

铜离子氧化铝粉增强磷酸酯对铝颜料的缓蚀作用^{*}

位会棉, 马志领, 李翠翠

(河北大学 化学与环境科学学院, 河北 保定 071002)

摘 要: 为使铝粉颜料广泛应用在水性漆或墨中, 必须提高其耐腐蚀性。铝粉表面的羟基是吸附缓蚀剂的有效基团, 采用 Cu^{2+} 氧化铝粉实现铝粉表面羟基化, 以酚醚型磷酸酯(TXP-10)作为缓蚀剂, 探讨了反应介质、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 TXP-10 的用量对缓蚀效果的影响。结果表明: 在 pH 为 6, 异丙醇: 水 = 100: 15 的反应介质中, 40 g 铝粉在 0.3 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 羟基化作用下, 吸附 4 g TXP-10, 可达到较好缓蚀效果。红外光谱和 X 射线衍射测定表明, 铜离子氧化金属铝在铝粉表面形成勃姆石结构的氧化铝的水合物吸附 TXP-10。

关键词: 羟基化; 铜离子; 铝颜料; 磷酸酯; 缓蚀

中图分类号: TG174.42

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)01-0096-05

Corrosion Inhibition of Aluminum Pigment by Phosphate Based on Copper Ion Oxidized Aluminum

WEI Hui-mian, MA Zhi-ling, LI Cui-cui

(College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, Hebei)

Abstract: In order to make aluminum pigments more widely used in water-based paints or inks, the corrosion resistance of the aluminum pigments must be improved. The hydroxyl groups on the surface of the aluminum flakes are the effective groups for adsorbing corrosion inhibitors. Based on aluminum pigment surfaces hydroxylated by copper ions, and phenol ether phosphate TXP-10 as a corrosion inhibitor, the influences of reaction media, and dosage of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and TXP-10 on the inhibition efficiency were investigated. When 40 g aluminum was hydroxylated by 0.3 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and adsorbed 4 g TXP-10 in the media of pH=6 and isopropanol: water=100: 15, the products can achieve the best inhibition. The results of IR and XRD show that the boehmite structure hydrated alumina formed by copper ions oxidizing aluminum can successfully adsorb TXP-10 on the aluminum surface.

Keywords: hydroxylation; copper ion; aluminum pigment; phosphate; corrosion

0 引 言

作为一种重要的金属颜料, 铝粉广泛用于油漆或油墨, 但因其具有易与水发生放热反应产生氢气引发爆炸的危险, 并会恶化金属光泽制约了其在水性漆和墨中的推广应用^[1-3], 铝颜料的防腐迫在眉睫。文献中多采用包覆或抑制法。抑制法是指在铝颜料体系中添加抑制剂以抑制铝颜

料的腐蚀速度, 较包覆法更加简便。抑制剂也可称为缓蚀剂^[4], 以适当的浓度和形式存在于环境中时, 与铝颜料表面有一定的亲和力, 能使金属腐蚀速率明显降低。

早期采用的无机缓蚀剂如铬酸盐(VI), 钼酸盐或亚硝酸盐等对有机体非常有害, 且如果用量不足, 反而加剧部分金属的孔蚀, 已被淘汰。目

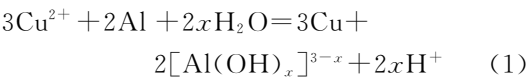
收稿日期: 2014-08-17; **修回日期:** 2014-12-27; **基金项目:** * 河北省教育厅科学研究计划项目(E2014201076)

通讯作者: 马志领(1964—), 女(回), 教授, 博士; **研究方向:** 铝粉颜料的表面改性; **Tel:** (0312) 5079 386; **E-mail:** zhilingma838838@163.com

网络出版日期: 2015-01-05 17:04; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150105.1704.007.html>

引文格式: 位会棉, 马志领, 李翠翠. 铜离子氧化铝粉增强磷酸酯对铝颜料的缓蚀作用[J]. 中国表面工程, 2015, 28(1): 96-100. Wei H M, Ma Z L, Li C C. Corrosion inhibition of aluminum pigment by phosphate based on copper ion oxidized aluminum[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(1): 96-100.

