

纳米 TiO₂ 提高聚氨酯涂料 防腐蚀性能的研究

姜志国, 宋禹泉, 姚 明*, 张 续, 徐瑞芬, 解双英
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:将改性后的纳米 TiO₂ 添加到聚氨酯涂料中并涂敷在 A3 钢电极表面, 通过电化学极化曲线研究 A3 钢在 NaCl 溶液中的自腐蚀电流密度。结果表明, 选用水油平衡 (HLB) 值为 6.7 的脱水山梨醇单棕榈酸酯或 HLB 为 3.6 的乙二醇脂肪酸酯表面活性剂对纳米 TiO₂ 表面处理后, 其仍具有半导体光致发光性能, 并且可以在有机浆料中实现纳米级分散; 添加纳米 TiO₂ 聚氨酯涂料对 A3 钢电极具有明显的光电化学防腐蚀保护作用, 电极自腐蚀电流密度下降 1~2 个数量级, 最佳质量分数为 1%; 纳米 TiO₂ 在自然光照和暗室条件下均可降低 A3 钢的自腐蚀电流密度, 提高其耐腐蚀性能。

关键词: 纳米 TiO₂; 聚氨酯涂料; A3 钢; 电极化曲线; 自腐蚀电流密度; 防腐蚀性能

中图分类号: TQ632

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)04-0184-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.04.039

Study on improving corrosion resistance of polyurethane coatings by nano TiO₂

JIANG Zhi-guo, SONG Yu-quan, YAO Ming*, ZHANG Xu, XU Rui-fen, XIE Shuang-ying

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029, China)

Abstract: Modified nano-TiO₂ is added into polyurethane coatings, which is coated onto the surface of A3 steel electrode. Self-corrosion current density of the coated A3 steel electrode in NaCl solution is studied through electrochemical polarization curve. The experimental results show if nano-TiO₂ is treated by dehydrated sorbitan monopalmitate with a water-oil equilibrium (HLB) value of 6.7 or ethylene glycol ester surfactant with an HLB value of 3.6, it still remains semiconductor photoluminescence properties and can achieve nano-scale dispersion in organic slurry. Polyurethane coatings with modified nano-TiO₂ has obvious photoelectrochemical corrosion protection effect on A3 steel electrode, making electrode's self-corrosion current density decrease by 1-2 orders of magnitude. The best mass fraction of modified nano-TiO₂ is 1%. Modified nano-TiO₂ can reduce the self-corrosion current density of A3 steel and improve its corrosion resistance under natural light or in darkroom conditions.

Key words: nano TiO₂; polyurethane coatings; A3 steel; electrochemical polarization curve; self-corrosion current density; corrosion resistance

纳米 TiO₂ 是一种性能优异的光敏半导体材料, 在光催化和自清洁应用方面取得了很大进展, 在金属的腐蚀与防护方面也越来越受到人们的重视^[1-4]。1995 年, 日本东京大学的 Yuan 和 Tsujikawa^[5] 提出关于纳米 TiO₂ 的光生阴极保护的概念。Ohko 等^[6] 通过涂覆 TiO₂ 薄膜于不锈钢表面, 在紫外光的作用下, 发现其电位较金属腐蚀电位相比更负, 成功地使不锈钢具有更好的耐腐蚀性, 并且可以长时间维持光生电位。于是, 人们将光电化学防腐进一步应用于半导体领域, 目前, 光生阴极保护的方法和应用已经得到广泛的认可^[7]。当金属基体与 TiO₂ 接触时, 纳米 TiO₂ 吸收光能然后激发以产生光

生载流子, 于是, 金属表面的电导率随之发生变化, 降低了金属电化学腐蚀微电池的电位差, 提高了金属在环境中的耐腐蚀性。目前, 有许多方法可以在受保护的金属基材表面制备纳米 TiO₂ 涂层或含有纳米 TiO₂ 的复合涂层^[8-17], 并且在多种金属及合金的表面防腐蚀涂层上取得了一定的研究进展。

然而, 纳米 TiO₂ 颗粒是具有高表面能的无机颗粒, 颗粒间较大的范德华力使其易于团聚, 使纳米颗粒的光催化活性显著下降。此外, 纳米 TiO₂ 表面具有极强的亲水性和极强的疏油性, 难以在油性有机聚合物涂层中均匀分散, 并且在界面处产生空隙, 导致整个材料多项性能降低。因此, 必须在使用前进

收稿日期: 2019-06-04; 修回日期: 2020-02-11

作者简介: 姜志国 (1965-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为聚氨酯功能材料, jiangking@vip.sina.com; 姚明 (1966-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为聚合反应工程, 通讯联系人, 1996500066@mail.buct.edu.cn。

