

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.02.016

TiO₂/氟化含氢硅油超疏水防腐涂层的制备及性能^{*}

莫春燕^a, 郑燕升^{a,b}, 王发龙^a, 胡传波^a, 莫 倩^a

(广西科技大学 a. 生物与化学工程学院, b. 鹿山学院, 广西 柳州 545616)

摘 要: 针对无机 TiO₂ 纳米粒子表面能较大且易团聚的问题, 利用低表面能物质硬脂酸使 TiO₂ 纳米粒子表面有机化, 并以十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷和含氢硅油(PMHS)为原料制备氟化含氢硅油, 将改性后的 TiO₂ 与氟化含氢硅油混合, 用溶胶凝胶法在铝基底上形成改性 TiO₂/氟化含氢硅油复合涂层。涂层的表面形貌和疏水性采用 X 射线衍射仪、红外光谱、扫描电镜和接触角分析仪等进行表征, 防腐性能采用极化曲线和交流阻抗等电化学法进行测定。结果表明: 改性 TiO₂/氟化含氢硅油复合涂层表面结构丰富, 其与水的静态接触角为 152°, 滚动角为 7°, 说明涂层具备超疏水性能; 其腐蚀电位从裸铝片的 -926 mV 正移至 -576 mV, 腐蚀电流密度从裸铝片的 4.68×10^{-5} A/cm² 下降至 9.07×10^{-6} A/cm², 显示出较好的防腐性能。

关键词: 氟化含氢硅油; 表面有机化改性; 超疏水; 防腐

中图分类号: TG174.46; TQ637

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)02-0132-06

Preparation and Properties of TiO₂/Fluoride-polymethylhydrosiloxane Superhydrophobic and Anticorrosive Coating

MO Chun-yan^a, ZHENG Yan-sheng^{a,b}, WANG Fa-long^a, HU Chuan-bo^a, MO Qian^a

(a. School of Biological and Chemical Engineering, b. Lushan College, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545616, Guangxi)

Abstract: TiO₂ particle was surface organic modified by stearic acid with low surface energy since its high surface energy and easy aggregation. Meanwhile, dodecafluoroheptyl-propyl-trimethoxysilane and polymethylhydrosiloxane(PMHS) were used as raw materials to prepare fluoride-polymethylhydrosiloxane(fluoride-PMHS). The composite coating was then formed on the alumium substrate after the modified -TiO₂ was blended with fluoride-polymethylhydrosiloxane through sol-gel method. X-ray diffractometer, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and contact angle analyzer were used to describe the hydrophobicity and surface structure of the composite coating. The results show the TiO₂/fluoride-polymethylhydrosiloxane composite coating with a static contact angle of 152° and a rolling angle of 7° has rich surface structure. The corrosion of the composite coating is characterized by electrochemical methods, such as polarization curve measurement and alternating current impedance apectroscopy, The results show that the TiO₂/fluoride-polymethylhydrosiloxane composite coating has a good anti-corrosion performance, compared with the bare alumium sample, its corrosion potential has a positive shift from -926 mV to -576 mV and its corrosion electric current decreases from 4.68×10^{-5} A/cm² to 9.07×10^{-6} A/cm².

Keywords: fluoride-polymethylhydrosiloxane(fluoride-PMHS); surface organic modified; superhydrophobic; anticorrosive

收稿日期: 2014-09-20; 修回日期: 2015-02-03; 基金项目: * 广西教育厅科研项目(201012MS123)

通讯作者: 郑燕升(1965-), 男(汉), 教授, 硕士; 研究方向: 有机/无机复合材料; Tel: (0772) 2687 033; E-mail: zhyansh88@163.com

网络出版日期: 2015-02-14 11:12; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150311.1011.018.html>

引文格式: 莫春燕, 郑燕升, 王发龙, 等. TiO₂/氟化含氢硅油超疏水防腐涂层的制备及性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(2): 132-137. Mo C Y, Zheng Y S, Wang F L, et al. Preparation and properties of TiO₂/fluoride-polymethylhydrosiloxane superhydrophobic and anticorrosive coating [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(2): 132-137.

