

石墨烯复合防腐涂料的研究现状与进展

于运歌¹ 欧耀明² 沈国康³ 刘 岩^{1*} 辛斌杰¹

(1.上海工程技术大学,上海 201620;2.浙江万方安道拓纺织科技有限公司,海宁 314419;
3.浙江中天纺检测有限公司,海宁 314400)

摘 要 石墨烯与附着力强、成膜性好的树脂结合可制备防腐性能优异的石墨烯复合涂料。不同的石墨烯加入量及树脂种类,都会影响复合涂料的性能,特别是其电学性能和防腐性能。简单介绍石墨烯与环氧树脂、聚苯胺树脂的复合制备方法,并对复合涂料的性能表征进行分析总结,阐述了石墨烯复合防腐涂料的关键技术与最新进展,以期对后续的研究提供新的思路。

关键词 石墨烯,环氧树脂,聚苯胺,电学性能,防腐性能

Research status and progress of graphene composite anticorrosion coating

Yu Yunge¹ Ou Yaoming² Shen Guokang³ Liu Yan¹ Xin Binjie¹

(1.Shanghai University of Engineering Science,Shanghai 201620;
2.Zhejiang Adient Wanfang Textile Technology Co.,Ltd.,Hainin 314419;
3.Zhejiang Zhongtianfang Testing Co.,Ltd.,Hainin 314400)

Abstract Graphene was combined with strong adhesion and good film forming resin to prepare a composite coating with excellent anticorrosion properties.Different amounts of graphene or different types of resin will affect the properties of coatings,especially its electrical properties and corrosion resistance.The composite preparation method of graphene with epoxy resin and polyaniline resin were briefly introduced,then analyzed the performance characterization. The key technologies and latest developments of graphene composite anticorrosive coatings were expounded in order to provide new direction for subsequent research.

Key words graphene,epoxy resin,polyaniline,electrical property,anticorrosion

众多防腐策略中,简单、有效且性价比高的方法就是采用防腐涂料做防护。环氧树脂和聚苯胺树脂是常见的工业涂料成分,环氧树脂具有优异的机械性能,粘附力强,耐腐蚀性突出,且固化收缩率低,使得环氧树脂广泛用于防腐涂料中。聚苯胺防腐涂料因其独特的抗划伤性和抗点蚀性能^[1]可作为新型防腐涂料适用于金属及海洋防腐,应用前景广阔。石墨烯是一种碳原子经 sp^2 杂化组成六角型呈蜂巢晶格的二维碳纳米材料,层间存在的 π - π 键,拥有极高的机械强度、电子迁移率、导热系数及独特的化学结构,常作为新型填料与树脂材料复合,制备性能优异的石墨烯/聚合物复合材料。相比纯的聚合物,石墨烯作为高性能理想填料赋予聚合物不同的功能性,表现出优异的力学、电学性能及优良的加工性

能,常作为防腐涂层的填料或导电高分子材料应用于防腐涂料领域^[2],在海洋防腐、金属防腐和重防腐等领域具有广阔的应用前景。笔者就石墨烯分别与环氧树脂、聚苯胺的复合涂料的性质及研究进展进行阐述,并对石墨烯防腐的机理进行了技术分析和研究。

1 石墨烯的制备与改性处理

1.1 石墨烯的制备

石墨烯的制备受到学术界的广泛关注,因此满足日益增长的研究需要和应用需求的石墨烯制备方法是当今石墨烯研究的重点方向,石墨烯的制备方法可以大致分为 4 类。分别是微机械分离法、化学气相沉积法(CVD)^[3-4]、外延生长法和氧化石墨-还

基金项目:上海工程技术大学志宏计划(2018RC032017);上海工程技术大学研究生创新项目(E3-0903-19-01125)

作者简介:于运歌(1993-),女,硕士,从事石墨烯防腐涂料的研究。

联系人:刘岩,女,助理研究员,从事功能高分子材料的研发和应用研究。

原法^[5-6]。

1.2 石墨烯的改性

石墨烯具有较大的表面能,易自发团聚,在水及溶剂中较难分散^[7],作为填料时,常常对其表面进行预处理或改性^[8]以提高其分散性能,改性方法一般可分为非共价键改性和共价键改性。

