

引用格式:童庆玲,崔豹,杨建军,等.硬脂酸/壳聚糖修饰多壁碳纳米管制备水性环氧复合涂层及防腐性能[J].材料工程,2026,54(9):183-191.

TONG Qingling, CUI Bao, YANG Jianjun, et al. Preparation and anticorrosive properties of waterborne epoxy composite coating with stearic acid/chitosan modified multi-wall carbon nanotubes[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(9): 183-191.

硬脂酸/壳聚糖修饰多壁碳纳米管制备水性环氧复合涂层及防腐性能

童庆玲,崔豹,杨建军*,吴庆云,吴明元,张建安,刘久逸

(安徽大学 化学化工学院 安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室,合肥 230601)

摘要:为提高环氧树脂防腐涂层对金属基材防护的持久性,以戊二醛为交联剂,采用表面沉积交联法将壳聚糖吸附包裹在多壁碳纳米管表面,然后通过水溶性偶联剂1-乙基-(3-二甲氨基基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC·HCl)接枝硬脂酸,合成出硬脂酸/壳聚糖修饰的多壁碳纳米管(SA/CS-CNTs)。将SA/CS-CNTs与水性环氧树脂共混制备出水性环氧防腐涂料。对SA/CS-CNTs结构进行了表征,对涂层的耐腐蚀性能进行探究。结果表明,添加0.5%(质量分数)SA/CS-CNTs的环氧树脂防腐性能最佳。与纯水性环氧树脂相比,其低频阻抗值提高了约5个数量级,缓蚀效率可达99.66%,水接触角可达104.2°;腐蚀电流密度从 $4.17 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 减小到 $1.44 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,腐蚀电位增加了0.39 V;在3.5%的NaCl溶液中浸泡96 h后,低频阻抗模量值仍高于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

关键词:多壁碳纳米管;壳聚糖;硬脂酸;水性环氧树脂;金属防腐

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000510 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000510

中图分类号: TB34;TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)09-0183-09

Preparation and anticorrosive properties of waterborne epoxy composite coating with stearic acid/chitosan modified multi-wall carbon nanotubes

TONG Qingling, CUI Bao, YANG Jianjun*, WU Qingyun, WU Mingyuan, ZHANG Jian'an, LIU Jiuyi

(Anhui High Performance Engineering Laboratory of Water-based Polymer Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract: To improve the corrosion resistance of waterborne epoxy coating, chitosan is adsorbed onto the surface of multi-walled carbon nanotubes via surface-deposition crosslinking with glutaraldehyde as the crosslinking agent. Then, stearic acid has been grafted using a water-soluble coupling agent, 1-ethyl-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC·HCl), to synthesize stearic acid/chitosan-modified multi-walled carbon nanotubes (SA/CS-CNTs). Aqueous epoxy anticorrosive coatings are prepared by blending SA/CS-CNTs with aqueous epoxy resin. The structure of SA/CS-CNTs has been characterized, and the corrosion resistance performances of the coatings have been explored. The results show that the epoxy resin with 0.5% (mass fraction) SA/CS-CNTs filler has the best corrosion resistance. Compared with the pure waterborne epoxy coating, its low-frequency impedance modulus is increased by about 5 orders of magnitude, the corrosion inhibition efficiency increases to 99.66%, and the water contact angle reaches 104.2°. The corrosion potential increases by 0.39 V, and the corrosion current density decreases from $4.17 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ to $1.44 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. After being immersed in 3.5% NaCl solution for 96 h, its impedance modulus is still above $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Key words: multi-walled carbon nanotubes; chitosan; stearic acid; waterborne epoxy resin; metal corrosion protection

表 1 水性环氧涂料配方

Table 1 Formula of waterborne epoxy coating

Sample	CNT category	EP/g	Curing agent/g	Filler/g	H ₂ O/g	Anhydrous ethanol/mL	Defoamer/g
EP		4	2	0	0	0	0.1
CCNTs/EP	0.5%CS-CNTs	4	2	0.03	1.5	0	0.1
SCCNTs/EP1	0.3%SA/CS-CNTs	4	2	0.018	0	0.9	0.1
SCCNTs/EP2	0.5%SA/CS-CNTs	4	2	0.03	0	1.5	0.1
SCCNTs/EP3	0.7%SA/CS-CNTs	4	2	0.042	0	2.1	0.1

后加入 2 g 环氧固化剂和少量消泡剂,搅拌 20 min,得到水性环氧复合涂料,标记为 CCNTs/EP、SCCNTs/EP1、SCCNTs/EP2、SCCNTs/EP3。按照上述方法制备纯 EP 涂料作为对照组,记为 EP。采用砂纸对马口铁打磨处理,将环氧复合涂料用线棒涂布器均匀涂覆于马口铁上(涂膜厚度约 100 μm),70 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内固化 24 h。

1.3 测试与表征

1.3.1 结构测试

采用 Nexus-870 傅里叶变换红外光谱仪对样品的主要化学结构进行分析,溴化钾压片法制样,波长范围:500~4000 cm^{-1} 。采用 Via-Reflex 激光拉曼光谱仪表征样品的碳结构分离程度,将样品研磨后均匀平铺于载玻片凹槽中,扫描范围 500~3500 cm^{-1} ,激发波长为 532 nm。采用 Escalab-250 型 XPS 表征样品表面元素的化学结合状态。采用 Regulus-8230 型 SEM 观察样品的微观形貌,将样品粘到导电胶带上,并溅射镀金 10 s。采用 DSA10-MK2 接触角测量仪对表面平整的涂膜进行水接触角测试,每个涂膜测试 3 次,取其中间值。

