

纳米材料的表面修饰及其改性环氧涂料耐蚀性能的研究进展

颜 东¹, 钟 萍², 袁建新³, 段金弟⁴, 邓继勇¹

(1. 湖南工程学院材料与化工学院, 湖南 湘潭 411104; 2. 肇庆学院环境与化工学院, 广东 肇庆 526061;
3. 湘潭科立智能装备有限公司, 湖南 湘潭 411104; 4. 武汉材料保护研究所, 湖北 武汉 430030)

[摘要] 环氧树脂涂料具有与基材附着力强、施工方便、耐腐蚀性能好等优异特点,在防腐蚀领域得到了广泛的研究和应用。用修饰后的纳米材料对环氧树脂进行改性,可大大提高其涂料的防腐性能。根据纳米材料改善环氧涂层防腐性能的原理,介绍并列举了氧化石墨烯、纳米二氧化硅、六方氮化硼和二硫化钼等几种纳米材料的修饰机理及对环氧树脂涂料改性方面的研究进展,最后展望了未来环氧涂料的研究发展方向。

[关键词] 环氧树脂; 纳米材料改性; 防腐涂料; 性能

[中图分类号] TQ630 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2022.0354

[文章编号] 1001-1560(2022)12-0156-10

Research Progresses on Surface Modification of Nanomaterials and Anti-Corrosion Performance of Corresponding Modified Epoxy Coatings

YAN Dong¹, ZHONG Ping², YUAN Jian-xin³, DUAN Jin-di⁴, DENG Ji-yong¹

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China;
2. School of Environment and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China;
3. Xiangtan Keli Intelligent Equipment Co., Ltd., Xiangtan 411104 China;
4. Wuhan Research Institute of Material Protection, Wuhan 430030, China)

Abstract: Epoxy resin coatings have been widely researched and applied in the field of corrosion prevention due to their excellent characteristics such as strong adhesion to the substrate, easy application and good corrosion resistance. The modification of epoxy resin with modified nanomaterials can greatly improve the anti-corrosion performance of the epoxy resin coating. Based on the principle for nanomaterials to improve the anti-corrosion performance of epoxy coatings, the research progress on modification mechanisms of several nanomaterials such as graphene oxide, nano-silica, hexagonal boron nitride and molybdenum disulfide as well as the research progress on the modification of epoxy resin coatings were introduced and listed. Finally, the future research and development direction of epoxy coatings were prospected.

Key words: epoxy resin; nanomaterial material modification; anti-corrosion coating; performance

0 前言

钢铁的腐蚀造成了资源、能源的浪费和经济上的极大损失,甚至危及人身安全。环氧树脂(EP)是一种含有2个及以上环氧基团的一类聚合物的总称,属于热固性聚合物,具有优异的机械稳定性、耐热性、耐化学药品性和价格低廉等优点,能够与聚苯胺、聚氨酯、聚吡咯、聚二甲基硅氧烷等各种类型的改性剂发生交联反应制备出性能不同的防腐涂料^[1-5],是金属防腐领

域中的重要原料^[6]。但是环氧树脂固化后呈三维网状结构,其固化体交联密度较高,存在内应力大、质脆、耐冲击性差、耐候性较差等缺点^[7],且其抗长期腐蚀的性能并不理想。另外,环氧树脂可以很容易地从周围环境中吸收水分,在固化阶段其大体积收缩产生的微孔,会形成许多极性贯穿通道加速水的渗透和吸收,并且环氧树脂还会导致涂层下基材恶化,从而引发腐蚀^[8]。因此,环氧树脂的应用广泛性受到了限制^[9]。

在金属防腐领域,除了发挥环氧树脂本身的耐腐

[收稿日期] 2022-06-28

[基金项目] 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ6012);湖南省教育厅科研基金项目(19C0475)资助

[通信作者] 邓继勇(1967-),教授,博士,主要从事功能材料研究,电话:13786274168, E-mail: djyong@yeah.net

蚀性以外,常常需要采用共聚、接枝和共混等方法以及加入防锈颜填料以提高涂层的防腐效率和使用寿命。早期的防腐颜料主要以铅盐、铬盐为主,虽然防腐效率高,但因其具有严重的毒性已经逐步被无铅无铬的绿色颜填料代替,如三聚磷酸铝、磷酸锌、钼酸锌和离子交换型等新型颜料^[10,11]。除此以外,新型纳米防锈颜料也逐步进入到重防腐涂料领域,与微米级防腐颜填料相比,纳米材料拥有许多优异特性,如量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、小尺寸效应、表面效应和介电效应。在环氧树脂基体中加入碳纳米管、二氧化硅、氮化硼、石墨烯(GO)等无机纳米粒子,可以使有机相和无机相在纳米界面上形成各种键合作用,能促进金属界面钝化层的形成,从而使涂料兼具纳米材料的优异特性。纳米复合涂层的阻隔性、附着力、耐磨性、耐蚀性、热稳定性等性能得到增强^[12-16]。近年来,纳米材料改性环氧树脂涂料方面的研究取得了不少进展。本文介绍了几种纳米材料改性环氧涂料的研究进展,最后展望了环氧涂料的发展方向。

1 石墨烯表面修饰及其改性环氧涂料

石墨烯作为二维(2D)材料之一,已经引起了防腐领域研究人员越来越多的关注。从金属腐蚀机理出发,利用其二维片层结构可阻隔绝大多数分子,特别是腐蚀介质,如 H_2O 、 O_2 和电解质^[17];同时具有优良的物理强度和化学惰性^[18]。目前石墨烯防腐研究主要通过2种途径实现:(1)将石墨烯薄膜作为保护层直接应用到金属表面,形成防腐薄膜;(2)将石墨烯纳米材料与聚合物涂料进行复合,以增强涂层的屏蔽性能。

1.1 氨基端聚醚接枝氧化石墨烯改性水性环氧涂料

Wang等^[19]采用端部聚醚(ATP)制备了丰富的氨基表面功能化氧化石墨烯(FGO)。此外,FGO在水溶液中具有较好的分散稳定性以及与水性环氧树脂(WEP)基料良好的相容性。特别是0.1%(质量分数)的FGO/WEP纳米复合材料其抗拉强度和杨氏模量明显提高,分别比未改性WEP的提高了56%和83%。与纯WEP比较,0.1%(质量分数)FGO/WEP复合材料的初始热分解温度(Td)提高了42℃。此外,FGO/WEP复合材料具有较低的吸水率和较高的水接触角,表明添加FGO可显著提高WEP的疏水性。

1.2 羧甲基壳聚糖非共价功能化石墨烯(CMCS-rGO)环氧涂料

Shi等^[20]采用非共价法在水溶液中成功合成了羧

甲基壳聚糖非共价功能化石墨烯(CMCS-rGO),用于水性环氧树脂涂料的防腐性能研究。塔菲尔极化曲线(Tafel)和电化学阻抗谱(EIS)的结果表明采用分散良好的CMCS-rGO纳米材料能显著提高水性环氧树脂涂层的防腐性能。这种纳米复合涂料将壳聚糖衍生物加入到水基聚合物中,提供了一种壳聚糖基缓蚀剂体系的替代方法,在金属衬底防腐领域具有良好的应用前景。

1.3 氟化还原氧化石墨烯(FrGO)环氧涂料

Wu等^[21]将吡啶离子液体(IL)通过非共价相互作用吸附在氟化还原氧化石墨烯(FrGO)聚合物表面制备了一种新型的FrGO-IL纳米混合材料,用于实现水性涂料的高腐蚀保护性能。合成的FrGO-IL纳米杂化体在环氧树脂中显示出卓越的分散性,可以有效地填补聚合物基体中的孔洞,并明显地抑制了腐蚀。此外,局部电化学和刮擦试验进一步证实,FrGO-IL显著加强了水性环氧树脂涂层的腐蚀保护能力。

