

文章编号:2095-0411(2017)02-0023-06

石墨烯防腐涂料研究进展

赵书华^{1,2}, 陈 玉¹, 王树立^{1,2}, 饶永超^{1,2}, 史小军³, 刘飞飞¹, 陈 宏¹

(1. 常州大学 石油工程学院, 江苏 常州 213016; 2. 江苏省油气储运技术重点实验室(常州大学), 江苏 常州 213016; 3. 江南石墨烯研究院, 江苏 常州 213149)

摘要: 腐蚀是影响管道系统可靠性及使用寿命的主要问题, 因此选择和使用合理的防腐涂料, 对管道的安全运行、使用寿命及降低经济成本都具有十分重要的意义。石墨烯具有尺寸小、导电性好、硬度高等优点, 在防腐涂料中添加石墨烯, 可以显著提高涂料的防腐性能。对石墨烯防腐涂料研究进展及防腐性能进行综述, 数据表明: 石墨烯防腐涂料相比于其他防腐涂料耐盐雾性提高 20% 左右, 导电性提高 1~2 个数量级, 抗菌性提高 50% 左右, 附着力和耐冲击性都有不同程度的提高。

关键词: 涂料; 石墨烯; 锌粉; 防腐

中图分类号: TG 174

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2017.02.005

Research Progress in Anti-Corrosion Coatings Containing Graphene

ZHAO Shuhua^{1,2}, CHEN Yu¹, WANG Shuli^{1,2}, RAO Yongchao^{1,2}, SHI Xiaojun³,
LIU Feifei¹, CHEN Hong¹

(1. School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, China; 3. Jiangnan Graphene Research Institute, Changzhou 213149, China)

Abstract: Corrosion problems are the key factors affecting reliability and service life of the pipeline system. The selection and use of anticorrosive coating is important for the pipeline, such as safety, service life and cost. Graphene has advantages of small size, good conductivity and high hardness, adding graphene into coating improving property of anti-corrosion. This paper studies the development and anticorrosion properties of anti-corrosion coatings containing graphene and the data showed that spray resistance increased about 20%, conductivity improved 1—2 orders of magnitude, antimicrobial properties increased about 50%, adhesion and impact resistance also were improved compared to the other anticorrosive coatings.

Key words: coating; graphene; zinc; anti-corrosion

目前, 石油和天然气是我国的主要能源, 管道运输是石油和天然气运输的主要方式之一, 并多以埋地管道运输为主, 埋地金属管道受土壤环境的影响, 容易发生腐蚀破坏, 造成油气泄漏, 进而引发爆炸、火灾和环境污染等严重后果。据统计, 近年来全世界平均每年因腐蚀造成的经济损失高达 1 万亿美元, 约为地震、水灾、台风等自然灾害造成经济损失总和的 6 倍, 占全部国民生产总值的 2%~4%^[1]。2014 年我国腐蚀损失

收稿日期: 2016-04-17。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51176015); 江南石墨烯研究院开放课题(SMKF201502)。

作者简介: 赵书华(1965—), 男, 山东东阿人, 高级实验师, 主要从事油气储运与管道防腐研究。通讯联系人: 王树立(1957—), E-mail: wsl@cczu.edu.cn

超过 2 万亿,为自然灾害的 4 倍,平均每个中国人每年都要承担 1 000 元以上的腐蚀损失。目前最有效最直接的防腐蚀方法就是在金属表面涂刷防腐涂料,来防止或减缓金属的腐蚀。常用的防腐涂料主要有红丹防锈漆、醇酸树脂涂料、环氧树脂涂料、聚氨酯涂料、丙烯酸树脂涂料、富锌涂料。富锌涂料因具有独特的电化学保护性和致密屏蔽性被用于油罐和管道的重防腐底漆。富锌底漆分为有机和无机两种,有机富锌底漆由于功能单一,且不是环境友好型产品^[2],发展受限;而无机富锌涂料虽具有无毒、安全、环保的优势,且耐溶剂性、耐热性和防腐蚀性优异,但也存在涂膜强度和耐冲击性能较差,涂膜表面凹凸不平且孔隙较多等缺点,使其广泛应用也受到一定限制^[3]。因此,寻找和开发性能更好,经济环保型的新配方防腐涂料一直是防腐工作者努力的方向和目标。石墨烯的发现及其在无机富锌涂料中的应用,即保留了无机涂料安全环保的优势,又改善了涂料的防腐性能,推动了涂料工业的发展。

