

纳米氧化锌改性聚氨酯复合涂层的防腐性能*

杨立红 刘福春 韩恩厚

(中国科学院金属研究所材料环境腐蚀中心 沈阳 110016)

摘 要 研究了添加不同颜基比 (P/B)ZnO 的聚氨酯涂料在 3.5% 氯化钠溶液中的电化学阻抗谱特征, 提出了涂层电极在浸泡阶段对应的不同阻抗模型. 结果表明, 添加量为 P/B=0.3 的纳米复合涂层, 颜料分布均匀适中, 具有最佳电化学及耐盐雾性能. 纳米复合涂层的抗介质渗透能力明显优于普通涂层, 其原因是纳米材料独特的表面效应使其致密性有所提高.

关键词 材料失效与保护, 电化学阻抗谱, 纳米复合涂料, 防腐性能

分类号 TB304

文章编号 1005-3093(2006)04-0354-07

Anti-corrosion performance studies of the nano-ZnO polyurethane coatings

YANG Lihong LIU Fuchun HAN Enhou**

(Environmental Corrosion Center, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50499334 and the National Key Fundamental Research Project No.G19990650. Manuscript received July 19, 2005; in revised form July 4, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23971525, E-mail: Ehhan@imr.ac.cn

ABSTRACT Electrochemical impedance spectrum of the polyurethane coatings pigmented with nano-ZnO at different P/B (the ratio of pigment and base) immersed in 3.5% NaCl was investigated and the impedance models related to different immersion stages were also proposed. The coating with P/B=0.3 has the best anti-corrosion and salt spray performance. The corrosion performance of normal coating was also measured for comparison. The nano-composite coating shows better corrosion resistance than the normal coating because of the increase of the coatings' denseness by adding nano-ZnO to the coatings.

KEY WORDS materials failure and protection, electrochemical impedance spectrum (EIS), nano-composite coatings, anti-corrosion performance

纳米材料的出现和应用, 为涂料行业带来机遇和挑战^[1]. 将纳米材料应用于涂料中, 可改善和提高传统涂料的性能, 制备新的功能型涂料^[1,2]. 涂层的防腐作用是衡量涂层性能的一个重要参数, 目前国内外关于纳米氧化物改性涂层防护作用的研究处于探索阶段. 在聚氨酯涂料中添加纳米氧化物, 能有效地提高涂层的耐老化、抗菌以及光催化等性能, 其防腐性能并不受到破坏^[3]. 纳米复合涂层的耐腐蚀性能明显优于普通涂层^[4]. 聚苯氨-蒙脱土纳米材料的添加量对涂层的耐腐蚀性能有较大影响^[5]. 氧化锌具有增稠作用, 有助于颜料分散的稳定性, 广泛应用于涂料中. 与常规 ZnO 相比, 纳米氧化锌具有许多

独特的性能^[6~8], 可用于制备具有抗菌防毒、耐老化及屏蔽紫外线等特殊性能的多功能涂料. 但是, 对于加入纳米氧化锌对涂层抗介质渗透能力的影响的研究仍停留于简单的定性阶段, 缺少系统定量的研究. 因此, 本文研究纳米氧化锌的加入量对涂层抗介质渗透能力的影响. 颜基比 (颜料和树脂的质量比: P/B) 是表征涂层性质的重要物理参数之一^[9,10]. 本工作以添加不同颜基比 ZnO 的聚氨酯涂层作为研究对象, 利用电化学阻抗谱 (EIS) 方法、结合涂层电阻与涂层特征频率分析、盐雾试验、表面形貌观察等评价涂层的防腐性能, 由此确定 ZnO 最佳添加量. 并与普通 ZnO 作为颜料的聚氨酯涂层的防护性能进行对比.

1 实验方法

实验用纳米复合涂料: 以纳米 ZnO(分析纯) 为颜料, 颜料粒径约为 20 nm, 通过改变颜料的添加比例将涂层颜基比分别调整为: 0.05, 0.3, 0.6, 1; 普通

* 国家自然科学基金重大项目 50499334 和国家重点基础研究发展计划 G19990650 资助项目.

2005 年 7 月 19 日收到初稿; 2006 年 7 月 4 日收到修改稿.

本文联系人: 韩恩厚, 研究员

涂料: 内含 ZnO, 粒径约为 $0.4 \mu\text{m}$, 颜基比为 0.3. 腐蚀性介质为一次蒸馏水配制的 3.5% 的 NaCl 水溶液, NaCl 为分析纯试剂.

