

碳纳米管复合水性丙烯酸涂层的腐蚀性能研究

宋东东, 高瑾, 李瑞凤, 李晓刚

(北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘要: **目的** 制备碳纳米管复合水性丙烯酸涂层,探索分析碳纳米管含量对涂层力学和防腐性能的影响规律。**方法** 采用高速球磨方式制备3%,1%,0.5%三种含量(以质量分数计)的碳纳米管复合涂层,对涂层附着力、耐冲击性、耐弯曲性等力学性能进行测试,以电化学阻抗技术来评价碳纳米管复合涂层的防腐性能。**结果** 添加碳纳米管显著提高了涂层的附着力,并且随着碳纳米管含量的增加,附着力上升;其他力学性能,如耐冲击性、耐弯曲性,在不同含量下均保持良好。对改性和未改性的涂层进行了电化学阻抗测试,其中1%的碳纳米管涂层电化学性能最优,在浸泡36 h后,未改性涂层低频区阻抗模值 $|Z|_{0.01}$ 为 $2.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,0.5%的碳纳米管涂层为 $1.1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,1%的为 $1.4 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$,3%的为 $7 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。**结论** 由于碳纳米管本身的纳米效应,在较低含量时即可提高涂层的性能,并存在最优含量,超过此含量后性能有所下降。

关键词: 碳纳米管; 水性涂料; EIS; 附着力

中图分类号: TG174.46

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)03-0047-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.008

Study on Corrosion Performance of Acrylic-based Waterborne Coating Containing Carbon Nanotubes

SONG Dong-dong, GAO Jin, LI Rui-feng, LI Xiao-gang

(Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: **Objective** To develop an acrylic-based waterborne coating system by using MWCNT as the additive and examine the effect of the carbon nanotube content on the mechanical property and corrosion resistance of the coating. **Methods** The MWCNTs were dispersed in the acrylic resin by high-speed ball-milling. And acrylic composite coatings containing 0, 0.5, 1, 3wt% MWCNT were prepared. The mechanical property and corrosion resistance of the coatings were evaluated using mechanical tests such as adhesion, impact resistance, bending resistance, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Results** The addition of carbon nanotubes obviously increased the adhesion of the coating, and the adhesion increased with increasing MWCNT content in the acrylic composite coatings, and there was no loss in other mechanical properties such as impact resistance and bending resistance at different MWCNT contents. Electrochemical impedance tests on the modified and unmodified coatings revealed that the coating con-

收稿日期: 2014-10-21; 修订日期: 2015-02-10

Received: 2014-10-21; Revised: 2015-02-10

基金项目: 国家自然科学基金(51071027)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51071027).

通讯作者: 高瑾(1963—),女,辽宁人,硕士,研究员,主要研究方向为防腐涂料开发、金属腐蚀与防护。

Corresponding author: GAO Jin (1963—), Female, from Liaoning, Master, Researcher, Research focus: development of corrosion-resistant coatings & corrosion and protection of metals.

taining 1% carbon nanotubes had the best electrochemical property. After 36 h immersion in 3.5 wt% NaCl, the total impedance magnitude ($|Z|$) at 0.01 Hz of acrylic coating and 0.5%, 1%, 3% composite coating was $2.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $1.1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $1.4 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and $7 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively. **Conclusion** Due to the nano effect of the carbon nanotubes, the performance of the coating could be improved by low content of carbon nanotubes, but there was an optimal content, if the content exceeded this value the performance would decrease.

