

纳米石墨/聚氨酯复合涂层的 制备及耐腐蚀性能

赵书彦¹, 陈军君², 刘福春^{1,*}, 徐松², 韩恩厚¹, 胡波涛², 陆佳政²

(1. 中国科学院金属研究所 核用材料与安全评价重点实验室, 沈阳 110016;

2. 国网湖南省电力公司电力科学研究院, 长沙 410007)

摘要: 为研制高性能电力金具防护涂层, 首先, 以羟基丙烯酸树脂和异氰酸酯为主要成膜物质, 纳米石墨为填料, 制备了不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂料; 然后, 将涂料喷涂在电力热镀锌钢上, 固化干燥后得到纳米石墨/聚氨酯复合涂层; 最后, 测试了纳米石墨/聚氨酯复合涂层的力学性能和耐磨性, 并采用模拟酸雨试验、中性盐雾试验及电化学阻抗谱(EIS)研究了纳米石墨/聚氨酯复合涂层的耐腐蚀性能。结果表明: 添加纳米石墨后, 涂层与热镀锌钢的附着力有所提高, 纳米石墨含量为 2.0wt% 的纳米石墨/聚氨酯复合涂层的耐磨性比未添加纳米石墨的空白涂层提高了 92%, 并且涂层中纳米石墨的分布较均匀, 表现出良好的耐腐蚀性能。所得结论表明在涂层中添加适量的纳米石墨可以提高涂层的耐磨性和耐腐蚀性能, 进而可将涂层用于电力金具的表面防护。

关键词: 复合涂层; 聚氨酯; 纳米石墨; 耐磨性; 模拟酸雨; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2016)09-1868-11

纳米石墨作为改性的一种填料, 已广泛应用于化工、石油、能源、航空航天等诸多领域^[1-5]。纳米石墨是一种具有片层状结构的物质, 这种结构特点为将纳米石墨应用于涂层中提供了可能。片状的纳米石墨可以被看作是结构介于普通鳞片石墨和石墨烯之间的一种物质。然而, 在纳米石墨/聚合物复合材料已有的研究^[6-10]中, 人们较多关注的是复合材料的导电、导热和润滑性能, 而对其具有的独特耐腐蚀性能关注较少。Zhang 等^[11]采用鳞片状石墨与酚醛树脂进行插层复合, 制备了导电复合材料; Yang 等^[12]成功进行了丁腈橡胶与石墨的插层复合, 研究表明该复合材料的力学性能、电学、摩擦学及热学性能均发生了较大变化; Basavarajappa 等^[13]研究了石墨填充玻纤增强环氧树脂聚合物的摩擦学性能, 所得结论表明当石墨含量为 10vol% 时, 磨损量降低了 38.5%。

笔者首先将纳米石墨添加到 2 种羟基丙烯酸树脂中, 与异氰酸酯固化后, 制备不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层; 然后, 对复合涂层的

力学性能和耐磨性进行测试, 并通过实验室模拟酸雨试验、中性盐雾试验和电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), 考察复合防护涂层的耐腐蚀性能, 从而确定纳米石墨的最佳含量, 并将其用于对电力金具的表面防护。

1 试验材料及方法

1.1 原材料

采用的试验原材料有: 羟基丙烯酸树脂, 牌号为 1215, 纽佩斯(苏州)有限公司; 羟基丙烯酸树脂, 牌号为 450, 德国拜耳树脂科技有限公司; 脂肪族类含异氰酸酯的固化剂, 牌号为 N3390, 德国拜耳树脂科技有限公司; 纳米石墨, 片厚小于 30 nm, 南京先丰纳米材料科技有限公司; 二甲苯, 国药集团化学试剂有限公司; 助剂(分散剂、消泡剂和流平剂), 德国 BYK 公司。

试样配方为: 1215 树脂 30~38 g、450 树脂 30~38 g、溶剂二甲苯 20~22 g、助剂 2~5 g、纳米石墨 0~4 g、N3390 固化剂 58~61 g。

收稿日期: 2015-08-16; 录用日期: 2015-11-02; 网络出版时间: 2015-11-17 15:04

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20151117.1504.006.html

基金项目: 国家“973”计划(2014CB643304); 国家电网公司总部科技项目(KG12K16004)

通讯作者: 刘福春, 研究员, 博士生导师, 研究方向为纳米复合涂料和纳米复合防腐涂层。 E-mail: fcliu@imr.ac.cn

引用格式: 赵书彦, 陈军君, 刘福春, 等. 纳米石墨/聚氨酯复合涂层的制备及耐腐蚀性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(9): 1868-1878.

ZHAO S Y, CHEN J J, LIU F C, et al. Preparation and anti-corrosion performances of nano-graphite/polyurethane composite coatings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(9): 1868-1878 (in Chinese).

1.2 制备方法

首先, 将羟基丙烯酸树脂加入到溶剂二甲苯中, 树脂与溶剂的质量比为 100 : 30, 并加入各种助剂; 然后, 先在高速分散下分别加入 0、0.5 wt%、1.0 wt%、2.0 wt% 和 4.0 wt% (占干膜的质量分数) 的纳米石墨, 再采用球磨的方法研磨一定时间, 得到所需纳米石墨/聚氨酯复合涂料。固化剂为脂肪族类含异氰酸酯的固化剂。

首先, 以热镀锌钢板、马口铁和圆形玻璃板为基体, 先用丙酮除油, 再用无水乙醇除水, 干燥后备用; 然后, 采用空气喷涂方式制备涂层, 喷涂时, 将涂料配以适量的异氰酸酯固化剂, 加稀释剂调到适合的黏度; 最后, 在喷涂后于室温下放置 7 d, 使涂层充分交联固化, 得到不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层。纳米石墨/聚氨酯复合涂层的编号及纳米石墨含量如表 1 所示。

表 1 纳米石墨/聚氨酯复合涂层的编号及纳米石墨含量
Table 1 Number and nano-graphite contents of nano-graphite/polyurethane composite coatings