1 石墨烯

石墨烯是目前人类已知最硬、最薄的纳米新材料,是一种由碳原子以 sp^2 杂化连接形成的六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜,2004 年由英国曼彻斯特大学物理学教授 Andre Geim 首次从石墨中成功分离出来^[4-5],在新能源、新材料、电子信息、航空航天等领域有着非常大的研究和应用价值,受到科技界、政府、企业的重视与追捧。石墨烯的制备可分为物理法和化学法,物理方法主要有机械分离法、取向附生法,化学方法主要有电弧放电法、化学剥离法、氧化还原法和化学气相沉积法,其中,氧化还原法和化学气相沉积法是目前在涂料生产过程中制备石墨烯的主要方法。

石墨烯是具有强度超高的硬度和强度,优良的导热导电性。石墨烯的杨氏模量约为 1 100 GPa,断裂强度为 130 GPa,比最好的钢铁还要高 100 倍^[6]。石墨烯导热系数高达 5 000 W/(m·K),比常见金属,如金、银、铜等高 10 倍以上^[7]。石墨烯稳定的晶格结构使其具有优异的导电性能,其中电子的运动速度达到了光速的 1/300,远远超过了电子在一般导体中的运动速度^[8]。另外,石墨烯还具有较大的比表面积及良好的韧性和屏蔽性。这些特点和优势使石墨烯应用到管道防腐底漆中成为可能。

2 石墨烯在防腐涂料中的应用进展

石墨烯添加涂料中的方式有 2 种:①直接将石墨烯添加到涂料中,起防腐和导电等功能;②先将石墨烯与聚合物树脂或者其他功能性的纳米材料复合后,再添加到涂料中。

石墨烯在有机涂料中的研究较早。主要研究分为石墨烯涂料的制备和石墨烯涂料的性能研究两个方面。Prasai 等^[9]发明了制取石墨烯涂料的 2 种方法:①气相沉积法直接以需要保护的金属为衬底制备石墨烯涂层,②石墨烯涂层利用聚甲基丙烯酸甲酯为中间介质,转移到需要保护的金属上。试验发现:方法 1 制备的石墨烯涂料可以将金属的抗腐蚀性能提高 20 倍;方法 2 制备的涂料可以使金属的抗腐蚀性能提高 4 倍,特别适用于无法用第一种方法制取的涂料。Liu^[10]将石墨烯添加到水性环氧涂料中,对石墨烯环氧涂料防腐性能进行综合评价,通过开路电位和塔菲尔曲线测试结果,表明石墨烯的添加质量分数为 0.5% 时,涂料性能综合指数最高,且比纯环氧树脂防腐涂料效果好。Yu 等^[11]将石墨烯和 Al_2O_3 杂成片状添加物,添加到环氧树脂涂料中,石墨烯具有较高的防腐蚀性, Al_2O_3 具有抗氧化性,在自然环境下保持涂料的稳定性,复配的涂料防腐性能好,稳定性高。王耀文^[12]将石墨烯和聚苯胺添加到环氧树脂涂料中,可以防止和减少涂层中的孔隙和凹陷,实验通过对涂膜的厚度、涂膜的外貌微观扫描图、附着力、3.5% 盐水浸泡实验、塔菲尔极化曲线等方面进行测试,可以得出加入石墨烯能有效提高涂层的防腐蚀性能。

石墨烯在无机涂料中的应用研究刚刚起步,沈海斌等^[13]研究表明:用石墨烯代替金属铬添加达克罗涂料中,涂层的耐热性和耐腐蚀性都有提高,更重要的涂料在提高防腐性能的同时,可以消除重金属铬对环境的污染,使涂料具有绿色环保的价值。唐长林等^[14]将石墨烯添加到无机硅酸盐涂料中,测定涂层的附着力,在不进行表面喷砂处理情况下,附着力等级由 4 级提高到 0 级,其效果等同于金属表面经过喷砂处理或进行腐蚀粗糙化处理后无机涂料的附着力等级。由此,施工过程中无需喷砂处理,大大简化了施工难度。万春玉等^[15]将石墨烯添加到无机防腐涂料中,涂料防腐性能大大高,在涂覆量仅有 100~150 mg/dm² 的情况下,抗盐雾能力可高达 1 200 h。常州大学王树立等^[16]将氧化石墨烯添加到无机硅酸盐防腐涂料并添加凹凸

