

# 石墨烯掺杂环氧复合涂层的制备及防腐性能的研究

田泳, 关振威, 李静\*

中国航发北京航空材料研究院第九研究室, 北京 100095

**摘要** 通过简单的化学反应, 将3-氨丙基三乙氧基硅烷和3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷接枝在氧化石墨烯上, 制备成复合材料(GO-APTES与GO-GPTES)。2种表面改性剂使氧化石墨烯更易于与环氧-胺树脂产生化学键。通过微观电镜以及可见-近红外全波段透过率测试实验, 发现改性剂作用后的氧化石墨烯能均匀分散在树脂体系中。相比较于纯的环氧-胺树脂涂层, GO-APTES/Resin涂层的蒸汽透过率降低30%, 形成“迷宫效应”, 对水蒸气具有良好的阻隔效果。通过Bode和Nyquist图谱研究了复合涂层的防腐机理。添加改性氧化石墨烯后的涂层对腐蚀介质的屏蔽性增强, 腐蚀介质穿透涂层的能力降低, 因此在涂层与金属的界面处改性氧化石墨烯分散的树脂涂层能够更好的附着, 电化学腐蚀的面积更小, 表现出更优秀的腐蚀防护性。中性盐雾实验表明, 经过7000 h, 涂层表面无起泡, 无脱落。

**关键词** 氧化石墨烯; 环氧树脂; 防腐涂层

二维石墨烯薄膜具有高比表面积、优异的阻隔性能, 能有效抑制腐蚀性物质的渗透扩散<sup>[1-6]</sup>。这些优异的性能使研究人员对石墨烯在防腐涂料领域中的潜在应用进行了大量的研究<sup>[7-10]</sup>。Bolotin等<sup>[11]</sup>发现化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)制备的石墨烯具有优异的阻隔性能, 可作为金属保护膜。Schriver等<sup>[12]</sup>的研究结果表明, 石墨烯薄膜可以有效地阻隔氧和水等分子。然而, 采用

化学气相沉积法生长的石墨烯薄膜存在许多缺陷, 这些缺陷降低了石墨烯薄膜的长期耐腐蚀性。Singh等<sup>[13-16]</sup>的研究结果表明, 通过使用多层石墨烯而不是单层石墨烯, 可以实现对金属基底的长期腐蚀防护。这是因为单层石墨烯中的缺陷可以被其他石墨烯层覆盖的方式消除, 多层石墨烯能为金属提供良好的腐蚀防护。

石墨烯不仅可以直接用作金属保护膜, 而且可

收稿日期: 2021-03-21; 修回日期: 2022-02-21

作者简介: 田泳, 工程师, 研究方向为特种涂层, 电子信箱: tiany158@163.com; 李静(通信作者), 教授级高工, 研究方向为特种涂层, 电子信箱: nlijing@aliyun.com

引用格式: 田泳, 关振威, 李静. 石墨烯掺杂环氧复合涂层的制备及防腐性能的研究[J]. 科技导报, 2022, 40(5): 34-43; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2022.05.004

以作为聚合物基体中的纳米填料添加剂<sup>[17-20]</sup>。这种石墨烯掺杂复合涂层的方法解决了石墨烯缺陷降低腐蚀防护性能的问题。Chang等<sup>[21]</sup>将功能化石墨烯加入聚合物中,结果表明,添加石墨烯可提高复合涂层的阻隔性能,提高涂层的腐蚀防护性能。制备的石墨烯/EP纳米复合涂料对腐蚀介质具有优异的阻隔性能。此外,Mai等<sup>[22]</sup>计算了不同取向的纳米片对涂层阻隔性能的影响。研究表明,平面内平行取向纳米片具有较高的面积厚度比,能显著增强垂直于平面方向的势垒效应。尽管石墨烯改性聚合物涂层具有优异的阻隔性能,但由于其高导电性<sup>[23-24]</sup>,石墨烯促进了金属的腐蚀。这是因为石墨烯能与大多数金属形成原电池,石墨烯作为电池阴极,导致缺陷处石墨烯与金属界面之间涂层的微电腐蚀,这将极大地阻碍石墨烯在腐蚀防护涂层中的应用<sup>[12,25]</sup>。Zhou等<sup>[26]</sup>的研究成果证实了石墨烯与金属之间的原电池效应归因于石墨烯的固有导电性。Schrifer等<sup>[12]</sup>的研究成果表明,在石墨烯与金属界面形成的电池电路加速了金属的电化学腐蚀。因此,在石墨烯复合涂层中抑制腐蚀、增强涂层腐蚀防护性能的关键在于抑制电化学反应。

目前,提高涂层腐蚀防护性能的策略主要是对石墨烯进行表面修饰。通常,石墨烯与聚合物链、小分子或纳米颗粒的键合方式为共价键,而石墨烯的非共价键修饰则通过 $\pi$ - $\pi$ 键、氢键和离子键实现。共价键修饰有助于保持石墨烯的化学稳定性和增强力学性能,而非共价键修饰有助于提高石墨烯的导电性和超高比表面积。研究者们已尝试各种改性剂对氧化石墨烯(graphene oxide, GO)进行表面修饰。Li等<sup>[27]</sup>采用3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷为改性剂对GO进行改性,增强了纳米复合材料的导热性能。Shu等<sup>[28]</sup>采用硅烷偶联剂改性氧化石墨烯,制备了GO改性聚氨酯复合材料。Cui等<sup>[29]</sup>采用多巴胺聚合物改性GO,改善了GO在乙醇中的分散性以及GO在水性环氧涂料中的相容性。

为了增加石墨烯在树脂体系中的相容性和尽可能降低石墨烯对金属的电化学腐蚀作用,达到提高复合涂层对金属表面的腐蚀防护能力的目的,本研究选用有机小分子对石墨烯进行表面改性,将石