Number	Nano-graphite content/wt%
C0	0
C0.5	0.5
C1.0	1.0
C2.0	2.0
C4.0	4.0

1.3 测试表征方法

涂层的厚度测量依据国家标准 GB/T 13452.2—2008^[14], 光泽测定依据国家标准 GB/T 9754—2007^[15], 摆杆硬度的测定依据国家标准 GB/T 1730—2007^[16], 铅笔硬度的测定依据国家标准 GB/T 6739—2006^[17], 冲击强度的测定依据国家标准 GB/T 1732—1993^[18], 划格法附着力测定依据国家标准 GB 9286—1998^[19], 并采用莱卡体视显微镜观察涂层脱落情况, 柔韧性测定依据国家标准 GB/T 1731—1993^[20]。

耐磨试验采用的仪器为 JM-V 型磨耗仪, 按国家标准 GB/T 1768—2006^[21] 进行试验。首先, 将涂层涂覆在圆形玻璃板上, 样板预磨 50 r, 使之形成较平整的表面, 用毛刷轻轻抹去浮屑后, 进行第 1 次称重; 然后, 当达到规定的 500 r 时, 即行停止, 取出样板并抹去浮屑, 进行第 2 次称重, 前后质量之差即为漆膜失重。要求平行试验 3 次, 结果取平

均值。

中性盐雾试验依据国家标准 GB/T 1771—2007^[22] 进行, 采用连续喷雾方式, 溶液为 5 wt% NaCl 溶液, 试验温度为 (35±2) °C。为了考察涂层经碰伤后抵抗腐蚀的能力, 在涂层上划出一条刻透涂层到底材的直线。样板分为划痕和未划痕 2 种, 未划痕样板用于评价起泡面积, 使用百分格板。微泡即代表肉眼仅可看见; 小泡即代表肉眼明显可见, 直径为 0.5 mm 及以下; 中泡即代表直径为 0.6~1.0 mm; 大泡即代表直径为 1.1 mm 及以上。划痕的评价方法为测量划痕单侧范围内涂层的腐蚀宽度, 宽度大于 2.0 mm 即为失效。

模拟酸雨试验参考国家标准 GB/T 1771—2007^[22] 进行, 采用连续喷雾方式, 使用溶液 pH 值为 4.6 的酸雨溶液, 试验温度为 (35±2) °C。评价方法参考中性盐雾试验。

EIS 测试采用 273A 型电化学阻抗测试系统, 测试温度为常温, 在开路电位下进行测量, 测量频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz, 测量信号为幅值 10 mV 的正弦波。电解池采用三电极体系, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (Saturated Calomel Electrode, SCE), 涂层/基体试样为工作电极, 工作电极的有效面积约为 12.56 cm², 腐蚀介质为 3.5 wt% NaCl 溶液。试验所得的交流阻抗数据用 ZSimpWin 阻抗分析软件进行处理与分析。

采用 JEM-2100F 型透射电子显微镜测试纳米石墨的直径, 加速电压为 200 kV; 涂层微观形貌采用 XL30 FEG 型环境扫描电子显微镜 (Environment Scanning Electron Microscope, ESEM) 观测, 测试试样表面经过喷金处理, 测试电压为 10 kV。

2 结果与讨论

2.1 纳米石墨的 TEM 微观形貌

图 1 为纳米石墨的 TEM 照片。可以看出, 纳米石墨为形状不规则的片状结构, 直径属于微米级范围, 介于几百纳米到几微米, 说明纳米石墨的片层较大。

2.2 涂层的力学性能

不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层的铅笔硬度均为 2H, 附着力等级均为 1 级, 柔韧性均为 1 mm, 冲击强度均为 50 kg·cm。表 2 为不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层的力学性能。可以看出, 随着纳米石墨含量的增

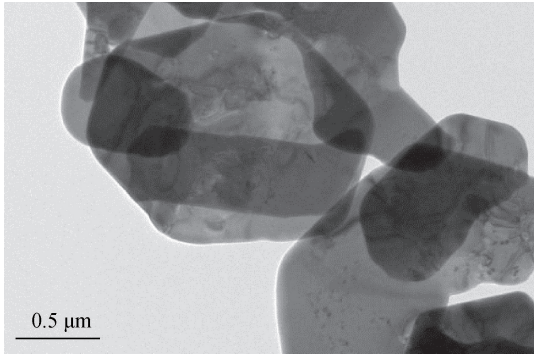


图 1 纳米石墨的 TEM 照片
Fig.1 TEM photograph of nano-graphite

表 2 不同纳米石墨含量的纳米石墨/
聚氨酯复合涂层的力学性能

Table 2 Mechanical properties of nano-graphite/polyurethane composite coatings with different nano-graphite contents

Number	Thickness/ μm	Gloss (60°)	Pendulum hardness
C0	24 ± 2	146	0.55
C0.5	26 ± 2	115	0.52
C1.0	26 ± 2	112	0.51
C2.0	27 ± 1	92	0.47
C4.0	27 ± 1	90	0.40

加，涂层的光泽逐渐降低，附着力、柔韧性和冲击强度都没有明显降低。涂层的力学性能良好，而摆杆硬度有所降低，说明随着纳米石墨含量的增大，涂层变软，但是涂层的铅笔硬度还保持 2H 不变。

放大 15 倍后，不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层的附着力测试照片如图 2 所示。可以看出，几种涂层在切口交叉处都有少许涂层脱落，脱落面积小于 5%，但未加纳米石墨的涂层脱落现象较纳米石墨/聚氨酯复合涂层的明显，说明未添加纳米石墨的涂层较脆，附着力稍差，添加纳米石墨后涂层的附着力有所提高。

2.3 涂层的耐磨性能

表 3 为不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层的耐磨性。可以看出，添加纳米石墨的涂层耐磨性优于未添加纳米石墨的空白涂层，并且随着纳米石墨含量的增加，涂层的耐磨性先逐渐增强，之后又逐渐劣化；纳米石墨含量为 2.0 wt% (C2.0 涂层) 时，涂层的耐磨性最好，其平均磨损量较未添加纳米石墨的空白涂层提高了 92%。

