

不同形态石墨烯对水性丙烯酸防腐涂料的性能影响

王新潮¹ 薄国帅² 司云鹏² 董亚楠² 霍少丽² 杨雪静²

(1.菏泽学院,菏泽 274000;2.山东安固强石墨烯科技有限公司,菏泽 274000)

摘 要 石墨烯作为一种新型的碳材料,由于其优异的化学稳定性、独特的二维片层结构、突出的机械性能等特性得到了水性涂料领域的关注,通过对比不同形态的石墨烯(石墨烯粉体、石墨烯浆料),以水性丙烯酸体系防腐涂料为研究体系,讨论了不同形态石墨烯在水性防腐涂料的盐雾、硬度、附着力、耐磨、柔韧性等性能上的不同表现。

关键词 石墨烯粉体,石墨烯浆料,水性防腐涂料,丙烯酸

Influence of graphene with different morphology on the property of waterborne acrylic anticorrosion coating

Wang Xinchao¹ Bo Guoshuai² Si Yunpeng² Dong Yanan² Huo Shaoli² Yang Xuejing²

(1.Heze University, Heze 274000;

2.Shandong Angstrom Graphene Materials Technology Co.,Ltd., Heze 274000)

Abstract Graphene, as a new type of carbon materials, has attracted much more attention in the field of waterborne coatings due to its excellent chemical stability, unique two-dimensional lamellar structure and outstanding mechanical properties. Through compared the different morphologies of graphene (graphene powder, graphene slurry), waterborne acrylic anticorrosive coating system was researched. The performances of of graphenes with different morphology in waterborne anticorrosion coating were discussed, such as salt fog, hardness, adhesion, flexibility and so on.

Key words graphene powder, graphene slurry, waterborne anti-corrosion coating, acrylic acid

石墨烯作为一种新材料,由于其优异的导电性、突出的机械性能、独特的片层结构、良好的透光性、化学稳定性等特性受到广泛关注^[1],在润滑油、锂离子电池^[2]、防腐涂料^[3]等领域均有应用。Park 等^[4]实验证明了氧化石墨烯对腐蚀介质的屏蔽作用,阻碍腐蚀介质接触被保护基底,起到保护基底的作用;此外,石墨烯作为新型碳材料对金属基底起到钝化作用,提高金属的耐腐蚀性能^[5]。因此,石墨烯作为防腐层材料可以有效降低腐蚀介质的腐蚀,起到了良好的防腐性能。

水性丙烯酸涂料价格低廉,具有安全环保、耐老化性优异、耐碱性佳、合成加工简单等特点^[6],在防腐、防水和建筑等领域有着广泛的应用。结合石墨烯具有稳定化学惰性、突出的机械强度、独特的二维片层结构^[7],本研究通过实验验证了石墨烯的不同

形态在丙烯酸涂料中的表现。

1 实验部分

1.1 主要原材料与仪器

氧化石墨烯粉体(氧化还原法和微波法)、含质量分数为 0.8%氧化石墨烯浆料水溶液(氧化还原法),山东安固强石墨烯科技有限公司;单组分水性丙烯酸防腐涂料,碳钢板、乙醇、其他填料和助剂均为市售。

耐盐雾试验机(TY/YW-90 型),上海廷翌仪器设备厂;高速分散机(U1.1/80-220 型),厦门博士达喷涂设备有限公司;热场发射扫描电子显微镜(SEM,QUANTA250 型)、透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 20 型),美国 FEI 公司;原子力显微镜(AFM, Dimension FastScan 型)、粉末 X 射线衍射

基金项目:菏泽学院科研基金(XY16BS33、XY18PY02、XY18PY08 和 XY17KJ10)

