

专题——海洋环境表面工程

负载植酸钠的壳聚糖微球改性水性涂层制备及防腐性能研究

李伟华¹, 刘晓杰^{1,2}, 樊伟杰^{1,2}, 王巍¹

(1.中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: **目的** 将负载缓蚀剂植酸钠的多孔壳聚糖微球添加到水性聚丙烯酸涂层中, 研究涂层改性后的防腐性能。**方法** 利用油包水(W/O)乳化固化法制备壳聚糖微球, 通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)研究微球的形貌特征。利用负压-浸渍法将缓蚀剂植酸钠负载到壳聚糖微球中, 并利用热重分析(TGA)研究缓蚀剂的负载率。将负载缓蚀剂的微球按照质量分数5%添加到水性涂层中, 利用电化学阻抗谱(EIS)研究涂层改性后的防腐性能。**结果** SEM图像表明, 壳聚糖微球成球性良好, 粒径为20~30 μm。FT-IR及XRD结果表明, 交联剂香草醛通过希夫碱反应以及氢键作用对壳聚糖进行交联, 使得壳聚糖微球固化, 并且结晶度降低。TGA结果表明, 缓蚀剂植酸钠的负载率为25.79%。EIS结果表明, 经负载缓蚀剂的壳聚糖微球改性后的水性聚丙烯酸涂层电荷转移电阻增加。**结论** 水性聚丙烯酸涂层中的多孔壳聚糖控制植酸钠的释放, 提高了缓蚀剂的利用率, 改性后的涂层防腐性能得到了提高。

关键词: 壳聚糖微球; 植酸钠; 负载率; 水性涂层; 改性; 阻抗

中图分类号: TG174.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0001-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.001

Preparation and Anti-corrosion Property of Water-based Coatings Modified with Chitosan Microspheres Loaded with Sodium Phytate

LI Wei-hua¹, LIU Xiao-jie^{1,2}, FAN Wei-jie^{1,2}, WANG Wei¹

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: The work aims to study the corrosion resistance of the modified coating by adding the mesoporous chitosan microspheres of sodium phytate (load corrosion inhibitor) to the water-based polyacrylate coating. The chitosan microspheres were prepared by W/O emulsion solidification method. The morphology of chitosan microspheres was characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD). The sodium phytate (corrosion inhibitor) was loaded into chitosan microspheres by negative pressure impregnation and the load rate of corrosion inhibitor was studied by thermogravimetric analysis (TGA). The microspheres of load corrosion inhibitor were added to the wa-

收稿日期: 2017-05-16; 修订日期: 2017-09-25

Received: 2017-05-16; Revised: 2017-09-25

基金项目: 国家杰出青年科学基金(51525903); 国家自然科学基金项目(51401185); 2016南通市应用基础研究-工业创新(GY12016002)

Fund: Supported by the National Science Fund for Distinguished Young (51525903); the National Natural Science Foundation of China (51401185); 2016 Applied Basic Research Programs of Nantong (GY12016002)

作者简介: 李伟华(1971—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为腐蚀机理和防御调控新技术。

Biography: LI Wei-hua (1971—), Female, Doctor, Professor, Research focus: corrosion mechanism and defense regulation of new technology.

ter-based coating with the mass ratio of 5% and the corrosion resistance was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The SEM image showed that the chitosan microspheres were of good spheronization and the size was 20~30 μm . The results of FT-IR and XRD showed that the chitosan was crosslinked by vanillin (cross-linking agent) through Schiff base reaction and hydrogen bond interaction, thus leading to the solidification of chitosan microspheres and the low level of crystalline. The TGA results showed that the load rate of sodium phytate was about 25.79%; the EIS results showed that the charge transfer resistance of the water-based polyacrylate coating modified by the chitosan microspheres of load corrosion inhibitor had been increased. The mesoporous chitosan in the water-based polyacrylate coating controls the release of the sodium phytate, thus improving the utilization rate of corrosion inhibitor, and the corrosion resistance of the modified coating is improved.

