

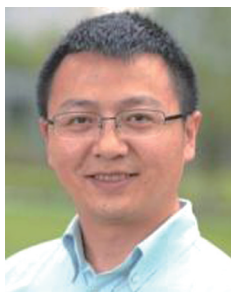
石墨烯基二维材料改性防腐涂料研究进展

王雪珍¹, 卢光明¹, 周开河², 姜 山³, 徐孝忠²,
俞红生², 戚浩金², 蒲吉斌¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315000)

(2. 国网浙江省电力公司宁波供电公司, 浙江 宁波 315000)

(3. 中国科学院武汉文献情报中心, 湖北 武汉 430000)



蒲吉斌

摘 要: 石墨烯是由碳六元环组成的二维周期蜂窝状点阵结构, 是碳纳米管、石墨等其他碳材料的基本单元。石墨烯具有优异的力学、热学和电学性能, 有望在电子、传感、能源、航天、防腐等多个领域得到应用。由于石墨烯具有二维层状结构和大的比表面积, 同时具备对水、氧和氯离子等的阻隔特性, 因此在防腐涂料领域具有广阔的应用前景, 逐渐成为防腐涂料研究的热点。综述了近年来国内外石墨烯基二维材料改性防腐涂料的研究现状, 并对今后石墨烯基二维材料改性防腐涂料的研究方向进行了展望。

关键词: 石墨烯; 纳米材料; 环氧树脂; 聚氨酯; 改性防腐涂料; 研究进展

中图分类号: TQ630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)07-0551-09

Research Progress of Graphene Based Two-Dimensional Materials Modified Anticorrosive Coatings

WANG Xuezheng¹, LU Guangming¹, ZHOU Kaihe², JIANG Shan³, XU Xiaozhong,²
YU Hongsheng², QI Haojin², PU Jibin¹

(1. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315000, China)

(2. State Grid Ningbo Electric Power Supply Company, Ningbo 315000, China)

(3. Wuhan Library, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430000, China)

Abstract: Graphene is a two-dimensional honeycomb lattice consisting of six-member carbon ring. It is the basic unit of carbon nanotubes, graphite and other carbon materials. Graphene has excellent mechanical, thermal and electrical properties. It is expected to be applied in many fields, such as electronics, sensing, energy, space and anticorrosion. The advantages of two dimensional layered structure and large specific surface area as well as barrier properties to water, oxygen and chloride ions enable graphene a wide application future in the fields of anti-corrosive coatings and thus make it to be a hot research issue. This paper has reviewed the development of graphene based two-dimensional materials modified anticorrosive coatings in recent years. In addition, the research prospects also have been discussed.

Key words: graphene; nanomaterials; epoxy resin; polyurethane; modified anticorrosive coatings; research progress

1 前 言

石墨烯是由碳六元环组成的二维周期蜂窝状点阵结构, 是碳纳米管、石墨等其他碳材料的基本单元。石墨烯具有优异的力学、热学和电学性能, 堪称“新材料之王”, 有望在电子、传感、能源、航天、防腐等多个领域得到应用。石墨烯薄膜仅有 1 个碳原子的厚度, 这赋予了石墨烯极好的力学性能, 其理论杨氏模量达到了 1.0 TPa, 拉伸强度达到了 130 GPa。同时它还具有非常好的导热

收稿日期: 2018-05-22

基金项目: 青岛海洋科学与技术国家实验室 2016 年度开放基金资助项目 (QNL2016ORP0409); 国网浙江省电力公司科学技术项目资助 (5211NB16000F)

第一作者: 王雪珍, 女, 1984 年生, 助理研究员

通讯作者: 蒲吉斌, 男, 1979 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: pujibin@nimte.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.07.08

性能, 热导率达到了 $5000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 远高于当前最好的金刚石材料。石墨烯还具有高达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 的电子迁移率, 是硅的 100 倍, 且几乎不随温度变化, 是最有潜力的下一代半导体材料之一^[1]。

石墨烯的二维层状结构、大的比表面积以及对水、氧和氯离子等的阻隔特性, 使其在防腐涂料领域应用前景广阔。石墨烯基二维材料改性防腐涂料具有以下优点: ① 能够在化工重污染气体、复杂海洋环境等苛刻条件下实现更长的防腐寿命; ② 石墨烯的加入大大降低了富锌涂料锌粉的用量, 在锌粉含量减小 70% 的前提下, 涂料耐盐雾性能仍是环氧富锌涂料的 4 倍以上, 满足了涂装材料轻量化发展需求; ③ 石墨烯优异的导电性、导热性为实现重防腐涂料的功能化提供了条件^[2, 3]。

正是基于石墨烯以上的优良特性, 石墨烯改性重防腐涂料越来越受人们的关注, 逐渐成为防腐涂料研究领域的热点。而氧化石墨烯、氟化石墨烯等石墨烯衍生物改性的防腐涂料也获得了广泛的研究。当前对石墨烯在防腐涂料领域的应用主要是将其作为添加剂, 大量的研究聚焦在其大比表面积、阻隔、导电、导热等特性对防腐性能的影响等方面, 并且取得了丰硕的成果, 相关研究论文和技术专利在最近几年大量涌现。不仅如此, 许多研究成果已经成功转化为商业产品, 实现了规模化量产, 进入到示范应用阶段。

2 石墨烯改性防腐涂料发展现状

2.1 石墨烯/环氧树脂防腐涂料

沈海斌等^[4]将石墨烯纳米片掺入环氧树脂涂层中发现, 添加质量百分数为 1% 的石墨烯, 就能够将涂层的抗盐雾寿命提高 52 倍, 达到 2500 h。而石墨烯的高比表面积及对腐蚀介质优异的阻隔性能都能够改变传统牺牲锌粉的防腐方式, 在显著降低涂层锌粉含量的同时, 提升涂层的抗盐雾性能。添加石墨烯的涂层在抗盐雾试验中寿命是仅添加锌粉涂层的 3 倍(表 1)。

表 1 不同石墨烯添加量对环氧富锌防腐涂料性能的影响^[4]

Table 1 Effect of graphene additions on properties of epoxy zinc anticorrosive coatings^[4]

Sample	Zinc powder content /wt%	Graphene content /wt%	NNS test /h
ZR-1	20	0	48
ZR-2	70	0	624
ZR-3	20	1	2500

