

碳纳米管在防腐涂料中的研究进展

刘恒豪¹, 刘凌利^{2*}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610091; 2. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

摘要:碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)因其独特的一维纳米结构和优异的物理、化学性质, 将其掺杂于聚合物基体中制备防腐涂料, 可显著提升涂层的防腐性能。本文综述碳纳米管掺杂于不同聚合物基体制备防腐涂料的最新研究进展, 主要概述了聚苯胺复合型、聚吡咯复合型、聚氨酯复合型和环氧树脂复合型四大类, 总结了碳纳米管掺杂不同聚合物制备防腐涂料的特点, 分析了碳纳米管复合制备防腐涂料当前所面临的问题与挑战, 并展望其今后在防腐涂料工业化生产的应用前景。

关键词: CNTs; 防腐涂料; 高分子复合

引言

自 1991 年 Iijima 等^[1]发现碳纳米管以来, 碳纳米管因其具有独特的结构、优异的机械性能和电学性能而广泛应用于先进材料的制备^[2]。CNTs 可看成是由具有开放或封闭端的石墨烯组成无缝圆柱体, 按其壁层数分为单壁碳纳米管(SWNT)和多壁碳纳米管(MWNT)^[3]。1977 年 Heeger 等^[4]发现导电聚乙炔, 有机高分子不能作为导电材料的概念被彻底打破。此后, 导电聚合物逐渐成为科学研究的重点领域之一。在聚合物中掺杂碳纳米管, 可以提升复合材料的电导率和机械性能^[5,6], Spitalsky 等^[34]对 CNTs-聚合物的化学性能、机械性能、电化学性能及其加工过程进行了综述。Michael 等^[7]总结了碳纳米管在复合材料、涂料、薄膜、能源、生物技术等领域的应用概况。

材料腐蚀会对人体健康和环境产生不良影响, 同时会造成巨大的经济损失。据报道, 每年因腐蚀造成的经济损失占世界各国生产总值(GDP)的 3% 以上^[8~10]。防腐工作一直都是一项艰巨任务, 而使用防腐涂料是人们比较常采取的一种防腐措施。近年来在防腐涂料中, 复合型防腐涂料^[28,33,38,41]备受关注。常见复合型防腐涂料的基质有聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚氨酯(PU)和环氧树脂(EP)等类型; 常用作掺杂剂的有碳材料(炭黑、石墨烯、碳纳米管、金刚石等)^[11~13]、金属^[14]、黏土^[15~17]、硅酸盐^[18]、金属氧化物^[19,20]等。涂层中添加碳纳米管可提升涂层的防腐性能, 其作用机理主要有两个^[21~23]: (1) 碳纳米管在涂层内形成交织的网络结构, 以此减少涂层内部的空隙尺寸和增加涂层的致密性, 进而阻止腐蚀液的浸入, 起到耐腐蚀作用; (2) 由于碳纳米管的电化学性质, 其腐蚀电位比金属更正, 可以促进金属的钝化, 起到耐腐蚀作用。本文主要综述以碳纳米管为掺杂剂的复合型防腐涂料(聚苯胺复合型、聚吡咯复合型、环氧树脂复合型和聚氨酯复合型), 并指出其目前在应用中面临的挑战及展望其今后的应用发展前景。

1 复合材料

碳纳米管具有独特的物理、化学性能, 在聚合物体系中掺杂碳纳米管, 可提高聚合物体系的力学性能、电学性能等^[27,28,31], 表 1 列举了几类常见的防腐涂料。

1.1 CNTs-PANI 型

聚苯胺是一种本征型导电高分子, 因其原料易得、合成简单、无污染、质量轻等特点而常用于制备防

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.08.010
收稿: 2018-06-04; 修回: 2018-06-17;
作者简介: 刘恒豪(1994-), 四川南充人, 研究生, 主要研究纳米碳材料在防腐领域中的应用;
* 通讯联系人, E-mail: liulingli16@mails.ucas.ac.cn.