0 引言

众所周知,我们将接触角(CA)大于 150°且滚动角(SA)小于 10°的表面称为超疏水表面。近年来,超疏水材料以其独特的性能在基础研究、日常生活及工业生产方面应用广泛,可用于金属表面防腐、流体减阻、防水、防污和自清洁等领域^[1-7]。

超疏水表面的制备方法很多,目前较为常见的有化学气相沉积法、溶胶凝胶法、刻蚀法(等离子刻蚀、光刻蚀和酸刻蚀等)、模板法、相分离法和静电纺丝法等^[5,7-12]。此类方法均基于两种主要理论基础:直接在疏水材料表面构建粗糙结构或在粗糙的固体表面用低表面能物质加以修饰^[2-5]。

有机-无机纳米复合材料作为新兴崛起的领域,以其优越的性能在超疏水有机-无机复合材料体系中占据重要位置,主要以有机、无机物为原料,采用适当方法使之在微/纳米范围内通过化学键作用复合而成。其中,无机纳米粒子常作为填充材料,与有机物复合得到微/纳米二级结构,赋予复合材料超疏水性质。Wang等^[13]基于溶胶凝胶原理,以二氧化硅和聚苯乙烯为原料,以木材为基底,制备了仿生亚微/纳米双重粗糙结构的超疏水复合涂层,涂层与水的静态接触角为 153°±1°,滚动角为 5°±0.5°。此外,该复合涂层对酸、碱溶液均有较好的抗腐蚀效果。Liu等^[14]在木材表面制备了具有超疏水、化学性能稳定、粘附力强等性能优异的聚乙烯醇/二氧化硅(PVA/SiO₂)复合涂层,研究发现复合涂层表面呈似花瓣结构,其与水的静态接触角为 159°,滚动角为 4°。文中采用溶胶凝胶法,以纳米二氧化钛、含氢硅油(Polymethylhydrosiloxane,PMHS)和十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷等为原料,以铝片为基底,对纳米 TiO₂ 和含氢硅油分别进行表面改性和氟化处理,最终制得纳米 TiO₂/氟化含氢硅油复合涂层,并对涂层疏水性及金属防腐性能进行研究。

1 材料与方 法

1.1 试剂

纳米级 TiO₂ (10~30 nm);含氢硅油(PMHS),羟基含量 6%~10%;十二氟基丙基三甲氧基硅烷;γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(GX-570);十二烷基磺酸钠和硬脂酸为化学纯;氨水和无水乙醇为分析纯;去离子水,实验室自制。

1.2 方法和步骤

1.2.1 硬脂酸改性纳米 TiO₂

将 5 g 纳米 TiO₂ 粒子溶解于适量无水乙醇,磁力搅拌至均匀分散,再加入 0.4 g 硬脂酸混合均匀,将混合的悬浮液搅拌一定时间后,在 120 °C 时将改性后的 TiO₂ 烘干,研磨备用。

1.2.2 氟化含氢硅油制备

将 0.08 g 分散剂、30 mL 去离子水和溶剂共 250 mL 于低速条件搅拌分散 15 min。然后将适量十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷和含氢硅油加入其中,再以 1 000 r/min 的转速搅拌分散 2 h。最后,滴加 Karstedt 催化剂(铂金催化剂)至上述分散液,混合均匀后充分反应。

1.2.3 有机/无机杂合

将改性后的 TiO₂ 粉末加入氟化含氢硅油,并加入 1 mL 硅烷偶联剂(GX-570),在 pH 为 5 的溶液中,55 °C 连续反应 3 h 得到混合溶胶。

1.2.4 超疏水防腐复合涂层制备

通过浸渍提拉法,将已处理干净的铝片浸入制得的混合溶胶,基于复合粒子间存在化学结合力及表面吸附力,混合溶胶在重力作用下将在铝基表面生成薄膜,反复操作即得到一定厚度的均匀薄膜。提拉镀膜完毕后,将样品在室温下干燥 20 min 后,在 120 °C 条件下焙烘 30 min,得到纳米 TiO₂/氟化含氢硅油超疏水防腐复合涂层。

