

# 纳米 $\text{SiO}_2$ 的改性及其对水性聚氨酯树脂复合涂层性能的影响

汤晓东<sup>1</sup>, 张振海<sup>1</sup>, 徐丽萍<sup>1</sup>, 杨兴亮<sup>2</sup>, 张千峰<sup>1</sup>

(1. 安徽工业大学 分子工程与应用化学研究所, 马鞍山 243002;

2. 马鞍山钢铁股份有限公司 技术中心, 马鞍山 243000)

**[摘要]** 在乙醇水溶液中, 用硅烷偶联剂 KH560 对纳米  $\text{SiO}_2$  进行表面改性处理, 通过测定粒径, 探讨了纳米  $\text{SiO}_2$  含量、乙醇水溶液配比以及改性剂含量对分散性的影响。将改性后的纳米  $\text{SiO}_2$  分散液、水性聚氨酯树脂及无机组分等复配成无铬钝化液, 在热镀锌板上制备钝化膜, 通过电化学 Tafel 极化曲线、交流阻抗以及中性盐雾试验对比纳米  $\text{SiO}_2$  改性聚氨酯复合钝化膜和未改性聚氨酯复合钝化膜的耐蚀性, 结果表明, 与后者相比, 前者的耐腐蚀性能有了较大的提升。

**[关键词]** 纳米  $\text{SiO}_2$  改性; 粒径; 水性聚氨酯树脂; 电化学; 耐蚀性

**[中图分类号]** TG174.46

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)04-0012-05

## Modification of Nano- $\text{SiO}_2$ and Its Effect on the Properties of Waterborne Polyurethane Resin Coating

TANG Xiao-dong<sup>1</sup>, ZHANG Zhen-hai<sup>1</sup>, XU Li-ping<sup>1</sup>, YANG Xing-liang<sup>2</sup>, ZHANG Qian-feng<sup>1</sup>

(1. Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China; 2. Technique Center, Ma'anshan Iron & Steel Co., Ltd., Ma'anshan 243000, China)

**[Abstract]** In aqueous ethanol solution, the surface of nano- $\text{SiO}_2$  was modified by silane coupling agent KH560. And the particle sizes were measured. The effects of nano- $\text{SiO}_2$  content, alcohol percentages and the modification agents on dispersity were discussed. The chromium-free passivation solution was made from the modified nano- $\text{SiO}_2$  dispersions, water polyurethane resin and inorganic constituent compound, and it may be coated on the hot galvanized sheet. Corrosion resistances of nano- $\text{SiO}_2$  modified polyurethane composite passivation film and unmodified polyurethane composite passivation film were characterized by the electrochemical Tafel polarization curves, AC impedances (EIS) and the neutral salt spray tests. The results may show that compared with the latter the former corrosion resistance have been greatly improved.

**[Key words]** nano- $\text{SiO}_2$  modification; particles size; water polyurethane resin; electrochemical; corrosion resistance

与传统溶剂型聚氨酯相比, 水性聚氨酯具有节能、环保、安全等优异性能。但是水性聚氨酯在性能上也存在诸多不足, 如乳液自增稠性差, 乳胶膜具有耐水性差、光泽度不好、力学强度不高的缺点, 在涂料、弹性体、胶黏剂等的应用中存在机械性能差、耐化学腐蚀性差、粘接强度小等缺陷<sup>[1-2]</sup>, 故需对其进行改性处理。纳米二氧化硅表面含有大量的羟基 ( $-\text{OH}$ ), 而聚氨酯分子中含有端异氰酸酯 ( $-\text{NCO}$ ), 通过加成聚合使两者以化学键连接, 可显著提高其成膜性能和膜层的耐蚀性能<sup>[2-4]</sup>。文中用硅烷偶联剂对纳米  $\text{SiO}_2$  进行改性, 以硅烷偶联剂作为桥连物质, 将聚氨酯分子和纳米  $\text{SiO}_2$  连接在一起, 制得一种新型纳米  $\text{SiO}_2$  改性水

