

二氧化硅/石墨烯水性环氧树脂复合涂层的制备及防腐性能研究

李爽*, 王良旺, 朱建康, 张双红, 郭华超, 文芳

(广州特种承压设备检测研究院, 国家石墨烯产品质量监督检验中心, 广东 广州 510700)

摘要:为了考察石墨烯的腐蚀促进活性,在石墨烯表面负载纳米二氧化硅对石墨烯进行绝缘改性,通过 FT-IR、XPS、TEM 和四探针表征手段对二氧化硅/石墨烯复合材料进行表征。将二氧化硅/石墨烯复合材料添加到水性环氧树脂中测试其涂层防护性能和物理性能。结果表明,加入二氧化硅/石墨烯复合填料能提高水性环氧树脂涂层的防腐性能和物理性能;与纯环氧树脂涂层相比,二氧化硅/石墨烯复合材料水性防腐涂层的氧气透过率(OTR)和水蒸气透过率(WVTR)分别降低了96.1%和95.4%;电化学测试表明石墨烯表面沉积二氧化硅可以屏蔽掉石墨烯的导电性,从而抑制其腐蚀促进活性。

关键词:石墨烯;二氧化硅;腐蚀促进活性;复合材料;水性防腐涂层

中图分类号:TQ630.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0211-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.038

Preparation of silica/graphene waterborne epoxy resin composite coating and study on its anticorrosion performance

LI Shuang*, WANG Liang-wang, ZHU Jian-kang, ZHANG Shuang-hong,
GUO Hua-chao, WEN Fang

(National Graphene Product Quality Supervision and Inspection Center, Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou 510700, China)

Abstract: In order to study the corrosion promotion activity of graphene, it is modified in insulation through loading nano SiO₂ on its surface. The obtained silica/graphene materials are characterized by means of FT-IR, XPS, TEM and four-point probes, and are added into the waterborne epoxy resin to test the coating protection and physical properties. Work results reveal that embedding silica/graphene composites into anticorrosive coating greatly enhances its corrosion resistance and physical properties. Compared with pure waterborne epoxy resin coating, the coating embedded with silica/graphene has a decrease of 96.1% and 95.4% in oxygen transmission rate and water vapor transmission rate, respectively. Electrochemical measurement demonstrates that encapsulating graphene with nano SiO₂ can shield its conductivity, thereby inhibiting its corrosion promotion activity.

Key words: graphene; silicon dioxide; corrosion promotion activity; composites; waterborne anticorrosive coating

我国近些年因为金属材料腐蚀而造成的经济损失占比全国GDP的3%~5%,不仅对经济造成了重要损失,更是直接威胁到了人民群众的生命安全^[1]。

涂层技术是目前金属防腐的最常用手段,其最高应用比例可达到80%左右,而在涂层防护应用中,有机环氧树脂的应用可达到约35%^[2]。目前在环氧树脂防腐涂料中,溶剂型涂料仍是市场主流,但是溶剂型防腐涂料中含有大量的挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOC),在涂料生产、运输、储存和使用时都存在很大的火灾、爆炸及中毒等安全风险^[3]。另外,溶剂型涂料中的VOC会对施工作业人员的健康造成危害^[4-5]。水性环氧树脂防腐涂料由于不含或少含挥发性有机物,是一种合适的

制备环保型涂料的替代材料。然而,在极端腐蚀环境下,常规水性环氧体系的长期防腐性能并不理想。如亲水性基团的存在和闪锈的反应容易削弱水性涂料的保护能力。为了克服这个问题,科学家们已经进行了大量的研究,通过加入各种添加剂和颜料来提高系统的防腐性能。其中,使用纳米材料引起了研究者的广泛关注。

近年来,随着石墨烯类材料规模化制备技术的发展,石墨烯涂料在防腐领域引起了广泛地研究兴趣^[6-9]。研究表明,复合涂层中的石墨烯的防腐机理通常用迷宫效应来描述^[10],即不透水的石墨烯能够通过为腐蚀剂提供“曲折的扩散路径”来延缓渗透过程。就其固有结构而言,高展弦比、缺陷量少的