前多用含氮、含硫或含羟基的、具有表面活性的有机化合物等吸附膜型缓蚀剂,这类分子以亲水基与铝粉表面的羟基相互作用吸附或结合于金属表面上,保护金属表面不受水腐蚀。因此,铝粉表面的羟基是吸附缓蚀剂的有效基团^[5]。Karlsson^[1]曾假设:铝粉因长期暴露于空气或潮湿环境中,表面会形成一层带有大量羟基氧化物的水合物。这种推测在一定程度上是正确的,但是新制备的铝粉表面几乎无任何羟基存在,因此不能保证有效的吸附。若以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为氧化剂,可实现铝粉表面的羟基化,其反应式如下:



酚醚型磷酸酯(TXP-10)作为阴离子型表面活性剂,易溶于水,pH 约为 6,具有优良的润湿性、乳化分散性和低毒性^[6]等特点。文中利用 TXP-10 缓蚀剂对铝粉进行表面改性处理,探讨了各试验条件对铝粉缓蚀效果的影响,以期表面活性剂应用于铝粉改性提供试验基础。

1 试验部分

1.1 材料

铝粉颜料(Al)、异丙醇、丙二醇单甲醚和丙烯酸酯乳液(保定吉诺有限公司);NaOH、丙酮以及 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯试剂;酚醚型磷酸酯(TXP-10,江苏省海安石油化工厂)。

1.2 样品制备

铝粉在制备过程中添加的如硬脂酸或溶剂油等助剂吸附在铝粉表面影响磷酸酯与铝粉的结合,异丙醇可将这些物质洗脱。TXP-10 本身为阴离子型表面活性剂,但只有在水介质中才会解离,因此选用异丙醇/水作为反应介质。各样品的制备条件如表 1 所示。首先将 40 g Al,100 mL 异丙醇,一定量的 TXP-10 加入反应瓶中,40 ℃ 下搅拌 1 h,20 min 内再加入 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液,搅拌 2 h,抽滤。所得产品与丙二醇单甲醚,流平剂,润湿剂按比例 8 : 2 : 0.1 : 0.1 捏合得到水性缓蚀型铝颜料。

1.3 性能测试与表征

1.3.1 缓蚀性测试

称取 1 g 水性缓蚀型铝颜料放入 100 mL 锥形瓶中,加入 40 mL 0.05 % 的 NaOH 溶液后,记

录释放氢气的体积随时间的变化,来表征铝粉表面的缓蚀效果。

表 1 样品的制备条件

Table 1 Preparation conditions of the samples

No.	$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) /$ g	$V(\text{H}_2\text{O}) /$ mL	$m(\text{TXP-10}) /$ g
1	0.3	10	4
2	0.3	15	4
3	0.3	20	4
4	0.3	25	4
5	0	15	4
6	0.1	15	4
7	0.2	15	4
8	0.4	15	4
9	0.3	15	2
10	0.3	15	3
11	0.3	15	5

1.3.2 IR 和 XRD 表征

1 g Al 分散在 10 mL 异丙醇中,加入 0.1 mol/L 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液 20 mL,40 ℃ 下搅拌 1 h,然后过滤,洗涤,得到表面羟基化铝粉样品;取两份表 1 中制备的水性缓蚀型样品,以样品 2 为例,其中一份经丙酮萃取 72 h,另一份不做处理。3 种样品在 60 ℃ 烘干后,采用 Varian 640 智能傅立叶红外光谱仪进行测定。物相分析采用 Y-2000 X 射线粉末衍射仪(丹东奥龙射线仪器有限公司) $\text{Cu K}\alpha$,在 30 kV,20 mA 辐射,扫描速度 0.06 °/s。

