

聚三唑涂层改性及其性能研究

舒达, 万里强, 李圆梦, 朱帅帅, 黄发荣

(华东理工大学特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 合成了第三单体双酚 A 二炔丙基醚 (BPA) 和叠氮化双酚 A 二缩水甘油醚 (DGEBA-N₃), 然后分别采用 BPA 和 DGEBA-N₃ 对聚三唑涂层 (PTA) 进行改性, 分别得到改性涂层 B-PTA 和 D-PTA。利用差示扫描量热法 (DSC)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、动态力学热分析 (DMA) 和热失重分析 (TGA) 对 B-PTA 和 D-PTA 的固化行为、热性能进行考察, 同时考察了 B-PTA 和 D-PTA 在 25℃ 时的力学性能和防腐蚀性能。结果表明: 与涂层 PTA 相比, B-PTA 和 D-PTA 的玻璃化转变温度降低, 热稳定性基本不变; 剪切强度、附着力、抗冲击性和柔韧性均有所提高, 硬度基本不变; 涂层 B-PTA 在盐雾箱、质量分数 10% 的 H₂SO₄ 溶液和质量分数 5% 的 NaCl 溶液中防腐蚀性能增强, 在质量分数 10% 的 NaOH 溶液中防腐蚀性能减弱; 涂层 D-PTA 在盐雾箱和化学品中防腐蚀性能均提高。

关键词: 改性聚三唑涂层; 热性能; 力学性能; 耐盐雾性; 耐化学品性

中图分类号: TQ322.4 ; TQ638

文献标志码: A

Modification and Performance of Polytriazole Coating

SHU Da, WAN Liqiang, LI Yuanmeng, ZHU Shuaishuai, HUANG Farong
(Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology
of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, ,
Shanghai 200237, China)

Abstract: As a new coating system, polytriazole coating (PTA) had many advantages such as low curing temperature, heat resistance and excellent anti-corrosion performance so on. But due to the presence of more rigid groups such as benzene rings and triazole rings in the structure, coating PTA had high brittleness, low impact resistance, poor adhesion and other disadvantages. With the continuous improvement of the coating performance standards, not only did the coating need to have good heat resistance and corrosion resistance, but also the coating had good mechanical properties.

收稿日期: 2018-03-30

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (222201717001)

作者简介: 舒达(1991-), 男, 湖北天门人, 硕士生, 主要从事聚三唑涂层及其改性研究。

E-mail: 13476240750@163.com

通信联系人: 万里强, E-mail: wanliqiang@163.com

Therefore, starting from the molecular structure of the polytriazole coating, the third monomer dipropargyl bisphenol A (BPA) and bisphenol A bisazide (DGEBA-N₃) respectively were synthesized and characterized by Fourier Transform-Infrared-spectroscopy (FT-IR) and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹H-NMR). Then according to a certain ratio, BPA and DGEBA-N₃ were added to adjust the properties of the polytriazole coatings, and synthesized the modified polytriazole coatings B-PTA and D-PTA. The curing process and thermal properties for the coatings B-PTA and D-PTA were studied by Differential scanning calorimetry (DSC), FT-IR, Dynamic mechanical thermal analyses (DMA) and Thermogravimetric analysis (TGA). Meanwhile, mechanical properties and anti-corrosion performance were investigated at 25°C. The results showed compared with coating PTA, the glass transition temperature (T_g) of the coatings B-PTA and D-PTA was reduced, the thermal stability (T_{d5}) was basically unchanged. The shear strength, adhesion force, impact resistance and flexibility had all increased, the hardness was basically unchanged. Meanwhile, corrosion resistance of the coating B-PTA was improved in salt spray box, w=10% H₂SO₄ and w=5% NaCl, and reduced in w=10% NaOH; Corrosion resistance of the coating D-PTA was improved in salt spray box and chemicals medium.

Key word: modified polytriazole coating; thermal property; mechanical property; salt spray resistance; chemical resistance

生活中金属被腐蚀的现象随处可见,目前已开发了多种涂层来保护金属不被腐蚀。然而在有些领域不仅要求涂层具有防腐蚀性还需要其具有其他优异性能如耐热性能、力学性能、自愈性能等。因此,开发具有综合性能优异的涂层成了研究者们的首要任务。

1893年, Michael等^[1]首次发现叠氮和炔基的1,3-偶极环加成反应,在室温下反应生成三唑环。20世纪60年代至80年代 Rolf Huisgen等^[2-5]系统研究了叠氮类与炔类化合物的反应,合成了一系列聚三唑。2001年, Sharpless课题组^[6-7]首次提出了点击化学的概念,该组以Cu(I)作为催化剂,通过炔和叠氮的环加成反应合成了具有高度区域选择性的1,4-取代的三唑环,该反应在材料科学领域已得到了广泛的应用。

1,2,3-三唑环和1,2,4-三唑环对金属离子及其表面具有很强的亲和性,将三唑环引入到聚合物中可以增强其对多种金属的黏结性^[8-13],并且一些含有三唑环的小分子已经被应用在金属防腐等方面^[14-15]。2017年, Elaine Armelin等^[16]通过铜(I)催化炔-叠氮化合物的1,3-偶极环加成反应,制备了一系列的1,4-二取代的1,2,3-三唑化合物,将他们制成涂层后研究了其各项性能。结果表明:官能度较低的炔基-叠氮化合物之间反应或者在叠氮化物上存在几个亚甲基,都会使得

涂层表现出更优的成膜性、黏结性和防腐蚀性。

近年来, 本实验室采用炔基和叠氮化合物为原料合成了一系列低温固化高温使用的聚三唑树脂, 并用他们制备了高性能复合材料和胶粘剂^[17-27]。为进一步拓展聚三唑树脂的应用, 本课题组设计将聚三唑树脂涂在 AA2024 铝合金表面, 研究涂层的耐热性能、力学性能和防腐蚀性。由于聚三唑涂层中存在大量的苯环、三唑环等刚性结构, 虽然具有优良的耐热性, 但是其力学性能并不理想。通过引入第三单体提高聚三唑涂层的力学性能并进一步探究其耐热性及防腐蚀性。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

