



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105802441 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(21)申请号 201410841675.9

C09D 175/14(2006.01)

(22)申请日 2014.12.30

C09D 161/20(2006.01)

(71)申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

C09D 5/08(2006.01)

C09D 7/12(2006.01)

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72)发明人 余海斌 刘栓 赵海超 顾林 戴雷

(74)专利代理机构 北京中政联科专利代理事务所(普通合伙) 11489

代理人 郭晓华

(51)Int. Cl.

C09D 163/00(2006.01)

C09D 133/00(2006.01)

C09D 175/04(2006.01)

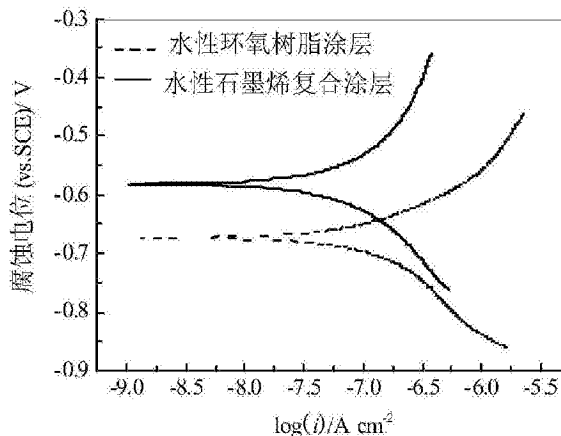
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

一种水性石墨烯复合涂层、水性石墨烯复合涂料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种水性石墨烯复合涂料,其由水性树脂、石墨烯、苯胺低聚物衍生物、水及涂料助剂组成,在水性石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为0.01%~4%,该石墨烯通过与苯胺低聚物衍生物形成 $\pi-\pi$ 键而均匀分散于所述水性树脂中。本发明还提供了一种水性石墨烯复合涂料的制备方法和水性石墨烯复合涂层。



1. 一种水性石墨烯复合涂料,其特征在于,其由水性树脂、石墨烯、苯胺低聚物衍生物、水及涂料助剂组成,在水性石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为 0.01%~4%,该石墨烯通过与苯胺低聚物衍生物形成 $\pi-\pi$ 键而均匀分散于水中。

2. 根据权利要求 1 所述水性石墨烯复合涂料,其特征在于,所述苯胺低聚物衍生物与石墨烯的质量比为 1:10~10:1。

3. 根据权利要求 1 所述水性石墨烯复合涂料,其特征在于,所述石墨烯的直径为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述水性石墨烯复合涂料,其特征在于,所述苯胺低聚物衍生物为带有功能团的苯胺低聚物,所述功能团包括羧基、烷基、磺酸基、磷酸基、环氧基团、聚乙二醇基团和 / 或聚乙烯醇基团,所述苯胺低聚物为苯胺三聚体、苯胺四聚体、苯胺五聚体、苯胺六聚体中的一种或组合。

5. 根据权利要求 1 所述水性石墨烯复合涂料,其特征在于,所述水性树脂为水性环氧树脂、水性丙烯酸树脂、水性聚氨酯树脂、水性丙烯酸聚氨酯树脂和水性氨基树脂中的一种或组合。

6. 根据权利要求 1 所述水性石墨烯复合涂料,其特征在于,所述涂料助剂包括防沉剂、消泡剂和流平剂,所述防沉剂为气相二氧化硅、聚酰胺蜡和有机膨润土中的一种或组合,所述消泡剂为二甲基硅油、醚酯化合物、改性矿物油、聚氧乙基甘油醚、小分子金属有机物和改性有机硅聚合物中的一种或组合,所述流平剂为乙二醇丁醚、醋丁纤维素、聚丙烯酸酯类、硅油、羟甲基纤维素、聚二甲基硅烷、聚甲基苯基硅氧烷和改性有机硅化合物中的一种或组合。

7. 一种水性石墨烯复合涂料的制备方法,其包括以下步骤:

将等摩尔量的苯胺低聚物衍生物和碱溶解于水,得到混合物 A;