行纳米 TiO₂ 的表面改性。

聚氨酯涂料是目前常用的涂料,具有机械性能好、耐高低温、耐磨、耐油、耐化学品、附着力强等优点,广泛应用于木器涂料、汽车修补涂料、防腐涂料、地坪涂料、电子涂料、防水涂料等领域^[18]。笔者将改性纳米 TiO₂ 作为填料添加到聚氨酯保护涂料中,使改性涂层在原有保护性能的基础上,可以提高纳米 TiO₂ 的光电转换保护能力,提高金属基体的防腐性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

乙醇、聚氧乙烯脂肪醇、乙二醇脂肪酸酯、脱水山梨醇单棕榈酸酯,分析纯,北京化工厂生产;纳米二氧化钛(TiO₂),粒径 10~20 nm,宁波康瑞洁纳米环保科技有限公司生产;有机浆料、羟基丙烯酸树脂、固化剂,市售。

1.2 主要仪器设备

高速搅拌器,德国 IKA 公司生产;超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;电烘干燥箱,上海树立仪器仪表有限公司生产;JEM-2100 透射电子显微镜,日本电子公司生产;U-3010 紫外-可见分光光度计,日立(HITACHI)公司生产;LS 55 荧光/磷光/发光分光光度计,美国 Perkin Elmer 公司生产;Princeton 283A 型电化学工作站,美国 Princeton 公司生产。

1.3 改性聚氨酯涂料的制备流程

改性聚氨酯涂料的制备流程如图 1 所示。

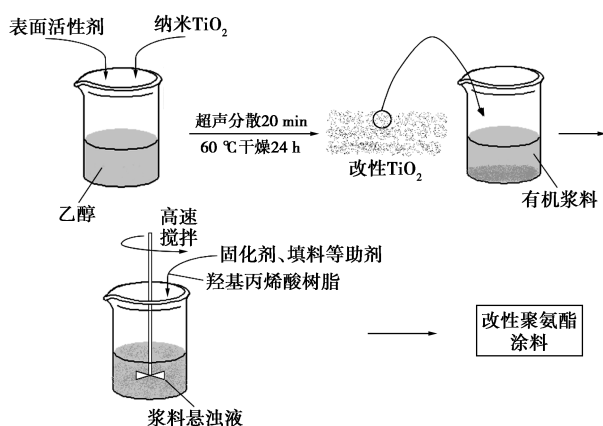


图 1 改性聚氨酯涂料的制备流程

1.4 聚氨酯防腐涂层/A3 钢金属试样工作电极的制备

对 A3 钢金属试样(10 mm×10 mm×2 mm)进行

研磨、焊接、环氧树脂封装和固化。在对样品的工作表面进行打磨和清洁之后,涂覆 40~50 μm 厚的聚氨酯防腐涂层并在室温下固化。测量极化曲线时的工作面为涂层表面。

1.5 电化学测试

参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为 Pt 电极,工作电极为待测电极,质量分数 3.5% NaCl 溶液作为电解质溶液,共同组成三电极系统。扫描速度为 0.8 mV/s,测量电化学极化曲线。

利用 Modle 283 恒电位/恒电流仪及 5210 型锁相放大器(美国 Princeton 公司生产)进行电化学阻抗检测,通过支持软件 Powersuite 进行数据采集,并用 Ziwsin 进行数据拟合,在自然腐蚀电位±10 mV、交流幅值 10⁵~10⁻² Hz 频率的范围内测量系统的电化学阻抗谱图。

2 结果与讨论

2.1 纳米二氧化钛在有机浆料中的分散

选用聚氧乙烯脂肪醇、脱水山梨醇单棕榈酸酯和乙二醇脂肪酸酯 3 种水油平衡值(HLB)分别为 15.4、6.7 和 3.6 的表面活性剂对纳米 TiO₂ 进行改性。改性前后纳米 TiO₂ 颗粒在有机浆料中分散状态的透射电子显微图如图 2 所示。