双酚 A、异丙醇、双酚 A 二缩水甘油醚, 均为分析纯, 购自上海阿拉丁试剂有限公司; 叠氮化钠 (NaN_3), 分析纯; 氯化铵 (NH_4Cl)、无水硫酸镁 (MgSO_4)、碳酸氢钠、氯丙炔, 均为分析纯, 购自上海凌峰化学试剂有限公司; 二氨基二苯甲烷 (DDM)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二氯甲烷 (CH_2Cl_2)、乙酸 (CH_3COOH)、四丁基溴化铵, 均为分析纯, 购自上海泰坦科技股份有限公司; 联苯二苄叠氮 (BPDBA)、*N,N,N',N'*-四炔丙基-4,4'-二氨基-二苯甲烷 (TPDDM), 实验室自制; 实验金属样件: 进口铝合金 AA2024。

1.2 聚三唑涂层的制备

1.2.1 聚三唑预聚液合成 分别称取 TPDDM 和 BPDBA (物质的量之比为 1.02:1) 混合后加入到三口烧瓶中, 配成固含量 (质量分数) 为 70 % 的丙酮溶液。在 70 °C 的油浴中加热搅拌 16 h, 得到浅黄色聚三唑树脂预聚液 PTA, 其数均分子量为 1 560 左右, 黏度为 30~50 mPa · s。

1.2.2 基材的处理 金属的表面处理参照 GB/T 7124-2008 进行。具体步骤如下: 先用 400 目 (38 μm) 氧化铝砂纸来打磨 AA2024 铝合金基材的表面, 然后用蒸馏水洗涤, 浸入乙酸水溶液 (pH 3) 中 5 min, 用蒸馏水在超声波浴中洗涤 5 min, 在热空气流下干燥备用。

1.2.3 涂层的制备 参照 GB/T 1727—1992, 将基材放在平台上, 并予固定, 取一定量聚三唑树脂预聚液均匀地滴在基材上, 选用 60 μm 的漆膜制备器, 以 150 mm/s 的速度匀速划过基材, 制成湿膜。制好的湿膜常温放置 24 h, 在 180 °C 烘箱内固化 2 h。固化结束后, 关闭烘箱, 待样板自然冷却后装入自封袋中放入干燥器内等待测试, 固化后测得涂层的厚度为 (35 \pm 5) μm 。

1.3 改性聚三唑涂层的制备

1.3.1 BPA 的合成 双酚 A 二炔丙基醚的合成参考文献[28]的方法并改进。双酚 A (22.83 g), 催化剂四丁基溴化铵 (4.83 g), $w=20\%$ NaOH (100 g) 分别加入到三口烧瓶里, 装置包括冷凝管、滴液漏斗、搅拌器。溴丙炔 (17.14 g) 在 50 °C 搅拌下逐滴加入到烧瓶里, 控制滴加时间 60 min, 在 70 °C 反应 16 h。反应结束

后,用去离子水水洗除去 NaBr、NaOH 等杂质,得到粗产物,并用异丙醇重结晶 3 次,抽滤,在真空烘箱中烘干,得到白色晶体。产率 96.4%;熔点 76.5~79.5℃。其合成反应方程式如图 1 所示。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$: δ : 1.64 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 2.52 (tr, 2H, $\equiv\text{CH}$), 4.65 (d, 4H, $-\text{CH}_2$), 6.85(m, 4H, $-\text{O}-$; $-\text{Ar}-\text{H}$), 7.13 (m, 4H, $-\text{C}-\text{Ar}-\text{H}$); FT-IR(KBr): $3284\text{ cm}^{-1}(\equiv\text{C}-\text{H})$, $2118\text{ cm}^{-1}(\text{C}\equiv\text{C})$, $1220\text{ cm}^{-1}(\text{Ar}-\text{O})$, $1016\text{ cm}^{-1}(\text{O}-\text{C})$ 。

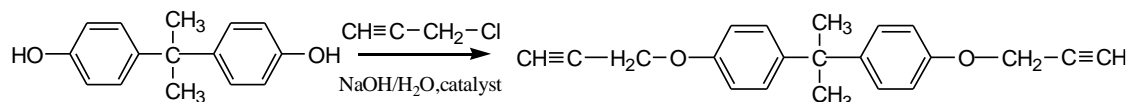
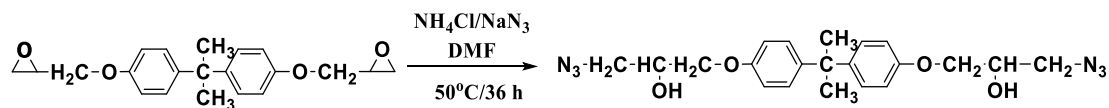


图 1 BPA 的合成路径

Fig.1 Synthesis route of BPA

1.3.2 DGEBA- N_3 的合成 DGEBA- N_3 的合成参考文献[29]的方法并改进。双酚二缩水甘油醚 (17 g), NaN_3 (9.75 g), NH_4Cl (8.02 g) 分别加入到三口烧瓶里,再加入 136 g DMF 作为反应溶剂,在 50℃ 反应 36 h。反应结束后,用二氯甲烷分离萃取产物并水洗 3 次,加入适量的无水硫酸镁除水后收集有机层,抽滤,旋蒸,在真空烘箱中烘干,得到淡黄色粘稠液,其合成反应方程式如图 2 所示。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$, δ : 1.63(s, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.52 (m, 4H, CH_2-N_3), 3.97(d, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2$), 4.14(m, 2H, $\text{CH}-\text{OH}$), 6.81~7.20 ($-\text{Ar}$); FT-IR(KBr): $3390\text{ cm}^{-1}(-\text{OH})$, $2100\text{ cm}^{-1}(-\text{N}_3)$, $1220\text{ cm}^{-1}(\text{Ar}-\text{O})$ 。