KEY WORDS: chitosan microspheres; sodium phytate; load rate; water-based coating; modification; impedance

在金属防腐蚀领域, 涂料防腐蚀由于具有操作简单、性价比高、防腐蚀性能优异等优点而被广泛应用, 其核心防腐蚀机理是涂层的屏蔽作用^[1]。传统油性涂料中的挥发性有机化合物 (VOC) 含量高, 严重危害环境和施工人员的健康。近年来, 不含 VOC 或含少量 VOC 的水性涂料已成为研究热点。其中, 安全环保、耐碱性能优异的水性聚丙烯酸涂料^[2]以及力学性能良好、耐温耐油性佳的聚氨酯涂料^[3], 成为目前发展较快的水性涂料。然而由于没有添加特殊的防腐蚀填料, 相对于传统涂料, 水性涂料的防腐蚀性能较差^[4-5]。

Grigoriev 等^[6-8]提出将环境友好型缓蚀剂负载到载体中, 然后添加到水性涂层中对其进行改性, 从而提高了涂层的防腐蚀效果并延长其使用寿命。缓蚀剂的释放机理包括外部环境刺激, 如局部 pH 梯度^[9]、机械应力、氯离子浓度梯度^[10]、水分渗透、电势变化、光照、热变化等。虽然现有的缓蚀剂担载改性水性涂层改善了涂层的防腐蚀性能, 但载体种类少、制备工艺复杂且制备过程中大多会使用有毒的有机试剂, 会危害环境, 影响人体健康。

壳聚糖是自然界中广泛存在的天然多糖, 具有无毒、生物可降解、亲水等特点, 壳聚糖微球是目前最有前景的载药材料之一^[11-12]。然而利用壳聚糖负载缓蚀剂应用于涂层防腐蚀领域的研究较少。本实验创新性地将壳聚糖用于载体微球制备, 负载缓蚀剂后添加到涂层中, 研究涂层改性后的防腐蚀机理。该过程制备工艺简单, 无有毒药品使用, 可重复性高, 对涂层防腐蚀性能的提高以及环境的保护具有重要意义。

1 实验

1.1 多孔壳聚糖微球的制备

将 5 mL 2% 的壳聚糖醋酸溶液滴加到 100 mL 液体石蜡 (含 2% Span-80) 中, 恒温搅拌 15 min, 随后用 NaOH 溶液调节体系的 pH 为 8~9, 待体系稳定形成乳状白色油包水 (W/O) 乳液后, 加入一定量的

香草醛丙酮溶液, 继续搅拌, 体系由乳白色逐渐变成橙黄色, 5 h 后停止搅拌, 并分别用石油醚、异丙醇充分进行洗涤, 离心分离, 真空干燥, 待用。

负载缓蚀剂的多孔壳聚糖微球制备方法是: 称取 10 mg 壳聚糖微球, 加入到 10% 的植酸钠溶液中, 将溶液混合均匀, 置于真空箱中低压吸附 4 h, 吸附完成后进行洗涤、离心分离、真空干燥, 即可得到负载植酸钠的多孔壳聚糖微球。

1.2 壳聚糖微球的表征

采用 Hitachi S4800 扫描电子显微镜在 20 kV 下观察多孔壳聚糖微球的形貌和尺寸。采用 Ultima IV diffractometer X 射线衍射仪对壳聚糖结晶情况进行分析, 具体扫描条件为: 扫描范围 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 辐射源 CuK α (波长 0.154 nm), 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 步长 0.02° , 采集时间 0.01 s。采用 Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪测试壳聚糖微球红外光谱, 分析其交联机理。采用 Mettler TGA-DSC 1 热重分析仪, 对壳聚糖微球、负载植酸钠的壳聚糖微球以及植酸钠在 50~800 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围进行热重实验, 升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.3 涂层的制备及涂装

将负载植酸钠的壳聚糖微球与聚丙烯酸涂料按照 0.5:10 的质量比混合, 并利用超速分散机分散均匀。选用紫铜块 (1 cm \times 1 cm \times 1 cm) 作为实验基材, 依次用 120 $\#$ 、400 $\#$ 、1000 $\#$ 的砂纸进行打磨处理, 经丙酮超声清洗 10 min, 干燥后, 用羊毛刷将涂料均匀涂在紫铜块上, 形成厚度约 60 μm 的涂层, 晾干备用。

1.4 涂层电化学性能测试

利用 CHI660E 电化学工作站 (辰华, 中国) 分别测试缓蚀剂微球改性及未改性的涂层试样在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。电化学测试过程中, 采用传统三电极体系, 其中 Pt 片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 涂覆涂层的紫铜块为工作电极, 扫描频率范围为 $10^{-2}\sim 10^5$ Hz。