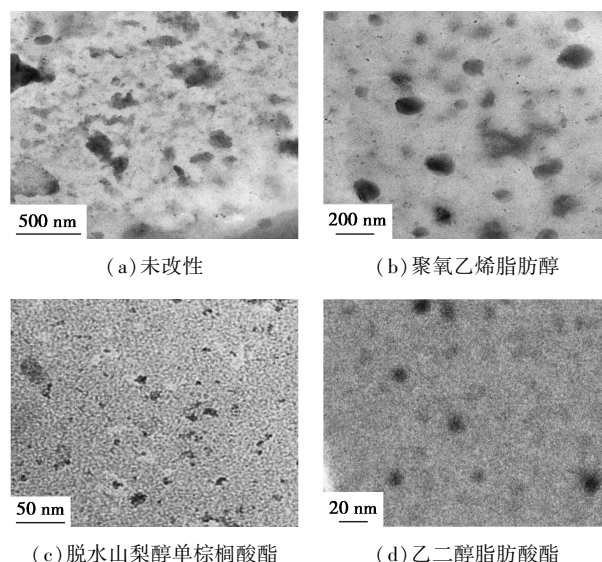


图 2 改性前后纳米 TiO₂ 在有机浆料中分散 TEM 图

从图 2 中可以看出,未经过表面改性的纳米 TiO₂ 在有机浆料中形成大面积的团聚;经过聚氧乙烯脂肪醇改性后纳米 TiO₂ 在有机浆料中团聚现象虽然有所改善,但仍然发生了粒子间团聚;由脱水山

梨醇单棕榈酸酯和乙二醇脂肪酸酯改性的纳米 TiO_2 均匀分散在有机浆料中,分散的 TiO_2 颗粒粒径分别在 25 nm 和 20 nm 以下,没有出现团聚。因此得出,所选分散剂的 *HLB* 值越小,改性 TiO_2 在有机浆料中的分散性越好,当 *HLB* 值小于 6.7 时,改性纳米 TiO_2 可以在有机浆料中实现纳米级分散。

2.2 改性后纳米 TiO_2 的光致发光行为

半导体材料中的电子在吸收一定能量后会被激发到更高的能级,由于高能级状态不稳定,电子进一步又向较低能级跃迁,跃迁的过程均伴随能量释放,若能量以光辐射的形式释放,就会产生发光现象,这就是半导体光致发光光谱(PL)的产生机理,半导体光致发光光谱是研究半导体纳米粒子电子结构和其光学性能的有效方法之一。纳米 TiO_2 作为半导体材料具有非常优良的催化性能。通过 PL 光谱研究了改性后纳米 TiO_2 的光致发光行为。将用乙二醇脂肪酸酯改性的 TiO_2 颗粒配制成质量分数为 1% 的透明悬浮液,超声分散 15 min 后,用波长为 325 nm (紫外光)、493 nm 和 700 nm (可见光)及 800 nm (近红外光)的激发光源测量样品的光致发光光谱,结果如图 3 所示。

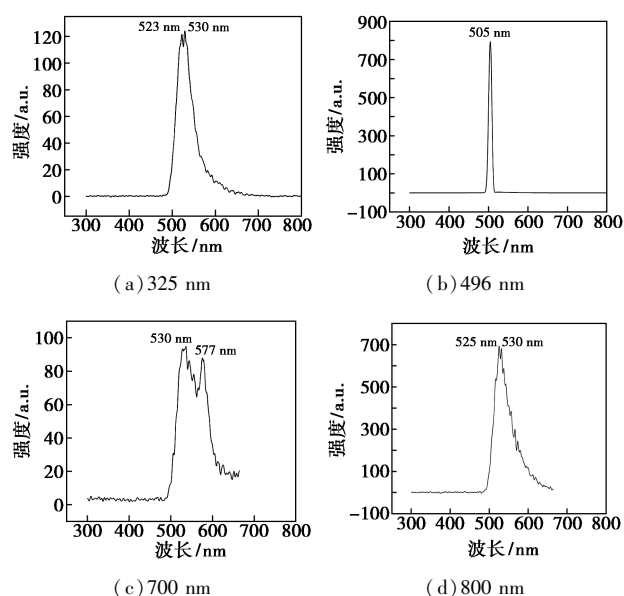


图 3 不同激发波长得到改性纳米 TiO_2 样品的 PL 谱

从图 3 中可以看出,经过表面改性的纳米 TiO_2 在波长为 325 nm (激发能为 3.82 eV)、493 nm (2.52 eV)、700 nm (1.77 eV)、800 nm (1.50 eV) 光的激发下,都能够产生发射光谱,说明本实验所使用的纳米 TiO_2 突破了紫外光的限制,对可见光和近红