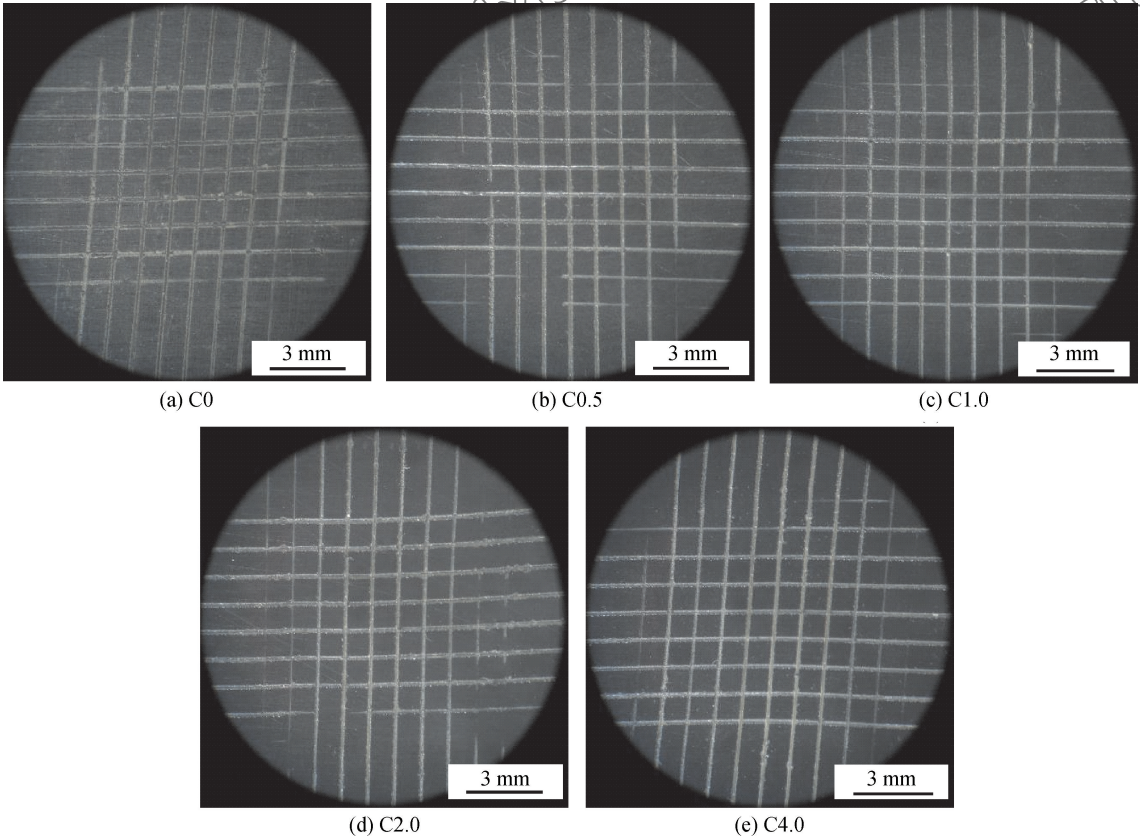


图 2 不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层的附着力测试照片

Fig.2 Testing photographs for adhesion of nano-graphite/polyurethane composite coatings with different nano-graphite contents

表 3 不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层的耐磨性

Table 3 Abrasion resistance of nano-graphite/polyurethane composite coatings with different nano-graphite contents

Number	Average value of abrasion/mg
C0	13.59
C0.5	9.50
C1.0	1.32
C2.0	1.06
C4.0	3.03

2.4 涂层的耐腐蚀性能

2.4.1 耐酸雨性能

金具表面采用热镀锌保护, 防腐镀锌层厚度与金具寿命相关, 锌腐蚀完后铁会迅速腐蚀失效。文献[23-25]表明, SO₂ 污染是控制锌腐蚀的最主要因素, 环境湿度和 SO₂ 污染共同对锌腐蚀产生影响。由湖南大气监测情况^[26-28]看, 酸性降水中含

SO₄²⁻、NO₃⁻ 及 Cl⁻ 等多种杂质离子, 对电力金具的腐蚀是非常严重的。

图 3 为不同纳米石墨含量的未划痕纳米石墨/聚氨酯复合涂层酸雨腐蚀 2 000 h 后的照片。可以看出, 在模拟酸雨试验后, 未划痕 C0 涂层表面开始出现起泡现象, 起泡面积为 1%, 观察小泡可以发现, 小泡下发白, 其原因为镀锌钢表面镀锌层被腐蚀, 白色腐蚀产物的形成是导致涂层起泡的原因; 而其他纳米石墨/聚氨酯复合涂层表面均无起泡、开裂、锈蚀及涂层剥落现象。

图 4 为不同纳米石墨含量的划痕纳米石墨/聚氨酯复合涂层酸雨腐蚀 2 000 h 后的照片。可以看出, 所有涂层划痕处镀锌钢板表面均有少量白色腐蚀产物, C0 涂层划痕两侧稍有腐蚀扩展, 未划痕部位有起泡现象, 为大泡, 起泡面积在 3% 左右; 其他纳米石墨/聚氨酯复合涂层在划痕两侧没有明显的腐蚀扩展。

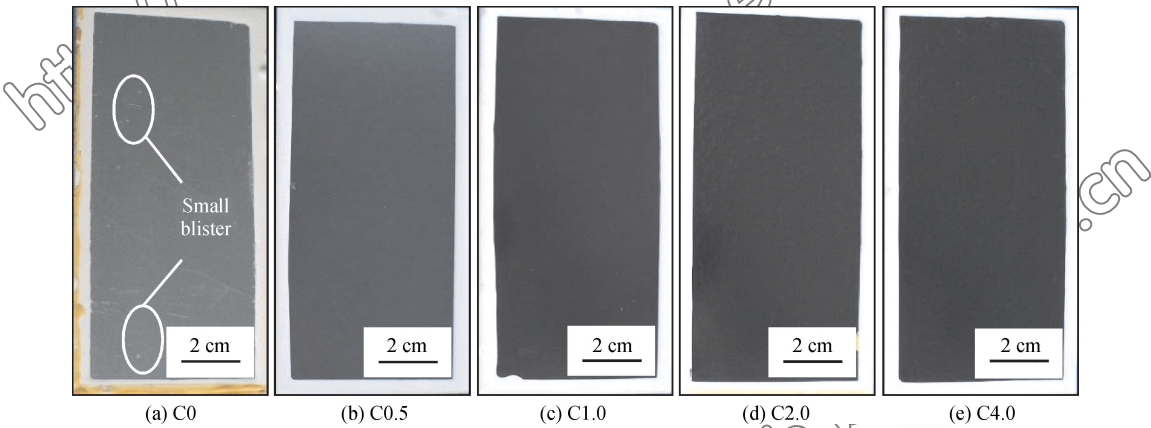


图 3 不同纳米石墨含量的未划痕纳米石墨/聚氨酯复合涂层酸雨腐蚀 2 000 h 后的照片
Fig. 3 Photographs of unscratched nano-graphite/polyurethane composite coatings with different nano-graphite contents after acid rain corrosion for 2 000 h

