

环境效应与防护

添加纳米 SiO₂ 空芯微球的水性丙烯酸 涂料性能研究

王鑫¹, 樊伟杰¹, 王绍飞², 王瑞芳², 李伟华^{1,2*}

(1.中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2.山东益利油漆有限公司, 山东 潍坊 262200)

摘要: **目的** 将纳米 SiO₂ 空芯微球加入水性丙烯酸成膜物中, 制备出一种性能优异的水性丙烯酸涂料。**方法** 采用扫描电子显微镜(SEM)、拉开法附着力测试、氙灯加速老化试验、酸性盐雾试验、电化学交流阻抗(EIS)等方法对涂层的微观形貌、常规力学及电化学性能进行系统性研究。**结果** SEM形貌表明, 添加的玻璃微球与成膜物之间具有良好的相容性和稳定性, 改性后的涂层在常温和高温环境下具有较好的附着力。盐雾试验和氙灯加速老化试验结果进一步显示改性后的涂层具有较好的耐老化性能, 在酸性环境下有着较好的耐蚀性能。从电化学交流阻抗对比结果可明显观察到添加微球的水性丙烯酸涂层耐腐蚀性能提高了 50%。**结论** 将纳米 SiO₂ 微球加入水性丙烯酸成膜物中, 可有效改善水性丙烯酸涂料的环境适应性, 同时能够有效提升其防腐性能。

关键词: 水性丙烯酸; 纳米微球; 交流阻抗

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.10.014

中图分类号: TQ174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)10-0081-07

Performance of Waterborne Acrylic Coatings with Nanometer SiO₂ Microspheres

WANG Xin¹, FAN Wei-jie¹, WANG Shao-fei², WANG Rui-fang², LI Wei-hua^{1,2}

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;

2. Shandong YILI Paint Co. Ltd, Weifang 262200, China)

ABSTRACT: Objective To prepare a waterborne acrylic coating of good performance by adding nano-SiO₂ hollow core microspheres into the film-forming material of water-based acrylic acid. **Methods** The microscopic morphology property, convention mechanics performance and electrochemical property of the prepared coatings were investigated by scanning electron microscopy (SEM), pull adhesion test, xenon accelerated aging test, acid salt spray test, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The SEM morphology showed that the nano-SiO₂ microspheres had excellent compatibility and stability with the film-forming material. The Modified coating had good adhesion in normal and high temperature conditions. The results of acid salt spray test and accelerated aging test of xenon lamp showed that the modified coating had good aging resistance and good corrosion resistance in acid environment. Compared with the EIS results, it was obvious that the corrosion resistance of the water-based acrylic coating with the addition of microspheres was increased by 50%. **Conclusion** Adding nano-SiO₂ microspheres into the aqueous acrylic film-forming material could significantly enhance the environmental adaptability and improve its anti-corrosion performance at the same time.

KEY WORDS: water-based acrylic acid; nano-SiO₂ microspheres; alternating-current impedance

收稿日期: 2018-09-19; 修订日期: 2019-04-17

作者简介: 王鑫(1994—), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要研究方向为智能海工防腐涂料。

通讯作者: 李伟华(1971—), 女, 河南洛阳人, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

我国海洋经济已步入建设海洋强国的新时期,无论对海洋资源开发或海洋权益的维护,都需要借助建造跨海大桥、港口码头、人工岛、海上钻井平台、海底油气输送管线等强大的海洋工程装备。腐蚀环境较为恶劣的海洋环境对海洋设施的腐蚀防护提出了更高的要求。传统防腐手段中,涂装溶剂型防腐涂料的方法因具有成本低、效果好、简单易行的优点,广泛应用于海洋工程装备的腐蚀防护。传统溶剂型涂料会在施工和后续成膜过程中不同程度地释放挥发性有机物(VOCs),危害施工人员的身体健康和海洋环境^[1-2]。

近年来,随着人类环保意识的不断增强,“绿水青山就是金山银山”的发展理念同样成为海工涂料的发展方向。水性丙烯酸是以聚丙烯酸树脂为成膜物,水为溶剂,加以其他助剂而成的水性涂料。作为一种高分子材料,水性丙烯酸有着较好的耐碱性、保色性和耐水耐候性等性能。其应用范围极为广泛,在船舶、路桥、军工等众多领域里起到了重要的作用^[3]。单一树脂涂料的力学性能、电化学性能、热稳定性等性能较差,大大局限了水性丙烯酸涂料的使用。

