

负载缓蚀剂埃洛石纳米管/含硅聚氨酯复合涂层的防腐性能研究

刘成, 雷永林*, 朱雪梅, 罗茜, 梁瑶
(西南科技大学材料与化学学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 利用二价铜离子将缓蚀剂8-羟基喹啉封装在埃洛石纳米管内, 将其加入含硅聚氨酯涂层(PU)中制备复合防腐涂层并涂覆在Q235碳钢表面。利用傅里叶变换红外光谱、热重分析和透射电镜对封装缓蚀剂的埃洛石纳米管(HNTs/8-HQ/Cu²⁺)形貌和结构进行表征。在3.5% NaCl溶液中, 通过电化学阻抗谱和Tafel极化曲线表征质量分数分别为0%、0.5%、1%、1.5%、2%和2.5% HNTs/8-HQ/Cu²⁺的负载缓蚀剂埃洛石纳米管/含硅聚氨酯复合涂层(PU/HNTs)的耐腐蚀性。结果表明, PU/HNTs涂层相对PU涂层的耐腐蚀性能有显著提升, 其中含PU/1.5% HNTs涂层的阻抗值达到 $8.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 腐蚀电流密度降至 $(0.117 \pm 0.007) \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 缓蚀效率达到99.22%, 浸泡30 d后涂层的阻抗值依然达到 $9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

关键词: 防腐; 埃洛石; 缓蚀剂; 含硅聚氨酯; 复合涂层

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)07-0169-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.030

Research on anti-corrosion performance of elonite nanotubes/silicon-containing polyurethane composite coating

LIU Cheng, LEI Yong-lin*, ZHU Xue-mei, LUO Qian, LIANG Yao

(School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: 8-Hydroxyquinoline, a corrosion inhibitor, is encapsulated in elonite nanotubes by divalent copper ions, forming HNTs/8-HQ/Cu²⁺ which is added into a silicon-containing polyurethane coating (PU) to prepare a composite anti-corrosion coating that is coated on the surface of Q235 carbon steel. The morphology and structure of HNTs/8-HQ/Cu²⁺ are characterized through using Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and transmission electron microscopy. In a 3.5% NaCl solution, the corrosion resistance of PU/HNTs containing 0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, and 2.5% of HNTs/8-HQ/Cu²⁺ is characterized by means of electrochemical impedance spectroscopy and Tafel polarization curves. Characterization results show that PU/HNTs coating has a significantly higher corrosion resistance than PU coating, of which PU/1.5% HNTs coating shows an impedance value of $8.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, a corrosion current density of $0.117 \pm 0.007 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, and a corrosion inhibition efficiency of 99.22%. The impedance value of the coating still reaches $9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ after 30 days of immersion.

Key words: anti-corrosion; elonite; corrosion inhibitor; silicone-containing polyurethane; composite coating

碳钢主要由铁、碳和锰、磷、硫等几种微量元素组成的亚铁合金^[1]。由于其具有优异的机械性能和价格低廉而广泛应用于众多行业, 被认为是比昂贵的耐腐蚀合金更经济的选择。然而, 碳钢的主要缺点在于容易受到腐蚀, 因此高水平的腐蚀抑制对于确保操作的安全性和经济性至关重要^[2-3]。针对金属腐蚀的防护方法有很多种, 包括缓蚀剂防护、金属表面改性、有机涂层防护以及电化学保护^[4]。在这些防腐策略中, 有机涂层防护是保护金属合金免受腐蚀的最简单、最有效、性价比最高的方法^[5-6]。设计用于防腐的涂层必须提供有效的物理屏障,

阻止侵蚀性物质进入金属界面。除了物理屏障外, 涂层还必须具有在保护屏障被破坏时抑制腐蚀过程的能力^[7-8]。在涂层中添加缓蚀剂, 抑制金属基材在腐蚀介质渗透涂层后的电化学腐蚀过程, 从而赋予涂层自修复的主动防护功能, 形成智能防腐涂层是提升海洋涂层防护性能的有效途径^[9]。但将缓蚀剂直接引入涂层基质是无效的, 因为缓蚀剂可溶于水, 还容易与液体涂料中的其他物质发生反应, 会在涂层上留下孔隙, 从而导致涂层阻隔性能的降低^[10]。避免缓蚀剂和涂层基质之间相互作用的解决方案是采用纳米容器封装缓蚀剂加入涂层中, 将

收稿日期: 2024-03-12; 修回日期: 2024-04-27

基金项目: 玄武岩纤维及复合材料四川省重点实验室开放课题(XXKFJJ202304); 西南科技大学博士基金(zx7114)

作者简介: 刘成(1997-), 男, 硕士生, 研究方向为聚氨酯防腐涂层, 674271762@qq.com; 雷永林(1975-), 男, 博士, 教授, 研究方向为固体推进剂, 通讯联系人, lei Yonglin@163.com。