黄坤等^[5]以石墨烯为填料, 环氧 E-44、乙烯基树脂以及环氧有机硅树脂为成膜物, 研制出多种石墨烯复合

导电防腐涂料。对比验证后得出, 采用环氧 E-44 为成膜物, 添加质量百分数为 1% 的石墨烯时制得的石墨烯涂料具有最佳的热导率、导电性以及附着力, 是一种理想的重防腐功能涂料。

Chang 等^[6]将石墨烯添加到环氧树脂中, 制备了一种在室温固化的超疏水涂层。用透射电镜表征发现, 石墨烯在涂层中没有形成团聚, 说明含有少量含氧基团的石墨烯分散性良好。在所做的试样中, 石墨烯质量分数为 1% 的防腐涂层因其所具有的“迷宫效应”极大地延长了腐蚀介质的扩散路径, 导致 O_2 在涂层中的透过率降低了 60%。同时, 极化曲线测试显示了石墨烯环氧涂料的保护能力显著高于纯环氧涂料, 其腐蚀电流密度下降了 10 倍左右。这主要由于构建的石墨烯环氧涂料具有良好的疏水特性, 且涂层体系中均匀分散的适量石墨烯增强了对腐蚀介质的屏障作用(图 1)。

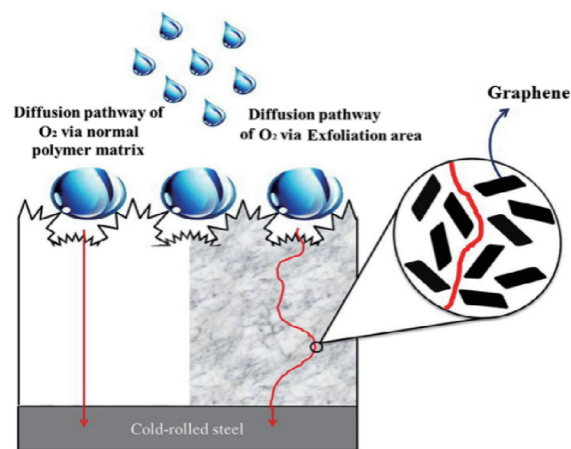


图 1 疏水表面以及氧分子在环氧树脂和环氧石墨烯复合物(EGC)中穿越的曲折路径示意图^[6]

Fig. 1 Schematic representation of hydrophobic surface and oxygen following a tortuous path through an epoxy and EGC materials^[6]

Liu 等从石墨烯的高效无损分散入手^[7], 系统地研究和表征了石墨烯复合环氧涂层的防腐、耐磨性能^[8-11]。首先, 通过有机合成的石墨烯高效物理分散剂制备石墨烯分散液, 其最大浓度可达 5 mg/mL , 分散后的石墨烯扫描电镜(SEM)照片见图 2。然后, 将分散液添加到环氧树脂涂层体系中, 在人工配制的海水中评价不同石墨烯含量对水性和油性两种环氧体系涂层防护性能的影响, 并探讨了不同复合涂层的耐酸碱性、耐候性及耐盐雾性。对油性环氧树脂的模拟海水溶液浸泡交流阻抗谱图分析发现, 只有有效分散的石墨烯才能够明显增强环氧树脂涂层体系的防腐性能, 均匀分散的涂层体系在浸泡 12 d 后, 交流阻抗谱图中的低频模值呈现了明显增大的趋势。在直接添加未经分散石墨烯的环氧涂层中, 浸泡 2 d 后交

流阻抗谱图就出现了两个时间常数, 说明腐蚀介质已经透过涂层与基底接触。未经分散而团聚的石墨烯粉体反而更加容易形成水汽通道, 大大降低了涂层的阻隔性能。

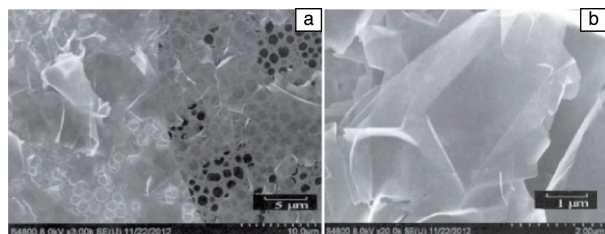


图2 分散后的石墨烯低倍 (a) 和高倍 (b) SEM 照片^[10]

Fig. 2 SEM images of dispersed graphene at low magnification (a) and high magnification (b)^[10]

赵新新等^[12]研究了石墨烯对树脂组装的作用, 添加和未添加石墨烯的油性环氧树脂涂层体系的断面 SEM 照片如图 3 和图 4 所示。由于石墨烯对高分子有吸附作用, 在添加石墨烯的样品中, 能够形成高分子包裹石墨烯的单元结构, 这使得树脂分子在组装成高分子材料时更加有序, 固化后的树脂结构也比未添加石墨烯的试样更加紧密、缺陷更少。另外, 孔春龙等^[13]研究表明, 在环氧树脂中加入石墨烯的量并非越多越好, 少量石墨烯的加入可以与锌粉形成有效的微导电循环通路, 从而有效地保证锌粉作为阳极起到保护作用。而过量石墨烯的加入会导致石墨烯自身之间形成微导电通路, 使得外界腐蚀介质与基体之间形成直接通路, 这反而会加速基体腐蚀。图 5 为不同石墨烯含量的环氧涂层在中性盐雾中 500 h 时的腐蚀情况。

周楠等^[14]利用没食子酸和环氧氯丙烷在碱化条件下反应, 合成了没食子酸基环氧树脂(GEP)。然后使用 GEP 作为石墨烯分散剂, 得到稳定分散的浓度为 5 mg/mL 的石墨烯分散液。将石墨烯分散液添加到双组分环氧树脂涂料(EP)中, 制得石墨烯环氧复合涂层(GEP-G_{0.5}/EP), 其中石墨烯的质量分数是环氧树脂的 0.5%。测试结果

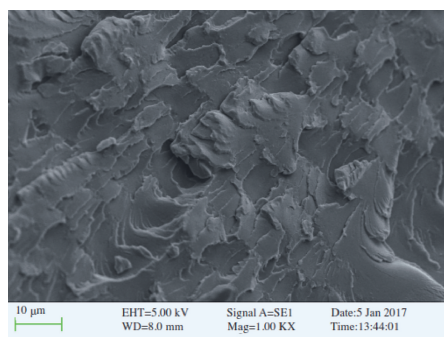


图3 石墨烯复合环氧树脂断面 SEM 照片^[12]

Fig. 3 SEM image of graphene/epoxy resin fracture surface^[12]