1.3 测试与表征

1.3.1 涂膜样品结构表征

样品均充分干燥,用 DX-2700X X 射线衍射仪对改性前后 TiO₂ 及硬脂酸进行 XRD 测试;用 Nicolet-380 傅里叶红外光谱仪(美国 ThermoFisher 公司)对改性前后的 TiO₂ 和氟化物表面官能团进行测定;用扫描电镜观察样品表面形貌,扫描电压为 25 kV。

1.3.2 疏水性能测试

在室温密闭的条件下,将 5 μL 去离子水滴在复合涂层表面,用 Dataphysics OCA20 接触角测量仪测定涂层与水的静态接触角和滚动角,每个样品取 5 个随机点进行测试,并取平均值作为最终测量值。

1.3.3 涂层防腐性能测定

将涂有复合涂层的铝试样浸泡在 3.5% NaCl 溶液中,采用三电极体系测试涂层的交流阻抗谱和极化曲线,以饱和甘汞电极(SCE)为参

比电极,铂电极(Pt)为辅助电极,待测铝试样为工作电极,研究涂层试样在3.5% NaCl溶液中的耐腐蚀性能,极化曲线测试扫描电压范围为-1.5~1 V,扫描速率为5 mV/s;交流阻抗谱测试频率为10 mHz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

2.1.1 改性前后 TiO₂ 红外分析

对改性前后的 TiO₂ 和硬脂酸进行傅里叶红外光谱测试,结果见图1。可知:谱线1的吸收峰主要在1 100 cm⁻¹和500~1 000 cm⁻¹,分别由Ti—O—Ti伸缩振动和C—H弯曲振动引起;谱线2的吸收峰数量较多。分别为2 840 cm⁻¹和2 917 cm⁻¹处—CH₂—对称伸缩振动和—CH₃—反对称伸缩振动的吸收峰,1 296 cm⁻¹和1 177 cm⁻¹处—CH₃(CH₂)₁₆COO—基团的伸缩振动吸收峰^[15],1 728 cm⁻¹和1 465 cm⁻¹处—CH₃(CH₂)₁₆COO—基团中—COO—伸缩振动的吸收峰,以及550~1 000 cm⁻¹之间由C—H面外弯曲振动、(—CH₂—)_n平面摆动和结晶振动共同作用结果产生的吸收峰;谱线3相比谱线1,在2 837 cm⁻¹和2 915 cm⁻¹出现新峰,此外,在1 250~1 550 cm⁻¹处的峰型也发生了变化,这主要取决于由硬脂酸引入的—CH₂—、—CH₃—和—COO—基团分别发生了对称、反对称伸缩振动,说明硬脂酸已成功组装到TiO₂表面,而其所引入的疏水性甲基是构成改性后TiO₂具备低表面能的关键所在。

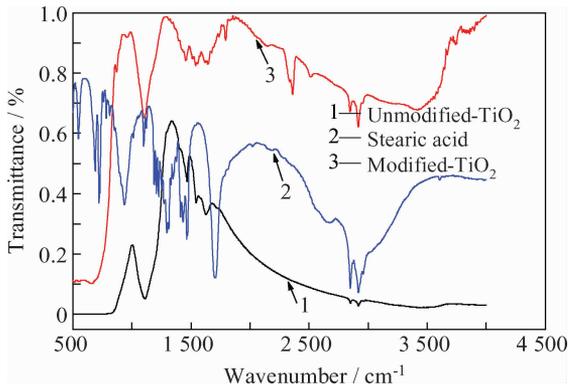


图1 改性前后纳米二氧化钛及硬脂酸的FT-IR谱图
Fig. 1 FT-IR spectra of the nano TiO₂ before and after modification and stearic acid

2.1.2 氟化有机物红外分析

图2为含氢硅油和氟化含氢硅油的傅里叶

红外光谱。从图2可以看出:十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷与含氢硅油氟化成功。根据图中谱线1和谱线2均在800 cm⁻¹和1 100 cm⁻¹左右出现了吸收峰,但是谱线1中2 167 cm⁻¹处由Si—H伸缩振动产生的吸收峰在谱线2中并未出现。前者主要是由于含氢硅油在氟化前后均存在因Si—O—Si基团和—CH₂—基团伸缩振动而引起吸收;后者主要归因于十二氟基丙基三甲氧基硅烷中的一OCH₃基团在水解作用下形成了一OH基团,并在Karstedt铂金催化剂的作用下与含氢硅油进行了脱氢耦合反应。与此同时,氟化含氢硅油在波数为1 710 cm⁻¹和2 925 cm⁻¹处分别出现了吸收峰,其主要原因在于—CH₃—伸缩振动和CF₂—CF₂的伸缩振动^[16],这也进一步说明了有机物含氢硅油氟化成功。

