

纳米 SiO₂ 改性水性 EP 涂料的制备 及耐磨性能研究

于云武, 肇 晔, 李佳琪, 赵文慧, 徐长伟

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 制备纳米 SiO₂ 改性水性环氧树脂涂料, 并对其耐磨性能进行研究。方法 在水性环氧树脂涂料的基础上添加质量分数为 1%、2%、3%、4%、5% 的纳米 SiO₂ 对涂料进行改性, 将一部分制得的纳米 SiO₂ 改性水性环氧树脂涂料涂在处理好的马口铁片上, 其余部分则浇筑在自制的哑铃型模具中, 制备出两种不同的试样, 用来进行红外光谱表征、SEM、涂层力学性能测试、涂层耐磨性测试、涂层吸水性测试以及涂料黏度测试。结果 当纳米 SiO₂ 质量分数为 2% 时, 涂层硬度达到 6 H, 附着等级为 0, 耐冲击高度达 50 cm, 拉伸强度为 43.27 MPa, 磨耗质量为 0.000 2g, 摩擦系数为 0.037 5, 涂料适用期为 40 min, 涂层抗弯曲性、吸水性良好。结论 改性后涂层的吸水性下降, 力学性能、耐磨性显著提高, 纳米 SiO₂ 的分散性良好, 未发生团聚现象。

关键词 水性环氧树脂; 涂料; 纳米 SiO₂; 改性; 耐磨

中图分类号 TU56; TB324 文献标志码 A

Preparation of Waterborne Epoxy Resin Coating Modified by Nano-SiO₂ and Its Wear Resistance

YU Yunwu, ZHAO Ye, LI Jiaqi, ZHAO Wenhui, XU Changwei

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: Waterborne epoxy resin coating modified by nano SiO₂ is prepared, and its wear resistance is studied. Nano-SiO₂ with mass fraction of 1%, 2%, 3%, 4% and 5% was added in waterborne epoxy resin coating to modify the coating. Two different samples were prepared by part of the prepared coating coated on the processed tinplate, and the rest poured in a self-made dumbbell-shaped mold. The two kinds samples used for infrared spectrum characterization, SEM, coating mechanical properties test, coating wear resistance test, coating water absorption test and

收稿日期: 2020-07-15

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51805336); 辽宁省教育厅科学研究项目(lnqn202019); 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC2002005)

作者简介: 于云武(1985—), 男, 副教授, 博士, 主要从事高分子材料方面研究。

coating viscosity test. When the mass fraction of nano-SiO₂ is 2%, the hardness of the coating reaches 6H, the adhesion grade is 0, the impact resistance height is 50cm, the tensile strength is 43.27 MPa, the wear mass is 0.0002 g, the friction coefficient is 0.0375, and the coating life is 40min and has good bending resistance and water absorption. After modification, the water absorption of the coating decreased, and the mechanical properties and wear resistance were significantly improved. The nano-SiO₂ had good dispersibility and no agglomeration occurred.

Key words: waterborne epoxy resin; coatings; nano-SiO₂; modified; abrasion resistance

水性环氧树脂(EP)涂料是以水为分散介质,具有不燃、无毒、无溶剂挥发等特点^[1]。将纳米技术引入到涂料领域是十分有建设性的一种想法^[2-10]。Zhou Shuxue等^[11]将纳米和微米 SiO₂ 与丙烯酸改性的聚氨酯直接共混制备复合涂料,添加纳米 SiO₂ 的涂膜的微硬度、耐磨性、耐划伤性都有明显的提高。D. H. Cambell 等^[12]于1998年公布了制备含表面活性微粒的耐刮擦透明涂料的方法。该方法主要是对无机纳米粒子进行表面修饰,使其与粘接剂具有反应活性,固化时与粘接剂以价键相连,形成有机-无机复合纳米网络体系。该发明提供了一种涂层复合物,具有良好的耐刮性。唐毅等^[13]利用纳米材料的高比表面能和表面活性,开发了纳米高温耐磨复合涂料。将纳米 Al₂O₃/SiO₂ 与普通粉料混合研磨,然后在制好的粉料中加入水玻璃浆料,在高速剪切力下重新分散形成胶体溶液,制成的纳米材料试样的耐磨性比未添加纳米材料时显著提高。笔者采用纳米 SiO₂ 对水性环氧树脂涂料进行改性,利用环氧树脂胶的黏结力,将纳米颗粒紧密黏结,可以显著提高涂层的耐磨性,从而制备出综合性能优异的新型水性环氧树脂涂料。