采用两步法制备复合涂层, 第一步制备颜料浓缩浆; 第二步, 由丙烯酸树脂、不同质量比的氧化锌浓缩浆, 聚氨酯树脂、流平剂和消泡剂等配制氧化锌复合聚氨酯涂料, 基底金属为 45# 钢板, 经机械抛光, 丙酮除油无水乙醇除水处理后涂装两道, 涂层干膜厚度为每道 $(30 \pm 5) \mu\text{m}$. 涂装完成后, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下固化 10 h.

选用粒径约为 $0.4 \mu\text{m}$ 的 ZnO 作为颜料, 保证涂料的配比与纳米复合涂料最佳配比 ($P/B=0.3$) 完全一致, 制得普通氧化锌改性聚氨酯涂料.

采用 EG&G 公司 M263 恒电位仪和 5210 锁向放大器组成的 M398 交流阻抗测量系统测试电化学交流阻抗, 测试频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$, 正弦波信号的振幅为 20 mV, 测试采用三电极体系, 辅助电极为不锈钢, 参比电极为饱和甘汞电极, 以基底金属作为研究电极, 阻抗数据经计算机采集后, 用 EG&G PARC EQUIVCRT 阻抗分析软件进行数据处理. 使用 YWX/Q 型盐雾腐蚀试验箱完成涂层试样的盐雾试验, 腐蚀介质为 3.5%NaCl 水溶液, 试验温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 被测试样表面与垂直方向成 25° 角, 测试面以外的其它各面以有机胶涂覆密封. 喷雾方式为连续喷雾. 用 PhilipsEM420 型透射电镜观察纳米粒子在涂层中的分布形态和粒子间尺度的差异.

2 结果与讨论

2.1 纳米 ZnO 改性聚氨酯涂层的 EIS 特征和表面形貌

在浸泡过程中, 颜基比为 0.05 的纳米氧化锌改性

聚氨酯涂层具有典型的 EIS(图 1) 特征. 在浸泡初期, EIS 上只出现一个时间常数, 表现为涂层电容与孔隙电阻相并联的等效电路(图 5 中模型 A). 随着浸泡时间的延长, 电解质溶液对有机涂层逐渐渗透, 使涂层的阻抗值逐渐降低, 最大相角逐渐向高频移动. 浸泡到 130 h, EIS 出现了第二个时间常数, 用模型 A 已经不能得到较理想的拟合结果. 考虑到腐蚀性介质已传输到达涂层/基底界面, 基底金属开始发生腐蚀, 等效电路模型(图 5 中模型 B)中开始出现基体/溶液界面的电化学反应阻抗. EIS 在高频段对应涂层自身的阻抗, 而在低频段对应金属/溶液界面的电化学反应阻抗. 在此后的浸泡过程中, 涂层的电阻逐渐减小, 腐蚀越来越严重.

从颜基比为 0.3 的纳米氧化锌改性聚氨酯涂层在浸泡过程中的 EIS(图 2) 可以看出, 在经过 1000 h 的浸泡后, 涂层保持较好的纯电容特性, 涂层的阻抗值和相位角几乎没有变化. 这说明该涂层能够有效地阻止电解质溶液在涂层中的渗透, 涂层在整个浸泡过程中防护性能保持完好(图 5 模型 A).

从颜基比为 0.6 和 1 的两种涂层在不同浸泡时间所测得的 EIS 电化学阻抗谱(图 3, 4) 可以看出, 在浸泡初期, EIS 就表现为两个时间常数, 说明该涂层对腐蚀性介质的阻挡屏蔽能力较差, 在浸泡初期, 腐蚀性介质就已经传输通过涂层到达基体表面, 形成了基体/溶液间的电化学反应界面, 并随着浸泡时间的延长, 涂层中的孔隙逐渐增多, 腐蚀性介质在涂层中的传输变得更加容易(图 5 模型 B).

四种涂料的透射电镜形貌(图 6) 表明, 颜基比为 0.05 的涂层, 颜料在基料中的分布过于分散, 颜料添加明显不足, 添加颜料所起到的阻挡屏蔽作用不明显. 而颜基比为 0.3 的涂料, 颜料均匀的分布于基料