纳米 SiO₂ 空芯微球具有密度低、各向同性、耐腐蚀、力学性能优良、热稳定性好、价格低廉等优点^[4],已广泛应用于橡胶、塑料、航空航天、深海管道保温、储氢、石油钻探等领域^[5]。目前已有部分关于玻璃微球填充涂料的研究,但关于玻璃微球对水性涂料各项基本性能影响的研究依然缺乏^[6-9]。

文中以水性丙烯酸为主要成膜物质,创新性地将纳米 SiO₂ 微球加入水性丙烯酸成膜物中,研制出一种纳米 SiO₂ 微球填充水性涂料,并对制备出的涂层的性能进行了系统性研究。

1 试验

1.1 试样制备

1.1.1 水性涂料

1) 水性丙烯酸制备:选取丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)两种合成丙烯酸树脂最为常见的软硬单体作为反应的主单体,选择丙烯酸(AA)作为带有亲水基团的功能单体,通过中和盐化来实现树脂的水溶性,同时提供给树脂一定的硬度、耐溶剂性和附着力等性能。选择丙烯酸羟乙酯(HEA)作为提供羟基组分的单体,通过调节 HEA 的用量控制树脂的羟基含量,使树脂膜更好地交联固化。因合成树脂的单体均为丙烯酸类单体,竞聚率相差并不大,可一次投料进行反应,得到水性丙烯酸成膜物。

2) 纳米 SiO₂ 微球改性:称取 2.5 g 十四烷酸粉末溶于 100 mL 的无水乙醇溶液中,用磁力搅拌器匀

速搅拌 10 min 左右,直至白色的十四烷酸颗粒完全溶解。将市购纳米 SiO₂ 微球加入 0.1 mol/L 的十四烷酸乙醇溶液中,经超声分散 20 min 后,转移到表面皿中,放在 85 ℃ 的真空干燥箱中烘烤 24 h,取出后室温下冷却,备用。

3) 涂料制备:将经过改性的纳米 SiO₂ 微球与流平剂、增稠剂、消泡剂、防霉剂、成膜助剂等共同加入到水性丙烯酸成膜物中,以 1000 r/s 的转速研磨 30 min,制成纳米 SiO₂ 微球,填充水性丙烯酸防腐涂料。为研究添加纳米 SiO₂ 微球对水性丙烯酸涂料的性能影响,部分试验制备了空白对照组试件,除不添加纳米 SiO₂ 微球外,其他制备方法与上述相同。

1.1.2 涂层样板

金属基体采用 Q235 碳钢,表面经喷砂处理,粗糙度达到 ISO 8501-1:1998 要求,并依次经丙酮、乙醇脱脂脱水。喷涂前在所制备的涂料中加入 15% 的蒸馏水进行稀释,并充分搅拌。喷涂时,喷枪与被涂面之间的距离保持 20 cm,喷涂方向与被涂面接近 90°,喷枪保持匀速移动,从而保证涂层厚度均匀。共进行 2 次喷涂,间隔时间为 24 h。将涂层样板置于 50% 相对湿度低于 30% 的干燥箱中存放 48 h。

1.1.3 涂层性能表征

1) 扫描电镜及能谱分析:采用线切割的方式获得涂层样板的横截面,将涂层横截面经喷金处理后,置于 Hitachi S4800 扫描电子显微镜中进行观察。对微球在成膜物中分散性能进行测试分析。

2) 常温及高温附着力试验:设备为美国迪夫斯高(DeFelsko)公司的 PosiTest AT-A 自动拉脱法附着力测试仪,粘合剂为天津燕海化学有限公司制 HY914 型快速粘结剂。分别在常温 and 高温两种环境下对涂层样板的结合力进行测试,研究涂层在高温环境中的适应性。采用双组份无溶剂环氧化物粘合剂把直径为 2 cm 的试柱垂直固定在涂层表面,72 h 后,环氧粘合剂完全固化,采用单个试柱单侧拉拔的方法进行测试。因涂层厚度小于 150 μm,故固化完成后不进行切割。常温附着力测试在室温下进行,高温附着力测试时将涂层在 80 ℃ 温度下干燥 24 h 后进行。