2 结果及分析

2.1 多孔壳聚糖微球的表征

壳聚糖微球扫描电镜形貌如图1所示。图1表明壳聚糖微球表面多孔且成球性良好, 微球粒径在20~30 μm 之间。

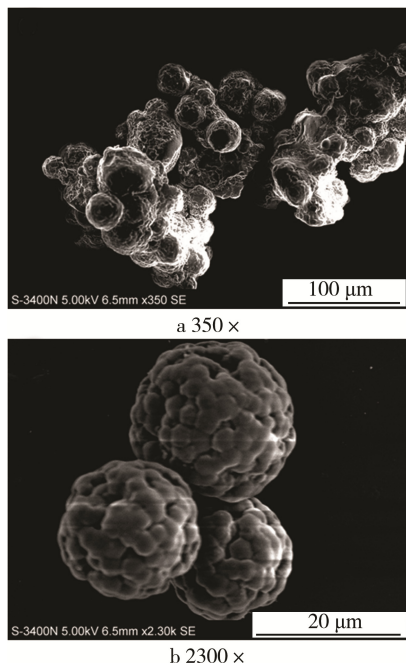


图1 多孔壳聚糖微球扫描电镜图片

Fig.1 SEM images of mesoporous chitosan microspheres

由图2可知, 在香草醛的红外光谱中, 3153 cm^{-1} 处的宽峰为—OH 伸缩振动吸收峰, 1263 cm^{-1} 处为—OH 弯曲振动吸收峰, 受苯环影响, C=O 伸缩振动吸收峰左移至 1661 cm^{-1} 处, 苯环振动吸收峰为 1585 、 1508 、 811 cm^{-1} 。在壳聚糖的红外光谱中, 3360 cm^{-1} 左右出现的较宽吸收峰是由形成氢键缔合的—OH 伸缩振动吸收峰与—NH₂ 伸缩振动吸收峰重叠形成的特征吸收峰, 1375 cm^{-1} 附近为 C—N 伸缩振动吸收峰, 1590 cm^{-1} 处为—NH₂ 弯曲振动吸收峰, 2868 cm^{-1} 处为 C—H 伸缩振动吸收峰。经过香草醛交联的壳聚糖微球的红外光谱图中, 1584 、 1496 、 822 cm^{-1} 处苯环的振动吸收峰基本无变化, 表明香草醛的苯环结构存在交联后的壳聚糖微球中。香草醛交联的壳聚糖微球在 1643 cm^{-1} 处出现吸收峰, 是由于香草醛的—C=O 与壳聚糖的—NH₂ 发生希夫碱反应生成了 C=N。香草醛在 1263 cm^{-1} 处的—OH 弯曲振动吸收峰移动至 1296 cm^{-1} 处, 并且强度减弱。壳聚糖在 1058 cm^{-1} 处—CH₂—OH 中的 C—O 伸缩振动吸收峰减弱, 表明香草醛上的—OH 与壳聚糖—OH 形成氢键。通过上述分析可知, 香草醛通过希夫碱反应以及氢键作用对壳聚糖进行交联。

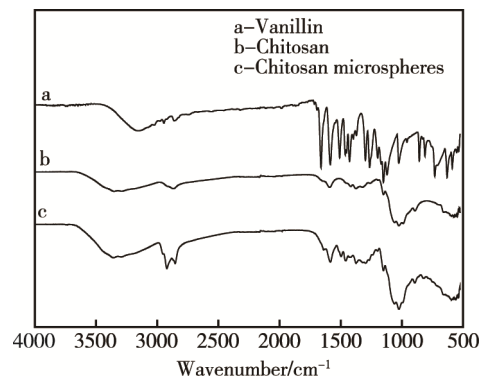


图2 香草醛、壳聚糖及香草醛交联的壳聚糖微球红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectrogram of vanillin, chitosan and chitosan microspheres crosslinked by vanillin

图3为壳聚糖及香草醛交联的壳聚糖微球的X射线衍射图谱。壳聚糖在 2θ 为 20° 和 10° 附近出现结晶峰。交联后的壳聚糖微球在 $2\theta=20^\circ$ 附近的主峰强度降低并且出现宽化, 表明壳聚糖在交联后结晶度降低, $2\theta=10^\circ$ 附近的衍射峰消失, 表明香草醛与壳聚糖发生了化学反应, 形成了新的化学键, 在丙酮的脱水作用与香草醛的交联作用下, 壳聚糖液滴趋于无定型化^[13]。

