

纳米材料改性水性环氧防腐涂料研究进展

陈中华¹ 曾 明² 李 亮¹ 杨煜培¹ 莫 钦¹ 张雅峰¹ 熊林颖¹ 冯春梅¹ 彭 娅^{1*}

(1.西华大学材料科学与工程学院,成都 610039;2.重庆市食品药品检验检测研究院,重庆 401123)

摘 要 相比于溶剂型环氧涂料,水性环氧涂料环保性能好,但耐腐蚀性差。通过纳米材料对水性环氧树脂进行改性,可大大提高涂料的防腐性能。根据纳米材料改善水性环氧涂层防腐性能的原理,综述了零维(ZrO_2 、 TiO_2 等)、一维(聚苯胺、碳纳米管等)、二维(石墨烯、氧化石墨烯、六方氮化硼等)三种维度的纳米材料改性水性环氧防腐涂料的研究进展,指出了三种涂料的优点和不足,并展望了其发展趋势和应用前景。

关键词 水性环氧树脂,防腐,纳米材料,改性

中图分类号 TU56+1.67

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0034-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.008

Research progress on anticorrosive waterborne epoxy coating modified by nanomaterial

Chen Zhonghua¹ Zeng Ming² Li Liang¹ Yang Yupei¹ Mo Qin¹ Zhang Yafeng¹
Xiong Linying¹ Feng Chunmei¹ Peng Ya¹

(1.College of Materials and Engineering,Xihua University,Chengdu 610039;
2.Chongqing Institute for Food and Drug Control,Chongqing 401123)

Abstract The corrosion resistance of waterborne epoxy coating is worse than that of solvent based epoxy coating.The anticorrosive performance of waterborne epoxy coating can be greatly improved through modification by nanomaterials.Based on the principle of improving the anticorrosion properties of the waterborne epoxy coating,the research progress of waterborne epoxy anticorrosive coatings modified by three nanomaterials were reviewed,consisting of zero-dimensional (ZrO_2 , TiO_2 , etc.), one-dimensional (polyaniline, carbonnanotube, etc.), two-dimensional (graphene, oxidizedgraphene, hexagonal boron nitride, etc.) nanomaterials. The advantages and disadvantages of three resins modified by nanomaterials were pointed out.Additionally, the development trend and application prospect of the coatings were prospected.

Key words waterborne epoxy resin, anticorrosion, nanomaterial, modification

水性环氧树脂是指以适当的方法将环氧树脂分散在水中,水作为连续相,环氧树脂在水中以微粒或液滴的形式存在,两者混合形成稳定分散的乳液。水性环氧树脂不仅保留了环氧树脂原有的优点,还具有环保性能好、价格低廉、运输储存简便安全,以及施工简单、易清洗等优点^[1]。然而水性环氧涂料质脆、耐腐蚀性能较差,因此对其进行改性以获得高性能防腐涂料成为现今研究的一大热点。

纳米材料指特征尺寸在纳米数量级(1~

100nm)的极细固体材料,通常可按维度分为零维、一维、二维纳米材料。纳米材料由于其特有的纳米尺寸,具有小尺寸效应、表面效应和光学效应等多种效应,在改善涂料防腐性能上可表现出两种机理:第一,屏蔽作用——涂料在固化成膜时会产生微孔,微观上是一个高分子网络结构,环境中的腐蚀介质会通过微孔不断进入基体从而产生腐蚀。而纳米材料尺寸极小,能很好地填充涂层微孔,形成致密涂层从而杜绝腐蚀介质的侵入。此外,纳米材料还可以通

收稿日期:2020-01-08;修回日期:2021-02-22

基金项目:四川省教育厅重点项目(12ZA15);教育部“春晖计划”科研项目(Z2010093);“西华杯”大学生创新创业项目(2019050)