1.3.2 涂层性能分析

按照标准 GB/T 1732—1993、GB/T 6739—1996、GB/T 9286—1998,采用 QHQ 铅笔硬度计、KX-DB-501 冲击实验机、QFH 附着力测试仪对涂膜的耐冲击强度、铅笔硬度以及附着力测试。将一定质量的涂膜在超纯水中浸泡 24 h 后,取出分别称量其质量,根据公式(1)计算涂膜的吸水率:

$$Q = \frac{M - m}{M} \times 100\% \quad (1)$$

式中:Q 代表吸水率,%;M 代表吸水后涂膜样品的质量,g;m 代表吸水前涂膜样品的质量,g。

1.3.3 电化学测试

采用 CHI660E 电化学工作站进行测试,运用三电极系统,即涂覆的钢板作为工作电极(表面积为 1 cm^2 ,背面用油性重防腐环氧树脂封装),饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为对电极,在 3.5% NaCl 溶液中测试涂层的动电位极化(Tafel)曲线和电化学阻抗

谱(EIS),并通过 ZsimpWin 软件拟合分析数据。

1.3.4 涂层耐盐雾性测试

将制得的水性环氧涂料涂覆在打磨后的马口铁上,并进行画“ $\times$ ”处理,放置于盐雾测试箱中进行盐雾老化测试,测试温度保持在 35 $^{\circ}\text{C}$ 左右,喷雾溶液为 5% 的 NaCl 溶液,采用连续性喷雾方式。

2 结果与分析

2.1 结构表征分析

2.1.1 SEM 分析

图 2 为样品的 SEM 图。图 2(a)~(d)为 CNTs、SA/CS-CNTs 的微观形貌图。纯 CNTs 为规则的管状结构,表面较为光滑,管间紧密缠绕(图 2(a))。经过 CS 沉积和 SA 接枝后,CNTs 的分散性有了明显改善(图 2(c)),这可能是由于 CS 和 SA 降低了管之间的范德瓦耳斯力。由 SA/CS-CNTs 的放大图(图 2(d))可看出,CNTs 管壁变得粗糙,与纯 CNTs 相比(图 2(b)),SA/CS-CNTs 的直径增加了约 10~20 nm。

图 2(e)~(i)为 EP、CCNTs/EP、SCCNTs/EP 的涂层断裂面 SEM 图。如图 2(e)所示,交联固化后的 EP 涂层表面呈现出大量孔径不同的微孔,腐蚀介质可以穿透孔洞与金属基材直接接触。如图 2(f)所示,CS 的添加能够有效填补孔洞并缩小孔径,但涂层表面并不平整。如图 2(g)~(i)所示,SCCNTs/EP1 孔洞的填补较为有限,可能是填料添加量较少;SCCNTs/EP3 涂层填料添加量较多,导致局部团聚,断面粗糙度增大,出现少量微孔缺陷,表明该涂层对腐蚀性介质的抵抗力较差;而 SCCNTs/EP2 涂层表面纹理清晰,平整致密,无明显孔隙。以上分析表明:SA-CS/CNTs 复合材料可以对腐蚀性介质的渗透起到阻隔作用,可提高涂层的缓蚀效果,但过多或过少 SA-CS/CNTs 复合材料的添加都不利于环氧涂层防腐性能的提升。

2.1.2 红外光谱分析

图 3 是 CNTs、CS、CS-CNTs、SA/CS-CNTs 的红

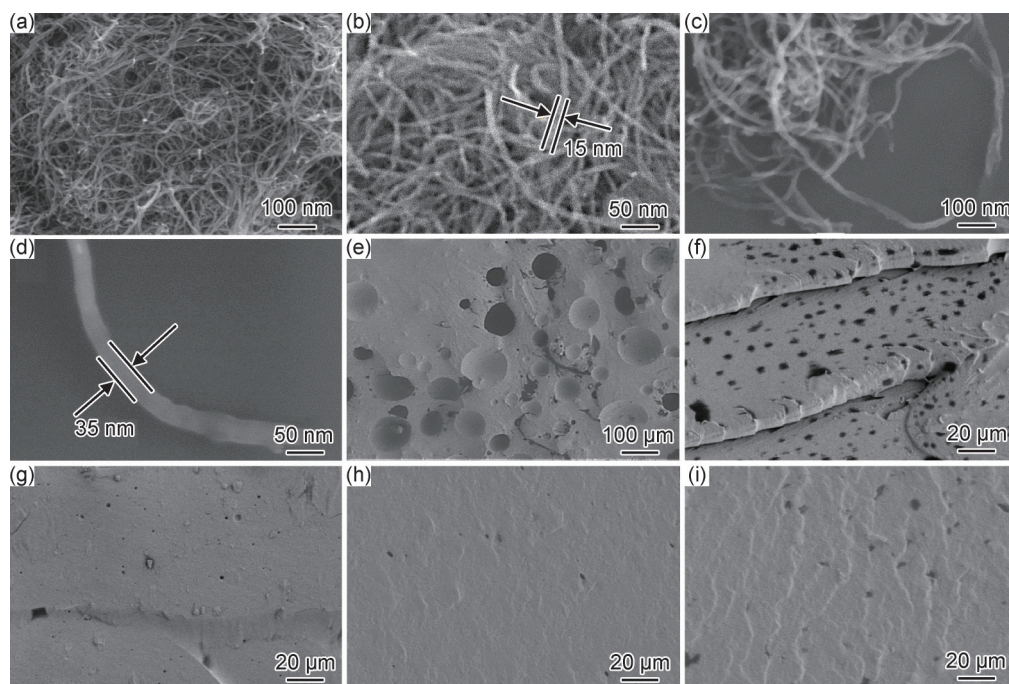


图2 样品的SEM图

形貌:(a),(b)CNTs;(c),(d)SA-CS/CNTs;断裂面:(e)EP;(f)CCNTs/EP;(g)SCCNTs/EP1;(h)SCCNTs/EP2;(i)SCCNTs/EP3