KEY WORDS: carbon nanotube; waterborne coating; EIS; adhesion

涂层是目前为止最有效、最快捷和应用最为广泛金属防护手段,90%以上的金属表面涂覆有保护层^[1]。有机涂层一般由成膜树脂、溶剂、颜填料和其他各种助剂组成^[2-3]。其中颜填料是有机涂层的重要组成部分,可以影响涂层的整体性能。涂层颜填料的相关研究对于提升涂层性能至关重要,特别是现今无毒环保的要求,对涂层用颜填料提出了新的、更高的要求。

纳米材料因其独特的纳米效应,如表面效应、小尺寸效应、光学效应、量子尺寸效应等特殊性质,倍受关注。已有研究证实,将纳米材料加入到传统的涂料中分散,并对原涂料进行改性后,可以赋予涂料更优异的性能,并且在较低含量下即可明显地改善涂料性能^[4-6]。

水性涂料是指以水为分散介质的涂料,有机溶剂挥发较少、无污染、安全无毒,是现代涂料发展的主流方向,因而纳米材料对水性涂料的改性,由于其在环保方面的重要性,近年来尤为炙手可热^[7-9]。如何使纳米材料真正以纳米级分散于水性涂料中,发挥其纳米效应,获得高性能、稳定性好的水性纳米涂料具有十分重要的应用价值。

碳纳米管(CNTs)由于具有好的力学性质、良好的导热导电性能和无毒性,被认为是可以提高涂层性能的理想填料^[10-12]。Frankel^[13]和 Jeon^[14]都成功地将碳纳米管分散至环氧树脂中,有效地提高了涂层摩擦、附着和防护性能。

文中选用水性丙烯酸树脂体系,研究碳纳米管含量对涂层基本力学性能和防护性能的影响,以期指导开发性能优异的水性环保涂层。

1 试验

1.1 材料

试验所用树脂为 DL1065 丙烯酸清漆(东联化工,北京),碳纳米管为 L-MWNT-1020 多壁碳纳米管(纳米港公司,深圳),碳纳米管的直径、长度、壁数和

堆密度分别为 10~20 nm, 5~10 μm , 7~15 和 0.03~0.16 g/cm³。使用球磨方式制备碳纳米管质量分数分别为 0.5%, 1%, 3% 的复合涂层。试验基材为 Q235 钢,剪裁为 50 mm × 75 mm 的小试片。涂覆前使用 SiC 砂纸打磨至 240[#],然后使用丙酮进行超声清洗,在空气中干燥。使用涂层测厚仪控制涂层厚度,使涂层厚度为(20±2) μm 。

1.2 性能测试

- 1) 微观形貌观察。使用 Quanta 250 环境扫描电镜对涂层的微观形貌进行观察。
- 2) 基本力学测试。测试标准及设备见表 1。

表 1 基本力学测试
Tab.1 Tests of basic mechanical properties

相关标准		设备
硬度测试	GB/T 6793	QHQ 型涂膜铅笔划痕硬度仪(天津市材料实验机厂)
冲击性能	GB/T 1732	QCJ 型漆膜冲击器(天津市材料实验机厂)
弯曲性能	GB/T 6742	QTY-32 型漆膜弯曲试验器(天津市材料实验机厂)

- 3) 附着力测试。根据 ISO 4624 相关标准,使用 PosiTestdrawing 型附着力测试仪对涂层进行拉拔实验,测试涂层的附着力。
- 4) 电化学测试。涂层试样浸泡不同时间后用 Princeton-Parstat 2273 电化学测试系统测量其 EIS 谱,测试频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz,正弦波信号振幅为 20 mV,在开路电位条件下采用三电极体系进行测试,带有涂层的钢板为工作电极,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。工作电极测试区的面积为 3.14 cm²,介质为 3.5% (质量分数)的氯化钠溶液,阻抗谱数据使用 Zsimpwin 进行拟合分析。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

不同碳纳米管含量复合涂层的微观形貌如图 1

所示。未添加碳纳米管的丙烯酸清漆的微观形貌如图 1a 所示,可以看到涂层表面均一,并未添加任何颜料。质量分数为 0.5%、1%、3% 的复合涂层的微观形貌如图 1b—d 所示。随着含量增加,涂层表面碳纳米管含量增多,未观察到微观缺陷,说明碳纳米管在涂层中分散均匀。