作者简介:陈中华(1993-),男,硕士研究生,主要研究领域为材料科学与工程。

通讯作者:彭娅,教授,主要研究领域为高分子材料合成与性能,E-mail:pengyar@163.com。

过自身结构优势,以不同的堆叠方式形成致密结构,起到阻隔的作用。第二,电化学反应抑制作用——有的纳米材料具有导电性,可以引导电子至涂层表面从而抑制电化学腐蚀的进一步发生。还有的纳米材料具有电阻性,它们可以抑制电子的传导,使电化学腐蚀反应不能顺利发生,从而起到防腐作用。纳米材料的这两种防腐机理无论是单独作用还是协同作用,都能很好地提高涂料的防腐性能。此外,纳米材料具有高强度、高韧性、高稳定性等优点,当其加入水性环氧涂料中时,还能提高涂料的其他性能,如韧性、耐磨性、化学稳定性等,使得涂层寿命得到延长,起到长久保护基材的作用。

以下根据纳米材料改性的环氧涂层防腐原理,结合国内水性环氧树脂改性研究现状,综述了三种纳米粒子(零维、一维、二维)改性水性环氧复合涂料的研究进展,并对今后发展趋势进行展望。

1 零维纳米材料改性水性环氧树脂

零维纳米材料指在三个维度上达到纳米尺寸的材料,包括纳米颗粒、量子点等,它们稳定性强、吸附性能好、表面活性较高。常用的零维纳米改性材料有纳米 ZrO_2 、纳米 TiO_2 等金属氧化物。

ZrO_2 是一种热稳定性和机械稳定性优异的金属氧化物材料,在许多领域都有广泛应用。纳米 ZrO_2 有着纳米粒子的特殊性质,能提高涂层的屏蔽效果。林玉划^[2]利用硅烷偶联剂 KH550 对纳米 ZrO_2 进行改性,然后将其加入水性环氧涂层中制备纳米复合涂层。结果表明,纳米颗粒的最佳添加量为 1.5%(wt,质量分数,下同),添加后,涂层硬度提高,耐磨性能得到改善,吸水率下降,耐水性和耐酸碱性能明显提高,涂层拥有较好的物理屏蔽性能。此外,纳米 ZrO_2 表面还有较多的羟基,化学性质活泼,能与许多化合物作用。孙东博等^[3]以纳米 ZrO_2 溶胶与 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)为原料,采用溶胶-凝胶法制得水性有机-无机杂化环氧防腐涂层。研究结果表明,涂层的耐盐雾时间可达到 1500h,是未涂覆涂层样板的 20 倍,电化学交流阻抗为 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,腐蚀电流密度为 $5.84 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$,比未涂覆样板下降了 4 个数量级,这是因为涂层中形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}$ 键的交联网络结构,增强了屏蔽效果。

纳米 TiO_2 是一种稳定性高、无毒性的纳米材料,其加入环氧树脂中后,可与环氧树脂发生作用,增强涂层的致密性。贾涉等^[4]对 TiO_2 进行硅烷改

性,再通过溶液共混法制备了纳米 TiO_2 -Zn-Al/水性环氧复合涂层。结果表明,改性的纳米 TiO_2 与环氧树脂具有枝联作用,增加了涂层致密性,Zn-Al 片层粉和纳米 TiO_2 的填充作用也使得涂层防腐性能提高。当纳米 TiO_2 添加量为 4% 时,复合涂层的腐蚀电流密度达到 $9.86 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,比未加入纳米 TiO_2 的涂层减少了一个数量级。不同结构的纳米 TiO_2 对于涂层防腐性能的提高程度也不同,其中介孔 TiO_2 (meso- TiO_2) 具有较大的孔道结构,能够增强聚合物基体与填料中间的缠结和相互扩散,所以 meso- TiO_2 较其他结构的 TiO_2 更能有效提高涂层的防腐性能。Wang 等^[5]加入 meso- TiO_2 对水性环氧涂料进行改性,为使纳米粒子能在环氧涂料中分散良好,采用了不同分子量的聚乙烯亚胺(PEI)对二氧化钛进行处理。研究结果表明,加入了 meso- TiO_2 /PEI(相对分子质量为 600)的涂层耐蚀性能最好,电化学阻抗谱(EIS)结果表明,其电阻值高于 $9.87 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,高于未加填料的环氧涂层,这可能是聚合物基体与纳米粒子之间存在的化学作用提高了涂层的交联度,从而增强了涂层的阻隔性。