性聚氨酯复合钝化液, 研究了其相关性能。

## 1 试验

### 1.1 原材料

主要原料包括: 脂肪族水性聚氨酯 WPU-2802B, 工业级, 由珠海吉力化工提供;  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷, 国内对应牌号 KH560, 购于南京联硅化工有限公司; 气相纳米  $\text{SiO}_2$ , 粒径为  $(15 \pm 5)$  nm, 使用前表面未做任何处理。其余所用原料包括 30% (质量分数) 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、氟钛酸、无水乙醇、乙酸、六偏磷酸钠、十二烷基硫酸钠和去离子水。

**[收稿日期]** 2013-02-26; **[修回日期]** 2013-03-28

**[基金项目]** 科技部 863 计划新材料研究专题 (2009AA03Z529)

**[作者简介]** 汤晓东 (1988—), 男, 安徽六安人, 硕士生, 主攻应用材料化学。

**[通信作者]** 张千峰 (1966—), 男, 安徽人, 博士, 教授, 主要研究方向为应用材料化学。

## 1.2 复合钝化液的配制及涂覆钝化膜

将纳米  $\text{SiO}_2$  溶解于一定比例的乙醇水溶液中,机械搅拌 3~4 h,并加入一定量的表面活性剂十二烷基硫酸钠以及分散剂六偏磷酸钠,改善其分散性,形成预分散液。同时将 KH560 在酸性条件下水解,用乙酸调其 pH 值。待水解完全后,将水解液与预分散液混合,超声波振荡 3~4 h,温度控制在 40~50℃,即获得改性的纳米  $\text{SiO}_2$  分散液<sup>[5-6]</sup>。

通过正交试验得出水性聚氨酯复合钝化液的最优配比:主成膜物质水性聚氨酯 450 g/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  改性的氟钛酸 7 g/L,硅烷偶联剂 KH560 30 g/L。钝化液 pH 值为 7±0.5,其配制方法如下:向去离子水中依次加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  改性的氟钛酸、硅烷偶联剂、聚氨酯及改性的纳米  $\text{SiO}_2$ ,搅拌 8 h。

涂覆钝化膜所用基材为马钢生产的热镀锌板,尺寸为 50 mm×25 mm×0.75 mm。钝化工艺流程为:丙酮超声清洗 15 min(去除油脂及其它杂质)→碱洗→去离子水冲洗→晾干至表面无水珠→涂钝化液(室温,浸涂 60 s)→晾干→固化(110℃烘烤 30 min)。涂覆钝化膜的试样在自然条件下放置 24 h 后,再进行性能测试<sup>[7-8]</sup>。

作为比较,同时按上述方法制备了未添加纳米  $\text{SiO}_2$  的水性聚氨酯钝化膜。

## 1.3 测试方法

1) Tafel 极化曲线和交流阻抗(EIS)测试。电化学测试采用 CHI660D 系列三电极体系电化学工作站,在室温下进行。工作电极为暴露面积 1 cm<sup>2</sup> 的钝化膜试样,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为 1 cm<sup>2</sup> 的铂网,腐蚀介质为 50 g/L 的 NaCl 溶液。测 Tafel 极化曲线的动电位扫描速率为 1 mV/s,测 EIS 的频率范围为 10<sup>5</sup>~10<sup>-2</sup> Hz。Tafel 曲线相关数据采用电化学分析仪附带软件,用外推法获得;EIS 相关数据采用 Zsimpwin 软件进行拟合获得。

2) 中性盐雾试验。参照 GB/T 10125—1997 进行中性盐雾试验。腐蚀溶液为 50 g/L 的 NaCl 溶液,溶液 pH 值为 7±0.5,盐雾箱内温度为(35±2)℃,沉降量为 2 mL/(80 cm<sup>2</sup>·h),试样与盐雾架垂直方向呈 30°放置。以连续喷雾 24,48,72 h 后,试样表面产生白锈的面积百分数来评价钝化膜的耐蚀性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 $\text{SiO}_2$ 改性

纳米  $\text{SiO}_2$  的表面存在许多不饱和状态的残键以及不同键合状态的羟基,因为缺少氧原子而无法形成

离子稳态结构,具有很高的反应活性,因此纳米  $\text{SiO}_2$  在水溶液中极易发生团聚,形成二次结构,故需对其表面进行改性处理。

硅烷偶联剂 KH560 的结构式见图 1。它在酸性条件下水解,生成硅羟基,硅羟基与纳米  $\text{SiO}_2$  表面的羟基发生脱水缩合,形成—Si—O—Si—,如图 2 所示,另一端的环氧键在一定条件下能够打开,并与有机机体结合,使纳米  $\text{SiO}_2$  不易发生团聚,同时使其在有机溶剂中具有更好的分散性<sup>[9]</sup>。