1.4 阳离子型多巴胺还原氧化石墨烯水性环氧涂料

Zhu等^[22]制备了一种新型阳离子多巴胺还原氧化石墨烯(DRGO⁺)纳米片作为环氧涂料的填料,由于DRGO⁺中 $-NH_3^+$ 的存在,在电场作用下可在复合涂层(DRGO⁺/EP)中自对准平行排列。这种高度平行的DRGO⁺纳米片极大提高了涂层的物理阻隔效应,延长了腐蚀介质的穿透路径。电化学阻抗谱测试表明,当DRGO⁺含量为0.5%(质量分数)时,0.5%-DRGO⁺/EP涂层的初始低频阻抗模量高达 $4.79 \times 10^{10} \Omega \cdot cm^2$,比纯环氧涂层的($4.07 \times 10^9 \Omega \cdot cm^2$)高出1个数量级,表现出优异的耐腐蚀性能。

1.5 聚吡咯功能化氧化石墨烯水性环氧涂料

Zhu等^[23]采用原位法制备了聚吡咯功能化氧化石墨烯(GO-PPy),在氧化石墨烯(GO)表面生长聚吡咯(PPy)薄膜,设计了氧化石墨烯与吡咯的质量比为1:1和2:1,得到的GO-PPy分别命名为GP和G2P。在水性环氧涂料(WEP)涂层中加入2种质量比的GO-PPy纳米复合材料,对涂层的腐蚀保护性能有明显改善。电化学阻抗测量结果表明,GO-PPy0.05%(质量分数)涂层具有明显的抗渗性能和耐腐蚀性能。GO-PPy纳米复合材料的保护机制是钝化导电聚苯乙烯和氧化石墨烯片的抗渗透性能所致。该方法可提供一种新的简单的环保方法以制备金属保护涂层。

1.6 POSS-四苯胺改性石墨烯环氧涂料

Ye等^[24]合成了四苯胺(TA)接枝的多面体低聚硅

氧烷(POSS)分子,并将其作为石墨烯(G)的分散剂用于石墨烯基环氧树脂涂层评价原始石墨烯和改性石墨烯的存在形式和分布状态。结果显示,与原始石墨烯相比,POSS-TA-G表现出很强的疏水性、优异的分散性、完整的电活性和低导电性。在长期浸泡测试中,加入适当的石墨烯、POSS-TA和POSS-TA-G可以显著提高EP涂层的耐腐蚀性。当加入0.5%(质量分数)的POSS-TA-G时,复合涂层的阻抗模量在120 d后达到 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$,显示出最佳的耐腐蚀性,包括分散性良好的石墨烯带来的有效屏蔽性能和POSS-TA带来的自修复能力。

1.7 POSS-苯并三唑(BTA)功能化自修复有机纳米石墨烯环氧涂料

Ye等^[25]通过8-POSS、多聚甲醛和GO之间的化学接枝反应,成功制备了具有多孔(POSS)框架的石墨烯片。之后,将缓蚀剂苯并三唑(BTA)加载到多孔结构中,嵌入环氧树脂涂层中形成复合涂层。结果表明,由于石墨烯基纳米容器的自发释放,复合涂层表现出良好的自愈能力。同时,经过90 d的浸泡,8-PG-BTA/EP的吸水率只有2.87%。明显低于EP(3.89%)和8-PG/EP(6.51%)涂料的,呈现出最佳的阻隔性能。

1.8 硅烷化苯胺三聚体(SAT)改性石墨烯环氧涂料

Ye等^[26]通过插层和硅烷化制备了新型苯胺三聚体功能化石墨烯片(SAT-G)。研究显示硅烷化苯胺三聚体(SAT)和石墨烯(G)之间形成了 $\pi-\pi$ 作用。同时,证实了硅烷化苯胺三聚体(SAT)成功地装饰了石墨烯表面。通过加入0.5%(质量分数)的SAT-G,所制备的SAT-G混合体在环氧树脂中显示出良好的分散性,可以有效地填补在环氧树脂基体中的缺陷,显著防止侵蚀性介质通过涂层的渗透。

1.9 POSS功能化的氧化石墨烯纳米片环氧涂料

Ye等^[27]通过一步缩合反应合成了超疏水的多面体低聚硅氧烷功能化的氧化石墨烯(GP)。加入0.5%(质量分数)的GP到环氧树脂基体中,浸泡150 d后的阻抗可提高2个数量级。此外,0.5%(质量分数)GO(0.5%GO/EP)试样显示出比EP更好的润滑性能,在3.5%(质量分数)的NaCl溶液中浸泡150 d,显示出最好的屏蔽能力。而0.5%(质量分数)GO(0.5%GO/EP)试样与其他方法制备的涂层相比,所制备的含GP的环氧树脂复合材料不仅具有优异的防腐性能,而且在润滑应用方面也有很大潜力。为解决腐蚀和磨损的挑战提供了一种有希望的方法。

石墨烯对环氧树脂具有超强的抗渗性,出色的化学惰性、疏水性,优异的热和力学性能,其在防腐领域中的应用使得越来越多的研究人员感兴趣。然而,众所周知,石墨烯不能作为一种长期的防腐材料,一旦涂层被划伤,甚至会加速金属腐蚀,这是一个巨大的限制。目前有相关的“自我修复”策略可以延长石墨烯涂层的寿命,但并不能阻止腐蚀行为的进行。因此,需要寻找具有电子低传导性/绝缘材料进行填充,以提高其防腐性能。

2 纳米二氧化硅材料表面修饰及其改性环氧涂料

纳米 SiO_2 是一种廉价的、环境友好及应用最广泛的纳米材料之一,具有可调控的尺寸、化学惰性、抗腐蚀性、极强的紫外吸收、红外反射特性、低表面自由能以及热稳定性好等特点^[28]。将纳米 SiO_2 应用于涂料可显著提高涂层的防腐性能、耐老化性能、涂膜硬度、防污能力和自清洁性能等。纳米 SiO_2 制备方法多样,原料来源广泛,制备工艺简单而且成本较低,因此将其运用于涂料的改性具有广阔的应用前景。由于纳米 SiO_2 具有优良的物理化学特性,有望成为改善抗腐蚀性能的优质添加剂。

2.1 疏水纳米二氧化硅改性的环氧树脂涂料

Xu等^[29]以三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、二乙烯三胺和纳米二氧化硅的聚合和混合。根据试验结果,改性的环氧树脂涂层具有良好的疏水性,在250℃下具有良好的热稳定性,只有约3%的重量损失。疏水性纳米 SiO_2 被添加到环氧树脂基体中,环氧树脂涂层的防腐性能得到了明显的改善。添加疏水性纳米 SiO_2 可以有效延长水溶性腐蚀介质的扩散路径,并且疏水性能能够延缓水的扩散。

2.2 赖氨酸修饰纳米二氧化硅改性氧化石墨烯环氧树脂涂料

Wang等^[30]成功地合成了 γ -(2,3-缩水甘油醚)丙基三甲氧基硅烷(GPTS)修饰的纳米二氧化硅(GSiO_2),得到的 GSiO_2 通过共价键嫁接到赖氨酸修饰的氧化石墨烯(LGO)上。然后,将所制备的GLGO纳米混合材料用作水性涂料的纳米填料。通过SEM观察,发现GLGO均匀地分布在水性环氧树脂(WEP)基体中。在环氧树脂涂层中加入纳米填料可以有效地提高防腐性能。特别是在浸泡40 d后,在最低频率($|Z|_f = 0.01 \text{ Hz}$)下GLGO/WEP涂层的阻抗模量($1.17 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$)比纯环氧树脂涂层的(1.42×10^5