非共价键改性是指改性剂与石墨烯之间通过 π - π 键、氢键等非共价键作用,使改性剂吸附在石墨烯上,制备单片层石墨烯^[9-10],非共价键改性的石墨烯分散性好,不易发生团聚。

共价键改性^[11]是在石墨烯上高反应活性的边沿或缺陷处进行化学反应引入修饰分子,对石墨烯进行共价键改性,共价键改性往往会破坏石墨烯的共轭结构,相比共价键改性,非共价键改性没有破坏石墨烯片层自身结构,具有优越性。

1.3 环氧树脂/聚苯胺等聚合物材料中引入石墨烯的方法

1.3.1 熔融共混

在高温条件下,将功能化石墨烯或石墨烯混入熔融状态的聚合物基体中,再通过挤压和注塑成型制得复合涂料,即为熔融共混法^[12]。采用该法时,避免了溶剂带来的污染,但石墨烯在复合涂料中容易发生团聚,分散性能不佳。

1.3.2 溶液混合

溶液混合法指石墨烯以分散液形式与聚合物混合,过程中保持充分接触,容易得到分散均匀的复合涂料,很大程度上避免了石墨烯团聚带来的石墨化影响。

1.3.3 原位聚合

原位聚合^[13]是最常用的制备石墨烯复合材料的方法,在液体状态条件下引入单体进行聚合反应,可得到分散均匀的石墨烯/聚合物复合材料。

2 石墨烯复合涂料的国内外研究现状

2.1 石墨烯/环氧树脂防腐涂料

环氧富锌涂料是一种优异的重防腐涂料,广泛用于海洋重防腐领域,但涂料中锌粉用量大,使得涂料密度大,容易沉降增加施工难度,且施工过程中的氧化锌雾气对环境和施工人员的健康产生危害。有研究表明,极少改性石墨烯的加入所制成的锌烯重防腐涂料具有优异的防腐性能^[14-15],大大降低了锌粉的用量,满足了涂装材料轻量化发展需求。

关迎东等^[16]采用石墨烯作为填料制备低锌含量的防腐涂料,在石墨烯添加量为0.5%(wt,质量

分数,下同)条件下,制备的复合涂料在2500h的中性盐雾试验中仅表现轻微腐蚀,防腐性能明显优于环氧富锌涂料,但在石墨烯添加量为1.0%条件下,漆膜划线处出现较多锈蚀,证明过多的石墨烯添加量反而会降低漆膜的耐蚀性。

黄坤等^[17]以石墨烯为填料,环氧E-44为基料,研制不同石墨烯添加量的环氧涂料,进而对比富锌环氧漆、玻璃鳞片漆、炭黑环氧涂料和纯环氧涂料,分别将它们在钢片上涂层,测试涂层的耐强酸、强碱、浓盐能力及耐盐雾性能。结果显示,石墨烯添加量为0.5%的石墨烯/环氧复合导电涂层表面基本完好,而其他样品涂层在不同测试环境下均有腐蚀和不同程度的破坏。

Ramezanzadeh等^[18]采用湿法转移法(WTM),将苯二胺官能化的氧化石墨烯分散在环氧树脂涂层,制成氧化石墨烯/环氧树脂复合涂料,研究结果表明,涂层的阻隔和防腐性能均得到增强,且电解质扩散进入涂层基体的涂层劣化明显减少,这是因为氧化石墨烯上丰富的基团与氢氧根离子反应,涂层的离子电阻增加,从而阻止氯离子扩散到涂层体中,使得金属基体得以保护。

2.2 石墨烯/聚苯胺防腐涂料

聚苯胺是一种兼具金属的导电性与高分子聚合物可加工性的新型功能性材料,可以在金属表面产生电场以阻碍电子向外界环境传递,对金属防护有特别之处,故可用于金属防腐涂料、抗静电涂料等功能性金属防腐涂料^[19],由于聚苯胺本身的多孔性和低粘附性特点,使它必须与其他组分复合才能达到理性的防腐性能,很多科研人员把它和新型材料石墨烯结合起来,结合二者优异的导电性能、防腐性能,制备新型功能性金属防腐复合材料。