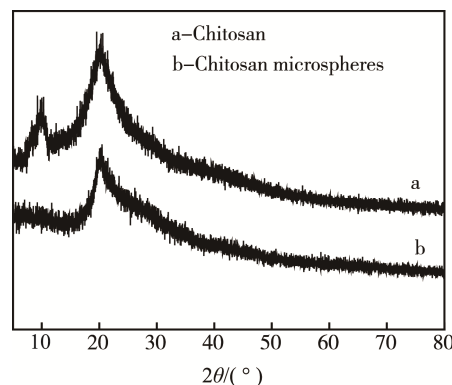


图3 壳聚糖及香草醛交联的壳聚糖微球的X射线衍射图谱

Fig.3 XRD spectrogram of chitosan and chitosan microspheres crosslinked by vanillin

2.2 植酸钠的负载

图4为缓蚀剂植酸钠、空心壳聚糖微球以及壳聚糖/植酸钠微球的热重曲线。样品失重率公式为^[14]:

$$W = \frac{m_{\text{末}} - m_{\text{初}}}{m_{\text{初}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_{\text{初}}$ 为样品实验前的质量; $m_{\text{末}}$ 为样品实验后的质量。根据公式(1)计算出三种样品的失重率分别为 $W_{\text{植酸钠}}=0.64\%$, $W_{\text{壳聚糖}}=66.14\%$, $W_{\text{壳聚糖/植酸钠}}=49.25\%$ 。植酸钠在整个升温过程中的失重率为 0.64% , 几乎没有发生变化。由壳聚糖与壳聚糖/植酸钠的热重曲线得出, 壳聚糖/植酸钠中植酸钠的负载率为 25.79% 。

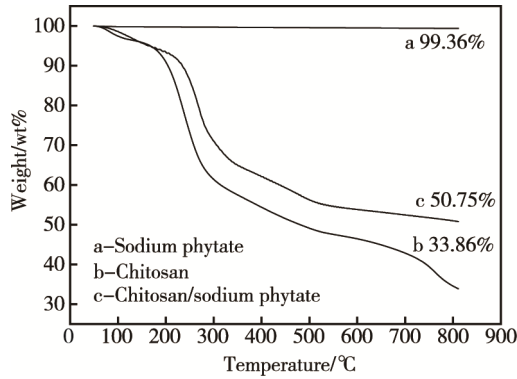


图4 植酸钠、壳聚糖和壳聚糖/植酸钠微球的热重图
Fig.4 TGA curves of sodium phytate, chitosan and chitosan/sodium phytate microspheres

2.3 改性水性涂层电化学性能测试

图5—8为添加5%缓蚀剂微球和未添加缓蚀剂微球的涂层,在3.5%NaCl溶液中随浸泡时间的变化对Cu电极性能影响的电化学阻抗谱图。图5和图6在高频区均呈现一个压扁的半圆,低频区出现韦伯阻抗,表明Cu在3.5%NaCl溶液中的腐蚀在一定程度上受传质过程控制^[15]。此外,随浸泡时间的增加,图5中的圆弧半径变大,而图6中的圆弧半径减小,表明涂层中添加缓蚀剂微球后,随浸泡时间的增加,电荷转移电阻变大,未添加微球的涂层电荷转移电阻变小,造成这种现象的原因是缓蚀剂植酸钠从多孔壳聚糖微球的孔道中渗透到了涂层中。从图7中可以看出,添加缓蚀剂微球后,涂层在0.1 Hz处的阻抗值随浸泡时间的增加而变大,而从图8中可以看出,未添加缓蚀剂微球的涂层的阻抗随浸泡时间的增加而变小,这表明缓蚀剂的释放能有效提高涂层的阻抗性能。

根据图5和图6腐蚀体系的特点,选用图9所示的等效电路模型进行阻抗图谱的拟合。其中, R_{sol} 表示溶液电阻, R_{coat} 表示涂层电阻, R_{ct} 表示电荷转移电阻, Q_1 和 Q_{ct} 代表相位角原件。拟合结果如表1。从表1可以看出,随浸泡时间的增加,添加缓蚀剂微球