$\Omega \cdot \text{cm}^2$) 高约 2 个数量级。并且发现只需添加 0.1% (质量分数) 的 GLGO, 复合涂层的抗腐蚀性能就会显著提高。

2.3 纳米二氧化硅/氧化石墨烯复合增强富锌环氧涂料

Zhang 等^[31] 制备的 SiO_2 -GO 纳米片具有优秀的防腐性能, 当其作为填充物在聚合物基体中进行防腐时, SiO_2 -GO 纳米片富锌环氧涂层可大大提高试样的耐腐蚀性能。这些 SiO_2 -GO 填料可以有效地减少涂层表面的孔的数量, 并提高屏障性能。另外, EIS 测试结果表明, 在 Zn-EP 涂层中加入 0.5% (质量分数) 的 SiO_2 -GO 可以将防腐保护效率从 67.01% 提高到 99.58%。其表面 SiO_2 -GO 纳米片起到了保护层的作用, 切断了电子传输通道, 有效地抑制了钢铁基体的腐蚀。

2.4 纳米二氧化硅/环氧树脂涂料

Wang 等^[32] 在低碳钢上制备了 5 种纳米二氧化硅/环氧树脂改性涂层, 用电化学方法并结合扫描电子显微镜评估了其在室温 (RT) 和 50 °C (HT) 下的腐蚀保护性能。特别关注了制备和密封过程对环氧树脂涂层的腐蚀保护性能的影响。结果表明, 在合成环氧涂层的过程中而不是在合成之后添加改性纳米二氧化硅对腐蚀保护和耐久性能比较有利。此外, 使用封闭剂清漆也有好处。2 种更好的涂层 (混合纳米改性环氧聚合物 EC1 涂层和质量分数为 3% 纳米二氧化硅浓缩物的改性纳米环氧树脂 EC4 涂层) 即使在室温下浸泡 1 000 h 和 50 °C 下浸泡 500 h 后仍表现出更高的阻抗值。SEM 显示, 腐蚀保护性能的改善主要来自于涂层密度的提高。

2.5 石墨烯纳米片 (GNP) 和纳米二氧化硅 (NS) 二元填料基防腐疏水多功能环氧涂料

Wang 等^[33] 采用石墨烯纳米片 (GNP) 和纳米二氧化硅 (NS) 二元纳米填料用于环氧树脂涂层改性。对新研制的纳米复合涂层的力学、电学和摩擦学性能进行了综合试验。结果表明, 新型复合材料的耐蚀性能、机械强度和耐磨性均有明显提高。GNP/NS 混合填料纳米复合材料显著提高了阻隔性、防腐性和抗环境攻击的性能。复合涂层较强的力学性能和耐磨性使工程应用具有较高的损伤容限。

2.6 SiO_2 -GO/环氧复合涂料

Ramezanzadeh 等^[34] 通过两步原位溶胶-凝胶法制备了量热纳米二氧化硅-修饰氧化石墨烯 (GO- SiO_2) 纳米杂化物, 对 GO- SiO_2 纳米杂化物进行了表征, 并将其加入环氧涂料中。傅里叶反射红外谱仪 (FT-IR)、光电

子能谱仪 (XPS)、原子力显微镜 (AFM)、环境场扫描显微镜 (FE-SEM) 和热重仪 (TGA) 分析表明, 氧化石墨烯片材表面覆盖有细小的纳米 SiO_2 颗粒 (<20 nm)。X 射线衍射和 FE-SEM 分析表明 SiO_2 -氧化石墨烯纳米杂化物在环氧涂层中的分散性优于纯氧化石墨烯的。采用电化学阻抗谱研究了 SiO_2 -GO 纳米杂化物对环氧涂层的防腐和阻隔性能的影响。结果表明, SiO_2 -GO 纳米杂化物显著提高了环氧涂层的阻隔和防腐性能。

纳米 SiO_2 和基体材料之间的相互作用使得涂层的紧密性增强, 进而可以显著改善涂层的防腐性能。此外, 纳米 SiO_2 的疏水特性可能是改善防腐性能的另一个原因。然而, 由于纳米 SiO_2 的分散性不好, 导致其容易聚集, 与环氧树脂的相容性差^[35], 因此需要对其进行表面改性以改善纳米 SiO_2 的均匀分散性。

3 六方氮化硼纳米改性环氧涂料

六方氮化硼 (h-BN) 是一种以硼和氮原子代替碳原子的类石墨结构, 通常被称为白色石墨烯^[36], 具有良好的热稳定性、抗氧化性、高抗渗性、力学性能和导热性^[37]。然而, h-BN 和石墨烯之间的一个重要区别是, 由于氮的高电负性, h-BN 是一种电绝缘体, 具有较大的能带间隙。因此, h-BN 与底层金属基板之间发生电化学腐蚀的可能性很小。其独特的二维片状结构、良好的热稳定性和抗氧化性使其在防腐蚀领域有很好的应用前景。

3.1 聚(2-丁基苯胺)/六方氮化硼纳米杂化物/环氧涂料

六方氮化硼 (h-BN) 是石墨烯的结构类似物, 由于其良好的电气绝缘性能, 是一种更好的防腐替代材料。Cui 等^[38] 通过聚(2-丁基苯胺) (PBA) 剥离堆叠的 h-BN 粉末, 获得了少层 h-BN 纳米片, 并将其加入到环氧涂层中, 以保护金属基体免受腐蚀。结果表明, 制备的复合涂层具有较高的阻抗模量和较低的吸水率, 表明其良好的防腐性能是由于 h-BN 的“迷宫效应”和 PBA 对金属基体的钝化作用。电化学测试了纳米复合涂层在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的腐蚀行为。开路电位 (OCP) 和电化学阻抗谱 (EIS) 结果的变化与浸渍时间的对比表明, 环氧涂料中加入 PBA 分散的 h-BN 纳米片, 特别是对 $\text{BN}_{0.5}\text{EC}$ 和 $\text{BN}_{1.0}\text{EC}$ 体系在长时间的暴露下, 相对于整齐环氧树脂可以提供相对稳定的防腐保护。

3.2 三重改性六方氮化硼环氧涂料

Wan 等^[39] 将 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 修

饰的 Al_2O_3 纳米颗粒在覆盖有聚多巴胺 (PDA) 的六方氮化硼 (h-BN) 片表面沉积, 合成了一种新型的 PDA-BN@f- Al_2O_3 纳米混合物。然后, 将 PDA-BN@f- Al_2O_3 混合物分散在环氧树脂中以制备复合涂层样品。由于多巴胺和二次官能化单体 (KH550) 之间的自聚作用, Al_2O_3 纳米颗粒可以有效地吸附在 h-BN 片表面, 导致 h-BN 片的剥落性增强, 并且在环氧树脂基体中的混合物具有良好的分散性。通过电化学测量和盐雾试验研究了环氧树脂涂层的耐腐蚀性。电动力极化试验揭示了 PDA-BN@f- Al_2O_3 混合材料具有腐蚀抑制性能。此外, 经过 5 d 的浸泡, PDA-BN@f- Al_2O_3 (3:1)/环氧树脂的耐腐蚀性比纯环氧树脂提高了 3 个数量级。该研究为开发优良的金属保护性有机涂层提供了一个很有前途的应用前景。