图 2 DGEBA- N_3 合成路线Fig.2 Synthesis route of DGEBA- N_3

1.3.3 改性聚三唑涂层的制备 首先,按表 1 所示比例称取 BPA、DGEBA- N_3 、TPDDM、BPDBA 混合加入到三口烧瓶中,配成固含量(质量分数)为 70%的丙酮溶液。在 70℃ 的油浴中加热搅拌 16 h,得到浅黄色聚三唑树脂预聚液,其分子量为 1 600 左右,黏度为 30-60 mPa.s。然后按制备聚三唑涂层的方式制备改性聚三唑涂层 B-PTA 和 D-PTA,交联固化过程如图 3 所示,固化后测得涂层的厚度为 $(35 \pm 5)\text{ }\mu\text{m}$ 。

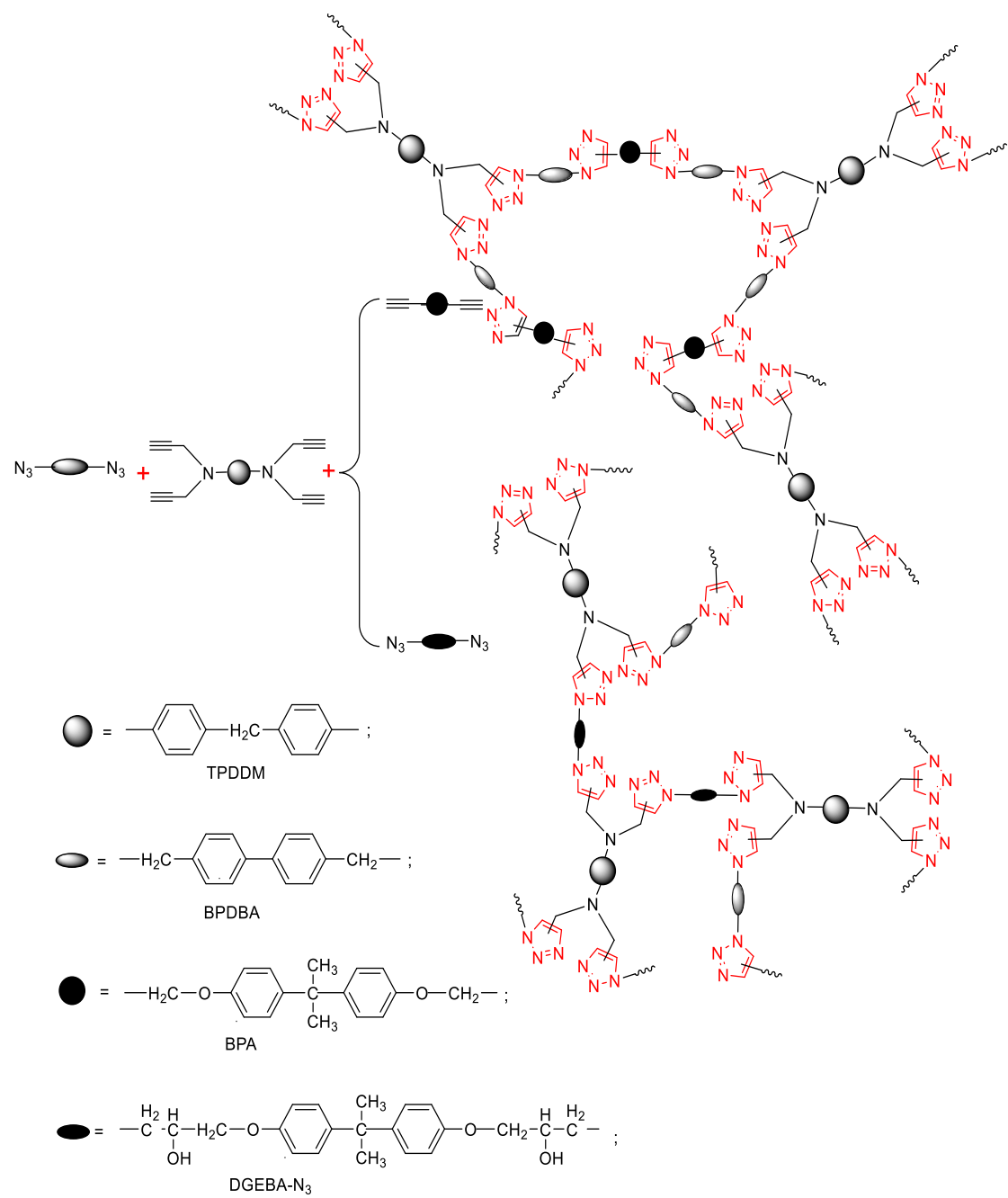


图 3 改性聚三唑涂层的固化过程

Fig. 3 Curing process of modified polytriazole coatings

表 1 原料的官能团之比

Table 1 Ratio of functional groups of raw materials

Coating	Functional group ratio			
	BPA	E51-N ₃	BPDBA	TPDDM
B-PTA	1	0	1.96	1
D-PTA	0	1	1	2.04

1.4 测试与表征

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$): 德国 BRUKER Advance 400 Hz 型傅里叶核磁共振谱仪, 以 CDCl_3 溶剂, TMS 为内标; 红外光谱 (FT-IR): 美国 Nicolet 5700 型红外光谱仪, 样品采用 KBr 压片, 扫描范围为 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 0.09 cm^{-1} , 扫描次数 32; 元素分析: 德国 Elementar Vario EL III 型元素分析仪; 差示扫描量热分析 (DSC): 美国 TAQ2000 型差示扫描量热分析仪, N_2 气氛, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 动态力学热分析 (DMA): 瑞士 Mettler Toledo DMA 1 型动态力学热分析仪, 以双悬臂模式测定, 升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 振动频率 11 Hz, 温度范围为 $50\text{--}300^\circ\text{C}$; 热失重分析 (TGA): 瑞士 Mettler Toledo TGA/DSC 1 型热失重分析仪, N_2 气氛, 气体流量为 $60\text{ mL}/\text{min}$, 温度范围为室温- 800°C , 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 扫描电子显微电镜 (SEM): Carl Zeiss EVO/MA15 真空电子显微镜。