封装的缓蚀剂与涂层基体隔离,防止缓蚀剂的自然泄漏,同时控制缓蚀剂直接释放到腐蚀区域^[11]。纳米容器是指具有纳米空腔结构的材料,可以用于装载活性物质使其与外界环境分隔开^[12]。纳米容器按材料来源分为合成纳米容器和天然纳米容器。与合成的纳米容器相比,天然纳米容器无需复杂的合成操作,更加便宜易得、绿色环保^[13]。埃洛石纳米管(HNTs)是一种天然的硅酸盐材料,具有价格低廉、原料来源广等优势。埃洛石纳米管作为纳米容器已有多方面应用研究^[14-17]。且只需要简单的分散方法就可以加入到传统的涂层组合物中,而不需要额外的辅助物质^[18-19]。且埃洛石纳米管可以填充涂层所形成空腔,形成裂缝桥接、裂缝挠曲和裂缝弯曲^[20]。使腐蚀性介质穿透有机涂层腐蚀金属表面的时间极大延长,从而提高涂层的防腐性能^[21]。

含硅聚氨酯相对传统的聚氨酯具有表面活性低、疏水性好的特点,笔者结合埃洛石纳米管作为填料的优势及缓蚀剂封装在埃洛石纳米管缓慢释放、延长金属防护时间的优点,制备出一种新型含硅聚氨酯复合防腐涂层,并研究了该涂层的防腐性能。在 3.5% NaCl 溶液中,采用电化学阻抗谱(EIS)和 Tafel 极化曲线对涂覆在 Q235 碳钢基材上的涂层耐蚀性进行了表征。

1 实验部分

1.1 材料

异佛尔酮二异氰酸酯(IP)、聚四氢呋喃(PTMG, M_n 约为 1 000)、4,4'-二氨基二苯二硫醚(AFD)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)、硅烷偶联剂 KH791、8-羟基喹啉(8-HQ),上海阿拉丁生化科技有限公司生产;埃洛石纳米管(HNTs),灵寿县隆川材料厂生产。

1.2 埃洛石封装缓蚀剂

将 2.0 g 8-HQ 加入 50 mL 乙醇中,搅拌至完全溶解得到 8-HQ 的负载母液。然后,向其中加入 1.0 g HNTs,超声处理 20 min,获得均匀的悬浮液。将悬浮液置于真空干燥箱中抽真空 1 h。随后关闭真空泵恢复到正常压力,完成真空负载过程,重复负载过程 3 次。将悬浮液置于离心管中,并以 5 000 r/min 的速度离心 5 min 除去母液。用蒸馏水洗涂 3 次,减少附着在 HNTs 表面的 8-HQ。将离心管置于 60℃ 的干燥箱中 24 h,并进行研磨得到 HNTs/8-HQ。

将 HNTs/8-HQ 分散在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中,室温下搅拌,使 HNTs 表面残留 8-HQ 与 Cu^{2+} 发

生络合反应,生成不溶性络合物 8-羟基喹啉铜(Oxine-Copper),将 8-HQ 封装在 HNTs 中。以 5 000 r/min 的速度离心 5 min 以除去上清液并清洗 3 次。在 60℃ 下干燥 24 h 并研磨得到 HNTs/8-HQ/ Cu^{2+} 。

1.3 基材预处理

采用市售 C235 低碳钢作为基材,尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm。依次用 400、800、1 200、2 000 目的砂纸进行打磨抛光,除去表面氧化层。抛光后放入无水乙醇中进行超声清洗,用吹风机吹干后放入干燥箱中备用。

1.4 涂层的制备

将 5 g PTMG 加入四口烧瓶中,再加入适量 DMA,低速搅拌,称取 2.22 g IP 和 1 mL DBTDL 在氮气气氛下缓慢滴加完毕后升温至 80℃ 反应 2 h。将反应温度降为 10℃,缓慢滴加 0.89 g KH791,滴加完毕后反应 1 h。升温至 60℃,称取 0.84 g AFD 作为扩链剂加入混合物中,反应 6 h 得到 PU 涂层。

为制备 PU/HNTs 复合涂层,将不同质量分数的 HNTs/8-HQ/ Cu^{2+} 分散到 PU 涂层中,在室温下搅拌 30 min,用棒状涂布器均匀涂覆在预处理基材上,60℃ 下真空干燥 48 h 获得 PU/HNTs 复合涂层。

1.5 测试与表征

利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, PerkinElmer Spectrum One)研究材料的结构特征。在 200 kV 加速电压下,利用透射电镜(TEM, JEM2800F)观察材料的形貌。在氮气气氛下,利用热重分析仪(TG, Mettler Toledo TGA/DSC 3+synchronous thermal analyzer)研究材料的热稳定性。利用 EIS 和 Tafel 极化曲线对不同涂层在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性能进行了表征。所有电化学测试均通过三电极系统连接到电化学工作站(CHI660E)进行,饱和甘汞电极(SCE)、铂电极(20 mm×20 mm)和带涂层的 Q235 碳钢片分别作参比电极、对电极和工作电极。EIS 测试的测量频率为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz,幅度为 10 mV。为获得稳定的开路电位,所有样品在测试前都浸泡在 3.5% NaCl 溶液中 30 min。腐蚀效率计算式为^[22]:

$$\eta\% = \left\{ \frac{I_{\text{corr}}(\text{Bare}) - I_{\text{corr}}(\text{Coating})}{I_{\text{corr}}(\text{Bare})} \right\} \times 100\% \quad (1)$$