3.3 有机钛和聚多巴胺改性氮化硼水性环氧涂料

在水性环氧树脂膨胀型防火涂料中, 为了提高涂层的阻燃性能, 无机填料通常被用作协同剂。Yang 等^[40] 通过简单有效的方法对六方氮化硼 (h-BN) 进行改性, 首先通过非共价相互作用, 将聚多巴胺 (PDA) 修饰 h-BN 纳米片。然后, 采用有机钛化合物通过共价修饰在混合体的表面形成 Ti-O 化合物, 制备了 BPT 阻燃材料, 并对其化学结构进行了研究。最后, 将 BPT 混合物添加到水性环氧膨胀型阻燃涂料中, 并研究了其对涂料燃烧过程中阻燃性能的影响。结果表明 BPT 混合物可以均匀地分散在树脂系统中, 这提供了一个很好的保护屏障, 抑制了氧气的扩散, 并提高了膨胀炭的结构强度。尤其是 3% (质量分数) BPT 表现出最好的增强效果。与 EP 和 hBN/EP 相比, 3%BPT/EP 的背面温度分别下降了 61 °C 和 25 °C。此外, TG 结果显示, 3%BPT/EP 拥有在 800 °C 时具有最高的残余重量, 即 29.1%。3%BPT/EP 的残余重量相比于环氧树脂 (EP) 和 h-BN/EP 的残余重量, 分别增加了 8.6% 和 4.0%。上述结果表明, BPT 混合物可以有效地改善环氧涂层的热稳定性和耐火性。

3.4 氧化石墨烯非共价功能化氮化硼水性环氧涂料

六方氮化硼 (h-BN) 由于其对气体和液体的良好防渗性, 在金属腐蚀方面具有很好的应用前景。由于其本质上的疏水性, h-BN 很难分散在水性环氧树脂 (WBE) 基体中。Wu 等^[41] 通过 π - π 非共价改性, h-BN 被氧化石墨烯 (GO) 非共价地修饰, 以提高 h-BN 对 WBE 的兼容性。通过电化学阻抗光谱法和盐雾试验评估了 GO/h-BN/WBE 的腐蚀保护和屏障性能。结果表明含有 0.3% (质量分数) GO/h-BN (质量比 1:1) 添加

剂的复合涂层表现出优异的阻隔和防腐性能。由于 h-BN 和 GO 的协同防渗性能, 复合涂层表现出优异的阻隔和防腐性能。

3.5 支链聚乙亚胺 (PEI) 改性氮化硼水性环氧涂料

Wu 等^[42] 将 h-BN 粉末经超声处理后获得部分羟基化的氮化硼 (BNNS), 然后用水溶性的支链聚乙亚胺 (PEI) 对产品进行改性, 制备了水性环氧树脂 (EP) 中的 h-BN 的均匀分散体。结果表明, PEI-BNNS/EP 涂层对 P110 低碳钢具有优异的长期防腐性能。PEI-BNNS/EP 的阻抗模量 ($Z_f=0.01$ Hz) 在 3.5% (质量分数) 的 NaCl 溶液中浸泡 70 d 后仍有 $6.63 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。PEI 对于提高环氧涂层的防腐性能具有重要作用。

3.6 聚乙烯亚胺 (PEI) 功能化改性氮化硼水性环氧涂料

Shi 等^[43] 将 h-BN 粉末在聚亚乙基亚胺 (PEI) 的水溶液中超声处理, 使 h-BN 纳米片剥落同时在路易斯酸碱作用下功能化。将所制备的 PEI-BNNSs 用作 Q235 碳钢的水性环氧树脂 (EP) 涂层的防腐纳米填料。试验结果显示, 与 EP 涂层体系相比, 1% (质量分数) PEI-BNNSs/EP 和 2% (质量分数) PEI-BNNSs/EP 涂层体系的保护效率 (PE) 值高达 99.99%。此外, 1% (质量分数) PEI-BNNSs/EP 涂层体系的阻抗模量 ($|Z_f|=0.01$ Hz) 在浸泡 90 d 后比 EP 涂层的高 3~4 个数量级。电化学结果显示, PEI-BNNSs 可以显著提高水性环氧树脂涂层的耐腐蚀性。

虽然 h-BN 薄膜具有许多优越的性能, 但其应用仍然受到阻碍, 因为很难在不破坏环境的情况下在任意的基底上生长出大面积的无缺陷和无晶界的 h-BN 薄膜。要实现 h-BN 的广泛应用, 一个可行的方法是将分层的 h-BN 纳入聚合物基体中, 将其阻隔性能与聚合物基体的易于制造性结合起来。对此, 将堆积的 h-BN 剥落成几层纳米片是在涂层中实现更好分散性的关键。然而, h-BN 的层间被来自假离域 π 轨道和范德瓦尔斯相互作用的吸引力紧密包裹, 这使得 h-BN 更难剥落。在大多数情况下, 为了实现 h-BN 纳米片的可扩展产品, 必须采用苛刻的化学工艺^[44]。因此, 还需通过 h-BN 和表面活性剂之间的非共价相互作用来剥离 h-BN。

4 二硫化钼 (MoS_2) 纳米材料改性环氧涂料

MoS_2 具有类似于石墨烯的二维超薄原子层结构, 是在较弱的范德瓦尔斯力作用下, 通过夹层垂直堆叠的方式松散地结合在一起^[45,46]。 MoS_2 的特殊片状结构

使其具有类似石墨烯的优异防腐性能。同时,与石墨烯相比,MoS₂具有较高的带隙,当加入 MoS₂时,对涂层的导电性没有影响^[47]。因此,如果缺陷发生在复合涂层的表面,将不会引起微电池电化学腐蚀。基于 MoS₂优异的特性,有望在环氧树脂涂料防腐改性中发挥重要作用。

4.1 MoS₂-CNFs 复合材料功能化环氧树脂涂料

Wu 等^[48]为了提高碳纳米纤维(CNFs)在环氧树脂(EP)涂层中的防腐和力学性能,二硫化钼(MoS₂)和 γ -(2,3-环氧丙烷)丙基三甲氧基硅烷(KH560)在CNFs的基础上结合进行了内部强化和外表面改性。与碳纳米纤维相比,MoS₂-CNFs的阻隔性和力学性能都得到了改善。MoS₂-CNFs(0.8%)复合材料可以明显提高EP涂层的防腐和力学性能。此外,复合材料的阻抗高于纯EP和其他复合涂层的,EP/MoS₂-CNFs(0.8%)的杨氏模量(E_Y)和拉伸强度(σ_s)分别增加了65.4%和56.6%。环氧树脂涂层的这种增强的防腐和力学性能不仅可以提供一个简单有效的途径来延长环氧树脂涂层的使用寿命,而且还可以降低环氧树脂涂层的维护成本。

4.2 氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)改性 MoS₂复合材料水性环氧涂料

Liu 等^[49]开发了一种简单的防腐添加剂 MoS₂-APTES,能将 MoS₂优良的防腐性和 APTES 良好的分散性等特性结合起来。然后,将 MoS₂-APTES 混合物作为颜料加入到 WEP 中,有效地改善了 MoS₂在水性环氧树脂(WEP)中的分散性,成功地提高了 MoS₂与 WEP 的相容性和交联密度。结果表明,MoS₂-APTES/WEP 的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液中浸泡 50 d 后仍达到 $3.647 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,显示出非凡的抗腐蚀性能。复合涂层防腐性能的提高可能是由于 MoS₂在 WEP 中的分散性和相容性明显提高所致。