3) 耐冲击试验:试件基体为 Q235 碳钢,加工尺寸为 150 mm×70 mm×1 mm,将待测涂层涂覆在基体表面,固化后利用 QCJ 型漆膜冲击性仪器进行测试。将漆膜试片平放在冲击试验机的钻砧上,试片受冲击部位距边缘不少于 15 mm,每个冲击边缘不得少于 15 mm。将重锤固定于滑筒的某一高度上,按压控制钮,使重锤自由落到冲头上,冲击试片。提起重锤取出试片,观察漆膜有无裂纹、剥落现象。漆膜若有破裂,降低重锤高度 5 cm,重复试验,至漆膜无破裂或剥落。记录重锤的重量及高度。同一试板须进行 3 次试验。

4) 酸性盐雾试验: 使用 DCTC 1200P 智能盐雾试验箱进行, 将试件受试面呈 45°角向上接受盐雾沉降。试验温度为(35±1)℃, 盐雾环境采用 5%±1% 的 NaCl 溶液 (pH 值为 3.5±0.5, 通过稀硫酸或氢氧化钠溶液进行调整) 模拟, 盐雾沉降率为(1.0~3.0) mL/80 (cm²·h)。单次循环周期为 48 h (24 h 连续喷雾和 24 h 干燥)。定期对试件形貌进行宏观记录。

5) 氙灯老化试验: 使用 CH250TC 氙灯老化试验箱进行试验。将试件放置于氙灯老化试验箱中, 确保试件受氙灯照射面为同一面。试验开始后, 定期对试件进行形貌记录。试验后期可根据试件表面的变化情况进行形貌记录, 缩短时间间隔。

6) 电化学性能表征: 选用 Q235 碳钢电极块 (暴露面积为 1 cm²) 作为金属基材, 放入丙酮试剂中超声脱脂, 依次使用 120#、400#、800# 的砂纸逐级打磨, 用蒸馏水、无水乙醇各清洗 2 遍后干燥。将待测涂料喷涂在电极上, 静置 24 h 后进行交流阻抗测试。电化学工作站选用上海辰华 CHI660E 电化学工作站, 采用经典三电极测试体系, 工作电极为涂覆待测涂层的金属电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂片电极, 电解液为配置的 3.5% NaCl 溶液,

交流阻抗测试范围为 100 000~0.01 Hz, 每个数量级测试 7 个点。每间隔 1 h 对涂层样品进行测试。

2 结果分析与讨论

2.1 扫描电镜及能谱分析

扫描电子显微镜下观察到涂层横截面的微观形貌如图 1 所示。图 1a 中 A 点为涂层中纳米 SiO₂ 微球, B 点为水性丙烯酸成膜物。可以看出, 纳米 SiO₂ 微球均匀地分散在水性丙烯酸成膜物中, 且微胶囊与水性成膜物之间没有明显的分界面, 表明玻璃微球与成膜物之间具有良好的相容性和稳定性^[7]。纳米 SiO₂ 微球的均匀分散既保证涂料中各组分的相容性, 又能从微观尺寸上填充成膜物内部的微小空隙。图 1a 中 C 点位置进一步验证了所添加的纳米 SiO₂ 微球为空芯结构。适当添加这一空芯结构的存在会降低涂层的热传导率, 进而使得涂层具有良好的耐热性。图 1b 中, 整体形貌结果显示微球结构作为涂层的主体框架, 进一步提升涂层整体的力学性能。图 1c、d 为该涂层的横截面能谱分析结果显示, 该微球主要成分为二氧化硅。