向所述混合物 A 中加入石墨烯,使苯胺低聚物衍生物与石墨烯混合均匀并在苯胺低聚物衍生物与石墨烯之间形成 $\pi-\pi$ 键得到石墨烯分散液;

提供一水性树脂,向所述水性树脂中加入所述石墨烯分散液并混合均匀,得到混合物 B;

向所述混合物 B 中加入涂料助剂,得到水性石墨烯复合涂料,

其中,在所述水性石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为 0.01%~4%。

8. 根据权利要求 7 所述水性石墨烯复合涂料的制备方法,其特征在于,所述碱为氢氧化钠、三乙胺、氢氧化钾和氨水中的一种。

9. 一种水性石墨烯复合涂层,其特征在于,其由水性树脂、石墨烯、苯胺低聚物衍生物及涂料助剂组成,在水性石墨烯复合涂层中所述石墨烯所占的质量百分数为 0.01%~4%,该石墨烯通过与苯胺低聚物衍生物形成 $\pi-\pi$ 键而均匀分散于所述水性树脂中。

10. 根据权利要求 9 所述水性石墨烯复合涂层,其特征在于,在水性石墨烯复合涂层中所述水性树脂所占的质量百分数为 80%~95%,所述苯胺低聚物衍生物所占的质量百分数为 0.01%~5%,所述涂料助剂所占的质量百分数为 1%~10%。

一种水性石墨烯复合涂层、水性石墨烯复合涂料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种防腐涂料和防腐涂层,尤其涉及一种基于石墨烯的水性石墨烯复合涂层、水性石墨烯复合涂料及其制备方法。

背景技术

[0002] 防腐涂料,是指可对金属等起到防腐蚀的作用的油漆涂料。近几年国家一直在对地球十分之七的海洋加大投资力度,防腐涂料已成为涂料领域的重要的生力军,防腐涂料发挥着越来越大的作用,发展前景可观。

[0003] 水性涂料是指水作为涂料的溶剂。在使用时,涂料以分子团聚体分散在水中,依靠分子团聚体相互靠拢,界面分子渗透,分子团聚体融合,待水挥发后最终形成涂层。水性涂料由于不采用有机溶剂,而是采用水作为溶剂,因而较环保而受到大众青睐。

[0004] 然而,水性涂料很难形成均一性、结构致密性的膜结构,从而制约了水性涂料的性能。同时,在成膜过程中,由于亲水基团的残留造成涂层亲水性提高,对水汽扩散屏蔽能力降低,涂层抗湿粘结能力降低。除此之外,水性树脂难以实现对填料和颜料颗粒的高度浸润和分散,导致其难形成高质量的防腐涂料。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明的主要目的在于提供一种水性石墨烯复合涂层、水性石墨烯复合涂料及其制备方法,所述水性石墨烯复合涂料中石墨烯均匀分散于水性树脂中,所制水性石墨烯复合涂料与金属基体结合力大、有机挥发物排放低,所制得的水性石墨烯复合涂层具有良好的防水渗透性和耐盐雾性以及较强的防护能力,可作为重防腐涂料应用于船舶、桥梁等相对苛刻腐蚀环境中。

[0006] 本发明提供一种水性石墨烯复合涂料,其由水性树脂、石墨烯、苯胺低聚物衍生物、水及涂料助剂组成,在水性石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为 0.01%~4%,该石墨烯通过与苯胺低聚物衍生物形成 $\pi-\pi$ 键而均匀分散于水中。

[0007] 其中,所述苯胺低聚物衍生物与石墨烯的质量比为 1:10~10:1。

[0008] 其中,所述石墨烯的直径为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0009] 其中,所述苯胺低聚物衍生物为带有功能团的苯胺低聚物,所述功能团包括羧基、烷基、磺酸基、磷酸基、环氧基团、聚乙二醇基团和 / 或聚乙烯醇基团,所述苯胺低聚物为苯胺三聚体、苯胺四聚体、苯胺五聚体、苯胺六聚体中的一种或组合。