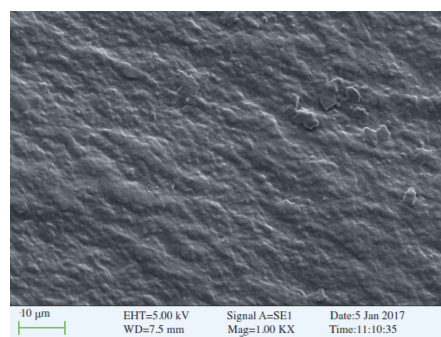


图4 纯环氧树脂断面 SEM 照片^[12]

Fig. 4 SEM image of pure epoxy resin fracture surface^[12]

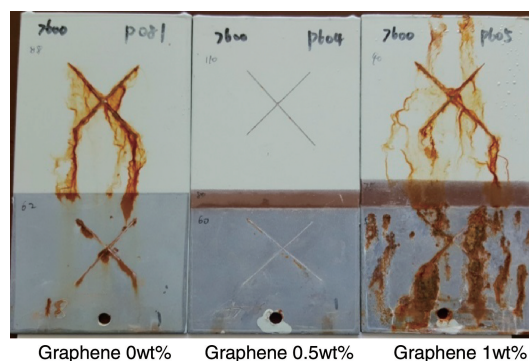


图5 不同石墨烯含量的涂层 500 h 盐雾处理后的防腐效果^[13]

Fig. 5 Corrosion resistance of graphene coating with different graphene content after 500 h NSS test^[13]

表明, 相比于纯环氧涂层, GEP-G_{0.5}/EP 涂层的极化电阻和耐盐雾性大幅度提高, 涂层吸水率下降 0.22%。这主要是因为石墨烯的掺入扰乱了纯环氧树脂固化后的一致取向, 从而增加了腐蚀介质侵入金属基底的路径, 在降低涂层的吸水率的同时也延缓了金属的腐蚀。

余宗学等^[15]使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷作为偶联剂制备了一种氧化石墨烯-氧化铝片状杂化物。将氧化石墨烯-氧化铝片状杂化物通过原位聚合的方法添加到环氧涂层中, 并采用 SEM 对氧化石墨烯-氧化铝的分散状态及防腐蚀测试前后的表面形貌变化进行了详细的表征, 同时也利用交流阻抗谱对涂层防腐性能进行了表征。测试结果表明, 与其它填料相比, 氧化石墨烯-氧化铝片状杂化物可以非常好地分散在整个环氧涂料体系中, 并且能够显著提高环氧涂层的耐腐蚀性能。

Ramezanzadeh 等^[16]报道了一种氨基功能化的氧化石墨烯(FGO), 通过湿法转移制备了 FGO/环氧树脂复合涂层, 并利用交流阻抗谱和中性盐雾测试表征其防腐性能。结果显示, 相比于普通的氧化石墨烯/环氧树脂涂层, 当 FGO 在环氧涂层中的质量分数为 0.1% 时, 涂层的阻隔性和耐盐雾性均有大幅提升, 其耐盐雾测试时间最高可

达 400 h。图 6 显示了纯环氧树脂涂层、氧化石墨烯/环氧树脂涂层以及 FGO/环氧树脂复合涂层在质量分数 3.5% NaCl 溶液中浸泡 20 d 和 40 d 后,涂层的损伤指数和剥离指数情况。由图 6 可知,FGO/环氧树脂复合涂层具有最佳的防护效果。这主要是由于 FGO/环氧树脂复合涂层具有优异的阻隔性能,延缓了水分子和腐蚀性电解质在涂层中的渗透,从而抑制了在涂层与金属基材界面处水解形成 OH^- ,防止因涂层界面化学键的水解而导致涂层附着力降低,造成涂层损伤。

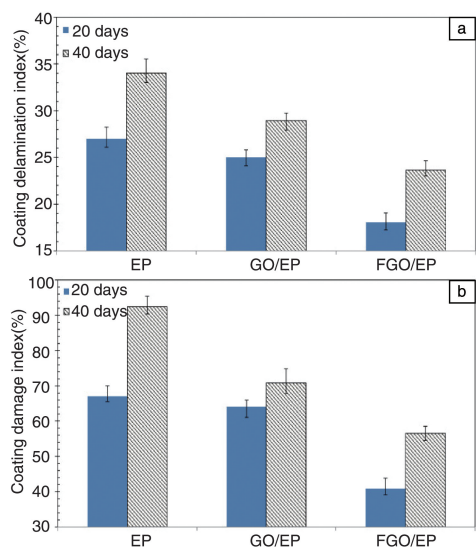


图 6 在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 20 d 和 40 d 后, EP、GO/EP 和 FGO/EP 涂层的剥离指数 (a) 及涂层损伤指数 (b) (误差线表明每组 3 个重复数据的误差范围)^[16]

Fig. 6 The values of coating damage index (a) and coating delamination index (b) of the EP, GO/EP and FGO/EP coatings after 20 d and 40 d immersion in 3.5wt% NaCl solution (the scatter band reveals the data variation range over the average value of 3 replicates)^[16]

Liu 等^[17]研究了聚合物基体与两种不同形状的官能化富勒烯 C60(FC60)和官能化石墨烯(FG)的结合对环氧涂层摩擦学和防腐蚀性能的影响。结果表明,与纯环氧树脂相比,复合涂层具有更低的摩擦系数、更小的磨损痕迹面积和更高的防腐蚀性。这一方面是由于添加的复合物能对腐蚀介质起到极好的屏障作用,增加了其扩散路径。另一方面,化学官能化的 FC60 和 FG 提高了环氧涂层的质量和粘附性,从而降低了涂层基体的孔隙率,改变了涂层与钢基体界面的理化性能,提高了基体的耐腐蚀性能。其中 FG/EP 涂层较 FC60/EP 涂层拥有更好的防腐蚀性。

Yang 等^[18]利用超声法从氟化石墨(FGi)中成功剥离了少层氟化石墨烯纳米片。氟化石墨烯被用作一种新型

的防腐填料来增强聚乙烯醇缩丁醛(PVB)涂层的物理屏障性能。交流阻抗测试结果表明,在涂层基体中加入适量的氟化石墨烯后,由于氟化石墨烯纳米片对腐蚀介质具有优异的抗渗透性,从而能够有效防止腐蚀介质渗透涂层到达铜/涂层界面,使 PVB 涂层保持优异的耐蚀性。除此之外,氟化石墨烯自身的绝缘特性也杜绝了其形成电化学腐蚀单元的可能。