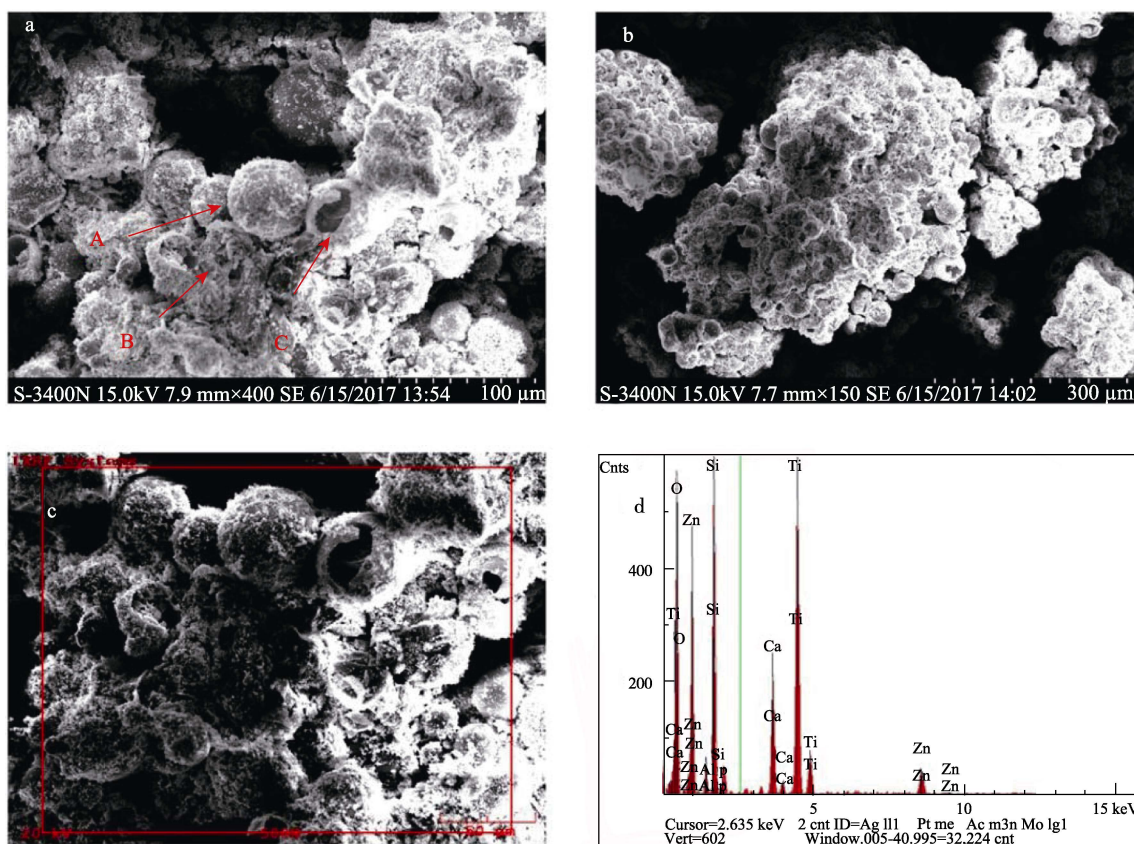


图 1 微球填充水性丙烯酸防腐涂料的扫描电镜照片及能谱分析

2.2 常温及高温附着力试验

对未添加微球 (CWF-WJ) 与添加微球后 (CWF-TJ) 的涂层样板分别进行常温 and 高温 (80 °C) 下的

结合力测试, 结果见表 1。为进一步表征两种涂层样板在常温与高温环境下的附着力性能对比, 将表 1 中平均附着力进行对比, 如图 2 所示。

表 1 附着力测试结果

温度	涂层	1#/MPa	2#/MPa	平均/MPa
常温	CWF-WJ	6.52	6.36	6.44
	CWF-TJ	6.15	6.32	6.24
高温	CWF-WJ	6.32	6.21	6.27
	CWF-TJ	6.45	6.53	6.49

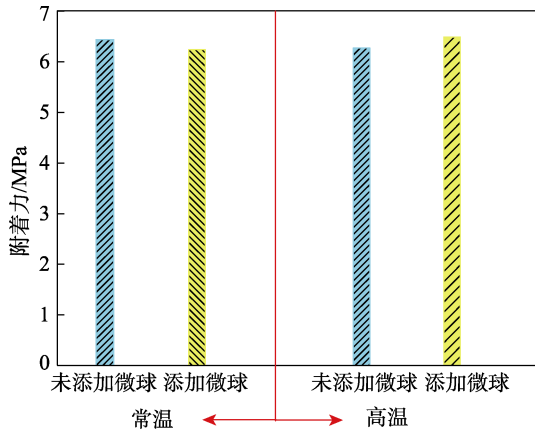


图 2 不同涂层样板结合力结果对比

结果表明,添加微球后的涂料常温附着力较未添加微球的涂料出现了小幅度的下降,对涂层与基材之间粘附性影响较小。添加玻璃微球后,水性涂料与 Q235 钢基底的配套性能良好,这表明纳米 SiO_2 微球与水性丙烯酸成膜物之间具有较好的相容性与稳定性^[6]。涂层在高温环境下与碳钢的结合情况与常温下基本相同,并未出现大幅度下降现象。这一试验结果与上述扫描电镜中观察到的形貌特征所表现的现象相一致。