4.3 γ -(2,3-环氧丙烷)丙基三甲氧基硅烷(KH560)-聚多巴胺(PDA)-MoS₂功能化环氧涂料

Jing 等^[50]通过对 MoS₂进行两步化学改性,得到了 KH560-PDA-MoS₂ 混合材料。然后将 KH560-PDA-MoS₂作为纳米填料掺入 EP 树脂中,制备复合涂层。在 EP 树脂中引入不同量的 KH560-PDA-MoS₂时,发现含有纳米填料的复合涂层的横截面比较粗糙,涂层具有一定的断裂韧性。当复合涂层中 KH560-PDA-MoS₂的含量为 0.8%(质量分数)时,涂层的耐蚀性最优。

4.4 MoS₂-RGO 纳米复合材料/环氧涂料

Chen 等^[51]采用水热反应法制备了纳米 MoS₂均匀加载在氧化石墨烯片材表面。然后,用 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH560)进行改性制备 MoS₂-RGO/环氧复合涂料。结果发现,当 MoS₂与 GO 的质量比为 1:1 时,无团聚现象,MoS₂可以均匀地加载在氧化石墨烯表面。由于 MoS₂-RGO 的层状结构具有良好的阻隔性能,使得环氧复合材料涂层的防腐性能和抗渗透性显著提高。此外,热性能分析表明,MoS₂-RGO 的层状结构能有效阻挡热解产物的逸出,导致最大热失重降低,并且还增强了 MoS₂-RGO/环氧树脂的热稳定性。

4.5 MoS₂纳米片改性 SiO₂提高环氧树脂涂料

Xia 等^[52]以一种简便的水热法,通过原位聚合来修饰 SiO₂纳米颗粒上的 MoS₂纳米片,MoS₂纳米片可以作为 SiO₂的增强剂,以改善环氧树脂和 SiO₂纳米颗粒之间的界面作用。由于 MoS₂纳米片的阻隔作用, SiO₂-MoS₂复合涂层在 3%(质量分数)的 NaCl 溶液中表现出很强的防腐性。此外, SiO₂-MoS₂/环氧树脂涂层 [3%(质量分数)]的拉伸强度(σ_s)和杨氏模量(E_Y)与纯环氧树脂相比分别提高了 68.7% 和 46.5%。该纳米复合材料在环氧树脂涂料中具有很好的应用前景。

MoS₂一直被认为是制备具有高防腐能力的环氧基涂料的一种有前途的添加剂。然而,MoS₂在聚合物基体中有聚集的倾向,因为其拥有很大的表面积,而且缺少功能团。为了改善其分散性和与聚合物基体的相容性,需要通过非共价和共价等方式对 MoS₂进行表面改性以制备高性能复合材料。

5 其他纳米材料改性环氧涂料

在环氧树脂成膜过程中,随着溶剂的蒸发会导致涂层内产生微孔缺陷。这使得涂层对腐蚀介质的渗透性更强。此外,长期暴露在腐蚀环境中涂层成分的浸出而导致孔隙的形成,也会加速涂层的损坏和金属的腐蚀^[53]。因此,在环氧涂层中加入纳米填料被认为是改善金属长期腐蚀保护的有效方法。据报道,含有纳米填料(金属有机框架 MOF 材料、共价有机框架 COF 材料、g-C₃N₄、 α -磷酸锆、过渡金属纳米材料、ZnO、Al₂O₃和 Fe₂O₃等)的有机涂层通过改善其阻隔性能,表现出优良的防腐性能^[54]。

5.1 改性水杨醛@ZIF-8/氧化石墨烯环氧复合涂料

类沸石咪唑骨架材料(ZIF-8)具有易于合成、化学

稳定性好、pH 值响应、孔道结构等特点,其研究及应用在近年来受到了广泛的关注并取得了很大进展。Xiong 等^[55]通过将水杨醛@ ZIF-8 纳米粒子固定在氧化石墨烯上,改性水杨醛@ ZIF-8/氧化石墨烯(SZG)纳米片被氨基硅烷-3-氨基丙基三乙氧基硅烷(f-SZG)修饰以改善其性能。在环氧树脂涂层中,XRD 和 FTIR 光谱显示,硅烷改性并不改变 SZG 纳米片的晶体结构。此外,f-SZG 纳米片在 pH=3 和 Al^{3+} 阳离子条件下的化学稳定性证明了腐蚀抑制剂的刺激响应性释放。沉降试验和横截面微观结构证明了与 SZG 纳米片相比,f-SZG 与环氧树脂基体之间有更好的兼容性和更强的界面。较强的粘附强度和较低的粘附损失证明了其对基体的良好粘附性和阻隔能力。

5.2 氨基官能化 g-C₃N₄ 纳米复合材料功能化环氧树脂涂料

Pourhashem 等^[56]通过三聚氰胺的水热处理和碳酸铵存在下的聚合两步缩合反应合成了 g-C₃N₄。研究了 g-C₃N₄ 作为纳米填料在溶剂型环氧涂料中的缓蚀性能。采用胺蒸气化学功能化处理的方法,提高了 g-C₃N₄ 在聚合物基体中的分散质量。用 EIS 评价了 0、0.05%、0.10%、0.30%、0.50% 和 0.70% (质量分数) 胺基官能化 AF g-C₃N₄ 对环氧涂料的耐蚀性影响。在初步的 EIS 研究中,发现含有 0.50% (质量分数) AF g-C₃N₄ 的环氧涂层显示出最高的阻抗模量为 $10\ 650\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。与纯环氧树脂样品 ($913\ \Omega \cdot \text{cm}^2$) 相比,当浸泡时间增加到 48 h 时,环氧/0.5 AF g-C₃N₄ 和纯环氧涂层的阻抗模量分别下降到 $5\ 060$ 和 $744\ \Omega \cdot \text{cm}^2$; 由于 AF g-C₃N₄ 的阻隔性能,纳米复合涂层的腐蚀保护能力更强。因此,AF-g-C₃N₄ 能显著提高环氧涂料的耐蚀性能。

5.3 掺有硝酸铈的氧化铝/聚苯胺环氧涂料

Tavandashti 等^[57]通过化学聚合法合成了掺有硝酸铈缓蚀剂的氧化铝/聚苯胺(PANI)混合纳米粒子,将掺杂了硝酸铈的氧化铝/聚苯胺纳米复合颗粒加入到环氧树脂涂层中。Tafel 极化试验显示,含有掺杂铈的氧化铝/PANI 复合纳米颗粒的涂层(环氧树脂/氧化铝/PANI/Ce)具有最高(最正)的腐蚀电位 ($E_{\text{corr}} = -0.480\ 8\ \text{V}$) 和最低的腐蚀电流密度 ($J_{\text{corr}} = 7.351\ 1 \times 10^{-9}\ \text{A}/\text{cm}^2$),表明该涂层与其他 3 种涂层体系相比具有卓越的腐蚀保护性能。对划痕样品的 EIS 分析也显示,环氧/氧化铝/PANI/Ce 涂层在较低频率下的阻抗值比纯环氧涂层的阻抗值约高 3 个数量级。