[0010] 其中,所述水性树脂为水性环氧树脂、水性丙烯酸树脂、水性聚氨酯树脂、水性丙烯酸聚氨酯树脂和水性氨基树脂中的一种或组合。

[0011] 其中,所述涂料助剂包括防沉剂、消泡剂和流平剂,所述防沉剂为气相二氧化硅、聚酰胺蜡和有机膨润土中的一种或组合,所述消泡剂为二甲基硅油、醚酯化合物、改性矿物油、聚氧乙基甘油醚、小分子金属有机物和改性有机硅聚合物中的一种或组合,所述流平剂

为乙二醇丁醚、醋丁纤维素、聚丙烯酸酯类、硅油、羟甲基纤维素、聚二甲基硅烷、聚甲基苯基硅氧烷和改性有机硅化合物中的一种或组合。

[0012] 本发明还提供一种水性石墨烯复合涂料的制备方法,其包括以下步骤:将等摩尔量的苯胺低聚物衍生物和碱溶解于水,得到混合物A;向所述混合物A中加入石墨烯,使苯胺低聚物衍生物与石墨烯混合均匀并在苯胺低聚物衍生物与石墨烯之间形成 $\pi-\pi$ 键得到石墨烯分散液;提供一水性树脂,向所述水性树脂中加入所述石墨烯分散液并混合均匀,得到混合物B;向所述混合物B中加入涂料助剂,得到水性石墨烯复合涂料,其中,在所述水性石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为0.01%~4%。

[0013] 其中,所述碱为氢氧化钠、三乙胺、氢氧化钾和氨水中的一种。

[0014] 本发明还提供一种水性石墨烯复合涂层,其由水性树脂、石墨烯、苯胺低聚物衍生物及涂料助剂组成,在水性石墨烯复合涂层中所述石墨烯所占的质量百分数为0.01%~4%,该石墨烯通过与苯胺低聚物衍生物形成 $\pi-\pi$ 键而均匀分散于所述水性树脂中。

[0015] 其中,在水性石墨烯复合涂层中所述水性树脂所占的质量百分数为80%~95%,所述苯胺低聚物衍生物所占的质量百分数为0.01%~5%,所述涂料助剂所占的质量百分数为1%~10%。

[0016] 相较于现有技术,本发明提供的水性石墨烯复合涂料中,通过对石墨烯的表面经过苯胺低聚物衍生物的改性修饰,极大提高了石墨烯的分散性和化学稳定性,使得所述石墨烯均匀分散于所述水性树脂中,而石墨烯具有良好的疏水性能,故在应用过程中,可有效抑制水分子在形成的水性石墨烯复合涂层的表面吸附。同时,石墨烯具有二维片层结构,其在涂料中均匀分散,当形成水性石墨烯复合涂层后,石墨烯可层层叠加,形成致密的隔绝层,因而小分子腐蚀介质(水分子、氯离子等)很难通过这层致密的隔绝层,起到了突出的物理隔绝作用。即,所制得的水性石墨烯复合涂层具有良好的耐水渗透性和耐盐雾性以及较强的防护能力,从而水性石墨烯复合涂层具有优异的防腐效果。并且,所述水性石墨烯复合涂料不含有机溶剂,不会带来有机挥发物排放,绿色环保。本发明提供的水性石墨烯复合涂料的制备方法,通过制备工艺创新,可得到具有较好分散性和化学稳定性的水性石墨烯复合涂料,制备工艺简单,成本低廉,利于产业化。

附图说明

[0017] 图1为实施例1所述石墨烯分散液(右)和未经处理的石墨烯经水分散后(左)的照片。

[0018] 图2为实施例1所述石墨烯分散液的透射电镜照片。

[0019] 图3a为对比例1水性环氧树脂涂层经盐雾实验500小时后的表面形貌照片。

[0020] 图3b为实施例1所得的水性石墨烯复合涂层经盐雾实验500小时后的表面形貌照片。

[0021] 图4为实施例1所得的水性石墨烯复合涂层(对应b曲线)和对比例1水性环氧树脂涂层(对应a曲线)在3.5wt% NaCl溶液中浸泡48小时后的自腐蚀电位曲线。