作者简介:王新潮(1985-),男,博士,讲师,主要研究方向为精细化学品的合成与应用。

仪(XRD,D8 ADVANCE 型),德国 Bruker 公司;比表面积测试仪(BET,JW-BK400 型),北京精微高博科学技术有限公司。

1.2 石墨烯改性丙烯酸防腐涂料的制备

取 0.8g 石墨烯粉体和 9.2g 去离子水加入 500g 单组分水性丙烯酸防腐涂料中,分散机转速 500r/min,分散 30min,配制成质量分数为 0.16% 的石墨烯粉体涂料,静置待用;另取 10g 质量分数为 0.8% 的石墨烯浆料加入 500g 单组分水性丙烯酸防腐涂料中,分散机转速 500r/min,分散 30min,配制成质量分数为 0.16% 的石墨烯浆料涂料,静置待用;同时设置未改性水性丙烯酸防腐涂料空白对照组。

将 3 组样品分别喷涂于事先打磨好的碳钢板上,干膜厚度 $50\pm5\mu\text{m}$ 。将喷涂好的样板置于 25°C 环境下养护 7d 进行性能检测。

1.3 样品的表征

采用 BET、SEM、TEM、XRD 和 AFM 对石墨烯样品进行表征,并测试水分、灰分、碳氢氧含量等性能指标;对涂料进行中性盐雾、附着力、硬度、柔韧性、耐冲击等性能测试。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯表征

2.1.1 SEM 分析

石墨烯粉体和 0.8% 石墨烯浆料的 SEM 图见图 1。由图可知,石墨烯粉体微观呈现出较厚的片层结构,片层之间无序堆叠在一起,石墨烯层之间存在除了范德华力之外的化学键和官能团,与石墨烯的氧化或者剥离工艺有很大关系^[8]。0.8% 石墨烯浆料中石墨烯表面的褶皱较多,呈现出较好的柔韧性,对比可见石墨烯浆料中石墨烯层的状态及层数要明显优于石墨烯粉体中的石墨烯。

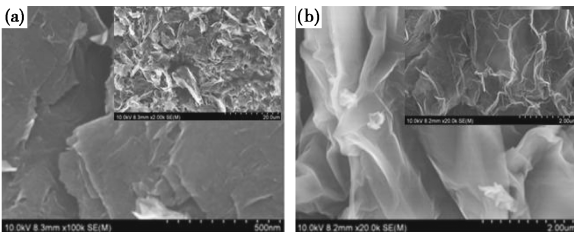


图 1 石墨烯粉体(a)和 0.8% 石墨烯浆料(b)的 SEM 图
(右上插图为不同放大倍数图)

2.1.2 TEM 分析

石墨烯粉体和 0.8% 石墨烯浆料的 TEM 图见

图 2。由图可知,石墨烯粉体和 0.8% 石墨烯浆料中的石墨烯均呈现出较多的褶皱,通过氧化还原法制备的石墨烯中含有 O、H 等元素,这些元素的掺杂使得石墨烯完整的六原子结构遭到破坏,并且二维物质为了降低表面能增加物质的稳定性,所以会呈现出表面褶皱状^[9]。单层石墨烯呈现出 97.7%^[10] 的透光率,几乎呈现出透明状,石墨烯层数越少则具有越高的透光率,从透光率上来看,0.8% 石墨烯浆料中的石墨烯层数要明显低于石墨烯粉体中石墨烯层数,这和 SEM 分析结果一致。尽管石墨烯粉体和 0.8% 石墨烯浆料的石墨烯层数有所差异,但是均呈现出片层结构,表现出良好的柔韧性,也正是由于这样的性质,有望通过石墨烯改性水性丙烯酸涂料,提高涂料本身的性能,进而探究石墨烯层数及存在形式对涂料性能的影响。

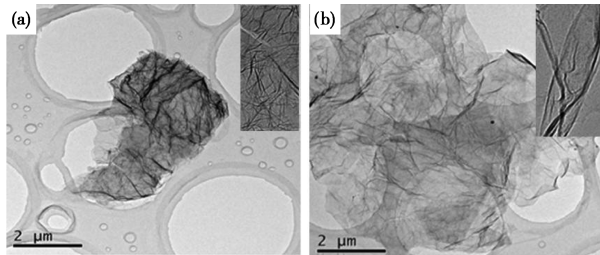


图 2 石墨烯粉体(a)和 0.8% 石墨烯浆料(b)的 TEM 图
(右上插图为高分辨率)