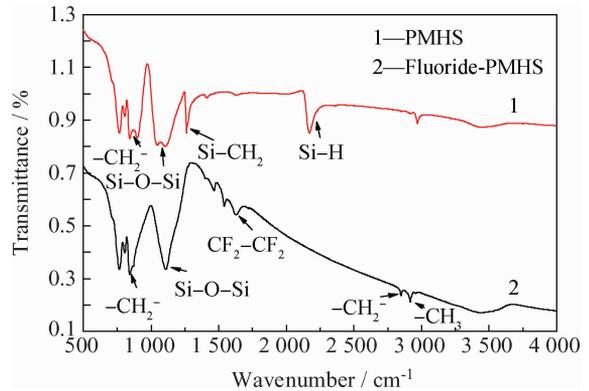


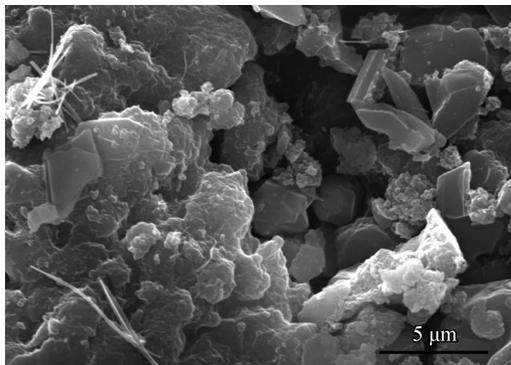
图2 含氢硅油和氟化含氢硅油的FT-IR谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of the PMHS and fluoride-PMHS

2.2 表面形貌

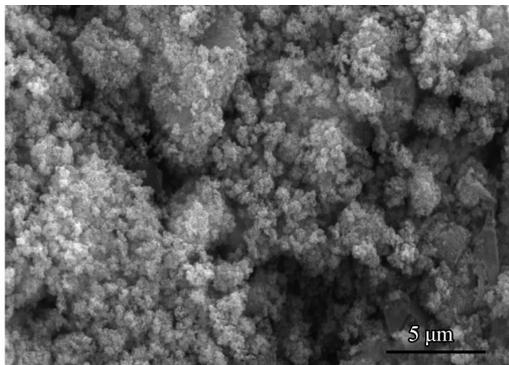
水滴在固体表面的湿润性由固体表面能和表面粗糙度共同决定^[17],根据Cassie接触模式^[18],液体不会充满固体表面的整个沟槽,在液体和固体沟槽之间会充斥大量空气,从而形成气-液-固的复合式接触表面。氟化含氢硅油中憎水的氟烷基指向空气一侧,可在吸附空气后形成比较蓬松的空气垫结构。图3为氟化含氢硅油和纳米TiO₂氟化含氢硅油SEM形貌。图3(a)中可以看出,其表面有不规则的乳突状结构;而从图3(b)发现,在与TiO₂纳米粒子杂合之后,纳米粒子较均匀地分布在氟化含氢硅油表面,形成了致密的微/纳米粗糙结构,相比氟化含氢硅油,复合物的粗糙结构更加明显。氟化含氢硅油的空气垫结构结合有机无机粒子复合后的微纳米

结构具备了形成空气-水复合界面的条件,水珠与薄膜的接触模式符合 Cassie 接触模式。其在

复合涂层上的效果如图 4 所示,涂层与水的静态接触角为 152°,滚动角为 7°。



(a) Fluoride-PMHS



(b) Modified TiO₂/fluoride-PMHS

图 3 氟化含氢硅油和纳米 TiO₂/氟化含氢硅油 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphologies of the fluoride-PMHS and modified TiO₂/fluoride-PMHS