5.4 α -磷酸锆(α -ZrP) 功能化水性环氧涂料

二维的 α -磷酸锆纳米片(α -ZrP)具有高长径比和

优异的气体阻隔性能,是有前途的防腐纳米填料之一。Huang 等^[58]通过引入三羟甲基氨基甲烷(Tris)作为剥离剂和缓冲溶液在剥离后的 α -ZrP 纳米片表面进行聚多巴胺(PDA)原位聚合,成功实现了层状 α -ZrP 纳米片的剥离和功能性。然后将功能化的 α -ZrP(f-ZrP)引入水性环氧树脂(WEP)中。添加 1.0% (质量分数) f-ZrP 的 WEP 纳米复合涂层在 NaCl 溶液中浸泡 36 d 后,其耐蚀性能提高, J_{corr} 为 $6.60 \times 10^{-9}\ \text{A} \cdot \text{cm}^2$,比空白 WEP 的低 1 个数量级。表明 f-ZrP/WEP 具有优异的抗腐蚀性能。

5.5 聚多巴胺(PDA) 改性磷酸锆(ZrP) 纳米功能化水性环氧涂料

Sheng 等^[59]制备了 ZrP、聚多巴胺改性 ZrP(PDA-ZrP) 以及由水性环氧树脂(WER)和 PDAZrP 组成的纳米复合膜,这些纳米复合材料已被用于涂覆低碳钢。通过电化学分析和盐雾试验研究其防腐性能,结果表明,PDA 成功地修饰了 ZrP 的表面,导致 ZrP 的结晶度和热稳定性下降,并改善了与 WER 基体的兼容性。PDA-ZrP/WER 涂层在 1.0% 的 PDA-ZrP 负载下表现出极低的腐蚀电流密度 ($1.09 \times 10^{-9}\ \text{A}/\text{cm}^2$),比纯 WER 涂层的 ($5.82 \times 10^{-7}\ \text{A}/\text{cm}^2$) 低约 500 倍,因此,同样的涂层在 310 h 的盐雾试验后,生锈面积要小得多。涂层的阻隔性能得到了极大的改善,导致了良好的防腐性能。

5.6 聚多巴胺装饰的羟基磷灰石(PDA@HAp) 功能化环氧涂料

作为一种生物相容性材料,羟基磷灰石(HAp)在生物体内具有高抗腐蚀性能,因而其应用广泛。Cheng 等^[60]成功合成了聚多巴胺装饰的羟基磷灰石(PDA@HAp),并作为理想的纳米填料用于改善环氧树脂涂层的防腐性能。电化学阻抗光谱显示与纯环氧树脂涂层相比,复合涂层在低频下表现出更高的阻抗值。在 3.5% (质量分数) 的氯化钠溶液中浸泡 50 d 后,与纯环氧树脂涂层相比表现出更高的阻抗值。改性的 HAp 纳米片可以通过增强的阻隔性能和腐蚀抑制作用显著提高环氧树脂涂层的抗腐蚀性能,有望作为纳米材料广泛应用。

5.7 二维共价有机框架材料改性环氧涂料

二维纳米材料增强的有机防腐涂层由于其优越的防腐性能引起了越来越多科技工作者的研究兴趣。然而,强烈的 π - π 和范德瓦尔斯相互作用使得传统的二维纳米材料在涂层制备过程中难以实现在涂层中的均

匀分散。Li 等^[61]在环氧树脂(EP)中引入了二维共价有机框架(2D-COF),以协同实现高分散性并提高环氧树脂(EP)涂层的耐腐蚀性,其中二维共价有机框架(TpPa-1)是由1,3,5-三甲酚(Tp)和对苯二胺(Pa-1)机械化学合成。结果表明,添加的TpPa-1可以有效地提高复合涂层的密实度。这一方面会导致腐蚀介质的扩散速率降低,另一方面也会增强复合涂层与基体之间的附着强度。

5.8 Ti₃C₂/石墨烯/环氧杂化涂料

石墨烯和Ti₃C₂作为纳米碳材料,具有优异的导电、导热和耐磨性能,以其为填料对有机涂层进行掺杂改性具有重要的研究意义。Yan 等^[62]成功地设计并制备了Ti₃C₂/石墨烯杂化体(M-G)的包裹结构,将M-G引入环氧树脂涂层中,得到复合涂层(MG-EP),并将其涂在6082铝合金上。详细评估了其摩擦性能,结果表明,与纯环氧树脂涂层相比,M-G混合体的包裹结构可以明显降低复合涂层的磨损率81%~88%。复合涂层在腐蚀介质中仍能保持良好的防腐性能,因为其整体性可以阻碍腐蚀介质的扩散。Ti₃C₂/石墨烯混合体大大增强了有机涂层的抗腐蚀和摩擦性能,为新型高性能添加剂的设计和应用提供了新的思路。

将石墨烯、二氧化硅、氮化硼、二硫化钼等无机纳米粒子用于改性环氧树脂涂料,主要研究都围绕着提高纳米材料在树脂基体中的分散性展开,最常见的改性方法是在纳米粒子表面或者纳米片层之间进行接枝改性能够与树脂基体产生键合作用的活性基团以提高与树脂的结合力和分散性^[63-65]。从而获得具有优良物理力学性能的新型防腐涂层。

6 展 望

纳米材料改性是一种十分有效的提高工业涂料防腐性能的方法,但目前纳米材料改性环氧树脂涂料的研究还是以理论研究为主,工业化应用尚处于发展阶段,仍需要更高效的纳米改性方法。

(1)对于功能化改性纳米材料,提高纳米材料自身的分散性及与环氧基体之间的界面相容性,仍是改善涂层防腐性能的关键。

(2)利用纳米材料之间的协同增效作用,探索更加高效的改性环氧涂料。

(3)出于环境保护方面考虑,水性化环氧树脂涂料将成为研究和应用的趋势。

(4)发展多功能环境友好型纳米材料改性环氧树

脂涂料,拓展其应用范围,以适应国民经济不同领域的市场需求。

[参 考 文 献]

- [1] KAUSAR A. Performance of corrosion protective epoxy blend-based nanocomposite coatings: a review [J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2020, 59 (6): 658-673.
- [2] QIN C, MULRONEY A T, GUPTA M C. Anti-icing epoxy resin surface modified by spray coating of PTFE Teflon particles for wind turbine blades [J]. *Materials Today Communications*, 2020, 22: 100 770.
- [3] TAO W, HU X, SUN J H, et al. Effects of P - N flame retardants based on cytosine on flame retardancy and mechanical properties of polyamide 6 [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 174: 109 092.
- [4] LV J, ZHU C X, QIU H N, et al. Robust icephobic epoxy coating using maleic anhydride as a crosslinking agent [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105 561.
- [5] NGUYEN A S, NGUYEN T D, THUY T T, et al. Synthesis of conducting PANi/SiO₂ nanocomposites and their effect on electrical and mechanical properties of antistatic waterborne epoxy coating [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019 17 (3): 361-370.
- [6] 刘丹,伍方,赵文杰,等.环氧树脂防腐性能研究进展[J]. *中国材料进展*, 2015,34(11): 852-861.
LIU D, WU F, ZHAO W J, Advance in anticorrosion performance of epoxy resin [J]. *Materials China*, 2015, 34 (11): 852-861.
- [7] SIMON B, LOTHAR V, ROLAND B, et al. New methodical approaches for the investigation of weathered epoxy resins used for corrosion protection of steel constructions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395 : 122 289.
- [8] DING J H, RAHMAN O U, PENG W J, et al. A novel hydroxyl epoxy phosphate monomer enhancing the anticorrosive performance of waterborne Graphene/Epoxy coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 981-991.
- [9] POURALI S, DEGHANIAN C, KOSARI A. In Situ Synthesis of Polyaniline-Camphorsulfonate Particles in an Epoxy Matrix for Corrosion Protection of Mild Steel in NaCl Solution [J]. *Corrosion Science*, 2014, 85: 204-214.
- [10] LI W J, FAN Z B, LI X G, et al. Improved anti-corrosion performance of epoxy zinc rich coating on rusted steel surface with aluminum triphosphate as rust converter [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 135:483-489.
- [11] HUANG H W, WANG H H, XIE Y H, et al. Incorporation of boron nitride nanosheets in zinc phosphate coatings on mild steel to enhance corrosion resistance [J]. *Surface and*