2.1.3 XRD 分析

石墨烯粉体的基本数据见表 1。由表 1 可知,石墨烯粉体的含氧量为 20.2%,结合碳、氢、氧、氮元素的比例可知,通过微波法制备出的石墨烯存在除碳原子以外的元素,单纯的石墨烯由碳原子组成,由于和水的极性不同很难稳定存在于水性体系中,也正是由于含氧官能团(羧基、羟基)的存在^[11-12],为石墨烯在水性涂料中的分散提供了可能。

表 1 石墨烯粉体基本测试数据

项目	石墨烯粉体
比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	615
含氧量/%	20.2
C:H:O:N	7.6:0.1:2.0:0.03
电导率/($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	2049.18(20.11MPa)
灰分/%	2.01

注:C:H:O:N 为物质的量分数比。

图 3 为石墨粉末和石墨烯粉体的 XRD 谱图。由图可知,石墨粉末在 $2\theta=26.5^{\circ}$ 附近的衍射峰为石

墨的(002)晶面衍射峰,说明石墨的结晶度很高。石墨烯在 $2\theta=25\sim 26^\circ$ 之间出现了一个较弱且宽化的衍射峰,说明石墨烯已经逐渐失去了石墨的晶体结构,其晶体结构的完整性下降且无序度增大,石墨层间距扩大^[13],这与前面的 SEM 和 TEM 分析结果一致。

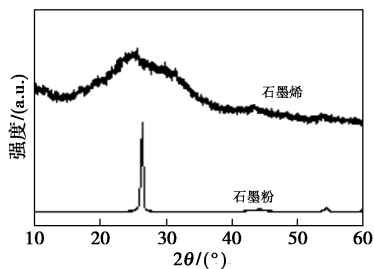


图 3 石墨粉末和石墨烯粉体的 XRD 谱图

2.1.4 AFM 分析

石墨烯粉体和 0.8% 石墨烯浆料的 AFM 谱图及数据见图 4。由图可知,从厚度上看 0.8% 石墨烯浆料中石墨烯片层厚度为 3nm 左右,石墨烯粉体中石墨烯片层厚度为 6nm 左右,厚度均在纳米范围之内,石墨烯粉体虽由石墨烯浆料制备而来,但是在制备粉体过程中会出现浆料的浓缩与干燥等过程,会使石墨烯呈现部分堆叠和团聚,所以石墨烯粉体在片层厚度上不及石墨烯浆料薄,这与他们的 SEM 和 TEM 分析结果一致。单层石墨烯厚度为 0.34nm,但 Rein 等^[14]发现由于层间作用力、缺陷和其他官能团的引入,在石墨烯堆叠时每层占据的空间为 0.8nm 左右,结合 AFM、TEM 和 SEM 数据可以推测,石墨烯浆料中石墨烯片层层数为 3—4 层左右,石墨烯粉体中石墨烯片层层数为 7—8 层左右。

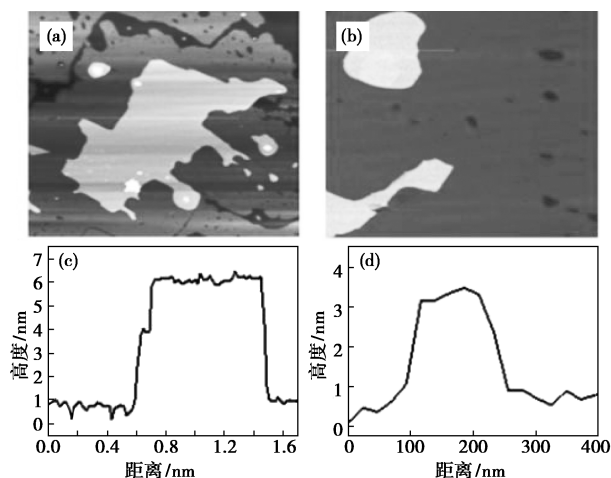


图 4 石墨烯粉体和 0.8% 石墨烯浆料的 AFM 谱图(a—b)及片层厚度图(c—d)