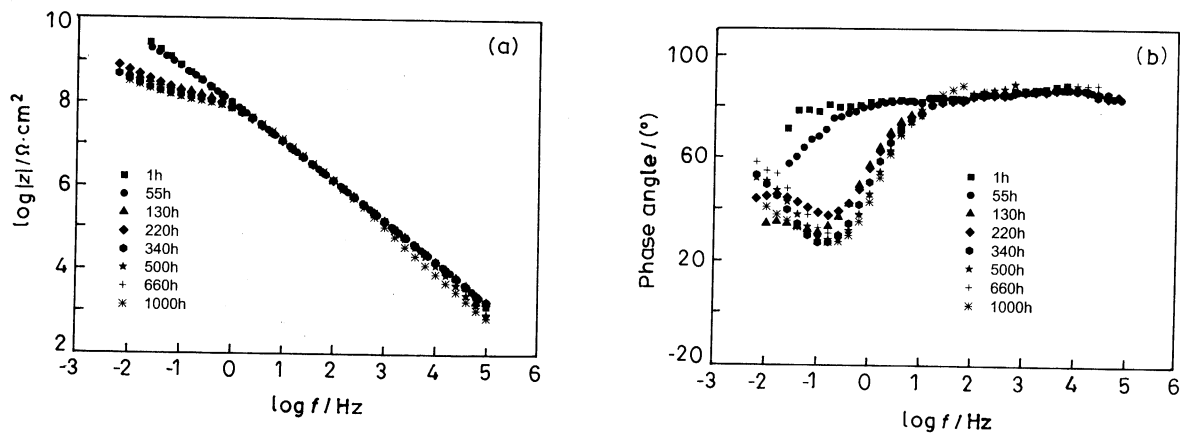


图 1 颜基比为 0.05 的纳米氧化锌改性聚氨酯涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡的阻抗谱

Fig.1 Diagrams of nano-ZnO polyurethane coatings at $P/B=0.05$ in 3.5% NaCl

(a) modulus spectra, (b) phase angle spectra

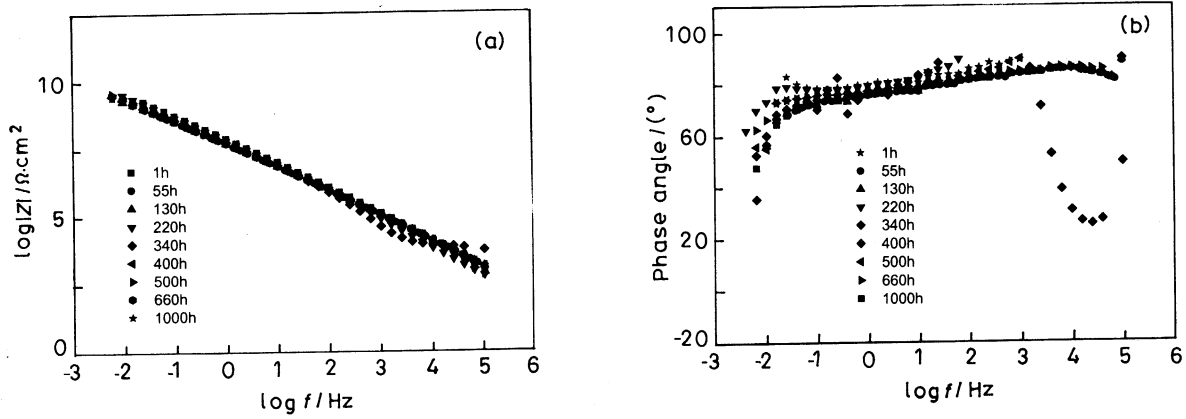


图2 颜基比为 0.3 的纳米氧化锌改性聚氨酯涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡的阻抗谱
 Fig.2 Diagrams of nano-ZnO polyurethane coatings at P/B=0.3 in 3.5% NaCl
 (a) modulus spectra, (b) phase angle spectra