收稿日期:2023-04-28;修回日期:2023-12-05

基金项目:广州市科技计划项目(202102080302);广东省市场监督管理局科技项目(2020CT04,2022CT08);广东省市场监督管理局科技项目(2020kj23)

作者简介:李爽(1989-),女,硕士,工程师,主要从事石墨烯防腐涂层、耐磨材料等研究,通讯联系人,1510867144@qq.com。

石墨烯往往能提供更好的屏蔽保护^[11-12]。石墨烯除了可以作为迷宫般的物理屏障外,还可以减少有机涂层中的孔隙缺陷^[9]。石墨烯虽然在防腐领域具有明显的优势和广泛且理想的应用前景,但是石墨烯的导电性引起的“阴极腐蚀促进活性”极大地限制了石墨烯防腐技术的发展。石墨烯属于高导电的碳材料,加入其可以使原本绝缘的聚合物的整体电导率提高几个数量级,进而在涂层出现缺陷时能够诱发金属基体-石墨烯间的“微电偶腐蚀”,并促进涂层缺陷处的金属腐蚀,因此,需要寻求有效地抑制活性方法突破这一限制^[13-16]。石墨烯衍生物特别是氧化石墨烯(GO)由于具有丰富的羟基和羧基官能团,是一个潜在的替代品^[17-19]。然而,氧化石墨烯在氧化过程中往往会改变甚至破坏其晶体结构,在氧化石墨烯表面产生许多缺陷,严重破坏了氧化石墨烯的抗渗性能。氧化石墨烯并不是长期防腐的好选择^[20]。因此研究消除石墨烯的腐蚀促进活性是石墨烯防腐应用的重要研究方向。

针对石墨烯/环氧树脂防腐涂层在缺陷处后会加速金属基体腐蚀,笔者提出通过绝缘改性石墨烯来抑制其腐蚀促进活性的策略。通过采用正硅酸乙酯水解生成二氧化硅封装石墨烯,从而改变石墨烯的导电性,同时二氧化硅纳米颗粒的空间位阻作用可以使石墨烯/二氧化硅复合材料能够均匀地分散在水中,提高石墨烯的分散性,并分析石墨烯的耐腐蚀性能。

1 试剂与仪器

石墨烯浆料,工业级,宁波墨西科技有限公司生产;三羟甲基氨基甲烷,分析纯,阿拉丁生产;氨水、无水乙醇,均为分析纯,广州市华馨科学仪器有限公司;正硅酸乙酯,>99%(GC),阿拉丁生产;水性环氧树脂分散液(EPIKOTE6520-WH-53A型)、水性环氧树脂固化剂(Epikure 8538-Y-68型),美国瀚森生产;基材润湿剂,迪高-270,广州亿璋盛化工有限公司生产;流平剂,BYK-333,德国毕克化学生产。

仪器:电子天平,UTP-313,上海花潮电器有限公司生产;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司生产;台式高速离心机,德国艾本德生产;冷冻干燥机,LGJ-12,北京松源华兴科技发展有限公司生产;控温超声清洗器,JUNPIN-200BY,无锡久平仪器有限公司生产。

2 实验方法

2.1 二氧化硅/石墨烯复合材料的制备

称取 0.1 g 石墨烯超声分散到 10 mL 无水乙醇

中 30 min,使其均匀分散。然后转移到 100 mL 容量瓶中,在磁力搅拌下加入 1 mL 氨水,形成均匀溶液 A;将 1 mL 正硅酸乙酯(TEOS)与 2.5 mL 无水乙醇混合成 B 溶液。随后在磁力搅拌下将 B 溶液以 1 mL/min 的速度滴加入到溶液 A 中形成溶胶-凝胶溶液,水浴 60℃ 下磁力搅拌回流水解 12 h,待反应体系冷却至室温后,10 000 r/min 转速离心 10 min 分离产物。沉淀产物分别用乙醇和去离子水洗涤,去除未反应的原料和水溶性离子,冷冻干燥后即可得到粉末状的二氧化硅/石墨烯复合材料(SiO₂-G)。