2 结果与讨论

2.1 铝粉表面缓蚀作用机理

图 1 为羟基化铝粉的 XRD 图谱。由图 1 可知:表面羟基化铝粉的衍射峰与金属铝的 JCPDS 卡片(No. 65-2869)能很好的吻合,表明其主要成分还是铝,但在 2θ 为 49° 时有一与勃姆石(分子式为 $\text{AlO}(\text{OH})$,JCPDS 卡片 No. 21-1307)的 (051)晶面相吻合的小峰出现。图 2 为羟基化铝粉与样品 2 的红外谱图。羟基化铝粉((a)曲线)在 1 080 cm^{-1} 处的强峰和 1 160 cm^{-1} 处的肩峰分别对应 $\delta_s \text{ Al-O-H}$ 和 $\delta_{as} \text{ Al-O-H}$,765、630、485 和 411 cm^{-1} 的吸收峰分别归属于勃姆石的

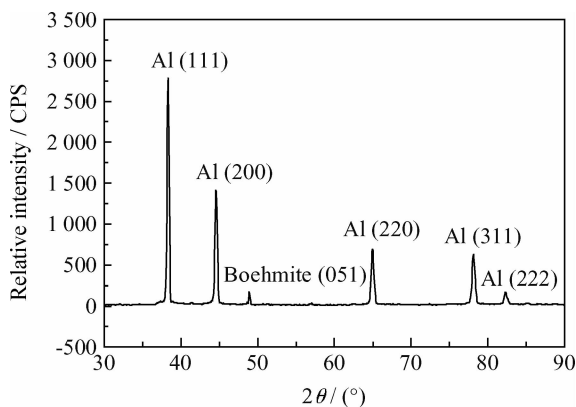


图1 羟基化铝粉的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the hydroxylated Al

O^{2-} 和 OH^- 的晶格振动^[7-9]。IR 和 XRD 均证明铜离子可氧化金属铝使铝粉表面生成勃姆石结构的铝的氧化物的水合物。

图2中样品2((b)曲线)的IR结果显示: $1\,600\,cm^{-1}$ 附近有苯环骨架伸缩振动, $1\,050\,cm^{-1}$ 和 $1\,250\,cm^{-1}$ 附近为 P-O-C 和 P=O 键的伸缩振动^[10],在 $1\,403\,cm^{-1}$ 附近出现了 P-OH 的变形振动^[11], $3\,427\,cm^{-1}$ 附近为 P-OH 变宽的伸缩振动吸收峰^[12],表明铝粉表面确实有 TXP-10。曲线(c)是经过丙酮萃取后的样品2的IR,与曲线(a)相比,由于反应过程中 Cu^{2+} 离子浓度较小,故生成的勃姆石较少,吸收峰较弱;与曲线(b)相比,TXP-10 对应的吸收峰明显减弱,但还存在一些痕迹。这说明 TXP-10 与铝粉表面主要是物理吸附作用,仅有少量化学吸附。