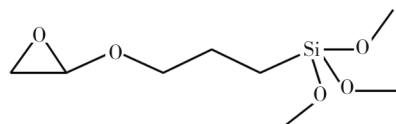


图 1 硅烷偶联剂 KH560 的结构式

Fig. 1 The structural formula of silane coupling agent KH560

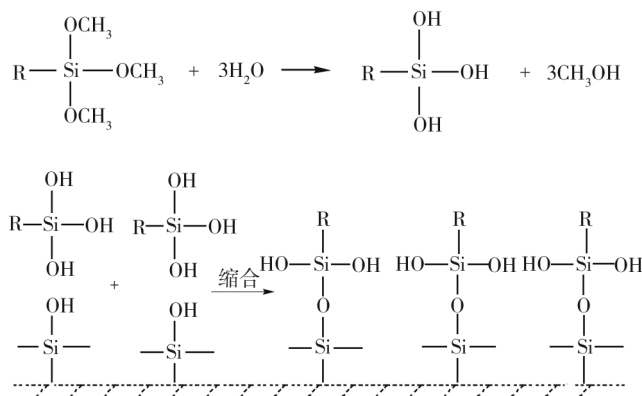


图 2 KH560 与纳米  $\text{SiO}_2$  反应

Fig. 2 KH560 reaction with nano- $\text{SiO}_2$

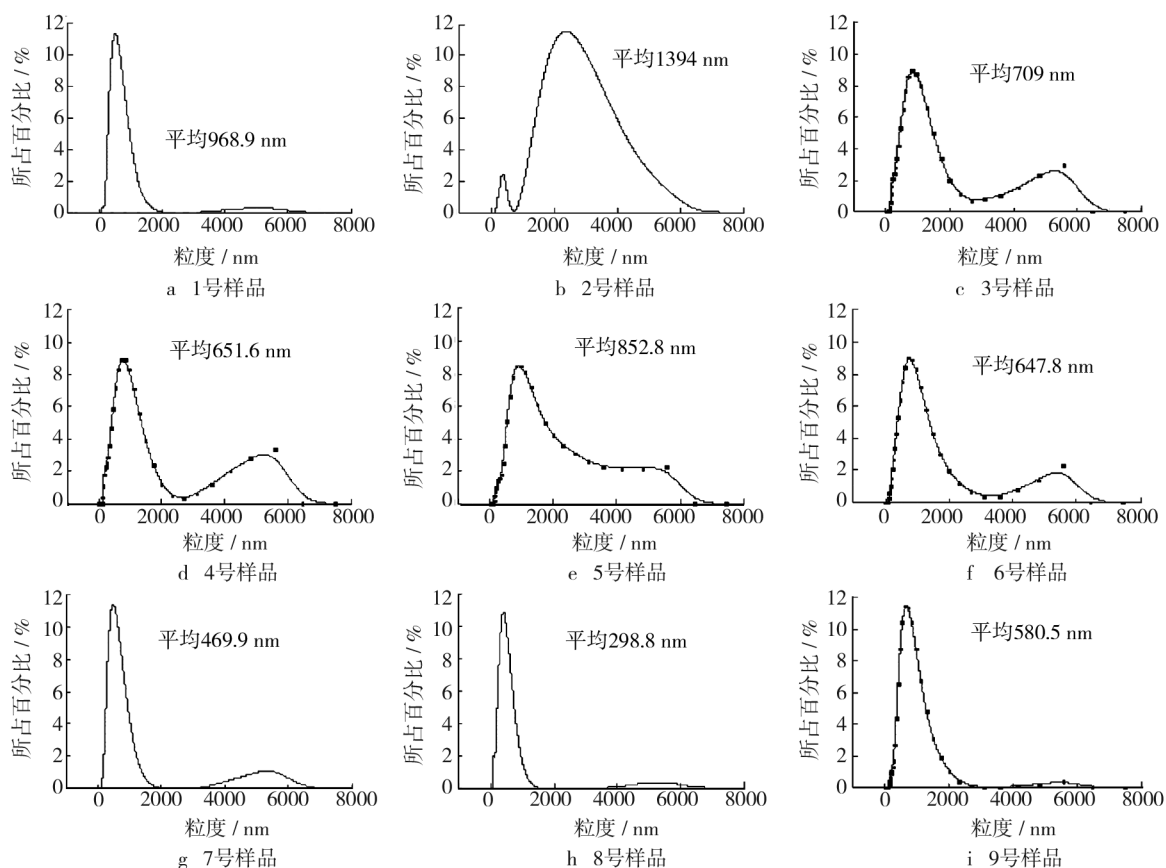
通过试验研究了纳米  $\text{SiO}_2$  用量、乙醇水溶液配比及改性剂用量对纳米  $\text{SiO}_2$  分散效果的影响,表 1 为试验设计方案。按表 1 获得九种改性好的纳米  $\text{SiO}_2$  溶液,静置一段时间后,在 25℃下测其  $\text{SiO}_2$  粒径,结果见图 3。