腐涂料,但其难溶于常见有机溶剂、难以加工成型、与金属的粘结性不好等特点也限制了其应用^[24~26]。Cynthia 等^[27]总结了碳纳米管-聚苯胺复合材料的制备过程及其在涂料、薄膜、化学传感器、电容器、燃料电池和电子设备等领域的应用前景。Madhan 等^[28]采取原位聚合的方法合成了 CNTs-PANI 复合涂层,并探究其对于低碳钢结构的腐蚀情况和机械性能的影响。结果表明:在其制备的纳米复合涂层中,碳纳米管在聚苯胺中形成有利于分散的核-壳结构(如图 1 所示:PCNT2:fCNTs-PANI(fCNTs:3mg·L⁻¹);PCNT3:fCNTs-PANI(fCNTs:5mg·L⁻¹);且其对于低碳钢具有良好的防腐效果。Yang 等^[29]和 Tian 等^[30]综述了聚苯胺纳米复合材料在防腐涂料中的应用。基于聚苯胺在溶剂中的分散性不好,而聚邻甲氧基苯胺(POA)在溶剂中分散性优于聚苯胺,Yeole 等^[31]用聚邻甲氧基苯胺取代聚苯胺,并与羧基化碳纳米管复合得到 CNTs-POA 型复合涂料。与聚苯胺型复合材料相比,其化学性质、物理机械性能基本没有改变,但是电化学性能有所下降(其导电率下降),其制备 CNTs-POA-EP 型涂料的导电率在 25℃时为 $3.4 \times 10^{-2} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ (CNTs:5%(wt))。POA/PANI 混合型的导电率较纯净的 POA 高,且与纯净的 PANI 导电率相差无几,但目前还未有人报道关于 CNTs-POA/PANI 复合材料的研究工作。

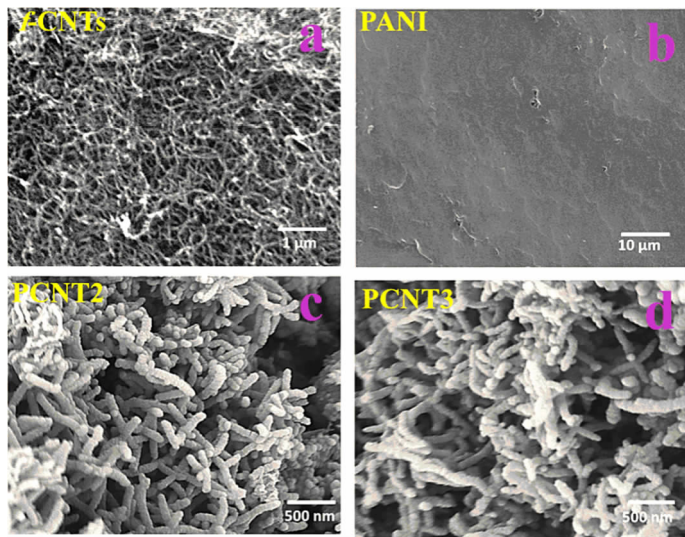


图 1 低碳钢上涂层中(a)fCNTs、(b)PANI、(c)PCNT2 和(d)PCNT3 的 SEM 图^[28]

Figure 1 Optical microscope images SEM of low carbon steel substrates with various coatings of (a)fCNTs, (b)PANI, (c)PCNT2 and (d)PCNT3^[28]

