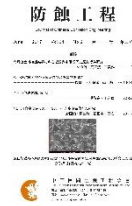




防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：http://www.anticorr.org.tw



10.6376/JCCE.201706_31(2).0002

PU/MWCNTs 複合塗層之抗蝕及吸音影響研究 The Study of MWCNT with PU Coating for Anticorrosion and Acoustic Absorbing Effect

顧寶而、蔡佩穎、李岳聯*

B. E. Gu, P. I. Cai, Y. L. Lee*

摘要

本研究探討聚氨酯(Polyurethane, PU)塗層在添加多壁奈米碳管(Multiwall Carbon nanotubes, MWCNTs)的防蝕與吸音能力，並評估在不同含量之多壁奈米碳管情況下，其對於 PU 複合塗層之吸音及抗蝕效果的影響。根據文獻顯示，PU 塗層除有良好抗蝕性外，同時也具有吸音效果，因此本研究中，我們選用 PU 當作抗蝕及吸音的塗層。在本實驗主要有兩項測驗，分別為腐蝕及吸音測試，在腐蝕測驗中，主要是讓複合塗層浸泡於 3.5%氯化鈉(NaCl)溶液，並藉由交流阻抗和極化曲線來檢測防蝕能力；而在吸音測驗乃是將複合塗層放置於阻抗管當中，並量測 2,000-8,000 Hz 間之吸音能力，以得其吸音係數(α)。結果顯示，奈米碳管的含量對於 PU 複合塗層之防蝕及吸音能力都有所影響。

關鍵詞：PU 塗層；多壁奈米碳管；電化學量測；腐蝕；吸音。

Abstract

This study has focused on the properties of anticorrosion and acoustic absorption of Polyurethane(PU) matrix added with different content of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs). The previous literatures showed that the PU coating not only can against corrode but also absorb acoustic. In this study, PU was used as anticorrosion and acoustic absorption coating matrix. Two main experiments were carried out in this study. The first test was corrosion test. Here we utilized electrochemistry impedance spectroscopy (EIS) and polarization measurements of the composite coating which was immersed in 3.5% NaCl solution. The second test was acoustic absorption test. In this test, the composite coating was placed in an impedance tube with a frequency range of 2,000-8,000 Hz

收到日期：2017 年 08 月 28 日 修訂日期：2017 年 09 月 23 日 接受日期：2017 年 12 月 01 日

國立臺灣大學 工程科學及海洋工程學系

Department of Engineering Science and Ocean Engineering, National Taiwan University

* 聯絡作者：yuehlien@ntu.edu.tw

to get reflection coefficient (R). The results showed that the properties of anticorrosion and acoustic absorption of composite coatings were influenced by the content of MWCNTs.

Keywords: Polyurethane coating; MWCNT; Corrosion; EIS; Acoustic absorption.

1. 前言

對於一般長時間處與惡劣嚴苛腐蝕環境威脅下的船舶、海洋結構物與潛艦而言，為保護其結構不因海洋環境的腐蝕條件攻擊，必然都會在其表面塗佈一保護層來保護外殼，以藉此來防止鋼材表面與周遭環境的直接接觸而造成的材料劣化現象，使它們能維持一定程度的使用壽命。對於潛艦而言，因其在執行軍事任務之時，除要重視它長時間浸泡於海洋環境中之外殼抗蝕能力外，更需要注意它特殊的自身軍用需求，以防止在潛航時的噪音與艦身對聲納波的反射，而被敵方發現的機會。為要有效地降低潛艦被敵方聲納發現的機會，除可從現行廣用鋪設於潛艦外殼之消音瓦著手外，也可考慮在艦身塗佈具有能吸收聲波之吸音塗層，以增加吸收聲波的功效，來達成減少被敵方發現之機會。

對於一般單一性質的有機塗層而言，其無法長時間的抵擋腐蝕因子的滲透，也因此為改善有機高分子塗料之性質，藉由添加奈米填料之相關研究已被廣泛地被探討^[1-5]。其中奈米碳管(Carbon nanotube, CNT)自研究發展以來，因其具備高抗拉強度、高長徑比、高比表面積的特性^[6]，再加上其優異的物理與機械性質^[7-9]，讓其可被視為一種加強基材特性之理想奈米添加物^[10, 11]。2013 年 HaeRi Jeon^[12] 的團隊利用熱循環方式(Hygrothermal cyclic tests)，讓具有多壁奈米碳管的環氧樹脂(Epoxy)塗層加速腐蝕並以交流阻抗測試(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)評估其腐蝕狀況，其研究發現比起未添加任何填料之塗層，其奈米複合塗層抗蝕能力明顯改善。

同樣在 2015 年 M.A. Deyab^[13]等人則是在醇酸樹脂當中添加不同含量之 MWCNTs，並對其進行腐蝕測試。當塗層添加不同含量之 CNT 時，將會改變塗層之表面形貌，進而使得較易裂解之醇酸樹脂變成較為緻密，其研究顯示隨著 CNT 含量提升，塗層之抗蝕能力也隨之改善。

在吸音方面，良好之吸音材料其聲阻抗除需與海水之聲阻抗相互匹配，使聲音不易被反射而進入材料外，也同樣需有使入射至材料之聲能轉變為熱能，進而衰減聲能之效果的能力。在此當中，一般高分子材料的聲阻抗以較金屬與陶瓷材料來的與海水接近^[14]，同時也可藉由改變高分子材料的組成份和其他外在填加物來獲得或改善所需之特性。一般高分子材料的吸音原理乃為阻尼耗損^[15-17]，其阻尼過程為依賴大分子鏈段的相對運動，將外部振動能轉化為熱能的過程。其中聚氨酯(Polyurethane, PU)，乃因於其具有與水較為匹配之聲阻抗特性^[18]外，同時還能利用其結構中的兩大部分，分別是多元醇所組成的軟質鏈段，以及由二異氰酸酯與鏈延長劑所組成的硬質鏈段來影響 PU 材料的機械性質^[19]。傳統上之吸音材料大多採用多孔性物質，乃因藉由材料之多孔特性，使增加聲波與孔洞間的摩擦機率，並進而提升能量轉換成熱能的比率，最終達到衰減聲能之效果，以提升吸音之能力。在 2009 年的 R. Verdejo 等人^[20]利用 PU 與 CNT 所構成之多孔性材質來評估其吸音效果，研究發現只需在含有微量的 CNT 添加物下，PU 材料就能大幅地改善其吸音效果。而在 2015 年 W. Xu^[18]團隊則利用以碳化矽(silicon carbide, SiC)所構成的多孔性材質並比較不同孔