Pourhashem 等^[19]提出并制备了用于低碳钢基材防腐的溶剂型环氧/氧化石墨烯纳米复合涂料。与纯环氧涂层相比,纳米复合涂层阻隔性能更强,能更有效地保护基材。氧化石墨烯分散体在聚合物涂层中的含量是影响纳米复合涂层阻隔性能和耐蚀性的主要因素。而聚合物涂层中氧化石墨烯的分散程度主要受聚合物基体的粘度和氧化石墨烯的含量这两个因素影响。聚酰胺硬化剂的粘度比环氧树脂低。相比于将氧化石墨烯加入到环氧基体中,加入到聚酰胺硬化剂中所制备的纳米复合材料显示出更好的分散质量和更优异的防腐蚀性能。此外,基于电场发射扫描电镜观测结果和电化学测试结果,含 0.1% 氧化石墨烯的纳米复合材料具有最佳耐腐蚀性。在纳米复合涂层中将氧化石墨烯的含量增加到 0.3% 和 0.5% (质量分数,下同)时,产生的氧化石墨烯发生团聚,降低了涂层的阻隔性能。

Liu 等^[20]通过超声波将石墨烯浆料均匀分散在水中,再加入聚丙烯酸钠分散石墨烯。用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液将分散液的 pH 值调节到 8~9,并加入一些抗沉淀剂(气相二氧化硅)防止溶液产生沉淀,再以 10 000 r/min 的速度离心 25 min 进一步除去聚集体。将得到的石墨烯分散液与双组分水性环氧涂料混合后涂覆在钢基材上,通过开路电位、极化稳态曲线和交流阻抗分析表征证实,0.5% 石墨烯复合涂层的腐蚀速率比纯环氧涂层低一个数量级。

Ahmadi 等^[21]首先使用氨丙基三乙氧基硅烷(ATPES)以溶胶凝胶法将氧化石墨烯硅烷化。接着将其制成氨丙基三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯混合硅烷涂料。对氧化石墨烯的功能进行表征,并分别对填充了硅烷化氧化石墨烯和未处理氧化石墨烯的硅烷涂层进行了表征。结果显示,氧化石墨烯在硅烷杂化涂层中展现出良好的硅烷化和分散性。包含硅烷化氧化石墨烯的硅烷涂层在电化学阻抗谱和极化测量中,与未填充的硅烷涂层相比表现出优异的防腐蚀性能。

张炜强等^[22]将石墨烯/环氧树脂复合涂料用于铝合金防腐,通过加入石墨烯降低涂料中磷酸锌、三聚磷酸铝等防腐颜料的用量,进而降低涂层面密度。对比添加不同含量石墨烯的防腐效果,发现当石墨烯质量分数为 0.3%,颜料体积浓度为 30% 时,涂层具有较低的面密度和较好的防腐性。

关迎东等^[23]对比了石墨烯环氧锌粉涂料和传统环氧富锌涂料的防腐机理,认为具有优异导电性的石墨烯在低锌含量涂层中的“导电搭桥”作用是石墨烯改性环氧锌粉涂料防腐的关键。该团队研制了锌含量为46%的石墨烯改性锌粉涂料,其耐盐雾性可达1800 h,并且无需增涂中间漆便可直接涂装配套面漆,表现出优异的漆膜封闭性。

薛鹏等^[24]采用预分散工艺制备了易于在涂料中分散的石墨烯浆料。通过用这种石墨烯浆料代替传统环氧富锌涂料中的部分锌粉,研制出了一种石墨烯/环氧锌粉复合防腐涂料。盐雾试验表明,在石墨烯含量为0.8%时,石墨烯/环氧锌粉复合防腐涂料具有最佳的腐蚀防护性能,耐盐雾时间达到2000 h,同时涂层的耐冲击性和附着力均有所提高。

薛守伟^[25]利用3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)分别将纳米氧化锆(ZrO_2)和纳米氧化钛(TiO_2)接枝到氧化石墨烯(GO)表面,制备了不同质量比的GO- ZrO_2 和GO- TiO_2 复合材料,并比较了它们在环氧树脂中的分散性和涂层耐腐蚀性能。结果发现:GO- ZrO_2 (3:1)在环氧树脂中分散性最好;加入2%GO- ZrO_2 (3:1)的复合环氧树脂涂料(质量比,下同)耐腐蚀性最高。GO- TiO_2 (2:1)在环氧树脂中分散性最好;加入2%GO- TiO_2 (2:1)的复合环氧树脂涂料耐蚀性最高。此外,该团队还利用APTS和 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GPTS)将纳米 ZrO_2 接枝到GO表面,制备出不同质量比的dGO- ZrO_2 复合材料。结果表明,dGO- ZrO_2 (3:1)在环氧树脂中分散性最好,加入2%dGO- ZrO_2 (3:1)的复合环氧树脂涂料耐腐蚀性最高。

张兰河等^[26]用改进原位聚合法合成石墨烯(RGO)/聚吡咯(PPy)复合物,以其为填料,用水性环氧树脂(EP)为成膜物质,制备出RGO/PPy/EP复合水性防腐涂料。结果显示,含1%RGO/PPy/EP的涂料对裸钢的保护度为91.02%。与RGO/EP涂料相比,RGO/PPy/EP涂料的腐蚀电流密度降低了 $38.62 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,对 O_2 和 H_2O 腐蚀介质具有较好的防护性能。

2.2 石墨烯/聚苯胺防腐涂料

陈松^[27]将采用吸附-化学氧化法制备出的氧化石墨烯/聚苯胺复合材料按照1:100的质量比加入环氧树脂涂层中,从而得到石墨烯/聚苯胺复合材料-环氧树脂涂层。测试结果表明,石墨烯/聚苯胺复合材料能够提高涂层的防腐能力,并且当氧化石墨烯与聚苯胺的质量比为1:20时,氧化石墨烯/聚苯胺复合材料-环氧树脂涂层具有最小的腐蚀电流,为 $0.204 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,仅为纯环氧树脂涂层的15.49%,具有最佳的防腐蚀效果。

蔡文曦^[28]通过原位化学氧化聚合法制备出改性氧化

石墨烯/聚苯胺(PGO/PANI)复合材料,并将其作为功能性填料和聚苯乙烯混合制得防腐涂料。对涂料的测试结果显示,在一定范围内涂层中石墨烯的含量与涂层防腐性能呈正相关,且复合材料中的PGO对防腐效果的提升占据了主导作用。PGO/PANI对碳钢底材的钝化作用及对外界腐蚀性物质渗入漆膜的减缓作用是其能够提升防腐性能的主要原因。PGO/PANI的加入将漆膜的防腐效率从85.16%提升到了99.9%以上。