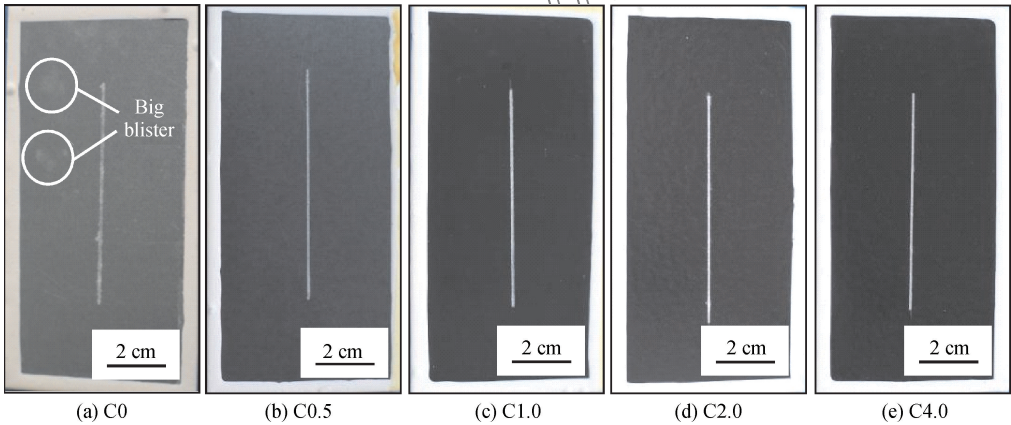


图 4 不同纳米石墨含量的划痕纳米石墨/聚氨酯复合涂层酸雨腐蚀 2 000 h 后的照片
Fig. 4 Photographs of scratched nano-graphite/polyurethane composite coatings with different nano-graphite contents after acid rain corrosion for 2 000 h

2.4.2 耐中性盐雾性能

图 5 为不同纳米石墨含量的未划痕纳米石墨/聚氨酯复合涂层盐雾腐蚀 2 000 h 后的照片。可以看出,中性盐雾试验后 C0 涂层表面开始出现起泡现象,起泡面积为 1%,观察小泡也可以发现,小泡下面发白,原因与 2.4.1 节中相同;其他纳米石墨/聚氨酯

复合涂层表面均无起泡、开裂、锈蚀及涂层剥落现象。
图 6 为不同纳米石墨含量的划痕纳米石墨/聚氨酯复合涂层盐雾腐蚀 300 h 后的照片。可以看出,所有涂层划痕处镀锌钢板表面均有白色的腐蚀产物。不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层的腐蚀扩展宽度如表 4 所示。可见,C0 涂层

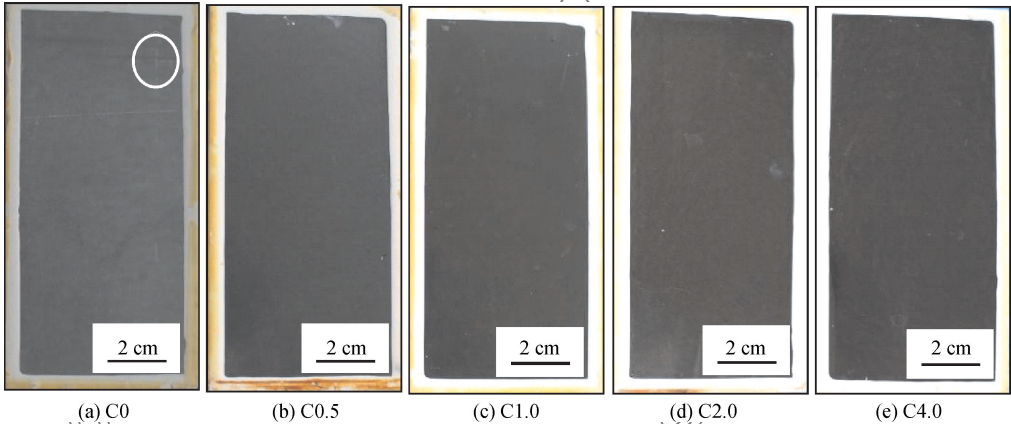


图 5 不同纳米石墨含量的未划痕纳米石墨/聚氨酯复合涂层盐雾腐蚀 2 000 h 后的照片
Fig.5 Photographs of unscratched nano-graphite/polyurethane composite coatings with different nano-graphite contents after salt spray corrosion for 2 000 h

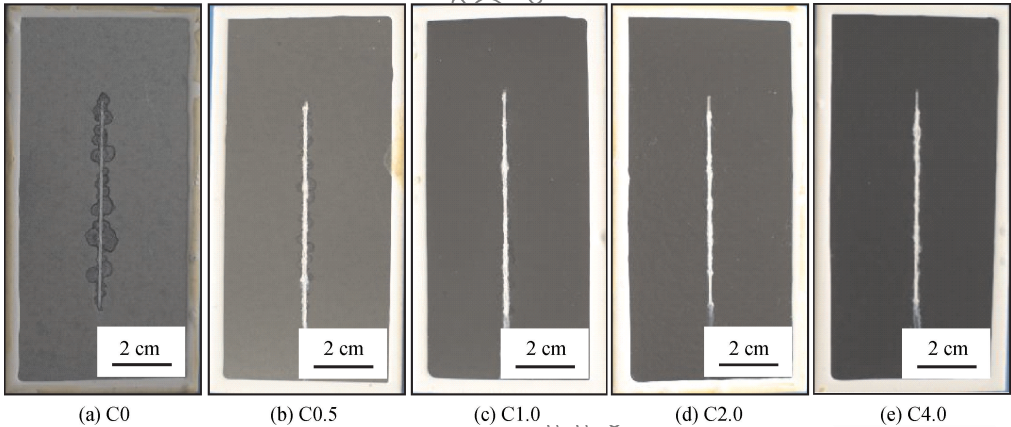


图 6 不同纳米石墨含量的划痕纳米石墨/聚氨酯复合涂层盐雾腐蚀 300 h 后的照片
Fig.6 Photographs of scratched nano-graphite/polyurethane composite coatings with different nano-graphite contents after salt spray corrosion for 300 h