Fig.2 SEM photographs of samples

Morphology:(a),(b)CNTs;(c),(d)SA-CS/CNTs;fracture surfaces:(e)EP;(f)CCNTs/EP;
(g)SCCNTs/EP1;(h)SCCNTs/EP2;(i)SCCNTs/EP3

外光谱图。CNTs的特征峰出现在1380、1569、1795、3396 cm^{-1} ,分别代表C—OH伸缩振动、芳环C=C振动、C=O伸缩振动、—OH伸缩振动。CS的红外光谱,以3400 cm^{-1} 为中心的强波段和宽频带峰可归因于—OH基团与N—H伸缩振动重叠,1100~900 cm^{-1} 范围内的峰是由于多糖骨架,包括糖苷键、C—O和C—O—C伸缩振动,1383 cm^{-1} 的峰归因于C—N伸缩振动^[16]。用CS修饰后,CS-CNTs在898、1402、3118 cm^{-1} 处出现新峰,分别归因于CS中C—O—C、C—N、N—H伸缩振动峰,且1560 cm^{-1} 出现C=N伸缩振动峰,这是由于CS与戊二醛发生席夫碱反应,表明CS成功沉积交联在CNTs表面。CS-CNTs复合材料接枝SA后,3118 cm^{-1} 处的N—H和1402 cm^{-1} 处C—N伸缩振动峰消失,1632 cm^{-1} 处出现酰胺I带特征峰,表明SA成功接枝形成酰胺键。此外,2920、2853 cm^{-1} 处峰值增强,归因于SA长分子链中甲基和亚甲基的伸缩振动^[17],证实了成功制备出SA/CS-CNTs。

2.1.3 XPS分析

图4为CNTs、CS-CNTs、SA/CS-CNTs的XPS谱图。由图4(a)可知,CNTs含有C、O元素,而CS-CNTs、SA/CS-CNTs均出现了新元素N,这与CS分子中的N原子有关。如图4(b)所示,CS-CNTs的C 1s谱可以拟合到284.8 eV(C=C)、285.1 eV(C—C)、

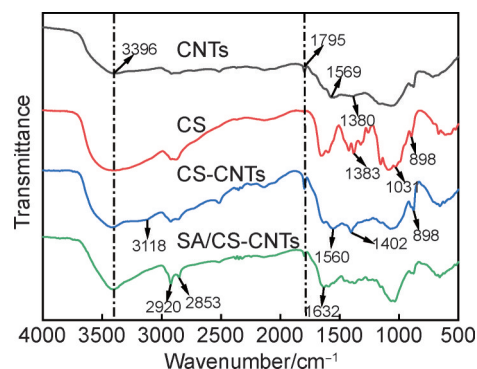


图3 样品的红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of samples

285.7 eV(C—N)、286.4 eV(C—O—C)、287.2 eV(C=N/C=O)、288.7 eV(O=C—O),其中C—N, C—O—C源自CS分子^[18];且图4(c)中CS-CNTs的N 1s可以拟合到399.7 eV(C—N)、400.1 eV(—NH₂)、401.2 eV(C=N),C=N是由于CS分子与戊二醛发生席夫碱反应从而形成交联得到,这与FT-IR分析一致。由图4(d)可知,SA修饰后,C—C的含量增加,C—N的含量减少,且出现新拟合峰288.5 eV(O=C—N),表明SA接枝到CS上形成酰胺键;如图4(e)所示,SA/CS-CNTs的N 1s谱可以拟合出399.9 eV(O=C—N/C—N),进一步表明成功制备了该复合材料。