墨烯作为填充颗粒分散到涂层基体中,形成石墨烯复合防腐涂层。

## 1 材料与方法

### 1.1 氧化石墨烯的制备

氧化石墨烯(GO)由天然石墨通过Hummers方法制备。通常,在冰浴中向46 mL硫酸(质量分数为98%)中添加2.0 g石墨粉末,添加1.0 g硝酸钠。在磁力搅拌下,缓慢加入6.0 g高锰酸钾。将混合物保持在0℃条件下30 min,然后在35℃条件下再保持30 min,形成厚糊状物。缓慢加入100 mL去离子水后,将溶液转移到98℃水浴中保持30 min,然后再加入100 mL去离子水稀释溶液。最后,将过氧化氢溶液(质量分数为30%)添加到混合溶液中。过滤氧化石墨烯并用1 mol/L的盐酸和去离子水洗涤数次。经过过滤和干燥,得到了棕色粉末。

### 1.2 氧化石墨烯改性方法

通过氧化石墨烯与3-氨基丙基三乙氧基硅烷(aminopropyltriethoxysilane, APTES)的共价相互作用合成GO-APTES。将120 mg氧化石墨烯和40 mg N,N'-二环己基碳化二亚胺加入至40 mL APTES中,混合物超声分散2 h。将获得的褐色均匀分散液放置在70℃水浴中,连续搅拌12 h。最后将分散液离心,沉淀物用无水乙醇洗涤并干燥。

通过氧化石墨烯与3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷((3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane, GPTES)的共价相互作用合成了GO-GPTES。将120 mg氧化石墨烯和40 mg N,N'-二环己基碳化二亚胺加入至43 mL GPTES中,将混合物超声分散2 h。将获得的褐色均匀分散液放置在70℃水浴中,连续搅拌12 h。最后将分散液离心,沉淀物用无水乙醇洗涤并干燥。

### 1.3 涂层制备

采用45#钢底材来制备涂层。喷涂前,先将钢基体抛光打磨,然后用丙酮超声清洗10 min,再用蒸馏水冲洗3次,最后吹干。将GO-APTES或者GO-GPTES与丙酮按定量比混合,超声使其充分分散,加入环氧树脂E51(氧化石墨烯与树脂的质量

比例为 1:200), 搅拌形成均一的树脂溶液, 在 70℃ 恒温下搅拌加热 24 h, 使丙酮充分挥发, 即得到分散有氧化石墨烯的两种环氧树脂 GO-APTES/Resin 与 GO-GPTES/Resin。按照 100:1 的质量比加入腰果酚胺固化剂并搅拌 30 min。调节涂料黏度, 在处理好的钢基材上进行喷涂。采用空气喷涂的方式制备涂层, 并按照国标《GB/T 13452.2—92 色漆和清漆漆膜厚度的测定》采用涡流测厚仪对涂层厚度进行测量。经过固化后, 漆膜厚度为  $(50 \pm 5) \mu\text{m}$ 。

#### 1.4 电化学测试

实验中利用 PARSTAT 2273 电化学工作站进行电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 分析, 采用三电极电解池, 涂有不同涂层的 45# 钢板作为工作电极, 碳棒作为对电极, Ag/AgCl 作为参比电极, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中进行测试, 测试频率为 10 kHz~100 mHz, 扰动电压为 10 mV, 测试结果使用 PowerSuite 和 ZSimpWin 软件进行统计分析。

#### 1.5 蒸气透过测试

试验采用 ASTM D1653 (standard test methods for water vapor transmission of organic coating films) 中湿杯法进行, 分别将环氧-胺树脂和分散有 GO、改性氧化石墨烯的树脂固化制备成较大面积的自由膜, 并控制其厚度均匀且一致为  $(200 \pm 30) \mu\text{m}$ , 使用截面直径为 5 cm 的敞口金属杯为容器, 向其中注入水至距离杯口约 5 mm, 使用石蜡将树脂膜固定在杯口并密封边缘, 称量容器的总质量, 将容器放置于干燥环境下 (23℃, 10%~20% 相对湿度), 每隔 24 h 称量一次容器质量。蒸汽透过率 (water vapor transmission, WVT) 可以由如下公式计算得出:

$$\text{WVT} = (\Delta G/t)/A$$

式中,  $\Delta G$  是质量变化,  $t$  是间隔时间,  $A$  是杯口面积。

## 2 结果与分析

### 2.1 氧化石墨烯改性设计

氧化石墨烯具有片层的微观结构, 由于氧化石墨烯片层之间往往存在强烈的  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 氧化石墨烯难以在树脂中分散。本研究采用小分子

对氧化石墨烯进行化学改性, 以达到提高氧化石墨烯分散性和提高涂层性能的目的。通过氧化石墨烯与 APTES 或 GPTES 的共价相互作用合成了 GO-APTES 和 GO-GPTES。选取这 2 种表面改性剂的原因在于, 二者均具有短链脂肪族硅烷的基本结构, 所不同的是活性端分别为氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 和环氧基。在所用的环氧树脂体系中, 这 2 种活性官能团均能参与交联反应, 因此这样 2 种改性剂处理后的氧化石墨烯更易于与环氧-胺树脂形成化学键, 同时, 也可以增强树脂体系的交联程度。GO 的表面和边缘具有大量的羟基、羧基和环氧官能团。一般来说, 羧基和环氧基在催化剂作用下能够与 APTES 的胺基反应, 如图 1(a) 所示。此外, 羟基可能与 APTES 的乙氧基反应。因此, 可以通过简单的化学反应, 在 GO 的表面接枝上 APTES, 合成具有夹层结构的 GO-APTES 复合材料。该分子设计优势为: 有机小分子不仅能提高氧化石墨烯在树脂中的分散性, 还能够提高树脂的交联密度; 氧化石墨烯能够弱化涂层体系对水的亲和性, 降低金属化学腐蚀反应的速率; 氧化石墨烯的片层结构还能延长腐蚀介质穿越涂层的路径, 提高涂层的防护性能。对 2 种改性氧化石墨烯进行了微观形貌表征, TEM 如

