# 基于纳米 TiO2 添加的新型航空涂料性能研究

# 柳迎春,李洪伟,谢镇波

(海军航空工程学院 青岛校区,山东 青岛 266041)

摘要:目的 解决纳米 TiO<sub>2</sub>在涂料中的团聚问题,同时实现增强涂层防腐蚀、疏水性能和耐紫外老化性能。 方法 以氯醚树脂为航空涂料的主要成膜物质,以经氟硅烷改性后的金红石型纳米 TiO<sub>2</sub>颗粒为主要吸光剂和 疏水剂,配合其他合适填料和颜料制备一种新型航空涂料,通过拉拔法、硬度测试法、电化学极化曲线法、 接触角测试法和人工紫外加速老化等测试手段分别对涂层的力学性能、电化学性能、疏水性能和耐紫外老 化性能进行研究。结果 改性后的金红石型纳米 TiO<sub>2</sub>颗粒的分散性及与氯醚树脂的相容性得到改善。当添加 量为 2%~3%时,涂层腐蚀防护性能、表面疏水性、耐紫外老化性能达到最佳,附着力、硬度等力学性能达 到航空涂料的基本使用要求。结论 该涂料有效地解决了纳米 TiO<sub>2</sub>在涂料中的团聚问题,提高了涂层的防腐 蚀、疏水性能和耐紫外老化性能。 关键词:氯醚树脂;改性;金红石型纳米 TiO<sub>2</sub>;低表面能

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

 、

# Properties of New Aerospace Coatings Based on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Added

*LIU Ying-chun, LI Hong-wei, XIE Zhen-bo* (Qingdao Branch of Naval Aeronautical Engineering Academy, Qingdao 266041, China)

**ABSTRACT: Objective** To solve conglobation of nanometer  $TiO_2$  in coating and improve anti-corrosion, hydrophobicity and ultraviolet aging resistance of coating. **Methods** Chlorine ether resin was taken as the main film-forming material of aerospace coatings, rutile  $TiO_2$  nanoparticles modified by fluoroalkyl silane was taken as the primary light absorber and water repellent to produce a new aerospace coating in combination with other fillers and pigments. The mechanical property, electrochemistry property, hydrophobicity and ultraviolet aging resistance of coating were researched respectively through methods such as drawing, hardness testing, electrochemical polarization curve, contact angle measurement and artificial UV accelerated aging testing, etc. **Results** The dispersity of modified rutile  $TiO_2$  nanoparticles and its compatibility with chlorine ether resin were improved. The corrosion prevention, surface hydrophobicity and ultraviolet aging resistance of coating was the best, and mechanical properties such as adhesive force, rigidity, etc. also met basic using requirements on aerospace coating when the volume of addition was 2%-3%. **Conclusion** The coating solves the conglobation of nanometer  $TiO_2$  in coating and improves anti-corrosion, hydrophobicity and ultraviolet aging resistance of coating. **KEY WORDS:** epichlorohydrin resins; modified; rutile nanometer  $TiO_2$ ; low surface energy

飞机表面结构大部分以铆接、螺接的方式与内部 结构相连,因此通常要求表面涂覆的航空涂料除装饰 作用外还应具有较强的耐油、耐水渗透、耐磨和柔韧 性等特点<sup>[1]</sup>。此外飞机服役的高空环境还决定了飞机

**收稿日期:** 2016-10-05; 修订日期: 2016-11-30

作者简介: 柳迎春 (1969—), 男, 副教授, 主要从事航空发动机的教学工作。

表面涂层还应具有耐低温、防紫外线老化和耐雨水腐 蚀的作用<sup>[2]</sup>。目前市场上国产的航空涂料主要分为聚 氨酯类涂料和环氧树脂类涂料两大类。大量文献研究 表明,此类涂料形成的漆膜虽然在耐高温、耐低温、 坚韧性、附着力等方面具有一定优势,但在耐紫外老 化、防雨水附着、耐雨水冲蚀等方面性能尚与国外很 多涂料存在差距。纳米材料由于具有与传统材料完全 不同的催化、气敏及光电子学等特性,成为很多领域 学者研究的焦点<sup>[3—4]</sup>。金红石型纳米 TiO<sub>2</sub>是一种良好 的光催化半导体材料,其化学性质稳定、无毒、热稳 定性良好,且在全部紫外光区都具有高效的光吸收能 力,目前国内很多研究中<sup>[5—6]</sup>将纳米 TiO<sub>2</sub>用作新型吸 光剂来替代有毒的传统有机类吸收剂,应用于防晒化 妆品、建筑涂料、汽车涂料、船舶防腐防污涂料,但 关于将纳米 TiO<sub>2</sub>应用于航空涂料的研究却鲜有报道。