还有一些零维纳米材料也能与环氧树脂发生作用增强致密性或是填充涂层缝隙以降低孔隙率,从而达到增强涂层防腐性能的目的。Ren 等^[6]采用溶剂热合成法制备了氮掺杂碳点(NCDs),研究了 NCDs 对水性环氧树脂耐腐蚀性能的影响。结果表明,NCDs 表面的官能团能够将 NCDs 和水性环氧连接起来从而抑制孔隙扩大;NCDs 还能捕获氧,减少氧的扩散,从而切断基体与氧之间的接触,提高水性环氧涂料的防腐性能。Rahman 等^[7]将不同质量分数的纳米 Fe_3O_4 (0.5%、1.5%、2.5%) 加入到水性环氧乳液中,制备了复合涂层,并测试了复合涂层的防腐性能。结果表明,纳米 Fe_3O_4 降低了孔隙率,复合涂层形成了强阻挡层,阻碍了离子的渗透,起到了防腐的效用。

零维纳米材料均是些极细小的颗粒,它能填充涂料固化过程中产生的微孔,形成致密的涂层,从而阻隔氧气和水等腐蚀介质。并且,零维纳米材料多为过渡金属氧化物,具有较高的机械稳定性,与水性环氧树脂复合能提高涂层的综合性能,延长涂层寿命,提高涂层的防腐性能。此外,它们的表面含有大量活性基团,这给填料与基体之间的作用带来了更多可能,而填料与基体的作用可进一步增强涂层致密性,杜绝腐蚀介质的侵入。但是,由于纳米粒子表

面缺少邻近配位原子,能量不稳定,这些纳米颗粒极易团聚。而团聚的纳米粒子不但不能达到增强致密性的效果,还有可能降低涂层的力学性能,从而减少涂层寿命。因此,对纳米颗粒进行表面改性以提高其在水性环氧乳液中的分散性,也是水性环氧防腐涂料的研究热点之一。

2 一维纳米材料改性水性环氧树脂

一维纳米材料指在两个维度上拥有纳米尺寸的材料,主要指纳米级的线、棒、管和纤维等,其长度方向上的尺寸远高于径向尺寸,长径比可以从十几到上千万。它们有的拥有较好的电学性能,有的拥有较好的力学性能等,包括聚苯胺、碳纳米管(CNTs)等。

聚苯胺具有稳定性好、结构多样化、电化学和光化学性能优异的特点,且其防腐蚀性能优异。聚苯胺可以与金属反应,在两者界面间形成一层致密的金属氧化物薄膜。当加入聚苯胺的复合涂料涂覆于金属上时,形成的金属氧化物膜会使得金属的电极电位处于钝化区,从而保护金属。宋世红^[8]将聚苯胺纳米纤维掺入水性环氧树脂中制得复合涂层,研究了复合涂层的防腐性能。结果表明,仅掺入 0.6% 的聚苯胺时,水性环氧树脂涂料的耐腐蚀性就得到很大程度的提高,且聚苯胺纳米纤维可以促使钢表面形成隔离层以减缓腐蚀作用。Qiu 等^[9]以 2-氨基苯磺酸(ASA)和苯胺为原料,采用快速混合聚合法制备了自掺杂磺化聚苯胺纳米纤维(SPANI)。将 SPANI 与水性环氧树脂混合得到复合涂层,研究表明,仅加入 0.5% 的 SPANI,复合涂层的防腐性能就有明显提高,这是因为 SPANI 的加入有利于钢表面形成钝化层,增强屏蔽作用。聚苯胺还有拦截电子的作用,并且它能将电子输送至漆膜外部,从而避免电化学反应的进一步发生,提高防腐能力。马岳^[10]制备了聚苯胺悬浮液,并将其与水性环氧乳液共混,发现制备的涂层具有良好的防腐性能,而且导电率越高的聚苯胺改性的复合涂层防腐性能越好。Pan 等^[11]制备了水性聚苯胺并测定了它的电导率以进行表征,随后将其与水性环氧树脂共混制得复合涂层。另外,以未涂覆涂层的钢样和只涂覆环氧涂层的钢样作为对比,发现复合涂层的腐蚀活性明显低于两种对比样,表明复合涂层具有较好的耐腐蚀性能。