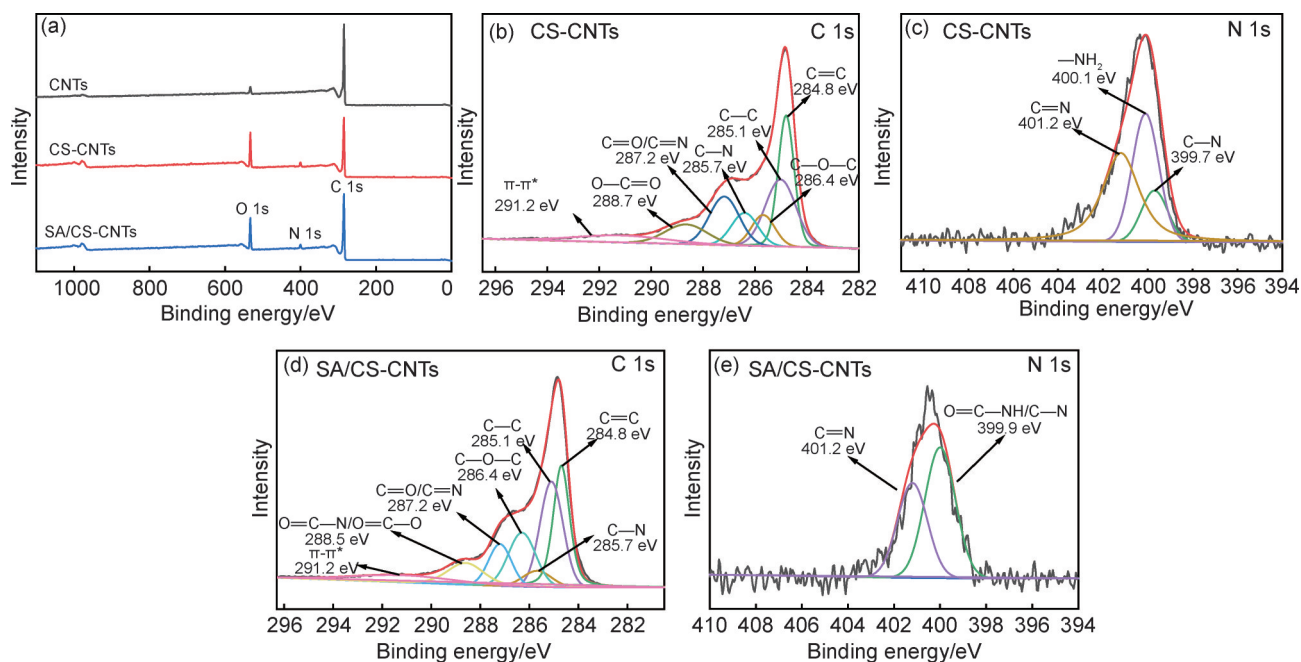


图4 CNTs,CS-CNTs和SA/CS-CNTs的XPS谱图

(a)总谱;(b)CS-CNTs的C 1s谱;(c)CS-CNTs的N 1s谱;(d)SA/CS-CNTs的C 1s谱;(e)SA/CS-CNTs的N 1s谱

Fig.4 XPS spectra of CNTs,CS-CNTs,and SA/CS-CNTs

(a)survey spectra;(b)C 1s spectrum of CS-CNTs;(c)N 1s spectrum of CS-CNTs;

(d)C 1s spectrum of SA/CS-CNTs;(e)N 1s spectrum of SA/CS-CNTs

2.1.4 拉曼分析

图5为CNTs、CS-CNTs、SA/CS-CNTs的拉曼光谱,通过Raman光谱研究修饰前后CNTs的碳结构变化。由图5可知,1348、1588 cm^{-1} 为中心处的2个不同峰为D峰和G峰,分别代表官能团中 sp^3 碳原子的振动和 sp^2 碳原子的面内伸缩振动^[19]。通常,用D峰和G峰波段积分面积之比 I_D/I_G 来评估碳材料缺陷的程度^[20]。与CNTs相比,CS-CNTs和SA/CS-CNTs的D峰和G峰位置基本保持不变,CS-CNTs的 I_D/I_G 由原始的1.13降到0.88,表明CS通过静电作用沉积在CNTs表面后并没有引入缺陷;接枝SA后, I_D/I_G 增加到了1.17,说明SA/CS-CNTs具有更高的无序水平,进一步提高了CNTs的分散性。以上分析表明经CS

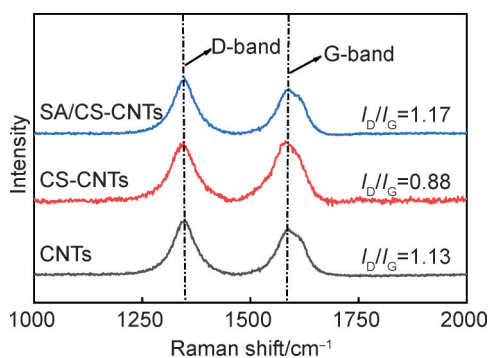


图5 CNTs,CS-CNTs、SA/CS-CNTs的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra of CNTs,CS-CNTs,and SA/CS-CNTs

和SA共同修饰后,CNTs的基本结构几乎没有破坏。

2.2 水接触角分析

图6为EP、CCNTs/EP、SCCNTs/EP涂层的水接触角图。由图6可知,纯EP涂层的水接触角为63.1°,涂层具有亲水性,腐蚀介质和水分子极易渗透;CCNTs/EP涂层因填料的加入改善了涂层缺陷,水接触角增大至78.1°。SCCNTs/EP复合涂层的水接触角均增大且都表现出疏水性(水接触角 $>90^\circ$),其中SCCNTs/EP2涂层的水接触角最大,为104.2°。这源于SA的长分子链结构能够降低涂层表面张力,使得

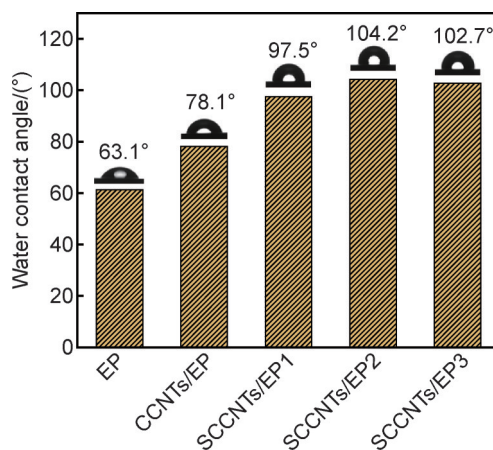


图6 涂层的水接触角

Fig.6 Water contact angles of coatings

疏水表面和腐蚀性介质的接触面积减少,有效阻止了腐蚀性介质的吸附,延缓其进入涂层内部的时间。

2.3 涂层的物理性能分析

表 2 是 EP、CCNTs/EP、SCCNTs/EP 涂层的附着力、硬度、耐冲击、吸水率测试结果。由表 2 可知,CCNTs/EP、SCCNTs/EP 涂层的附着力都为 0 级,填料的加入增强了涂层的交联密度,使涂层与金属基材连接更加牢固;SCCNTs/EP 涂层的铅笔硬度都为