文中以氯醚树脂为主要成膜物质,采用改性金红 石型纳米 TiO<sub>2</sub> 具有的紫外光吸收性、光催化性、低 表面能活性和能够延长漆膜寿命的特性,选择合适的 颜、填料,研制一种基于纳米 TiO<sub>2</sub> 添加的新型航空 铝合金结构部件用航空涂料,并通过对所制备的涂料 进行性能研究,验证是否满足实际使用要求。

# 1 实验

#### 1.1 试验准备

#### 1.1.1 二氧化钛纳米粉体的表面改性

将金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 直接加入聚合物中时,由 于纳米颗粒之间存在范德华力,难以实现均匀分散, 并与油性底漆基料充分混合,易产生团聚和疏油现 象。为解决这一难题,首先需要采用氟硅烷对纳米 TiO<sub>2</sub>粉体进行包覆改性处理,在纳米颗粒表面形成一 层分子包覆层,从而改善涂料整体流变性及体系的稳 定性,同时还可以优化纳米无机粉体和有机基体结合 界面的微观结构,提高涂料与基体的结合强度和防护 性能<sup>[7]</sup>。

改性方法:向 95%乙醇水溶液中加入 3%(质量分数)的氟硅烷,用乙酸调节 pH 为 3~4,充分搅拌使氟 硅烷至完全水解。分别配制质量浓度为 5 mg/L 的纳 米 TiO<sub>2</sub> 粉体乙醇溶液,将其与上述水解后的氟硅烷 溶液以体积比 7:1 混合,搅拌均匀 1 h;离心分离并 在 35 ℃温度下真空干燥 24 h,即可得到改性后的纳 米 TiO<sub>2</sub>颗粒<sup>[8]</sup>。

#### 1.1.2 涂层制备

前期已通过大量正交试验研制出一种性能最佳的 航空面漆配方,见表1。其中成膜物质采用德国 BASF 公司生产的 MP 25 氯醚树脂,纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末选用日本 石原产业 ISK 产 R930 金红石型普通钛白粉。

表 1 新型航空涂料配2
--------------

材料名称	配方比例/%	产地	状态
MP 25 氯醚树脂	23~25	BASF	粉末
二甲苯	30~35	永安化工	液体
氯化石蜡	1.5	弘扬福利化工厂	粉末
15%有机膨润土	1.5	华联有机陶土化工	粉末
氯化铬绿	3.5	民丰农化股份	粉末
云母氧化铁灰	28~30	上海氧化铁总厂	粉末
非浮型铝粉	2	美国	浆料
金红石型纳米	1~5(梯度浓度)	日本石原产业	粉末
TiO <sub>2</sub>	1 J ( WIDENALLY )	日本日本	

按照表1中比例,准确称取各组分物质。为研究 纳米 TiO<sub>2</sub>含量对各项性能的影响,共制备纳米 TiO<sub>2</sub> 含量分别为1%,2%,3%,4%,5%梯度浓度的五种 涂料。向溶剂(*V* = #\*:*V* mmtotellemetric = 3:1)中加入氟硅烷表 面改性后的二氧化钛纳米颗粒和润湿分散剂,以3000 r/min 的转速进行高速搅拌,超声30 min;然后向二 氧化钛分散液中依次加入改性后的 MP25 氯醚树脂、 有机膨润土、氯化铬绿、云母氧化铁灰、非浮型铝粉 等组分物质,在5000 r/min 下搅拌均匀(可添加适量 溶剂调整涂料黏度) 后罐装待用。

#### 1.1.3 涂层试样制备

取规格为 120 mm×50 mm×2 mm 的铝合金板,表 面依次经丙酮、乙醇脱脂脱水,粗糙度达到 ISO 8501-1: 1998 要求后在 35 ℃下恒温干燥待用。按照 GB/T 1727—1992 进行,采用喷涂的方法在样板表面 制备涂层。喷涂前将涂料充分搅拌均匀,并用 100 目 的铜网过滤。喷涂时将涂料的黏度调节到 15~25 s, 喷枪与被涂面之间的距离一般控制在 20 cm,喷涂方 向与被涂面一般接近 90°,喷枪保持匀速移动从而保 证涂层厚度均匀,底材不能留有空白,置于干燥通风 处干燥 8 h 后,进行喷涂。