1 试验

1.1 试验原料

选用 DY-158-50 牌水性环氧树脂乳液,其质量分数为 60%,其余试验原材料如表 1 所示。

表 1 主要试验原料及试剂

Table 1 Main raw materials and reagents

| 试剂名称 | 规格 | 生产厂家 |
|---------------------|------------|---------------------|
| SBR 乳液 | F0605 | 深圳市吉田化工有限公司 |
| 成膜助剂 | 工业级 | 郑州祥之达化工 |
| 流平剂 | 工业级 | 山东化工厂 |
| 消泡剂 | 工业级 | 绿源化工 |
| 增稠剂 | 工业级 | 河南思远生物科技有限公司 |
| 滑石粉 | 工业级 | 润承建材化工 |
| 水性固化剂 | 工业级 | 巴陵石化 |
| 丙酮 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 纳米 SiO ₂ | AEROSIL200 | 赢创特种化学(上海)有限公司 |
| KH560 | 工业级 | 济南晟瑞化工有限公司 |
| 无水乙醇 | 分析纯 | 天津市富宇精细化工有限公司 |
| 氢氧化钙 | 分析纯 | 天津高科技产业园区科茂化学试剂有限公司 |
| 硫酸 | 分析纯 | 天津高科技产业园区科茂化学试剂有限公司 |
| 氯化钠 | 分析纯 | 智成化工材料 |

1.2 制备涂料

在水性环氧树脂涂料的基础上,添加质量分数为 1%、2%、3%、4%、5% 的纳米 SiO₂ 对涂料进行改性。涂料配合比如表 2 所示。

表 2 涂料配合比

Table 2 Coating formula

| w(EP)/% | w(SBR)/% | w(成膜助剂)/% | w(流平剂)/% | w(消泡剂)/% | w(HEC)/% | w(滑石粉)/% | w(SiO ₂)/% | m(KH560)/g | m(水性固化剂)/g |
|---------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|------------------------|------------|------------|
| 60~65 | 10~15 | 6~8 | 1~2 | 1~2 | 0.3 | 7 | 1,2,3,4,5 | 0.01~0.05 | 35~40 |

1.3 试验仪器及试样制备

试验所需仪器如表 3 所示。

表 3 试验仪器

Table 3 Instruments and equipment

| 试验仪器 | 型号 | 生产厂家 |
|------------|---------------|-----------------|
| 精密增力电动搅拌机 | JJ-1 | 常州欧邦电子有限公司 |
| 便携式手推铅笔硬度计 | BY | 上海普申化工机械有限公司 |
| 划格器 | HGQ | 上海普申化工机械有限公司 |
| 漆膜冲击器 | CJQ-II | 上海普申化工机械有限公司 |
| 多功能摩擦磨损试验机 | Rtec MFT 5000 | 艾泰克仪器科技(南京)有限公司 |
| 数字黏度计 | RVDV-1 | 上海平轩科学仪器有限公司 |
| 超声波清洗机 | SB-5200D | 宁波新芝生物科技股份有限公司 |
| 漆膜锥型弯曲试验仪 | ZQ-II | 上海汇群机电设备有限公司 |
| 电子万能试验机 | TCS-2000 | 高铁科技股份有限公司 |
| 傅里叶变换红外光谱仪 | Nicolet iS5 | 美国尼高利公司 |
| 扫描电子显微镜 | S-4800 | 日本日立公司 |
| 螺旋测微仪 | VC5501 | 胜利仪器 |