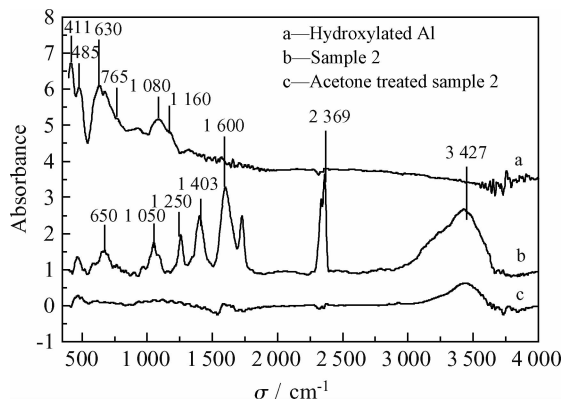


图2 羟基化铝粉与样品2的红外谱图

Fig. 2 IR of the hydroxylated Al and sample 2

因此可知: Cu^{2+} 可氧化铝粉使其表面实现羟基化。勃姆石的零电荷点为 $9.1^{[13]}$,即 pH 值小

于 9.1 时,铝粉表面带净的正电荷。根据静电吸附原理,铝粉表面带正电荷的勃姆石易与阴离子型磷酸酯 TXP-10 相互吸引,从而达到铝粉表面缓蚀的目的。

2.2 异丙醇/水对缓蚀效果的影响

图3为不同比例的异丙醇和水条件下制得的缓蚀型铝颜料析氢体积-时间曲线。为便于对比,同时给出了原料 Al 的析氢曲线。由图可知,改性铝颜料的缓蚀效果明显得到改善,介质中异丙醇/水的比例对缓蚀效果影响显著,当水过少时(Sample 1),TXP-10 不能很好地解离而被吸附,因此随着水量的增加,缓蚀效果逐渐提高,在异丙醇:水=100:15 时(Sample 2)达到最佳;而水量过多时(Sample 4),虽 TXP-10 充分解离,但 TXP-10 分子在溶液中自聚增多,导致吸附效果及缓蚀性能降低。

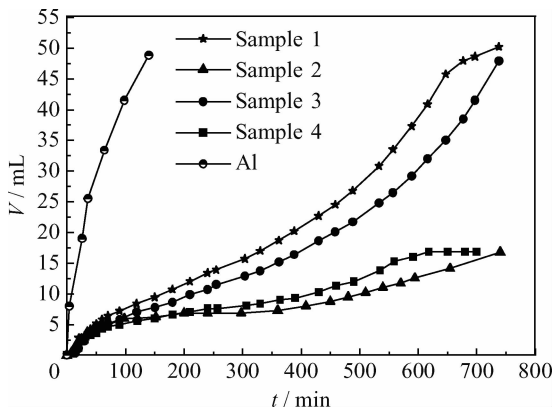


图3 不同介质中制得的水性缓蚀型铝颜料的析氢体积-时间曲线

Fig. 3 Hydrogen evolution volume - time curves of the waterborne aluminum pigments prepared at different media

2.3 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 添加量对缓蚀效果的影响

图4为添加不同量 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 制得的水性缓蚀型铝颜料的析氢体积-时间曲线。可知反应介质中添加 Cu^{2+} 所得缓蚀型铝颜料的耐腐蚀性较未添加 Cu^{2+} (Sample 5) 的明显改善,随着 Cu^{2+} 添加量增多,缓蚀效果逐渐提高,当添加量为 $0.3\,g$ 时达到最佳。但 Cu^{2+} 过多时(Sample 8),缓蚀效果又有所降低。这可能是因为 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 过多,导致生成带正电荷的铝的氧化物的水合物 $[Al(OH)_x]^{3-x}$ 相应也增多,且部分溶解在溶液中,吸附部分磷酸酯,致使铝粉表面吸附磷酸酯减少,缓蚀效果降低。

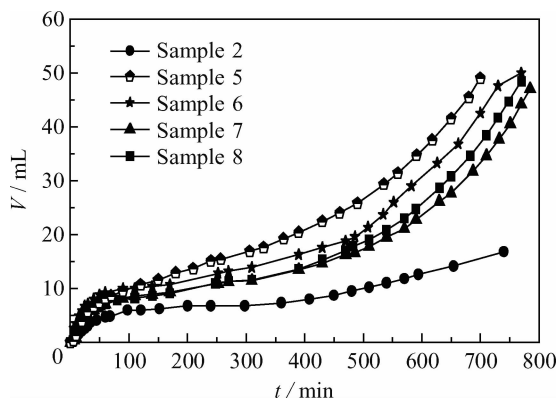


图 4 添加不同量 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 制得的水性缓蚀型铝颜料的析氢体积-时间曲线

Fig. 4 Hydrogen evolution volume - time curves of waterborne aluminum pigments prepared at different dosages of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