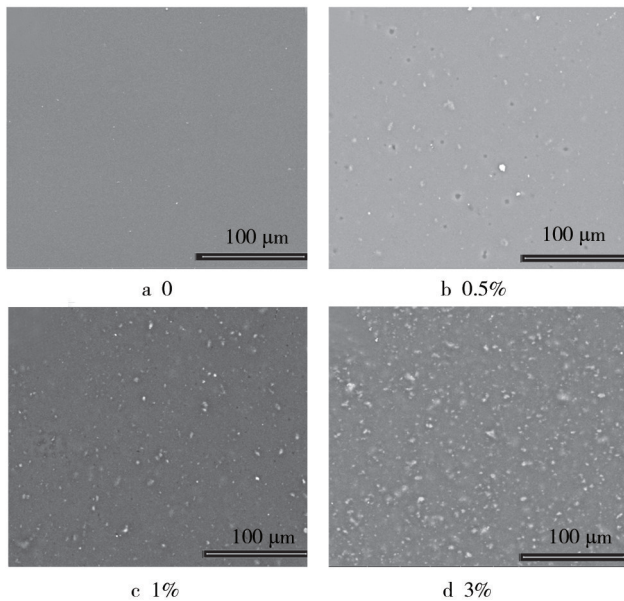


图 1 不同含量涂层的微观形貌

Fig. 1 SEM surface morphology of samples with different carbon nanotube contents

2.2 力学性能

不同含量碳纳米管复合涂层的基本力学性能见表 2。从表 2 中可知,丙烯酸清漆的铅笔硬度为 1B,添加碳纳米管的质量分数为 0.5% 和 1% 时,硬度仍为 1B,而当增加为 3% 时,硬度提高至 HB。由此可知,添加碳纳米管能够增加涂层的硬度。丙烯酸清漆的冲击强度为 50 cm,为测试的最优值,添加碳纳米管后仍为 50 cm,由此可知,添加碳纳米管并没有影响涂层的冲击性能。丙烯酸清漆的弯曲性能测试结果为 2 mm,为测试的最优值,添加碳纳米管后仍为 2 mm,

表 2 不同含量涂层的基本力学性能

Tab. 2 Basic mechanical properties of samples with different carbon nanotube contents

碳纳米管的 质量分数/%	铅笔 硬度	耐冲击测 试/cm	弯曲性能 测试/mm
0	1B	50	2
0.5	1B	50	2
1.0	1B	50	2
3.0	HB	50	2

由此可知,添加碳纳米管并没有影响涂层的耐弯曲性能。由以上结果可知,碳纳米管的添加可增加涂层的硬度,同时不影响涂层的耐冲击和耐弯曲性能。

不同碳纳米管含量复合涂层的附着力如图 2 所示。由图 2 可知,添加碳纳米管显著提高了涂层与金属之间的结合强度。这是由于碳纳米管本身特殊的尺寸效应,即使是在较低的含量下,也可以促进涂层与金属基体直接的结合,而增强附着力^[15]。碳纳米管的质量分数为 0.5% 时提升了 28%,为 1% 时提升了 48%,而为 3% 时提升了 56%。由此可知,随着碳纳米管含量增加,涂层与金属之间的结合强度增大,但增幅逐渐减小。