干膜厚度: 选用涡流测厚仪, 按照 GB/T 4957 进行测定; 剪切强度和附着力测试: 长春力学科学研究院有限公司 DDL-100 型电子拉力机, 分别按照 GB/T 7124-2008 和 ISO 4624-2002 进行测试; 柔韧性: 上海现代环境工程技术股份有限公司 QTX 漆膜柔韧性试验仪, 按照 GB/T 1731-93 进行测定; 硬度: 上海伦捷机电仪表有限公司 LX-D 邵氏硬度计, 按 GB/T 531-1999 硬度法行测定; 耐冲击性: 上海现代环境工程技术股份有限公司 TCJ 弹性冲击试验仪, 按照 GB/T 1732-93 进行测定; 接触角测试: 上海中晨数字技术设备有限公司 JC2000D3 型接触角测试仪, 测定电压 220 V, 频率为 50 Hz; 耐盐雾性: 上海林频仪器股份有限公司 LRHS-108-RJY 盐雾试验箱, 盐水浓度 5%, 盐水温度 35°C 。耐化学品性: 参照 GB/T 9274.88 进行测定, 介质为 10% H_2SO_4 、10% NaOH 、5% NaCl , 温度 25°C 。

2 结果与讨论

2.1 改性聚三唑涂层的 DSC 分析

图 4 为改性聚三唑涂层 B-PTA 和 D-PTA 固化过程的 DSC 曲线, DSC 分析数据见表 2。结果表明: 涂层 PTA 的起始放热温度、峰顶温度和放热量分别为 107°C 、 149°C 和 498 J/g , 加入 BPA、DGEBA- N_3 后, 涂层 B-PTA 和 D-PTA 的起始放热温度及峰顶温度基本不变, 放热量在 $440\text{--}500\text{ J/g}$ 之间。由此可知, 改性聚三唑涂层的 1, 3-偶极环加成反应在 105°C 左右开始反应, 并且放出大量的热。固化温度是影响成膜性能的重要因素, 聚三唑涂层在高温快速固化时会产生针孔、缩孔等缺陷, 将涂层在固化前常温放置 24 h 能形成均匀致密的膜。

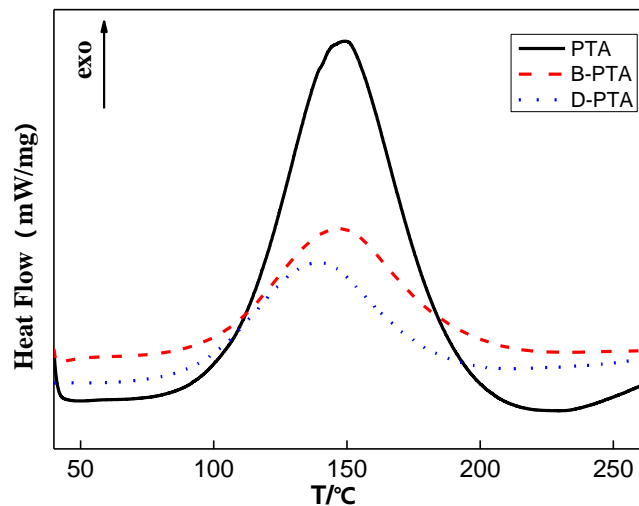


图 4 改性聚三唑涂层固化过程的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves for the curing process of the modified polytriazole coatings

表 2 改性聚三唑涂层固化过程的 DSC 数据

Table 2 DSC datas of the modified polytriazole coatings

Coatings	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PTA	107	149	498
B-PTA	101	147	490
D-PTA	104	148	445

2.2 改性聚三唑涂层固化反应过程的红外研究

图 5 为改性聚三唑 B-PTA 在各个升温阶段特征官能团变化的 FT-IR 图。波数 3300 cm^{-1} 左右出现了 $\equiv\text{C-H}$ 伸缩振动峰,波数 2100 cm^{-1} 处附近为 $-\text{N}_3$ 的伸缩振动峰,波数 3100 cm^{-1} 左右出现了三唑环上氢的伸缩振动,说明发生了 1, 3-偶极环加成反应。

从红外谱图上可以看出,随着反应温度升高,波数为 2100 cm^{-1} 附近的叠氮基和以及波数为 3300 cm^{-1} 附近的炔氢的伸缩振动峰逐渐减弱,而波数为 3100 cm^{-1} 附近的三唑环上氢的伸缩振动峰逐渐增强,当固化温度为 180°C 时,反应基本完全。结合 DSC 曲线,所以可以确定固化工艺为室温、24 h 和 180°C 、2 h。

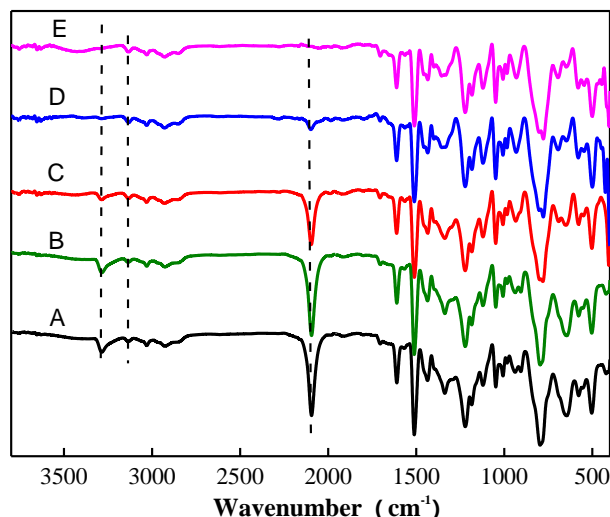


图 5 改性聚三唑涂层 B-PTA 在不同固化阶段的红外光谱

A—original stage; B—RT/24 h; C—RT/24 h+100°C/2 h; D—RT/24 h+150°C/2 h; E—RT/24 h+180°C/2 h