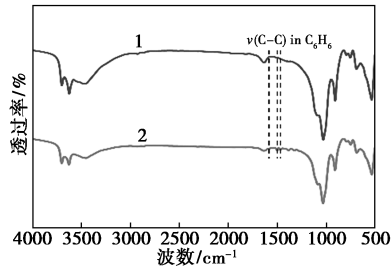
2 结果与讨论

2.1 负载缓蚀剂埃洛石纳米管的表征

2.1.1 结构分析

HNTs 和 HNTs/8-HQ 的 FT-IR 光谱图如图 1

所示。从图1中可以看出,在 $3\ 700$ 、 $3\ 615$ 、 $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 均处出现红外吸收峰, $3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 615\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为HNTs中OH的伸缩振动特征峰^[23], $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应HNTs中Si—O—Si键的弯曲振动特征峰^[24]。在HNT/8-HQ的FT-IR谱图中, $1\ 580$ 、 $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 470\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,这些峰为8-HQ中苯环的C—C的伸缩振动特征峰,表明HNTs成功封装了8-HQ。

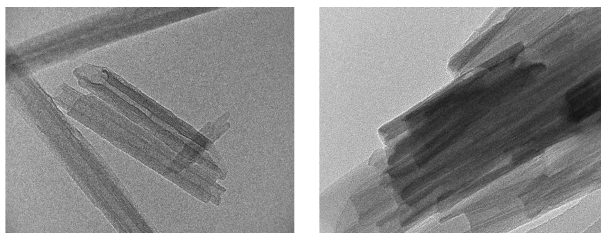


1—HNTs;2—HNTs/8-HQ

图1 HNTs和HNTs/8-HQ的FT-IR光谱

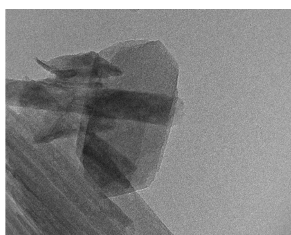
2.1.2 透射电镜分析

HNTs、HNTs/8-HQ和HNTs/8-HQ/Cu²⁺的透射电镜图如图2所示。从图2(a)中可以看出,HNTs具有明显的中空管状结构。从图2(b)中可以看出,装载8-HQ后,HNTs/8-HQ的管腔变暗,表明8-HQ已成功负载到HNTs的管腔中。从图2(c)中可以看出,经Cu²⁺离子封装后,HNTs的端部和外壁包裹有一层不溶物,表明经Cu²⁺封装后,Cu²⁺和8-HQ络合生成的不溶性络合物8-羟基喹啉铜成功地封住了HNTs的端口,将8-HQ封装在了HNTs的管腔内。



(a) HNTs

(b) HNTs/8-HQ

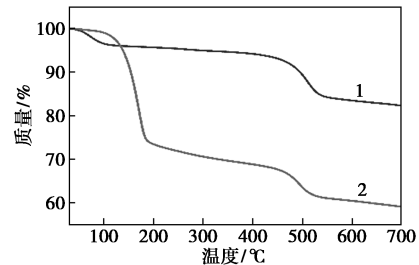


(c) HNTs/8-HQ/Cu²⁺

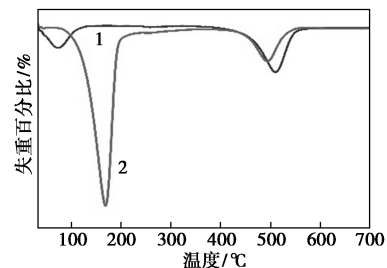
图2 HNTs、HNTs/8-HQ和HNTs/8-HQ/Cu²⁺的TEM图

2.1.3 热稳定性分析

HNTs和HNTs/8-HQ的热重(TG)和微分热重(DTG)曲线如图3所示。从图3中可以看出,HNTs的TG曲线显示了2个失重区域,对应的DTG峰位于 74°C 和 510°C 。 74°C 的质量损失归因于HNTs管内腔的水分或挥发性物质; 510°C 的质量损失归因于硅铝酸盐的去羟基化。HNTs/8-HQ的TG曲线也显示了2个失重区域,且第1失重率较大,第2失重率与HNTs基本一致,对应的DTG峰位于 168°C 和 494°C 。 168°C 的质量损失归因于8-HQ的热降解。表明HNTs成功封装了8-HQ。 494°C 的质量损失归因于HNTs/8-HQ硅铝酸盐的去羟基化,相对于HNTs提前 16°C ,这是由于HNTs经负载后,硅铝酸盐表面羟基结构发生变化所致。