外光都存在吸收。这主要是因为有大量多种类型的悬挂键和不饱和键存在于表面改性后的纳米 TiO_2 界面处,在能隙中形成一些附加能级(包括缺陷能级和表面态),这些能级的存在,缩小了 TiO_2 本征半导体的带隙(3.2 eV)。而且当激发波长为 700 nm 和 800 nm 时产生的发射峰为 577 nm (2.15 eV)、530 nm (2.37 eV) 和 525 nm (2.36 eV),能量均要高于激发能,这种特征属于上转换光致发光材料的特性。因此,经过表面改性的纳米 TiO_2 具有半导体光致发光性能,对金属基体防护提供了条件,而且还具备上转换性能,对其在光电传感器、防伪技术、生物传感器和太阳能电池等领域广泛应用也具有非常重要的研发前景。

2.3 纳米 TiO_2 质量分数对聚氨酯涂层 A3 钢电极的保护作用

将用乙二醇脂肪酸酯改性的纳米 TiO_2 加入到聚氨酯涂料中,在 A3 钢电极表面涂覆不同质量分数 TiO_2 的聚氨酯涂料,并在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 24 h 后,测量电化学极化曲线,结果如图 4 所示。

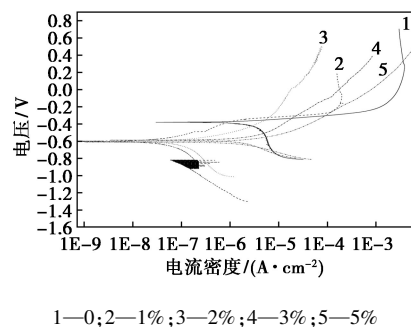


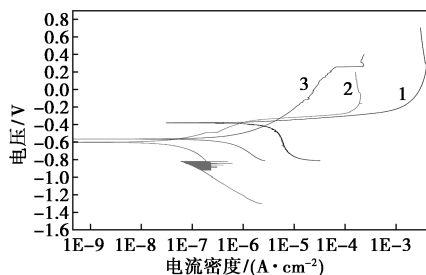
图 4 不同纳米 TiO_2 质量分数下聚氨酯涂层 A3 钢电极的极化曲线

从电化学极化曲线可以直观地得到模拟腐蚀环境中金属基体的腐蚀电流密度,分别在阴极控制型的阴极极化曲线的塔菲尔区作切线,切线与自腐蚀电位横线相交于一点,因此可分别得到其自腐蚀电流密度。从图 4 中可以看出,1# 样品具有最高的自腐蚀电流密度,添加纳米 TiO_2 的聚氨酯涂层的 2# 和 3# 样品自腐蚀电流密度均大幅度减小,与 1# 样品相比,2# 样品的自腐蚀电流密度降低了 2 个数量级。可以看出,添加合适的纳米 TiO_2 显著提高了聚氨酯涂料对 A3 钢基体的保护作用,该效果来自于纳米 TiO_2 的光电响应,其吸收光能以产生光生载流子,并且凭借半导体激发能级与金属基体的费米能级之间的势能驱动力,使光生载流子向金属基体主动流动,在热力学方面降低了 A3 钢的腐蚀倾向,从而抑

制了 A3 钢被腐蚀的速度。然而,纳米 TiO₂ 的添加量并不是越多越好,4#和 5#样品中加入过量的纳米 TiO₂,使涂层产生过多缺陷,进一步促进了腐蚀电流密度增大,因此有利于腐蚀。因此,添加 1% 纳米 TiO₂ 于聚氨酯涂料中具有最佳的抑制腐蚀效果。

2.4 光照条件对 A3 钢电极的保护作用

选择纳米 TiO₂ 质量分数为 1% 的改性聚氨酯/A3 钢电极,分别在室内自然光和暗室条件下将样品浸泡在 3.5% NaCl 溶液中 24 h,之后测量其电化学极化曲线,结果如图 5 所示。



1—0% TiO₂, 自然光; 2—1% TiO₂, 自然光; 3—1% TiO₂, 暗室

图 5 不同光照条件下聚氨酯涂层 A3 钢电极的极化曲线

从图 5 中可以看出,无论是在自然光照还是暗室条件下,添加纳米 TiO₂ 的聚氨酯/A3 钢自腐蚀电流密度比无纳米 TiO₂ 添加的自腐蚀电流密度小 1~2 个数量级,同时,添加 1% 纳米 TiO₂ 的聚氨酯/A3 钢的自腐蚀电流密度在自然光照射下比在暗室条件下低约 1 个数量级。结果表明,光照条件越好, TiO₂ 吸收光能越多,光生载流子转化的越多, A3 钢被腐蚀的速度越慢,对金属基体的保护作用也就越明显。但在黑暗条件下,聚氨酯涂料中的纳米 TiO₂ 对 A3 钢仍具有保护作用,该黑暗条件的光电保护作用也可以用 2.2 中所述的在近红外 800 nm 处产生的光致发光行为来加以佐证。