1.2 CNTs-PPy 型

聚吡咯是一类杂环导电高分子,可提高金属基体的腐蚀电位,降低腐蚀速率。Ionita 等^[32]基于分子力学与分子动力学提出的计算模型,可预测表面改性(磺化与羧基化)单壁碳纳米管-聚吡咯(fCNTs-PPy)型复合材料的机械性能,并进行实验以评估复合涂层防腐蚀特性的增强效果,其结果表明:改性后的碳纳米管分散在复合涂层中可增加其机械性能;杨氏模量通常随着 CNTs 含量的增加而增加,fCNTs-PPy 的杨氏模量为 4.15~4.61GPa,较单纯的 PPy,增加了 55.4%~72.6%;且添加微量的改性碳纳米管,其导电率也明显增强,提升了防腐性能。Ashassi-Sorkhabi 等^[33]利用超声电化学方法探究了在 CNTs-PPy 型复合涂料中添加壳聚糖制备纳米复合膜材料。其结果表明:添加壳聚糖的 CNTs-PPy 型复合膜较未加的 CNTs-PPy 型复合膜及壳聚糖-聚吡咯型复合膜的防腐性能有所增加;通过 SEM 观察到 CNTs-PPy-壳聚糖薄膜具有非常致密和紧凑的结构(见图 2),可将其作为抵抗腐蚀性物质的物理屏障,优化防腐性能。从绿色环保的角度来看,应用具有良好生物相容性的壳聚糖做掺杂剂进行防腐,在未来新型环保防腐涂料中拥有广阔应用空间。

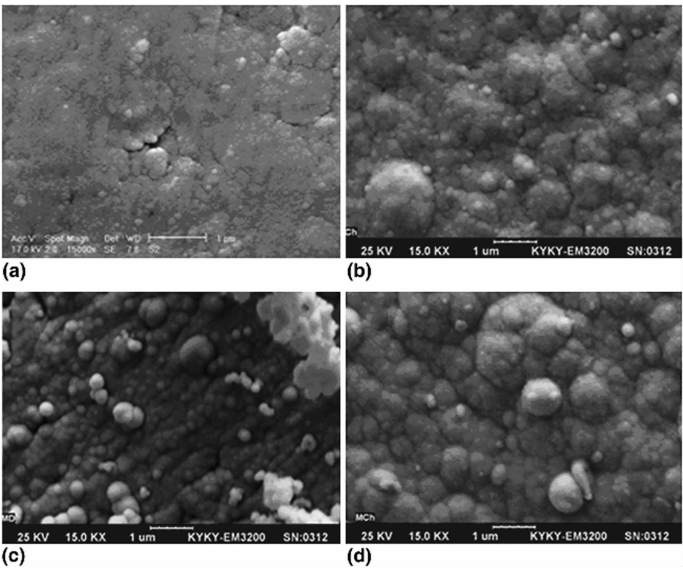


图 2 St-12 钢上(a)PPy、(b)PPy-壳聚糖、(c)MWNTs-PPy 和(d)MWNTs-PPy-壳聚糖涂层的 SEM 图(放大 15000 倍)^[33]
Figure 2 Optical microscope images SEM of St-12 substrates with various coatings of (a)PPy,
(b)PPy-chitosan, (c) MWNTs-PPy and (d) MWNTs-PPy-chitosan(amplification 15000)^[33]

2 其它复合型

聚氨酯(PU)因其独特的性质,可作为许多纳米复合材料的基质,在不同领域得到广泛研究,如涂料、油漆、结构材料、弹性体和粘合剂^[35~37]。Ding 等^[38]采取原位聚合法制备了碳纳米管-聚氨酯型复合材料,电导率测试表明,随着 MWNT 负载量从 1.0%(wt)增加到 10.0%(wt),其膜电阻从 $10^{10}\Omega$ 降低到 $10^3\Omega$,电导率与 MWCNT 负载量呈正相关,且随 MWNT 负载量的增加而显著增大。Wei 等^[39]采取原位聚合方法制备 MWNT-PU 复合涂层,发现 MWNT 均匀分散在 PU 中,可形成一个阻挡层,既阻碍腐蚀性离子的渗透,同时也提供导电性通道,提升了其防腐性能及热稳定性。Naik 等^[40]研究碳纳米填料(CNs)对超支化聚氨酯醇酸树脂涂料(HBUA)的防腐和物理力学性能的影响,其向体系中添加一种表面活性剂(Nonidet-P40),通过 HBA 树脂的 π - π 堆叠和氢键与 CNs 的电子云相互作用,使 CNs 在 HBUA 基质中良好分散(见图 3)。结果表明,CNTs-HBUA 型复合材料的防腐性能增强。目前,对纳米碳材料在超支化聚合物体系中的分散及相关复合涂层的制备研究还较少,今后的研究可从此方面展开。