3H,可抵抗外界划伤;SCCNTs/EP2 和 SCCNTs/EP3 涂层的耐冲击效果最佳,确保涂层在受到巨大冲击时仍能保持涂层完整;SCCNTs/EP2 涂层的吸水率从 EP 的 11.34% 降低到 3.75%,对腐蚀性介质的屏蔽作用最强。综合来看,SCCNTs/EP2 的物理性能最佳,附着力 0 级,耐冲击强度 45 kg·cm。可改善涂层的分层和剥落现象,提高涂层的耐腐蚀性和力学性能。

表 2 EP、CCNTs/EP、SCCNTs/EP 涂层的物理性能

Table 2 Physical properties of EP,CCNTs/EP, and SCCNTs/EP coatings

Sample	Adhesion/grade	Hardness	Impact resistance/(kg·cm)	Water absorption/%
EP	1	2H	40	11.34
CCNTs/EP	0	2H	40	5.96
SCCNTs/EP1	0	3H	40	4.78
SCCNTs/EP2	0	3H	45	3.75
SCCNTs/EP3	0	3H	45	4.04

2.4 涂层极化曲线分析

利用外推法使得阴极和阳极曲线拟合后的 2 条直线相交,其交点的横纵坐标分别对应于 I_{corr} 和 E_{corr} 。 R_p 可由式(2)Stream-Geary 方程计算得到^[21],缓蚀效率 η 计算如式(3)所示。

$$R_p = \frac{K_a K_c}{2.303(K_a + K_c)I_{\text{corr}}} \tag{2}$$

$$\eta = \frac{I_{\text{corr,EP}} - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr,EP}}} \times 100\% \tag{3}$$

式中: $I_{\text{corr,EP}}$ 为纯 EP 涂层的腐蚀电流密度; I_{corr} 为待测样品的腐蚀电流密度; R_p 为涂层极化电阻; K_a 、 K_c 分别为阳极和阴极 Tafel 斜率。

图 7 是室温下 EP、CCNTs/EP 和 SCCNTs/EP 复合涂层在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 96 h 的极化曲线。表 3 是所有复合涂层的电化学参数的数据分析。一般涂层的腐蚀电流密度越低,腐蚀电位越高,涂层极化电阻越大,其耐腐蚀性越好。由表 3 可知,相较于纯 EP 涂层,CCNTs/EP 和 SCCNTs/EP 涂层的 I_{corr} 均有所下降,而 E_{corr} 和 η 均有所增加。其中,SCCNTs/EP2 涂层的 I_{corr} 为 $1.44 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,比纯 EP 涂层($4.17 \times$

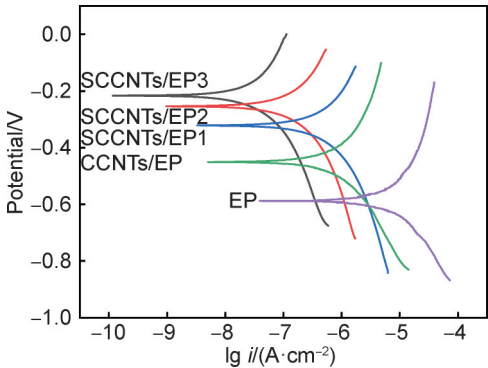


图 7 涂层在 3.5% NaCl 中浸泡 96 h 的极化曲线
Fig.7 Polarization curves of coatings immersed in 3.5% NaCl solution for 96 h

$10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)减小了约 2.5 个数量级; E_{corr} 为一 0.21 V,比纯 EP 增加了 0.39 V;缓蚀效率从 89.50% 增大到 99.66%。 R_p 反映了涂层的物理阻隔性能,SCCNTs/EP2 涂层的 R_p 值最大,为 $1.81 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,显著高于纯 EP 涂层 ($5.69 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 和 CCNTs/EP 涂层 ($6.20 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。以上数据表明,与纯 EP、CCNTs/EP 复合涂层相比,SCCNTs/EP 复合涂层在金属基材表面具有优异的防腐性能。

表 3 EP、CCNTs/EP、SCCNTs/EP 涂层的极化参数

Table 3 Polarization parameters of EP,CCNTs/EP, and SCCNTs/EP coatings

Sample	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$K_a/(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$K_c/(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\eta/\%$
EP	-0.60	4.17×10^{-6}	0.1078	-0.1106	5.69×10^3	
CCNTs/EP	-0.45	4.38×10^{-7}	0.1218	-0.1285	6.20×10^4	89.50
SCCNTs/EP1	-0.31	2.17×10^{-7}	0.1371	-0.1278	2.32×10^5	94.80
SCCNTs/EP2	-0.21	1.44×10^{-8}	0.1273	-0.1139	1.81×10^6	99.66
SCCNTs/EP3	-0.24	6.42×10^{-8}	0.1321	-0.1222	4.29×10^5	98.46

2.5 涂层电化学阻抗谱(EIS)分析

图8显示了不同浓度梯度的涂层样品在3.5%的NaCl溶液中浸泡不同时间的EIS测试结果。一般奈奎斯特图中容抗弧半径越大,伯德图中低频阻抗模量($|Z|_{0.01\text{Hz}}$)越大,涂层耐腐蚀性能越好。由奈奎斯特图可看出,不同浸泡时间下,SCCNTs-EP2涂层的容抗

弧半径最大,表明其对腐蚀性介质的阻挡作用最大。由伯德图可知,纯EP涂层的初始 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 为 $8.31 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,CCNTs-EP涂层的($|Z|_{0.01\text{Hz}}$)为 $4.60 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,SCCNTs-EP2涂层的($|Z|_{0.01\text{Hz}}$)为 $1.50 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$,表明添加CS-CNTs和SA/CS-CNTs填料都可以显著提高涂层的防腐性能。