[0022] 图5a为对比例1水性环氧树脂涂层在3.5wt% NaCl溶液中浸泡48小时内的交流阻抗谱的阻抗复平面图。

[0023] 图5b为对比例1水性环氧树脂涂层在3.5wt% NaCl溶液中浸泡48小时内的交流

阻抗谱的波特图。

[0024] 图 5c 为实施例 1 所得的水性石墨烯复合涂层在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡 48 小时内的交流阻抗谱的阻抗复平面图。

[0025] 图 5d 为实施例 1 所得的水性石墨烯复合涂层在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡 48 小时内的交流阻抗谱的波特图。

[0026] 图 6 为实施例 1 所得的水性石墨烯复合涂层（对应实线）与对比例 1 水性环氧树脂涂层（对应虚线）在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡 48 小时内的极化曲线。

[0027] 图 7 为实施例 1 所得的水性石墨烯复合涂层（对应 b 曲线）与对比例 1 水性环氧树脂涂层（对应 a 曲线）在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡 48 小时内的 $\lg Q_c - t^{1/2}$ 曲线及线性回归方程（其中， Q_c 为涂层的电容， t 为测试时间）。

[0028] 图 8a 为对比例 1 水性环氧树脂涂层的表面的接触角照片。

[0029] 图 8b 为实施例 1 所得的水性石墨烯复合涂层的表面的接触角照片。

具体实施方式

[0030] 以下将结合附图对本发明提供的水性石墨烯复合涂层、水性石墨烯复合涂料及其制备方法作进一步说明。

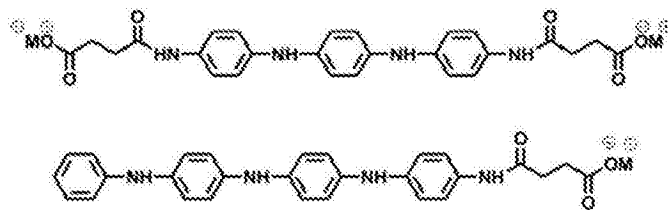
[0031] 本发明实施例提供一种水性石墨烯复合涂料的制备方法。该方法包括如下步骤：

[0032] 工序 (1)：将等摩尔量的苯胺低聚物衍生物和碱溶解于水，得到混合物 A。加碱的目的是为了使苯胺低聚物衍生物能够更好的溶于水。加等摩尔量是使苯胺低聚物衍生物结构中自带的羧酸，或者别的酸的基团能够和碱完全中和。所述碱为氢氧化钠、三乙胺、氢氧化钾和氨水中的一种。

[0033] 将苯胺低聚物衍生物和碱分散于水中，使苯胺低聚物衍生物充分溶解。所述苯胺低聚物衍生物用于修饰改性所述石墨烯。所述苯胺低聚物衍生物为带有功能团的苯胺低聚物，所述功能团包括羧基、烷基、磺酸基、磷酸基、环氧基团、聚乙二醇基团和 / 或聚乙烯醇基团。优选地，所述苯胺低聚物为苯胺三聚体、苯胺四聚体、苯胺五聚体、苯胺六聚体中的一种或组合。

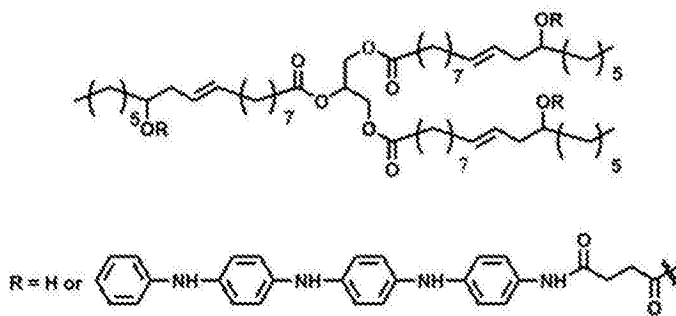
[0034] 所述苯胺低聚物或其衍生物可具有如下结构式：

[0035]