CNTs 是一种一维纳米管材料,它具有大尺度的各向异性、较高的机械强度、良好的化学稳定性和

优异的导热导电性等。当 CNTs 添加至涂料中时,可在涂层中形成复杂的互穿网络结构,从而降低涂层孔隙率,增大涂层的致密程度以提高涂层的防腐性能。Xiao 等^[12]将多壁 CNTs 加入水性环氧树脂中,制备纳米复合涂层。结果表明,加入少量 CNTs 就能使钢具有优异的力学性能和耐腐蚀性。此外,由于 CNTs 具有特殊的电学性质,其腐蚀电位较金属更正,所以可以促进金属钝化,起到防护的作用。李慧等^[13]将改性的 CNTs 加入水性环氧树脂中,发现加入 3% 的改性 CNTs 后,涂料表面电阻下降了 3 个数量级,同时防腐性能得到优化,附着力和耐冲击性也有所提高。刘恒豪等^[14]将 CNTs 加入到水性环氧富锌涂料中,研究发现,涂层中添加 CNTs 可以增强耐冲击性,对附着力没有显著影响。在 60% 锌含量的复合涂料体系中,当 CNTs 添加量为 0.2% 时,与未加 CNTs 的空白组比较,涂层腐蚀电流密度降低了 66.7%,耐盐雾实验 2000h 未出现明显腐蚀痕迹。原因在于 CNTs 的加入增强了锌粉与锌粉、锌粉与钢铁基材之间的导电性接触,从而增强了锌粉的阴极保护作用。

还有些一维纳米材料能够通过保证涂膜完整性或是形成隔绝层来提高涂层的防腐蚀能力。Girouard 等^[15]将纤维素纳米晶体(CNCs)加入水性环氧树脂中,改善了涂层的机械性能,延长了涂层寿命。Liu 等^[16]在水性环氧树脂中添加四苯胺纳米纤维,发现含 0.5% 四苯胺的水性环氧涂料比纯水性环氧涂料的耐腐蚀性能更好,这是因为四苯胺的加入使得涂层下形成了金属氧化物薄层,起到了阻隔作用。

一维纳米材料具有较大的长径比,将其加入水性环氧涂料中,它会纵横交替排列,形成致密的隔离层,阻碍腐蚀介质的侵入。此外,一些一维纳米材料加入水性环氧树脂中还能解决环氧涂层偏脆、附着力下降的弊病,提高涂层完整性,增加涂膜防护能力。还有些一维纳米材料具有较好的电性能,能够起到抑制电化学腐蚀的作用。但是,一维纳米填料多以聚苯胺和 CNTs 为主,而这两者水溶性较差,且与环氧树脂不能很好的相容,这会导致涂膜出现龟裂、剥落等现象,复合涂层防腐性能也不佳。所以,改善填料与水性环氧乳液的相容性亦是关注的重点。