(a) TG图



(b) DTG图

1—HNTs;2—HNTs/8-HQ

图3 HNTs和HNTs/8-HQ的TG和DTG曲线

2.2 负载缓蚀剂埃洛石纳米管/含硅聚氨酯复合涂层的表征

2.2.1 水接触角分析

为了确定填料对复合涂层润湿程度的影响,分别测定了PU涂层和不同比例PU/HNTs涂层的水接触角,结果如表1所示。从表1中可以看出,PU涂层的水接触角为 82.39° ,HNTs/8-HQ/Cu²⁺添加质量分数为0%、0.5%、1%、1.5%、2%和2.5%时,水接触角分别为 95.98° 、 100.5° 、 100.56° 、 97.73° 、 92.67° 。表明HNTs/8-HQ/Cu²⁺的加入提高了复合涂层的水接触角,当HNTs/8-HQ/Cu²⁺添加质量分数为1.5%时,复合涂层水接触角最大,为 100.56° ,

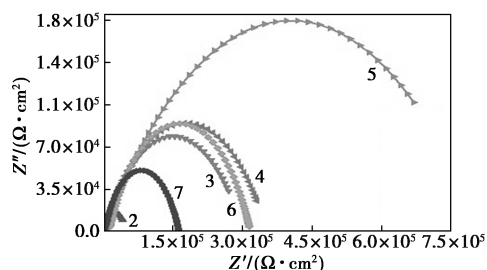
表现出优异的疏水性。且随 HNTs/8-HQ/Cu²⁺ 添加质量分数的增加,复合涂层的水接触角呈先增加后降低的趋势,这是由于一定量的 HNTs 加入可使表面形成粗糙度较大微纳表面所致,HNTs/8-HQ/Cu²⁺ 添加质量分数大于 1.5% 后,HNTs 团聚导致表面分散的 HNTs 减少。

表 1 不同 HNTs/8-HQ/Cu²⁺ 质量分数的 PU/HNTs 涂层水接触角数据

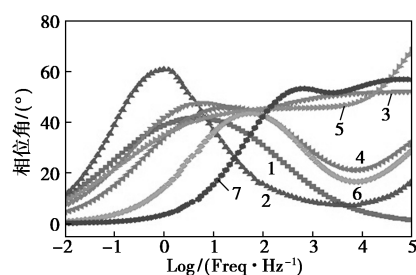
样品	水接触角/(°)	样品	水接触角/(°)
PU	82.39	PU/1.5% HNTs	100.56
PU/0.5% HNTs	95.98	PU/2% HNTs	97.73
PU/1% HNTs	100.50	PU/2.5% HNTs	92.67

2.2.2 电化学阻抗分析

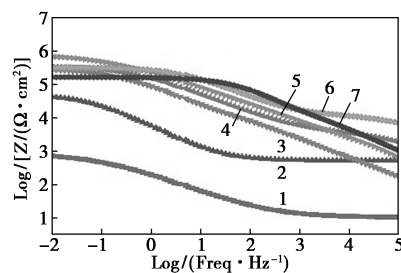
通过 EIS 对裸碳钢(Bare)、PU 涂层和不同比例的 PU/HNTs 涂层的腐蚀性能进行研究,结果如图 4 所示。Nyquist 图的圆弧半径代表阻抗值,圆弧半径越大,涂层的防腐性能越好^[25]。从图 4(a)中可以看出,PU/1.5% HNTs 涂层的弧半径远大于其他涂层,且所有比例的 PU/HNTs 涂层弧半径均大于裸碳钢和 PU 涂层,表明 PU/HNTs 涂层有较优的防腐性能,且远优于 PU 涂层。当 HNTs/8-HQ/Cu²⁺ 的添加质量分数为 1.5% 时,Nyquist 图的圆半径最大,显示出最佳的防腐性能。从图 4(c)中可以看出,裸碳钢样品的阻抗值最小,为 $8.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。PU 涂层的样品阻抗值显著提高,达到 $4.8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,这是由于 PU 涂层的阻隔作用。当 HNTs/8-HQ/Cu²⁺ 添加质量分数为 1% 时,PU/HNTs 涂层的阻抗达到最大值,约为 $8.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,这是由于缓蚀剂 8-HQ 的加入给涂层提供了更好的防腐性能。从图 4(b)中可以看出,PU/HNTs 涂层的高频区相位角起始点都远高于 PU 涂层,说明 HNTs/8-HQ/Cu²⁺ 在防腐过程中发挥了很大的作用。PU/HNTs 涂层在中频区域的相位角最宽,说明 PU/HNTs 涂层对水和各种腐蚀性离子的阻隔性能最好。且 PU/1.5% HNT 的高频区相位角起始点最高和中频区域的相位角最宽,与前面 Nyquist 规律一致。