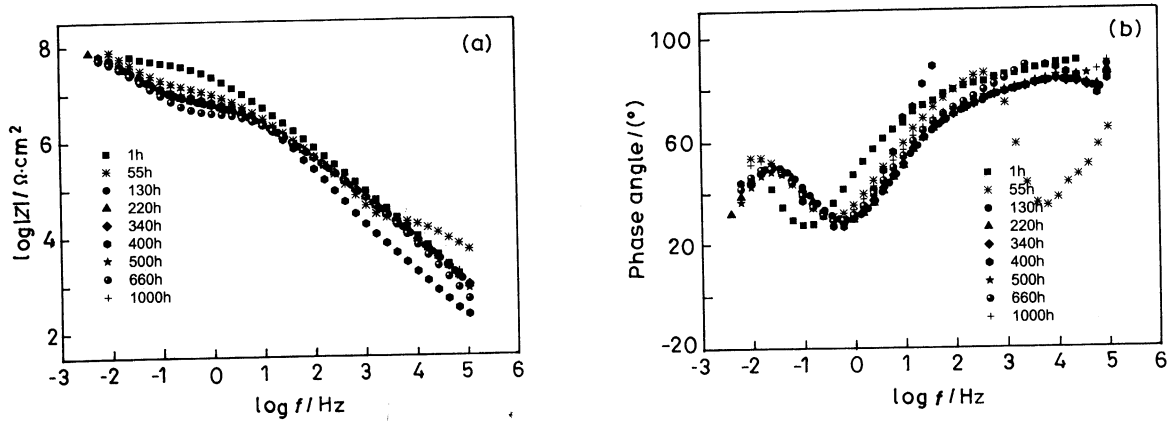


图3 颜基比为 0.6 的纳米氧化锌改性聚氨酯涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡的阻抗谱
 Fig.3 Diagrams of nano-ZnO polyurethane coatings at P/B=0.6 in 3.5% NaCl solution
 (a) modulus spectra, (b) phase angle spectra

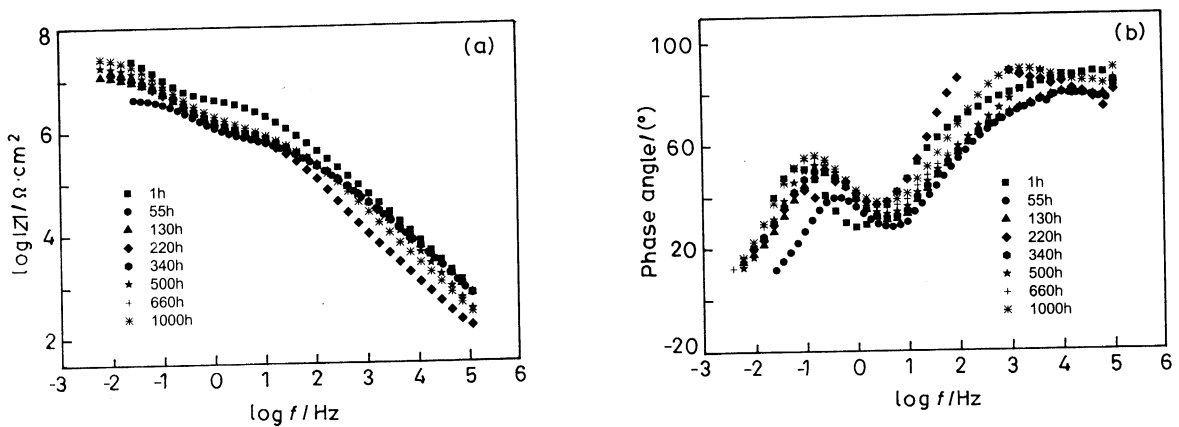


图4 颜基比为 1 的纳米氧化锌改性聚氨酯涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡的阻抗谱
 Fig.4 Diagrams of nano-ZnO polyurethane coatings at P/B=1 in 3.5% NaCl solution
 (a) modulus spectra, (b) phase angle spectra

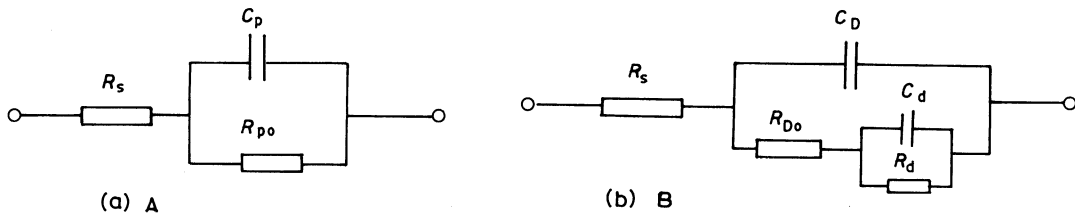


图 5 3.5% 氯化钠溶液浸泡过程中纳米氧化锌改性涂层的电化学等效电路

Fig.5 Equivalent circuits for nano-ZnO polyurethane coatings immersed in 3.5% NaCl solution

