧防腐涂料 A 组分。

水性环氧防腐涂料制备: 将 A 组分与 B 组分自制水性环氧固化剂按一定比例混合搅匀之后加入定量的硅烷混合溶液后在搅拌均匀即可。

为对比 3 种硅烷偶联剂分别对水性环氧涂层的防腐性能的影响, 将两种亲水硅烷的混合溶液均按照疏水硅烷混合溶液的相同配比进行配制, 以便于筛选出对于提高环氧涂层防腐性能最优的硅烷种类和掺量。

1.3 性能测试方法

1.3.1 硅烷混合溶液对涂层缺陷影响测试

截取适当长度的钢筋, 用角磨机将表面的锈蚀物打磨干净, 将掺加硅烷溶液的水性环氧涂料涂覆在钢筋表面, 涂层钢筋皆沾涂 1 次(即钢筋表面只有 1 层涂层), 待环氧涂层钢筋烘干以后, 使用 500 倍放大镜观测钢筋表面缺陷情况。

1.3.2 涂层防腐性能测试

耐化学介质试验测试参照《钢结构用水性防腐涂料》(HG/T 5176—2017)^[10], 腐蚀介质取 50 g/L 硫酸溶液、50 g/L 氢氧化钠溶液和 3.5% 氯化钠溶液。制备水性环氧树脂涂层钢板, 将制备好的涂层钢板分别放入装有硫酸溶液、氢氧化钠溶液和氯化钠溶液的试验箱中, 每隔一段时间取出并在蒸馏水

中清洗,在 23 ℃ ± 2 ℃ 的空气中放置 1 h 后观察样板表面变化并做记录。其中试板四周边缘、板孔周围 5 mm 以内及外来因素引起的破坏现象不做考察。

电化学腐蚀电流密度测试用 PARSTAT2273 电化学工作站(美国普林斯顿应用研究)测量涂层钢筋电极的线性极化电阻并计算腐蚀电流密度,采用三电极体系,钢筋电极试件为工作电极,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,试件浸渍在 3.5 % NaCl 溶液中;研究添加硅烷偶联剂后对水性环氧涂层钢筋电极试件的腐蚀电流密度的影响。钢筋电极的腐蚀电流密度(I_{corr})根据 Stern - Geary 公式^[11]计算如下:

$$I_{\text{corr}} = B/R_p$$

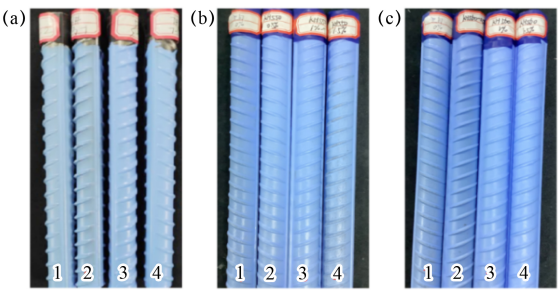
(1)

式中: B 为 Stern-Geary 常数, V; R_p 为极化电阻值, Ω 。

2 结果与讨论

2.1 涂层缺陷观测分析

图 1 分别为一道工序下分别掺加 0%、0.5%、1% 和 1.5% (钢筋编号分别为 1、2、3、4) 的 3 种不同种类硅烷偶联剂水性环氧涂层钢筋,表 1 为 500 倍放大镜涂层缺陷观测结果。



(a) 乙烯基硅烷; (b) 氨基硅烷; (c) 环氧基硅烷

图 1 掺入不同型号硅烷溶液涂层钢筋

由图 1 可知:肉眼可观测到,随着硅烷掺量的增加涂层的覆盖能力逐渐增强,涂层缺陷逐渐减少。当 3 种类型硅烷的量增加到 1% 时,可以明显看到钢筋表面的涂料可以较好地将钢筋包裹住,增量继续增加无明显变化。但是当氨基硅烷的掺量继续增加到 1.5% 时,涂层覆盖能力反倒减弱,这可能是由于加入硅烷溶液过多,稀释了环氧环氧涂料。

由表 1 可知:500 倍放大镜观测结果与肉眼观测结果相同,说明硅烷偶联剂的加入使环氧乳液的流挂能力增强,增加了环氧涂料与基体之间的黏附力。这是由于当掺有硅烷偶联剂的涂料涂覆到基材表面时,硅烷分子会迁移到涂料与基材的界面,与