[(a)和(c)石墨烯粉体;(b)和(d)0.8%石墨烯浆料]

2.2 不同形态石墨烯改性丙烯酸涂料性能对比

不同形态的石墨烯宏观图片及在涂层中的状态见图 5。由图可知,空白组丙烯酸防腐涂料表面呈亮白色且光泽较好,用石墨烯浆料进行改性后溶液呈较暗淡黄色,这是由于经氧化还原法制备的石墨烯浆料含氧量较高,浆料呈现出黑棕色[图 5(b)],对原涂料在色泽上有所影响;石墨烯粉体呈现黑色[图 5(a)],这是因为石墨烯粉体在制备过程中经过了微波还原,氧化石墨烯在此过程中部分含氧官能团键断裂,使含氧量降低,导致石墨烯粉体呈现纯黑色,经石墨烯粉体改性后的涂料颜色为灰黑色。

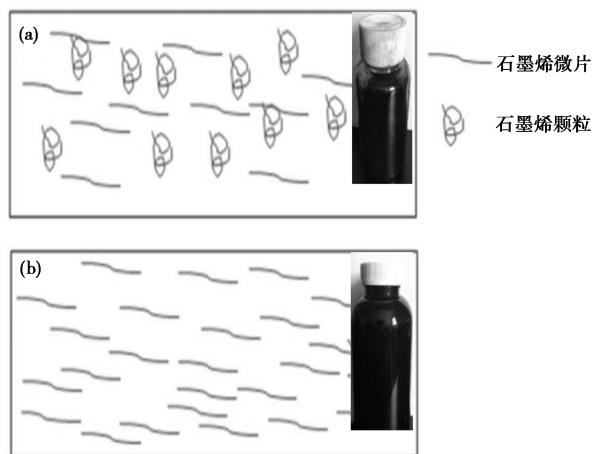


图 5 不同形态的石墨烯宏观图片及在涂层中的状态图

[(a)石墨烯粉体在涂层中的状态和石墨烯粉体宏观状态;

(b)石墨烯浆料在涂层中的状态和石墨烯浆料宏观状态]

石墨烯浆料、石墨烯粉体和空白涂料经过中性盐雾试验后的表现见图 6。由图可知,空白涂料在经过 48h 中性盐雾试验后漆膜鼓泡严重,金属基底已经严重腐蚀,水性丙烯酸涂层已经失效,失去了对基底的保护作用。而石墨烯的添加对防腐涂料的盐雾性能有不同幅度的影响。石墨烯浆料和石墨烯粉体分别改性丙烯酸涂料样板在经过 220h 中性盐雾后并无明显异常,这说明石墨烯片层结构起到了作用,研究发现石墨烯在漆膜中呈现出片层的网状结构[图 5(b)],阻止了腐蚀物质与基底保护材料接触的几率,从而降低了基底腐蚀程度,提高了防腐性能;石墨烯粉体改性丙烯酸涂料样板在划痕处有轻微鼓泡现象[图 6(b)],这是因为石墨烯粉体从固相分散到液相中,在分散过程中石墨烯的片层结构并不能完全打开,这必将导致粉体重新在溶液中分散却难以破坏粉体间作用力的情况发生,存在少部分的石墨烯在漆膜中依然呈卷曲状团聚

状^[15],会增加腐蚀物质的入侵几率[图6(a)],所以在盐雾性能上表现出略逊于石墨烯浆料改性丙烯酸涂料的效果。

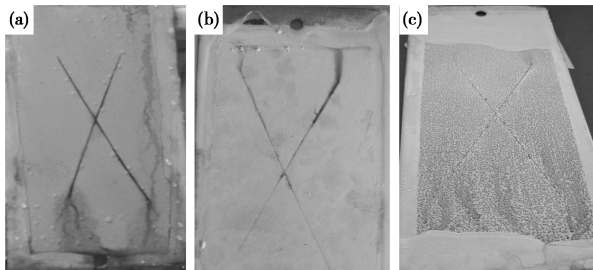


图6 石墨烯粉体、石墨烯浆料和空白涂料

经中性盐雾试验后的性能表现图

[(a)石墨烯粉体改性水性丙烯酸防腐涂料 220h;(b)石墨烯浆料改性水性丙烯酸防腐涂料 220h;(c)丙烯酸防腐涂料 48h]