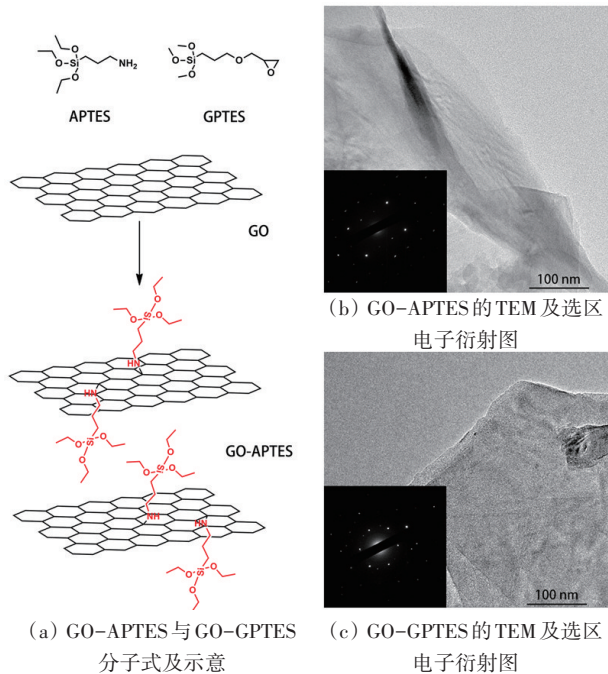


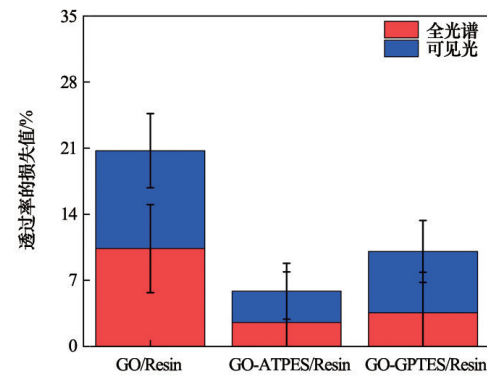
图 1 GO-APTES 与 GO-GPTES 示意及其 TEM 图像

图1(a)、图1(b)所示。2种改性氧化石墨烯均维持片状形貌,厚度较低,纵横比很高。对片层进行电子衍射分析,其衍射花样见图1(b)右下角,可见完整的六方单斜结构,结晶度较好。

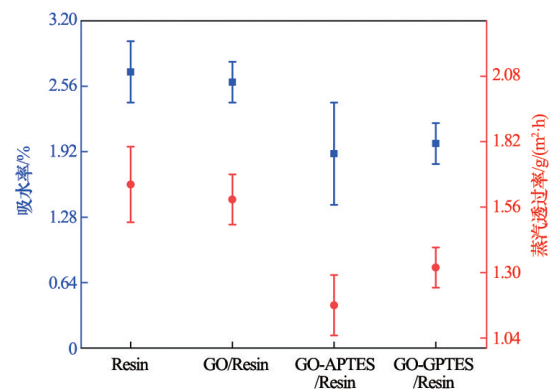
## 2.2 涂层性能

氧化石墨烯在树脂中分散与分布情况直接影响其防腐性能,使用直接的形貌表征法很难观察改性氧化石墨烯在涂层中的分散状态。研究中使用可见—近红外全波段透过率、热重分析等间接手段表征2种改性氧化石墨烯的分散状态,同时与直接分散GO的环氧树脂GO/Resin进行对比。

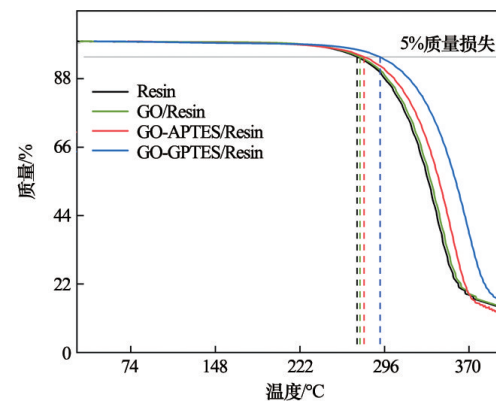
固体材料在透明第二相中的分散程度可以直接影响二者复合材料的宏观光学性能,分散的粒径越小,光在通过材料时受到的扰动越少,因而对主体树脂材料的透过率降低程度越小,相反,聚集的固体颗粒会阻挡光路,对于氧化石墨烯这种二维片状材料其效应更加明显。实验中使用分光光度计对环氧-胺树脂、GO/Resin、GO-APTES/Resin和GO-GPTES/Resin这4种材料在可见-近红外全波段的透过率进行了表征,按照化学计量比将树脂与胺固化剂进行混合,并在玻璃基板上制膜测试,之后进行了可见光部分与可见光-红外全波段的统计分析,结果如图2(a)。在无第二相添加的情况下,环氧-胺树脂的可见光-红外全波段透过率在50%左右,添加GO后下降了21%,而添加GO-APTES和GO-GPTES后的树脂的透过率下降了6%和11%,使用机械方法分散GO对树脂透过率的影响值是使用化学改性方法分散GO对树脂透过率的影响值的3.5倍和1.9倍,第二相的阻挡作用非常明显,仅通过机械作用无法使GO在树脂中充分分散。在可见—近红外全波段透过率测试数据中,由于树脂作为有机材料本身的近红外吸收特性,因此环氧-胺树脂的近红外透过率仅为37%,加入GO后近红外透过率下降了11%,GO-APTES/Resin和GO-GPTES/Resin的近红外透过率分别下降了3%和4%。从相对透过率统计数据来看,GO-APTES/Resin和GO-GPTES/Resin在全波段依旧可以保持环氧-胺树脂可见光透过率的82%和80%,而GO机械分散后的树脂的透过率仅能保持65%左右。



(a) 未改性的氧化石墨烯在环氧树脂中分散后(GO/Resin)的透过率、改性后的氧化石墨烯GO-APTES与GO-APTES在环氧树脂中分散后(GO-APTES/Resin和GO-GPTES/Resin)的透过率