隙率對於水下吸音影響的研究。惟因多孔性材質的特殊結構使得腐蝕因子易經由孔洞而滲透進底材，以致有對底材劣化的缺點。

綜合先前的文獻回顧並未發現到目前尚未有相關研究去同時評估奈米添加物對於塗層之抗蝕及吸音特性的影響，因此本實驗在利用不同含量之 CNT 奈米填加物混合進 PU 塗層後，探討不同 CNT 含量對於抗蝕及吸音之優缺點影響分析，以期能開發出兼具抗蝕及吸音之新穎奈米複合塗層，並能有助於我國潛艦匿蹤技術之發展。

2. 實驗方法及步驟

2.1 底材製作

在本研究中委託崧凱奈彌科技公司(Helix Nanocoat Technologies Corp.)進行商用之 PU 塗層與 MWCNTs 混和攪拌，以形成 PU/CNT 奈米複合塗層，而鋼底材則是選自 Q-Lab 公司所生產之 R-46-I 磷化鋼。在塗佈之前先將試片放入丙酮中以超音波震洗 10 分鐘以清潔試片油汙，待結束後，隨即將試片放置室溫以讓丙酮蒸發。塗佈方式以滾塗方式將塗料均勻塗佈於鋼板上，塗抹完後將試片再度以室溫靜置於抽風櫃中 24 小時，並於隔天將試片放入攝氏溫度 100 度烘箱中，烘烤 60 分鐘，以確保塗層乾燥。待塗層乾燥後，隨即以膜厚計(Elcometer 456)對各試片進行塗層厚度之量測。在本實驗中，所要測試之塗層分別為無添加 CNT 之純 PU 以及各含有 0.1 wt%、0.4 wt%和 1 wt%之 PU/CNT 奈米複合塗層，共 4 種 50 μm 之奈米複合塗料。

2.2 交流阻抗測試

奈米複合塗層之抗蝕性質乃是將待測試片浸泡於 3.5 wt% NaCl 腐蝕環境中利用交流阻抗測試(EIS)進行量測。其作用原理為在開位電路下

(Open Circuit Potential, OCP)施以 10 mV 的外加擾動電壓，使其對塗層進行量測，也因其可敏略地觀察到塗層表面所發生的細微變化，因此成為目前最為廣為使用之技術。其架設方法為在傳統三極式下分別由參考電極(Reference Electrode, RE)、輔助電極(Counter Electrode, CE)和工作電極(Working Electrode, WE)所構成，其中飽和甘汞電極(Saturated calomel electrode, SCE)為參考電極，石墨棒為輔助電極，待測試片則為工作電極，試片暴露之面積為 7.6 cm^2 ，而所量測之數據分別重複進行 3 次驗證，以確保實驗再現性。在進行量測之前，先讓待測試片浸泡於 3.5 wt% NaCl 腐蝕液一天，待試片於溶液中達到開路電位後，使用恆電位儀(Gamry Ref 600)進行量測，過程中施以振幅為 10 mV 之正弦波的訊號，而測試頻率的範圍是 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz。EIS 所量測到之數據分別繪製成波德圖(Bode)和奈奎斯特圖(Nyquist)，藉由前者來顯示出阻抗與頻率的關係，以判定在不同頻率下所呈現之阻抗值；後者則是以實部阻抗(Zreal)對應虛部阻抗(Zimag)作圖。在本實驗中藉由長時間進行 EIS 的量測，以評估塗層之抗蝕性。

2.3 極化曲線量測

將塗佈完成之奈米複合塗層浸泡於 3.5 wt% NaCl 中 24 小時，當試片於腐蝕溶液中達到開路電位後，並以 0.5 mV/s 掃瞄速率進行掃瞄，再開始外加電壓，分別量測陰極極化曲線及陽極極化曲線，掃瞄的範圍為：在標準還原電位下，由相對於開路電位-0.2V 掃瞄至+0.5V。在極化曲線的量測中以恆電位儀(Gamry Ref 600)進行量測。實驗後所得到的極化曲線，使用塔弗外插法來取得腐蝕電位(E_{corr})和腐蝕電流(I_{corr})的數據，其越低之 E_{corr} 與越大之 I_{corr} 對應著較快之腐蝕速率，相反地較高之 E_{corr} 與較小之 I_{corr} 代表著較慢的腐蝕速率

[21, 22]。

2.4 附著性試驗

各塗層之附著性試驗乃根據 ISO 2409^[23]相關規範並進行百格試驗。在本實驗中藉由百格刀在各塗層進行 Cross-cut，最後再藉由專用膠帶(3M, 美國)黏起塗層後之殘留面積判斷各塗層之附著力等級。藉由百格試驗可評估出塗層與底材之間的附著優劣，並以此判斷當腐蝕液滲透進塗層後，腐蝕因子是否會沿塗層與底材之間的界面而擴散，進而導致塗層剝落。

2.5 表面形貌分析

各奈米複合塗層之試樣表面形貌分析為利用台灣大學材料所之光學顯微鏡 (Optical Microscopy, OM)與場發射槍掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy, FEGSEM)進行觀察與分析。藉由塗層表面形貌的分析來評估其對於試樣之抗蝕特性的影響。