(a) A P/B=0.3, (b) B the other three coatings

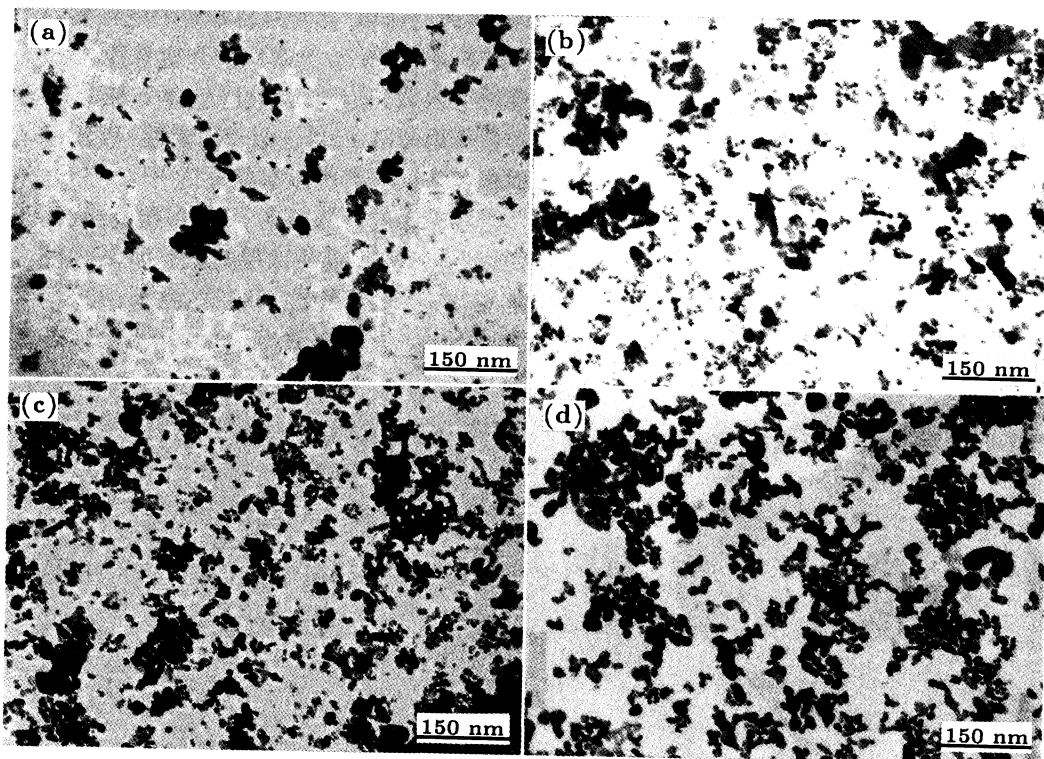


图 6 四种不同 P/B 的纳米氧化锌改型涂料的透射电镜观察

Fig.6 TEM photographs of four kinds of nano-ZnO coatings

(a) P/B=0.05, (b) P/B=0.3, (c) P/B=0.6, (d) P/B=1

中,能够形成均匀完整的涂膜,因此具有最理想的抗介质渗透能力. 颜料添加过量 ($P/B=0.6$ 和 1) 时,由于树脂不足以完全润湿颜料的表面,颜料颗粒出现堆积现象,形成的涂层抗介质渗透能力较差,介质溶液很容易传输通过涂层到达金属表面,产生腐蚀反应,这也对电化学阻抗谱的结果做了进一步的解释.

2.2 纳米 ZnO 改性聚氨酯涂层的电阻和性能

涂层电阻 (R_{po}) 是涂层抗腐蚀性介质渗透能力的反映,可用来对涂层的防护性能进行评价^[11,12].

根据前述等效电路分别对 4 个涂层的阻抗谱解

析,得到 R_{po} 和不同颜基比涂层 R_{po} 随时间的变化(图 7). 图 7 表明,4 个涂层的 R_{po} 都随时间的增加而逐渐减小,电解质通过涂层微孔逐渐渗入涂层中,形成微观电通路,从而使电阻降低. 在浸泡初期,水在涂层中渗透较快,水在涂层中的渗透可以显著促进涂层的离子传导性,导致浸泡初期涂层的电阻下降较快. 以后随着浸泡时间的延长,涂层电阻变化趋于平缓. 颜基比为 0.3 的涂料电阻值较高,且较稳定,表明该涂层具有较好的抗介质渗透能力. 由 R_{po} 的大小可得出涂层抗介质渗透能力的优劣顺序为 P/B

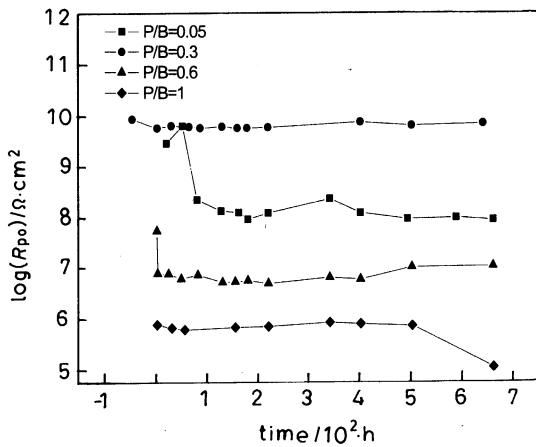


图7 不同颜基比纳米氧化锌改性聚氨酯涂层的电阻随时间变化曲线

Fig.7 Evolution of pore resistance with immersion time for nano-ZnO polyurethane coatings at different P/B

=0.3>0.05>0.6>1.