2.3 盐雾试验

盐雾试验结果如图 3 所示。添加了纳米 SiO_2 微球的涂层在经历了 300 h 的酸性盐雾试验后,表面形貌仍无明显变化;而未添加纳米 SiO_2 微球的对照组涂层样板则出现了明显的分布均匀的黄褐色锈点痕迹。在酸性盐雾 700 h 后,前者仅发生个别位点的黄褐色锈点,对照组试件则出现十分严重的腐蚀现象。这一现象是由于涂层成膜过程中成膜物与颜填料之间的界面作用,表面产生微小孔隙。在酸性盐雾环境中,腐蚀性介质 Cl^- 、 H^+ 等会随着孔隙渗入涂层与金属基体界面,与金属发生电化学反应^[10]。一方面腐蚀产物的体积膨胀,另一方面涂层与基体之间溶液浓度偏大,与环境中溶液形成浓度差,因渗透压作用导致水向涂层与金属基体之间渗透。两种作用影响下,最终导致涂层孔隙位置产生鼓泡等现象,进而形成锈点。对于添加的纳米 SiO_2 微球,在尺寸上具有优势,且流动性好,能够填充由于成膜树脂和无机填料之间由于表面张力、分散不均匀等原因形成的微小空隙,避免溶液中的氯离子等侵蚀性离子渗过涂层中空隙进入基体界面,明显提高了涂层的耐蚀性能^[11]。

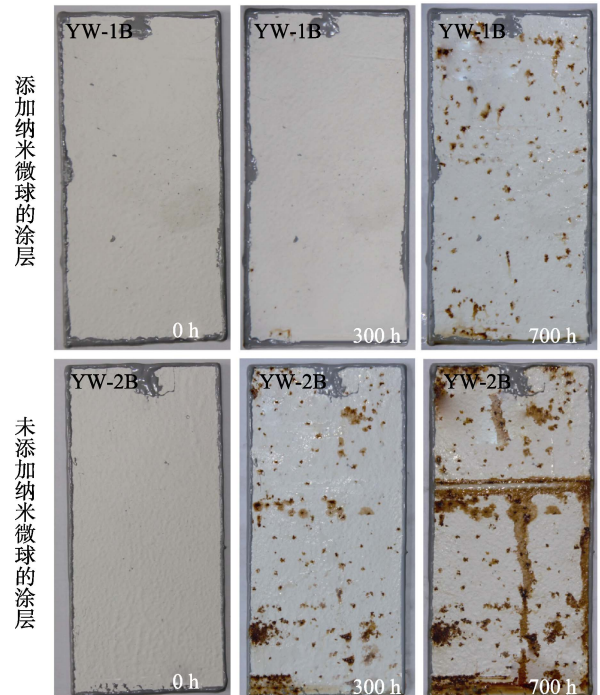


图 3 盐雾试验试件形貌

2.4 氙灯老化试验

涂料耐候性是评价涂料性能的一项重要指标,氙灯照射情况下能够有效加速试验进度,在较短时间内评价涂料的耐候性^[12]。试验后形貌如图 4 所示,试件老化情况见表 2。

表 2 涂层氙灯老化试验结果

试验时间/h		150	500	700
变色		1.66	2.24	3.75
粉化		0	0	0
起泡	大小	0	0	0
	数量	0	0	0
开裂	最大长度	0	0	0
	数量	0	0	0
剥落或基体腐蚀		无	无	无

氙灯老化试验结果显示,添加微球的涂层性能随着老化时间的延长,仅出现轻微变色现象。这是由于氙灯老化试验是模拟太阳光的全光部分对耐久性材料进行的破坏性作用,相对紫外老化的老化程度更大^[13]。经氙灯照射后,涂层的老化变色现象更明显。添加了纳米 SiO_2 微球的涂层在经过 700 h 的氙灯老化试验后,涂层表面出现了轻微变色现象,但整体并未出现粉化、开裂、剥落等损伤现象^[12]。与文献中对比发现,纳米 SiO_2 微球具有良好的光吸收和光转化作用,能够较好地将光谱中能量较高的紫外线和荧光紫外波段吸收和转化,避免对成膜物中分子链的破坏作用。