2.2 二氧化硅/石墨烯水性环氧树脂防腐涂层的制备

用 400、600、800 目和 1 000 目砂纸对马口铁进行打磨,去除马口铁表面的氧化层,用去离子水和无水乙醇清洗擦拭试片表面,再用滤纸擦干备用。准确称取 0.60 g 纳米 SiO₂-G 复合材料,将其均匀分散在 17 g 去离子水中,用微波超声仪超声 30 min,得到纳米 SiO₂-G 水分散液,向分散液中加入 10 g 固化剂,在转速 3 000 r/min 下搅拌 30 min(若溶剂少可再适量添加)至分散均匀,然后向其中加入 20 g 的水性环氧树脂分散液,1 000 r/min 下搅拌均匀;并于真空干燥箱中脱气去除残余气泡,得到纳米 SiO₂-G 复合水性环氧防腐涂料(SiO₂-G-2%/WEP)。采用涂布棒将制备好的涂料均匀涂刷在上述处理过的马口铁表面,涂层厚度控制在 100~120 μm 之间,常温固化 72 h。为研究纳米 SiO₂-G 复合材料对涂层的影响,按照上述方法,相应地制备纯水性环氧涂层以及质量分数为 2% 的石墨烯水性环氧涂层,并将其分别命名为 WEP、G-2%/WEP。

2.3 测试与表征

2.3.1 表征方法

利用傅里叶红外光谱仪对石墨烯和 SiO₂-G 复合材料进行红外表征,分析其分子结构及化学组成,采用 KBr 压片,测试范围为 400~4 000 cm⁻¹;利用能谱分析仪(EDS)对石墨烯和 SiO₂-G 复合材料的形貌和元素进行分析;利用 X 射线光电子能谱仪对石墨烯和 SiO₂-G 复合材料的元素组成及其化学价态进行分析;利用透射电镜显微镜对石墨烯和 SiO₂-G 复合材料的微观形貌进行表征。

2.3.2 性能检测

物理性能:涂层的附着力按照标准 ASTM 3359 进行检测;涂层的硬度按照 GB/T 6739—2006 进行检测;涂层的耐冲击性能参照 GB/T 1732—1993 进

进行测试。

电化学性能:利用 Zahner 电化学工作站对涂层进行电化学测试,采用三电极系统,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,工作电极为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的马口铁试片,电解溶液为 3.5% NaCl(质量分数),对涂层进行 Tafel 曲线和交流阻抗谱测试。

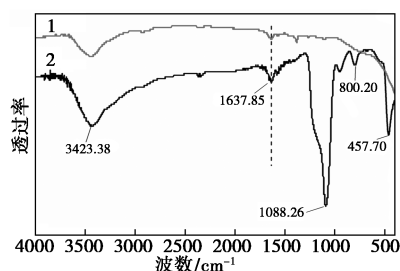
气密性检测:采用标准 ASTM E-398 测试涂层的水蒸气透过率,测试温度为 25°C ,测试腔相对湿度为 90%,试样面积为 50 cm^2 ;采用测试标准 ASTM F-19276 测试涂层的氧气透过率,测试条件:温度为 25°C ,测试腔相对湿度为 50%,试样面积为 50 cm^2 。

3 结果与分析

3.1 纳米二氧化硅/石墨烯复合材料的表征

3.1.1 红外光谱分析

石墨烯和 $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料的红外光谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,石墨烯 1637.85 cm^{-1} 处为 C 原子之间的 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动;经二氧化硅改性后, $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料新增 1088.26 cm^{-1} 处强而宽的吸收带,这是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动, 800.20 cm^{-1} 和 457.70 cm^{-1} 的峰为 $\text{Si}-\text{O}$ 键对称伸缩振动,这些都是二氧化硅的特征峰。说明二氧化硅改性成功。