(b) 环氧树脂(Resin)、GO/Resin、GO-APTES/Resin和GO-GPTES/Resin的吸水率和蒸汽透过率



(c) Resin、GO/Resin、GO-APTES/Resin和GO-GPTES/Resin的热失重曲线

图2 透过率、吸水率、蒸汽透过率和热失重曲线

综上所述,与机械分散的GO/Resin相比,改性氧化石墨烯GO-APTES/Resin和GO-GPTES/Resin的可见—近红外全波段透过率有明显优势,表明改性氧化石墨烯纳米片在环氧-胺树脂体系中分散程度

更好,具有良好的相容性。

防腐涂层在服役过程中,除了会经历浸泡于液体介质中形成水饱和状态外,更多的情况是处于空气中吸收空气中的水分,尤其船舶涂料的工作环境通常具有高湿度的特性,因此,涂层在潮湿环境中的防护性能尤为重要。高湿度下涂层的吸水率和WVT的高低可以直接影响底材腐蚀的速率。如图2(b)树脂的吸水率为2.7%,加入GO后吸水率基本无变化,相对的,GO-APTES/Resin和GO-GPTES/Resin的吸水率分别降低到了1.9%和2.0%。浸泡于水中48 h后,树脂对水的吸收达到饱和状态,此时水质量的增加主要是水分子存留在树脂固化后的空隙和缺陷中,机械分散的GO没有降低树脂的吸水率,原因在于GO在其中仅仅作为固体填料,无法有效填补树脂的缺陷,而改性氧化石墨烯由于分散状态较好,其更大的比表面积可以补强树脂,提高其耐水性。低吸水性能够有效提高涂层整体防腐性能。

几种树脂的WVT如图2(b)所示。纯环氧-胺树脂体系的WVT值为 $1.65 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,加入GO分散后下降到 $1.59 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,GO-APTES/Resin的WVT是 $1.17 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,GO-GPTES/Resin的WVT值是 $1.32 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。改性氧化石墨烯的分散可以将体系的WVT降低约30%,并且机械分散的GO对WVT的降低作用较弱。水蒸气在树脂膜中的扩散透过速率与其化学结构和致密程度有关。改性氧化石墨烯的加入引起了体系中疏水基团和结构的增加,即使引入较少质量的氧化石墨烯也能达到引入数目巨大的疏水性基团的目的,水与复合材料的亲和性因此而降低。树脂膜亲水性的弱化,吸附在树脂膜中的水含量降低,水对树脂膜的增塑作用明显下降,所以在长时间的水蒸气扩散中,改性氧化石墨烯对涂层体系的增强作用随时间的推移愈加明显,因此降低了金属化学腐蚀反应的速率。

氧化石墨烯对树脂体系的强化作用会影响其高温失重率,分别对纯树脂体系、GO分散树脂体系和两种改性氧化石墨烯分散的树脂体系进行了热重表征,其结果如图2(c)。环氧-胺树脂体系从 $250^\circ\text{C}$ 左右开始呈现明显的失重,5%失重时对应的

温度为 $271.6^\circ\text{C}$ ,加入GO后的体系曲线轻微右移,5%失重时对应的温度为 $274.9^\circ\text{C}$ ,提高了 $3.3^\circ\text{C}$ 。而改性氧化石墨烯的分散对体系热稳定性影响较大,GO-APTES/Resin和GO-GPTES/Resin的5%失重温度分别为 $278.2^\circ\text{C}$ 和 $292.2^\circ\text{C}$ 。由此对比可见,优异的分散可以使氧化石墨烯对体系的热稳定性有明显的积极影响。其原因可能是,氧化石墨烯的良好热传导性能能够平衡高温对树脂的分解,GO-APTES和GO-GPTES分散体分散性能良好,能够促进该现象,而机械分散的GO分散性很差且GO没有与树脂体系形成化学键作用,机械分散的GO则对体系的性能影响不明显。

### 2.3 防腐机理

EIS是目前腐蚀研究中最常用的机理研究手段之一,可以在非破坏条件下直接监测涂层以及涂层和金属界面处发生的腐蚀过程,相比传统的形貌观察更加微观化,具有实时性。在EIS中选择环氧-胺树脂、GO-APTES/Resin和GO-GPTES/Resin分别在钢板表面喷涂并固化的涂层为测试对象,涂层厚度控制为 $(50 \pm 5) \mu\text{m}$ 。将试板放置于盐雾箱中进行中性盐雾加速腐蚀,分别在24、100、200、300 h取出试板,并在质量分数为3.5%的NaCl溶液中进行EIS测试。

环氧-胺树脂的Bode图如图3(a)和图3(b)所示。初始盐雾腐蚀24 h后,阻抗模量在低频段值很高,约 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,同时相位角在全频段都在 $90^\circ$ 上下,只能从曲线中观察到1个时间常数,表明此时涂层表现出优异的屏蔽性。100 h后,阻抗模量的低频值明显下降,低于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,而相位角的最高值偏向于更高频段,这些阻抗数据表明电解质已经穿透涂层,涂层的防护能力下降。此时,可以从Bode图中观察到2个时间常数,涂层的屏蔽性已经部分失效,电解质直接与金属基材发生接触,局部涂层从基材上开始逐渐失去附着。随着腐蚀的进一步进行,阻抗模量逐渐降低至 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下,相位角也继续向高频收窄,并最终变为单时间常数,表明在此过程中,基板与涂层的界面腐蚀在持续进行,金属直接与盐水发生电荷的交换,即金属基体已经发生腐蚀,涂层防护失效。

GO-APTES/Resin 在中性盐雾下的 EIS 数据如图 3(c)和图 3(d)。在测试初期,低频阻抗模量为  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,与环氧-胺树脂的阻抗无太大不同,100 和 200 h 后,阻抗模量逐渐下降至  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,相位角最高值逐渐向高频移动,但依然只观察到一个时间常数,表明涂层的防护能力逐渐下降,但电解质依然没有直接与基板接触发生腐蚀。直至 300 h 的测试后,相位角才出现明显的双时间常数,基板开始与电解液接触并发生电化学反应,500 h 后,相位角的双时间常数更加明显,电荷交换在更多涂层失效区域发生,此时阻抗模量为  $10^5 \sim$