2.4 TXP-10 用量对缓蚀效果的影响

图 5 是异丙醇:水=100:15, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 0.3 g 条件下,加入不同量的 TXP-10 对缓蚀效果的影响,由图 5 中可知,随着 TXP-10 用量增加,缓蚀效果逐渐提高,在添加量为 4 g 时达到最优。当磷酸酯用量超过 4 g 时(Sample 11),缓蚀效果基本不变。这可能是因为铝粉表面所带正电荷数量确定后,磷酸酯的最大吸附量也就确定了,过多的磷酸酯反而得不到充分利用。

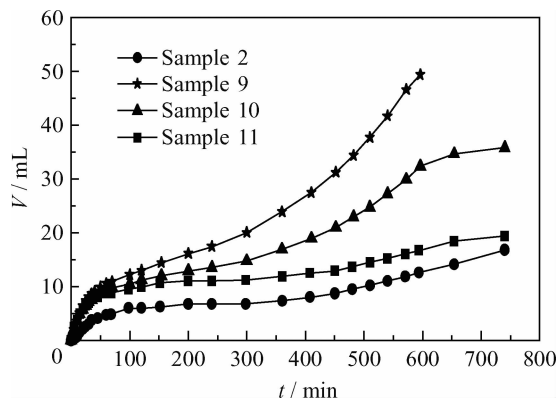


图 5 不同 TXP-10 用量制得的水性缓蚀型铝颜料的析氢体积-时间曲线

Fig. 5 Hydrogen evolution volume - time curves of waterborne aluminum pigments prepared at different dosages of TXP-10

3 结 论

(1) 铜离子可氧化金属铝在铝粉表面生成勃

姆石;在磷酸酯溶于水得到的 pH 为 6 左右的介质中,勃姆石带正电荷,磷酸酯带负电荷,通过静电吸附原理相互吸引,达到铝粉表面的改性,提高了铝粉的耐腐蚀性能。

(2) 以析氢体积-时间曲线为判断依据,考虑反应介质、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 TXP-10 等各因素对铝粉缓蚀性的影响得出:在异丙醇:水为 100:15, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为 0.3 g 条件下,磷酸酯添加量为 4 g 时,40 g 铝粉可达到较好的缓蚀效果。

参考文献

- [1] Karlsson P M, Palmqvist A, Holmberg K, et al. Surface modification of aluminum pigments inhibition [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, 128-130: 121-134.
- [2] 李鑫,赵凤起,樊学忠,等. 聚合物对微/纳米铝粉表面包覆改性的研究 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(2): 6-13.
Li X, Zhang F Q, Fan X Z, et al. Research progress of the surface coating modification of micro/nano aluminum powders with polymer [J]. China Surface Engineering, 2013, 26(2): 6-13 (in Chinese).
- [3] 李娜丽. 铝粉的表面改性和着色及在油墨中应用的研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2013.
Li N L. The research of aluminum pigments surface modification and coloring and their applications in inks [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2013 (in Chinese).
- [4] 万紫超. 硫代磷酸酯类缓蚀剂的合成及缓蚀性能研究 [D]. 山东: 中国石油大学, 2012.
Wan Z C. Synthesis of phosphorothioate as corrosion inhibitor and study of anti-corrosion performance [D]. Shandong: China University of Petroleum, 2012 (in Chinese).
- [5] 向红印,蔡晓兰,高首磊,等. 用于水性涂料的铝银浆研究 [J]. 纳米科技, 2010, 7(1): 43-46.
Xiang H Y, Can X L, Gao S L, et al. Preparation of aluminum flake pastes for waterborne coatings [J]. Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 7(1): 43-46 (in Chinese).
- [6] 于文祥,曲建波. 磷酸酯类表面活性剂的合成及其在皮革加脂中的应用 [J]. 山东化工, 2011, 40(1): 38-41.
Yu W X, Qu J B. Synthesis and prospect of phosphate ester surfactant [J]. Shandong Chemical Industry, 2011, 40(1): 38-41 (in Chinese).
- [7] 朱振峰,张政阳,刘辉,等. 规律排列束状勃姆石纳米线的制备 [J]. 功能材料, 2012, 43(2): 163-165.
Zhu Z F, Zhang Z Y, Liu H, et al. Preparation of bunches of aligned boehmite nanowires [J]. Functional materials, 2012, 43(2): 163-165 (in Chinese).
- [8] Russell J D, Farmer V C, Lewis D G. Lattice vibrations of boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$): evidence for rather a C_{2v}^2 than a D_{3h}^2

space group [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1978, 34(12): 1151-3.