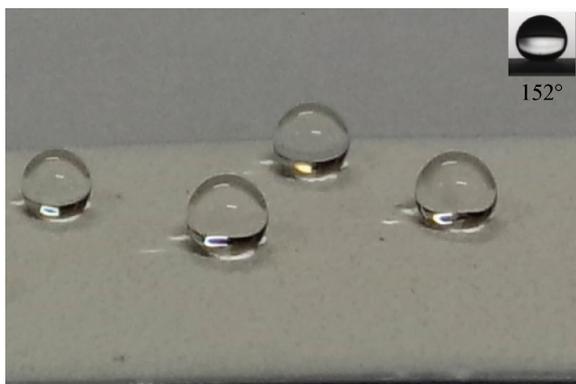


图 4 改性 TiO₂/氟化含氢硅油涂层表面的水滴照片
Fig. 4 Photos of the drops on the modified TiO₂/fluoride-PMHS composite coating

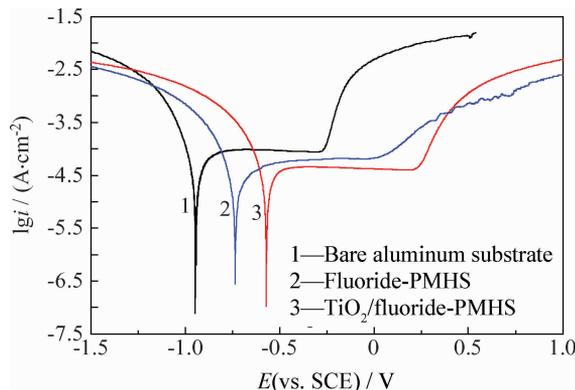


图 5 不同铝片试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线
Fig. 5 Polarization curves of different aluminum samples in 3.5% NaCl solution

2.3 防腐蚀性能

2.3.1 极化曲线

分别将涂有氟化含氢硅油、TiO₂/氟化含氢硅油的铝片以及裸铝片浸泡于 3.5% NaCl 溶液中,测定其在浸泡 24 h 后的极化曲线,如图 5 所示。利用 Tafel 直线外推法得到各试样电极腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(I_{corr}),如表 1 所示。

当裸铝片的表面涂覆氟化含氢硅油及 TiO₂/氟化含氢硅油复合物时,其耐腐蚀电位都发生明显正移,同时腐蚀电流密度有一定下降,说明复合涂层的抗腐蚀性能优于裸铝片和氟化含氢硅油试样,其中,裸铝片抗腐蚀最差。由图 5 和表 1 可以看出,两者的腐蚀电位从裸铝片的 -926 mV 分别正移至 -714 mV 和 -576 mV,钝化电位也存在明显正移现象;此外,腐蚀电流密度均有所下降,

分别为 $1.14 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 和 $9.07 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,其中 TiO₂/氟化含氢硅油复合涂层的腐蚀电流密度最小,较裸铝片减少了一个数量级,说明在同比情况下,其耐腐蚀性能最佳,这主要取决于 TiO₂ 和氟化含氢硅油复合之后,TiO₂ 无机粒子与分子间相互作用,不仅改善涂层的致密性,也对腐蚀介质起到显著的屏蔽作用。

表 1 不同铝片试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 1 Corrosion potentials and corrosion current densities of different aluminum samples

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Bare aluminum substrate	-926	46.8
Fluoride-PMHS	-714	11.4
TiO ₂ /fluoride-PMHS	-576	9.07

作用形成丰富的微观结构;十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷含有疏水性—CH₃和可水解的—OCH₃,利用其对PMHS进行氟化,可使PMHS发生脱氢耦合反应^[20],在交联作用下具备更优良的力学性能,使复合涂层更加稳定,此外,引入的疏水性甲基也可增加涂层的疏水效果。

3 结 论

(1) 通过硬脂酸对TiO₂表面改性,改性后TiO₂粒子可有效分散在有机溶剂中。

(2) 通过十二氟庚基三甲氧基硅烷对含氢硅油进行氟化,所得有机无机复合涂层具备丰富的表面粗糙结构,改性纳米TiO₂粒子在氟化含氢硅油表面均匀分布,复合涂层与水的静态接触角为152°,滚动角为7°。