棒土作为石墨烯和锌粉分散剂,减少了团聚现象的发生,涂料的附着力和耐盐雾性都大幅提高。

3 性能分析

石墨烯有机涂料大部分以环氧树脂、丙烯酸树脂等为成膜物质,需要苯、二甲苯等有机溶剂为稀释剂,固化过程中 VOC(挥发性有机化合物)排放到空气中,虽然达到国家排放标准,但是也会造成环境的污染和对动植物的生命产生危害。石墨烯无机涂料一般以硅酸盐为成膜物质,以水为溶剂,固化过程中 VOC 排放量极低,而且可以明显改善并提高无机防腐涂料防腐性能、防腐效果。

3.1 耐盐雾性能

将涂刷无机富锌涂料试件 1 和涂刷石墨烯涂料的试件 2 放入盐雾箱中,观察涂层的起泡和锈蚀情况如图 1 所示^[12]。

由图 1 可以看出:涂刷无机富锌涂料的试件 1,随着放入盐雾箱天数的增加,起泡数目逐渐增多,而且随着时间的增加,气泡数目增加的越来越快,气泡周围出现的腐蚀斑点越来越多。主要原因是无机富锌涂料存在孔隙,氧气分子和水分子渗透到试件表面,进而造成腐蚀。涂刷石墨烯涂料的试件 2,在涂料中加入石墨烯后,降低了锌粉的含量,涂层固化后表面缩孔现象减少,切断了一部分分子进入试件表面的途径。同时由于石墨烯尺寸小能够填充到涂层的孔隙中,有效阻止了腐蚀分子进入^[17]。无机涂料添加石墨烯前后,涂料 SEM 电镜扫描图见图 2。

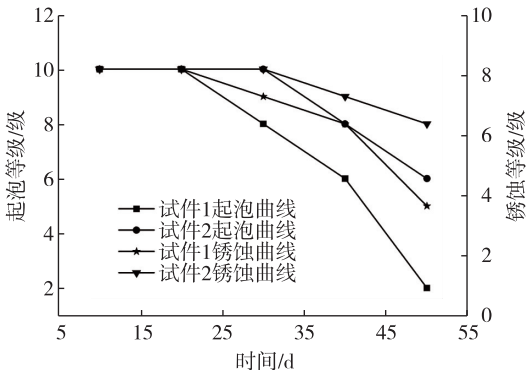


图 1 石墨烯涂层和无机富锌涂层鼓泡和锈蚀等级

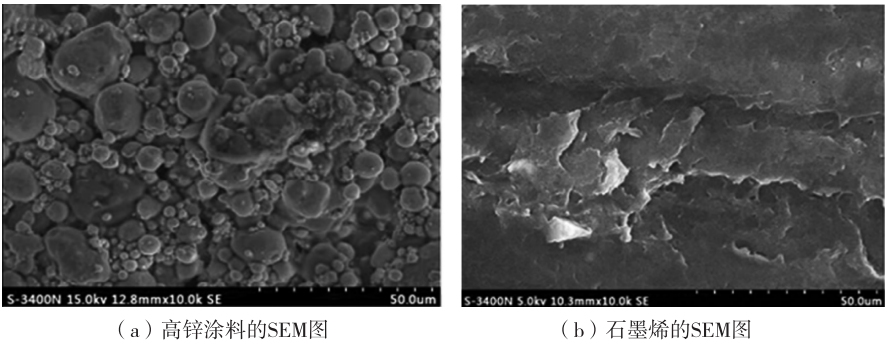


图 2 石墨烯添加前后涂层的 SEM 照片

由图 2 可以看出,无机富锌涂层存在孔隙和细微裂纹,石墨烯涂层质地均匀、密实,呈层片状结构^[18]。将石墨烯添加到涂料中,其层片状结构对其他分子进入试件表面有物理屏蔽作用,可以大大减少气体分子、水分子对试件表面造成腐蚀的机率。