Jafari等^[20]制备聚苯胺-石墨烯纳米复合涂料,并研究其防腐能力,扫描电子显微镜测试结果显示,石墨烯纳米粒子在复合涂料被聚苯胺均匀覆盖,聚合物孔隙数量较少,且在 5000×10^{-6} 的盐酸溶液中浸泡120min后,聚苯胺/石墨烯纳米复合材料的形态保持完整无缺陷,表现出优异的耐腐蚀性。

Mahato等^[21]对石墨烯-聚苯胺纳米结构复合涂层,在酸性条件下对钢材的腐蚀保护进行研究,研究结果表明,1.92%石墨烯负载的复合涂层显示出最好的保护,在0.1mol氯化氢溶液(HCl)条件下,涂层表面的腐蚀电流相比于未添加石墨烯的涂层下降了3~4个数量级,石墨烯分散在涂层中,并排列形成优化的网络结构,提供了良好的物理屏障,有效

地阻隔了溶剂分子及腐蚀成分的进入,很好保护了钢材表面。

刘讯等^[22]采用液相法,制备水性氧化石墨烯/聚苯胺复合材料,电化学测试结果显示,水性复合涂层材料对铝合金材料提供良好的腐蚀防护效果及优良的耐盐雾、抗光老化性能,且防护作用主要体现在氧化石墨烯的物理隔绝及聚苯胺涂膜的屏蔽作用,阻碍电子从金属向氧化剂传递,从而阻止金属向离子变化而腐蚀。

3 石墨烯涂料防腐性能及机理研究

石墨烯用于防腐行业是当前的研究热点,掌握防腐机理有助于充分利用石墨烯的优异性能,进而高效应用于防腐领域,其防腐机理划分为物理防腐和化学防腐。

3.1 物理防腐机理

石墨烯具有憎水憎油的性质,且片层结构可以很大程度上隔绝水、氧和腐蚀性离子对金属基体的侵入,从而有效减缓金属基材的腐蚀速率。赵新新等^[23]对石墨烯改性防腐涂料进行机理研究,以环氧富锌涂料为例,杂乱堆积的树脂与锌粉之间有空隙缺陷,水、氧气及氯离子等小分子腐蚀介质可通过这些空隙或缺陷进入基体产生腐蚀,而二维片层的石墨烯加入可在涂料中层层叠加,形成较为复杂的防扩散渗透路径,起到突出的物理隔绝作用,此外均匀分散的石墨烯在涂料中形成致密的网状结构,并与锌粉搭桥形成导电通路从而提高涂料的抗腐能力^[24]。

Chang 等^[24]制备了聚苯胺/石墨烯复合材料,并对比聚苯胺/石墨烯复合材料(PAGCs)和纯聚苯胺和聚苯胺/粘土复合材料(PACCs)上 O_2 和 H_2O 的侵蚀路径,相比 PACC 层,金属表面的 PAGC 层中,石墨烯增加表面纵横比,进而形成更加曲折的路径,不利于 O_2 和 H_2O 的侵入,有效的增强了抗腐蚀性能。除石墨烯自身的物理隔绝层以外,石墨烯还可以通过改变树脂的结构组装,提高分子排列的有序程度,减少涂料中的结构缺陷,形成致密的保护膜,具有优异的防腐潜力。

3.2 化学防腐机理

关迎东等^[16]认为石墨烯随机分布于涂层中,起到“导电搭桥”的作用,形成导电网络并使锌粉作为阳极牺牲,从而达到保护作为阴极的钢基材的目的。

石墨烯-锌粉涂料不仅在腐蚀发生的初始阶段能够有效发挥阴极保护作用,在涂层中的某些锌粉

被氧化成锌盐,导电性下降条件下,还能通过邻近的片层石墨烯与上层锌粉接触,使电子传输通路绕过导电性下降的锌盐,继续起到阴极保护作用,从而提高了锌粉的利用率,节约了资源。另外,涂层中无规分布的片层结构也能起到屏蔽和阻隔外界腐蚀介质的作用,进一步提高了底漆的防腐性能。