表 1 纳米  $\text{SiO}_2$  改性试验方案

Tab.1 Nano- $\text{SiO}_2$  modified pilot program

编号	因素 A	因素 B		因素 C
	纳米 $\text{SiO}_2$ 用量/g	$m_{\text{水}} : m_{\text{乙醇}}$	乙醇水溶液用量/g	10% KH560 水解液/g
1	0.3	1 : 1	19.4	0.3
2	0.3	1 : 2	19.2	0.5
3	0.3	1 : 3	19.0	0.7
4	0.5	1 : 1	19.0	0.5
5	0.5	1 : 2	18.8	0.7
6	0.5	1 : 3	19.2	0.3
7	0.7	1 : 1	18.4	0.7
8	0.7	1 : 2	19.0	0.3
9	0.7	1 : 3	18.8	0.5

注:10%为 KH560 的质量分数。

图3 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 粒径分布图Fig. 3 The size distribution of modified nano-SiO<sub>2</sub> particle

从图3可以看出,8号样品的粒径最小,平均值为298.8 nm。在一定范围内,随着纳米 SiO<sub>2</sub> 用量的增加,其粒径逐渐减小。在试验过程中还发现,当纳米 SiO<sub>2</sub> 用量超过一定值后,其粒径显著增大。多次试验证明,纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数控制在5%左右时,分散效果最好。乙醇水溶液的配比对分散效果也有较大的影响,通常将水与乙醇质量之比控制在1:(2~3)的范围内,在此范围内可以明显改善分散性。对于硅烷偶联剂的用量,当改性纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数为10%时,分散性最好。此外,本试验中添加了适量的六偏磷酸钠作为分散剂,十二烷基硫酸钠作为表面活性剂,相关助剂的加入也改善了分散效果<sup>[10]</sup>。

## 2.2 Tafel 极化曲线分析

测得的 Tafel 极化曲线见图4,相关数据见表2。相对于未钝化镀锌板及聚氨酯复合树脂钝化膜,添加纳米 SiO<sub>2</sub> 改性后的聚氨酯复合钝化膜的自腐蚀电流密度显著减小,分别相差1个和2个数量级,可以认为是纳米 SiO<sub>2</sub> 的添加有效改善了膜层对腐蚀介质的阻碍作用,使其耐腐蚀性能有较大的提升。图4中阴极自腐蚀电流密度较阳极区下降较快,说明纳米 SiO<sub>2</sub> 改性后,其对阴极的保护作用较极大。这可能是由于纳米 SiO<sub>2</sub> 的加入提高了膜层的致密性,抑制了氧气对膜