张兰河等^[29]利用苯胺和氧化石墨烯作为原料,通过原位聚合-还原法先制备出具有插层状结构的聚苯胺/石墨烯(PAG)复合材料(图7),再和水性环氧树脂混合后制备出聚苯胺/石墨烯水性环氧涂料。通过扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)分析PAG的结构和微观形貌,并利用动电位极化曲线和电化学交流阻抗谱分析PAG水性涂层的防腐性能。结果表明,PAG保持了石墨烯的基本形貌,聚苯胺颗粒均匀地分散在石墨烯表面和片层间,形成片状插层结构。当PAG浸泡在3.5%NaCl溶液中时,PAG涂层的阻抗值最大,腐蚀电流密度为 $24.30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,PAG对碳钢的保护度达到94.24%,优于聚苯胺水性涂料的防腐性能(聚苯胺水性涂层涂覆碳钢的腐蚀电流密度和保护度分别为 $43.17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和88.97%)。这主要是由于聚苯胺/石墨烯复合材料在涂层厚度方向上的高阻抗与聚苯胺对金属基底的钝化作用相耦合,使聚苯胺/石墨烯复合涂层具有较高的阻抗和腐蚀电位(-652 mV)以及较低的腐蚀电流密度($24.30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。此外,与聚苯胺水性涂层和水性环氧树脂涂层相比,PAG水性涂层对 O_2 和 H_2O 分子具有更好的屏障性能,这主要是由于石墨烯自身较高的比表面积($\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$),增大了PAG复合材料在水性环氧树脂中的界面面积,从而增加了 O_2 和 H_2O 等小分子物质渗透路径的曲折程度,最终提高了水性环氧树脂对这些小分子腐蚀介质的屏障性能。

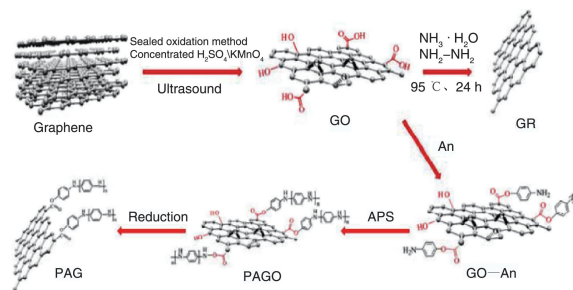


图7 聚苯胺/石墨烯复合材料的制备^[29]

Fig. 7 Preparation of polyaniline/graphene composite^[29]

盛鑫鑫等^[30]采用原位氧化聚合-掺杂技术制备出一种功能化石墨烯/聚苯胺纳米复合材料,再将这种复合材

料按照不同比例与聚苯乙烯在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中共混制备防腐涂料。在动电位再活化试验中,涂层的防腐效率随功能化石墨烯/聚苯胺复合材料含量的增加,从 85.16% 增加到 99.98%。此外,功能化石墨烯/聚苯胺复合材料的添加使得腐蚀速率由最初的 0.15 mm/a 降低至 1.68×10^{-4} mm/a。这主要得益于高长宽比功能化石墨烯/聚苯胺二维纳米片在涂层中的随机分布,这种随机分布增加了 O_2 和 H_2O 等小分子物质渗透路径的曲折程度,从而提高了其防腐性能。

Jafari 等^[31]通过循环伏安法在铜电极上沉积了一层聚苯胺/石墨烯纳米复合涂层,并采用动电位极化法和电化学阻抗谱技术对聚苯胺/石墨烯纳米复合涂层在浓度为 5% 的 NaCl 水溶液中的耐腐蚀性能进行了研究。动电位极化测试结果显示,与无涂层的空白样比较,其腐蚀电位向阳极区移动。电化学测试还表明,聚苯胺/石墨烯纳米复合涂层的缓蚀效率为 98.0%。这表明聚苯胺/石墨烯纳米复合材料制备的涂层在恶劣环境下拥有优异的耐腐蚀性能。

Cai 等^[32]通过原位聚合法制备了一种聚苯胺/石墨烯(PANI/RGO)复合材料,并将这种 PANI/RGO 复合材料作为填料,在水性聚氨酯中分散后,制得了一种防腐涂料。通过塔菲尔极化曲线、交流阻抗谱以及中性盐雾测试等手段对涂层的防腐性能进行表征,结果表明,当 RGO 在复合材料中的质量分数为 4.0% 且复合材料在涂层中添加质量分数为 0.75% 时,涂层具有最佳的防腐性能。这得益于 RGO 在复合材料中构建了曲折通路,延长了腐蚀介质穿透涂层到达基底的路径,120 h 的盐雾试验结果同样证明了这一点。

康佳等^[33]以盐酸和聚乙烯基吡咯烷酮(PVP-K30)作为掺杂酸和空间稳定剂,通过原位聚合技术制备得到了一种聚苯胺/石墨烯复合材料。并将聚苯胺/石墨烯、纯聚苯胺、石墨烯作为 3 种不同的填料加入到 HG-54C 型水性乳液中制备水性复合防腐涂料。通过动电位极化曲线和盐雾试验对比分析 3 种涂层的防腐性能,结果表明,添加的聚苯胺/石墨烯复合材料能够有效降低涂层的自腐蚀电流,从而使聚苯胺/石墨烯涂层相较于其余两种涂层具有最佳的防腐性能。

岳林^[34]采用原位聚合法制备了聚苯胺(PANI)/氧化石墨烯(GO)防腐导电复合填料。研究发现,GO 与 PANI 的复合使球状 PANI 负载在 GO 表面和片层之间,形成有效复合,克服了 PANI 在水中不易分散的缺点。随着复合材料中 GO 含量的增加,复合材料的水分散性逐渐提高,导电率先升后降。当 PANI 与 GO 比例为 100:1 时,导电率最高。由于 PANI/GO 复合能够显著提高富锌成膜

物的导电性,当 PANI/GO 复合填料的添加量为 1% 时,添加 70.02% 的锌粉就能达到添加 81.27% 锌粉防腐涂层的防腐效果。

2.3 石墨烯聚氨酯防腐涂料

Vilani 等^[35]使用铜箔为衬底,以甲烷或乙醇蒸气作为碳前体,用 CVD 方法制备了双层和多层石墨烯样品。然后通过四氢呋喃(THF)溶剂中溶解质量分数 10% 的聚氨酯(PU)粒料,制得载体聚合物溶液。接着将 PU/THF 溶液倒在铜衬底的石墨烯膜上,待溶剂挥发后,得到的石墨烯/PU 膜能够有效用于金属防腐。