四种纳米氧化锌改性聚氨酯涂层经过 800 h 盐雾试验后, 表面状态出现明显的差别, 颜基比为 0.3

的涂层, 在经过 800 h 盐雾试验后, 表面保持完整, 几乎没有任何变化 (图 8b). 而其他三种涂层都不同程度的出现了锈点和鼓泡现象, 尤以颜基比为 1 的涂层, 腐蚀最为严重 (图 8d), 涂层的耐盐雾能力与电化学结果基本一致. 由此可见, 颜基比为 0.3 的涂层, 其耐腐蚀性介质渗透能力明显优于其它涂层.

有机涂层所含微观缺陷面积与其防护性能紧密相联, 因而确定有机涂层的缺陷面积至关重要, Haruyama^[13] 等首先提出用特征频率法 (Breakpoint Frequency Method) 来分析确定有机涂层缺陷面积, 从而推断涂层防护性能, 其关系为 $f_b = K(A_t/A_0)$, 其中 f_b 为特征频率值, $K = 1/2\rho\varepsilon\varepsilon_0$, A_t 为缺陷面积, A_0 为涂层面积, ρ 为涂层本身的电阻率, ε 为涂层中水的介电常数, ε_0 为真空的介电常数. 当电解质溶液渗透进入涂层中时, ρ 值降低而 ε 值相应增加, 这种补偿作用使得 K 可近似看作常数. 因此, 涂层的缺陷面积与特征频率值近似成正比^[11,14].

用涂层的特征频率 f_b 可以推测涂层缺陷面积的变化. f_b 越高, 说明涂层的缺陷面积越大, 防护性能越差. 从四种颜基比的涂层在浸泡 660 h 后所测得的波特图 (图 9) 可以看出, 0.3 颜基比涂层的 f_b 明显

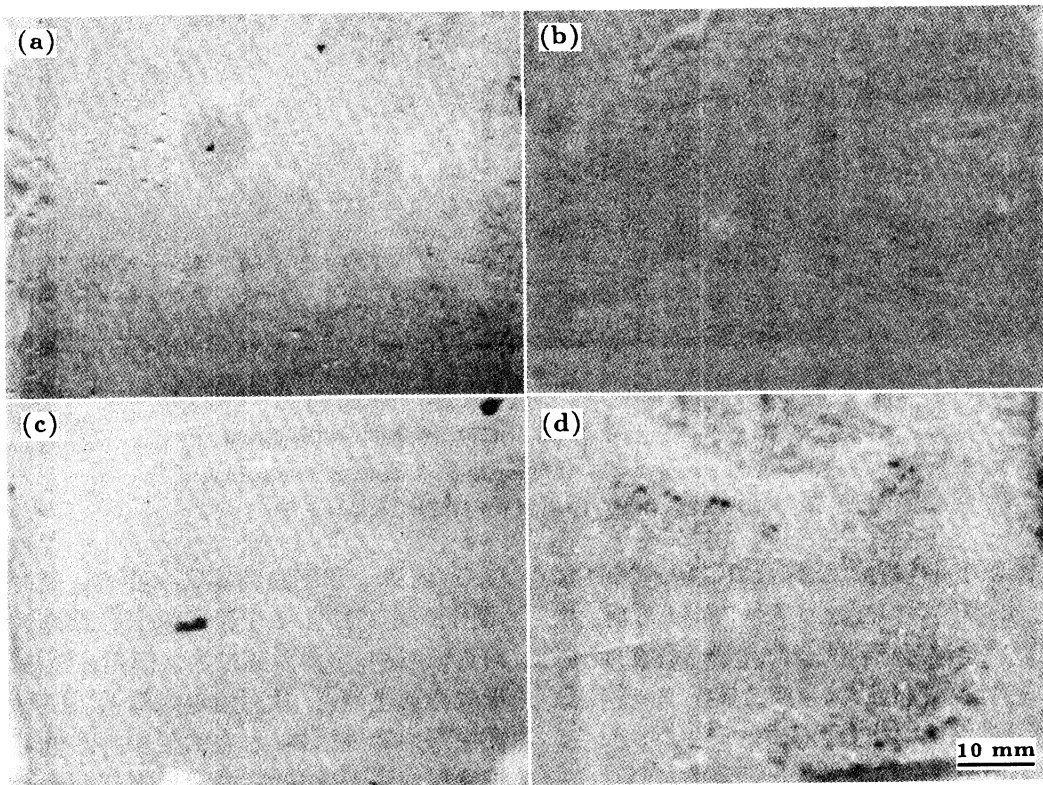


图8 不同颜基比纳米氧化锌改性聚氨酯涂层的 800 h 盐雾试验结果

Fig.8 Salt spray test results of nano-ZnO polyurethane coatings with different P/B after 800 hours
(a) P/B=0.05, (b) P/B=0.3, (c) P/B=0.6, (d) P/B=1