2.6 吸音測試

試片之吸音測試乃藉由充水式阻抗管搭配水下雙麥克風，以測定試片於水下對聲波正向入射時的吸音特性。本實驗中採用之頻率範圍為 2,000-8,000 Hz，並每 200 Hz 為一個量測點。其量測吸音之技術是以轉換函數法(Transfer function method)為基礎。該理論主要是在阻抗管中產生一漫散波，並藉由在阻抗管上所架設之兩支不同位置麥克風，將其所量測之瞬時聲壓值作傅利葉函數轉換，進而算得塗層之吸音特性，其架設示意圖如圖 1 所示。其中 P_i 為入射音之聲壓， P_r 為反射音之聲壓，其試片放置於最右側。在吸音實驗中，各複合塗層之試片厚度皆為 300 μm 。

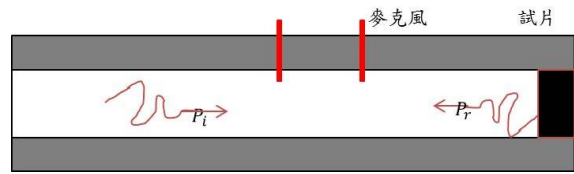


圖 1 充水式阻抗管示意圖，其中 P_i 表示入射波之聲壓， P_r 表反射波之聲壓。

Figure 1 Schematic of underwater acoustic absorption measurement.

3. 結果與討論

3.1 交流阻抗測試

經由 EIS 量測所得到的各複合塗層之 Bode 圖如圖 2.a-d 所示。藉由圖 2.a 可明顯看出未添加 CNT 之 PU 塗層 在第 24 小時 低頻阻抗值($|Z|_{0.01}$)可達到 $10^9 \Omega\text{-cm}^2$ ，可是浸泡時間拉長至第七天時，其總阻抗值已大幅滑落至 $1 \times 10^6 \Omega\text{-cm}^2$ ，而該值為一般用於判斷塗層好壞與否的臨界值^[24]。藉由圖 2.b 可發現到在含有 0.1 wt% 之 PU/CNT 奈米複合塗層，其在第一天之($|Z|_{0.01}$)之值可達到 $6.5 \times 10^8 \Omega\text{-cm}^2$ ，可是當塗層浸泡在 NaCl 腐蝕液 7 天之後，其($|Z|_{0.01}$)之阻抗值則會大幅度滑落至 $1 \times 10^7 \Omega\text{-cm}^2$ ，也就是說其值會整整降低近 1 個次方。同樣地也可藉由圖 3.b 的 Nyquist 圖來判斷塗層浸泡於腐蝕液中的狀況。在這當中可清晰地發現到塗層在浸泡到第 7 天時，其半圓明顯地大幅縮小，而圖 3.b 的插圖更能顯示塗層出現第 2 個半圓，這意味著當塗層浸泡於腐蝕液長達 7 天後，腐蝕液中的腐蝕因子諸如：水分子、氧分子和氯離子已滲透進塗層與底材之界面，因而產生出第 2 個時間常數，同時也因為腐蝕因子的滲透造成底材引發局部腐蝕^[25]。

相比於只添加 0.1 wt% CNT 之複合塗層，圖 2.c-d 所要呈現的是當含有 0.4 wt% 和 1 wt% 之 CNT 複合塗層浸泡於 3.5 wt% NaCl 之所受到的腐蝕狀況。由圖 2.c 可清晰見到，含有 0.4 wt% 之

CNT 複合塗層，其浸泡第一天之 $(|Z|_{0.01})$ 為 $7.6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，其因 CNT 含量的增加，使得在第 1 天的總阻抗值低於 PU 及 PU/CNT_0.1，但是卻可發現到縱然將其持續浸泡於腐蝕環境中長達 28 天，仍不會隨時間增加而使阻抗值減少，其仍能維持於 $7.9 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，同樣地情況也顯示於圖 2.d。在含有 1 wt% CNT 之複合塗層，其初始總阻抗值也因相同原因使第一天之值減至 $2.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，但是不同於 0.4 wt% 之塗層，其卻會隨浸泡時間拉長而逐漸減少，當其到第 28 天之值為 $1.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，

惟因添加量的增加，卻能有效減緩腐蝕速度。從 EIS 的實驗結果顯示，可推論出當 PU 塗層添加 CNT 後，雖然初始總阻抗值會隨著添加量的增加而降低，但是卻能夠延緩腐蝕液滲入塗層當中，進而保護塗層不受腐蝕因子攻擊。意味 CNT 可減少複合塗層之裂解速度，並能改善複合塗層之長時間浸泡於腐蝕液的抗蝕能力。在各複合塗層之 EIS 表現中，含有 0.4 wt% CNT 之奈米複合塗層表現最佳。