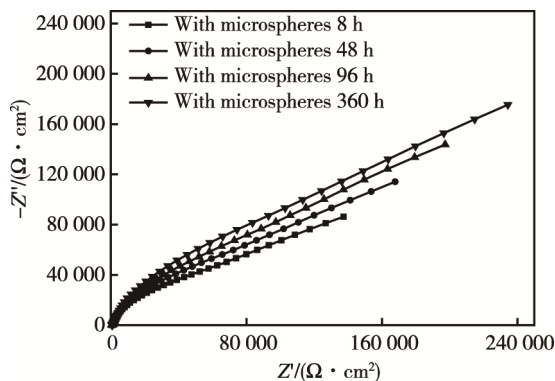


图5 添加微球的涂层 Nyquist 图
Fig.5 Nyquist of the coating added with microspheres

的涂层电荷转移阻抗增大,未添加缓蚀剂微球的涂层电荷转移阻抗减小,从涂层耐久性角度考虑,添加缓蚀剂微球后涂层的阻抗效果变好。

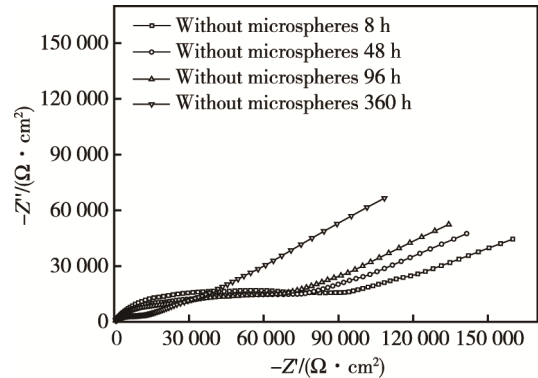


图6 未添加微球的涂层 Nyquist 图
Fig.6 Nyquist of the coating without microspheres

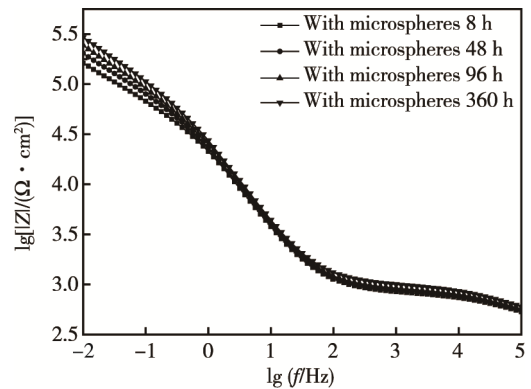


图7 添加微球的涂层阻抗模值图
Fig.7 Impedance magnitude of coating added with microspheres

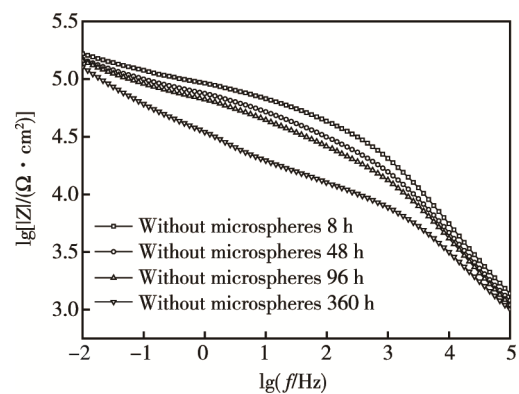


图8 未添加微球的涂层阻抗模值图
Fig.8 Impedance magnitude of coating without microspheres

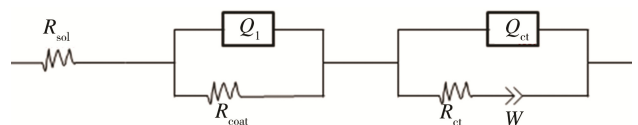


图9 阻抗谱拟合等效电路
Fig.9 Impedance spectrum fitting equivalent circuit

表 1 涂覆添加和未添加缓蚀剂微球的涂层的 Cu 电极在 3.5%NaCl 溶液中的阻抗参数
Tab.1 Impedance parameters of Cu electrode of the coating in 3.5%NaCl solution with and without the addition of corrosion inhibitor microspheres

Coating	Time/h	$R_{coat}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_{ct}/$ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_1/$ ($\times 10^{-7}$)	$Q_{ct}/$ ($\times 10^{-7}$)	$W/$ ($\times 10^{-5}$)	n_1	n_{ct}	$(R_{coat} + R_{ct})/$ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Acrylic acid+ chitosan mi- crospheres	8	862.9	64.830	6.475	93.17	3.119	0.548	0.826	65.693
	48	923.8	77.300	7.000	85.57	2.395	0.541	0.835	98.204
	96	946.2	86.130	7.497	78.57	1.902	0.535	0.843	87.076
	360	1045	110.800	8.444	73.07	1.585	0.525	0.848	111.845
Acrylic acid	8	76 050	29.250	20.09	0.7273	5.356	0.490	0.745	105.300
	48	68 090	17.840	23.72	0.9813	5.253	0.484	0.737	85.930
	96	61 120	15.190	29.19	1.425	5.495	0.487	0.705	76.310
	360	9035	10.120	3.932	192.7	0.2177	0.618	0.314	19.155