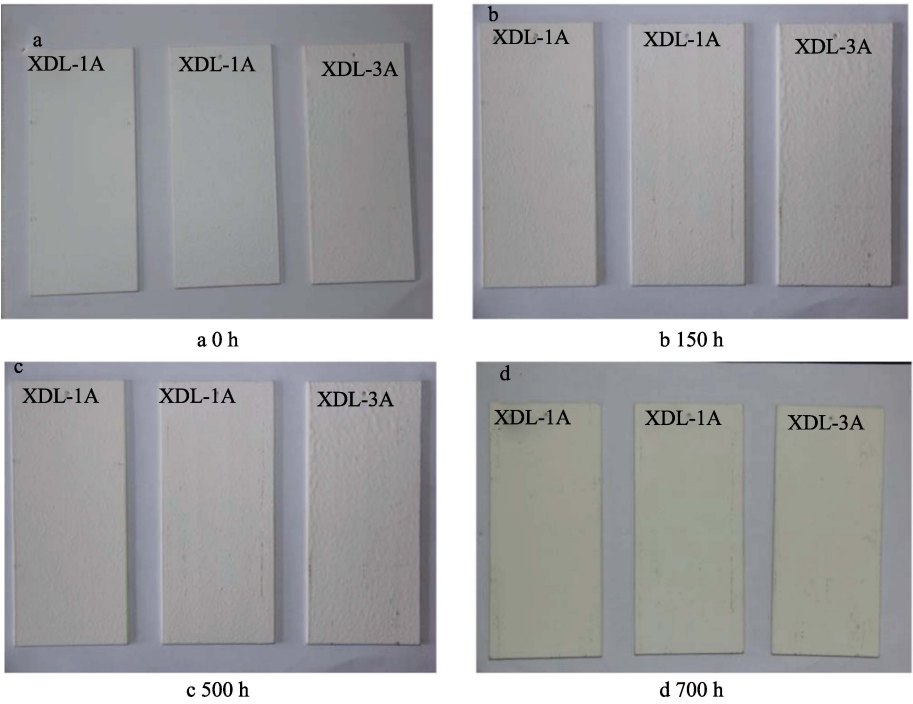


图 4 氙灯加速老化试验结果

2.5 耐冲击试验

耐冲击试验过程如图 5 所示，添加微球前（CWF-WJ）、后（CWF-TJ）涂层的耐冲击性能见表

3。从测试结果可以看出，填充微球后，涂料耐冲击性能有明显的提高。从冲击后试验件的表面情况来看，重锤击中部位无脱落和开裂现象，该涂层耐冲击性能优异^[14]。

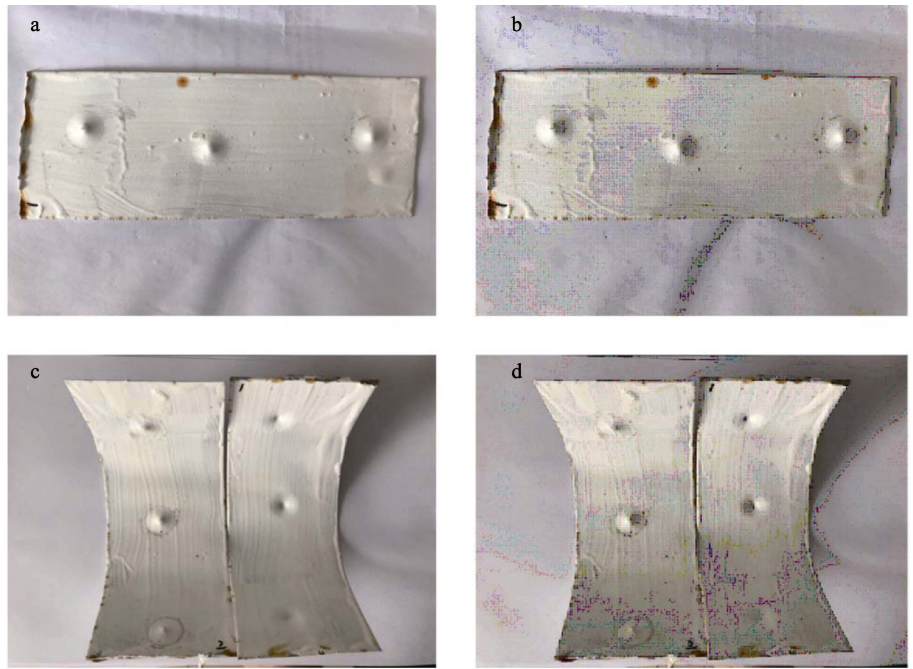


图 5 耐冲击试验形貌

表 3 耐冲击试验结果

涂层	锤质量/g	最大高度/cm	冲击强度/(g·cm)
CWF-WJ	1000	65	65000
CWF-TJ		80	80000

2.6 电化学交流阻抗试验

在 3.5% NaCl 溶液中，涂层样板随浸泡时间变化的电化学阻抗谱如图 6 所示。对比图 6a、b 可以看出，

改性后凝胶涂层的阻抗弧半径明显增大,在中低频区域内,改性凝胶涂层覆盖的电极试样阻抗值有着明显的提高。说明改性后涂层可以有效地防止腐蚀介质的入侵,对电极有一定的保护作用^[15]。从涂层的防腐蚀寿命来看,改性后的水性丙烯酸可以更好地阻挡水、氧气等致腐蚀因素到达电极表面,延长涂层的保护寿命。为进一步对涂层的电化学阻抗性能进行定量分析,采用图7所示等效电路对中交流阻抗图进行拟合,得到相关参数见表4和表5。

从表4和表5可以看出,涂层电荷转移电阻数值