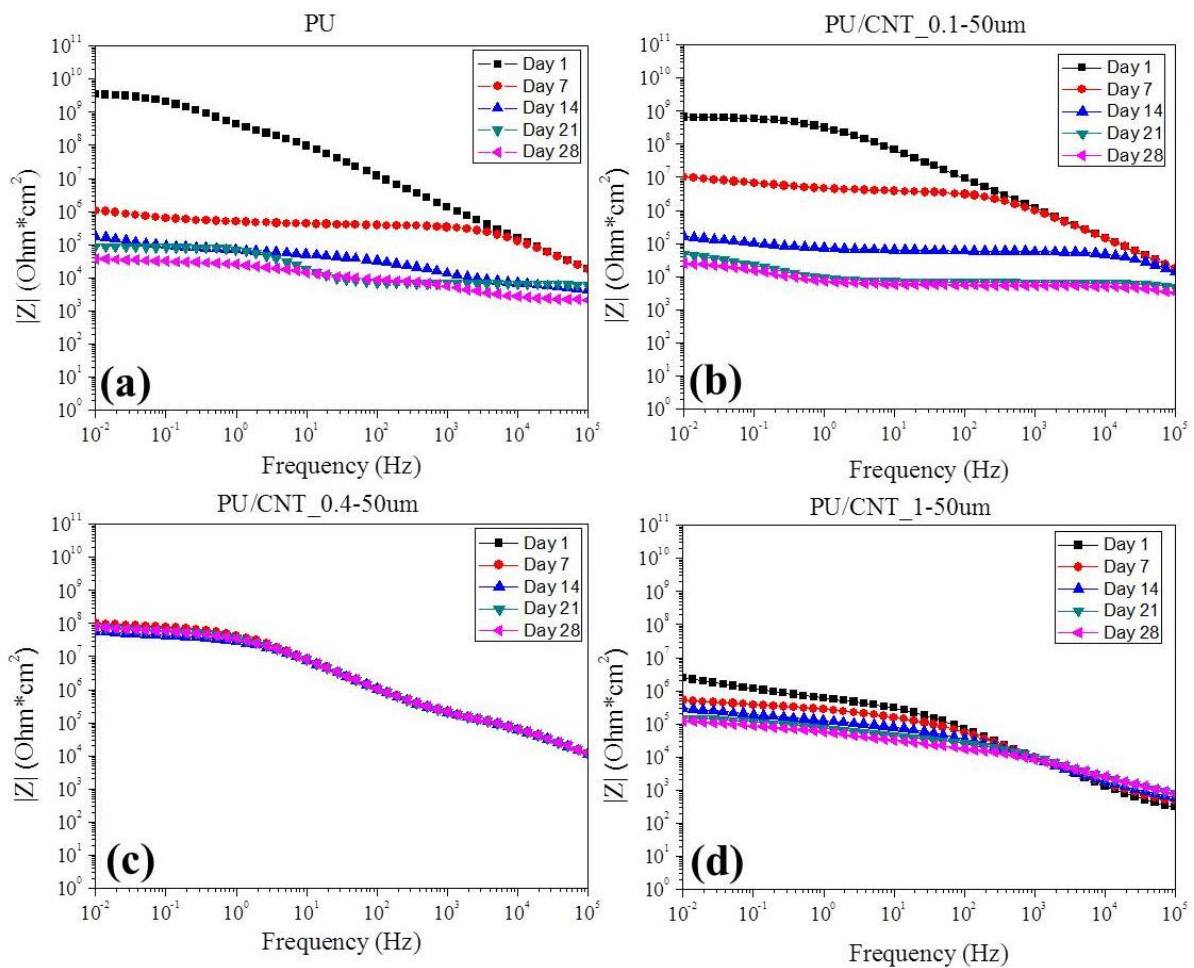


圖 2 各塗層浸泡於 3.5 wt% NaCl 之波德圖 其中(a) PU (b) PU/CNT_0.1 (c) PU/CNT_0.4 (d) PU/CNT_1。
 Figure 2 Bode plots for (a) PU, (b) PU/CNT_0.1, (c) PU/CNT_0.4, and (d) PU/CNT_1 immersed in 3.5 wt% NaCl solution for different durations.

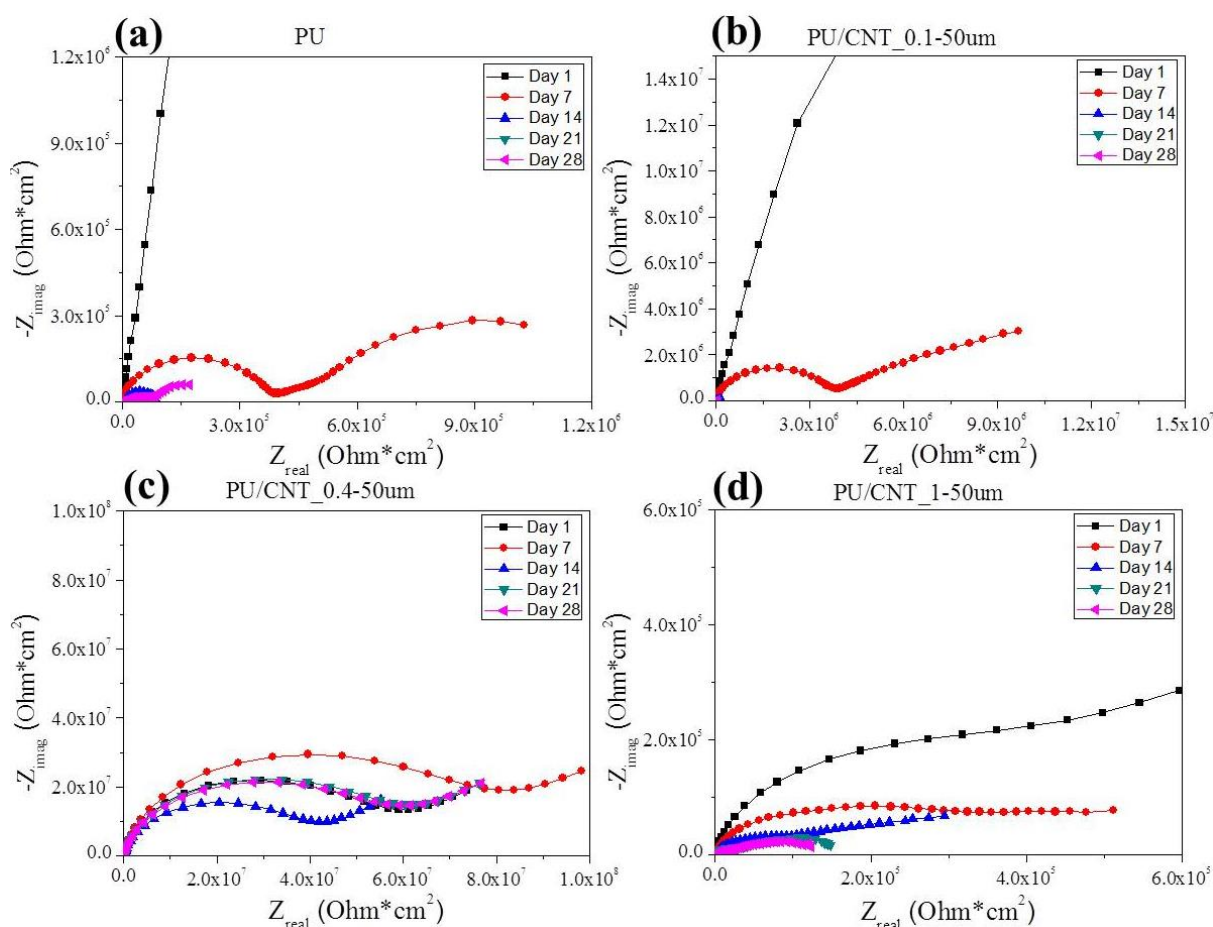


圖 3 各塗層浸泡於 3.5 wt% NaCl 之奈奎斯特圖，其中(a) PU (b) PU/CNT_0.1 (c) PU/CNT_0.4(d) PU/CNT_1。

Figure 3 Nyquist plots for (a) PU, (b) PU/CNT_0.1, (c) PU/CNT_0.4, and (d) PU/CNT_1 immersed in 3.5 wt% NaCl solution for different durations.