(1) 试验操作。将纳米 SiO₂ 与乙醇混合,超声震荡 30 min,制得纳米 SiO₂ 水分散体备用。在烧瓶中加入水性环氧树脂乳液和 SBR 乳液均匀搅拌 30 min 后加入制得的纳米 SiO₂ 水分散体以及硅烷偶联剂 KH560,超声震荡 1 h。向烧瓶中加入成膜助剂,流平剂以及 1/2 所需消泡剂,以 400 r/min 均匀搅拌 30 min。再加入增稠剂,滑石粉以及剩余 1/2 消泡剂,以 400 r/min 均匀搅拌 30 min 制得 A 组分。水性固化剂为 B 组分。使用时将 A、B 两组分均匀混合,即可制得涂料。

(2) 试样制备。试验需要制备两种不同的试样。第 1 种:将制备好的涂料浇筑在自制的哑铃型模具中,待其固化成型后脱模,进行拉伸性能测试。第 2 种:用丙酮擦拭马口铁片,然后将制得的涂料涂在马口铁片上,待其固化,进行其余的性能测试与表征。

2 性能表征与测试

2.1 傅里叶红外光谱表征

对完全固化的涂层进行红外光谱表征,波数为 500 ~ 4 000 cm⁻¹,进而分析涂层的化

学结构以及环氧树脂的交联程度。

2.2 SEM 表征

采用 S-4800 型扫描电子显微镜对样品的断面部位进行微观形貌分析,判断纳米粒子的分散情况。

2.3 涂层力学性能测试

(1) 硬度测试。按国家标准《铅笔法测试漆膜硬度》(GB/T6739—2006)进行测定。通常使用的是中华牌绘图铅笔,铅笔硬度级别为:6B-B、HB、H-6H。

(2) 附着力测试。采用十字划格法,采用刀刃间隔为 1 mm 的多刃刀具,按照国家标准《漆膜的划格试验》(GB/T 9286—1998)进行测定及附着力级别评定。

(3) 拉伸性能测试。按照国家标准《塑料拉伸性能的测定》(GB/T 1040.3—2006)中薄膜和薄片拉伸试验的相关规定进行拉伸强度测试,使用 5 型哑铃型拉伸试样,试样厚度为 0.5 mm。每组试验制备 5 个试样。控制试验速度为 500 mm/min。

(4) 耐冲击性测试。按照国家标准《漆膜耐冲击测定法》(GB/T 1732—1993),使用

QCJ型漆膜冲击器对制备的涂层进行耐冲击强度测试,记录落锤高度。若落锤高度达到50 cm,即为合格。

(5)弯曲测试。按照国家标准《漆膜弯曲试验(锥型轴)》(GB/T11185—2009)对漆膜进行弯曲测试。采用ZQ-II型漆膜锥型弯曲试验仪。

2.4 涂层的耐磨性测试

采用多功能摩擦磨损试验机对涂层进行耐磨性测试,仪器型号为Rtec MFT 5000。设定试验荷重为1 000 g,试验转速为60 r/min,试验周期为1 min。将大小为3 cm×3 cm的试样放置于置物台并固定住即可开始耐磨性测试。在测试过程中,每次测试前需用乙醇擦拭陶瓷球。

2.5 涂料吸水性测试

吸水性测试。按照《吸水率测定法》(HG/T 3344—2012)进行测定。吸水率计算公式为

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为吸水前样板质量,g; m_2 为吸水后样板质量,g; m_0 为马口铁板质量,g; W 为吸水率,%。

2.6 涂料黏度测试

采用数字黏度计对涂料黏度进行测试,仪器型号为RVDV-1,记录涂料黏度的变化趋势。

3 结果与分析

3.1 傅里叶红外光谱分析

图1为纳米SiO₂改性前后水性环氧树脂涂层的红外光谱图。对比改性前后可得,910 cm⁻¹处环氧基团吸收特征峰几乎完全消失,说明环氧基团已经开环,可以参与反应。在960 cm⁻¹处出现的是Si-OH键的伸缩振动峰,该峰出现说明KH560成功与纳米SiO₂反应,使得纳米SiO₂粒子表面带有活性硅醇基(Si-OH),此基团可以与环氧基团发生反