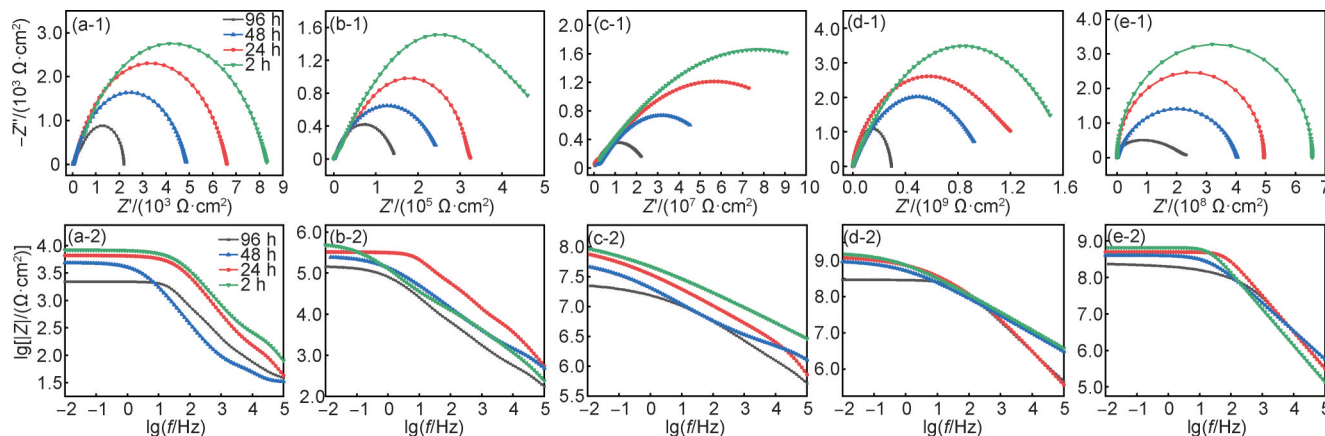


图8 涂层在质量分数3.5% NaCl溶液中浸泡2、24、48、96 h的奈奎斯特(1)和伯德(2)图

(a)EP;(b)CCNTs/EP;(c)SCCNTs/EP1;(d)SCCNTs/EP2;(e)SCCNTs/EP3

Fig.8 Nyquist(1) and Bode(2) plots of coatings immersed in 3.5% NaCl solution for 2, 24, 48, 96 h

(a)EP;(b)CCNTs/EP;(c)SCCNTs/EP1;(d)SCCNTs/EP2;(e)SCCNTs/EP3

当浸泡时间延长至96 h后,所有涂层样品的容抗弧半径明显缩小,涂层的防护能力下降。EP涂层和CCNTs-EP涂层的 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 降至 2.20×10^3 、 $1.42 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,而SCCNTs-EP涂层在整个浸泡过程中 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 始终大于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,表现出对金属基材的长期防护性能。但过高或过低浓度SA/CS-CNTs的添加不利于提升涂层的防腐性能,由图8(d-2),(e-2)可明显看出,添加0.7%SA/CS-CNTs的涂层的 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 反而低于添加0.5%SA/CS-CNTs的涂层,这可能是因为SA/CS-CNTs严重团聚抑制其阻隔作用,且SA/CS-CNTs含量的增加为离子传导提供更多的路

径^[22]。上述结果表明,适当添加SA/CS-CNTs可以提高环氧复合涂层的抗腐蚀能力,而过量添加会导致材料团聚沉降,加速腐蚀进程。

采用2种不同的电化学等效电路模型来模拟涂层样品的不同腐蚀阶段,第1种模型($R(RQ)$)如图9(a)所示,第2种模型($R(Q(R(QR)))$)如图9(b)所示^[23]。当腐蚀性介质在初始阶段渗入涂层时,采用图9(a)等效电路模型模拟腐蚀过程,其中 R_s 为溶液电阻,CPE_c为涂层恒相元件。随着涂层腐蚀损伤的加剧,越来越多的腐蚀性介质渗入到金属基材和涂层之间的界面,导致基材表面开始腐蚀。在此阶段,所采用的等效电

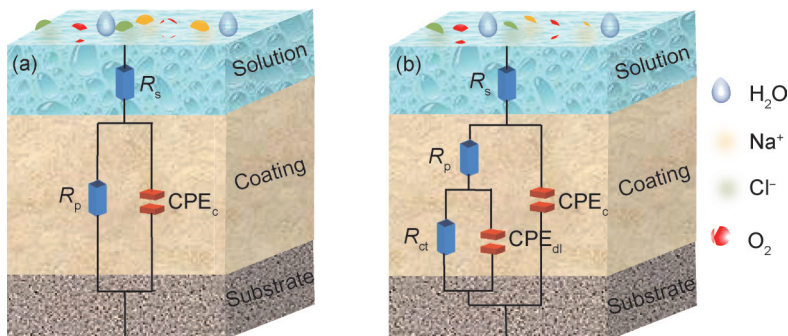


图9 电化学等效电路模型

(a) $R(RQ)$;(b) $R(Q(R(QR)))$

Fig.9 Electrochemical equivalent circuit model

(a) $R(RQ)$;(b) $R(Q(R(QR)))$

路模型对应于图 9(b), 其中 R_{ct} 和 CPE_{dl} 分别表示涂

2.6 盐雾实验分析

图 10 是 EP、CCNTs/EP、SCCNTTs/EP 涂料涂覆的马口铁在电解质溶液中浸泡不同时间的照片。盐雾实验 240 h 后, EP 涂层在划痕周围出现大量腐蚀产物, 涂层有发白起泡现象; 盐雾测试 720 h 后, 锈蚀痕迹蔓延至整个涂层表面, 涂层出现脱落迹象。CCNTs/EP 涂