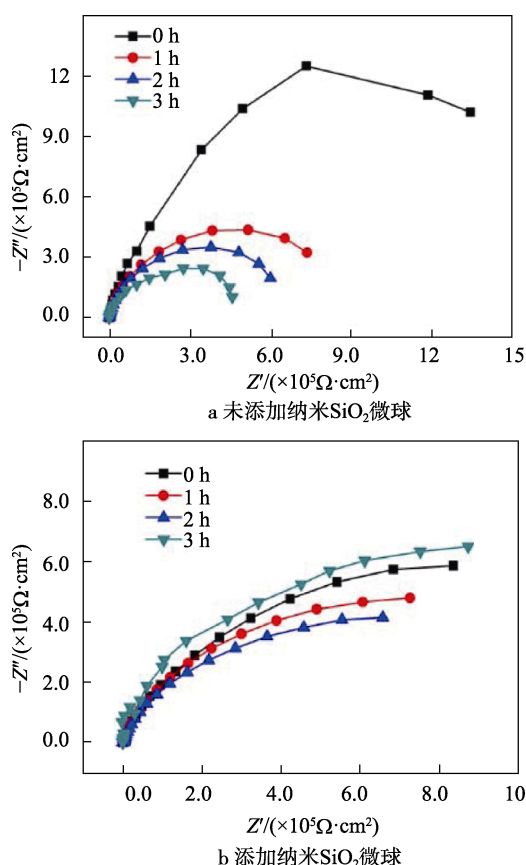


图6 电化学阻抗谱

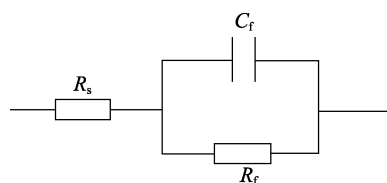


图7 等效电路

表4 未添加纳米 SiO₂ 微球的涂层交流阻抗曲线拟合参数

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_f/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_f/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
0	7.280	4.405	682.8
1	6.962	4.986	574.85
2	7.124	5.054	562.74
3	7.318	5.610	413.63

表5 添加纳米 SiO₂ 微球的涂层交流阻抗曲线拟合参数

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_f/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_f/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
0	7.443	5.012	714.9
1	7.272	5.048	711.8
2	7.136	5.128	642.6
3	7.224	4.902	723.4