Li^[36]等采用钛酸酯偶联剂改性氧化石墨烯(GO),获得厚度为 1 nm 左右的钛酸酯功能化石墨烯(TGO)。将 TGO 水溶液混合聚氨酯乳液,并涂覆于马口铁上以获得涂层。当 TGO 质量分数达到 0.4% 时,TGO 能自发地平铺于马口铁表面排列,其大比表面积得到了充分的利用,能有效阻隔外界物质渗入涂层到达金属表面,浸泡 96 h 后仍没有发生涂层与金属界面的腐蚀反应。

莫梦婷等^[37]采用化学改性和物理分散的方法来提高石墨烯(RGO)和氧化石墨烯(GO)在聚氨酯(PU)基体中的分散性,研究了填料加入量对聚氨酯复合涂层防腐性能的影响。结果表明,石墨烯和氧化石墨烯都能够显著增强涂层的防腐性能,最佳的填料添加范围在 0.25% 到 0.5% 之间。另外,RGO/PU 涂层比 GO/PU 涂层表现出更好的防腐性能。造成这种现象的原因是 GO 丰富的官能团虽然提高了其在基体中的分散性,但却使其晶格结构受到了不同程度的破坏,从而影响了其屏障作用。

朱科等^[38]通过逐步聚合反应将异氰酸酯功能化石墨烯(IGN)接枝到水性聚氨酯(WPU)链段中,制备得到水性异氰酸酯改性石墨烯/聚氨酯纳米复合涂层(IGN/WPU)。通过原子力显微镜和扫描电镜对复合涂层进行表征,并研究了 IGN 含量对防腐涂层性能的影响。结果显示,随 IGN 含量增加,涂层硬度提高,水蒸气透过率下降,防腐效率增强。当 IGN 质量分数达到 1% 时,涂层硬度级别最高可达 2H,水蒸气透过率降低至 $51.98 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,与对比空白样相比,改性后的涂层防腐效率提高了 94.70%。

Ramezanzadeh 等^[39]将聚异氰酸酯(PI)共价接枝到氧化石墨烯(GO)表面,制备了一种新型的改性氧化石墨烯(PI-GO),并将 PI-GO 作为一种反应型填料加入到聚氨酯树脂(PU)中,制备出一种防腐纳米复合涂料。将之与加入未经改性氧化石墨烯的聚氨酯防腐涂料样品进行性能对比,电化学阻抗、盐雾以及附着力等测试结果表明,当 PI-GO 加入质量分数为 0.1% 时,制得的复合涂层具有最佳的对离子的阻隔及防腐性能。

2.4 其他石墨烯有机复合防腐涂料

Sun 等^[40]采用原位聚合还原/去掺杂过程制备得到石

墨烯/聚对苯亚胺复合材料(GPC), 并将其应用于铜防腐。合成的 GPC 复合材料为片状结构, 其导电率低至 $2.3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 。然后将 GPC 复合进聚乙烯醇缩丁醛涂层(PVBc)中。动电位极化和电化学阻抗测试表明, 与聚对苯亚胺(PNB)或还原氧化石墨烯(RGO)改性的 PVBc 相比, GPC 改性的 PVBc 具有更好的防腐蚀效果。这一方面是由于官能化的 GPC 较未官能化的 RGO 更加稳定, 在涂层制备过程中 GPC 能够保持较好的分散状态而不易团聚, 从而延长了腐蚀介质的穿透路径; 另一方面是因为 GPC 增加了涂层的阻抗。

Chang 等^[41]采用纳米浇铸技术制备了具有仿生疏水结构的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/石墨烯纳米复合材料(PGN), 并将其应用于防腐涂料(图8)。用天然千年芋叶子制备出具有叶子花纹的聚二甲基硅氧烷(PDMS)阴性透明软模板, 用该软模板制作出具有仿生疏水表面的 PGN, 即 HPGN。结果表明, 水滴接触角能够从疏水 PMMA(HP)表面的 80° 增加到 HPGN 的 150° , 且在 30 d 内具有很好的稳定性。此外, 相比纯 PMMA 涂层和 HP 涂层, 在质量分数 3.5% 的 NaCl 电解质中, HPGN 涂层对冷轧钢(CRS)电极有更好的防护效果。这主要是因为, 一方面, HPGN 良好的疏水性降低了水/腐蚀介质在环氧涂层表面的吸附, 进而防止基底金属产生腐蚀; 另一方面, 树脂中良好分散的石墨烯二维纳米片具有相对较高的比表面积, 可以有效提高对氧气的阻隔性能。

Chang 等^[42]研究了不同羧基含量的热还原石墨烯氧化物(TRG)对 TRG 与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合材料(PTC)涂层防腐性能的影响。通过傅里叶红外光谱和扫描电镜表征显示, 相对于较低羧基含量的 PTC, 由较高

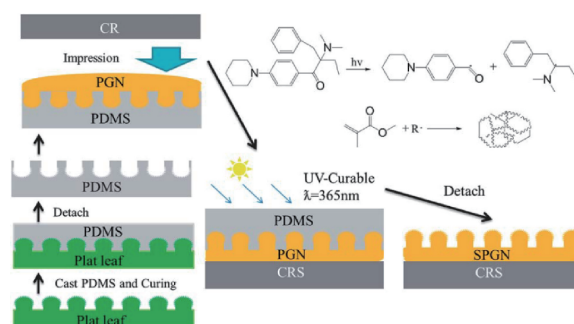


图8 纳米铸造技术制备纳米超疏水表面示意图^[41]

Fig. 8 Preparation process for the superhydrophobic surfaces of nanocomposites using the nanocasting technique^[41]

羧基含量 TRG 组成的 PTC 涂层在冷轧钢电极的防护上具有更好的防腐性能。这是由于较高羧基含量的 TRG 在 PMMA 基质中具有更好的分散效果, 从而有效增强了 PTC 的氧气阻隔性能。研究表明, 当 1400°C 热还原石墨烯的添加量为 0.5% 时, 氧气透过率与纯 PMMA 涂层相比降低了 27%。