#### 1.2 涂层结合力与硬度测试

参照 GB/T 5210—2006《色漆和清漆 拉开法附 着力试验》,利用双组分无溶剂环氧化物粘合剂把直 径为 2 cm 的试柱垂直固定在涂层表面,待经历 72 h 后环氧粘合剂达到实干后,采用单个试柱单侧拉拔的 方法进行测试。因涂层厚度小于 150 μm,故固化完 成后不进行切割。测试仪器采用美国狄夫斯高 (DeFelsko)公司的 PosiTest AT-M 自动拉脱法附着力 测试仪完成,其中每种样板选取 3 个位点进行测量。

#### 1.3 电化学性能测试

涂层覆盖在金属基体表面起到防护作用,而涂层 下金属发生腐蚀的本质是环境中的电解质溶液在小 范围内与金属原子形成原电池发生电化学反应。试验 室通常采用极化曲线测试和交流阻抗测试的方法实现对涂层体系耐蚀性能进行快速评价,通过对极化曲线和交流阻抗曲线的拟合能够短时间内得到整个涂层体系容抗值、腐蚀电流密度、自腐蚀电位等腐蚀性能参数。对涂层样板进行了电化学极化曲线测试,其中电化学工作站选用 PARSTAT 2273,采用经典的三电极测量体系:参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片电极,工作电极为待测样板,电解液为配制的 3.5% NaCl 溶液。动电位极化测试参数:扫描电位区间为相对于自腐蚀电位-350 mV 到 350 mV,扫描速率为 20 mV/min。

## 1.4 表面疏水性能测试

接触角测试在型号为 Kruss-Dsacoo 的接触角测 试仪上进行,室温下采用静态液滴法水滴均为6μL, 分别测取样品表面上 5 个点的接触角,记录数据求 平均值。

# 1.5 人工紫外加速老化试验

将样板平放于人工紫外加速老化试验箱中,试验 条件:所用紫外灯的功率为 50 W,波长峰值分别为 254 μm 和 365 μm,漆膜与紫外灯的距离为 20 cm, 试验设置时间为 2400 h。照射前后分别对涂层样板表 面光泽度进行测量记录,紫外老化结束后绘制光泽度 变化值及失光率曲线<sup>[9]</sup>。

# 2 结果讨论与分析

# 2.1 结合力与硬度分析

结合力测试结果和硬度测试结果分别见表 2。

表 2 涂层附着力和硬度测试结果

纳米TiO2质量分数/%	1	2	3	4	5
附着力(级)	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2
硬度(级)	Н	2H	2H	2H	Н

由附着力测试结果可以看出,添加纳米 TiO<sub>2</sub> 后 所制备的新型航空涂料质量分数从 1%至 5%时,在铝 合金底材上附着力均为 1~2 级,由此表明该涂料与飞 机常用铝合金材料的配套性能好。选用的氯醚树脂作 为成膜物质,在添加纳米 TiO<sub>2</sub> 质量分数小于 5%时, 原本具有的优异的附着力性能并未受到影响。这主要 是因为改性后的纳米 TiO<sub>2</sub> 与整个涂层体系中其他组 分具有良好的相容性和稳定性。氯醚树脂中不含可皂 化的酯键,并具有结合十分稳定的氯原子和醚键,使 其具有优良的内增塑性能,而纳米 TiO<sub>2</sub> 的添加并不 会参与到树脂分子间作用,因此仍能保持与各种基材 良好的附着性能。

硬度结果表明,改性纳米 TiO2 添加量由 1%增加

到 2%,漆膜硬度增加一级,但从 2%到 4%漆膜硬 度基本未表现出明显变化,由此可见,添加量 2%以 上就可以改善漆膜的硬度。结合文献分析认为,纳米 TiO<sub>2</sub>粒子在尺寸上具有优势且流动性好,能够填充由 于成膜树脂和无机填料之间由于表面张力、分散不均 匀等原因形成的微小空隙。

综合上述附着力性能和硬度测量结果,结合文献 [10—12]分析认为,该涂层力学性能达到航空涂料的 基本使用要求。

# 2.2 动电位极化性能分析

金属基体表面上的纳米 TiO<sub>2</sub> 涂层在光照射下产生 电子与空穴,光生电子注入金属基体使其电位低于腐蚀 电位后就具有一定的防腐蚀作用,相当于阴极保护<sup>[13]</sup>。 从极化曲线(如图 1 所示)可以看出,添加了改性后 的纳米 TiO<sub>2</sub>后整个涂层体系的自腐蚀电位正移,腐蚀 电流密度较小 1~2 个数量级,表明比未添加纳米 TiO<sub>2</sub> 的涂层体系腐蚀速率小,耐蚀性能得到提高。