3.2 导电性能

导静电涂料是指表面电阻为 $10^6 \sim 10^9 \Omega$ 具有防静电作用的防腐涂料,如储罐、井架等大型工业设备设施均需要涂刷抗静电防腐涂料。导静电涂料主要依靠导电介质,降低电阻率,使积聚的静电荷能被导走。同样,管道涂刷的底漆具有导电性,在绝缘面漆破损的情况下,外加强制电流就能通过导电底漆立即对管道进行阴极保护,否则腐蚀因子透过面漆破损点对底漆腐蚀,直到底漆破损管道裸漏,外加强制电流才能对管道进行阴极保护。另一方面管道在穿越河流、隧道等复杂地形时,会出现阴极保护系统保护不上的现象,涂层出现破损点时,腐蚀因子渗入底材表面,金属失去的电子会通过周围底漆涂层导电填料传递到底漆表面,

隔开阴极和阳极反应场所,从而抑制阴极反应和阳极反应的发生。综上所述管道底漆的导电性对防腐起到重要作用。

无机富锌涂料以锌粉为导电填料具有较好的导电性能,但是锌粉密度大,在涂料中易沉降、易氧化,导致涂层导电性能下降甚至丧失。石墨烯晶格稳定,具有良好的导电性能,电子的运动速度达到了光速的 $1/300$,远远超过了电子在一般导体中的运动速度。涂刷石墨烯防腐涂料,当管道出现破损点时,石墨烯快速将阳极反应 Fe 失去的电子传递到涂料的表面,此时,阳极反应发生在试件表面,阴极反应发生在在涂料表面。这样,阴极反应生成的 OH^- 与阳极反应生成的 Fe^{3+} 不再生成新的物质, Fe^{3+} 不断在阳极积累,抑制阳极反应的进行,也就是降低了 Fe 的溶解^[12]。涂刷石墨烯涂料前后,管道腐蚀的原理见图 3。

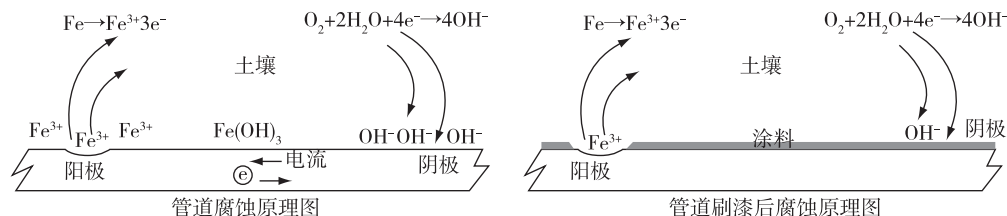


图 3 管道腐蚀原理图

经试验测得,普通导电涂料的表面电阻率为 $10^6 \sim 10^9 \Omega$,无机富锌涂料(锌含量 $\geq 75\%$)的表面电阻率大致在 $10^3 \sim 10^8 \Omega$ 之间,石墨烯含锌防腐涂料(石墨烯含量为 $0.1\% \sim 1\%$)的表面电阻率在 $10^3 \sim 10^6 \Omega$ 之间^[19]。由此以看出,石墨烯涂料和无机富锌涂料都具有良好的导电性,石墨烯含锌防腐涂料的导电性比无机富锌涂料提高了 $1 \sim 2$ 个数量级,优良的导电性使石墨烯涂料既可以作为管道底漆,还可以作为储罐、井架等场所的防静电涂料。

3.3 机械性

埋地管道的使用年限受环境因素影响较大,尤其在山区石方段、碎石土壤、定向穿越和粘土地区、植物根系发达地区对防腐涂层的机械性能要求很高。

无机富锌涂料是以硅酸盐为主要成膜物质,以锌粉为主要的填料,干燥后涂层呈脆性,附着力不强,耐冲击性较差^[20-21]。管道在搬运、填埋等施工作业时,或者埋地管道受到地面的振动、碾压时,涂层因受外力会出现剥离、甚至脱落,造成防腐层破坏失效,严重影响涂层的防腐效果和管道的使用年限。

石墨烯涂料中因石墨烯尺寸小,比表面积大,表面能大,表面吸附力强,在底材表面形成网状结构,增强了涂层与底材的吸附作用,大大提高了涂层的附着力。另外石墨烯硬度高,层间具有润滑作用,大大提高了涂料的机械强度、耐冲击性、柔韧性等性能,涂料添加石墨烯前后附着力和耐冲击力的性能^[22]见表 1。