与图6中结果一致。未添加纳米 SiO₂ 微球的涂层最初电荷转移电阻较大,但随着浸泡时间延长,涂层电荷转移电阻明显降低。在不同浸泡时间内,交流阻抗曲线形状没有发生变化,表明涂层耐蚀机理未发生变化^[16]。与未添加纳米 SiO₂ 微球的涂层样板相比,添加纳米 SiO₂ 微球的涂层样板交流阻抗曲线同样仅有1个时间常数,但后者随着浸泡时间的延长,没有发生明显变化,甚至在浸泡的最后3天内,出现了小幅的上升。这一现象与图1中微观形貌结果一致,表明纳米级的 SiO₂ 微球能够较好地填充涂层内部微小间隙,阻止环境中腐蚀性 Cl⁻ 等介质通过涂层中微小孔隙,与金属基体接触,导致涂层性能发生劣化^[17]。

3 结论

1) 纳米 SiO₂ 微球的添加使涂层具有优异的腐蚀防护性能,与 Q235 碳钢的附着力性能均达到涂料的基本使用要求,涂层具有良好的耐冲击性能。纳米 SiO₂ 微球的添加使涂层在酸性环境下耐腐蚀性能优异,并且氙灯老化试验后结果显示,添加微球的涂层性能随着老化时间延长。

2) 纳米 SiO₂ 微球在尺寸上具有优势且流动性好,能够填充由于成膜树脂和无机填料之间由于表面张力、分散不均匀等原因形成的微小空隙,避免溶液中的氯离子等侵蚀性离子渗透过涂层中空隙进入基体界面,明显提高了涂层的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] DING R, ZHENG Y, YU H, et al. Study of Water Permeation Dynamics and Anti-corrosion Mechanism of Graphene/Zinc Coatings[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2018, 748: 481-495.
- [2] HAN P, CHEN C, YU H, et al. Study of Pitting Corrosion of L245 Steel in H₂S Environments Induced by Imidazoline Quaternary Ammonium Salts[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 128-137.
- [3] 赵国敏, 潘明珠. 纤维素纳米晶体/SiO₂ 纳米复合胶体对水性丙烯酸涂料性能的影响[J]. 林业工程学报, 2018(3): 81-87.
- [4] 宋晓睿, 杨辉. 空心玻璃微球制备技术研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(3): 450-457.
- [5] 陈毅忠, 孟浩影. 一种空心玻璃微球改性 PBT 树脂的

- 制备方法: 中国, CN106046714A [P]. 2016-10-26.
- [6] 贾梦秋, 徐杰. 隔热涂料的研制[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 99-102.
- [7] 刘欣. 功能化的高岭土和空心玻璃微球改性环氧树脂及聚氯乙烯[D]. 兰州: 兰州大学, 2017.
- [8] 苗蔚, 程文喜, 伊振斌. 空心玻璃微球改性酚醛树脂的研究[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(12): 12-14.
- [9] 杨文龙, 顾浩. 一种双面涂层面料: 中国, CN105316945A[P]. 2016-02-10.
- [10] 徐安桃, 张振楠, 张睿, 等. 军用车辆有机涂层盐雾环境下腐蚀行为研究[J]. 涂料工业, 2017, 47(9): 18-22.
- [11] 周红霞, 王铀, 朱发岩. 纳米稀土添加剂对 WC/12Co 涂层盐雾腐蚀性能的影响[J]. 盐湖研究, 2016, 24(4): 48-53.
- [12] 陈益民, 莫抒志, 张涛, 等. 光伏电缆耐候性试验方法的探讨[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2012(3): 8-10.
- [13] 张勇, 王晨光, 卞贵学, 等. 沿海机场某型飞机典型结构件自然曝晒试验研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(2): 92-97.
- [14] HAN P, LI W, TIAN H, et al. Comparison of Inhibition Performance of Pyridine Derivatives Containing Hydroxyl and Sulfhydryl Groups: Experimental and Theoretical Calculations[J]. Materials Chemistry & Physics, 2018, 214: 345-354.
- [15] 王晨光, 陈跃良, 张勇, 等. 表面涂层破损对 7B04 铝合金点蚀的影响及仿真研究[J]. 航空材料学报, 2016, 36(6): 48-53.
- [16] WANG W, LI W, FAN W, et al. Accelerated Self-healing Performance of Magnetic Gradient Coating[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 658-670.
- [17] FAN W, LI W, ZHANG Y, et al. Cooperative Self-healing Performance of Shape Memory Polyurethane and Alodine-containing Microcapsules[J]. Rsc Advances, 2017, 7(74): 46778-46787.