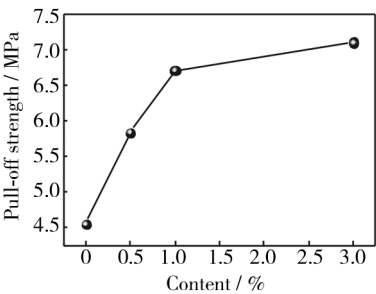


图 2 不同碳纳米管含量涂层的附着力

Fig. 2 Pull-off strength of coatings with different carbon nanotube contents

2.3 电化学性能

通过使用 EIS 评价了碳纳米管复合涂层对金属的腐蚀防护作用,如图 3 所示。可以看出,1% 的碳纳米管复合涂层具有最优的电化学性能。在 0 h 时,四种涂层都表现为一个阻抗弧,1% 的复合涂层的弧半径最大,0.5% 的复合涂层次之,然后是丙烯酸清漆涂层,最后是 3% 的复合涂层。随着浸泡时间的延长,0%、0.5%、3% 的三种复合涂层的阻抗弧明显减小,而 1% 复合涂层的阻抗弧变化较小,仍为最大。这表明四种涂层中,介质在 1% 的涂层中扩散最为缓慢。

从图 4 中可以更加清晰地对四种涂层进行比较。1% 的复合涂层的低频区阻抗模值 $|Z|_{0.01}$ 随浸泡时间变化最小,同时在整个浸泡周期内为四种涂层中最高。其次是 0.5% 的复合涂层,在 36 h 以前高于丙烯酸清漆,在浸泡后期下降至与丙烯酸清漆相近。3% 的复合涂层的低频区阻抗模值 $|Z|_{0.01}$ 在整个浸泡周期中最低。

碳纳米管在涂层内部形成良好的分散,这种 3D 空间排布弥补了涂层内部微小缺陷,增加了涂层的致密性。同时由于碳纳米管的存在,延长了腐蚀介质的

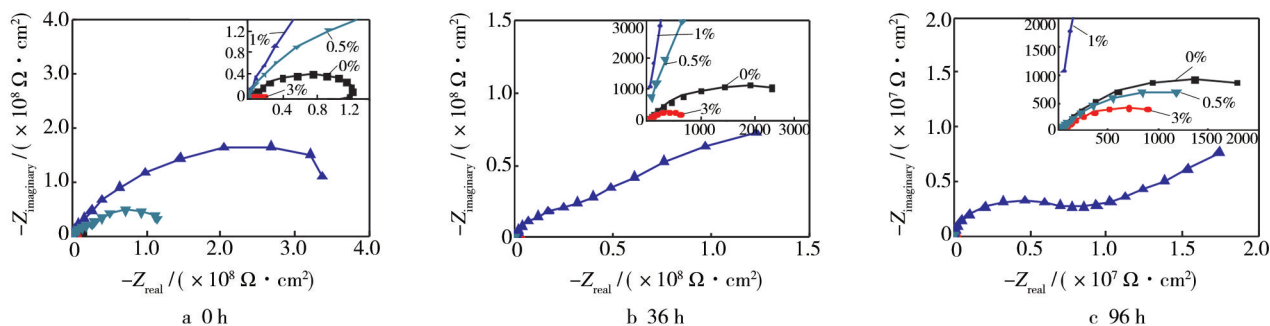


图 3 不同含量涂层在 3.5% 氯化钠溶液中的 Nyquist 图

Fig. 3 Nyquist plots of coatings with different carbon nanotube contents immersed in 3.5% NaCl solution