表 1 几类常见防腐涂料
Table 1 Some common anticorrosion coatings

涂料体系	复合材料	制备方法	优点
聚苯胺薄膜	fCNTs-PANI	化学/电化学聚合	优异的防腐性能 ^[28,42]
环氧体系	fCNTs-POA	化学氧化聚合	溶解性能好、可加工、可渗透 ^[31]
环氧体系	CNTs-PANI	溶液共混	耐高温、耐化学试剂、优良的附着力 ^[43,44]
聚吡咯薄膜	fCNTs-PPy	恒电流法	优异的防腐性能,分散较好 ^[32]
聚吡咯薄膜	CNTs-PPy-Chitosan	超声电化学法	防腐性能好,分散性好 ^[33]
聚氨酯体系	CNTs-HBUA	原位聚合法	防腐性能较好、分散较好 ^[38,39]
环氧体系	CNTs-Inhibitor	逐层沉积法	防腐性能较好、易加工 ^[41]

环氧树脂型防腐材料具有密实、抗水、抗渗漏好、高强度、强附着力、常温操作、加工简单等优点。

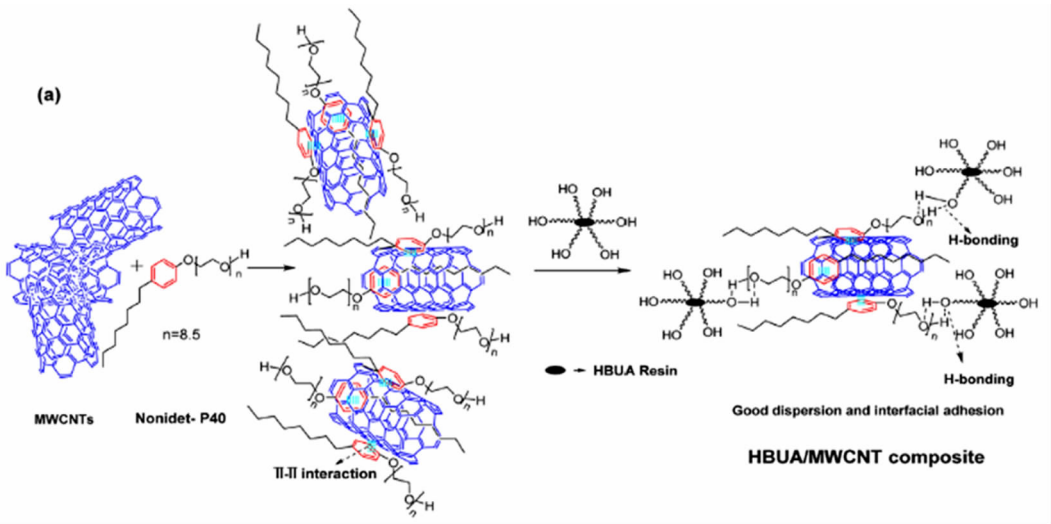


图 3 MWCNT-HBUA 复合材料的 π - π 相互作用和氢键相互作用^[40]

Figure 3 Schematic diagram of MWCNT-HBUA composites' π - π and hydrogen bond interaction^[40]

Yeole 等^[41] 采用三步沉积法,在十二烷基硫酸钠表面改性后的 CNTs 上沉积一层聚吡咯;再沉积一层缓蚀剂(2-巯基苯并噻唑);最后沉积一层聚丙烯酸,得到一个类似 LbL 封装的纳米容器(见图 4),探究了其在环氧防腐体系中的防腐性能。结果表明,纳米容器-环氧体系比单纯的环氧体系的防腐性能好,这是由于纳米容器与腐蚀环境之间的相互作用,纳米容器释放的纳米颗粒填堵涂层中的微孔使其对腐蚀剂的阻隔性能增加,最终表现出更加优异的防腐性能。