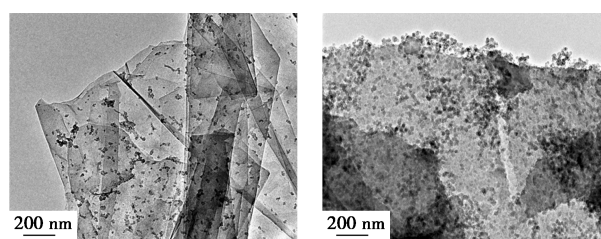


1—石墨烯;2— $\text{SiO}_2\text{-G}$

图 1 石墨烯和 $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料 FT-IR 的光谱图

3.1.2 TEM 分析

为了进一步探究 $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料的形态和结构,对石墨烯和 $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料进行了 TEM 表征,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,石墨烯呈现出典型的半透明片层结构,部分出现卷曲和褶皱,这是由于分散过程中出现片层的折叠,片层上面负载的颗粒经 TEM 的 mapping 测试为分散剂。从图 2(b)中可以明显看出,纳米 SiO_2 颗粒成功均匀、密集地负载在片层结构的石墨烯表面,粒径大小为 $30\sim 40\text{ nm}$ 左右,表明 SiO_2 成功改性石墨烯。



(a) 石墨烯纳米片

(b) $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料

图 2 石墨烯和 $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料的 TEM 图

3.1.3 EDS 分析

$\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料的 EDS 图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,主要元素为 C、O、Si。 $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料的元素质量分数如表 1 所示。从表 1 中可以看出, $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料中硅、氧原子比接近为 1:2,得出石墨烯表面主要被 SiO_2 均匀覆盖。

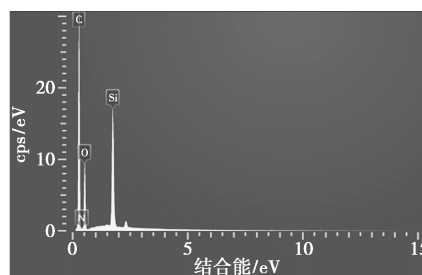


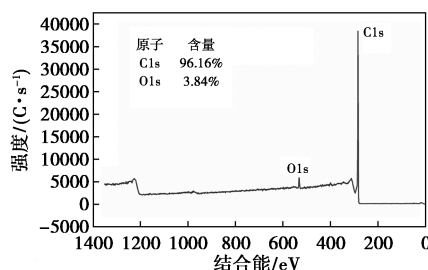
图 3 $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料的 EDS 图

表 1 $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料的元素质量分数

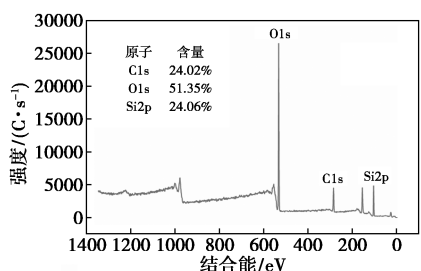
元素	线类型	表观浓度	K 比值	w/%
C	K 线系	30.23	0.30226	64.34
O	K 线系	14.60	0.04911	28.80
Si	K 线系	8.12	0.06438	6.86
总量				100.00

3.1.4 XPS 表征

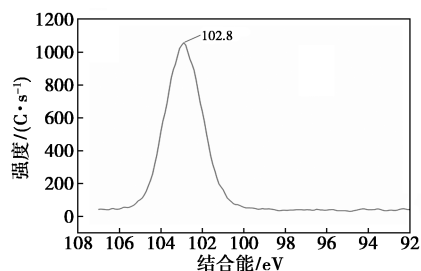
对原料石墨烯和合成的 $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料进行 XPS 扫描分析,如图 4 所示,从图 4(a)中可以看出,样品表面含有 C 和 O 2 种元素;从图 4(b)中可以看出,相对于石墨烯, $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料增加了 Si 元素,且 Si 和 O 元素比接近于 1:2;从图(c)、图 4(d)中可以看出, $\text{SiO}_2\text{-G}$ 复合材料中 $\text{Si}2\text{p}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 电子的特



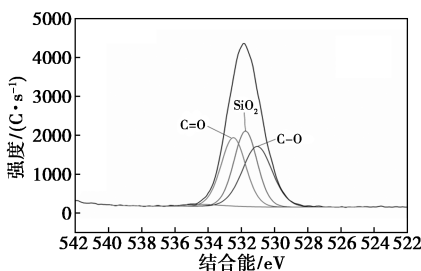
(a) 石墨烯的全谱扫描图



(b) SiO₂-G 复合材料的全谱图



(c) SiO₂-G 复合材料 Si 精细窄扫描图



(d) SiO₂-G 复合材料 C 精细窄扫描图

图 4 石墨烯和 SiO₂-G 复合材料 XPS 谱图

征峰分别位于 102.7、532.1 eV,与标准 SiO₂ 样品中 Si2p、O1s 电子的 XPS 谱特征峰位(103.5 eV、532.9 eV)对应。表明 SiO₂-G 复合材料中 Si 主要以 SiO₂ 形式存在。SiO₂-G 复合材料合成成功。