Fig.5 FT-IR spectra of the modified polytriazole coating B-PTA at different curing stages

2.3 改性聚三唑涂层的热性能

2.3.1 玻璃化转变温度 图 6 为改性聚三唑涂层 B-PTA 和 D-PTA 的 DMA 曲线, 分析结果列于表 3。从图 6 可以看出, 随着温度的增加, 涂层的模量逐渐降低。由表 3 中数据可以看出, 涂层 PTA 的 T_g 为 230°C, 分别加入 BPA、DGEBA- N_3 后, 改性涂层 B-PTA 和 D-PTA 的 T_g 分别为 174°C、160°C, 均小于涂层 PTA 的 T_g , 主要是由于 BPA、DGEBA- N_3 加入后, 涂层结构中引入了亚甲基、醚键和羟基等基团, 同时其交联密度降低导致的。

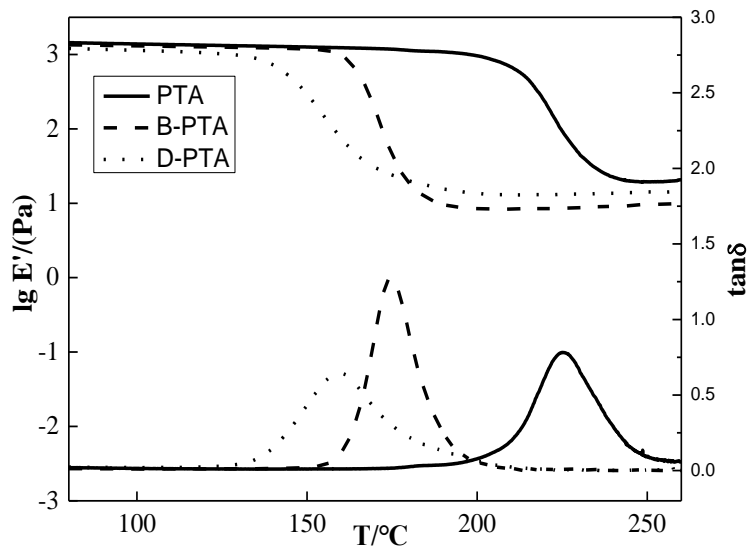


图 6 改性聚三唑涂层的 DMA 曲线

Fig.6 DMA curves of the modified polytriazole coatings

表 3 改性聚三唑涂层的 T_g 数据

Table 3 T_g data of the modified polytriazole coatings

Coatings	PTA	B-PTA	D-PTA
$T_g/^\circ\text{C}$	230	174	160

2.3.2 热分解温度 图 7 为改性聚三唑涂层 B-PTA 和 D-PTA 的 TGA 曲线, 分析结果列于表 4。从图上可以看出, 第一个热失重阶段为 300-400 $^\circ\text{C}$, 340 $^\circ\text{C}$ 左右热分解的速度迅速提高, 主要是由亚甲基与三唑环连接的 $\text{CH}_2\text{—N}$ 键受热发生断裂和三唑环受热分解放出 N_2 共同引起的; 400 $^\circ\text{C}$ 之后为第二个热失重阶段, 分子链在高温下无规裂解导致热分解程度不断提高。由表 4 中数据可以看出, 涂层 PTA、B-PTA、D-PTA 的 T_{d5} 分别为 357 $^\circ\text{C}$ 、355 $^\circ\text{C}$ 、348 $^\circ\text{C}$, 说明改性前后涂层的热稳定性基本不变。

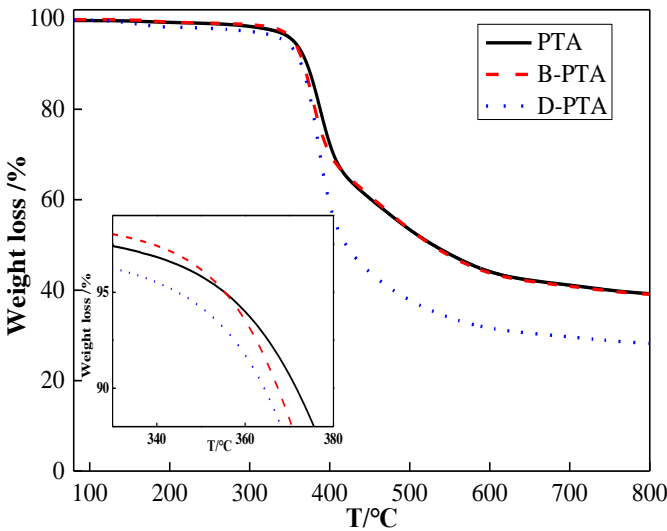


图 7 改性聚三唑涂层的 TGA 曲线

Fig.7 TGA curves of the modified polytriazole coatings

表 4 聚三唑涂层的 TGA 数据

Table.4 TGA data of the modified polytriazole coatings

Coatings	PTA	B-PTA	D-PTA
$T_{d5}/^\circ\text{C}$	357	355	348

2.4 改性聚三唑涂层的性能测试

2.4.1 剪切强度、附着力 图 8 是改性聚三唑涂层 B-PTA 和 D-PTA 在 25 $^\circ\text{C}$ 下的剪切强度和附着力。从图 8 可以看出, 随着涂层 PTA 中加入 BPA、DGEBA- N_3 后, 涂层的剪切强度和附着力有了显著提高。其中涂层 B-PTA 的剪切强度和附着力分别为为 19.6 MPa 和 43.8 MPa, 与涂层 PTA 相比, 其剪切强度提高 27%, 附着力提高 22%; 涂层 D-PTA 的剪切强度和附着力分别为为 19.4 MPa 和 44.6 MPa, 与涂层 PTA 相比, 其剪切强度提高 26%, 附着力提高 24%。改性聚三唑