Lee 等^[43]用逐层自组装方法, 将带负电的二氧化石墨烯(GO)纳米片和带正电的聚丙烯胺盐酸盐(PAH)组装成高度有序且透明的多层 PAH/GO 膜。通过旋转自组装、浸蘸式自组装以及混合液旋转涂布等不同方法制得具有不同结构且氧气阻隔性能显著增强的 PAH/GO 膜。用原子力显微镜表征证实了不同方法制备的 PAH/GO 复合膜之间的结构差异(图9)。石墨烯纳米片结构和有序性差异造成了不同曲折程度的扩散路径, 这导致氧传输速率在不同制备方法所得 PAH/GO 膜中存在显著差异。

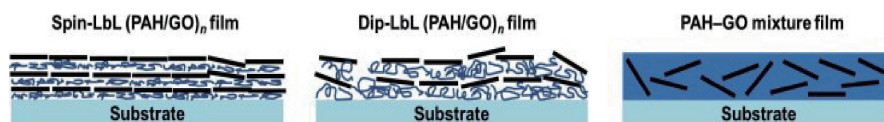


图9 旋转自组装法、浸蘸式自组装法以及混合液旋转涂布法制备的 PAH/GO 结构图示^[43]

Fig. 9 Schematic diagram of the internal structure of $(\text{PAH/GO})_n$ films prepared by spin-LbL and dip-LbL assembly, as well as the PAH/GO film prepared by mixture-solution spin-coating^[43]

房亚楠等^[44]通过硅烷偶联剂 KH550 对石墨烯表面进行接枝改性, 并将改性后得到的石墨烯加入到氟碳树脂中, 制备了一系列石墨烯氟碳复合涂层。研究发现, 对石墨烯表面进行接枝改性后, 其在氟碳树脂中的分散变得更加均匀。石墨烯的特殊片状结构对腐蚀介质在涂层中的渗透有优异的阻隔作用, 从而大大提高了涂层的防腐性能。当石墨烯的含量为 0.4% 时, 在涂层中能够有效阻碍腐蚀介质渗透且不发生团聚。此时涂层具有最低的

腐蚀电流密度, 为 $2.209 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, 表现出最优的防腐性能。

2.5 石墨烯无机复合防腐涂料

相比有机涂料, 石墨烯无机防腐涂料的研究相对较少。沈海斌等^[4]等通过将石墨烯取代铬, 添加入达克罗涂料中来提高涂层的耐腐蚀性能。耐盐雾测试结果显示, 含 1% 石墨烯的达克罗涂料相比不含石墨烯的达克罗涂料, 耐盐雾寿命从 800 h 提高到 1000 h。

史述宾等^[45]在磷酸盐无机涂料中添加不同量的氧化石墨烯(GO),通过X射线衍射仪、扫描电镜对其结构和微观形貌进行表征,同时测试了涂层的电化性能。发现粒径大小不一的铝粉颗粒相互重叠形成了磷酸盐无机涂层。添加0.09%的GO的磷酸盐无机复合涂层具有更致密的表面形貌,同时表现出更好的防腐性能,腐蚀电位从-0.611 V增加至-0.559 V,腐蚀电流从 $5.131 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低至 $0.583 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,涂层的初期(10 d以内)电化学阻抗提高了2~3倍。在腐蚀初期,活性铝粉在发生牺牲阳极作用时,大比表面积的GO很好地发挥了屏蔽腐蚀介质的作用,有效延缓了腐蚀初期的腐蚀速度,这也表现在腐蚀初期涂层具有较高的阻抗值上。而在中期,GO片层结构遭受破坏后,屏蔽作用减弱,此时较慢的腐蚀速度主要是由涂层中存在的 Cr^{6+} 对活性铝粉的钝化作用所致。

2.6 石墨烯基二维材料改性防腐涂料研究存在的问题

Hu等^[46]对石墨烯防护涂料的可靠性应用进行了分析,石墨烯作为一种防护材料的问题在于,石墨烯的稳定性取决于其纳米结构的完整性,而当前利用合成方法制得的石墨烯片层存在较多缺陷,诸如化学键缺失、晶格畸变、局部厚度波动以及掺杂杂质等。这些缺陷可能导致氧的堆积,从而降低石墨烯片层的保护性能,尤其在长期的试验中这种情况可能更为明显。因此,在引入行业应用前,必须要解决石墨烯的内在缺陷问题,并进行可靠性测试。

Cui等^[47]认为尽管石墨烯抗腐蚀能力好,但由于它相对于大多数金属是阴极性的,这可能导致暴露的石墨烯-金属界面加速腐蚀,严重危及被防护的金属。为利用石墨烯的防腐性能,应尽量弱化其作为阴极涂层的缺点。例如可加入聚合物等绝缘材料以破坏石墨烯与金属之间的电耦合。石墨烯-聚合物涂层中,应尽量使石墨烯片层有良好的分散,以降低气体或液体的渗透性。此外,如果能够将石墨烯涂层调整为对金属阳极化的,则可以减轻甚至反转腐蚀。向石墨烯聚合物涂层中加入锌等阳极材料即为一种解决方案。

3 结 语

石墨烯作为一种新型的功能纳米材料,因具有优异的导电性、化学稳定性、突出的力学性能以及高导热性等优点,被广泛应用于各种涂料中。石墨烯基改性材料在防腐涂料中的应用将是未来石墨烯工业化大发展的一大契机。但是在研究中仍存在问题亟待解决,首先是石墨烯基改性材料在涂料基体中的稳定和分散问题;其次,防腐涂料的防腐性能表征方法还不够丰富;最后,