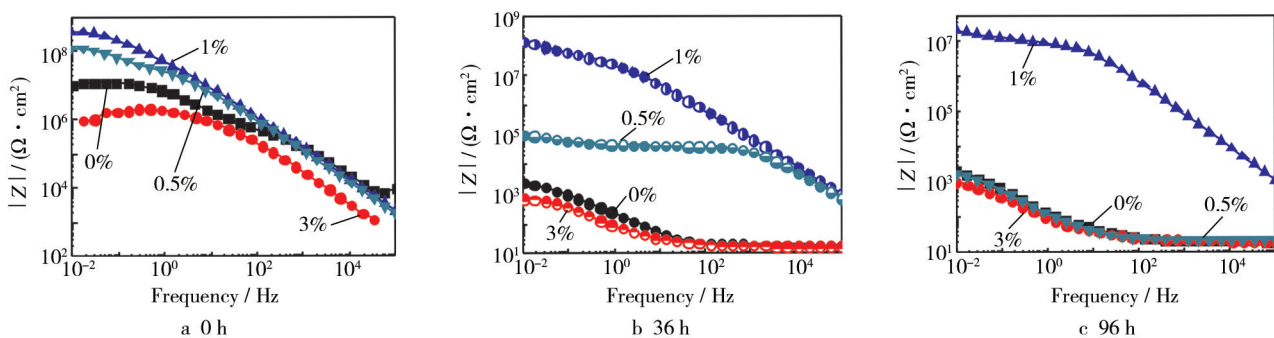


图 4 不同含量涂层在 3.5% 氯化钠溶液中的阻抗模值

Fig. 4 Total impedance magnitude ($|Z|$) of coatings with different carbon nanotube contents immersed in 3.5% NaCl solution

扩散通道,有效地延缓了介质在涂层中的扩散,如图 5 所示。因此 0.5% 和 1% 的复合涂层的电化学性能优于丙烯酸清漆涂层,而 3% 的复合涂层的电化学性能差。这是因为涂层中碳纳米管含量较大,在涂层中形成了连续的电通路,涂层具有一定的导电性,其电屏蔽性能下降。欧姆表对涂层表面电阻的测试表明,纯的丙烯酸涂层、0.5% 和 1% 复合涂层的电阻值都超出了量程(0~100 MΩ),而 3% 涂层则为 34 kΩ。

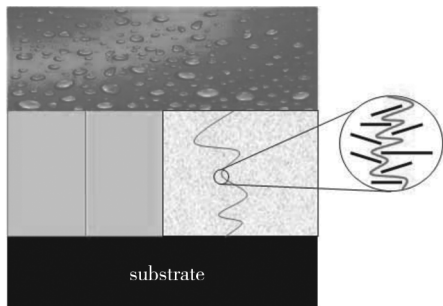


图 5 介质扩散示意

Fig. 5 Schematic representation of media diffusion

3 结论

1) 相对于传统颜料所需的含量,碳纳米管加入

量较少,且不影响涂层耐冲击与耐弯曲等基本力学性能,并提高了涂层的硬度。

2) 由于碳纳米管所具有的纳米效应,可增强涂层与金属之间的结合,因此添加碳纳米管有效增强了涂层与金属之间的结合。随着碳纳米管含量增加,附着力上升,其增幅却逐渐减小。

3) 在一定含量范围内,添加碳纳米管增加了涂层的致密性,减缓了腐蚀介质的扩散,提高了涂层的防腐蚀性能。超过一定含量后,由于碳纳米管良好的导电性,在涂层中形成了导电通路,降低了涂层的电屏蔽性。

参考文献

- [1] BARTON K. Protection Against Atmospheric Corrosion[M]. New York: Wiley,1976.
- [2] EL-HAMID D, BLUSTEIN G, DEYÁ M, et al. The Anticorrosive Performance of Zinc-free Non-toxic Pigment for Paints[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 127: 353—357.
- [3] ARMELIN E, MARTÍ M, LIESA F, et al. Partial Replacement