(a) 奈奎斯特图



(b) 波德相角图

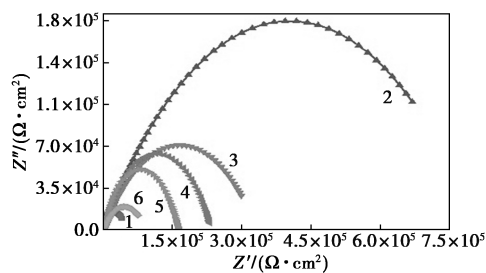


(c) 波德模值图

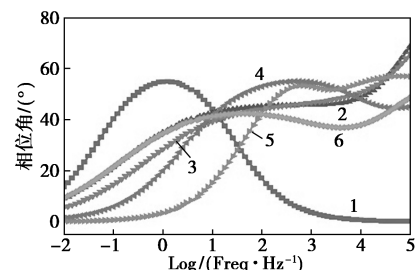
1—Bare;2—PU;3—PU/0.5% HNTs;4—PU/1% HNTs;
5—PU/1.5% HNTs;6—PU/2% HNTs;7—PU/2.5% HNTs

图 4 不同 HNTs/8-HQ/Cu²⁺ 质量分数的 PU/HNTs 涂层的奈奎斯特图和波德图

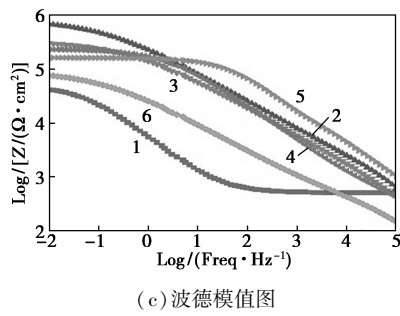
PU/1.5% HNTs 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 30 d 的 Nyquist 图和 Bode 图如图 5 所示。在开始浸泡 1 d 时,从图 5(a)中可以看出,浸泡初期,PU/1.5% HNTs 涂层阻抗值为 $8.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。表明 PU/1.5% HNTs 涂层拥有卓效的屏障作用,可保护碳钢基体免受腐蚀。浸泡 7 d 后,涂层阻抗值降至 $2.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。且随着浸泡时间增加至 7 d,相角-频率曲线的形状也发生了变化,表明腐蚀机理发生了转变。这是因为随着浸泡时间的增加,涂层



(a) 奈奎斯特图



(b) 波德相角图



(c) 波德模值图
1—PU;2—30 min;3—1 d;4—7 d;5—14 d;6—30 d

图5 连续浸渍试验后的PU/1.5% HNTs涂层的奈奎斯特图和波德图

对基材的附着力降低,也会影响涂层的防护能力。但是,PU/1.5% HNTs涂层浸泡30 d后的阻抗值仍达到 $9.1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,高于PU涂层,表明本复合涂层的防腐性能显著增强。

根据EIS测试结果,通过ZsimpWin软件建立等效电路图,如图6所示,通过等效电路相应参数并结合图4获取不同涂层的EIS拟合参数如表2所示。其中 R_s 为溶液电阻; R_c 为离子或相关反应物通过涂层时产生的涂层电阻; C_c 和 C_{dl} 分别为涂层电容和双层电容; R_{ct} 为充电转移电阻,表示电子穿过双电层从衬底到氧化剂的电阻。从表2中可以看出,PU涂层的 R_{ct} 值比裸碳钢提高了2个数量级,同时PU/HNTs涂层的 C_c 和 R_c 随HNTs/8-HQ/ Cu^{2+} 添加量的增加呈现出先减小后增大的趋势,这与涂层表面水接触角测试结果一致。 R_{ct} 则是随HNTs/

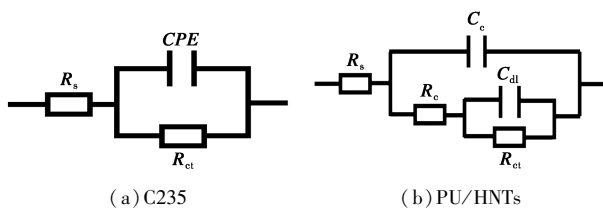


图6 C235低碳钢和PU/HNTs涂层的等效电路图

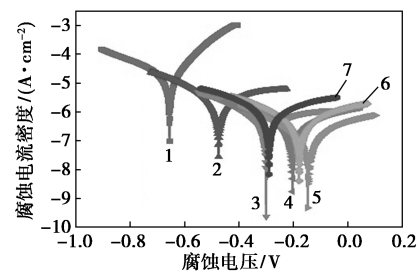
表2 不同HNTs/8-HQ/ Cu^{2+} 质量分数的PU/HNTs涂层等效电路参数

样品	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_c / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_c / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl} / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Bare	10.01	—	—	1.63×10^{-3}	8.10×10^2
PU	2.51×10^2	6.77×10^{-6}	3.99×10^2	3.92×10^{-5}	4.78×10^4
PU/0.5% HNTs	4.71×10^{-3}	2.50×10^{-6}	3.51×10^4	6.89×10^{-7}	2.66×10^5
PU/1% HNTs	6.70×10^{-4}	1.53×10^{-7}	4.09×10^3	1.41×10^{-6}	3.48×10^5
PU/1.5% HNTs	3.87×10^{-6}	2.06×10^{-9}	1.04×10^3	1.35×10^{-6}	8.07×10^5
PU/2% HNTs	5.23×10^{-4}	2.87×10^{-8}	1.26×10^4	3.11×10^{-7}	3.04×10^5
PU/2.5% HNTs	53.16	1.17×10^{-8}	3.28×10^4	9.73×10^{-9}	1.30×10^5