应。在1 700 cm⁻¹处出现的吸收峰为C=O的特征吸收峰,在1 100 cm⁻¹和800 cm⁻¹处出现的是Si-O-Si键的反对称伸缩振动,这几处特征峰出现表明,纳米SiO₂在KH560的作用下成功与环氧基团结合。

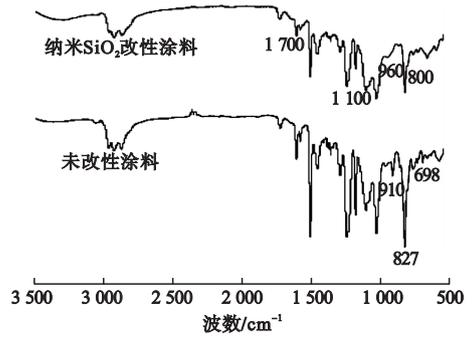


图1 纳米SiO₂改性前后水性EP涂层的FTIR图
Fig.1 FTIR diagram of waterborne EP coatings before and after nano-SiO₂ modification

3.2 涂层断面SEM分析

图2为纳米SiO₂改性水性环氧树脂涂料固化物断面微观形貌,其中纳米SiO₂质量分数为2%。从图中可以看出纳米SiO₂粒子分散性良好,未发生团聚现象,而且粒子和基体之间的界面完整。进一步说明了涂层综合性能优异的原因。

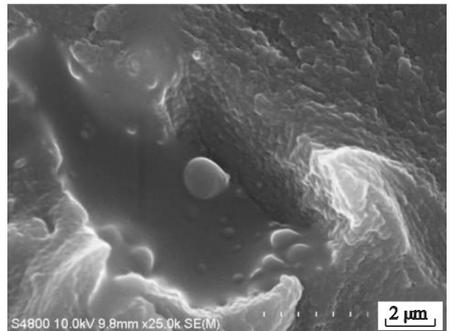


图2 纳米SiO₂改性水性EP涂料固化物断面形貌
Fig.2 The section morphology of curable material of waterborne EP coating modified by nano-SiO₂

3.3 涂层力学性能分析

表4为纳米SiO₂质量分数对涂层硬度及附着力级别的影响。从表4可以看出,纳米SiO₂的存在显著提高了涂层硬度。因为

纳米 SiO₂ 本身具有高强、高韧的特点,笔者所采用的纳米 SiO₂ 是表面亲水性的,有利于其在水性环氧树脂乳液中均匀分散,从而促进了两者之间形成物理交联,起到了分散载荷的作用。随着纳米 SiO₂ 质量分数达到 5%,涂层硬度显著下降,附着力等级也降低。因为纳米 SiO₂ 质量分数过高,会出现分散不均匀的状况,发生团聚,使得环氧的交联密度下降,从而导致涂层硬度及附着力等级降低。

表 4 纳米 SiO₂ 质量分数对涂层硬度及附着力级别的影响

Table 4 Effect of nano-SiO₂ mass fraction on coating hardness and adhesion grade

| w(SiO ₂)/% | 硬度 | 附着力级别 |
|------------------------|----|-------|
| 0 | 3H | 0 |
| 1 | 6H | 0 |
| 2 | 6H | 0 |
| 3 | 6H | 0 |
| 4 | 5H | 0 |
| 5 | B | 1 |

表 5 为纳米 SiO₂ 质量分数对涂层弯曲性能的影响。将制备好的涂层试样放在锥型

弯曲试验仪上弯曲 180°,观察涂层状态。纳米 SiO₂ 质量分数为 1%、2%、3%、4%、5% 的涂层均未出现开裂或损坏现象,性能良好。

表 5 纳米 SiO₂ 质量分数对涂层弯曲性能的影响

Table 5 Effect of nano-SiO₂ mass fraction on the bending properties of coatings

| w(SiO ₂)/% | 是否开裂、破损 |
|------------------------|---------|
| 1 | 否 |
| 2 | 否 |
| 3 | 否 |
| 4 | 否 |
| 5 | 否 |