(3) 复合涂层电极腐蚀电位从裸铝片的-926 mV正移至-576 mV,比氟化含氢硅油涂膜正移约0.3 V,腐蚀电流密度从裸铝片的 4.68×10^{-5} A/cm²下降至 9.07×10^{-6} A/cm²。

参 考 文 献

- [1] Siddaramanna A, Saleema N, Sarkar D K. A versatile cost-effective and one step process to engineer ZnO superhydrophobic surfaces on Al substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311(8): 182-188.
- [2] Liu W Y, Luo Y T, Sun L Y, et al. Fabrication of the superhydrophobic surface on aluminum alloy by anodizing and polymeric coating [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264(1): 872-878.
- [3] Madaeni S S, Zinadini S, Vatanpour V. Preparation of superhydrophobic nanofiltration membrane by embedding multiwalled carbon nanotube and polydimethylsiloxane in pores of microfiltration membrane [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 111(6): 98-107.
- [4] Lu S X, Chen Y L, Xu W G, et al. Controlled growth of superhydrophobic films by sol-gel method on aluminum substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(20): 6072-5.
- [5] Shi X M, Nguven T A, Suo A Y, et al. Electrochemical and mechanical properties of superhydrophobic aluminum substrates modified with nano-silica and fluorosilane [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(17): 3700-13.
- [6] Li P P, Chen X H, Yang G B, et al. Fabrication and characterization of stable superhydrophobic surface with good friction-reducing performance on Al foil [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 300(2): 184-190.
- [7] Li K Q, Zeng X R, Li H Q, et al. Fabrication and characterization of stable superhydrophobic fluorinated-polyacrylate/silica hybrid coating [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 298(1): 214-220.
- [8] Bernagozzi I, Antonini C, Villa F, et al. Fabricating superhydrophobic aluminum; an optimized one-step wet-synthesis using fluoroalkyl silane [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 441(1): 919-924.
- [9] Crick C R, Parkin I P. CVD of copper and copper oxide thin films via their in situ reduction of copper(II) nitrate—a route to conformal superhydrophobic coatings [J]. *Materials Chemistry*, 2011, 21(38): 14712-6.
- [10] Xu L, He J. Fabrication of highly transparent superhydrophobic coatings from hollow silica nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2012, 28(19): 7512-8.
- [11] Ferrero F, Periolatto M. Application of fluorinated compound to cotton fabrics via sol-gel [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 275(6): 201-207.
- [12] Peng C W, Chang K C, Weng C J, et al. UV-curable nanocasting technique to prepare bio-mimetic superhydrophobic non-fluorinated polymeric surfaces for advanced anticorrosive coatings [J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(4): 926-932.
- [13] Wang C Y, Zhang M, Xu Y, et al. One-step synthesis of unique silica particles for the fabrication of bionic and stably superhydrophobic coatings on wood surface [J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25(2): 530-535.
- [14] Liu F, Wang S L, Zhang M, et al. Improvement of mechanical robustness of the superhydrophobic wood surface by coating PVA/SiO₂ composite polymer [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280(1): 686-692.
- [15] Qing Y Q, Zheng Y S, Hu C B, et al. Facile approach in fabricating superhydrophobic ZnO/Polystyrene [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 285(11): 583-588.
- [16] Zheng Y S, He Y, Qing Y Q, et al. Formation of SiO₂/polytetrafluoroethylene hybrid superhydrophobic coating [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(24): 9859-63.
- [17] Kim D S, Lee B K, Yeo J H, et al. Fabrication of PDMS micro/nano hybrid surface for increasing hydrophobicity [J]. *Microelectronic Engineering*, 2009, 86(4/5/6): 1375-8.
- [18] Im J M, You H J, Yoon Y S, et al. Synthesis of nano-crystalline Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-x} for IT-SOFC by aerosol flame deposition [J]. *Ceramics International*, 2008, 34(4): 877-881.
- [19] Chang C C, Huang F H, Shen C Y, et al. Preparation and characterization of polymer/zirconia nanocomposite antistatic coatings on plastic substances [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2013, 10(1): 73-78.
- [20] Safae A, Sarkar D K, Farzaneh M. Superhydrophobic properties of silver-coated films on copper surface by galvanic exchange reaction [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(1): 2493-8.