表 1 500 倍放大镜观测涂层缺陷

钢筋编号	硅烷掺量/%	掺入乙烯基硅烷	掺入氨基硅烷	掺入环氧基硅烷
1	0			
2	0.5			
3	1.0			
4	1.5			

或氢键，同时各硅醇分子上的硅羟基可以相互缩合形成 Si-O-Si 键，硅烷基与硅烷分子中的官能基团又可以与涂层中的官能基团形成复杂的化学键，

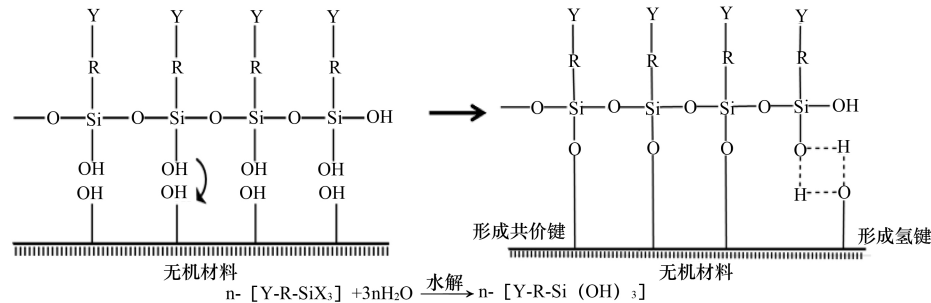


图 2 硅烷偶联剂化学键合理论模型

2.2 涂层耐化学介质测试结果分析

在 Q235 钢板上涂覆掺入不同类型和掺量硅烷的水性环氧防腐涂料，其在酸溶液中浸泡 3 d，在碱溶液中浸泡 14 d，在盐溶液中浸泡 28 d 的结果如表 2~4 所示。

表 2 乙烯基硅烷对水性环氧涂层耐化学介质的影响

序号	硅烷掺量/%	耐酸性 3 d	耐碱性 14 d	耐盐性 28 d
1	0	边缘起泡	边缘起泡	边缘起泡
2	0.5	边缘起泡	边缘起小泡	边缘起泡
3	1.0	边缘起泡	无变化	无变化
4	1.5	起泡	边缘起小泡	无变化

表 3 氨基硅烷对水性环氧涂层耐化学介质的影响

序号	硅烷掺量/%	耐酸性 3 d	耐碱性 14 d	耐盐性 28 d
1	0	边缘起泡	边缘起泡	边缘起泡
2	0.5	边缘起泡	边缘起小泡	边缘起泡
3	1.0	边缘起小泡	无变化	无变化
4	1.5	起泡	起泡	无变化

表 4 环氧基硅烷对水性环氧涂层耐化学介质的影响

序号	硅烷掺量/%	耐酸性 3 d	耐碱性 14 d	耐盐性 28 d
1	0	边缘起泡	边缘起泡	边缘起泡
2	0.5	起泡	边缘起泡	边缘起泡
3	1.0	边缘起泡	边角起泡	无变化
4	1.5	起泡	边缘起泡	边缘起小泡

由上表可知：不同种类硅烷以及不同掺量对涂层耐腐蚀性能均有不同的影响，当在水性环氧涂料中分别添加 1% 的 3 种不同类型硅烷偶联剂后发现涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 28 d 后均无变化，其中发现加入 1% 氨基硅烷后涂层在碱溶液中浸泡 14 d 无变化，另外两 2 种均起泡，同时在酸

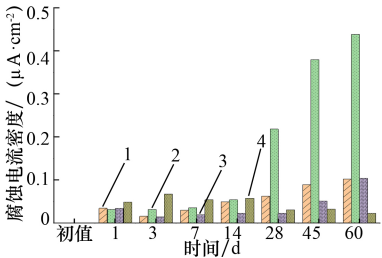
形成紧密的互穿网络结构，使涂层的防水性能好，对基材的附着力更强并能提供良好的腐蚀防护效果^[12-14]。其作用机理如图 2 所示。

溶液中浸泡 3 d 的加入 1% 氨基硅烷的涂层仅在边缘起泡，而加入 1% 乙烯基硅烷和 1% 环氧基硅烷的涂层边缘起大泡。因此加入 1% 氨基硅烷偶联剂的水性环氧涂层耐化学介质能力比较好。

2.3 电化学腐蚀电流密度测试分析

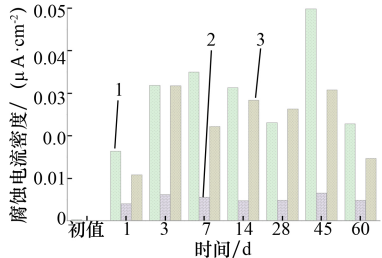
通过电化学测试，对比了在环氧涂料中加入乙烯基硅烷、氨基硅烷以及环氧基硅烷 3 种硅烷偶联剂不同掺量下的防腐蚀性能，如图 3~5 所示。

由下图可知：在 3.5% 氯化钠溶液的电化学试验中，当 3 种硅烷的添加量均为 0.5% 时，浸泡 60 d 后的 0.5% 环氧基硅烷掺量环氧涂层的腐蚀电流密度为 0.023 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，小于腐蚀阈值，而未



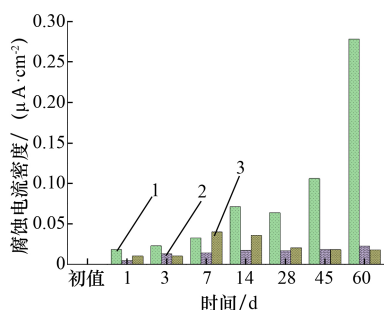
1—硅烷掺量 0%；2—乙烯基硅烷掺量 0.5%；
3—氨基硅烷掺量 0.5%；4—环氧基硅烷掺量 0.5%。