3.2 極化曲線量測

藉由極化曲線我們可判斷式樣於當下所受到的腐蝕情形，而典型的極化曲線量測乃由施加不同電流密度下所獲得的電位來繪製出的電位-電流密度曲線圖^[26]。圖 4 分別表示各塗層於浸泡腐蝕環境中 24 小時與 48 小時後，其所繪製出的曲線圖。表一則呈現出利用塔佛外插法所取得之 E_{corr} 與 I_{corr} 。圖 4.a 呈現出各塗層之 E_{corr} 的變化，除含有 1 wt% 之 CNT 複合塗層外，另三者則並未明顯地隨 CNT 含量的增加而有顯著地改變，其可推測是因高分子塗料的本身固有的保護能力，使得微量的 CNT 添加對於塗層之 E_{corr} 而言，並未有太大影響。相比於

CNT 對於 E_{corr} 的影響，各塗層之 I_{corr} 值則會隨 CNT 的含量增加而提升，亦即添加 CNT 進入 PU 塗層，其似會使得各塗層之腐蝕速度加快。惟對比於 EIS 所獲得的相反實驗結果，在極化試驗中，PU 塗層顯著地在 E_{corr} 與 I_{corr} 都優於另三者塗層，推測是因於兩者之差異為極化曲線量測是判斷當下試樣所受到之腐蝕情形，而 EIS 所呈現的則為長時間觀察下之細微變化，也因此我們將各複合塗層於浸泡後第二十八天再進行極化量測。圖 4.b 呈現為各複合塗層在浸泡後第二十八天。藉由表一呈現出，含有 0.4 wt% CNT 複合塗層其 E_{corr} 值並未因長時間下而有顯著地改變，這指出該複合塗層在長時間浸泡於

腐蝕環境下，其仍具有良好的化學穩定性^[27] 而 I_{corr} 乎遠低於另三者達 3-4 個次方之多，意味腐蝕速度值也可發現到在 0.4 wt% CNT 的複合塗層，其值近顯著地被減緩。

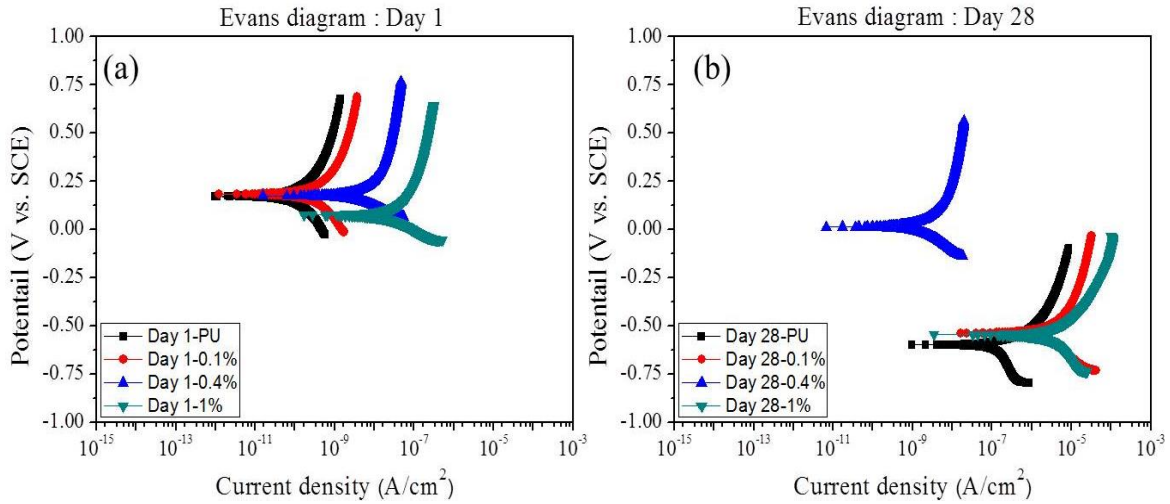


圖 4 各複合塗層之浸泡於 3.5 wt% NaCl 之(a)第一天與(b)第二十八天的極化曲線。
 Figure 4 Nyquist plots for (a) PU, (b) PU/CNT_0.1, (c) PU/CNT_0.4, and (d) PU/CNT_1 immersed in 3.5 wt% NaCl solution for different durations.

表 1 各複合塗層之浸泡於 3.5 wt% NaCl 二十八天內的低頻阻抗值。
 Table 1 Evolution of $|Z|_{0.01}$ values for various coating samples during 28 days of immersion in 3.5 wt% NaCl solution.

塗層	$ Z _{0.01}$ ($M\Omega * cm^2$)				
	Day 1	Day 7	Day 14	Day 21	Day 28
PU	3410.19	1.06	0.18	0.08	0.03
PU/CNT_0.1	653.24	10.14	0.16	0.04	0.02
PU/CNT_0.4	76.11	101.35	57.59	79.32	79.46
PU/CNT_1	2.46	0.52	0.30	0.15	0.12

表 2 各複合塗層之浸泡於 3.5 wt% NaCl 中第一天與第二十八天的 E_{corr} 值與 I_{corr} 值。
 Table 2 Evolution of E_{corr} and I_{corr} values for various coating samples after 28 days of immersion in 3.5 wt% NaCl solution.