$10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,高于环氧-胺树脂体系。

GO-GPTES/Resin 的 EIS 数据如图 3(e)和图 3(f),与环氧-胺树脂类似,在测试初期的阻抗模量为  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,100 h 测试后阻抗下降至  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  以下,同时相位角高频收窄。200 h 测试后,相位角出现了明显的双时间常数,表明涂层部分失效,电荷开始穿透涂层。随着盐雾加速进行,300 和 500 h 后阻抗持续下降,最终为  $10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,500 h 后的相位角完全偏向高频为一个时间常数,表明基板腐蚀发生,涂层防护失效。

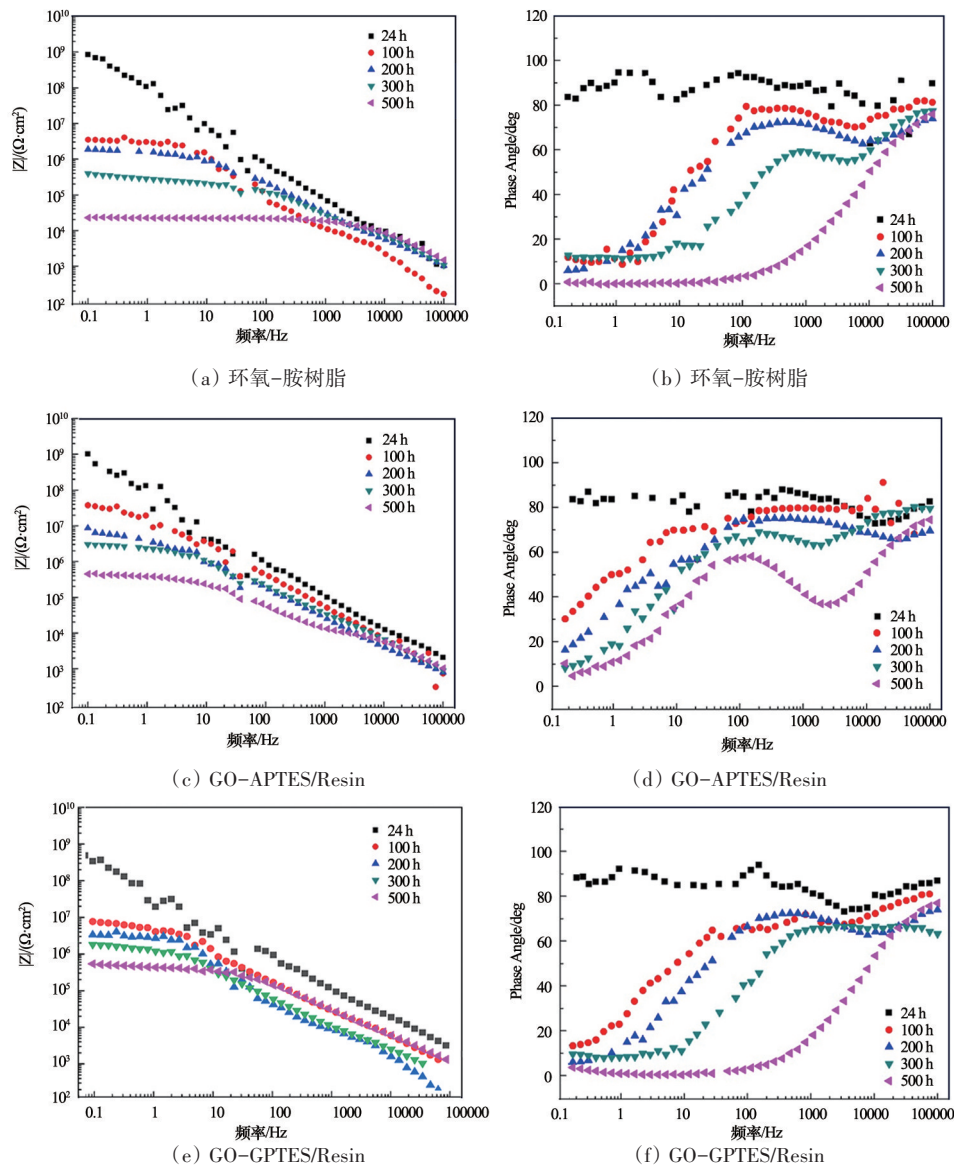
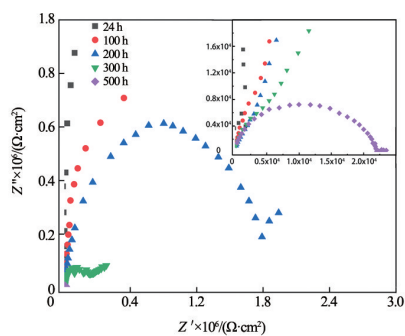


图3 各实验样品 Bode 图

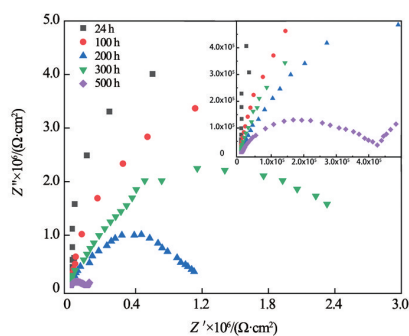
综合3种树脂体系的EIS数据可知,初始阶段涂层均具备较好的防护性,随着盐雾不断进行,环氧-胺树脂最先表现出涂层与基板在局部失效的现象(100 h),而GO-APTES/Resin将这一电化学过程延后至300 h,GO-GPTES/Resin将其延后至200 h。随着测试时间延长,环氧-胺树脂体系的涂层防护性逐渐降低,在500 h测试时间后基板腐蚀已经发生,GO-GPTES/Resin虽然在初期的防护中表现出一定的优势,但在500 h测试后涂层也局部失效导致基板腐蚀,而在500 h测试时长下,在GO-APTES/Resin的防护下基板依然完好,此时的GO-APTES/Resin分散树脂涂层依然具备腐蚀防护性能。