[9] Hou H W, Xie Y, Yang Q, et al. Preparation and characterization of γ -AlOOH nanotubes and nanorods [J]. Nanotechnology, 2005, 6: 741-745.

[10] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学 [M]. 2 版, 北京: 科学出版社, 2000.

Ning Y C. Structural identification of organic compounds and organic spectroscopy [M]. Second edition, Beijing: Science Press, 2000 (in Chinese).

[11] 谢微. 含氧化合物红外光谱信息特征的研究 [D]. 四川: 四川大学, 2006.

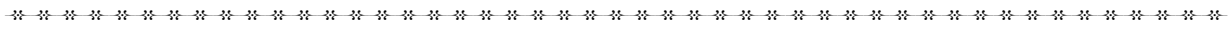
Xie W. Study of infrared feature of oxygen-contained compounds [D]. Sichuan: Sichuan University, 2006 (in Chinese).

[12] 刘亨昌. 磷酸酯表面活性剂合成及结构与性能的研究 [D]. 河北: 河北科技大学, 2012.

Liu H C. Study on the synthesis of phosphate surfactants and its structure and properties [D]. Hebei: University of Science and Technology of Hebei, 2012 (in Chinese).

[13] Sepelyak R J, Feldkamp J R, Moody T E, et al. Adsorption of pepsin by aluminum hydroxide I: adsorption mechanism [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1984, 73 (11): 1514-7.

(责任编辑: 黄艳斐)



• 本刊讯 •

本刊关于参考文献著录的要求

本刊参考文献符合国标 GB/T7714—2005, 并参考 CAJ-CDB/T1-1998 技术规范, 采用顺序编码著录, 依照其在文中出现的先后顺序用阿拉伯数字标出, 并将序号至于方括号内, 排列于文后。参考文献应尽量引用国内外正式公开发表的引文且各项信息齐全, 作者的英文名采用姓前名后格式, 姓用全称且首字母大写, 名用缩写且保留大写的首字母, 作者在 3 名以上只列前 3 名, 后加“等”; 题名后应标注文献标识类型; 期刊名称(包括英文期刊)采用全称; 著录期刊的年、卷、期信息应齐全。具体格式如下:

① 期刊:[序号] 作者. 题名[J]. 刊名, 出版年, 卷(期): 起止页码.

② 论文集:[序号] 作者. 题名[C]. 编者. 文集名, 出版地: 出版者, 出版年, 起止页码.

③ 学位论文:[序号] 作者. 题名[D]. 保存地: 学位授予单位, 年份.

④ 专著:[序号] 著者名. 书名[M]. 版本. 出版地: 出版者, 出版年.

⑤ 报告:[序号] 作者名. 报告题名[R]. 出版地: 出版者, 出版年.

⑥ 标准:[序号] 标准代号. 标准顺序号—发布年. 标准名称[S].

⑦ 专利:[序号] 专利所有者. 专利题名[P]. 专利国名: 专利号. 年一月一日(批准日期).

⑧ 报纸:[序号] 作者. 题名[N]. 报纸名, 年一月一日(版次).

⑨ 电子文献:[序号] 作者名. 题名[J/OL]([EB/OL]或[DB/OL]). 电子文献出处或可获得的地址, 发表或更新日期.

另为适应国际数据库的要求, 从 2014(6)期开始, 本刊要求原属中文的参考文献需同时标出其对应的英文格式。形式如下:

[1] 何家文. 追溯历史评表面形变纳米化 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 1-13.

He J W. Comments on nano-treatment of surface attrition via historical review [J]. China Surface Engineering, 2014, 27(5): 1-13 (in Chinese).