塗層	第一天		第二十八天	
	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)
PU	0.17	4.78E-11	-0.59	1.22E-07
PU/CNT_0.1	0.18	1.14E-10	-0.54	1.77E-06
PU/CNT_0.4	0.17	2.57E-09	0.01	1.24E-09
PU/CNT_1	0.07	1.12E-08	-0.54	1.94E-06

3.3 附著性試驗

圖 5 為各塗層之百格試驗前後表面情形。圖 5.a-b 呈現出 PU 塗層再經過膠帶撕離後，其塗層少有剝落但並不明顯，等級可歸類為 1 級；圖 5.c-d 則呈現出 0.1 wt% CNT 塗層在尚未已膠帶撕離後就已有一部分被百格刀剝離，而再以膠帶撕離後，其殘留面積大於 35%，但小於 65%，因此其評比等級可歸為 4 級；圖 5.e-h 則顯示 0.4 wt% 與 1 wt% 兩塗層經過膠帶撕離後，仍未有明顯之方格脫落情形，也因此可將兩塗層等級歸為 0 級，意即塗層與底材之界面附著良好。藉由百格試驗所判斷出之塗層附著性優劣排序： $0.4 \text{ wt}\% = 1 \text{ wt}\% > \text{PU} > 0.1 \text{ wt}\%$ 。相同的情形也可發現於圖 6。圖 6.a-d 白色環狀內為各塗層在浸泡於腐蝕液後 28 天之情形。圖 6.a 顯示當 PU 塗層在浸泡 28 天後，腐蝕因子已滲透進塗層與底材界面並造成底材部分鏽蝕，但將 PU 塗層剝離後，仍有部分之塗層附著於底材；圖 6.b 則為 0.1 wt% 在浸泡 28 天後，可明顯觀察出底材有部分蝕孔現象產生，而嘗試將 0.1 wt% 塗層剝離後，其底材並未有任何殘存之塗層，推論乃因於腐蝕因子滲透進塗層後，其會沿底材與塗層之界面擴散，造成底材並未有任何殘存之塗層；圖 6.c 呈現 0.4 wt% 塗層在浸泡 28 天內並未有任何腐蝕產生及變化，其仍表現出最佳結果；圖 6.d 為 1 wt% 塗層在 28 天後情形，縱然嘗試將 1 wt% 塗層剝離後，其雖能完全附著於底材，並不會有脫落現象，但是卻能觀察出已有部分腐蝕產物生成，意味著蝕因子滲透進塗層，其抗蝕能力已明顯弱化，無助於保護底材。藉由附著力試驗可評斷出塗層與底材之界面附著情形，並依此來判斷出塗層抗蝕能力的優劣。通常附著力越佳之塗層，其抗蝕表現越好，但是經由上述實驗發現到，對於長時間處與腐蝕環境中的塗層而言，提升塗層緻密度防止孔蝕現象發生，更有利於塗層抗蝕表現。

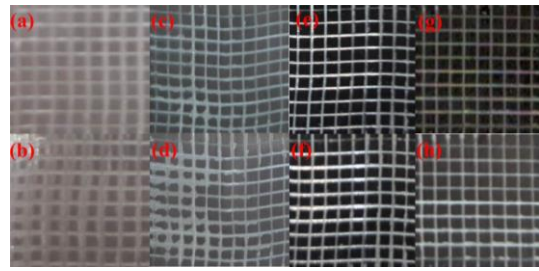


圖 5 各試樣經百格試驗後之表面觀察，其中 PU 膠帶撕前(a)撕後(b)、PU/CNT_0.1 膠帶撕前(c)撕後(d)、PU/CNT_0.4 膠帶撕前(e)撕後(f)與 PU/CNT_1 膠帶撕前(g)撕後(h)。

Figure 5 Visual inspection of coating samples before (a) PU, (c) PU/CNT_0.1, (e) PU/CNT_0.4, and (g) PU/CNT_1 and after adhesion test (b) PU, (d) PU/CNT_0.1, (f) PU/CNT_0.4, and (h) PU/CNT_1.

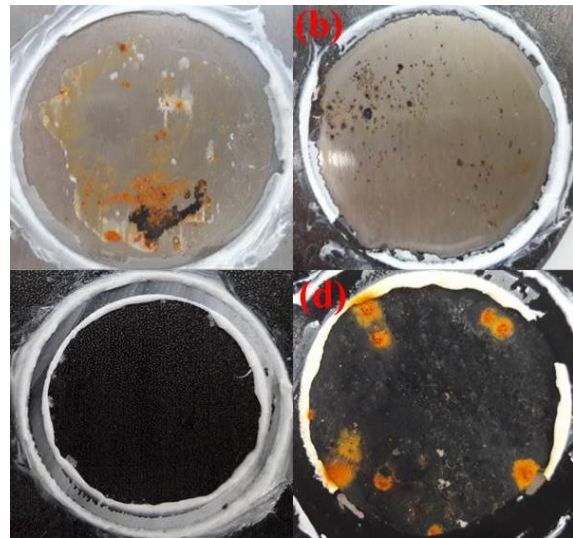


圖 6 各塗層浸泡於 3.5 wt% NaCl 28 天之後情形，其中(a) PU、(b) PU/CNT_0.1、(c) PU/CNT_0.4 與(d) PU/CNT_1。

Figure 6 Visual inspection of coating samples after 28 days immersion: (a) PU, (b) PU/CNT_0.1, (c) PU/CNT_0.4, and (d) PU/CNT_1.

3.4 表面形貌分析

圖 7 呈現出各式樣於 OM 觀察下之差異。圖 7.a-e 分別呈現底材、PU、0.1 wt%、0.4 wt%與 1

wt% CNT 之式樣。其中圖 7.a 會有由右至左之橫線乃因於底材本身之形貌，圖 7.b-c 則是因 PU 與 0.1 wt% 塗料較為透明的關係，使之也呈現出有由右至左的橫線。藉由圖 7.d-e 所呈現出的 0.4 wt% 與 1 wt% CNT 之塗層，可發現到當 CNT 含量增加至 0.4 wt% 時，其已可完全覆蓋住底材本身之形貌，而當含量提升之 1 wt% 時，其表面則卻出現山谷與裂紋之形貌。

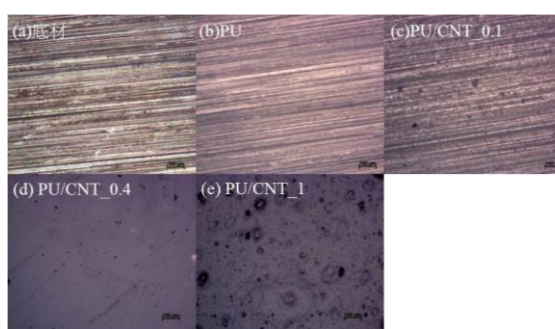


圖 7 各塗層之 OM 形貌觀察，其中(a) PU、(b) PU/CNT_0.1、(c) PU/CNT_0.4 與(d) PU/CNT_1。

Figure 7 OM images of coating samples: (a) PU, (b) PU/CNT_0.1, (c) PU/CNT_0.4, and (d) PU/CNT_1.