3 结论

(1) 选用水油平衡 (HLB) 值小于 6.7 的脱水山梨醇单棕榈酸酯和乙二醇脂肪酸酯表面活性剂对纳米 TiO₂ 进行表面处理,改性后的纳米 TiO₂ 仍具有半导体光致发光性能,并且能够在有机浆料中实现纳米级分散。

(2) 在聚氨酯涂料中加入 1% 的改性纳米 TiO₂ 可显著降低 A3 钢的自腐蚀电流密度,提高其耐腐蚀性能,但是若改性纳米 TiO₂ 的质量分数大于 1% 后,防腐蚀保护作用开始下降。

(3) 不论是在自然光照还是在暗室条件下,含有 1% 改性纳米 TiO₂ 的聚氨酯涂料可明显提高其对 A3 钢的保护性能。

参考文献

- [1] Park H, K in K Y, Choi W. Photochemical approach for metal corrosion prevention using a semiconductor photoanode [J]. J Phys Chem, 2002, 106: 4775-4781.
- [2] Liu Z Y, Pan K, Wang M J, et al. Influence of the mixed ratio on the photoelectrodes sensitized by mercurochrome [J]. J Photochem Photobiol, A: Chem, 2003, 157: 39-46.
- [3] Subasi R, Shinohara T. Investigations on the SnO₂-TiO₂ composite photoelectrodes for corrosion protection [J]. Electrochem Commun, 2003, 5: 897-902.
- [4] 徐群杰, 齐航, 丁斯婧, 等. 光电化学技术在金属腐蚀研究中的应用新进展 [J]. 上海电力学院学报, 2008, 24(1): 73-76.
- [5] Yuan J, Tsujikawa S. Characterization of sol-gel-derived TiO₂ coating and their photoeffects on copper substrates [J]. J Electrochem Soc, 1995, (142): 3444-3448.
- [6] Ohko Y, Saioh S, Tatum T, et al. Photoelectrochemical anticorrosion and self-cleaning effects of a TiO₂ coating for type 304 stainless steel [J]. J Electrochem Soc, 2001, (148): B24-B28.
- [7] Park H, Kyoo Y K, Choi W. A novel photoelectrochemical method of metal corrosion using a TiO₂ solar panel [J]. Chem Comm, 2001: 281-282.
- [8] 肖正伟, 曾振欧, 赵国鹏, 等. 纳米 TiO₂ 涂层的制备及其在金属腐蚀防护中的应用 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(1): 33-36.
- [9] Konishi T, Tsujikawa S. Photo-effects of sol-gel derived TiO₂ coatings on type 304 stainless steel [J]. Zairyo-to-Kankyo, 1997, 46: 709-716.
- [10] Yuan J, Shinohara T, Tsujikawa S. Effects of interfacial iron oxides on corrosion protection of carbon steel by TiO₂ coatings under illumination [J]. Zairyo-to-Kankyo, 1997, 46: 651-661.
- [11] 肖正伟, 曾振欧, 赵国鹏, 等. 304 不锈钢上纳米 TiO₂ 涂层制备与防腐蚀性能研究 [J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(7): 35-38.
- [12] 朱永法, 张利, 王莉, 等. 不锈钢基底上 TiO₂ 薄膜型光催化剂的制备和化学结构 [J]. 化学学报, 2000, 58(4): 467-472.
- [13] Subsri R, Shinohara T, Morik. TiO₂-based photoanodes for cathodic protection of copper [J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(3): B105-110.
- [14] 刘成龙, 杨大智, 赵红. 316L 不锈钢表面液沉积 TiO₂ 涂层的耐腐蚀性研究 [J]. 功能材料, 2003, 34(5): 600-602.
- [15] 沈广霞, 陈艺聪, 林昌健. TiO₂/316L 不锈钢涂层电极在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能 [J]. 电化学, 2005, 11(2): 20-26.
- [16] 解双英, 付国柱, 徐瑞芬, 等. 纳米 TiO₂ 改性环氧富锌涂料的防腐性能 [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2011, 34(4): 64-67.
- [17] 夏利平, 许双喜, 王鹏, 等. 二氧化钛对聚氨酯抗紫外性能影响的研究 [J]. 聚氨酯工业, 2015, (1): 36-39.
- [18] 张玉, 杨建军, 吴庆云, 等. 水性聚氨酯涂料的应用及研究进展 [J]. 聚氨酯工业, 2015, (2): 6-10. ■