表 4 不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层的
腐蚀扩展宽度

Table 4 Rust expanding widths of nano-graphite/polyurethane composite coatings with different nano-graphite contents	
Number	Rust expanding width/mm
C0	2.7
C0.5	1.6
C1.0	1.2
C2.0	0.3
C4.0	0.5

在划痕两侧有明显的腐蚀扩展,最大腐蚀扩展宽度为 2.7 mm。腐蚀扩展宽度大于 2.0 mm 即表示涂层的保护性能已失效。其他纳米石墨/聚氨酯复合涂层在划痕两侧也有腐蚀扩展,但均小于 2.0 mm,说明涂层还具有保护性能;其中,以 C2.0 涂层的腐蚀扩展宽度最小,为 0.3 mm,说明 C2.0 涂层经碰伤后抵抗腐蚀的能力最强。

2.4.3 EIS 分析

图 7 为不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯

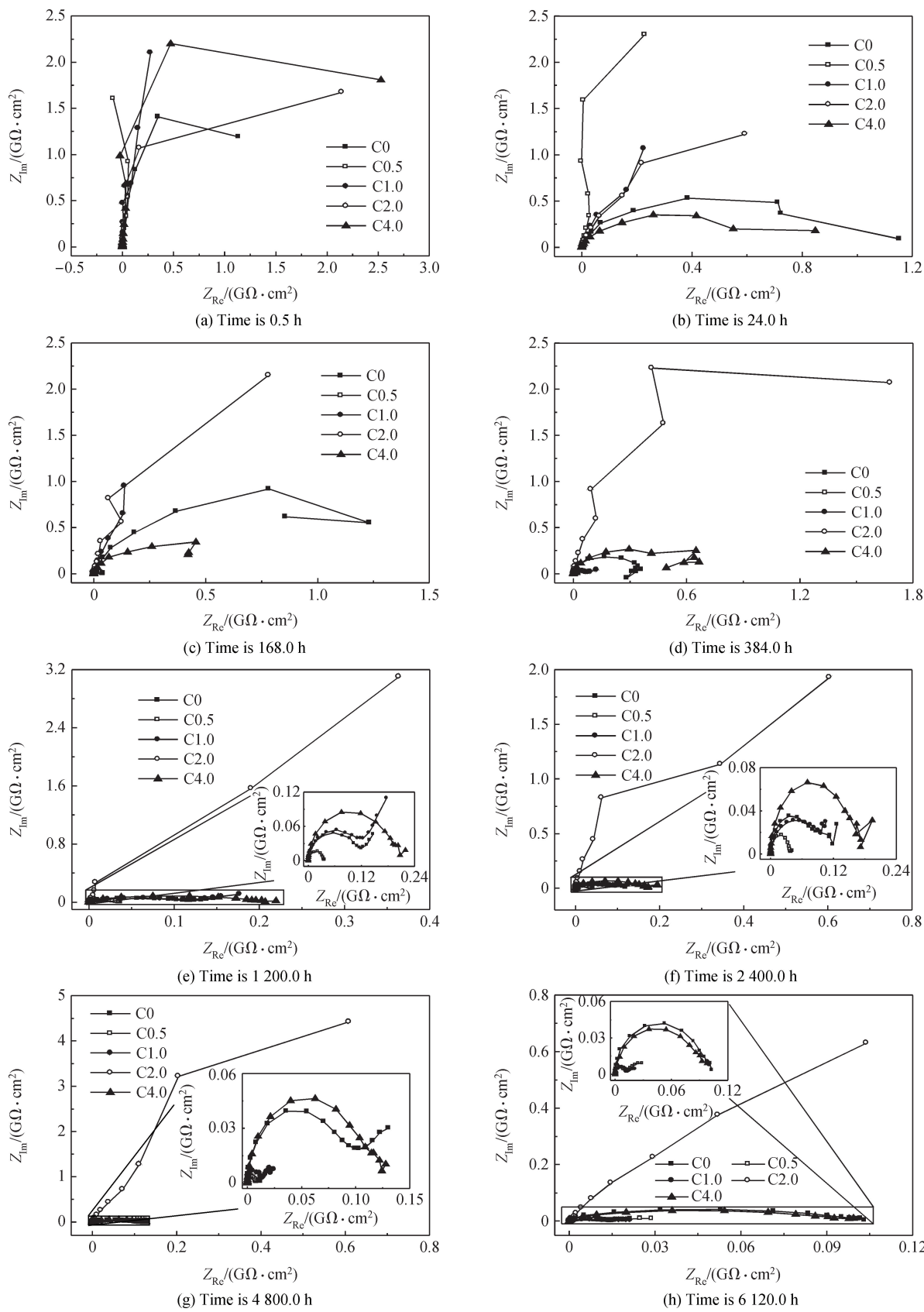


图7 不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层浸泡不同时间后的 Nyquist 图

Fig. 7 Nyquist plots of nano-graphite/polyurethane composite coatings with different nano-graphite contents after immersion for different time

复合涂层浸泡不同时间后的 Nyquist 图, 图中: 横坐标 Z_{Re} 为涂层阻抗的实部 (Real Part); 纵坐标 Z_{Im} 为涂层阻抗的虚部 (Imaginary Part)。涂层的阻抗值越大, 耐腐蚀性能越好。

由图 7(a)、图 7(b) 和图 7(c) 可以看出, 在纳米石墨/聚氨酯复合涂层浸泡初期的 168.0 h 内, 各涂层的阻抗谱上仅出现 1 个时间常数, 并且涂层的阻抗值比较大, 数量级在 10^9 以上; 这表明在浸泡初期, 各涂层均作为一个屏蔽层, 能起到隔绝腐蚀介质与基体的直接接触和保护基体金属免受腐蚀的作用。

由图 7(d) 可知, 当浸泡时间延长到 384.0 h 后, 在阻抗谱高频端出现了一个容抗弧, 在低频端容抗弧的实部收缩; 这一现象的出现说明电解质将涂层上的某些孔隙渗透击破, 将要到达金属基体表面, 此时金属基体仍没有出现腐蚀。