#### 2.3 表面疏水性能分析

由式(1)可知,接触角 $\theta$ 越大表明涂层表面的 疏水性能越好。从图 2 中可以看出,随着纳米 TiO<sub>2</sub> 的加入,使涂层表面接触角显著增大,当纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量介于 2%~2.5%时,表面静态接触角大于 145.0°,疏水性能最佳。

$$\gamma_s = \gamma_{1s} + \gamma_1 \cos\theta \tag{1}$$

式中: y<sub>s</sub>为固体表面张力; y<sub>ls</sub>为液固界面张力; y<sub>l</sub>为液体表面张力。

这一现象主要与添加的改性纳米 TiO<sub>2</sub> 具有较低的表面能有关。当添加量小于 2%时,在涂层干燥过程中纳米 TiO<sub>2</sub> 首先在涂层内部均匀分布。随着添加量的增加,低表面能的纳米 TiO<sub>2</sub> 基团逐渐向涂层表面迁移,使微纳米粒子间隙中的极性基团数目逐渐减少,涂层疏水性增强。当添加量约等于 2.5%时,涂层表面的纳米 TiO<sub>2</sub> 基团数量达到最大,此时涂层的接触角最大,即疏水性能最佳。当添加量大于 3%时,低表面能的纳米 TiO<sub>2</sub> 基团数目过多,导致表面的双



图 2 不同纳米 TiO2 添加量与表面接触角的关系

键数目大大减少,从而使纳米粒子无法被接枝在涂层 表面,涂层固化干燥后纳米粒子反而容易脱落,导致 其疏水性急剧降低。因此当改性纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量为 2%~3%时,此时涂层表面能够形成稳固的微纳米粗糙 结构,使涂层疏水性能最佳<sup>[14—15]</sup>。

# 2.4 耐紫外老化性能分析

图 3、图 4 中结果显示,该涂层经过紫外加速老 化 2400 h 后无开裂、粉化现象,表面失光并不严重, 当纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量为 2%~3%时,失光率均小于 10%。 当添加量分别为 1%,4%和 5%时失光率仍小于 25%。 表明经过改性后,纳米 TiO<sub>2</sub> 的添加会促进氯醚树脂 体系涂层的耐紫外老化性能增强,尤其当添加量为 2%~3%时,耐紫外老化性能最佳。分析认为这主要是 缘于改性后的金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化活性低,能 有效地减缓氯醚树脂的老化。这一现象与某些文献中 描述的试验现象相反,很多文献中<sup>[16]</sup>认为普通 TiO<sub>2</sub> 的加入不但使涂层耐老化性能增强,甚至在紫外光能 量轰击下,普通 TiO<sub>2</sub> 表面能量增大,最外层电子轨 道产生电子空隙对,如式(2)所示。

$$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 + h^+ + e^-$$
(2)

为了达到平衡态稳定, TiO<sub>2</sub> 晶体表面则会通过化 学吸附 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 以降低表面能量<sup>[17]</sup>, 形成 Ti—OH 和  $_{Ti}^{Ti}$  OH 等功能基团,同时表面吸附的 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 晶体表面的空隙(h<sup>+</sup>)和(或)电子(e<sup>-</sup>)反





图 4 紫外加速老化 2400 h 后不同含量样板失光率

应生成自由基,如式(3)—(5)所示:

$$H_2O+h^+ \rightarrow OH+H^+$$
(3)

$$OH^- + h^+ \rightarrow OH$$

$$O_{+} + e^- \rightarrow O_{-}^-$$
(5)

最后生成的•O<sup>2-</sup>等自由基与表面的吸附水反应, 形成链式反应,如式(6)—(8)生成更多强氧化性 自由基,从而加速氯醚树脂的老化作用。

 $H_2O + \bullet OOH + OH^-$  (6)

$$2 \bullet OOH \to \bullet OOH + OH^{-} \tag{7}$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH + OH^-$$
(8)

随着 TiO<sub>2</sub> 粒子的纳米化,当物质为纳米级时, 上述机理却发生了根本变化。相同质量的情况下,单 位体积空间里单个粒子越小,总的比表面积越大,纳 米 TiO<sub>2</sub> 粒子分布越广,且表面经过改性处理的金红 石型纳米 TiO<sub>2</sub> 表面覆盖有一层氟硅烷分子包覆层, 能够阻止式(1)反应的发生,即使在较强的紫外线 照射下产生少数电子-空隙对也会较容易结合。最终 使得具有催化作用的自由基产量减少,对紫外线敏感 性降低。由此可见,经过表面处理的金红石型纳米 TiO<sub>2</sub>是一种有效的紫外线屏蔽物质,能够减缓氯醚树 脂的光降解,老化作用,从而延长有机物的使用寿命。