3 结论

1) 利用 W/O 型乳化固化法成功制备了多孔壳聚糖微球，其直径为 20~30 μm。交联剂香草醛通过希夫碱反应以及氢键作用对壳聚糖进行交联，使得壳聚糖微球固化，结晶度降低。

2) 通过负压-浸渍法将缓蚀剂植酸钠吸附到多孔壳聚糖微球中，其负载率为 25.79%，并且成功用缓蚀剂微球进行了水性聚丙烯酸涂层改性。

3) 电化学结果表明添加的缓蚀剂微球通过控制缓蚀剂的释放，提高了水性聚丙烯酸涂层的耐腐蚀性能，延长了其使用寿命。

参考文献：

[1] 郭英, 陈飞. FBE 与聚苯胺粉末共混涂层的防腐性能[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(8): 683-685.
GUO Ying, CHEN Fei. Anti-corrosion Performance of FBE Coatings with Addition of Polyaniline Powders [J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(8): 683-685.

[2] 仇伟, 刘见祥, 潘鲁, 等. 新型喷涂用双组分聚脲/丙烯酸聚氨酯复合涂料[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 119-121.
QIU Wei, LIU Jian-xiang, PAN Lu, et al. Novel Two-component Polyurethane Composite Coating for Spray [J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 119-121.

[3] 王晓, 王华进, 赵薇, 等. 风电叶片涂料用树脂研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 28-35.
WANG Xiao, WANG Hua-jin, ZHAO Wei, et al. Research Progress in Resins for Wind Turbine Blades Coatings[J]. Surface Technology, 2016, 45(6): 28-35.

[4] HEGEDUS C R, SEFKO J E, LOUIS C, et al. Defoamers and Wetting Agents for Alkyd Waterborne[J]. Paint & Coatings Industry, 2012, 28(2): 42-49.

[5] GONZALEZ S, ROSCA I C M, SOUTO R M. Investigation of the Corrosion Resistance Characteristics of Pigments in Alkyd Coatings on Steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 43(4): 282-285.

[6] GRIGORIEV D, SHCHUKINA E, TLEUOVA A, et al.

Core/ Shell Emulsion Micro- and Nanocontainers for Self-protecting Water Based Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 303: 299-309.

[7] GRIGORIEV D O, HAASE M F, FANDRICH N, et al. Emulsion Route in Fabrication of Micro and Nanocontainers for Biomimetic Self-healing and Selfprotecting Functional Coatings[J]. Bioinspired Biomimetic & Nanobiomaterials, 2012, 1(2): 101-116.

[8] GRIGORIEV D, AKCAKAYIRAN D, SCHENDERLEIN M, et al. Protective Organic Coatings with Anticorrosive and Other Feedback-active Features: Micro- and Nanocontainers-based Approach[J]. Corrosion-Houston Tx-, 2014, 70(5): 446-463.

[9] SNIHIROVA D, LAMAKA S V, MONTERMOR M F. “SMART” Protective Ability of Water Based Epoxy Coatings Loaded with CaCO₃, Microbeads Impregnated with Corrosion Inhibitors Applied on AA2024 Substrates[J]. Electrochimica Acta, 2012, 83: 439-447.

[10] TEDIM J, KUZNETSOVA A, SALAK A N, et al. Zn-Al Layered Double Hydroxides as Chloride Nanotraps in Active Protective Coatings[J]. Corrosion Science, 2012, 55(2): 1-4.

[11] CROISIER F, JEROME C. Chitosan-based Biomaterials for Tissue Engineering[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(4): 780-792.

[12] DASH M, CHIELLINI F, TENBTITE R M, et al. Chitosan—A Versatile Semi-synthetic Polymer in Biomedical Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(8): 981-1014.

[13] SRINIVASA P C, RAMESH M N, KUMAR K R, et al. Properties of Chitosan Films Prepared under Different Drying Conditions[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 63(1): 79-85.

[14] 董培林. SiO₂ 微球负载 BTA 缓蚀剂型自修复耐蚀涂层的制备及性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(3): 158-163.
DONG Pei-Lin. Preparation and Properties of SiO₂ Microspheres Loading with BTA Inhibitor Type Self-healing Corrosion-resistant Coating[J]. Surface Technology, 2016, 45(3): 158-163.

[15] WANG Dan, XIANG Bin, LIANG Yuan-peng, et al. Corrosion Control of Copper in 3.5wt.% NaCl Solution by Domperidone: Experimental and Theoretical Study [J]. Corrosion Science, 2014, 85(1): 77-86.