3.1.5 电导率

采用四探针电阻率仪测试了石墨烯和合成的 SiO₂-G 复合材料电导率,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出, SiO₂-G 复合材料的电导率小于石墨烯,降低了 5 个数量级,说明所制备的 SiO₂-G 复合材料为“钝化”的石墨稀材料。这是因为 SiO₂-G 复合材料表面的绝缘 SiO₂ 阻止了石墨烯之间三维导电网络的形成,使 SiO₂-G 复合材料的电导率降低。

表 2 石墨烯和合成的 SiO₂-G 复合材料电导率

压力/ MPa	石墨烯浆料电导率/ (S·m ⁻¹)	SiO ₂ -G 复合材料电导率/ (S·m ⁻¹)
2	5546.311703	—
4	11273.957160	—
6	16025.641030	0.081624
8	20202.020200	0.101317
10	22624.434390	0.146843
12	25125.628140	0.148998

3.2 二氧化硅/石墨烯涂层防护性能的测试

3.2.1 二氧化硅/石墨烯涂层气密性测试

将水性防腐涂料涂覆到硅胶模板上制备厚度均匀的复合薄膜,干膜厚度为 100 μm 左右。涂层的物理屏障性能或气密性与涂层的防护性能密切相关。具体而言,气密性好的涂层的防护性能更加优异。本实验测试了 SiO₂-G-2%/WEP 涂层的氧气透过率(OTR)和水蒸气透过率(WVTR),结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,相对于纯环氧树脂 WEP 涂层,添加石墨烯的涂层(G-2%/WEP)的 OTR 和 WVTR 分别降低了 50.1%和 40.5%,而添加 SiO₂-G-2%/WEP 涂层的 OTR 和 WVTR 分别降低了 96.1%和 95.4%,说明 SiO₂-G-2%/WEP 涂层的气密性能优于 WEP 涂层和 G-2%/WEP 涂层。因此,二氧化硅改性的 SiO₂-G 填料比单纯的石墨烯填料具有更优异屏障性能,即 SiO₂-G-2%/WEP 涂层的防护性能将优于 WEP 涂层和 G-2%/WEP 涂层。SiO₂-G-2%/WEP 涂层的气密性增强主要得益于 SiO₂-G 填料的鳞片结构和石墨稀的分子不可渗透性,这 2 个特点能有效地增强迷宫效应,即增加气体分子透过复合涂层基体时扩散路径的曲折度^[21-22]。

表 3 涂层试样的氧气透过率(OTR)和水蒸气透过率(WVTR)

涂层类型	WEP	G-2%/WEP	SiO ₂ -G-2%/WEP
OTR/(cchr ⁻¹ ·m ⁻²)	0.83	0.32	0.04
WVTR/(ghr ⁻¹ ·m ⁻²)	8.85	4.6	2.45

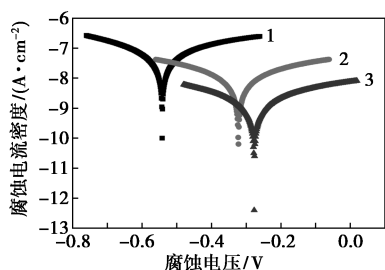
3.2.2 二氧化硅/石墨烯涂层腐蚀促进活性研究

石墨烯防腐涂层不仅在金属表面起到物理屏障的作用,而且还存在金属/涂层/介质界面间的电子传输行为,失效的石墨烯防腐涂层会加速金属基体的腐蚀。采用电化学测试对失效的涂层试样中石墨烯与金属间的相互作用进行评估。