石墨烯改性水性丙烯酸防腐涂料的性能指标见表2。由表2可知,水性丙烯酸防腐涂料在经过石墨烯改性后,漆膜硬度、柔韧性、耐冲击性等性能均有不同程度的提高,石墨烯本身具有很强的硬度和很好的柔韧性,漆膜经过石墨烯改性后,石墨烯片层结构均匀分布于漆膜内部,其卷曲的结构和较强的硬度会进一步增强漆膜柔韧性和硬度等性能。由此可见,石墨烯作为一种增强增硬材料在水性丙烯酸防腐涂料中有着良好的应用前景。

表2 石墨烯改性水性丙烯酸防腐涂料的性能

测试项目	结果			测试标准
	石墨烯浆料改性水性丙烯酸防腐涂料	石墨烯粉体改性水性丙烯酸防腐涂料	水性丙烯酸防腐涂料	
柔韧性/mm	2	2	3	GB/T 6742—2007
硬度	H	H	2B	GB/T 6739—2006
附着力/级	1	1	1	GB/T 9286—1998
耐冲击/cm	50	50	40	GB/T 1732—1993

3 结语

以石墨烯粉体和石墨烯浆料为探究对象,发现经过石墨烯改性的水性丙烯酸防腐涂料中性耐盐雾时间均能通过220h,而未经石墨烯改性的涂料经过48h盐雾时间后出现严重的腐蚀现象。石墨烯的片层结构能够阻止腐蚀介质与被保护基底的接触,降低基底腐蚀,而石墨烯粉体直接分散在涂料中,并不是所有的石墨烯均能以片层结构存在,会有部分石墨烯依然呈团聚状,使得其中性盐雾性能表现略逊

于石墨烯浆料在涂料中的表现。此外,由于石墨烯独特的片层结构、较强的硬度和良好的柔韧性,对涂料的柔韧性、耐冲击性和硬度等性能均有不同程度的提高。

参考文献

- [1] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets[J]. Nature, 2007, 446(7131): 60-63.
- [2] 周丹. 锂/钠离子电池负极材料的设计及性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- [3] 张艳, 戴雷, 黄友元, 等. 石墨烯水性复合防腐涂料的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(10): 56-63.
- [4] Park J H, Park J M. Electrophoretic deposition of graphene oxide on mild carbon steel for anti-corrosion application[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 254(10): 167-174.
- [5] Haslam G E, Chin X Y, Burstein G T. Passivity and electrocatalysis of nanostructured nickel encapsulated in carbon[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(28): 12968-12974.
- [6] 陈永军, 候发秋, 卿宁. 丙烯酸酯涂料改性研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(5): 236-240.
- [7] 张松. 石墨烯/水性环氧富锌涂料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [8] Bai H, Li C, Shi G. Functional composite materials based on chemically converted graphene[J]. Advanced Materials, 2011, 23(9): 1089-1115.
- [9] Gass M H, Bangert U, Bleloch A L, et al. Free-standing graphene at atomic resolution[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(11): 676-681.
- [10] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. Science, 2008, 320(5881): 1308.
- [11] Chang K C, Ji W F, Li C W, et al. The Effect of varying carboxylic-group content in reduced graphene oxides on the anticorrosive properties of PMMA/Reduced Graphene Oxide Composites[J]. Express Polymer Letters, 2014, 8(12): 908-919.
- [12] Loh K P, Bao Q L, Ang P K, et al. The chemistry of graphene[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20: 2277-2289.
- [13] 许士才. 石墨烯的制备、表征及光电性质应用研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2014.
- [14] Rein A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. Nano Letters, 2009, 9(1): 30-35.
- [15] 蓝席建, 周福根, 冯伟东. 石墨烯导电海洋重防腐涂料的研制[J]. 上海涂料, 2014, 52(12): 17-20.

收稿日期: 2018-03-09

修稿日期: 2018-04-23