- Coatings Technology, 2019, 374: 935-943.
- [12] CONRADI M, KOCIJANA A, KEK-MERL D, et al. Mechanical and anticorrosion properties of nanosilica - filled epoxy-resin composite coatings [J]. Applied Surface Science, 2014, 292 : 432-437.
- [13] CHEN Y N, REN B H, GAO S Y, et al. The sandwich-like structures of polydopamine and 8 - hydroxyquinoline coated graphene oxide for excellent corrosion resistance of epoxy coatings [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 565: 436-448.
- [14] 于国玲, 陈宛瑶, 王学克, 等. 国内功能涂料的研究进展 [J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(2): 111-115.
YU G L, CHEN W Y, WANG X K, et al. Progress of research on functional paints in China [J]. Electropating and Finishing, 2020, 39(2): 111-115.
- [15] ATTAEI M, VALE M, SHAKOOR A, et al. Hybrid shell microcapsules containing isophorone diisocyanate with high thermal and chemical stability for autonomous self-healing of epoxy coatings [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48 751.
- [16] 于国玲, 陈宛瑶, 王学克. 纳米材料改性环氧树脂涂料的研究进展 [J]. 电镀与涂饰, 2020, 39 (22): 1 594-1 598.
YU G L, CHEN W Y, WANG X K, et al. Research progress of epoxy coatings modified by nanomaterials [J]. Electropating and Finishing, 2020, 39(22): 1 594-1 598.
- [17] LEE Y H, LI S M , TSENG C J, et al. Graphene as corrosion protection for metal foam flow distributor in proton exchange membrane fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(34): 22 201-22 207.
- [18] LAWAL A T. Graphene -based nano composites and their applications.A review [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019,141:111 384-111 400.
- [19] WANG S, LIU W Q, SHI H Y, et al. An amino-terminated polyether-grafted graphene oxide for mechanical and thermal properties reinforcement of waterborne epoxy composites [J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2021, 58: 448-460.
- [20] SHI H Y, LIU W Q, XIE Y K, et al. Synthesis of carboxymethyl chitosan-functionalized graphene nanomaterial for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy coating [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 252: 117 249.
- [21] WU Y M, ZHAO W J, QIANG Y J, et al. π - π interaction between fluorinated reduced graphene oxide and acidizinium ionic liquid: Synthesis and anti - corrosion application [J]. Carbon, 2020, 159: 292-302.
- [22] ZHU X B, YAN Q Q, CHENG L, et al. Self-alignment of cationic graphene oxide nanosheets for anticorrosive reinforcement of epoxy coatings [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124 435.
- [23] ZHU Q S, LI E, LIU X H, et al. Epoxy coating with in-situ synthesis of polypyrrole functionalized graphene oxide for enhanced anticorrosive performance [J]. Progress in Organic Coatings, 2020,140: 105 488.
- [24] YE Y, YANG D P, ZHANG D W, et al. POSS-tetraaniline modified graphene for active corrosion protection of epoxy -based organic coating [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123 160.
- [25] YE Y W, CHEN H, ZOU Y J, et al. Corrosion protective mechanism of smart graphene-based self-healing coating on carbon steel [J]. Corrosion Science, 2020, 174: 108 825.
- [26] YE Y W, ZHANG D W, LIU T, et al. Superior corrosion resistance and self - healable epoxy coating pigmented with silanzied trianiline - intercalated graphene [J]. Carbon, 2019, 142: 164-176.
- [27] YE Y W, ZHANG D W, LI J Y, et al. One-step synthesis of superhydrophobic polyhedral oligomeric silsesquioxane - graphene oxide and its application in anti - corrosion and anti-wear fields [J]. Corrosion Science, 2019, 147: 9-21.
- [28] SHI S E, ZHANG Z M, YU L M. Hydrophobic polyaniline/modified SiO₂ coatings for anticorrosion protection [J]. Synthetic Met, 2017, 233: 94-100.
- [29] XU Y S H, GAO D M, DONG Q, et al. Anticorrosive behavior of epoxy coating modified with hydrophobic nano-silica on phosphatized carbon steel [J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 151: 106 051.
- [30] WANG S, LIU W Q, SHI H Y, et al. Co -modification of nano-silica and lysine on graphene oxide nanosheets to enhance the corrosion resistance of waterborne epoxy coatings in 3.5% NaCl solution [J]. Polymer, 2021, 222: 123 665.
- [31] ZHANG M L, WANG H, NIE T, et al. Enhancement of barrier and anti - corrosive performance of zinc - rich epoxy coatings using nano-silica/graphene oxide hybrid [J]. Corrosion Reviews, 2020, 38: 497-513.
- [32] WANG Z B, WANG Z Y, HU H X, et al. Corrosion Protection Performance of Nano - SiO₂/Epoxy Composite Coatings in Acidic Desulfurized Flue Gas Condensates [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, 25: 3 880-3 889.
- [33] WANG X Y, LIN Z B. Morphologic and synergistic effects of GNP/NS binary-filler-based multifunctional coatings with robust anti - corrosion and hydrophobic properties [J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 157: 106 286.
- [34] RAMEZANZADEH B, HAERI Z, RAMEZANZADEH M. A

- facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO_2 -GO); fabrication of SiO_2 -GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 511-528.
- [35] KANGO S, KALIA S, CELLI A, et al. Surface Modification of Inorganic Nanoparticles for Development of Organic-Inorganic Nanocomposites - A Review [J]. *Prog Polym Sci*, 2013, 38(8): 1 232-1 261.
- [36] LI L H, CHEN Y. Atomically Thin Boron Nitride: Unique Properties and Applications [J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 2 594-2 608.
- [37] OSHIMA C, NAGASHIMA A. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces [J]. *Condens Matter*, 1997, 9: 1.
- [38] CUI M J, REN S M, QIN S L, et al. Processable poly(2-butylaniline)/hexagonal boron nitride nanohybrids for synergistic anticorrosive reinforcement of epoxy coating [J]. *Corrosion Science*, 2018, 131: 187-198.
- [39] WAN P Y, ZHAO N, QI F G, et al. Synthesis of PDA-BN@f- Al_2O_3 hybrid for nanocomposite epoxy coating with superior corrosion protective properties [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 146: 105 713.
- [40] YANG Z W, XIAO G Q, CHEN C L, et al. Synergistic decoration of organic titanium and polydopamine on boron nitride to enhance fire resistance of intumescent waterborne epoxy coating [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 621: 126 561.
- [41] WU Y Q, HE Y, CHEN C L, et al. Non-covalently functionalized boron nitride by graphene oxide for anticorrosive reinforcement of water-borne epoxy coating [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 587: 124 337.
- [42] WU Y Q, HE Y, ZHOU T G, et al. Synergistic functionalization of h-BN by mechanical exfoliation and PEI chemical modification for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105 541.
- [43] SHI H Y, LIU W Q, LIU C H, et al. Polyethylenimine-assisted exfoliation of h-BN in aqueous media for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105 591.
- [44] ZHAO G, ZHANG F, WU Y, et al. One-step exfoliation and hydroxylation of boron nitride nanosheets with enhanced optical limiting performance [J]. *Adv Opt Mater*, 2016 (4): 141-146.
- [45] LOPEZ S O, LEMBKE D, KAYCI M, et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS_2 [J]. *Nat. Nanotechnol*, 2013(8): 497-501.
- [46] LEE Y H, ZHANG X Q, ZHANG W, et al. Synthesis of Large-Area MoS_2 Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition [J]. *Adv. Mater*, 2012, 24: 2 320-2 325.
- [47] JING Y, WANG P, YANG Q, et al. Molybdenum disulfide with poly(dopamine) and epoxy groups as an efficiently anticorrosive reinforcers in epoxy coating [J]. *Synth Met*, 2020, 259: 116 249.
- [48] WU Y Q, HE Y, CHEN C L, et al. MoS_2 -CNFs composites to enhance the anticorrosive and mechanical performance of epoxy coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 129: 178-126.
- [49] LIU Y, ZHANG S H, HE Y, et al. APTES Modification of Molybdenum Disulfide to Improve the Corrosion Resistance of Waterborne Epoxy Coating [J]. *Coatings*, 2021, 11: 178.
- [50] JING Y J, WANG P Q, YANG Q B, et al. Molybdenum disulfide with poly(dopamine) and epoxy groups as an efficiently anticorrosive reinforcers in epoxy coating [J]. *Synthetic Metals*, 2020, 259: 116 249.
- [51] CHEN C L, HE Y, XIAO G Q, et al. Two-dimensional hybrid materials: MoS_2 -RGO nanocomposites enhanced the barrier properties of epoxy coating [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 5: 11-21.
- [52] XIA Y Q, HE Y, CHEN C L, et al. MoS_2 nanosheets modified SiO_2 to enhance the anticorrosive and mechanical performance of epoxy coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 316-327.
- [53] BEHZADNASAB M, MIRABEDINI S M, ESFANDEH M. Corrosion protection of steel by epoxy nanocomposite coatings containing various combinations of clay and nanoparticulate zirconia [J]. *Corros Sci*, 2013, 75: 134-141.
- [54] RASHVAND M, RANJBAR Z. Effect of nano-ZnO particles on the corrosion resistance of polyurethane-based waterborne coatings immersed in sodium chloride solution via EIS technique [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76: 1 413-1 417.
- [55] XIONG L L, YU M, LI Y Q, et al. Modified salicylaldehyde@ZIF-8/graphene oxide for enhancing epoxy coating corrosion protection property on AA2024-T3 [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105 562.
- [56] POURHASHEM S, RASHIDI A, ALAEI M, et al. Developing a new method for synthesizing amine functionalized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets for application as anti-corrosion nanofiller in epoxy coatings [J]. *SN Applied Sciences*, 2018(1): 1-11.

- Switched off Cathodic Protection [J]. Protection of Metals, 2001, 37(3):262-267.
- [26] BURSTEIN G T, ILEVBARE G O. The effect of specimen size on the measured pitting potential of stainless steel [J]. Corrosion Science, 1996, 38(12):2 257-2 265.
- [27] NACE. CP 3- Cathodic Protection Technologist [M]. Houston; NACE, 2005; 1-401.
- [28] FUNK D, HILDEBRAND H, PRINZ W, et al. Corrosion and Cathodic Protection of Unalloyed Steel in Sand Soil [J]. Mater Corros. 1987, 38: 719-724.
- [29] BARLO T J. "Field Testing the Criteria for Cathodic Protection of Buried Pipelines"; PRCI Report [R]. Washington; American Gas Association, Pipeline Research Committee, PR-208-163, 1994.
- [30] 中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司, GB/T 21246-2007 埋地钢质管道阴极保护参数测量方法 [S]. CPE Southwest Company, Measurement Method for Cathodic Protection Parameters of Buried Steel Pipelines: GB/T 21246-2007 [S].
- [31] BS EN ISO 15589-1:2017, Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Cathodic protection of pipeline systems [S].
- [32] NACE TM0497-2018, Measurement techniques related to criteria for cathodic protection on underground or submerged metallic piping systems [S].
- [33] BRENN A, BERETTA S, UGLIETTI R, et al. Cathodic protection monitoring of buried carbon steel pipeline: measurement and interpretation of instant-off potential [J]. Corrosion Engineering Science and Technology, 2017, 52: 1-8.
- [34] DU Y, LIANG Y, TANG D, et al. Discussion on AC Corrosion Rate Assessment and Mechanism for Cathodically Protected Pipelines [J]. Corrosion, 2021, 77(6): 600-617.
- [35] ANGST U, ELSENER B, MYRDAL R, et al. Diffusion potentials in porous mortar in a moisture state below saturation [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(28): 8 545-8 555.
- [36] MYRDAL R. Phenomena That Disturb the Measurement of Potentials in Concrete; Corrosion/1996 [C]. Houston; NACE, 1996; paper, No 339.
- [37] ANGST U, Øystein V, MYRDAL R. Diffusion potentials as source of error in electrochemical measurements in concrete [J]. Materials and Structures, 2009, 42: 365-375.
- [38] ANGST U, Büchler B, MARTIN B, et al. Cathodic protection of soil buried steel pipelines-a critical discussion of protection criteria and threshold values [J]. Materials and Corrosion, 2016, 67(11): 1 135-1 142.
- [39] JOOS D, Büchler M. An Objective Discussion of Cathodic Protection Criteria Based on Literature Data; Proc. CEOCOR International Congress/2017 [C]. Luxembourg; CEOCOR, 2017; paper No 18. [编校:范宏义]
-
- (上接第 165 页)
- [57] TAVANDASHTI N P, ALMAS S M, ESMAEILZADEH E. Corrosion protection performance of epoxy coating containing alumina/PANI nanoparticles doped with cerium nitrate inhibitor on Al - 2024 substrates [J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 152: 106 133.
- [58] HUANG H W, LI M L, TIAN Y Q, et al. Exfoliation and functionalization of α - zirconium phosphate in one pot for waterborne epoxy coatings with enhanced anticorrosion performance [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 138: 105 390.
- [59] SHENG X X, MO R B, MA Y, et al. Waterborne Epoxy Resin/Polydopamine Modified Zirconium Phosphate Nanocomposite for Anticorrosive Coating [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2019, 58, 36: 16 571-16 580.
- [60] CHENG L, WU H, LI J, et al. Polydopamine modified ultrathin hydroxyapatite nanosheets for anti - corrosion reinforcement in polymeric coatings [J]. Corrosion Science, 2021, 178: 109 064.
- [61] LI W, ZHANG X Y, ZHANG C Y, et al. Exploring the corrosion resistance of epoxy coated steel by integrating mechanochemical synthesized 2D covalent organic framework [J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 157: 106 299.
- [62] YAN H, ZHANG L, LI H, et al. Towards high-performance additive of Ti_3C_2 /Graphene hybrid with a novel wrapping structure in epoxy coating [J]. Carbon, 2020, 157: 217-233.
- [63] Byczyński Ł, DUTKIEWICZ M, JANUSZEWSKI R, et al. Epoxy coatings with increased hydrophobicity modified by isocyanurate containing siloxane [J]. Materials Today Communications, 2020, 24: 101 001.
- [64] SOUTO C L F, SOARES B G. Polyaniline/carbon nanotube hybrids modified with ionic liquids as anticorrosive additive in epoxy coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 143: 105 598.
- [65] Fernández-álvarez M, VELASCO F, BAUTISTA A. Epoxy powder coatings hot mixed with nanoparticles to improve their abrasive wear [J]. Wear, 2020, 448/449: 203 211. [编校:范宏义]