8-HQ/ Cu^{2+} 添加质量分数的增加呈现出先增大而减小的趋势,当添加质量分数为1.5%时,PU/1.5% HNTs的 R_{ct} 值最大,达到 $8.07 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,与EIS测试结果一致。

2.2.3 Tafel极化分析

裸碳钢、PU涂层和不同比例的PU/HNTs涂层的Tafel极化曲线如图7所示,相关电化学参数如表3所示。 E_{corr} 和 I_{corr} 分别为腐蚀电位和腐蚀电流密度; R_p 为极化电阻,用于量化不同涂层的整体耐蚀性^[26]。从图7和表3中可以看出,与未涂覆涂层的裸碳钢相比,涂覆了涂层的样品具有更低的腐蚀电流密度。PU/1.5% HNTs涂层的 I_{corr} 达到最小值(0.117 ± 0.007) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,比裸碳钢(15 ± 1) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 低约2个数量级,比PU涂层(2.27 ± 0.352) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 低约1个数量级,表明PU/1.5% HNTs涂层对基材的保护效果最好。腐蚀电位从裸碳钢(-654 mV)向PU/1.5% HNTs涂层(-148 mV)有明显的正偏移,腐蚀倾向减弱。这与缓蚀剂形成了钝化层、抵抗腐蚀离子的侵蚀有关,进一步提高了涂层的防腐性能。



1—Bare;2—PU;3—PU/0.5% HNTs;4—PU/1% HNTs;5—PU/1.5% HNTs;6—PU/2% HNTs;7—PU/2.5% HNTs

图7 不同HNTs/8-HQ/ Cu^{2+} 质量分数的PU/HNTs涂层的极化曲线

为进一步表征涂层对碳钢基材的保护能力,根据式(1)计算保护效率 η ,结果如表3所示。从表3中可以看出,纯PU涂层的缓蚀效率仅有84.87%,

表3 不同涂层的Tafel电化学参数和腐蚀速率

样品	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$I_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\eta / \%$
Bare	-654	15 ± 1	1986 ± 84	—
PU	-474	2.269 ± 0.083	$1.99 \pm 0.18 \times 10^4$	84.87
PU/0.5% HNTs	-300	0.401 ± 0.027	$1.03 \pm 0.05 \times 10^5$	97.33
PU/1% HNTs	-204	0.293 ± 0.016	$1.49 \pm 0.11 \times 10^5$	98.05
PU/1.5% HNTs	-148	0.117 ± 0.007	$3.23 \pm 0.24 \times 10^5$	99.22
PU/2% HNTs	-179	0.348 ± 0.031	$1.19 \pm 0.09 \times 10^5$	97.68
PU/2.5% HNTs	-290	0.887 ± 0.054	$5.19 \pm 0.35 \times 10^4$	94.09

而添加了 HNTs/8-HQ/Cu²⁺ 的 PU/HNTs 复合涂层缓蚀效率则均在 90% 以上,当添加质量分数为 1.5% 时,缓蚀效率最高,达到 99.22%,表明 PU/HNTs 复合涂层对碳钢有着较好的防护。

2.2.4 防腐机理分析

PU/HNTs 复合涂层比 PU 涂层具有更高的耐腐蚀性,其防腐机理如图 8 所示。在腐蚀介质进入涂层后,埃洛石能够使裂缝桥接、裂缝挠曲和裂缝弯曲,让腐蚀性介质到达金属表面的时间极大延长。一旦涂层受到腐蚀,8-HQ 从 HNTs 中释放出来,渗透到基体表面直接与基体 Fe 的氧化物 Fe³⁺ 作用生成络合物 Fe(8-HQ),产生的络合物吸附在基体表面形成络合物,阻止了腐蚀介质对基体的再次腐蚀,从而提高了涂层的耐腐蚀性能。

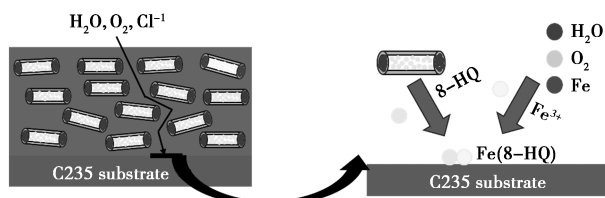


图 8 PU/HNTs 涂层防腐机理示意图

3 结论

(1) 利用 Cu²⁺ 将缓蚀剂 8-HQ 封装在 HNTs 中,并加入含硅聚氨酯涂层中制备负载缓蚀剂埃洛石纳米管/含硅聚氨酯复合涂层。

(2) EIS 和 Tafel 极化结果表明,与 PU 涂层相比,所制备的 PU/HNTs 复合涂层耐腐蚀性显著提高。当 HNTs/8-HQ/Cu²⁺ 添加质量分数为 1.5% 时,涂层的阻抗值最高,达到 $8.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,比裸碳钢高出 3 个数量级。涂层腐蚀电位正向偏移到 -148 mV,腐蚀电流密度也显著降低到 $(0.117 \pm 0.007) \mu\text{A}/\text{cm}^2$,缓蚀效率达到了 99.22%。