由图 7(e) 可知, 当浸泡时间延长至 1 200.0 h 时, 阻抗谱上的容抗弧进一步缩小, 阻抗值进一步降低, 此时 C0 涂层和 C0.5 涂层的阻抗数量级降为 10^7 , C0 涂层由 1 个时间常数变成 2 个时间常数; 说明在腐蚀介质渗入作用下, 2 种涂层的保护作用开始下降, 而 C0.5 涂层此时只出现了 1 个时间常数。

由图 7(g) 可知, 浸泡 4 800.0 h 后, C0 涂层由 2 个时间常数变成 3 个时间常数, 此时 C0.5 涂层也由从 1 个时间常数变成 2 个时间常数, 涂层的耐腐蚀性能大大降低, 金属的腐蚀速度加快, 腐蚀越来越严重。

由图 7(h) 可知, C0.5 涂层浸泡 6 120.0 h 后, 其 Nyquist 图上也出现了 3 个时间常数, 此时基体镀锌钢板遭受到严重的电化学腐蚀。在浸泡 6 120.0 h 后, C1.0 涂层、C2.0 涂层和 C4.0 涂层仍然只出现 1 个时间常数, 说明这 3 种纳米石墨/聚氨酯复合涂层具有较好的耐腐蚀性能。

图 8 为不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层电化学拟合用等效电路图。

图 9 为不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层浸泡不同时间后的电容和电阻。

由图 9(a) 可知, 刚开始浸泡 0.5 h 时, 涂层的电容均小于 $10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$; 随着浸泡时间增加, 涂层的吸水量增加; 不添加纳米石墨的涂层在 1 200.0 h 时, 涂层的电容增大到 $10^{-8} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 说明此时涂层的吸水量最大, 抗渗透性能较差; 而其他添加纳米石墨的涂层电容均小于 $10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 说明添加纳米石墨后涂层的抗渗透性能增加, 耐腐蚀性能较好。

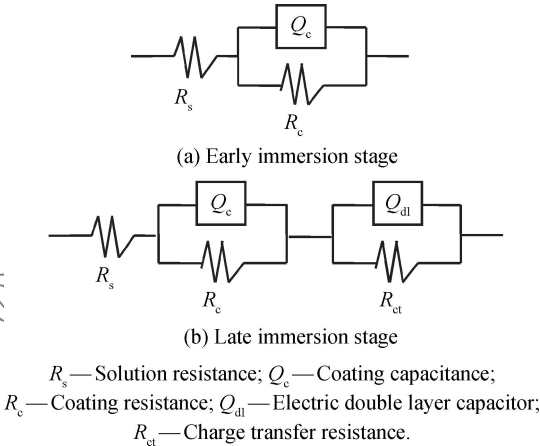


图 8 不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层电化学拟合用等效电路图

Fig. 8 Equivalent electric circuit diagrams of nano-graphite/polyurethane composite coatings with different nano-graphite contents using for electrochemical fitting

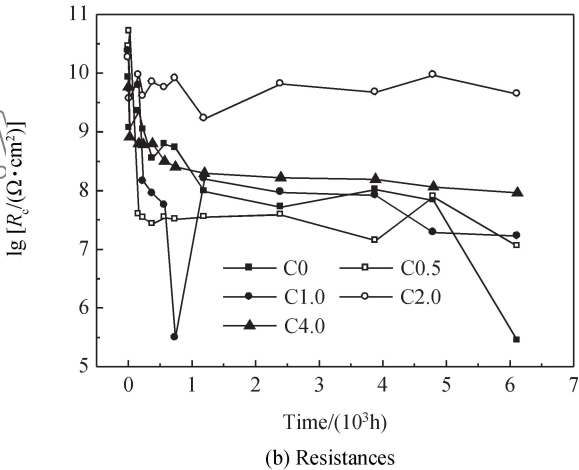
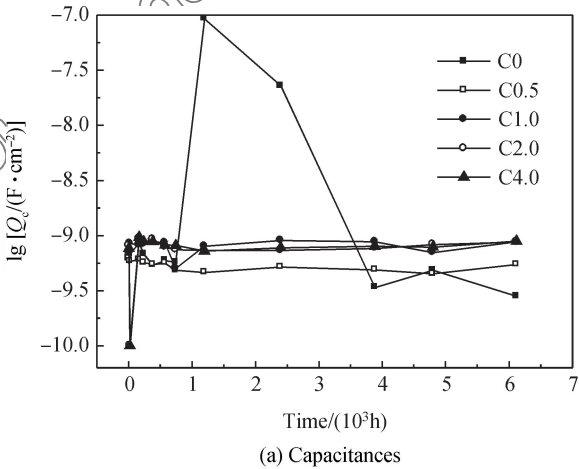


图 9 不同纳米石墨含量的纳米石墨/聚氨酯复合涂层浸泡不同时间后的电容和电阻

Fig. 9 Capacitances and resistances of nano-graphite/polyurethane composite coatings with different nano-graphite contents after immersion for different time

由图 9(b)可知, 浸泡初期, 涂层的电阻均在 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上;随着浸泡时间的延长, 不添加纳米石墨的涂层在浸泡后期电阻迅速下降到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明此时涂层的耐腐蚀性能遭到破坏;而其他添加纳米石墨涂层的电阻大体上一直维持在 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上。因此, 纳米石墨的添加增强了涂层的保护效应。其中, 纳米石墨含量为 2.0wt% 时, 涂层的电阻在整个浸泡期内最大, 比其他涂层高 2 个数量级, 说明其耐腐蚀性能最好。

试验结果显示, 在涂层中添加 2.0wt% 的纳米石墨时, 涂层的耐腐蚀性能是最好的, 但添加 4.0wt% 的纳米石墨时, 涂层的耐腐蚀性能反而下降。为更加清楚地了解这一现象, 剖析了纳米石墨/聚氨酯复合涂层的截面, 纳米石墨/聚氨酯复合涂层截面的 SEM 照片如图 10 所示。可以看出, 纳米石墨含量为 2.0wt% 时, 在涂层中的分布较纳米石墨含量为 4.0wt% 时的均匀;这是由于二维片状的纳米石墨颗粒小, 径厚比、比表面积、表面能和表面张力大, 在范德华力作用下具有自发团聚的趋

势, 尽管试验通过球磨进行分散, 但当纳米石墨含量较高时, 高表面能仍然使得纳米石墨片容易在聚氨酯树脂基体中团聚, 如图 10(b)所示, 而团聚的存在将影响纳米石墨片优势的发挥, 使纳米石墨/聚氨酯复合涂层的耐腐蚀性能下降。