防腐机理的解释和分析还不够透彻,逻辑性还待完善。随着研究的细致和深入、表征手段的不断完善,将有望推动石墨烯基改性材料防腐涂料作为工业化产品的广泛应用。

参考文献 References

- [1] Fu Qiang(傅 强), Bao Xinhe(包信和). *Chinese Science Bulletin* (科学通报)[J], 2009, 54(18): 2657-2666.
- [2] Cai Wenxin(蔡文曦), Sheng Xinxin(盛鑫鑫), Zhang Xinya(张心亚). *Paint & Coatings Industry* (涂料工业)[J], 2014, 44(10): 74-79.
- [3] Böhm S. *Nature Nanotechnology* [J], 2014, 9(10): 741-742.
- [4] Shen Haibin(沈海斌), Liu Qiongxin(刘琼馨), Qu Yan(瞿 研). *Coatings Technology & Abstracts* (涂料技术与文摘)[J], 2014, 35: 20-23.
- [5] Huang Kun(黄 坤), Zeng Xianguang(曾宪光), Pei Songfeng(裴嵩峰), et al. *Paint & Coatings Industry* (涂料工业)[J], 2015, 45(1): 17-20.
- [6] Chang K C, Hsu M H, Lu H I, et al. *Carbon* [J], 2014, 66: 144-153.
- [7] Gu L, Liu S, Zhao H C, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(32): 17641-17648.
- [8] Liu Shuan(刘 栓), Jiang Xin(姜 欣), Zhao Haichao(赵海超), et al. *Tribology* (摩擦学学报)[J], 2015, 35(5): 598-605.
- [9] Liu Shuan(刘 栓), Zhao Haichao(赵海超), Gu Lin(顾 林), et al. *Electroplating & Finishing* (电镀与涂饰)[J], 2014, 33(22): 993-997.
- [10] Wang Yuqiong(王玉琼), Liu Shuan(刘 栓), Liu Zhaoping(刘兆平), et al. *Electroplating & Finishing* (电镀与涂饰)[J], 2015, 34(6): 314-320.
- [11] Ding Jiheng(丁纪恒), Liu Shuan(刘 栓), Gu Lin(顾 林), et al. *China Surface Engineering* (中国表面工程)[J], 2014, 33(22): 993-997.
- [12] Zhao Xinxin(赵新新), Li Kai(李 凯), Li Weiming(李伟铭), et al. *China Coatings* (中国涂料)[J], 2017, 32(02): 18-23.
- [13] Sun Chunlong(孙春龙), Guan Yingdong(关迎东). *China Coatings* (中国涂料)[J], 2017, 32(02): 15-18.
- [14] Zhou Nan(周 楠), Chen Hao(陈 浩), Ding Jiheng(丁纪恒), et al. *China Coatings* (中国涂料)[J], 2017, 32(2): 6-10.
- [15] Yu Z, Di H, Ma Y, et al. *Applied Surface Science* [J], 2015, 351: 986-996.
- [16] Ramezanzadeh B, Niroumandrad S, Ahmadi A, et al. *Corrosion Science* [J], 2016, 103: 283-304.
- [17] Liu D, Zhao W, Liu S, et al. *Surface and Coatings Technology* [J], 2016, 286(25): 354-364.
- [18] Yang Z, Sun W, Wang L, et al. *Corrosion Science* [J], 2016, 103: 312-318.
- [19] Pourhashem S, Vaezi M R, Rashidi A, et al. *Corrosion Science* [J], 2017, 115: 78-92.

- [20] Liu S, Gu L, Zhao H, *et al. Journal of Materials Science & Technology* [J], 2016, 32(5): 425-431.
- [21] Ahmadi A, Ramezanzadeh B. *RSC Advances* [J], 2016, 6 (59): 54102-54112.
- [22] Zhang Weiqiang(张炜强), Xue Peng(薛 鹏), Ni Weiliang(倪维良), *et al. Coatings Technology & Abstracts*(涂料技术与文摘)[J], 2017, 38(7): 20-23.
- [23] Guan Yingdong(关迎东), Hou Xiaoyan(候晓燕), Sun Chunlong(孙春龙). *Modern Paint & Finishing* (现代涂料与涂装)[J], 2017, 20(5): 1-8.
- [24] Xue Peng(薛 鹏), Li Wenkai(李文凯), Hu Xiudong(胡秀东). *Paint & Coatings Industry*(涂料工业)[J], 2017, 47(11): 59-76.
- [25] Xue Shouwei(薛守伟). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2014: 53-54.
- [26] Zhang Lanhe(张兰河), Li Jiadong(李佳栋), Liu Chunguang(刘春光). *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展)[J], 2017, 36(12): 4562-4568.
- [27] Chen Song(陈 松). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2014: 18-26.
- [28] Cai Wenxin(蔡文曦). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016: 54-55.
- [29] Zhang Lanhe(张兰河), Li Xiaosong(李尧松), Wang Dong(王 冬), *et al. Proceedings of the CSEE*(中国电机工程学报)[J], 2015, 35(S1): 170-176.
- [30] Sheng X, Cai W, Zhong L, *et al. Industrial & Engineering Chemistry Research* [J], 2016, 55(31): 8576-8585.
- [31] Jafari Y, Ghoreishi S M. *Synthetic Metals* [J], 2016, 217: 220-230.
- [32] Cai K, Zuo S, Luo S, *et al. RSC Advances* [J], 2016, 6(98): 95965-95972.
- [33] Kang Jia(康 佳), Liu Shenglin(刘胜林), Li Zijun(李自军), *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2017, 46(11): 287-291.
- [34] Yue Lin(岳 林). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Shijiazhuang: Shijiazhuang Tiedao University, 2017: 66-67.
- [35] Vilania C, Romani E C, Larrudé D G, *et al. Applied Surface Science* [J], 2015, 356: 1300-1305.
- [36] Li Y, Yang Z, Qiu H, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2014, 2(34): 14139-14145.
- [37] Mo M, Zhao W, Chen Z, *et al. RSC Advances* [J], 2015, 5(70): 56486-56497.
- [38] Zhu Ke(朱 科), Li Xiaorui(李小瑞), Li Jingyi(李菁熠), *et al. Functional Materials*(功能材料)[J], 2016, 47(6): 6016-6021.
- [39] Ramezanzadeh B, Ghasemi E, Mahdavian M, *et al. Carbon* [J], 2015, 93: 555-573.
- [40] Sun W, Wang L, Wu T, *et al. Carbon* [J], 2014, 79: 605-614.
- [41] Chang K, Ji W, Lai M, *et al. Polymer Chemistry* [J], 2014, 5: 1049-1056.
- [42] Chang K C, Ji W F, Li C W, *et al. Express Polymer Letters* [J], 2014, 8(12): 908-919.
- [43] Lee K H, Hong J H, Kwak S J, *et al. Carbon* [J], 2015, 83: 40-47.
- [44] Fang Yanan(房亚楠), Liu Shuan(刘 栓), Zhao Wenjie(赵文杰), *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2016, 45(11): 67-75.
- [45] Shi Shubin(史述宾), Dai Lei(戴 雷), Zhou Nan(周 楠), *et al. Paint & Coatings Industry*(涂料工业)[J], 2016, 46(9): 1-20.
- [46] Hu J C, Ji Y F, Shi Y Y, *et al. Annals of Materials Science & Engineering* [J], 2014, 1(3): 1-16.
- [47] Cui C L, Lim A T O, Huang J X. *Nature Nanotechnology* [J], 2017, 12: 834-835.

(编辑 张雨明 惠 琼)