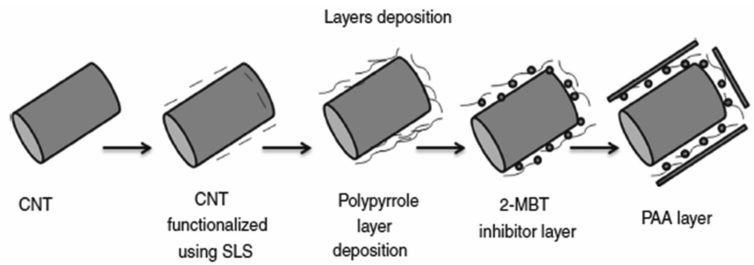


图 4 三步沉积法合成纳米容器^[41]

Figure 4 Schematic diagram of synthesis nano container with three-stepsedimentation method^[41]

3 结语

纳米管因其轻质、高强度和优异的电化学性质等特点而具有很高的应用价值。但实际的生产中仍有一些问题亟待解决:(1)其常规生产能耗高,生产成本低;(2)由于分子间的范德华力,CNTs 易团聚而分散不好;(3)碳纳米管与高分子材料表面的作用机理还研究得不透彻;(4)复合涂料的工业生产工艺有待优化改进。基于 CNTs 制备问题,Meng 等^[45] 以单一的 MOFs 同时作为热解过程中的催化剂和碳源,可控制备 CNTs,提出了一条简便、普适、高产制备 CNTs 的方法;针对 CNTs 分散问题,主要是通过碳纳米管的表面功能化改性、寻找合适的溶剂和化学修饰聚合物基体等三个方面着手解决。只有解决上述问题,才能解决最终的生产工艺问题并探寻出最佳工业化生产条件。诚然,在整个过程中绿色环保是必须要考虑的因素,寻求绿色试剂,探索绿色生产工艺,制备绿色环保的 CNTs-聚合物复合防腐涂料,将是今后的主要研究方向。

参考文献:

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, 354(6348):56~58.
- [2] Wu T M, Lin Y W, Liao C S. *Carbon*, 2005, 43(4):734~740.
- [3] Gogotsi Y. *Carbon*, 2009, 47(15):3585~3586.
- [4] Shirakawa H, Louis E J, Macdiarmid A G. *J Chem Soc*, 1977, 16 (16):578~580.
- [5] Gupta K, Jana P C, Meikap A K. *Synth Met*, 2010, 160 (13):1566~1573.
- [6] Wang H L, MacDiarmid A G, Wang Y Z. Epstein. *Synth Met*, 1996, 78(1):33~37.
- [7] Volder M D, Tawfick S, Baughman R H. *Science*, 2013, 339(6119):535~539.
- [8] Renner F U, Stierle A, Dosch H. *Nature*, 2006, 439(7077):707~710.
- [9] Stierle A. *Sci*, 2008, 321(5887):349~350.
- [10] Hao L, Zhang S, Dong J. *Corros Sci*, 2011, 53(12):4187~4192.
- [11] Chang K C, Hsu C H, Lu H I. *Express Polym. Lett*, 2014, 8(4):243~255.
- [12] Chang K C, Ji W F, Li C W. *Express Polym. Lett*, 2014, 8(12):908~919.
- [13] Li Y, Yang Z, Qiu H. *J Mater Chem A*, 2014, 2(34):14139~14145.
- [14] Kalendová A, Veselý D, Kohl M. *Prog Org Coat*, 2015, 78:1~20.
- [15] Tomić M, Dunjić B, Bajat J. *Prog Org Coat*, 2014, 77:518~527.
- [16] Chang C M, Lee T Y, Weng C J. *J Mater Chem A*, 2013, 1(46):14719~14728.
- [17] Tomić M, Dunjić B, Bajat J. *J Coat Technol Res*, 2016, 13(3):439~456.
- [18] Canosa G, Alfieri P V, Giudice C A. *Prog Org Coat*, 2012, 73:178~185.
- [19] More A, Mhaske S. *Prog Org Coat*, 2016, 99:240~250.
- [20] Khemasiri N, Chananonawathorn C, Horprathum M. *Adv Mater Res*, 2013, 802: 242~246.
- [21] 张刚, 李绍禄, 陈小华等. *中国有色金属学报*, 2003, 13(4): 996~1000.
- [22] 王健雄, 陈小华, 彭景翠等. *腐蚀与防护*, 2002, 23(1): 6~9.
- [23] 林文松, 周细应, 王思等. *材料科学与工程学报*, 2005, 23(2): 218~220.
- [24] Nguyen T D, Nguyen T A, Pham M C. *J Electron. Mater*, 2004, 33(2):225~234.
- [25] 齐圣光, 陈庆礼, 任碧野等. *涂料工业*, 2006, 36(7): 4~7.
- [26] 刘谊君. *涂料工业*, 2007, 37(6):16~18.
- [27] Oueiny C, Berlioz S, Perrin F X. *Prog Polym Sci*, 2014, 39(4):707~748.
- [28] Kumar A M, Gasem Z. *Prog Org Coat*, 2015, 78(4):387~394.
- [29] Yang C L, Wei H G, Guan L T. *J Mater Chem A*, 2015, 3(29):14929~14941.
- [30] Tian Z, Yu H, Wang L. *RSC Adv*, 2015, 45(46):28195~28208.
- [31] Yeole K, Mahajan L, Mhaske S. *Polym Compos*, 2015, 36(8):1477~1485.
- [32] Ionita M, Pruna A Pruna. *Prog Org Coat*, 2011, 72(4):647~652.
- [33] Ashassi-Sorkhabi H, Bagheri R, Rezaei M B. *J Mater Eng Perform*, 2015, 24(1):385~392.
- [34] Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(3): 357~401.
- [35] Guo Z H, Lee S E, Kim H. *Acta Mater*, 2009, 57(1):267~277.
- [36] Guo Z H, Park S, Wei S Y. *Nanotechnology*, 2007, 18(335704):5~7.
- [37] Zhong G F, Warner J H, Fouquet M. *ACS Nano*, 2012, 6(4):2893.
- [38] Ding D, Wei H, Zhu J. *Energy Environ Focus*, 2014, 3 (1):85~93.
- [39] Wei, H G Ding D W, Wei S Y. *J Mater Chem A*, 2013, 1(36):10805~10813.
- [40] Naik R B, Jagtap S, Ratna D. *Prog Org Coat*, 2015, 87:28~35.
- [41] Yeole K, Agarwal IP, Mhaske S. *J Coat Technol*, 2016, 13(1):1~10.
- [42] Hermas A E, Salam M A, Al-Juaid S. *Prog Org Coat*, 2013, 76(12):1810~1813.
- [43] Deshpande P, Vathare S, Vagge S. *Chem Pap*, 2013, 67(8):1072~1078.
- [44] Xu J, Yao P, Jiang Z. *J Appl Polym Sci*, 2012, 125(S1):334~341.
- [45] Meng J S, Niu C J, Xu L H. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(24):8212~8221.

Research Progress of Carbon Nanotubes in Anticorrosion Coatings

LIU Heng-hao¹, LIU Ling-li^{2*}

(1. *Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610091, China;*

2. *Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China*)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) have unique one-dimensional nanostructure and meaningful physical and chemical properties. It is doped with polymers to prepare anticorrosion paints, which could significant improve the anticorrosive performance of coatings. The recent research progress of CNTs doped with various polymers, including polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy), polyurethane (PU) and epoxy resin (EP) to prepare polymer composites anticorrosive coatings are reviewed. The properties of these coatings are summarized, and the challenges and problems of preparing CNTs composites anticorrosion paints are pinpointed. In addition, its perspective applications in anticorrosive industries are forecasted.

Key words: Carbon nanotubes; Anticorrosive coatings; Polymer composite