# 3 结论

1)基于添加改性的金红石型纳米 TiO<sub>2</sub>制备了一 种新型航空涂料,当改性 TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的添加量为 2%~3%时,涂层表面具有超疏水性,优异的耐紫外老 化和腐蚀防护性能。与铝合金底材的附着力和硬度等 物理性能均达到航空涂料的基本使用要求。

2)氯醚树脂作为成膜物质与添加改性后的纳米 TiO<sub>2</sub>形成的涂层,与底材具有良好的结合力和表面疏 水性能。这样一方面在金属基体表面形成一层物理屏 蔽层,同时涂层表面疏水性能较高,有利于防止相同 条件下酸雨等腐蚀性介质在涂层表面积存,从而阻止 环境中的腐蚀介质透过涂层与基体发生腐蚀反应,使 涂层整体耐蚀性能得到提高。

#### 参考文献:

- ELIAS L, CHITHARANJAN H A. Electrodeposition of Laminar Coatings of Ni–W Alloy and Their Corrosion Behaviour[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 283: 61–69.
- [2] 李梦, 樊占鹏, 杨文锋, 等. 航空复合材料结构用纳米 TiO<sub>2</sub>改性涂料的制备及性能[J]. 功能材料, 2013, 44(8): 1200—1203.
- [3] 董云鹤, 李静, 张玉忠, 等. TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒自清洁航空 涂料的性能研究[J]. 稀有金属, 2014, 38(5): 741—748.
- [4] 向斌,张胜涛,李焰,等.金红石型纳米 TiO<sub>2</sub>浆料改性 氯醚树脂防腐涂层研究[J].电化学,2005(4):393-397.
- [5] 郭晓军,何鱼游,李小朋,等. 氯醚树脂重防腐涂料[J]. 涂料工业,2007,37(1):33—35.
- [6] 李小朋, 郭晓军, 刘杨宇, 等. 可膨胀石墨改性氯醚树 脂钢结构防火涂料的研究[J]. 涂料工业, 2011, 41(2): 21-24.
- [7] 王飞,刘朝辉,丁逸栋,等. SiO<sub>2</sub> 气凝胶的制备方法及
   其应用研究进展[J]. 装备环境工程, 2015, 12(6): 84—
   92.
- [8] 李家良. 航空复合材料结构用纳米钛粉改性底漆的制备及性能研究[D]. 广汉:中国民用航空飞行学院, 2015.
- [9] 孙贤斌, 汤维长. 白色粉末涂层的色差浅析[J]. 涂料工 业, 2003, 34(3): 22-23.
- [10] 狄志刚. 新型航空防雨蚀涂料的研制[D]. 南京: 南京

理工大学, 2006.

- [11] 张剑飞.飞机蒙皮高固体分航空涂料的研制[D]. 兰州: 兰州大学, 2015.
- [12] 张梅, 孟军锋, 孙哲, 等. 低表面能涂层在飞机防除冰 领域的研究进展与应用[J]. 现代涂料与涂装, 2010, 13(9): 10—15.
- [13] LIBERINI M, DE FALCO G, SCHERILLO F, et al. Nano-TiO<sub>2</sub> Coatings on Aluminum Surfaces by Aerosol Flame Synthesis[J]. Thin Solid Films, 2016, 609: 53—61.
- [14] FORUZANMEHR M, VUILLAUME P Y, ROBERT M, et al. The Effect of Grafting a Nano-TiO<sub>2</sub> Thin Film on Physical and Mechanical Properties of Cellulosic Natural Fibers[J]. Materials & Design, 2015, 85: 671–678.
- [15] LA RUSSA M F, ROVELLA N, ALVAREZ DE BUERGO M, et al. Nano-TiO<sub>2</sub> Coatings for Cultural Heritage Protection: The Role of the Binder on Hydrophobic and Self-cleaning Efficacy[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 91: 1—8.
- [16] WANG X S, LI X D, YANG H H, et al. Environmentinduced Fatigue Cracking Behavior of Aluminum Alloys and Modification Methods[J]. Corrosion Reviews, 2015, 33(3/4): 119–137.
- [17] DEYAB M A, KEERA S T. Effect of Nano-TiO<sub>2</sub> Particles Size on the Corrosion Resistance of Alkyd Coating[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 146(3): 406– 411.