(3) 连续浸泡试验结果表明,30 d PU/1.5% HNTs 涂层的阻抗值依然有 $9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,其良好的抗腐性能为制备海洋环境中保护碳钢金属的复合涂层提供有益思路。

参考文献

[1] Harb S V, Trentin A, Uvida M C, *et al.* A comparative study on PMMA-TiO₂ and PMMA-ZrO₂ protective coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 140: 105477.
[2] Dwivedi D, Lepková K, Becker T. Carbon steel corrosion: A review of key surface properties and characterization methods[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(8): 4580-4610.

[3] 李丹鸿,杨腾逊,孙天翔,等.改性 SiO₂ 气凝胶聚氨酯复合涂层的制备及耐蚀性能研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2024, 44(1): 167-174.
[4] 李永胜,黄从树,付璐璐,等.海洋防腐领域中有机缓蚀剂的研究进展[J]. *精细化工*, 2023, 40(6): 1161-1175.
[5] Zheludkevich M, Tedim J, Ferreira M. "Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 82: 314-323.
[6] 莫梦婷,赵文杰,陈子飞,等.聚氨酯防腐涂料的改性及其性能研究进展[J]. *涂料工业*, 2016, 46(7): 77-82.
[7] Montemor M F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 258: 17-37.
[8] González-García Y, García S, Hughes A, *et al.* A combined redox-competition and negative-feedback SECM study of self-healing anticorrosive coatings[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(10): 1094-1097.
[9] 刘玲,邵紫雅,贾天越,等.埃洛石纳米管负载改性及其在智能防腐涂层中的应用研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42(4): 523-530.
[10] Zahidah K A, Kakooei S, Ismail M C, *et al.* Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 175-185.
[11] Shchukina E, Shchukin D, Grigoriev D. Effect of inhibitor-loaded halloysites and mesoporous silica nanocontainers on corrosion protection of powder coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 102: 60-65.
[12] Borisova D, Möhwald H, Shchukin D G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 1939-1946.
[13] 张晶,贾非,应泉,等.埃洛石纳米管/水性聚氨酯氟化复合膜的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(1): 50-56.
[14] Danyliuk N, Tomaszewska J, Tatarchuk T. Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 309: 113077.
[15] Tan D, Yuan P, Annabi-Bergaya F, *et al.* A comparative study of tubular halloysite and platy kaolinite as carriers for the loading and release of the herbicide amitrole[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 114: 190-196.
[16] Xu D, Lou C, Huang J, *et al.* Effect of inhibitor-loaded halloysite nanotubes on active corrosion protection of polybenzoxazine coatings on mild steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 134: 126-133.
[17] Tan D, Yuan P, Annabi-Bergaya F, *et al.* Natural halloysite nanotubes as mesoporous carriers for the loading of ibuprofen[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 179: 89-98.
[18] Kowalczyk K, Łuczka K, Grzmił B, *et al.* Anticorrosive 2 K polyurethane paints based on nano- and microphosphates with high dispersing additive content[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(7/8): 1088-1094.

(下转第 179 页)