层/基板界面处的电荷转移电阻和双电层电容^[24]。

层在盐雾实验 720 h 后锈蚀痕迹较 EP 涂层大幅减少, 涂层起泡现象得到明显改善。相较于 EP 和 CCNTs 涂层, SCCNTs/EP 涂层在盐雾实验 720 h 后, 划痕处及周围出现轻微的锈蚀痕迹, 缓蚀效果明显增强, 其中 SCCNTs/EP2 涂层表面锈蚀斑点最少, 主要集中在划痕周围, 涂层表面光滑且不起泡, 具有最佳的阻隔性能。

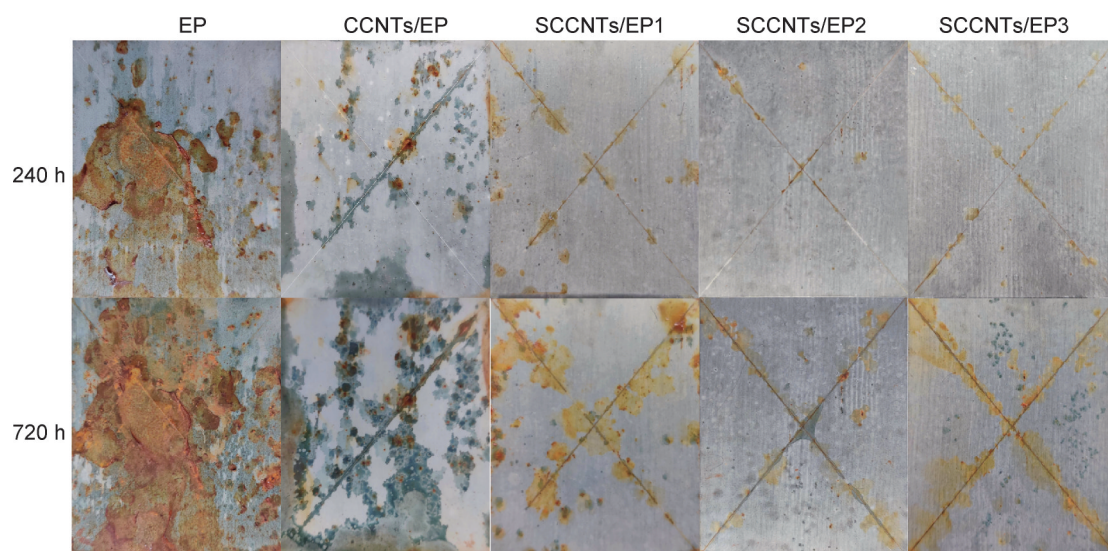


图 10 EP、CCNTs/EP、SCCNTs/EP 涂层的盐雾实验结果

Fig.10 Salt spray test results of EP, CCNTs/EP, and SCCNTs/EP coatings

2.7 防腐机理分析

图 11 是 SCCNTs/EP 复合涂层的缓蚀机理示意图。EP 涂层表面具有亲水性, 且固化后会产生孔隙, 增加了腐蚀性介质的扩散路径。SCCNTs/EP 涂层具有良好的防腐效果, 一方面源于壳聚糖包裹的 CNTs 可以在 EP 中均匀分散, 延长了腐蚀介质的穿透路径。此外, CS 中的氨基可与 EP 交联, 增强 CNTs 与 EP 基体之间的界面结合强度, 交联后的 EP 涂层结构更致密, 进一步减少了微孔缺陷的形成^[14]; 另一方面源于 SA 的接枝, 增强了涂层的疏水性, 有效提高了涂层对腐蚀性电解液的屏蔽性能。SCCNTs/EP 复合涂层这两方面的优势协同发挥作用, 使得环氧涂层具有优异的耐腐蚀效果。

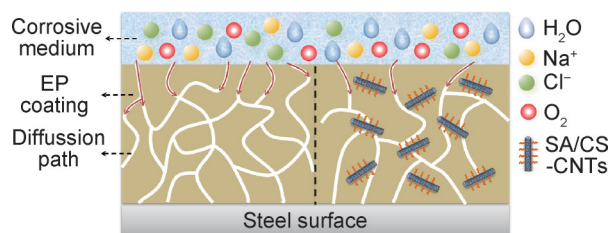


图 11 SCCNTs/EP 涂层防腐机理图

Fig.11 SCCNTs/EP coating anticorrosion mechanism diagram

3 结论

(1) 以戊二醛为交联剂, 将壳聚糖包裹在多壁碳纳米管表面, 并和硬脂酸实现共价功能化, 合成了 SA/CS-CNTs 复合材料, 修饰后的 CNTs 表面粗糙, 管径增加了约 10~20 nm。

(2) 将 SA/CS-CNTs 与水性环氧树脂共混, 制备了水性环氧复合涂料 SCCNTs/EP。SCCNTs/EP2 涂层表面平整光滑, 无明显孔隙, 水接触角可达 104.2°, 吸水率为 3.75%, 铅笔硬度 3H, 附着力 0 级, 耐冲击强度 45 kg·cm。