层的腐蚀作用,表2的数据也很好地反映了这一结论。

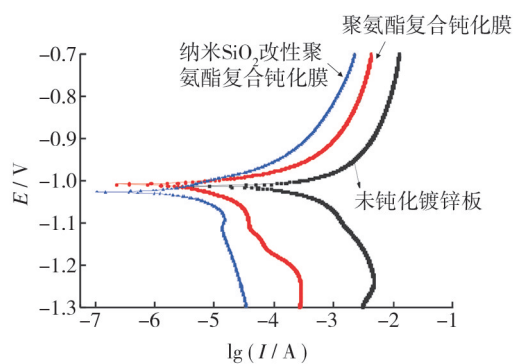


图4 Tafel 极化曲线

Fig. 4 Tafel polarization curves

表2 Tafel 极化曲线数据

Tab. 2 Tafel polarization curve parameters

试样	腐蚀电位 /V	自腐蚀电流密度 /(A·cm <sup>-2</sup> )	极化电阻 /(Ω·cm <sup>-2</sup> )
未钝化镀锌板	-1.048	4.128×10 <sup>-4</sup>	132
聚氨酯复合钝化膜	-1.009	2.420×10 <sup>-5</sup>	1662
纳米 SiO <sub>2</sub> 改性 聚氨酯复合钝化膜	-1.027	9.848×10 <sup>-6</sup>	3798

## 2.3 EIS 谱分析

从交流阻抗 Nyquist 图谱(图5)可以看出,未钝化

镀锌板的容抗弧很小,相比之下,聚氨酯树脂复合钝化膜的容抗弧有较大提高,而添加纳米 SiO<sub>2</sub> 改性后的聚氨酯复合钝化膜具有更大的容抗弧,说明纳米 SiO<sub>2</sub> 改性后的膜层对腐蚀介质的阻碍能力很大,膜层具有很好的耐腐蚀性。从交流阻抗 Bode 阻抗-频率图(图 6a)可以看出,未钝化镀锌板的阻抗随着频率的降低而增幅较小,纳米 SiO<sub>2</sub> 改性聚氨酯复合钝化膜的阻抗值比聚氨酯树脂钝化膜更大,说明其耐蚀性优越。从相角-频率图(图 6b)可以看出,纳米 SiO<sub>2</sub> 改性聚氨酯复合钝化膜具有较大的相角,且高于未钝化镀锌板及聚氨酯复合钝化膜,表明其表面更加平整致密<sup>[11-12]</sup>。

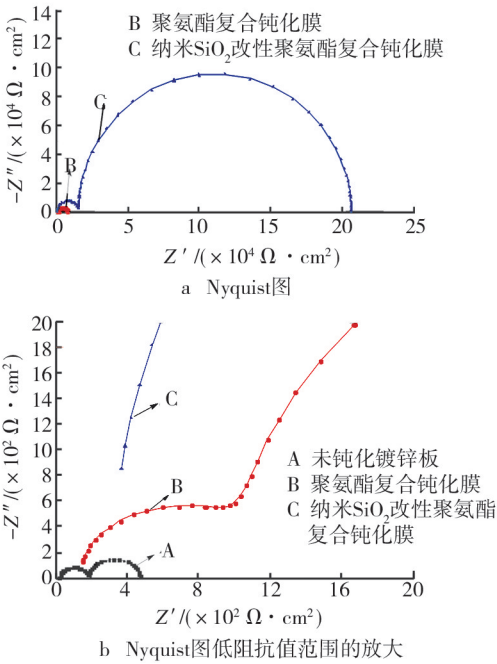


图 5 交流阻抗 Nyquist 图谱

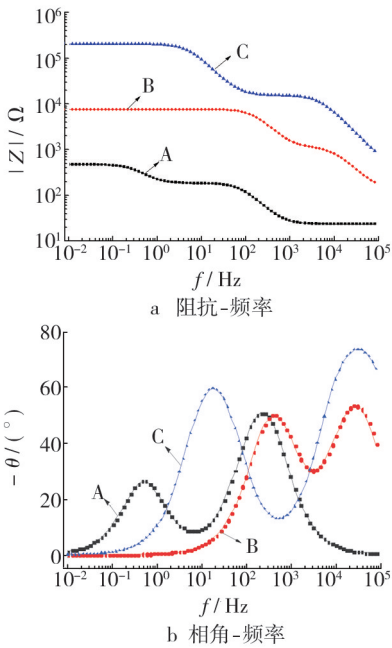
Fig. 5 The Nyquist diagrams of AC impedance