[0036] (M 主要为钠离子，钾离子，季铵盐等)。

[0037]



[0038] 工序(2):在所述混合物A中加入石墨烯,使苯胺低聚物衍生物与石墨烯混合均匀并在苯胺低聚物衍生物与石墨烯之间形成 $\pi-\pi$ 键得到石墨烯分散液。具体的,由于所述苯胺低聚物衍生物中的苯环和石墨烯结构相近,因而所述苯胺低聚物衍生物可与石墨烯之间形成 $\pi-\pi$ 键而实现与石墨烯均匀混合。需要指出的是,利用苯胺低聚物衍生物与石墨烯之间形成 $\pi-\pi$ 键,这种方式不同于化学接枝改性,其并不破坏石墨烯本身的结构,也不同于物理性包覆石墨烯的高分子,其并不牺牲石墨烯的性能。也就是说,通过苯胺低聚物衍生物修饰改性石墨烯,其仅使石墨烯的分散性和稳定性更好,而并不破坏石墨烯的结构,也不降低石墨烯原有的性能。

[0039] 可以理解,可通过高速搅拌、超声、球磨和/或砂磨的分散方法使石墨烯均匀分散,进一步使石墨烯与苯胺低聚物衍生物混合均匀。

[0040] 所述石墨烯包括石墨烯纳米片、石墨烯微米片、石墨烯纳米带、少层石墨烯(2-5层)、多层石墨烯(2-9层)、石墨烯量子点以及这些石墨烯类材料的衍生物)。所述石墨烯材料的定义可参见文献“All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials”。所述石墨烯材料还可以选自厚度 $\leq 20\text{nm}$,更优选地,厚度 $\leq 10\text{nm}$ 的材料。在本实施例中,该石墨烯材料的厚度优选 $\leq 3\text{nm}$,石墨烯材料越薄,柔韧性越好,越容易加工。所述石墨烯材料的制备方法不限,采用本领域技术人员熟知的石墨烯产品或用常规的制备方法制备即可。本发明的石墨烯材料优选宁波墨西科技有限公司提供的石墨烯产品。石墨烯材料可以选自化学氧化法如Brodie法、Hummers法或Staudenmaier法中的任意一种方法制备的氧化石墨烯经热膨胀制得的石墨烯材料。也可以选用机械剥离、液相剥离或电化学剥离制备的石墨烯材料。所述石墨烯的直径为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

[0041] 所述苯胺低聚物衍生物与石墨烯的质量比为1:10~10:1。优选地,所述苯胺低聚物衍生物与石墨烯的质量比为2:1~1:1。

[0042] 工序(3):提供一水性树脂,向所述水性树脂中加入所述石墨烯分散液并混合均匀,得到混合物B。可通过高速搅拌、超声、球磨和/或砂磨的分散方法使石墨烯分散液均匀分散于水性树脂中,进一步使石墨烯均匀分散于水性树脂中。所述水性树脂为水性环氧树脂、水性丙烯酸树脂、水性聚氨酯树脂、水性丙烯酸聚氨酯树脂和水性氨基树脂中的一种或组合。

[0043] 工序(4):向所述混合物B中加入涂料助剂,得到水性石墨烯复合涂料。所述涂料助剂包括防沉剂、消泡剂和流平剂。所述防沉剂为气相二氧化硅、聚酰胺蜡和有机膨润土中的一种或组合。所述消泡剂为二甲基硅油、醚酯化合物、改性矿物油、聚氧乙基甘油醚、小分子金属有机物和改性有机硅聚合物中的一种或组合。所述流平剂为乙二醇丁醚、醋丁纤维

素、聚丙烯酸酯类、硅油、羟甲基纤维素、聚二甲基硅烷、聚甲基苯基硅氧烷和改性有机硅化合物中的一种或组合。可以理解,所述水性石墨烯复合涂料还可包括固化剂。所述固化剂可为水性聚酰胺,用于加速所述水性石墨烯复合涂料固化过程。