圖 8 為將各複合塗料塗抹於底材後，利用 SEM 所進行之表面形貌觀察。圖 8.a-d 分別呈現 PU、0.1 wt%、0.4 wt% 與 1 wt% CNT 之塗層影像。從圖 8.a-b 可發現到兩塗層其表面形貌出現部分凹陷外，其都並沒有明顯的差異性。惟當 CNT 含量增加至 0.4 wt% 時，如圖 8.c 所示，其塗層表面形貌之特徵明顯較其他三者來的平滑與緻密，而當 CNT 含量提升至 1 wt% 時，如圖 8.d 所見，其塗層表面與圖 7.e 出現相似地情況，也就是其表面充滿山谷與凹洞之特徵，進而導致塗層表面粗糙度大幅增加。藉由表面形貌觀察，我們可推測當 PU 塗層添加適量之高比表面積和高長寬比之 CNT 時，其能夠修補原 PU 塗料之缺陷，以增加

塗層緻密度，進而使 PU 塗料形成一更加完善之保護層進而使得腐蝕因子更不易滲透進底材，以達到改善塗層抗蝕能力之效益^[13]。

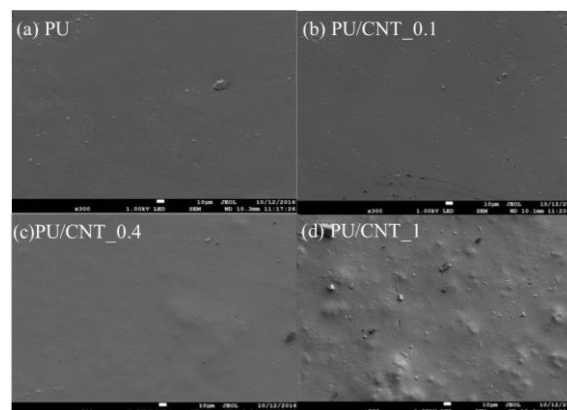


圖 8 各塗層之表面形貌觀察，其中(a) PU、(b) PU/CNT_0.1、(c) PU/CNT_0.4 與(d) PU/CNT_1。

Figure 8 SEM images of coating samples: (a) PU, (b) PU/CNT_0.1, (c) PU/CNT_0.4, and (d) PU/CNT_1.

3.5 吸音測試

本試驗藉由充水式阻抗管，並搭配雙麥克風以對各複合塗層進行相關之測驗。在試驗中量測入射聲壓(P_i)與反射聲壓(P_r)之值，並經由轉換函數法得出反射係數。圖 9 呈現出各式樣於 2,000-8,000 Hz 下之反射係數值。該圖顯示 PU、0.1 wt% 與 0.4 wt%，其三者塗層而言，並無明顯可見之變化，惟當 CNT 含量提升至 1 wt% 時，其反射係數之值會逐漸減少，意味著隨 CNT 的含量增加下，能夠改善塗層之吸音能力。我們可推測是因高分子材料中的阻尼(Damping)行為被奈米填充物改變後，連同改變材料中的吸音特性^[15, 16, 28]。

4. 結論

本研究利用 PU 塗料添加不同含量之 CNT，以形成 PU/CNT 奈米複合塗層，並將完成後的複合塗

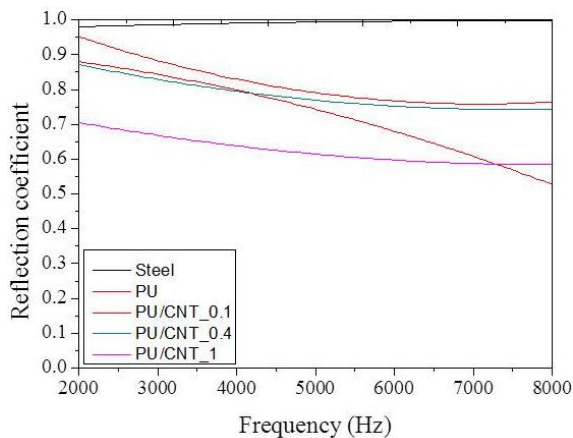


圖 9 各複合塗層於 2,000-8,000 Hz 之反射係數。

Figure 9 Underwater sound reflection coefficient versus frequency for the PU coating and PU/CNT composite coatings.

層浸泡於 3.5 wt% NaCl，最後藉由電化學實驗和充水式阻抗管來評估複合塗層之抗蝕及吸音之特性。藉由電化學試驗皆顯示出當 PU 塗層添加不同含量之 CNT 後，其初始表現皆會隨著 CNT 的含量增加而減弱，但是卻也呈現出，當浸泡時間拉長後，提升 CNT 的含量其可以延緩腐蝕的速度，並進而改善複合塗層之整體抗蝕能力。在這之中，縱然含有 0.4 wt% CNT 其在第一天之表現皆弱於 PU 與 0.1 wt% 兩塗層，惟當塗層浸泡於腐蝕環境中 28 天後，其電化學試驗皆顯示出 0.4 wt% CNT 之複合塗層表現最佳。表面形貌分析藉由 OM 與 SEM 來評估塗層表面狀態。在此分析中，藉由添加 CNT 來改善複合塗層之表面形貌，並發現到添加 0.4 wt% CNT 其表面形貌最為平滑與緻密，以致能加強其長期抗蝕表現。吸音試驗顯示出，隨著 CNT 含量的提升，其明顯能改善衰減聲能之反射，進而改善塗層之吸音效果，在此實驗中證明含有 1 wt% CNT 之吸音效果明顯最佳，而另這三者塗層皆無太大之變化。綜合上述各項實驗，CNT 的添加有助於改善 PU 塗料之抗蝕及吸音能力，使其成為一兼具抗蝕及吸音之新穎奈米複合塗層。