首先用小刀分别在各涂层试样上划一个“×”字的划痕,之后将划伤的试样浸泡在 3.5% NaCl 溶液溶液中 7 d,对其进行电化学测试。

腐蚀电位作为热力学参数体现了涂层的热力学状态,腐蚀电位(E_{cor})越正,表示涂层的耐腐蚀性越好;腐蚀电流作为动力学参数体现了涂层的动力学状态,腐蚀电流密度 I_{cor} 越小,表示涂层的腐蚀速率越慢^[23]。WEP、G-2%/WEP 和 SiO₂-G-2%/WEP 涂层的极化曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,相比 WEP 涂层和 G-2%/WEP 涂层, SiO₂-G-2%/WEP 涂层具有更高腐蚀电位 E_{cor} 和更低腐蚀电流

密度 I_{cor} 。WEP、G-2%/WEP 和 SiO_2 -G-2%/WEP 涂层的自腐蚀电位分别为 -0.550、-0.325 V 和 -0.277 V, SiO_2 -G-2%/WEP 涂层的电位最大,说明添加一定量的石墨烯和 SiO_2 -G 均能改善涂层的耐腐蚀性能,而纳米 SiO_2 粒子的存在,可以进一步有效地修复涂层在固化过程中的孔隙缺陷,增强涂层的屏蔽性能,从而增强涂层的抗渗透性。对划痕试样的极化曲线进行进一步地拟合得出腐蚀速率,如表 4 所示。从表 4 中可以看出,WEP 的腐蚀速率为 $47 \mu\text{m}/\text{y}$,G-2%/WEP 涂层腐蚀速率为 $7.52 \mu\text{m}/\text{y}$, SiO_2 -G-2%/WEP 涂层腐蚀速率为 $2.35 \mu\text{m}/\text{y}$, SiO_2 -G-2%/WEP 防护性能远优于 WEP 和 G-2%/WEP,说明 SiO_2 -G-2%/WEP 比 WEP 涂层和 G-2%/WEP 涂层能更有效地减缓基体的电化学腐蚀。



1—WEP;2—G-2%/WEP;3— SiO_2 -G-2%/WEP

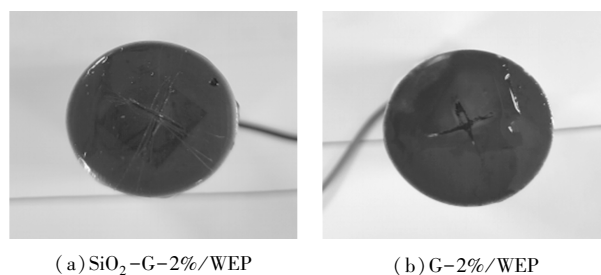
图 5 WEP、G-2%/WEP 和 SiO_2 -G-2%/WEP 涂层的极化测试结果

表 4 WEP、G-2%/WEP 和 SiO_2 -G-2%/WEP 涂层的腐蚀速率

涂层类型	WEP	G-2%/WEP	SiO_2 -G-2%/WEP
腐蚀速率/ $(\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1})$	47	7.52	2.35

极化电阻 R_p 值可用于评价不同涂层的防腐性能^[23-25]。划痕试块中的纯 WEP 涂层的 R_p 值最差,比 G-2%/WEP 涂层低 1 个数量级,比 SiO_2 -G-2%/WEP 复合涂层低 1~2 个数量级。与纯 WEP 涂层 ($1.33 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 相比, SiO_2 -G-2%/WEP ($6.71 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 涂层的 R_p 值提高了 494.51%,G-2%/WEP 涂层 R_p 值 ($4.11 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 提高了 299%。表明纳米粒子的包埋可以大大提高涂层的耐蚀性。但是 SiO_2 -G-2%/WEP 更优于 G-2%/WEP,这是因为 SiO_2 -G 接枝了亲水的 SiO_2 使纳米粒子在基体中分散良好且自组装平行的 SiO_2 -G 增加了水扩散路径的扭曲度,大大减缓了水的渗入,减少了涂层缺陷。