图 3 为纳米 SiO₂ 质量分数对涂层力学性能的影响。涂层拉伸强度呈先增加后降低趋势,直至纳米 SiO₂ 质量分数达到 2% 时,拉伸强度上升至最高点,之后开始下降(见图 3(a))。未添加纳米 SiO₂ 的涂料耐冲击高度仅达 48 cm,随着纳米 SiO₂ 质量分数增大,耐冲击高度达 50 cm。当纳米 SiO₂ 质量分数达到 4% 时,耐冲击高度开始呈下降趋势,直到纳米 SiO₂ 质量分数达到 5% 时,耐冲击高度降低到 45cm(见图 3(b))。

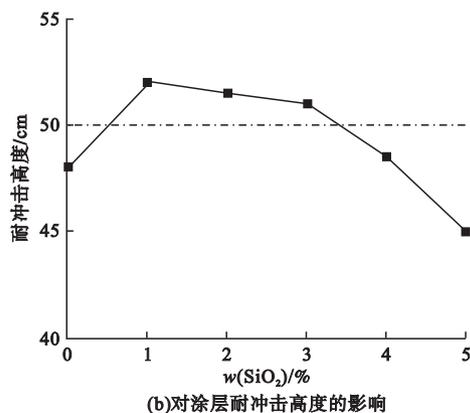
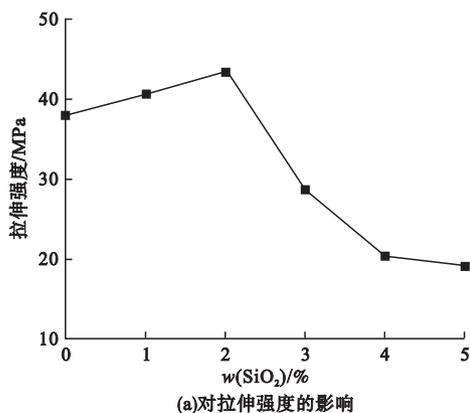


图 3 纳米 SiO₂ 质量分数对涂层力学性能的影响

Fig. 3 Effect of nano-SiO₂ mass fraction on mechanical properties of coatings

从图 3 可以得出,经纳米 SiO₂ 改性后的水性环氧树脂涂料拉伸强度以及耐冲击高度显著提高。说明在涂料制备过程中加入纳米 SiO₂,使得水性环氧树脂涂料的韧性增强,涂层的硬度增大。这是因为 SiO₂ 起到了作用,

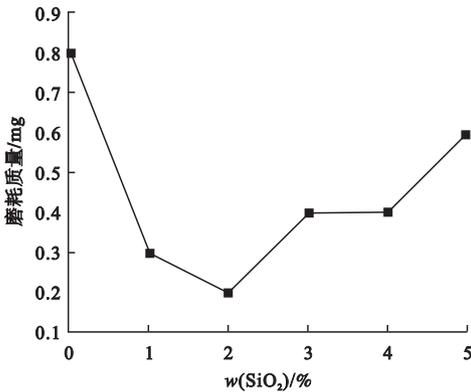
SiO₂ 是一种具有较强刚性的颗粒,可以增加水性环氧树脂涂料的机械强度,因此涂层硬度有所提高。但随着不断加入更多的纳米 SiO₂,涂层的拉伸强度以及耐冲击高度在上升至一定程度后都开始呈减小趋势。因为纳米

SiO₂ 的粒径小、比表面积大,所以容易发生团聚现象。因此,如果加入了过多的纳米 SiO₂,会导致分散不均匀的问题,影响改性效果。

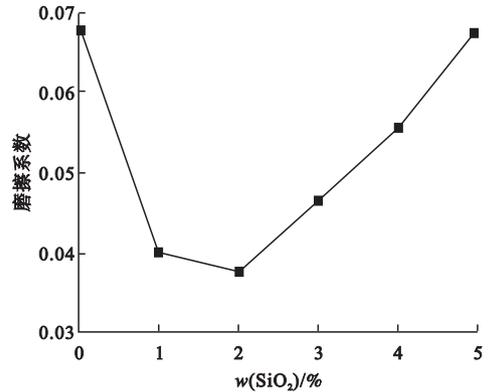
3.4 涂层耐磨性能分析

图4为纳米 SiO₂ 质量分数对涂层耐磨性能的影响。改性前涂层的磨耗质量为 0.000 8 g,随着纳米 SiO₂ 的增多,磨耗质量不断减小。当纳米 SiO₂ 质量分数为 2% 时,