[0044] 得到的水性石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为 0.01%~4%,优选为,0.2%~1.0%。

[0045] 本发明还提供一种采用上述方法制备的水性石墨烯复合涂料。该水性石墨烯复合涂料由水性树脂、石墨烯、苯胺低聚物衍生物、水及涂料助剂组成。在水性石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为 0.01%~4%。优选的,在所述水性石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为 0.2%~1.0%。该石墨烯通过与苯胺低聚物衍生物形成 $\pi-\pi$ 键而均匀分散于所述水性树脂中。

[0046] 本发明还提供一种采用上述水性石墨烯复合涂料制备的得到的水性石墨烯复合涂层。具体的,将上述水性石墨烯复合涂料通过刮涂、辊涂等手段涂覆于基体上,待所述水性石墨烯复合涂料中的水挥发后而形成水性石墨烯复合涂层。所述水性石墨烯复合涂层由水性树脂、石墨烯、苯胺低聚物衍生物及涂料助剂组成。在水性石墨烯复合涂层中所述石墨烯所占的质量百分数为 0.01%~4%。该石墨烯通过与苯胺低聚物衍生物形成 $\pi-\pi$ 键而均匀分散于所述水性树脂中。在水性石墨烯复合涂层中所述水性树脂所占的质量百分数为 80%~95%,所述苯胺低聚物衍生物所占的质量百分数为 0.01%~5%,所述涂料助剂所占的质量百分数为 1%~10%。

[0047] 本发明提供的水性石墨烯复合涂料中,通过对石墨烯的表面经过苯胺低聚物衍生物的改性修饰,极大提高了石墨烯的分散性和化学稳定性,使得所述石墨烯均匀分散于所述水性树脂中,而石墨烯具有良好的疏水性能,故在应用过程中,可有效抑制水分子在形成的水性石墨烯复合涂层的表面吸附。同时,石墨烯具有二维片层结构,其在涂料中均匀分散,当形成水性石墨烯复合涂层后,石墨烯可层层叠加,形成致密的隔绝层,因而小分子腐蚀介质(水分子、氯离子等)很难通过这层致密的隔绝层,起到了突出的物理隔绝作用。即,所制得的水性石墨烯复合涂层具有良好的耐水渗透性和耐盐雾性以及较强的防护能力,从而水性石墨烯复合涂层具有优异的防腐效果。并且,所述水性石墨烯复合涂料不含有机溶剂,不会带来有机挥发物排放,绿色环保。本发明提供的水性石墨烯复合涂料的制备方法,通过制备工艺创新,可得到具有较好分散性和化学稳定性的水性石墨烯复合涂料,制备工艺简单,成本低廉,利于产业化。

[0048] 为进一步描述本发明,下面为所述水性石墨烯复合涂料、水性石墨烯复合涂层的制备方法,在不同参数下的具体实施例:

[0049] 实施例 1:

[0050] 称取苯胺三聚体 1.24g 溶于 50ml THF 中,再加入 1.04g 丁二酸酐,反应 3 小时,用石油醚沉淀,得到苯胺三聚体羧基衍生物。

[0051] 称取 2.0g 苯胺三聚体羧基衍生物和 0.33g NaOH 固体溶于 10mL 水中,得到混合物 A。向所述混合物 A 中加入 2g 石墨烯(购自宁波墨西科技有限公司),超声分散 1 小时,得到石墨烯分散液。石墨烯经苯胺三聚体羧基衍生物修饰后在水中的含量达到 0.2g/mL。所述石墨烯分散液与未经处理的石墨烯经水分散后的对比效果见图 1。所述石墨烯分散液电子透射电镜照片见图 2。由图 1 和图 2 可见,石墨烯经过苯胺三聚体羧基衍生物修饰后可