根据EIS数据对3种树脂涂层在不同测试时间点的阻抗进行进一步的统计分析,由阻抗虚部对阻

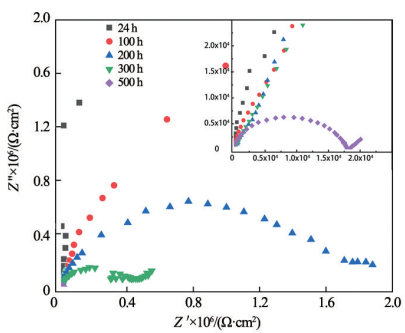
抗模量作Nyquist谱图(图4),通过ZSimpWin软件对不同阶段的腐蚀状态进行等效电路拟合。3种树脂在测试过程中Nyquist图所表现的形式为2种,可以与Bode图中的相位角特征相对应。一种为上升的曲线或直径在第一象限的圆弧的一部分,另一种为已经形成了形状完整的圆弧,再继续上升的曲线。通过软件分别对2种曲线进行等效电路模拟,分别为图4(e)的Randles和Mansfield这2种电路。电路中 $R_s$ 是溶液阻抗, $R_c$ 和 $C_c$ 分别是涂层的阻抗和容抗,Mansfield电路中, $R_{ct}$ 和 $C_{dl}$ 组成了与Randles电路所不同的 $Z_w$ 部分,代表了涂层与金属界面间的电化学腐蚀过程, $R_{ct}$ 和 $C_{dl}$ 分别表示该界面处的电荷交换阻抗和双电层容抗。3种涂层在测试初期均表现较好的屏蔽性,可以用Randles电



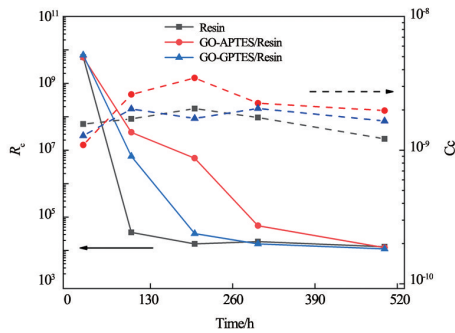
(a) 环氧-胺树脂的Nyquist谱图



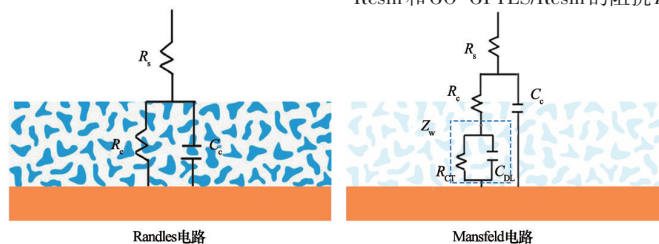
(b) GO-APTES/Resin的Nyquist谱图



(c) GO-GPTES/Resin的Nyquist谱图



(d) 经过不同时间腐蚀,环氧-胺树脂、GO-APTES/Resin和GO-GPTES/Resin的阻抗 $R_c$ 和容抗 $C_{dl}$ 值



(e) 涂层模拟电路图

图4 EIS数据和涂层模拟电路

路很好的模拟,只包含并联的涂层阻抗与容抗。测试继续进行,Randles 电路很快无法很好的拟合曲线,尤其当Nyquist 图中代表阻抗的腐蚀圆弧形形成后,必须使用Mansfeld 电路进行等效分析,而等效电路的变化主要以Bode 图中双时间常数的出现为标志。

表1列出了3种涂层出现双时间常数的时间点,其出现先后顺序依次是:环氧-胺树脂涂层、GO-GPTES/Resin 涂层、GO-APTES/Resin 涂层。

表1 等效电路变化时间

涂层	测试时间/h
环氧-胺树脂	100
GO-APTES/Resin	300
GO-GPTES/Resin	200

表2列出了模拟等效电路后的电路参数。在电路参数中,涂层容抗 $C_c$ 能够直观表现电解质在涂层中的扩散行为,当电解质渗透涂层时涂层容抗 $C_c$ 发生变化,同时涂层阻抗 $R_c$ 随之改变,二者是反映

涂层介质屏蔽能力的直观参数。3种涂层的 $C_c$ 和 $R_c$ 随测试时间变化曲线如图4(d)所示。3种树脂涂层的容抗在整个过程中数量级基本无太大变化,而阻抗值随着测试的进行明显下降。在测试初期(100 h以前),由于涂层逐渐吸收水分,涂层的容抗均有一定升高,随后稳定,同时阻抗值下降,环氧-胺树脂的阻抗直接从 $10^9$ 量级下降为 $10^4$ ,相比之下,GO-APTES/Resin的阻抗下降2个数量级,GO-GPTES/Resin的阻抗下降3个数量级。在之后的200 h(100~200 h)测试期内,GO-GPTES/Resin的阻抗再次大幅下降,并且与环氧-胺树脂的阻抗持平,而同一时间点的GO-APTES/Resin的阻抗值维持在 $10^6$ 数量级,其容抗继续上升。300 h后,环氧-胺树脂涂层和GO-GPTES/Resin涂层的阻抗保持不变,GO-APTES/Resin涂层阻抗持续下降1个数量级,最终500 h测试后3种涂层的阻抗量级一致,而容抗也开始降低,但三者容抗仍存在GO-APTES/Resin>GO-GPTES/Resin>环氧-胺树脂的关系,这一结果与3种树脂体系本征吸水率结论一致。