磨耗质量最小为 0.000 2 g,磨耗质量减少了 75%。当继续添加纳米 SiO₂ 时,磨耗质量增大,耐磨性呈现下降趋势(见图 4(a))。摩擦系数越小,耐磨性越强。当纳米 SiO₂ 质量分数为 2% 时,摩擦系数从 0.067 7 下降至 0.037 5,此时耐磨性最强。继续添加纳米 SiO₂,摩擦系数开始增大,耐磨性下降(见图 4(b))。



(a)对涂层磨耗质量的影响



(b)对涂层摩擦系数的影响

图4 纳米 SiO₂ 质量分数对涂层耐磨性能的影响

Fig. 4 Effect of nano-SiO₂ mass fraction on wear resistance of coatings

从图4可以得出,纳米 SiO₂ 质量分数为 2% 时可以在环氧树脂中分散均匀,很好地分担了部分磨损载荷,同时又因其与环氧基团交联,因此也增加了涂层强度,进而提高涂层耐磨性。但当纳米 SiO₂ 质量分数增大,很难实现均匀分散,且易发生团聚现象,与基体的接触面积也随之减少,黏结力下降,在磨损过程中,纳米 SiO₂ 粒子发生松动而掉落。之后掉落的纳米 SiO₂ 粒子在磨面间滞留,起到磨粒的作用,帮助磨损,因此过量添加纳米 SiO₂ 会导致耐磨性下降。

3.5 涂料吸水性分析

表6为吸水性测试结果。改性后涂料的吸水率大幅度降低,在一定程度上减小了吸水对涂层综合性能的影响。这是因为纳米 SiO₂ 粒子均匀分散在环氧树脂中,再结合环氧树脂优异的黏结性,两者紧密黏附在一起,形成了十分致密的涂层,从而阻断了水分子

的渗入,因此改性后涂料吸水率下降。

表6 吸水性测试结果

Table 6 Water absorption test

| 样品 | m_0/g | m_1/g | m_2/g | 吸水率/% |
|------------------------------------|---------|----------|----------|-------|
| 水性 EP 涂料 | 12.48 | 13.690 6 | 13.706 5 | 1.31 |
| 纳米 SiO ₂ 改性 水性 EP 涂料 | 12.59 | 13.811 2 | 13.822 2 | 0.90 |

3.6 涂料适用期分析

涂料的适用期是指涂料的适用寿命。从固化剂加入的时算起,直到体系黏度上升至起始黏度的 4~5 倍时,所用的时间即为涂料适用期^[14]。图5为涂料黏度变化趋势。从图可以看出,涂料的起始黏度 348 MPa·s, 40 min 时间上升至 1570 MPa·s,之后黏度仍呈上升趋势。根据涂料的黏度变化趋势,可以判断纳米 SiO₂ 改性水性环氧树脂涂料的适用期为 40 min。

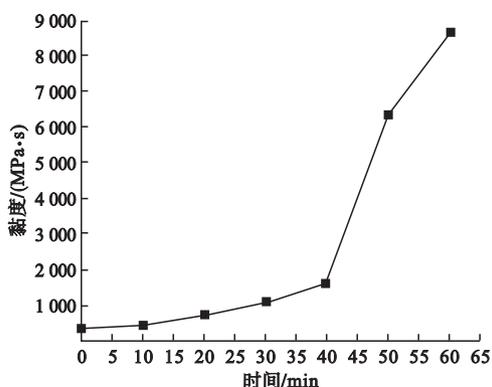


图5 涂料黏度变化趋势

Fig. 5 The changing trend of coating viscosity

4 结论

(1) 当纳米 SiO₂ 质量分数为 2% 时, 涂层硬度达到 6H, 附着力等级为 0, 耐冲击高度达 50 cm, 拉伸强度为 43.27 MPa, 磨耗质量为 0.000 2 g, 摩擦系数为 0.037 5, 涂料适用期为 40 min, 涂层抗弯曲性、吸水性良好, 且纳米 SiO₂ 粒子分散性良好, 未发生团聚现象。