张兰河等^[25]以苯胺和氧化石墨烯为原料,采用原位聚合-还原法制备聚苯胺/石墨烯复合材料,再采用聚苯胺/石墨烯与水性环氧树脂共混,制备聚苯胺/石墨烯水性环氧防腐涂料。该聚苯胺水性防腐涂料能够提高金属腐蚀电位,快速传导腐蚀过程中形成的电子,分离阴极和阳极反应,并在基体表面形成金属钝化层,减缓金属的腐蚀。另外,具有功能化聚苯胺防腐涂料的研制也受到研究者的广泛关注。

4 结语

综上所述,石墨烯作为新型功能性填料可赋予树脂材料优异的防腐性能。但由于石墨烯的成本较高,石墨烯复合涂料进入实际生产应用,还需做进一步的研究探索。

参考文献

- [1] Wang N, Cheng K, Wu H, et al. Preparation and anti-corrosion properties of conductive polyaniline/waterborne epoxy resin coatings[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2013, 27(4): 432-438.
- [2] Hu H, He Y, Long Z, et al. Synergistic effect of functional carbon nanotubes and graphene oxide on the anti-corrosion performance of epoxy coating[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 28(6): 754-762.
- [3] Ismach A, Druzgalski C, Penwell S, et al. Direct chemical vapor deposition of graphene on dielectric surfaces[J]. Nano Letters, 2010, 10(5): 1542-1548.
- [4] Obratsov A N, Obratsova E A, Tyurnina A V, et al. Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness[J]. Carbon, 2007, 45(10): 2017-2021.
- [5] Liu X W, Mao J J, Liu P D, et al. Fabrication of metal-graphene hybrid materials by electroless deposition[J]. Carbon, 2011, 49(2): 477-483.
- [6] 李旭, 赵卫峰, 陈国华. 石墨烯的制备与表征研究[J]. 材料导报, 2008, 22(8): 48-52.
- [7] 李兴鳌, 王博琳, 刘忠儒. 石墨烯的制备、表征与特性研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(1): 61-65.
- [8] Kulkarni A, Mukhopadhyay N, Bhattacharyya A R, et al. Dispersion of non-covalently modified graphene in aqueous medium: a molecular dynamics simulation approach[J]. Rsc Advances, 2017, 7(8): 4460-4467.

- [9] Xu Y, Bai H, Lu G, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(18): 5856-5857.
- [10] Qi X, Pu K Y, Li H, et al. Amphiphilic Graphene Composites [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(49): 9426-9429.
- [11] Fang M, Wang K, Lu H, et al. Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(10): 1982-1992.
- [12] Kim H, Miura Y, Macosko C W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(11): 3441-3450.
- [13] Scognamiglio S, Gioffredi E, Piccinini M, et al. Synthesis and characterization of nanocomposites of thermoplastic polyurethane with both graphene and graphene nanoribbon fillers[J]. *Polymer*, 2012, 53(19): 4019-4024.
- [14] 刘琼馨, 屈晓兰, 许红涛, 等. 一种富锌环氧防腐涂料及其制备方法: 中国, CN103173095A[P]. 2013-06-26.
- [15] 田振宇, 李志刚, 瞿研. 锌漆重防腐涂料的发展现状与应用前景[J]. *涂料技术与文摘*, 2015, 36(9): 30-34.
- [16] 关迎东, 候晓燕, 孙春龙. 石墨烯-锌粉长效防腐涂料的研制[J]. *电镀与涂饰*, 2017(14): 725-730.
- [17] 黄坤, 曾宪光, 裴嵩峰, 等. 石墨烯/环氧复合导电涂层的防腐性能研究[J]. *涂料工业*, 2015, 45(1): 17-20.
- [18] Ramezanzadeh B, Niroumandrad S, Ahmadi A, et al. Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide[J]. *Corrosion Science*, 2016, 103: 283-304.
- [19] Zhao Y, Zhang Z, Yu L, et al. Electrospinning of polyaniline microfibers for anticorrosion coatings: an avenue of enhancing anticorrosion behaviors[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 212: 84-90.
- [20] Jafari Y, Ghoreishi S M, Shabani-Nooshabadi M. Polyaniline/graphene nanocomposite coatings on copper: electropolymerization, characterization, and evaluation of corrosion protection performance[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 217: 220-230.
- [21] Mahato N, Cho M H. Graphene integrated polyaniline nanostructured composite coating for protecting steels from corrosion: synthesis, characterization, and protection mechanism of the coating material in acidic environment[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 115(15): 618-633.
- [22] 刘迅, 郭方, 王山河, 等. 水性氧化石墨烯/聚苯胺复合材料制备及其防腐性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(10): 2500-2507.
- [23] 赵新新, 李凯, 李伟铭, 等. 石墨烯改性防腐涂料的防腐机理研究[J]. *中国涂料*, 2017, 32(2): 18-23.
- [24] Chang C H, Huang T C, Peng C W, et al. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites[J]. *Carbon*, 2012, 50(14): 5044-5051.
- [25] 张兰河, 李尧松, 王冬, 等. 聚苯胺/石墨烯水性涂料的制备及其防腐性能研究[J]. *中国电机工程学报*, 2015, 35(S1): 170-176.