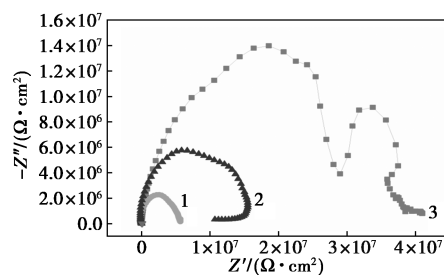
划痕试块在 3.5% NaCl 溶液中稳定 7 d 后的图片如图 6 所示。



(a) SiO_2 -G-2%/WEP (b) G-2%/WEP
图 6 划痕试块在 3.5% NaCl 溶液中稳定 7 d 后的图片

从图 6 中可以看出,G-2%/WEP 试块已经出现明显的腐蚀产物,而 SiO_2 -G-2%/WEP 涂层试块几乎没有腐蚀产物,这是因为 G-2%/WEP 中石墨烯在涂层破损时会加速涂层腐蚀,而 SiO_2 -G-2%被绝缘化,具有更优异的屏蔽效应和迷宫效应。

涂层浸泡 7 d 的 Nyquist 图如图 7 所示。



1—WEP;2—G-2%/WEP;3— SiO_2 -G-2%/WEP

图 7 涂层浸泡 7 d 的电化学阻抗谱

从图 7 中可以看出,与纯水性环氧涂层相比,外加纳米填料后涂层的电容弧的半径均出现了不同程度的增大。其中, SiO_2 -G-2%/WEP 涂层的阻抗远大于其他涂层。这和极化曲线的结果相吻合。

因此,石墨烯表面沉积二氧化硅改性可抑制其"腐蚀促进活性",证明了绝缘改性石墨烯可以提高石墨烯防腐涂层的防护性能的可行性。

3.3 二氧化硅/石墨烯涂层物理性能检测

为了研究纳米 G 和 SiO_2 对涂层基础物理性能的影响,对 WEP、G-2%/WEP 和 SiO_2 -G-2%/WEP 涂层分别进行附着力、硬度和耐冲击性检测,结果如表 5 所示。

表 5 涂层附着力、耐冲击性和硬度性能测试

项目	WEP	G-2%/WEP	SiO_2 -G-2%/WEP
附着力(百格法)/B	3	5	5
耐冲击性/cm	45	50	50
铅笔硬度(划伤)/H	2	4	5

由表 5 可知,纳米石墨烯和 SiO_2 -G 复合材料的添加均能提高水性环氧树脂涂层的硬度、耐冲击性

等物理性能。其中, SiO₂-G-2%/WEP 涂层的硬度高达 5 H, 耐冲击性最大, 为 50 cm, 表现出优异的物理性能。这是由于石墨烯在水性环氧树脂中均匀分散, 且和 SiO₂ 起到协同作用。石墨烯经 SiO₂ 改性之后, SiO₂ 的亲水性增加了在水性环氧树脂中的分散性, 且 SiO₂ 能有效地抑制片层之间团聚; SiO₂ 的沉积也有利于树脂对石墨烯片层的包裹, 填补树脂固化之后形成的微裂纹和空隙, 使树脂基质与金属基体结合紧密, 增加了环氧树脂的机械性能^[22]。

4 结论

(1) 采用溶胶-凝胶方法在石墨烯片层上成功沉积二氧化硅, 绝缘钝化石墨烯的导电性, 绝缘后的石墨烯的导电性相比于石墨烯降低了 5 个数量级。

(2) 二氧化硅/石墨烯涂层防护性能优异, SiO₂-G-2%/WEP 涂层的 OTR 和 WVTR 分别降低了 96.1% 和 95.4%, SiO₂-G-2%/WEP 涂层的气密性能远优于 WEP 涂层和 G-2%/WEP 涂层。电化学测试结果表明, SiO₂-G-2%/WEP 涂层具有优异的防腐性能, 绝缘二氧化硅改性石墨烯可抑制其"腐蚀促进活性"。