3 二维纳米材料改性水性环氧树脂

二维纳米材料指只在一个维度上拥有纳米尺度的材料,包括纳米薄膜、纳米片层等,常用的有石墨

烯、氧化石墨烯和六方氮化硼(h-BN),它们因具有层状结构而拥有较好的物理阻隔作用。此外,其表面活性较高,因而可进行改性和功能化等。

石墨烯是一种以 sp^2 杂化方式形成的有序单层蜂窝状二维结构,它有比表面积高、气体溶解性低等优点,且其片层结构层层叠加、交错排列在涂层中形成致密的隔绝层,可以抑制氧气、水、离子等腐蚀介质的浸润和渗透,增强涂层的阻隔作用。Monetta 等^[17]向水性环氧树脂中添加了不同含量的石墨烯纳米片,结果表明,石墨烯对涂层与基体的界面结合没有影响,聚合物基体中电解质的吸收率降低,吸水率降低,提高了涂层的保护性。Zhou 等^[18]将四种不同结构的石墨烯片(石墨烯粉末 G_a 和 G_b 、氧化石墨烯和石墨烯悬浮液)加入到水性环氧树脂中,制备了不同类型的复合涂料。结果表明,加入 G_a 的复合涂料耐蚀性能较好,同时证实了石墨烯防腐是其阻隔作用。Yuan 等^[19]将少层石墨烯(FLG)添加到水性环氧树脂中以改性水性涂料,发现复合涂料的腐蚀速率明显降低。

Li 等^[20]在氧化石墨烯边缘接枝磺酸基制得氧化石墨烯(SG),发现当 SG 稳定分散于水性环氧树脂中,其较强的物理阻隔作用大大地提高了树脂的防腐性能。另外,氧化石墨烯含有大量含氧官能团,少量的氧化石墨烯可以在聚合物基体中分散良好,还可以与多种化合物作用,因而扩大了石墨烯在涂料中的应用。Liu 等^[21]以丙烯酸和低聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯合成了一种嵌段共聚物 POEG-MA950-b-PAA 作为氧化石墨烯的分散剂,将氧化石墨烯分散到水性环氧树脂中得到复合涂料。实验结果表明,复合涂料形成了氧化石墨烯-分散剂-环氧三元分子结构,氧化石墨烯分散良好,当改性氧化石墨烯质量分数为 5% 时,复合涂层的防腐性能明显提高。

h-BN 又称“白色石墨烯”,与石墨烯有着类似的层状结构和性能,它具有高抗渗性、机械性能优良等优点。Wu 等^[22]以 h-BN 纳米片和缓蚀剂磷酸锆锌(SZP)为填料,将其加入水性环氧树脂中得到复合涂料。结果表明, h-BN 和 SZP 的协同作用,使得涂层的防腐性能大大提高。h-BN 还具有优异的绝缘性能,能够抑制电子的传输,从而减小金属基底电化学腐蚀的可能性。崔明君等^[23]将 h-BN 超声分散于水中,然后将悬浮液与水性环氧树脂混合并涂覆于电极表面。结果表明, h-BN 纳米片的加入使得环氧树脂涂层的电阻明显提高,涂层的防护性能得到改善,且随着 h-BN 含量的增加改善更为明显。此

外, h-BN 还具有良好的阻水性,它可以通过调节水分子与不同基底间的作用,赋予不同基底材料疏水性,从而抑制水的渗透。Zhao 等^[24]为改善 h-BN 在环氧树脂中的分散性,将其与氮化硼量子点(BN-QDs)结合得到一种纳米填料 BNQDs@h-BN,然后将其加入水性环氧树脂。研究表明, h-BN 的加入抑制了水的渗透,有效地改善了涂料的防腐性能。