低于其它 3 种涂层, 说明其缺陷面积最小, 防护性能是所研究 4 个涂层中最好的. 解析涂层在不同浸泡时间所测得的特征频率值, 可以得到 f_b 随浸泡时间的变化曲线 (图 10). 可以看出, 涂层的特征频率值随着浸泡时间增加而向高频方向移动, 表明涂层的防腐蚀总体的趋势是变差, 但是颜基比为 0.3 涂层的特征频率的变化相对平缓, 说明该涂层的缺陷面积较小, 抗介质渗透能力较强, 这与涂层电阻的评价结果完全一致.

2.3 纳米 ZnO 改性聚氨酯涂层与普通涂料性能的比较

监测两种涂层电极 (颜基比为 0.3 的纳米和普通

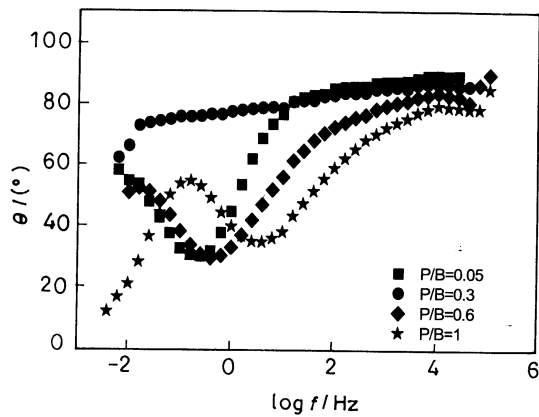


图 9 660 h 浸泡后不同颜基比纳米氧化锌改性聚氨酯涂层的波特图

Fig.9 Bode diagrams of nano-ZnO polyurethane coatings at different P/B after 660 hours of immersion

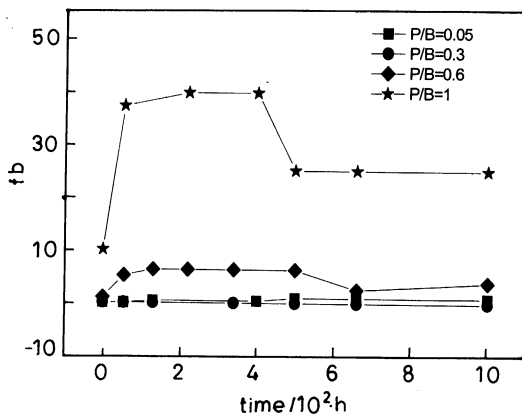


图 10 不同颜基比纳米氧化锌改性聚氨酯涂层的特征频率随浸泡时间的变化

Fig.10 Evolution of breakpoint frequency with immersion time for nano-ZnO polyurethane coatings at different P/B

氧化锌改性涂层) 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡过程的电化学阻抗谱, 结果分别示于图 2 和图 11 中. 可以看出, 随着浸泡时间的增加, 电解质溶液对有机涂层的逐渐渗透, 普通氧化锌改性涂层电极阻抗随浸泡时间的延长而逐渐下降, 而纳米氧化锌改性涂层电极在 3.5%NaCl 溶液中浸泡了 1000 h 以后, 阻抗值和幅角几乎不变, 说明此种涂层能够有效阻碍电解质溶液的渗透. 由此可见, 纳米 ZnO 改性聚氨酯涂层的抗介质渗透能力明显优于普通涂层的性能.

对于氧化锌改性聚氨酯涂料, 氧化锌粒子越小, 出现的热氧化峰面积越大^[15]. 这表明, 决定物质活性的活性表面的数值随粒子尺寸的减小而增加. 因为晶体粒子越小, 一些活性部位, 如边、角的比例就越大. 纳米 ZnO 具有普通氧化锌所无法比拟的表面特性, 其表面活性分子远远多于普通 ZnO 颜料, 可将大量的漆基分子吸附于其表面. 同时, 纳米 ZnO 的表面能远远高于普通氧化锌粒子, 使得纳米粒子与漆基分子的界面结合更加紧密, 形成更加致密的涂膜, 腐蚀