參考文獻

- [1] "On the Tensile and Shear Strength of Nano-reinforced Composite interfaces", S. Meguid and Y. Sun, *Materials & Design*, 25 (2004) pp.289-296.
- [2] "Mechanical and Electrical Properties of a MWNT/Epoxy Composite", A. Allaoui, S. Bai, H.-M. Cheng, and J. Bai, *Composites Science and Technology*, 62 (2002) pp.1993-1998.
- [3] "Effect of Nanoparticles on the Anticorrosion and Mechanical Properties of Epoxy Coating", X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, and R. Avci, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2009) pp.237-245.
- [4] "Graphene Based Materials and Their Composites as Coatings", Y. Tong, S. Bohm, and M. Song, *Austin J Nanomed Nanotechnol*, 1 (2013) p.1003.
- [5] "High Performance Polyurethane/Functionalized Graphene Nanocomposites with Improved Mechanical and Thermal Properties", D. Cai, J. Jin, K. Yusoh, R. Rafiq, and M. Song, *Composites Science and Technology*, 72 (2012) pp.702-707.
- [6] "Nanocomposites: Issues at the Interface", H. D. Wagner and R. A. Vaia, *Materials Today*, 7 (2004) pp. 38-42.
- [7] "Elastic and Shear Moduli of Single-walled Carbon Nanotube Ropes", J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stöckli, et al., *Physical Review Letters*, 82 (1999) p.944.
- [8] "Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: a Review", E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W.

- Chou, *Composites Science and Technology*, 61 (2001) pp. 1899-1912.
- [9] “Mechanical Properties of Carbon Nanotubes”, B. I. Yakobson and P. Avouris, *Applied Physics*, 80 (2001) pp. 287-327.
- [10] “Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes”, M. J. Treacy, T. Ebbesen, and J. Gibson, *Nature*, 381 (1996) pp. 678-680.
- [11] “Synthesis, Thermal, Mechanical and Rheological Properties of Multiwall Carbon Nanotube/Waterborne Polyurethane Nanocomposite”, H.-C. Kuan, C.-C. M. Ma, W.-P. Chang, S.-M. Yuen, H.-H. Wu, and T.-M. Lee, *Composites Science and Technology*, 65 (2005) pp.1703-1710.
- [12] “Corrosion Protection by Epoxy Coating Containing Multi-walled Carbon Nanotubes”, H. Jeon, J. Park, and M. Shon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (2013) pp.849-853.
- [13] “Effect of Carbon Nano-tubes on the Corrosion Resistance of Alkyd Coating Immersed in Sodium Chloride Solution”, M. Deyab, *Progress in Organic Coatings*, 85 (2015) pp.146-150.
- [14] 王清华, “高分子水声吸声材料的基础研究”, 国防科技大学博士学位论文, 2009 年。
- [15] 高南、华家栋、俞善庆, in: “特种涂料”, 上海科技出版社 (中國, 上海, 1984)。
- [16] 李法华, in: “功能性橡胶材料及制品”, 化学工业出版社 (中國, 北京, 2003)。
- [17] “高分子吸声材料”, 周洪、黄光速、陈喜荣、何显儒, *化学进展*, 第 1 卷第 16 期, 2004, 第 450-455 頁。
- [18] “Underwater Acoustic Absorption of Air-saturated Open-celled Silicon Carbide Foam”, W. Xu, C. Jiang, and J. Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 471, (2015) pp.153-158.
- [19] 蔡宗志, “雙胺鏈延長劑長度對陰離子水性 PU 的影響”, 國立中央大學碩士論文, 2011 年。
- [20] “Enhanced Acoustic Damping in Flexible Polyurethane Foams Filled with Carbon Nanotubes”, R. Verdejo, R. Stämpfli, M. Alvarez-Lainez, S. Mourad, M. Rodriguez-Perez, P. Brühwiler, et al., *Composites Science and Technology*, 69 (2009) pp. 1564-1569.
- [21] “Chemical Stability and Microstructure of Nd-Fe-B Magnet Prepared by Spark Plasma Sintering”, M. Yue, J. Zhang, W. Liu, and G. Wang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 271 (2004) pp. 364-368.
- [22] “The Corrosion Protection Afforded by Rare Earth Conversion Coatings Applied to Magnesium”, A. L. Rudd, C. B. Breslin, and F. Mansfeld, *Corrosion Science*, 42 (2000) pp. 275-288.
- [23] EN ISO 2409: Paints and Varnishes- Cross-cut test, 2007.
- [24] “The Capability of Graphene on Improving the Electrical Conductivity and Anti-corrosion Properties of Polyurethane Coatings”, Y. Tong, S. Bohm, and M. Song, *Applied Surface Science*, 424, (2017) pp72-81.
- [25] “Influence of Polyaniline and Ceria Nanoparticle Additives on Corrosion Protection of a UV-cure Coating on Carbon Steel”, M. Sababi, J. Pan, P.-E. Augustsson, P.-E. Sundell,

- and P. M. Claesson, *Corrosion Science*, 84 (2014) pp. 189-197.
- [26] "Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", M. Stern and A. L. Geary, *Journal of the Electrochemical Society*, 104 (1957) pp. 56-63.
- [27] "Anticorrosive Conductive Polyurethane Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites", H. Wei, D. Ding, S. Wei, and Z. Guo, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) pp. 10805-10813.
- [28] "Damping Behavior and Acoustic Performance of Polyurethane/Lead ZirconateTitanate Ceramic Composites", C. Zhang, Z. Hu, G. Gao, S. Zhao, and Y. Huang, *Materials & Design*, 46 (2013) pp. 503-510.