表2 等效电路参数

参数	$R_c/\Omega$	$C_c/F \times 10^{-9}$	$R_{ct}/\Omega$	$C_{dl}/F$	$R_{ct}/F$
环氧-胺树脂(24 h)	230.8	1.57	$6.08 \times 10^9$	—	—
环氧-胺树脂(100 h)	221.6	1.714	$3.484 \times 10^4$	$2.416 \times 10^{-9}$	$3.347 \times 10^6$
环氧-胺树脂(200 h)	408.1	2.049	$1.578 \times 10^4$	$4.45 \times 10^{-9}$	$1.527 \times 10^6$
环氧-胺树脂(300 h)	316.8	1.754	$1.838 \times 10^4$	$6.269 \times 10^{-9}$	$2.619 \times 10^5$
环氧-胺树脂(500 h)	339.4	1.216	$1.283 \times 10^4$	$9.965 \times 10^{-7}$	$8.98 \times 10^3$
GO-APTES/Resin(24 h)	1033	1.092	$5.987 \times 10^9$	—	—
GO-APTES/Resin(100 h)	1022	2.614	$3.423 \times 10^7$	—	—
GO-APTES/Resin(200 h)	1253	3.467	$5.746 \times 10^6$	—	—
GO-APTES/Resin(300h)	299.6	2.247	$5.5 \times 10^4$	$6.521 \times 10^{-9}$	$2.464 \times 10^6$
GO-APTES/Resin(500 h)	392.4	1.977	$1.213 \times 10^4$	$2.609 \times 10^{-8}$	$3.656 \times 10^5$
GO-GPTES/Resin(24 h)	620.6	1.282	$6.99 \times 10^9$	—	—
GO-GPTES/Resin(100 h)	1024	2.035	$6.552 \times 10^6$	—	—
GO-GPTES/Resin(200 h)	831.6	1.728	$3.194 \times 10^4$	$3.068 \times 10^{-9}$	$4.083 \times 10^6$
GO-GPTES/Resin(300 h)	408.1	2.05	$1.578 \times 10^4$	$4.45 \times 10^{-9}$	$1.527 \times 10^5$
GO-GPTES/Resin(500 h)	238.2	1.654	$1.109 \times 10^4$	$1.308 \times 10^{-8}$	$1.98 \times 10^4$

进一步对Mansfeld 电路 $Z_w$ 部分的2个参数进行分析, $R_{ct}$ 表示涂层失效部分的电荷交换阻抗,其大小与涂层附着基板的失效面积成反比,从表2数据可以看出同一测试时间下,3种树脂涂层的 $R_{ct}$ 大小顺序均为:GO-APTES/Resin>GO-GPTES/Resin>

环氧-胺纯树脂,且均为1个数量级以上的同比差距。 $C_{dl}$ 表示涂层失效部分双电层的容抗,与涂层附着基板的失效面积成正比,3种树脂涂层的 $C_{dl}$ 大小为GO-APTES/Resin $\approx$ GO-GPTES/Resin>环氧-胺树脂,GO-APTES/Resin与GO-GPTES/Resin比环

氧-胺树脂均为1个数量级以上的同比差距。这是由于:分散优异的改性氧化石墨烯作为纳米片层材料,延长了介质穿透涂层的路径,可以提高涂层的初期防护能力。因此得出结论,GO-APTES/Resin涂层相比另外2种涂层具有更好的防腐效果。中性盐雾实验表明,经过7000 h,涂层表面无起泡,无脱落。

结合上述所有性能表征和理论分析,可以推断氧化石墨烯防腐涂料中所表现出的防腐机理为:从分子结构上来说,分散优异的改性氧化石墨烯提高了环氧-胺树脂的交联密度,因此从整体上强化了涂层对腐蚀介质的屏蔽能力;从微观作用上来说,分散优异的改性氧化石墨烯弱化了环氧-胺树脂体系对水的亲和性,因此降低了金属腐蚀化学反应的速率;从宏观性能上来说,分散优异的改性氧化石墨烯作为纳米片层材料,延长了介质穿透涂层的路径,可以提高涂层的初期防护能力。

### 3 结论

通过简单的化学反应,将APTES和GPTES成功的接枝在氧化石墨烯上,制备成了具有夹层结构的GO-APTES或GO-GPTES复合材料。

1) 改性的GO具有良好的分散性,易于分散在环氧-胺树脂中。通过不同涂层在可见-近红外全波段的透过率测试,发现GO-APTES/Resin和GO-GPTES/Resin在可见-近红外全波段的透过率比机械分散的GO/Resin透过率更高,表明改性氧化石墨烯纳米片在环氧-胺树脂体系中分散程度更好,与体系具有更好的相容性。

2) 由于选取这2种表面改性剂具有活性端(分别为氨基和环氧基),两种改性剂处理后的氧化石墨烯更易于与环氧-胺树脂产生化学键,同时,增加了树脂体系的交联程度。相比较于环氧-胺树脂,GO-APTES/Resin的蒸汽透过率降低30%,具有更高的热分解温度。

3) 通过电化学阻抗测试来研究经过改性后的环氧涂层防腐蚀性能,发现GO-APTES/Resin具有最好的防腐性能。中性盐雾实验表明,经过7000 h,

涂层表面无起泡,无脱落。并且通过Bode和Nyquist图谱研究了复合涂层的防腐机理。添加改性氧化石墨烯后的涂层对腐蚀介质的屏蔽性增强,介质穿透涂层的能力降低,因此在涂层与金属的界面处改性氧化石墨烯分散的树脂涂层能够更好的附着,电化学腐蚀的面积更小,表现出更优秀的腐蚀防护性。