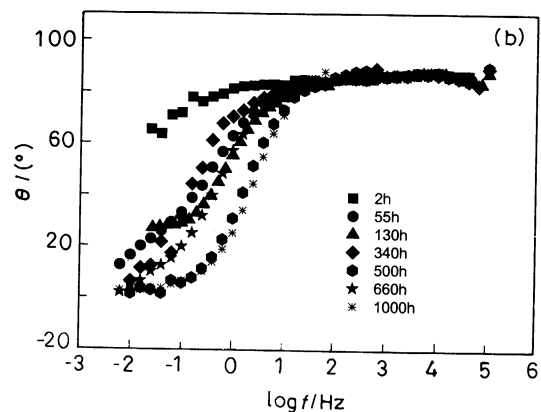
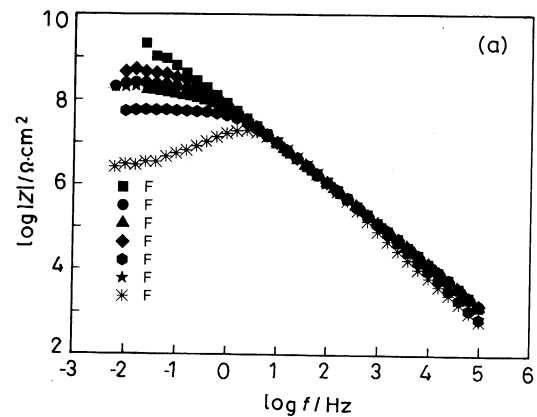


图 11 微米尺寸氧化锌改性聚氨酯涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡过程中的阻抗谱

Fig.11 Bode diagrams of common coatings immersed in 3.5% NaCl solution
(a) modulus spectra, (b) phase angle spectra

性介质很难通过此界面渗入涂层中. 因此, 纳米氧化锌改性聚氨酯涂层对基底金属的防护性能更好.

3 结 论

1. 聚氨酯涂层中纳米氧化锌的添加量对其防护性能有显著影响, 当颜基比为 0.3 时, 颜料在树脂中分布均匀适中, 形成的连续完整涂层具有最佳的抗介质渗透能力.

2. 纳米复合涂层由于采用纳米 ZnO 改性基体高聚物, 使基料和颜料间的结合更加紧密, 增加了涂层的致密性, 减少了腐蚀性介质在涂层中的扩散通路, 改善了涂层的防护性能, 其抗介质渗透能力明显优于普通涂层.

参 考 文 献

- ZHOU Shuxue, WU Limin, Coating Industry, **31**(9), 28(2001)
(周树学, 武利民, 涂料工业, **31**(9), 28(2001))
- D.R.Baer, P.E.Burrows, A.A El-Azab, Progress in Organic Coatings, **47**, 342(2003)
- LIU Fuchun, HAN Enhou, KE Wei, Chinese Journal of Materials Research, **17**(2), 138(2003)
(刘福春, 韩恩厚, 柯伟, 材料研究学报, **17**(2), 138(2003))
- ZHANG Ergeng, LONG Kang, WANG Zhiwen, Corrosion Science and Protection Technology, **14**(6), 337(2002)
(张而耕, 龙康, 王志文, 腐蚀科学与防护技术, **14**(6), 337(2002))
- QIANG Min, CHEN Tao, YAO Ruiping, CHEN Lin, Materials Protection, **36**(7), 25(2003)
(强敏, 陈涛, 姚瑞平, 陈林, 材料保护, **36**(7), 25(2003))
- T.Xu, C.S.Xie, Progress in Organic Coatings, **46**, 297(2003)
- LI Yanfeng, WANG Binhua, HUANG Wanxia, ZHENG Hongping, TU Mingjin, Coating Industry, **33**(8), 3(2003)
(李彦峰, 汪斌华, 黄婉霞, 郑洪平, 涂铭旌, 涂料工业, **33**(8), 3(2003))
- A.Kalendova, Progress in Organic Coatings, **46**, 324(2003)
- B.S.Skerry, C.T.Chen, C.J.Ray, Journal of Coating Technology, **46**, 806(1992)
- Liu Bin, Li Ying, Lin Haichao, Cao Chunan, Corrosion Science, **44**, 2657(2002)
- G.W.Walter, Corrosion Science, **26**, 681(1986)
- U.Rammelt, G.Reinhard, Progress in Organic Coatings, **21**, 205(1992)
- Haruyama S., The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, **87**, 197(1987)
- LIU Hongwei, LIANG Feng, ZHANG Jianqing, Corrosion Science and Protection Technology, **4**(3), 144(1992)
(刘宏伟, 梁峰, 张鉴清, 腐蚀科学与防护技术, **4**(3), 144(1992))
- L.H.Yang, F.C.Liu, E.H.Han, Progress in Organic Coatings, **53**, 91(2005)