(3) SiO₂-G 复合材料可以提高水性环氧树脂的物理性能, 且添加 SiO₂-G 复合材料的涂层的物理性能优于单独添加石墨烯的涂层。

参考文献

- [1] 覃园斯. 石墨烯/氧化石墨烯-水性环氧树脂涂层的防腐性能及机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [2] 韩恩厚, 陈建敏, 宿彦京, 等. 海洋工程结构与船舶的腐蚀防护—现状与趋势[J]. 中国材料进展, 2014, 33(2): 65-76.
- [3] 孟兆海, 周炳记, 李冠中. 溶剂型涂料生产过程危险有害因素分析及安全对策[J]. 中国涂料, 2009, 24(8): 62-64.
- [4] Wang H L, Nie L, Jing L, *et al.* Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(7): 724-730.
- [5] Wei W, Cheng S, Li G, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a petroleum refinery in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2014, 48(2): 358-366.
- [6] Prasetya N B A, Ajizan A I, Widodo D S, *et al.* A polyepigenol/graphene composite with excellent anti-corrosion coating properties[J]. Materials Advances, 2023, 4(1): 248-255.
- [7] Yuan S, Sun Y, Cong C, *et al.* A bi-layer orientated and functionalized graphene-based composite coating with unique hydrogen gas barrier and long-term anti-corrosion performance[J]. Carbon, 2023, 205(3): 54-58.
- [8] Song S, Fan X, Yan H, *et al.* Facile fabrication of continuous graphene nanolayer in epoxy coating towards efficient corrosion/wear protection[J]. Composites Communications, 2023, 37: 101437.
- [9] Wan T, Wang X, Wang B, *et al.* Effect of methyl methacrylate/nitrile rubber/graphene oxide on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy-based coating[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(18): e53800.
- [10] Maurya R, Siddiqui A R, Katiyar P K, *et al.* Mechanical, tribological and anti-corrosive properties of polyaniline/graphene coated Mg-9Li-7Al-1Sn and Mg-9Li-5Al-3Sn-1Zn alloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(8): 1767-1778.
- [11] 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.
- [12] Zhang R, Yu X, Yang Q, *et al.* The role of graphene in anti-corrosion coatings: A review[J]. Construction and Building Materials, 2021, 294: 123613.
- [13] Cao L, Liu X, Na H, *et al.* How a bio-based epoxy monomer enhanced the properties of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)/graphene composites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2013, 1(16): 5081-5088.
- [14] Ding J, Zhao H, Zheng Y, *et al.* A long-term anticorrosive coating through graphene passivation [J]. Carbon, 2018, 138(12): 197-206.
- [15] Mashhadi H A, Bataev I A, Tanaka S, *et al.* On the mechanochemical activated synthesis of nanocrystalline in-situ Ti (Al)N[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2012, 30(1): 25-32.
- [16] Schriver M, Regan W, Gannett W, *et al.* Graphene as a long-term metal oxidation barrier: Worse than nothing[J]. ACS Nano, 2013, 7(7): 5763-5768.
- [17] Wang L, Wang D, Dong Z, *et al.* Interface chemistry engineering for stable cycling of reduced GO/SnO₂ nanocomposites for lithium ion battery[J]. Nano Letters, 2013, 13(4): 1711-1716.
- [18] Ramezanzadeh B, Moghadam M H M, Shohani N, *et al.* Effects of highly crystalline and conductive polyaniline/graphene oxide composites on the corrosion protection performance of a zinc-rich epoxy coating[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 363-375.
- [19] Lu C, Mai Y W. Influence of aspect ratio on barrier properties of polymer-clay nanocomposites[J]. Physical Review Letters, 2005, 95(8): 088303.
- [20] Ding J, Liu P, Zhou M, *et al.* Nafion-endowed graphene super-anticorrosion performance [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(40): 15344-15353.
- [21] 孙文. 二维材料/聚合物复合涂层的防腐性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [22] 朱建康, 王树立, 饶永超, 等. 多巴胺改性氧化石墨烯-TiO₂ 纳米复合材料在水性环氧树脂中物理性能和腐蚀动力学研究[J]. 涂料工业, 2019, 49(8): 1-9.
- [23] Zhao H, Ding J, Yu H. Advanced bio-based UV-curable anticorrosive coatings reinforced by hBN [J]. ChemistrySelect, 2018, 3(40): 11277-11283.
- [24] Mattevi C, Eda G, Agnoli S, *et al.* Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films [J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(16): 2577-2583.
- [25] Kathi J, Rhee K Y. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane [J]. Journal of Materials Science, 2008, 43: 33-37. ■