(3) 添加 0.5% SA/CS-CNTs 的 SCCNTs/EP2 复合涂层具有最佳的防腐效果, 缓蚀效率可达 99.66%, 其低频阻抗值较 EP 涂层提高了约 5 个数量级; 腐蚀电流密度从 $4.17 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 减小到 $1.44 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 腐蚀电位增加了 0.39 V; 在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 96 h 后, 低频阻抗模量值仍高于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。盐雾测试 720 h 后, 涂层表面锈蚀斑点主要集中在划痕周围, 涂层光滑且不起泡。

参考文献

[1] Lin J, Hu J T, Wang W, et al. Thermo and light-responsive strate-

- gies of smart titanium-containing composite material surface for enhancing bacterially anti-adhesive property [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 125783.
- [2] Huang H W, Tian Y Q, Xie Y H, et al. Modification of graphene oxide with acrylate phosphorus monomer via thiol-Michael addition click reaction to enhance the anti-corrosive performance of waterborne epoxy coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 146: 105724.
- [3] Verma C, Olasunkanmi L O, Akpan E D, et al. Epoxy resins as anti-corrosive polymeric materials: a review [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 156: 104741.
- [4] Ebrahimnezhad-Khaljiri H, Eslami-Farsani R, Mirzamohammadi S. Assessment of mechanical and healing behaviors of glass fibers-epoxy composite containing the microcapsules with the nanocomposite shell [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140: e53273.
- [5] Ghazi A, Ghasemi E, Mahdavian M, et al. The application of benzimidazole and zinc cations intercalated sodium montmorillonite as smart ion exchange inhibiting pigments in the epoxy ester coating [J]. *Corrosion Science*, 2015, 94: 207-217.
- [6] Jadhav A J, Holkar C R, Pinjari D V. Anticorrosive performance of super-hydrophobic imidazole encapsulated hollow zinc phosphate nanoparticles on mild steel [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 114: 33-39.
- [7] Fadl A M, Abdou M I, Hamza M A, et al. Corrosion-inhibiting, self-healing, mechanical-resistant, chemically and UV stable PDMAS/TiO₂ epoxy hybrid nanocomposite coating for steel petroleum tanker trucks [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 146: 105715.
- [8] Ou B L, Wang Y W, Lu Y. A review on fundamentals and strategy of epoxy-resin-based anticorrosive coating materials [J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2021, 60(6): 601-625.
- [9] 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(3): 849-853.
- [10] Cui M J, Ren S M, Qiu S H, et al. Non-covalent functionalized multi-wall carbon nanotubes filled epoxy composites: effect on corrosion protection and tribological performance [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 340: 74-85.
- [11] Xia Y Q, Zhang S, Tong L F, et al. Introducing cyano-functionalized multiwalled carbon nanotubes to improve corrosion resistance and mechanical performance of poly (arylene ether nitrile) coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 432: 128058.
- [12] Umoren S A, Eduok U M. Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: a review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 140: 314-341.
- [13] Qin Y X, Chen X, Li B X, et al. Study on the mechanical properties and microstructure of chitosan reinforced metakaolin-based geopolymer [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 271: 121522.
- [14] Pourhashem S, Duan J, Zhou Z, et al. Investigating the effects of chitosan solution and chitosan modified TiO₂ nanotubes on the corrosion protection performance of epoxy coatings [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 270: 124751.
- [15] Xie J, Hu J, Fang L, et al. Facile fabrication and biological properties of super-hydrophobic coating on magnesium alloy used as potential implant materials [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 384: 125223.
- [16] Wang T X, Xu Y C, Liu Z Q, et al. A chitosan/poly(lactic acid) composite coating enhancing the corrosion resistance of the biodegradable magnesium alloy [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 178: 107469.
- [17] Li Q Q, Bao X G, Sun J E, et al. Fabrication of superhydrophobic composite coating of hydroxyapatite/stearic acid on magnesium alloy and its corrosion resistance, antibacterial adhesion [J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(8): 5233-5249.
- [18] Yang Y H, Zhang X, Cheng Z, et al. Preparation and electrochemical properties of Si@C/CNTs composites derived from cross-linked chitosan [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 912: 165212.
- [19] Liu L, Yu P X, Wu M Y, et al. Poly (tannin urethane) -stabilized multiwalled carbon nanotube aqueous dispersion for antistatic coating [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(33): 12353-12361.
- [20] Dresselhaus M S, Jorio A, Souza Filho A G, et al. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, 368(1932): 5355-5377.
- [21] Liu W L, Li J S. Sodium lignosulfonate-loaded halloysite nanotubes/epoxy composites for corrosion resistance coating [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(21): 18425-18434.
- [22] Song D D, Yin Z W, Liu F J, et al. Effect of carbon nanotubes on the corrosion resistance of water-borne acrylic coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 110: 182-186.
- [23] Cheng L, Liu C B, Wu H, et al. A two-dimensional nanocontainer based on mesoporous polydopamine coated lamellar hydroxyapatite towards anticorrosion reinforcement of waterborne epoxy coatings [J]. *Corrosion Science*, 2021, 193: 109891.
- [24] Aghili M, Yazdi M K, Ranjbar Z, et al. Anticorrosion performance of electro-deposited epoxy/amine functionalized graphene oxide nanocomposite coatings [J]. *Corrosion Science*, 2021, 179: 109143.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51973001); 安徽省科技计划重点项目(1704a0902018)

收稿日期: 2024-07-16; 录用日期: 2024-08-23

通讯作者: 杨建军(1960—), 男, 教授, 研究方向为水基高分子纳米杂化材料, 联系地址: 安徽省合肥市经开区九龙路111号安徽大学化学化工学院(230601), E-mail: andayjj@163.com

(本文责编: 齐 新)