从表 1 中数据可以看出,防腐涂料添加石墨烯涂料后机械性能明显增强,附着力可提高 30% 左右,耐冲击性可提高 10% 。由此可见,石墨烯涂料可有效降低埋地管道施工的难度,增强涂层的防腐效果,延长管道的使用年限。

表 1 涂料的主要机械性能

涂料种类	附着力/MPa	耐冲击性/cm
未添加石墨烯涂料	5.1	45
石墨烯涂料	6.9	50

3.4 抗菌性能

随着海洋采油设备和海底管道的不断增多,海洋防腐体系急需完善。海洋环境不仅腐蚀性强,而且海洋动物、植物、微生物常聚集于海水中造成海洋生物污损,所以应用于海洋环境的防腐涂料应具备防污抗菌性。

石墨烯涂料具有优良的防污抗菌性。对石墨烯抗菌性的首次报道是 2010 年中国科学院黄庆课题组^[23],他们发现,氧化石墨烯对大肠杆菌细胞膜的机械切割破坏,氧化石墨烯悬液在与大肠杆菌在培养基孵育 2h 后,细菌存活率仅有 10% 。2012 年 Liu 等^[24]通过对石墨烯及其衍生物抗菌性的研究,得出石墨烯抗菌性通过以下 3 个步骤完成:首先细菌黏附在材料上,然后石墨烯通过尖锐的边角切割细胞膜,接着氧自由基诱发的氧化损伤最终导致细菌死亡。2013 年 Tu 等^[25]通过研究提出了新的石墨烯抗菌机理:石墨烯的

抗菌性还可通过提取细胞膜上的磷脂分子,破坏细胞膜而杀死细菌。将石墨烯涂料和普通防腐涂料分别涂在试件上,放在显微镜下观察细菌数量,通过对比,石墨烯防腐涂料具有良好的抗菌性,试验结果^[26-29]见表 2。

由表 2 可以看出,添加了石墨烯的防腐涂料抗菌性能明显提高,而且随着涂层中石墨烯含量的增加抗菌效果也随之增强。

3.5 经济性能

石墨烯涂料无疑是一种较为理想的防腐涂料。由于受到石墨烯生产技术、能力和成本的限制,石墨烯涂料的生产制造成本要高于普通涂料,使其推广应用受到很大的制约^[30-31]。根据市场测算,目前市场石墨烯的价格在 2 万元/kg 左右,按 0.1%~1%的石墨烯添加量,相比于无机防腐涂料大约增加 15~150 元/kg 经济投入。但随着石墨烯技术不断提高、研究不断深入、应用日益成熟,生产成本会逐渐降低,石墨烯涂料的经济性必然会趋向合理化。

表 2 涂层的抗菌率

涂料种类	抗菌率/ %
裸钢	5
无机富锌防腐涂料	35
0.5%石墨烯涂料	75
1%石墨烯涂料	90

4 结 论

石墨烯具有较高的强度和硬度,良好的导电性能和片状搭接性能,这使得石墨烯防腐涂料与其他防腐涂料相比在耐盐雾性、导电性、机械性能、抗菌性方面具有明显的优势。石墨烯防腐涂料不但适用于石油天然气输送、石油化工、桥梁工程和造船行业等强腐蚀性环境同时也适用于山区石方段、碎石土壤、定向穿越、海底管道等苛刻的腐蚀环境,是一种非常理想的新型防腐涂料。但是也存在以下问题需要继续深入研究:①石墨烯在涂料中的分散技术尚未成熟,存在分散不均匀、易团聚的现象,有效的分散剂和分散技术需要科研工作者继续探索;②受到石墨烯生产技术和能力的限制,目前石墨烯涂料的成本较高,经济性稍差,如何大批量低成本制备石墨烯,降低石墨烯涂料的生产成本,是下一步亟需解决的问题。

参考文献:

[1]曲颖.国内外重防腐涂料现状及发展方向[J].化学工业,2013(8):25-34.

[2]魏勇,李瑞玲.富锌涂料的研究进展[J].涂料技术与文摘,2008(6):6-8.

[3]齐杉.改性硅酸盐水性无机富锌防腐涂料的研究[D].沈阳:沈阳工业大学,2015.

[4]NOVOSELOV K S,JIANG D,SCHEDIN F,et al.Two-dimensional atomic crystals[J].Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,2005,102(30):10451-10453.