- of Metallic Zinc Dust in Heavy Duty Protective Coatings by Conducting Polymer [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69:26—30.
- [4] NG C B, SCHADLER L S, SIEGEL R W. Synthesis and Mechanical Properties of TiO_2 -epoxy Nanocomposites [J]. *Nanostructured Materials*, 1999 (12): 507—510.
- [5] SHI H, LIU F, YANG L, et al. Characterization of Protective Performance of Epoxy Reinforced with Nanometer-sized TiO_2 and SiO_2 [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62: 359—368.
- [6] LEWIS O D, CRITCHLOW G W, WILCOX G D, et al. A Study of the Corrosion Resistance of a Waterborne Acrylic Coating Modified with Nano-sized Titanium Dioxide [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 73: 88—94.
- [7] DHOKE S K, KHANNA A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of Nano-alumina Modified Alkyd Based Waterborne Coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74: 92—99.
- [8] RASHVAND M, RANJBAR Z. Effect of Nano-ZnO Particles on the Corrosion Resistance of Polyurethane-based Waterborne Coatings Immersed in Sodium Chloride Solution Via EIS Technique [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76: 1413—1417.
- [9] LEWIS O, CRITCHLOW G, WILCOX G, et al. A Study of the Corrosion Resistance of a Waterborne Acrylic Coating Modified with Nano-sized Titanium Dioxide [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 73: 88—94.
- [10] CALVERT P. Nanotube Composites: A Recipe for Strength [J]. *Nature*, 1999, 399: 210—211.
- [11] TREACY M, EBBESEN T, GIBSON J. Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes [J]. *Nature*, 1996, 381: 678—680.
- [12] LEE C J, PARK J, KANG S Y, et al. Growth and Field Electron Emission of Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 326: 175.
- [13] KHUN N W, TROCONIS B C R, FRANKEL G S. Effects of Carbon Nanotube Content on Adhesion Strength and Wear and Corrosion Resistance of Epoxy Composite Coatings on AA2024-T3 [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77: 72—80.
- [14] JEON H, PARK J, SHON M. Corrosion Protection by Epoxy Coating Containing Multi-walled Carbon Nanotubes [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19: 849—853.
- [15] DOWLING A, CLIFT R, GROBERT N, et al. *Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties* [R]. London: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report, 2004: 61—64.
- (上接第35页)
- [13] ZHANG G A, CHENG Y F. Micro-electrochemical Characterization and Mott-Schottky Analysis of Corrosion of Welded X70 Pipeline Steel in Carbonate/Bicarbonate Solution [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 55(1): 316—324.
- [14] TANG X, CHENG Y F. Micro-electrochemical Characterization of the Effect of Applied Stress on Local Anodic Dissolution Behavior of Pipeline Steel under Near-neutral pH Condition [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(5): 1499—1505.
- [15] LIU Z Y, LI X G, DU C W, et al. Local Additional Potential for Effect of Strain Rate on SCC of Pipeline Steel in an Acidic Soil Solution [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51: 2863—2871.
- [16] LIU Z Y, LI X G, CHENG Y F. Mechanistic Aspect of Near-neutral pH Stress Corrosion Cracking of Pipeline under Cathodic Polarization [J]. *Corrosion Science*, 2012, 55: 54—60.
- [17] LIU Z Y, LI X G, DU C W, et al. Stress Corrosion Cracking Behavior of X70 Pipe Steel in an Acidic Soil Environment [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 2251—2257.
- [18] 王炳英, 霍立兴, 王东坡, 等. X80 管线钢在近中性 pH 溶液中的应力腐蚀开裂 [J]. *天津大学学报*, 2007, 40(6): 757—760.
- WANG Bing-ying, HUO Li-xing, WANG Dong-po, et al. Stress Corrosion Cracking of X80 Pipeline Steel in Near-neutral pH Value Solutions [J]. *Journal of Tianjin University*, 2007, 40(6): 757—760.
- [19] LIU Z Y, LIN L, HUANG Y H, et al. Mechanistic Aspect of Non-steady Electrochemical Characteristic during Stress Corrosion Cracking of an X70 Pipeline Steel in Simulated Underground Water [C]//2014, NACE International. [s. l.]: NACE, 2014.
- [20] 刘智勇, 王长朋, 杜翠薇, 等. 外加电位对 X80 管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中应力腐蚀行为的影响 [J]. *金属学报*, 2011, 47(11): 1434—1439.
- LIU Zhi-yong, WANG Chang-peng, DU Cui-wei, et al. Effect of Applied Potential on Stress Corrosion Cracking of X80 Pipeline Steel in Simulated Yingtan Soil Solution [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, 47(11): 1434—1439.