二维纳米材料由于其独特的性质,单层纳米片能将部分腐蚀性物质排斥在外,阻拦腐蚀介质的侵入;另外,其层层堆叠的状态能够延长腐蚀介质的扩散路径,起到缓蚀作用。单层的排斥与多层的缓蚀配合作用,可达到双重保护的效果。但少量的填料可能不能形成层层堆叠的状态,对于涂料防腐性能的改善不明显;而过多的添加量会影响分散,亦会增加成本。所以,进一步探究其改性机理,完善实验方案,来控制体系中填料的添加量才能获得更高的利益。

4 结语

纳米粒子改性水性环氧涂料能够很好地改善防腐性能,但仍存在一些需要进一步改善的地方,这也将成为纳米粒子改性水性环氧涂料的发展方向:

(1)纳米粒子因其较高的表面能而极易团聚,所以常用一些表面活性剂改性。然而表面活性剂的使用会使得涂膜的耐水性变差,所以选择或制备合适的表面活性剂显得尤为重要。

(2)涂层长期暴露在外界,纳米颗粒易于脱落,流失到环境中容易造成污染,所以,纳米材料的循环利用问题亦是应该关注的重点。

(3)纳米材料对于涂层防腐性能的提高有显著的效果,但一旦遭到破损有可能会加速腐蚀,因而可采用多道膜层保护的方法。

(4)纳米材料的制备及纯化等工艺复杂,导致纳米材料成本较高,故控制纳米涂料成本也是需要解决的一大难题。

(5)为进一步提高涂料的防腐性能,还可以与其他防腐措施配合使用,如金属喷涂、电刷镀等。

(6)不同维度的纳米材料各有优势,配合使用可以获得更佳的效果。例如,具有层状结构的二维纳米材料可以用低维纳米材料插层,从而更进一步提高防腐性能。

参考文献

- [1] 张浩齐,谢开俊,王毅文,等.自乳化水性环氧树脂乳液的研制[J].齐齐哈尔大学学报(自然科学版),2016,32(5):58-61.