涂层的剪切强度和附着力仍低于环氧树脂 E51/DDM 体系涂层。由此可见, BPA 和 DGEBA-N₃ 可以在一定程度上提高聚三唑涂层的粘结性, 这主要与改性聚三唑的交联密度降低及羟基、醚键等柔性基团的引入有关系, 同时改性后的涂层 B-PTA 和 D-PTA 剪切强度和附着力基本相同。

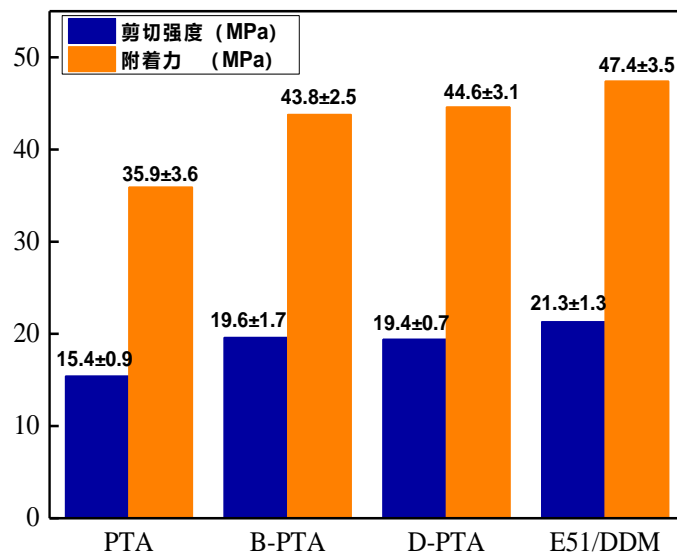


图 8 改性聚三唑涂层的剪切强度和附着力

Fig.8 Lap shear strength and adhesion of the modified polytriazole coatings

2.4.2 硬度、耐冲击性、柔韧性测试 表 5 是改性聚三唑涂层 B-PTA 的硬度、抗冲击性能和柔韧性。硬度是涂层的一个重要的物理性能, 反映了一个材料抵抗另一个材料压陷、刮擦、切划和渗透的能力, 由表中数据可知涂层 PTA、B-PTA、D-PTA 的硬度都非常高, 分别为 92、90、91, 表明加入 BPA、DGEBA-N₃ 改性后的聚三唑涂层硬度基本不变。

涂层耐冲击性是指涂层在高速率重锤作用下快速变形而不出现开裂或从金属底材上脱落的能力, 它表现了涂层的柔韧性和对底材的附着力。表中数据显示涂层 PTA、B-PTA、D-PTA 的正冲相同为 80 kg.cm, 而反冲却有很大差别分别为 10 kg.cm、50 kg.cm、40 kg.cm, 说明加入 BPA、DGEBA-N₃ 改性后的聚三唑涂层耐冲击性都有了很大提高, 且加入 BPA 改性后的涂层耐冲击性能更强。

抗弯折能力体现着涂层的柔韧性。表中数据显示涂层 PTA、B-PTA、D-PTA 的弯折半径分别为 1.5 mm、0.5 mm、0.5 mm, 表明加入 BPA、DGEBA-N₃ 改性后的聚三唑涂层的柔韧性增强。

由于聚三唑涂层分子链中苯环占比例较大, 固化后形成三维网状结构, 导致其内聚力大、韧性差、硬度大。当分别加入 BPA 和 DGEBA-N₃ 后, 改性聚三唑涂层的交联密度降低、主链长度增加, 同时引入了亚甲基、醚键等柔性基团, 从而降低了涂层因固化而引起的收缩及内部应力, 提高了涂层的抗冲击性及柔韧性, 同时还保留了涂层优良的硬度。改性聚三唑涂层的硬度与 E51/DDM 体系涂层基本一样, 抗冲击性及柔韧性优于 E51/DDM 体系涂层。

表 5 改性聚三唑涂层的硬度、耐冲击性、柔韧性

Table 5 Hardness, impact resistance, flexibility of the modified polytriazole coatings

Coatings	Hardness	Impact resistance/(kg·cm)	Flexibility/mm
PTA	92	80/10	1.5
B-PTA	90	80/50	0.5
D-PTA	91	80/40	0.5
E51/DDM	90	80/10	1

2.4.3 耐盐雾性 由图 9 和表 6 可知,改性聚三唑涂层显亲水性(水接触角 $<90^{\circ}$)。这主要是由于改性聚三唑的氢键能力以及整体极性所导致的,与之前 Kumar 及其同事报道的一种聚三唑涂层相一致^[30]。接触角和 SEM 测量(图 9)显示,涂层 B-PTA 在盐雾箱中 30 d 后表面非常光滑,没有腐蚀迹象,这与未保护的铝基材现象相反,可以说明聚三唑涂层具有一定的防腐能力。涂层在盐雾箱中浸泡 30 d 后亲水性的增加可能是由于氧化铝的生长(光学照片中的白点)所致。由表 7 数据可中,涂层 PTA、B-PTA、D-PTA 在盐雾箱中被破坏的时间分别为 35 d、45 d、40 d,说明改性后涂层的耐盐雾性提高,涂层 B-PTA 的耐盐雾性最强。E51/DDM 体系涂层耐盐雾性略低于涂层 B-PTA、D-PTA,但高于涂层 PTA。