[5]徐娟,薛宇飞,王国鑫,等.柔性氢氧化镍/石墨烯膜的制备及超电容性能研究[J].常州大学学报(自然科学版),2015,27(3):7-12.

[6]LEE C,WEI X,KYSA J W,et al.Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer grapheme[J].Science,2008,321(5887):385-388.

[7]BALANDINA A,GHOSH S,BAO W,et al.Superior thermal conductivity of single-layer grapheme[J].Nano Letters,2008,8(3):902-907.

[8]NOVOSELOV K S,GEIMA K,MOZOV S,et al.Electric field effect in atomically thin carbon films[J].Science,2004,306(5696):666-669.

[9]PRASAI D,TUBERQUIA J,HARLR R,et al.Graphene: Corrosion inhibiting coating[J].ACS Nano,2012,6(2):1102-1108.

[10]LIU S,GU L,ZHAO H C,et al.Corrosion resistance of graphene-reinforced waterborne epoxy coatings[J].Science & Technology,2015,32(6):1223-1230.

[11]YU Y H,LIN Y,LING C H,et al.High-performance polystyrene/graphene based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties[J].Polymer Chemistry,2014,5(2):535-550.

[12]王耀文.聚苯胺与石墨烯在防腐涂料中的应用[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2012.

[13]沈海斌,刘琼馨,瞿研.石墨烯在涂料领域中的应用[J].涂料技术与文摘,2014,35(8):20-22.

[14]宁波墨西科技有限公司.一种石墨烯无机涂料及其使用方法:201310131419.6[P].2013-09-04.

[15]常州君合科技有限公司.无机防腐涂料及其制备方法和使用方法:201410077551.8[P].2014-06-11.

- [16]王树立,康甜甜,饶永超,等.一种复合型水性无机防腐涂料及制备方法:104877402A[P].2015-09-02.
- [17]SCHRIER 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):5763-5768.
- [18]BIMAL P S,BIKASH K J,SARAMA B,et al.Development of oxidation and corrosion resistance hydrophobic graphene oxide-polymer composite coating on copper[J].Surface & Coatings Technology,2013,232:475-481.
- [19]刘承泰.导电填料在环氧防静电涂料中的应用研究[C]//2013 年中国涂料工业协会防腐涂料分会年会暨第二届中国涂料技术创新高峰论坛论文集.长沙:中国涂料工业协会,2013:183-186.
- [20]BUNCH J S,VERBRIDGE S S,AIDEN J S,et al.Impermeable atomic membranes from graphene sheets[J].Nano Lett, 2008(8):2458-2462.
- [21]杜存山.水性无机富锌涂料施工时注意事项[J].涂料工业,2003,33(6):32-33.
- [22]蓝席建,周福根,冯伟东,等.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.
- [23]HU W,PENG C,LUO W,et al.Graphene-based anti-bacterial paper[J].ACS Nano,2010,4(7):4317-4323.
- [24]LIU S,ZENG T H,HOFMANN M,et al.Antibacterial activity of graphite,graphite oxide,graphene oxide and reduced graphene oxide:membrane and oxidative stress[J].ACS Nano,2011,5(9):6971-6980.
- [25]TU Y,LYU M,XIU P,et al.Destruction of phospholipids from Escherichia coli membranes by graphene nanosheets[J].Nat Nano,2013,8(8):594-601.
- [26]岳鑫.新型纳米复合海洋防腐防污涂料的制备及性能研究[D].天津:天津大学,2014.
- [27]KAVITHA T, GOPALAN A I, LEE K P, et al. Glucose sensing, photocatalytic and antibacterial properties of graphene-ZnO nanoparticle hybrids[J]. Carbon, 2012, 50(8): 2994-3000.
- [28]MA J, ZHANG J, XIONG Z, et al. Preparation, characterization and antibacterial properties of silver-modified graphene oxide[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3350-3352.
- [29]唐楠楠.纳米氧化锌颗粒抗菌修饰及在光固化涂料中的应用研究[D].北京:北京化工大学,2014.
- [30]RAMAN R K S, BANERJEE P C, LOBO D E, et al. Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating[J]. Carbon, 2012, 50(11): 4040-4045.
- [31]ZHOU X, XIE J, YANG J, et al. Improving the performance of lithium-sulfur batteries by graphene coating[J]. Journal of Power Sources, 2013, 243: 993-1000.

(责任编辑:殷丽莉)