- [2] 林玉划. 纳米 ZrO_2 复合水性环氧铝涂层的制备与性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2016.
- [3] 孙东博, 杭建忠, 孙小英, 等. 水性纳米 ZrO_2 /环氧聚硅氧烷杂化防腐涂层的制备与性能[J]. 功能材料, 2017, 48(3): 3202-3207.
- [4] 贾涉, 姚正军, 张莎莎, 等. 硅烷改性纳米 TiO_2 -Zn-Al/水性环氧涂层的防腐性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(9): 2405-2413.
- [5] Wang N, Fu W, Zhang J, et al. Corrosion performance of waterborne epoxy coatings containing polyethylenimine treated mesoporous- TiO_2 nanoparticles on mild steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 89: 114-122.
- [6] Ren S, Cui M, Zhao H, et al. Effect of nitrogen-doped carbon dots on the anticorrosion properties of waterborne epoxy coatings[J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2018, 6(2): 024003-1~024003-17.
- [7] Rahman O, Kashif M, Ahmad S. Nanoferrite dispersed waterborne epoxy-acrylate; anticorrosive nanocomposite coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 80: 77-86.
- [8] 宋世红. 掺聚苯胺纳米纤维的水性环氧树脂涂料的防腐性能研究[J]. 塑料工业, 2017, 45(12): 143-146.
- [9] Qiu S, Chen C, Cui M, et al. Corrosion protection performance of waterborne epoxy coatings containing self-doped polyaniline nanofiber[J]. Applied Surface Science, 2017, 407: 213-222.
- [10] 马岳. 聚苯胺改性水性环氧防腐涂料的制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2017.
- [11] Pan T, Yu Q, Miao T. Synthesizing and characterizing a waterborne polyaniline for corrosion protection of steels[J]. Surface Review and Letters, 2015, 22(2): 1550021-1~1550021-11.
- [12] Xiao X, Wang D, Li Y, et al. Investigation into the synergistic effect of nano-sized materials on the anti-corrosion properties of a waterborne epoxy coating[J]. Int J Electrochem Sci, 2016, 11(60): 23-42.
- [13] 李慧, 高建国, 宋国君, 等. 改性碳纳米管在水性环氧树脂防腐抗静电涂料中的应用研究[J]. 科技视界, 2015(8): 5-6.
- [14] 刘恒豪, 孙静, 江拥. 碳纳米管对水性环氧富锌防腐涂料防腐性能的影响[J]. 涂料工业, 2019(8): 5.
- [15] Girouard N, Schueneman G T, Shofner M L, et al. Exploiting colloidal interfaces to increase dispersion, performance, and pot-life in cellulose nanocrystal/waterborne epoxy composites[J]. Polymer, 2015, 68: 111-21.
- [16] Liu T, Li J, Li X, et al. Effect of self-assembled tetraaniline nanofiber on the anticorrosion performance of waterborne epoxy coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 128: 137-147.
- [17] Monetta T, Acquesta A, Carangelo A, et al. Considering the effect of graphene loading in water-based epoxy coatings[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2018, 15(5): 923-931.
- [18] Zhou S, Wu Y, Zhao W, et al. Comparative corrosion resistance of graphene sheets with different structures in waterborne epoxy coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 556: 273-283.
- [19] Yuan C, Zhao M, Sun D, et al. Preparation and properties of few-layer graphene modified waterborne epoxy coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(41): 46743.
- [20] Li Z, Li J, Cui J, et al. Dispersion and parallel assembly of sulfonated graphene in waterborne epoxy anticorrosion coatings[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(30): 17937-17946.
- [21] Liu B, Wang M, Liang Y, et al. Novel preparation of noncovalent modified GO using RAFT polymerization to reinforce the performance of waterborne epoxy coatings[J]. Coatings, 2019, 9(6): 348.
- [22] Wu Y, Yu J, Zhao W, et al. Investigating the anti-corrosion behaviors of the waterborne epoxy composite coatings with barrier and inhibition roles on mild steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 133: 8-18.
- [23] 崔明君, 任思明, 张广安, 等. 六方氮化硼掺杂水性环氧树脂耐蚀性能的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 36(6): 566-572.
- [24] Zhao H, Ding J, Yu H. The efficient exfoliation and dispersion of hBN nanoplatelets: advanced application to waterborne anticorrosion coatings[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(17): 14433-14443.

—————
(上接第 33 页)

- [37] Hassanajili S, Karami-Pour A, Oryan A, et al. Preparation and characterization of PLA/PCL/HA composite scaffolds using indirect 3D printing for bone tissue engineering[J]. Materials Science & Engineering C, 2019, 104: 109960.
- [38] Wurm M C, Möst T, Bergauer B, et al. In-vitro evaluation of polylactic acid (PLA) manufactured by fused deposition modeling[J]. Journal of Biological Engineering, 2017, 11: 29.
- [39] Weisman J A, Nicholson J C, Tappa K, et al. Antibiotic and chemotherapeutic enhanced three-dimensional printer filaments and constructs for biomedical applications[J]. International Journal of Nanomedicine, 2015, 10: 357-370.
- [40] 黄从云, 朱剑华, 刘欣, 等. 3D 打印技术在肝脏切除术中的应用[J]. 中国普外基础与临床杂志, 2015, 22(11): 1351-1353.
- [41] Haleem A, Javaid M. Polyether ether ketone (PEEK) and its 3D printed implants applications in medical field: an overview[J]. Clinical Epidemiology and Global Health, 2019, 7: 571-577.
- [42] Liu Dong, Fu Jun, Fan Hongbin, et al. Application of 3D-printed PEEK scapula prosthesis in the treatment of scapular benign fibrous histiocytoma: a case report[J]. Journal of Bone Oncology, 2018, 12: 78-82.
- [43] Zhang Chenguang, Wang Ling, Kang Jianfeng, et al. Bionic design and verification of 3D printed PEEK costal cartilage prosthesis[J]. The Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2019, 12: 1035-1061.