通过对纳米石墨/聚氨酯复合涂层的模拟酸雨试验、中性盐雾试验和 EIS 分析可以得出:纳米石墨含量过少, 将不足以阻挡腐蚀介质的渗透;适量的纳米石墨可以提高涂层的抗渗透性, 腐蚀介质渗入涂层时, 被耐腐蚀的纳米石墨阻挡, 提高了腐蚀介质到达基体的时间, 从而提高涂层的耐腐蚀性能, 延长基体的使用寿命。纳米石墨在聚氨酯涂层中的腐蚀机制模型如图 11 所示。

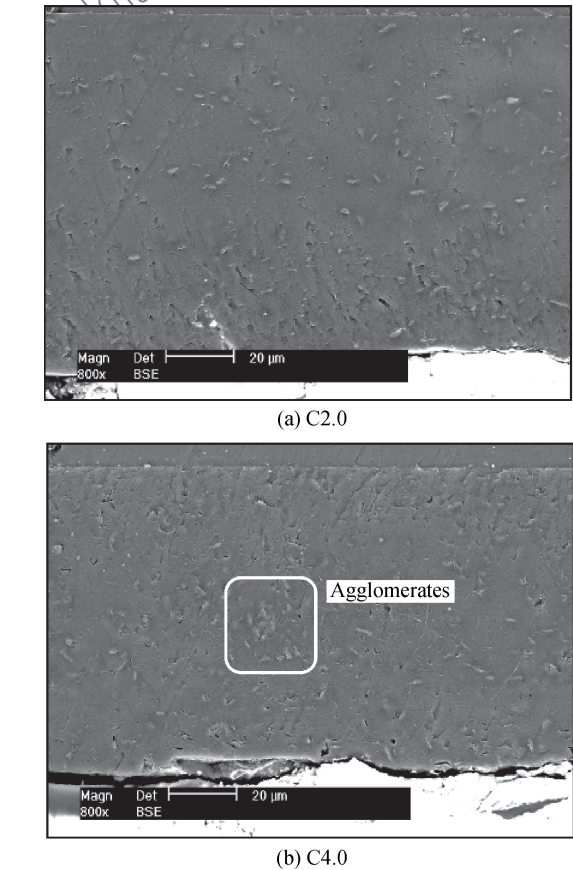


图 10 纳米石墨/聚氨酯复合涂层截面的 SEM 照片
Fig. 10 SEM photographs for cross-sections of nano-graphite/polyurethane composite coatings

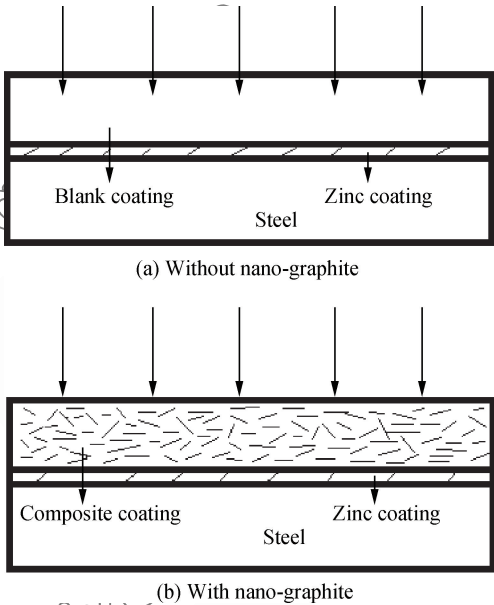


图 11 纳米石墨在聚氨酯涂层中的腐蚀机制模型
Fig. 11 Corrosion mechanism models of nano-graphite in polyurethane coatings

3 结 论

- (1) 将纳米石墨用于电力金具防腐蚀涂层中, 可有效提高涂层的耐磨性, 并且纳米石墨含量对纳米石墨/聚氨酯复合涂层的耐腐蚀性能有影响, 纳米石墨含量以 2.0wt% 为最佳。
- (2) 耐磨性试验结果表明, 纳米石墨/聚氨酯复合涂层中纳米石墨含量为 2.0wt% 时, 涂层的耐磨性提高了 92%。
- (3) 模拟酸雨和中性盐雾试验结果表明, 加入适量的纳米石墨后, 纳米石墨/聚氨酯复合涂层的耐酸雨和耐盐雾性能提高。当纳米石墨含量为

2.0wt%时,涂层的中性盐雾腐蚀扩展宽度最小,耐腐蚀性能最好。

(4) 电化学阻抗谱表明,纳米石墨含量为2.0wt%时,纳米石墨/聚氨酯复合涂层的电阻比其他涂层的高2个数量级,涂层的耐腐蚀性能最好,能有效阻止腐蚀介质的渗入。

参考文献:

- [1] ZIATDINOV A M. Nanographites, their compounds, and film structures[J]. Russian Chemical Bulletin: International Edition, 2015, 64(1): 1-14.
- [2] LI D J, WANG Y X, XU L, et al. Surface modification of a natural graphite/phenol formaldehyde composite plate with expanded graphite[J]. Journal of Power Sources, 2008, 183(2): 571-575.
- [3] 方庆红, 宋博, 高雨, 等. 纳米石墨/天然橡胶复合材料的应力软化与动态性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(6): 1446-1451.
FANG Q H, SONG B, GAO Y, et al. Stress softening and dynamic properties of nano-graphite/natural rubber composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2014, 31(6): 1446-1451 (in Chinese).
- [4] WANG Z Y, HAN E H, KE W. Influence of expandable graphite on fire resistance and water resistance of flame-retardant coatings[J]. Corrosion Science, 2007, 49(5): 2237-2253.
- [5] SYED AZIM S, SATHEESH A, RAMUR K K, et al. Studies on graphite based conductive paint coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(10): 1-4.
- [6] KIZILTAS E E, KIZILTAS A, RHODES K, et al. Electrically conductive nano graphite-filled bacterial cellulose composites[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136(20): 1144-1151.
- [7] MOHAMMADI S, SHARIATPANAHIB H, TAROMIC F A. Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 49(12): 3878-3888.
- [8] 王甜甜. 聚合物/纳米石墨片复合材料的制备与电学性能研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2012.
WANG T T. Preparation and electrical properties of polymer/graphite nanosheets composites [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2012 (in Chinese).
- [9] SEVER K, TAVMAN İ H, SEKI Y, et al. Electrical and mechanical properties of expanded graphite/high density polyethylene nanocomposites[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 53: 226-233.
- [10] SRIVASTAVA N K, MEHRA R M. Study of structural, electrical, and dielectric properties of polystyrene/foiled graphite nanocomposite developed via in situ polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(6): 3991-3999.
- [11] ZHANG X L, SHEN L, XIA X, et al. Study on the interface of phenolic resin/expanded graphite composites prepared via in situ polymerization[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 111(2-3): 368-374.
- [12] YANG J, TIAN M, JIA Q X, et al. Improved mechanical and functional properties of elastomer/graphite nanocomposites prepared by latex compounding [J]. Acta Materialia, 2007, 55(18): 6372-6382.
- [13] BASAVARAJAPPA S, ELLANGOVAN S, ARUN K V, et al. Studies on dry sliding wear behaviour of graphite filled glass epoxy composites[J]. Materials and Design, 2009, 30(7): 2670-2675.
- [14] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆 漆膜厚度的测定: GB/T 13452.2—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Paints and varnishes—Determination of film thickness: GB/T 13452.2—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
- [15] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆 不含金属颜料的色漆漆膜的 20°、60° 和 85° 镜面光泽的测定: GB/T 9754—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Paints and varnishes—Determination of specular gloss of non-metallic paint films at 20°, 60° and 85°: GB/T 9754—2007 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2007 (in Chinese).
- [16] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 漆膜硬度测定法 摆杆阻尼试验: GB/T 1730—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Determination of hardness of the paint films—Pendulum damping test: GB/T 1730—2007 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2007 (in Chinese).
- [17] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度: GB/T 6739—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Paints and varnishes—Determination of film hardness by pencil test: GB/T 6739—2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006 (in Chinese).
- [18] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 漆膜耐冲击测定法: GB/T 1732—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.

- National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Determination of impact resistance of film: GB/T 1732—1993[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993 (in Chinese).
- [19] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆 漆膜的划格试验: GB 9286—1998[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998. National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Paints and varnishes—Cross cut test for films: GB 9286—1998[S]. Beijing: Standards Press of China, 1998 (in Chinese).
- [20] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 漆膜柔韧性测定法: GB/T 1731—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993. National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Determination of flexibility of films: GB/T 1731—1993[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993 (in Chinese).
- [21] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆 耐磨性的测定 旋转橡胶砂轮法: GB/T 1768—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006. National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Paints and varnishes—Determination of resistance to abrasion—Rotating abrasive rubber wheel method: GB/T 1768—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006 (in Chinese).
- [22] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定: GB/T 1771—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007. National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. Paints and varnishes—Determination of resistance to neutral salt spray: GB/T 1771—2007[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007 (in Chinese).
- [23] AILOR W H. Atmospheric corrosion[M]. New York: Wiley, 1982: 529-552.
- [24] HAYNIE F H, UPHAM J B. Effects of atmospheric sulfur dioxide on the corrosion of zinc[J]. Materials Protection and Performance, 1970, 9(8): 35-40.
- [25] 王振尧. 大气中主要污染物对锌腐蚀的影响[J]. 全面腐蚀控制, 1995, 9(1): 11-13. WANG Z Y. Experimental study on influencing factors of Zinc atmospheric corrosion[J]. Total Corrosion Control, 1995, 9(1): 11-13 (in Chinese).
- [26] 王安群, 邹润莉, 罗文华, 等. 湖南省酸雨污染现状特征分析及发展趋势研究[J]. 绿色科技, 2011(5): 1-5. WANG A Q, ZOU R L, LUO W H, et al. Investigation of current acid rain pollution and development trend in Hunan province[J]. Journal of Green Science and Technology, 2011 (5): 1-5 (in Chinese).
- [27] 张龚, 曾光明, 蒋益民, 等. 湖南省酸雨变化特征、现状及成因分析[J]. 环境科学研究, 2003, 16(5): 14-17. ZHANG G, ZENG G M, JIANG Y M, et al. Analysis on the variant characteristics, present situation and origin of acid rain in Hunan province[J]. Research of Environmental Science, 2003, 16(5): 14-17 (in Chinese).
- [28] 王振尧, 于国才, 郑逸苹, 等. 锌的加速腐蚀与大气暴露腐蚀的相关性研究[J]. 环境技术, 2001, 19(4): 19-22. WANG Z Y, YU G C, ZHENG Y P, et al. Investigation on interrelation of accelerated corrosion testing and atmospheric exposure of Zinc[J]. Environmental Technology, 2001, 19 (4): 19-22 (in Chinese).

Preparation and anti-corrosion performances of nano-graphite/polyurethane composite coatings

ZHAO Shuyan¹, CHEN Junjun², LIU Fuchun^{1*}, XU Song², HAN Enhou¹,
HU Botao², LU Jiazheng²

(1. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Electric Power Research Institute of
State Grid Hunan Electric Power Company, Changsha 410007, China)

Abstract: In order to investigate high performance protective coatings for electric power fittings, nano-graphite/polyurethane composite paintings with different nano-graphite contents were prepared firstly using hydroxyl acrylic resin and isocyanate as main film-forming substances as well as nano-graphite as fillers. Then, the nano-graphite/polyurethane composite paintings were applied on electric hot dip galvanized steel, and nano-graphite/polyurethane composite coatings were obtained after solid drying. Finally, the mechanical properties and abrasion resistance of nano-graphite/polyurethane composite coatings were tested, and the anti-corrosion performances of nano-graphite/polyurethane composite coatings were investigated using simulated acid rain tests, neutral salt spray tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the adhesion between coating and hot dip galvanized steel is improved after adding nano-graphite, the abrasion resistance of nano-graphite/polyurethane composite coating whose nano-graphite content is 2.0wt% is improved by 92% comparing with the blank coating without adding nano-graphite, and the distribution of nano-graphite in the coating is relatively uniform, which shows good anti-corrosion performance. The conclusions obtained show that the addition of nano-graphite with suitable amount in coatings can enhance the abrasion resistance and anti-corrosion performances of coatings, thus the coatings can be used for surface protection of electric power fittings.

Keywords: composite coatings; polyurethane; nano-graphite; abrasion resistance; simulated acid rain; electrochemical impedance spectroscopy