图 3 0.5% 掺量下不同硅烷对腐蚀电流密度的影响



1—乙希基硅烷掺量 1%；2—氨基硅
烷掺量 1%；3—环氧基硅烷掺量 1%。

图 4 1% 掺量下不同硅烷对腐蚀电流密度的影响



1—乙希基硅烷掺量 1.5%；2—氨基硅烷掺量 1.5%；3—环氧基硅烷掺量 1.5%。

图 5 1.5% 掺量下不同硅烷对腐蚀电流密度的影响

参加硅烷偶联剂的空白涂层以及参加其他两种类型硅烷的涂层钢筋电极在 60 d 时均锈蚀，但掺加 0.5% 氨基硅烷的涂层在 45 d 时还未达到腐蚀阈值，仍有很好的防护性能。当 3 种硅烷偶联剂的掺量均为 1% 时，腐蚀电流密度有显著差异，掺加 1% 氨基硅烷的环氧涂层在 60 d 的腐蚀电流密度为 $0.0049 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，要比其他两种硅烷的腐蚀电流密度高出一个数量级。当 3 种硅烷添加量均为 1.5% 时，浸泡 60 d 时加入氨基硅烷和加入氨基硅烷的腐蚀电流密度几乎没有差别，都低于加入乙烯基硅烷时涂层的腐蚀电流密度。由此可见在水性环氧涂料中加入适量的硅烷偶联剂可以提高涂层的防腐能力，较空白组 3 种硅烷偶联剂的掺量均为 1% 时防腐性能最好，而添加 1% 氨基硅烷偶联剂后 60 d 涂层的腐蚀电流密度小于其他两种硅烷偶联剂，对涂层防腐能力的提升有更加显著的作用。因此，以氨基硅烷偶联剂在用作改性剂时，可显著增强无机和有机材料之间的黏附力，进而提升复合材料的整体性能。

3 结 论

通过肉眼观测以及 500 倍放大镜观测，发现在水性环氧涂料中加入硅烷偶联剂会增加环氧涂料的黏附性能，将涂料沾涂在钢筋表面后，覆盖力明显增强。

添加 3 种硅烷偶联剂的环氧涂层分别在酸溶液、碱溶液以及盐溶液中浸泡一定天数后，较空白组对比发现硅烷偶联剂的加入对涂层的耐酸性影响不明显，3 种硅烷偶联剂的加入量均为 1% 时涂层的耐碱和耐盐性提升，且氨基硅烷偶联剂的提升效果最显著。

在 3.5% 氯化钠溶液中浸泡 60 d 后，添加 1% 氨基硅烷时涂层的腐蚀电流密度为 $0.0049 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，效果优于其它两类硅烷偶联剂，且远低于腐蚀阈值。

参考文献：

- [1] 喻俊豪. 钢筋锈蚀诱发水工混凝土结构开裂细观分析[D]. 南昌:南昌大学,2021.
- [2] 商怀帅,王玮钊,刘孝华,等. 石墨烯/环氧涂层钢筋与混凝土的黏结性能[J]. 建筑材料学报,2021,24(2):348-354.
- [3] 戈成岳,罗祥平,王静,等. 硅烷偶联剂(KH550)和羟基硅油共同改性环氧树脂及配制富镁底漆性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2022,42(4):590-596.
- [4] BERA S,ROUTT K,UDAYABHANU G, et al. Water-based & eco-friendly epoxy-silane hybrid coating for enhanced corrosion protection & adhesion on galvanized steel [J]. Progress in Organic Coatings,2016(101):24-44.
- [5] 曾凡辉,姜其斌,陈宪宏. 硅烷偶联剂 WD-60 在环氧防腐涂料中的应用[J]. 涂料工业,2007,37(1):27-28.
- [6] 刘颖,王修春,江荣岩. 金属表面改性硅烷化处理研究进展[J]. 山东化工,2021,50(3):72-78.
- [7] 张琪,伍林,童坤,等. 硅烷偶联剂对热镀锌钢板无铬钝化液性能的影响[J]. 电镀与涂饰,2017,36(20):1075-1080.
- [8] 操发春,吴航,杨延格,等. γ -APS 接枝环氧树脂分子对环氧涂层/金属界面化学键合的研究[J]. 金属学报,2019,55(2):238-248.
- [9] 苏振华. 基于氨基硅烷偶联剂的底涂剂和硅基纳米荧光材料应用研究[D]. 杭州:杭州师范大学,2021.
- [10] 钢结构用水性防腐涂料:HG/T 5176—2017[S]. 北京:化工出版社,2017.
- [11] POURSAEE A. Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern-Geary constant of reinforcing steel in concrete [J]. Cement and Concrete Research,2010,40(9):1451-1458.
- [12] 陈伟,蒋梅燕,伍廉奎,等. 硅烷改性聚合物防护涂层的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术,2015,27(1):85-89.
- [13] 张焱琴,杨丽霞,谢鹏波. 硅烷偶联剂在金属表面预处理中的应用研究进展[J]. 材料保护,2017,50(12):67-73.
- [14] 张焱琴. 硅烷偶联剂在有机防腐涂料改性中的应用[J]. 广州化工,2017,45(9):16-17.