参考文献

- [1] Lei Feng, Peng Wei, Qiang Song, *et al.* Superelastic, highly conductive, superhydrophobic, and powerful electromagnetic shielding hybrid aerogels built from orthogonal graphene and boron nitride nanoribbons [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(10):17049–17061.
- [2] Jiang Xinyue, Zhao Zhixi, Zhou Shengtai, *et al.* Anisotropic and lightweight carbon/graphene composite aerogels for efficient thermal insulation and electromagnetic interference shielding [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2022, 14(40):45844–45852.
- [3] Wang Xiangyu, Lu Yukai, Zhu Tao, *et al.* CoFe₂O₄/N-doped reduced graphene oxide aerogels for high-performance microwave absorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388:124317.
- [4] Zhang Yu, Xu Mingke, Wang Zhenguo, *et al.* Strong and conductive reduced graphene oxide-mxene porous films for efficient electromagnetic interference shielding [J]. *Nano Research*, 2022, 15(6):4916–4924.
- [5] Wang Yueyi, Sun Wenjin, Yan Dingxiang, *et al.* Ultralight carbon nanotube/graphene/polyimide foam with heterogeneous interfaces for efficient electromagnetic interference shielding and electromagnetic wave absorption [J]. *Carbon*, 2021, 176:118–125.
- [6] Zhang Yali, Ruan Kumpeng, Shi Xuetao, *et al.* Ti₃C₂T_x/rGO porous composite films with superior electromagnetic interference shielding performances [J]. *Carbon*, 2020, 175:271–280.
- [7] Gao Qiang, Tran Thomas, Liao Xiaojian, *et al.* Ultralight heat-insulating, electrically conductive carbon fibrous sponges for wearable mechanosensing devices with advanced warming function [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2022, 14(17):19918–19927.
- [8] Liu Dawei, Qiang Rong, Du Yunchen, *et al.* Prussian blue analogues derived magnetic FeCo alloy/carbon composites with tunable chemical composition and enhanced microwave absorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 514:10–20.
- [9] Ruiz-Perez F, Lopez-Estrada S M, Tolentino-Hernandez R V, *et al.* Carbon-based radar absorbing materials; A critical review [J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2022, 7:100454.
- [10] Ma Yanfeng, Chen Yongsheng. Three-dimensional graphene networks: Synthesis, properties and Applications [J]. *National Science Review*, 2015, 2(1):40–53.
- [11] 耿佳琦, 门园丽, 刘晨, 等. 磁性石墨烯复合材料制备与应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2022, 41(1):277–285.
- [12] Yao Lihua, Cao Wenqiang, Zhao Jiangguo, *et al.* Regulating bifunctional flower-like NiFe₂O₄/graphene for green EMI shielding and lithium ion storage [J]. *Materials Science and Technology*, 2022, 127:48–60.
- [13] Xu Dongwei, Yang Sen, Chen Ping, *et al.* Synthesis of magnetic graphene aerogels for microwave absorption by in-situ pyrolysis [J]. *Carbon*, 2019, 146:301–312.
- [14] Zhang Hongxia, Jia Zirui, Feng Ailing, *et al.* In situ deposition of pitaya-like Fe₃O₄@C magnetic microspheres on reduced graphene oxide nanosheets for electromagnetic wave absorber [J]. *Composites Part B Engineering*, 2020, 199:108261.
- [15] Maryam Khalaj, Sanaz Zarabi Golkhatmi, Arman Sedghi, *et al.* High-performance supercapacitor electrode materials based on chemical co-precipitation synthesis of nickel oxide (NiO)/cobalt oxide (Co₃O₄)-intercalated graphene nanosheets binary nanocomposites [J]. *Diamond & Related Materials*, 2021, 114:108313.
- [16] Kiran Mehmood, Atta Ur Rehman, Nasir Amin, *et al.* Graphene nanoplatelets/Ni-Co-Nd spinel ferrite composites with improving dielectric properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 930:167335.
- [17] Cao Xiaolong, Jiang Demin, Huang, Meiyang, *et al.* Iron oxide nanoparticles wrapped in graphene aerogel composite: Fabrication and application in electro-fenton at a wide pH [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2020, 587:124269.
- [18] Yu Qi, Wang Yiyi, Chen Ping, *et al.* Reduced graphene oxide-wrapped super dense Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced electromagnetic wave absorption properties [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(6):845.
- [19] Li Wanxi, Liu Yanyun, Guo Fang, *et al.* Self-assembly sandwich-like Fe, Co, or Ni nanoparticles/reduced graphene oxide composites with excellent microwave absorption performance [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 562:150212.
- [20] Sun Qiushi, Wang Xiaofeng, Li Benxian, *et al.* Acetic acid assistant hydrogenation of graphene sheets with ferromagnetism [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2018, 34(3):344–349. ■
- [19] Fix D, Andreeva D V, Lvov Y M, *et al.* Application of inhibitor-loaded halloysite nanotubes in active anti-corrosive coatings [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(11):1720–1727.
- [20] Shi X, Nguyen T A, Suo Z, *et al.* Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204(3):237–245.
- [21] Jing L C, Wang T, Cao W W, *et al.* Water-based polyurethane composite anticorrosive barrier coating via enhanced dispersion of functionalized graphene oxide in the presence of acidified multi-walled carbon nanotubes [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 146:105734.
- [22] Li A, Sun M, Ma Z, *et al.* Anticorrosion performance of polyvinyl butyral composite coatings improved by polyaniline-multiwalled carbon nanotubes/poly (methylhydrosiloxane) [J]. *Thin Solid Films*, 2020, 712:138347.
- [23] Yu D, Wang J, Hu W, *et al.* Preparation and controlled release behavior of halloysite/2-mercaptobenzothiazole nanocomposite with calcined halloysite as nanocontainer [J]. *Materials & Design*, 2017, 129:103–110.
- [24] Badiel A, Goldoos H, Ziarani G M. A novel method for preparation of 8-hydroxyquinoline functionalized mesoporous silica: Aluminum complexes and photoluminescence studies [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(11):4912–4918.
- [25] Chen C, Qiu S, Cui M, *et al.* Achieving high performance corrosion and wear resistant epoxy coatings via incorporation of noncovalent functionalized graphene [J]. *Carbon*, 2017, 114:356–366.
- [26] Raps D, Hack T, Wehr J, *et al.* Electrochemical study of inhibitor-containing organic-inorganic hybrid coatings on AA2024 [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(5):1012–1021. ■

(上接第 174 页)