(2) 经纳米 SiO₂ 改性后的水性环氧树脂涂料力学性能增强, 耐磨性提高, 吸水性优异, 适用期适宜。

参考文献

- [1] 牛凯辉, 宋伟强, 谢宝粘, 等. 水性环氧树脂涂料研究与应用进展[J]. 广州化工, 2015, 43(13): 20-23.
(NIU Kaihui, SONG Weiqiang, XIE Baizhan, et al. Research progress and application on waterborne epoxy resin coatings [J]. Guangzhou chemical industry, 2015, 43(13): 20-23.)
- [2] 肖龙, 鄢冬茂, 胥维昌. 纳米技术在耐磨涂料中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2017, 20(7): 31-34.
(XIAO Long, YAN Dongmao, XU Weichang. Application of nanotechnology in wear-resistant coatings [J]. Modern paint & finishing, 2017, 20(7): 31-34.)
- [3] ZHANG M Q, RONG M Z, YU S L, et al. Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites [J]. Wear, 2002, 253(9): 1086-1093.
- [4] SCHWARTZ C J, BAHADUR S. Studies on the tribological behavior and transfer film-counterface bond strength for polyphenylene sulfide filled with nanoscale alumina particles [J]. Wear, 2000, 237(2): 261-273.
- [5] 张银凤. 联苯型聚醚砜基耐磨涂料的制备及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
(ZHANG Yinfeng. Preparation and properties of the wear resistance of the polyethersulfone coatings [D]. Changchun: Jilin University, 2017.)
- [6] 王成龙. 含氮化硅聚醚砜耐磨涂料的制备与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
(WANG Chenglong. Preparation and properties of polyethersulfone coatings containing silicon nitride [D]. Changchun: Jilin University, 2015.)
- [7] 赵苏, 左明贺, 王倩. 改性超细氧化铝对抛光磨料耐磨性的影响[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2011, 27(3): 530-534.
(ZHAO Su, ZUO Minghe, WANG Qian. Surface modification of ultra-fine Al₂O₃ and its effect on friction resistance of polishing abrasives [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2011, 27(3): 530-534.)
- [8] LAUX K A, SCHWARTZ C J. Effects of contact pressure, molecular weight, and supplier on the wear behavior and transfer film of polyetheretherketone (PEEK) [J]. Wear, 2013, 297(1/2): 919-925.
- [9] KRISHNAVENI K, NARAYANAN T S N S, SESHADRI S K. Wear resistance of electrodeposited Ni-B and Ni-B-Si₃N₄ composite coatings [J]. Journal of materials science, 2009, 44(2): 433-440.
- [10] SURESHA B, CHANDRAMOHAN G, DAYANANDA J, et al. Effect of short glass fiber content on three-body abrasive wear behaviour of polyurethane composites [J]. Journal of composite materials, 2007, 41(22): 2701-2713.
- [11] ZHOU Shuxue, WU Limin, SUN Jian, et al. The change of the properties for acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica [J]. Progress in organic coatings, 2002, 45: 33-42.
- [12] CAMPBELL D H, ECHOLS J E, OHRBOM W H. Scratch resistant clearcoats containing surface reactive microparticles and method therefore: US 5853809 [P]. 1998-12-29.
- [13] 唐毅, 章应霖. 纳米高温耐磨复合涂层的性能研究[J]. 机械工程材料, 2002, 26(10): 38-40.
(TANG Yi, ZHANG Yinglin. Behavior of a high temperature nanometer composite coating [J]. Materials for mechanical engineering, 2002, 26(10): 38-40.)
- [14] 吴丙照, 沈剑平, 许乾慰, 等. 双组份水性涂料适用期判定方法的研究[J]. 涂料技术与文摘, 2017, 38(3): 50-56.
(WU Bingzhao, SHEN Jianping, XU Qianwei, et al. Application of 2K waterborne PU coatings in wood materials for building decoration [J]. Coatings and protection, 2017, 38(3): 50-56.)

(责任编辑:徐玉梅 英文审校:唐玉兰)