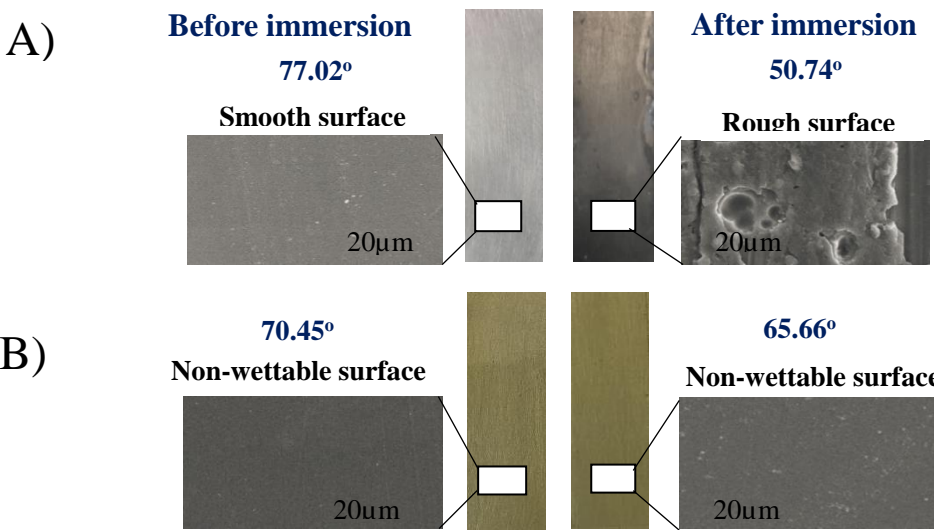


图 9 A) 裸露的铝合金 AA2024、B) 涂有 B-PTA 涂层的铝合金, 在 35℃、 $w=5\%$ NaCl 盐雾箱中 30 d 前后接触角的变化以及 SEM 图

Fig.9 Characterization of (A) bare alloy AA2024 and (B) alloy coated with B-PTA, before and after immersion in Salt fog box for 30 d. The value of water contact angle is shown above a representative SEM image for each case

表 6 改性聚三唑涂层在盐雾箱中 30 d 前后的接触角

Table.6 Water contact angle of the modified polytriazole coatings in salt spray box before and after 30 d

Coatings	Water contact angle/(°) ^{a)}	Water contact angle/(°) ^{b)}
PTA	72.82±2.50	63.82±0.50
B-PTA	70.45±1.68	65.66±1.71
D-PTA	71.72±1.88	65.89±2.32
E51/DDM	76.17±2.55	70.72±2.43

a) Dry coatings; b) Dry coatings after 30 d in salt spray box

表 7 改性聚三唑涂层在盐雾箱中试验结果

Table 7 Foaming time of the modified polytriazole coatings in salt spray box

Coatings	PTA	B-PTA	D-PTA	E51/DDM
Salt spray test/d	35	45	40	40

2.4.4 耐化学品性 本实验主要是针对改性聚三唑涂层在 25℃ 的 10% H₂SO₄、10% NaOH、5% NaCl 的耐腐蚀性。涂层 PTA、B-PTA、D-PTA 在上述腐蚀介质中浸泡后被破坏的时间如表 8 所示，在 10% H₂SO₄ 被破坏的时间分别 18 d、15 d、20 d，在 10% NaOH 中被破坏的时间分别 10 d、7 d、15 d，在 5% NaCl 中被破坏的时间分别为 35 d、50 d、45 d，说明涂层 D-PTA 在 10% H₂SO₄ 和 10% NaOH 中耐腐蚀性最强，涂层 B-PTA 在 5% NaCl 中耐腐蚀性能最强。涂层 D-PTA 的耐化学品性与 E51/DDM 体系涂层基本相同。

表 8 改性聚三唑涂层的耐化学品性试验结果

Table.8 Chemical resistance test results of the modified polytriazole coatings

Coatings	10% H ₂ SO ₄ (d)	10% NaOH (d)	5% NaCl (d)
PTA	18	10	35
B-PTA	15	7	50
D-PTA	20	15	45
E51/DDM	20	15	45

3 结论

(1) 通过 DSC 研究了改性聚三唑涂层的固化行为，并通过红外跟踪了其固化过程，最终确定固化工艺：RT/24 h，180℃/2 h。

(2) 涂层 B-PTA 的玻璃化温度高于涂层 D-PTA，但与涂层 PTA 相比，涂层 B-PTA 和 D-PTA 的玻璃化温度降低，热稳定性基本不变。

(3) 改性后的涂层 B-PTA 和 D-PTA 剪切强度和附着力基本相同。涂层 B-PTA 的剪切强度和附着力分别为 19.6 MPa 和 43.8 MPa，与涂层 PTA 相比，其剪切强度提高 27%，附着力提高了 22%；涂层 D-PTA 的剪切强度和附着力分别为 19.4 MPa 和 44.6 MPa，与涂层 PTA 相比，其剪切强度提高 26%，附着力提高 24%。

(4) 与涂层 PTA 相比，涂层 B-PTA 和 D-PTA 的抗冲击性能和柔韧性均有提高，硬度基本不变。

(5) 涂层 B-PTA 和 D-PTA 在盐雾箱中浸泡 30 d 后表面非常光滑, 没有腐蚀迹象, 说明聚三唑涂层具有一定的防腐蚀性。涂层 PTA、B-PTA、D-PTA 在盐雾箱中被破坏的时间分别为 35 d、45 d、40 d, 说明改性后涂层的耐盐雾性提高, 涂层 B-PTA 的耐盐雾性最强。

(6) 涂层 D-PTA 在 10% H_2SO_4 和 10% NaOH 中防腐蚀性最强, 涂层 B-PTA 在 5% NaCl 中防腐蚀性能最强。

参考文献:

- [1] Micheal A. Ueber die Einwirkung von Diazobenzolimid auf Acetylendicarbonsauremethylester[J]. *Journal Fur Praktische Chemie-practical Applications and Applied Chemistry*. 1893, 48: 94-95.
- [2] Huisgen R. 1, 3-Dipolar cycloaddition reaction[J]. *Angewandte Chemie*, 1963, 75(13): 604-637.
- [3] Huisgen R. 1, 3-Dipolar cycloadditions: Past and future[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1963, 2(10): 565-598.
- [4] Huisgen R. Kinetics and reaction mechanisms: Selected examples from the experience of forty years[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1989, 61(4): 613-628.
- [5] Huisgen R. 1, 3-Dipolar Cycloaddition-Introduction, Survey, Mechanism, in 1, 3-Dipolar Cycloaddition Chemistry[M]. New York: Wiley, 1984, 1: 1-76.
- [6] Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2001, 40(11): 2004-2021.
- [7] Rostovtsev V V, Green L G, Fokin V V, *et al.* A stepwise huisgen cycloaddition process: Copper (I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes[J]. *Angewandte Chemie*, 2002, 114(14): 2708-2711.
- [8] Seo J, Kang J, Cho K, *et al.* Synthesis of polyimides containing triazole to improve their adhesion to copper substrate[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2002, 16(13): 1839-1851.
- [9] Song S M, Cho K, Park C E, *et al.* Synthesis and characterization of water-soluble polymeric adhesion promoter for epoxy resin/copper joints[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(10): 2202-2210.
- [10] Díaz D D, Punna S, Holzer P, *et al.* Click chemistry in materials synthesis: 1. Adhesive polymers from copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42: 4392-4403.
- [11] Michinobu T, Hiraki K, Inazawa Y, *et al.* Click synthesis and adhesive properties of novel biomass-based polymers from lignin-derived stable

- metabolic intermediate [J]. Polymer journal, 2011, 43(7): 648-653.
- [12] Tang Y, Jim C K W, Liu Y, *et al.* Synthesis and curing of hyperbranched poly (triazole) s with click polymerization for improved adhesion strength[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(2): 566-574.
- [13] Accurso A A, Delaney M, O'Brien J, *et al.* Improved metal-adhesive polymers from copper (I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition[J]. Chemistry: A European Journal, 2014, 20: 10710-10719.
- [14] Qafsaoui W, Blanc C, Pebere N, *et al.* Study of different triazole derivative inhibitors to protect copper against pitting corrosion[J]. Journal of applied electrochemistry, 2000, 30(8): 959-966.
- [15] Cao P G, Yao J L, Zheng J W, *et al.* Comparative study of inhibition effects of benzotriazole for metals in neutral solutions as observed with surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Langmuir, 2002, 18(1): 100-104.
- [16] Armelin E, Whelan R, Martínez-Triana Y M, *et al.* Protective coatings for aluminum alloy based on hyperbranched 1, 4-polytriazoles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9 (4) : 4231-4243.
- [17] Qin A, Lam J W Y, Jim C K W, *et al.* Hyperbranched polytriazoles: Click polymerization, regioisomeric structure, light emission, and fluorescent patterning[J]. Macromolecules, 2008; 41: 3808-3822.
- [18] Wan L Q, Luo Y H, Xue L, *et al.* Preparation and properties of a novel polytriazole resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(2): 1038-1042.
- [19] Hu Y H, Luo Y H, Wan L Q, *et al.* 1, 3-Dipolar cycloaddition polymerization of bispropargyl ether of bisphenol-A with 4, 4'-biphenyl dibenzyl azide and their thermal analyses[J]. Acta Polymerica Sinica, 2005 (4): 560-565.
- [20] Tian J J, Wan L Q, Huang J Z, *et al.* Synthesis and characterization of a novel polytriazole resin with low-temperature curing character[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2007, 18(7): 556-561.
- [21] Wan L Q, Tian J J, Huang J Z, *et al.* Curing behavior of a novel polytriazole resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106: 2111-2116.
- [22] Tian J J, Wan L Q, Huang J Z, *et al.* Preparation and properties of a new polytriazole resin made from dialkyne and triazide compounds and its composite[J]. Polymer Bulletin, 2008, 60(4): 457-465.
- [23] Wang X F, Zhao Z F, Tian J J, *et al.* Synthesis and characterization of a new polytriazole resin derived from *N, N*-dipropargyl-*p*-propargyloxyaniline[J].

- Polymer Journal, 2009, 41(6): 498-502.
- [24] Luo Y H, Hu Y H, Wan L Q, et al. Cure kinetics study of the polymerization of *N, N, N', N'*-tetrapropargyl-*p, p'*-diamino diphenyl methane with 1, 1'-bezidomethyl-4, 4'-biphenyl[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(1):170-173.
- [25] E Y P, Wan L Q, Zhou X A, et al. Synthesis and properties of novel polytriazoleimides derived from 1, 2, 3-triazole-containing diamines and aromatic dianhydrides[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23:1092-1100.
- [26] Wang X F, Wan L Q, E Y P, et al. The preparation and characterization of crosslinked polytriazoles with different network grids[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120: 419-424.
- [27] Yanpeng E, Liqiang Wan, Farong Huang, et al. New heat-resistant polytriazole adhesives: investigation of adhesion of polytriazole resins to metals[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2013, 27:1767-1777.
- [28] Nair C P R, Bindu R L, Krishnan K. Bis propargyl ether resins: synthesis and structure-thermal property correlations[J]. European Polymer Journal, 1999, 35(2):235-246.
- [29] Sunitha K, Mathew D. Phenolic-epoxy matrix curable by click chemistry-synthesis, curing, and syntactic foam composite properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(2):94-95
- [30] Ragin Ramdas M, Santhosh Kumar K S, Reghunadhan Nair C P. Synthesis, structure and tunable shape memory properties of polytriazoles: Dual-trigger temperature and repeatable shape recovery[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3, 11596-11606.