图 7 是交流阻抗拟合等效电路图,拟合数据见表 3,其中  $R_s$  是腐蚀溶液的电阻,  $CPE_2-T$  是钝化膜的电容,  $R_c$  是钝化膜的电阻,  $R_{ct}$  是电荷转移电阻,  $CPE_2-T$  是电化学反应的双电层电容。比较表 3 中的  $R_c$  与  $CPE_1-T$  发现,与聚氨酯复合钝化膜相比,纳米 SiO<sub>2</sub> 改性聚氨酯复合钝化膜的  $R_c$  值增大,电容值减小,说明纳米 SiO<sub>2</sub> 很好地填充到了钝化膜表面及其内部的孔隙中,使膜层更加致密,从而抑制了镀锌板表面的电化学腐蚀作用,阻碍了腐蚀性介质对镀锌板表面的侵蚀<sup>[13]</sup>。

表 3 EIS 等效拟合数据

Tab. 3 The equivalent fitting data of EIS

表面处理类型	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_1-T/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_2-T/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
未钝化镀锌板	23.58	$1.214 \times 10^{-5}$	162.5	$1.76 \times 10^{-5}$	288
聚氨酯复合钝化膜	135.8	$1.546 \times 10^{-8}$	1107	$1.494 \times 10^{-7}$	6374
纳米 SiO <sub>2</sub> 改性聚氨酯钝化膜	322.7	$2.254 \times 10^{-9}$	5450	$1.645 \times 10^{-7}$	19 120



A—未钝化镀锌板;B—聚氨酯复合钝化膜;  
C—纳米 SiO<sub>2</sub> 改性聚氨酯复合钝化膜

图 6 交流阻抗 Bode 图谱

Fig. 6 The Bode spectra of AC impedance

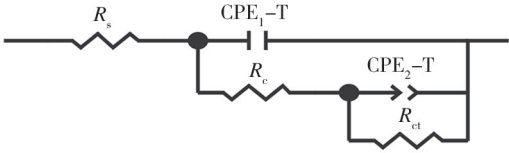


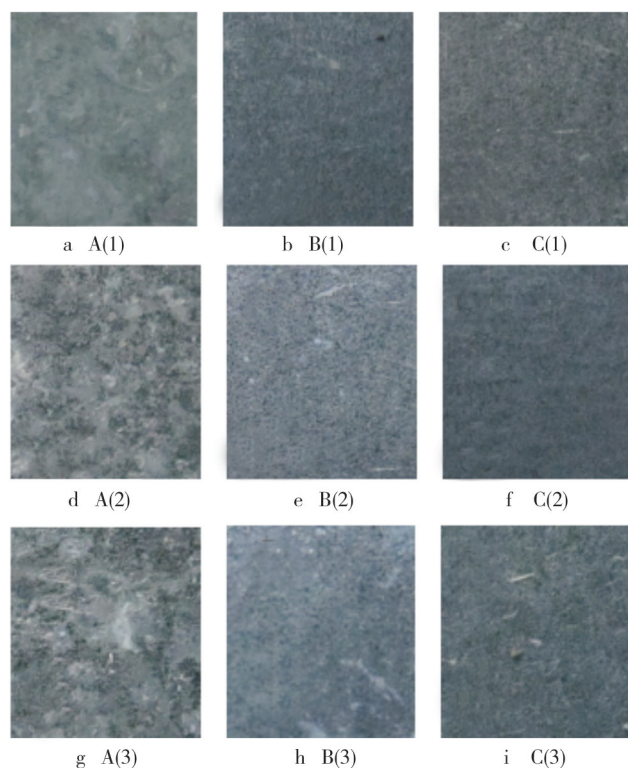
图 7 EIS 拟合等效电路图

Fig. 7 The EIS fitting equivalent circuit

2.4 中性盐雾试验结果分析

结合图 8 和表 4 可以看出,经过 24 h 盐雾试验后,镀锌板的腐蚀面积为 50% ~ 60%,聚氨酯复合钝化膜出现了较为明显的腐蚀现象,而纳米 SiO<sub>2</sub> 改性聚氨酯复合钝化膜未见明显腐蚀;经过 48 h 盐雾试验后,镀锌板表面几乎被完全腐蚀,聚氨酯复合钝化膜腐蚀面积为 15% ~ 20%,纳米 SiO<sub>2</sub> 改性聚氨酯复合钝化膜表面出现白锈,但其腐蚀面积较小;经过 72 h 盐雾试验后,空白镀锌板表面已完全腐蚀,聚氨酯复合钝化膜表面被腐蚀的面积已超过一半,而纳米 SiO<sub>2</sub> 改性聚氨酯钝化膜表面的腐蚀面积仅为 5% ~ 7%。由此可见,纳米 SiO<sub>2</sub> 改性后的聚氨酯钝化膜的耐蚀性较改性前有了很大的提高,接近国标要求。