### 参考文献 (References)

- [1] Wu Y, Zhao W, Qiang Y, et al.  $\pi$ - $\pi$  interaction between fluorinated reduced graphene oxide and acridinium ionic liquid: Synthesis and anti-corrosion application[J]. Carbon, 2020, 159: 292-302.
- [2] Ding J H, Zhao H R, Shao Z Z, et al. Bioinspired smart anticorrosive coatings with an emergency-response closing function[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(45): 42646-42653.
- [3] Chang K C, Hsu M H, Lu H I, et al. Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel[J]. Carbon, 2014, 66: 144-153.
- [4] Ding J H, Zhao H R, Ji D, et al. Achieving long-term anticorrosion: Via the inhibition of graphene's electrical activity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(6): 2864-2874.
- [5] Ding J H, Zhao H R, Zheng Y, et al. A long-term anticorrosive coating through graphene passivation[J]. Carbon, 2018, 138: 197-206.
- [6] Wang X, Li Y, Li C, et al. Highly orientated graphene/epoxy coating with exceptional anti-corrosion performance for harsh oxygen environments[J]. Corrosion Science, 2020, 176: 109049.
- [7] Skorb E V, Andreeva D V. Layer-by-Layer approaches for formation of smart self-healing materials[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4(18): 4834-4845.
- [8] Andreeva D V, Fix D, M $\ddot{o}$ hwald H, et al. Self-healing anticorrosion coatings based on pH-sensitive polyelectrolyte/inhibitor sandwichlike nanostructures[J]. Advanced Materials, 2008, 20(14): 2789-2794.
- [9] Wei H, Wang Y, Guo J, et al. Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(2): 469-480.
- [10] Ding J H, Zhao H R, Yu H B. Epidermis microstructure inspired mica-based coatings for smart corrosion protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 152: 106-126.
- [11] Prasai D, Tuberquia J C, Bolotin K I, et al. Graphene: Corrosion-inhibiting coating[J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1102-1108.
- [12] Schriver M, Regan W, Gannett W J, et al. Graphene as a long-term metal oxidation barrier: Worse than nothing

- [J]. ACS Nano, 2013, 7(7): 5763–5771.
- [13] Abhishek T, Singh R R. Durable corrosion resistance of copper due to multi-layer graphene[J]. Materials, 2017, 10(10): 1112–1119.
- [14] Sun W, Wang L, Wu T, et al. Synthesis of low-electrical-conductivity graphene/pernigraniline composites and their application in corrosion protection[J]. Carbon, 2014, 79(1): 605–614.
- [15] Ding J H, Zhao H R, Yu H B. Superior to graphene: Super-anticorrosive natural mica nanosheets[J]. Nanoscale, 2020, 12(30): 16253–16261.
- [16] Zhu X B, Zhao H C, Wang L P, et al. Bioinspired ultrathin graphene nanosheets sandwiched between epoxy layers for high performance of anticorrosion coatings[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128301.
- [17] Ding J H, Zhao H R, Xu B Y, et al. Superanticorrosive graphene nanosheets through  $\pi$ deposition of boron nitride nanodots[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2019, 7(12): 10900–10911.
- [18] Ding J H, Zhao H R, Yu H B. A water-based green approach to large-scale production of aqueous compatible graphene nanoplatelets[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 5567.
- [19] Zhao H R, Xu B Y, Ding J H, et al. Natural amino acids: high-efficiency intercalants for graphene exfoliation [J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2019, 7(23): 18819–18825.
- [20] Alajmi A F, Ramulu M. Solid particle erosion of graphene-based coatings[J]. Wear, 2021: 203686.
- [21] Chang K C, Ji W F, Lai M C, et al. Correction: Synergistic effects of hydrophobicity and gas barrier properties on the anticorrosion property of PMMA nanocomposite coatings embedded with graphene nanosheets[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5(23): 6865.
- [22] Mai Y J, Chen F X, Zhou M P, et al. Anchored graphene nanosheet films towards high performance solid lubricants[J]. Materials & design, 2018, 160: 861–869.
- [23] Qi X, Yang L, Zhu J, et al. Stiffer but more healable exponential layered assemblies with boron nitride nanoplatelets[J]. ACS Nano, 2016, 10(10): 9434–9445.
- [24] Su S, Xu B Y, Ding J H, et al. Large-yield exfoliation of few-layer black phosphorus nanosheets in liquid[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(48): 19365–19371.
- [25] Qi X, Zhang D, Ma Z, et al. An epidermis-like hierarchical smart coating with a hardness of tooth enamel[J]. ACS Nano, 2018, 12(2): 1062–1073.
- [26] Zhou F, Li Z T, Shenoy G J, et al. Enhanced room-temperature corrosion of copper in the presence of graphene [J]. ACS Nano, 2013, 7(8): 6939–6947.
- [27] Li S, Wang A, Long W, et al. Study on the properties of epoxy resin filled with graphene oxide and silane coupling agent modified graphene oxide[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(6): 40–45.
- [28] Shu S S, Wu L, Liu J M, et al. Synthesis and corrosion resistance of silane coupling agent modified graphene oxide/waterborne polyurethane[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 631(2): 022058.
- [29] Cui M, Ren S, Zhao H, et al. Polydopamine coated graphene oxide for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy coating[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 255–266.

## Preparation of graphene-doped epoxy composite coatings and their anti-corrosion properties

TIAN Yong, GUAN Zhenwei, LI Jing\*

AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, the Ninth Laboratory, Beijing 100095, China

**Abstract** Through simple chemical reactions, 3-aminopropyl triethoxysilane and 3-glycidyl ether oxypropyl trimethoxysilane have been successfully grafted onto graphene oxide to prepare composite of a sandwich structure. The two surface modifiers make it easier for the graphene oxide to form chemical bonds with epoxy resin/polyamine. Through electron microscope and visible-infrared full-band transmittance tests it is found that the graphene oxide treated by the modifier can evenly disperse in the resin system. Compared with the pure epoxy amine resin coating, the water vapor transmittance of the GO-APTES/Resin coating is reduced by 30%. A "labyrinth effect" is formed, which is a good barrier against water vapor. Moreover, the anti-corrosion mechanism of the composite coating is studied by Bode and Nyquist spectra. The shielding of the coating against the corrosive medium is enhanced after adding modified graphene oxide, and the ability of the corrosive medium to penetrate the coating is reduced. Therefore, the coating is better attached to the metal and the area of electrochemical corrosion is smaller, having a better corrosion protection ability. Neutral salt spray test shows that the coating surface will not fall off or present blister after 7000 hours.

**Keywords** graphene oxide; epoxy resin; anticorrosive coating ●



(责任编辑 王丽娜)