收稿日期: 2018-03-23

修稿日期: 2019-06-21

(上接第219页)

- [10] 李江兵, 夏明, 丁纯梅, 等. 酸改性活性炭对废水中六价铬吸附效果的研究[J]. *环境与健康杂志*, 2013, 30(1): 69-71.
- [11] 刘超, 杨永哲, 宛娜. 铝污泥吸附六价铬的特征和机理[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(1): 97-102.
- [12] 周晓倩, 郭华明, 赵凯. 改性天然菱铁矿去除水中六价铬[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(9): 4171-4177.
- [13] 谭秋菊, 张可方, 赵焱, 等. 活性氧化铝对六价铬的吸附研究[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(6): 130-133.
- [14] 郭方颖. 改性磁性氧化石墨烯材料制备及其对水中六价铬离子的吸附机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- [15] 刘中华, 范传芳, 张记市, 等. 啤酒糟及其生物炭吸附废水中Cr(VI)[J]. *齐鲁工业大学学报(自然科学版)*, 2017, 31(4): 19-24.
- [16] Kwak H W, Kim M K, Lee J Y, et al. Preparation of bead-type biosorbent from water-soluble spirulina platensis extracts for chromium(VI) removal[J]. *Algal Research*, 2015, 7: 92-99.
- [17] 黄增尉, 周泽广. 交联壳聚糖处理电镀废水中铬(VI)的研究[J]. *广西民族大学学报(自然科学版)*, 2006, 12(4): 100-103.
- [18] Gagrai M K, Das C, Golder A K. Reduction of Cr(VI) into Cr(III) by spirulina dead biomass in aqueous solution: kinetic studies[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(7): 1366-1371.
- [19] Singha B, Das S K. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies[J]. *Colloids and Surfaces B(Biointerfaces)*, 2011, 84(1): 221-232.
- [20] 张双杰, 邢宝林, 黄光许, 等. 柚子皮水热炭对六价铬的吸附[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5): 2731-2737.
- [21] 鲁秀国, 段建菊, 黄林长, 等. 炭化核桃壳对废水中Cr(VI)的吸附[J]. *化工环保*, 2016, 36(6): 611-616.
- [22] 鲁秀国, 段建菊, 黄林长, 等. 氮炭化核桃壳对Cr(VI)的吸附特性与机理[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(6): 3446-3452.
- [23] 张双杰, 邢宝林, 黄光许, 等. 核桃壳水热炭对六价铬的吸附特性[J]. *化工进展*, 2016, 35(3): 950-956.
- [24] 李芬芳, 陈庆, 戴友芝. KMnO₄ 改性甘蔗渣对水中Pb²⁺的吸附[J]. *工业水处理*, 2016, 36(8): 44-47.

收稿日期: 2018-04-03

修稿日期: 2019-06-24