A—未钝化镀锌板;B—聚氨酯复合钝化膜;

C—纳米  $\text{SiO}_2$  改性聚氨酯复合钝化膜;

(1)—24 h 中性盐雾试验;(2)—48 h 中性盐雾试验;

(3)—72 h 中性盐雾试验

图8 中性盐雾试验结果

Fig. 8 Neutral salt spray test results

表4 中性盐雾试验测试结果

Tab. 4 The test results of neutral salt spray testing

试样	腐蚀面积/%		
	24 h	48 h	72 h
空白镀锌板	50 ~ 60	80 ~ 95	100
聚氨酯复合钝化膜	5 ~ 10	15 ~ 20	30 ~ 40
纳米 $\text{SiO}_2$ 改性聚氨酯钝化膜	0 ~ 1	2 ~ 4	5 ~ 7

### 3 结论

1) 硅烷偶联剂 KH560 对纳米  $\text{SiO}_2$  进行表面改性处理的效果良好,当纳米  $\text{SiO}_2$  的含量控制在 5% ~ 7%,乙醇水溶液中的水醇比为 1 : (2 ~ 3),硅烷偶联剂用量为纳米  $\text{SiO}_2$  质量的 10% 时,分散效果最好。

2) 纳米  $\text{SiO}_2$  改性聚氨酯复合钝化膜相比于未改性聚氨酯复合钝化膜,其耐蚀性能有较大的提高。

3) 文中的纳米  $\text{SiO}_2$  改性聚氨酯复合钝化液为耐指纹绿色环保型产品,原料廉价易得,工艺简单,有望替代市场上使用的铬酸盐钝化液,具有较好的市场前景。

### [参 考 文 献]

- [1] 黎兵,李莉,张文荣,等. 共混技术在水性聚氨酯中的应用及研究进展[J]. 粘接,2008,29(5):39—43.
- [2] 张招贵,刘峰,余政. 有机硅化合物化学[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [3] 凡永利,郑水蓉,侯锐钢,等. 纳米  $\text{SiO}_2$  改性水性聚氨酯乳液的制备及性能研究[J]. 中国胶粘剂,2011,20(7):70—72.
- [4] 李金玲,王宝辉,李莉,等. 纳米改性水性聚氨酯的研究进展[J]. 涂料工业,2010,40(8):70—72.
- [5] 王小燕,姚素薇,张卫国. 纳米二氧化硅的分散及其在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰,2005,24(10):42—45.
- [6] 于武刚,岳远广,张启富,等. 纳米  $\text{SiO}_2$  对热镀锌钢板耐指纹涂层性能的影响研究[J]. 材料保护,2007,40(11):56—58.
- [7] 叶鹏飞,徐丽萍,张振海,等. 镀锌板水性环氧树脂复合膜耐蚀性的研究[J]. 材料保护,2012,45(11):6—9.
- [8] 王艳青,孙子良,李宁,等. 纳米二氧化硅在无铬耐指纹水性涂料中的行为研究[J]. 涂料工业,2011,41(8):50—53.
- [9] 叶高勇. 纳米二氧化硅/聚丙烯酸酯水性复合涂料的研制[D]. 上海:上海大学,2005.
- [10] 吴敏,程秀萍,葛明桥,等. 纳米  $\text{SiO}_2$  的分散研究[J]. 纺织学报,2006,27(4):80—82.
- [11] SUEGAMA P H, SARMENTO V H V. Effect of Cerium (IV) Ions on the Anticorrosion Properties of Siloxane-poly(methyl methacrylate) Based Film Applied on Tin Coated Steel[J]. Electrochimica Acta,2010,55(18):5100—5109.
- [12] 郑利云,曹发和,刘文娟,等. Q235 钢在模拟自然环境下失效行为的电化学研究[J]. 装备环境工程,2011,4(8):8—15.
- [13] 王雷,刘常升,安成强,等. 镀锌板上丙烯酸树脂复合膜的制备和表征[J]. 腐蚀科学与防护技术,2012,24(3):204—208.