均匀分散于水中,所述石墨烯分散液中石墨烯呈片状结构。

[0052] 将所述石墨烯分散液加到 45g 水性环氧树脂中(购自西北永新集团有限公司),并混合均匀,得到混合物 B。向所述混合物 B 中依次加入 1g 流平剂、2g 消泡剂、2.67g 防沉剂和 45g 水性聚酰胺固化剂,搅拌均匀,即得到水性石墨烯复合涂料。

[0053] 将得到的水性石墨烯复合涂料涂覆于一碳钢基体上,待水挥发后,得到水性石墨烯复合涂层。

[0054] 为了对比实验效果,还制备了对比例 1 水性环氧树脂涂层。对比例 1 中所述水性环氧树脂涂层的制备方法同实施例 1,不同的是,没有加入石墨烯分散液。

[0055] 对实施例 1 所述水性石墨烯复合涂层以及对比例 1 的水性环氧树脂涂层进行耐盐雾性能的测试。具体的,将所述水性石墨烯复合涂层与对比例 1 水性环氧树脂涂层分别置于盐雾试验箱中,500 小时后取出,并在室温下干燥后进行拍照(见图 3a 和图 3b)。由图 3a 和图 3b 可见,水性环氧树脂涂层的表面有明显的腐蚀坑出现,而水性石墨烯复合涂层的表面没有明显的腐蚀现象发生。

[0056] 对实施例 1 所述水性石墨烯复合涂层以及对比例 1 的水性环氧树脂涂层进行防腐性能的测试。具体的,将所述水性石墨烯复合涂层与对比例 1 的水性环氧树脂涂层分别在 3.5wt% NaCl 溶液(以模拟海水)中浸泡 8 天,然后采用上海晨华 CHI660E 电化学工作站,以开路电位、交流阻抗和动电位极化曲线测试技术分析石墨烯对水性石墨烯复合涂层的作用机理。具体的,以带有鲁金毛细管的饱和甘汞电极为参比电极,铂片电极为对电极,石墨烯涂层/碳钢电极为工作电极,在模拟海水溶液中浸泡使开路电位(OCP)稳定后,在 OCP 下以正弦波扰动幅值 30mV,频率范围为 100000Hz ~ 0.01Hz 进行电阻抗(EIS)扫描。极化曲线的扫描速度为 0.5mV/s,扫描范围为 -200 ~ 200mV vs. OCP。测试 OCP 结果见图 4,交流阻抗结果见图 5a 至图 5d,极化曲线结果见图 6。由图 4、图 5a 至图 5d、图 6 可知,所述水性石墨烯复合涂层比环氧树脂涂层的阻抗大;在浸泡 48 小时后,水性石墨烯复合涂层的自腐蚀电流密度为 $130\text{nA} \cdot \text{cm}^2$,而水性环氧树脂涂层的自腐蚀电流密度为 $38\text{nA} \cdot \text{cm}^2$ 。这说明经过苯胺低聚物衍生物的改性修饰的石墨烯可均匀分散于水性树脂中,从而得到的水性石墨烯复合涂层的开路电位正移,阻抗增大,自腐蚀电流密度降低,进而大大提高了水性石墨烯复合涂层的防腐性能。

[0057] 对实施例 1 所述水性石墨烯复合涂层以及对比例 1 水性环氧树脂涂层进行耐水渗透性能的测试。具体的,通过对交流阻抗值进行拟合,以 $\lg Q_c(Q_c$ 为涂层电容)对 $t^{1/2}$ 作图,得到图 7。通过线性拟合,可以分别得到水性环氧树脂涂层和水性石墨烯复合涂层的线性回归方程,进而计算得到水性环氧树脂涂层和水性石墨烯复合涂层的扩散系数分别为 $5.56 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{h}$ 和 $1.61 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{h}$ 。这说明经过苯胺低聚物衍生物的改性修饰的石墨烯可均匀分散于水性树脂中,从而减缓了水分子在水性石墨烯复合涂层中的扩散速度。

[0058] 对实施例 1 所述水性石墨烯复合涂层以及对比例 1 水性环氧树脂涂层进行接触角的测试(见图 8)。结果为:所述水性石墨烯复合涂层的接触角为 95.38° ;所述水性环氧树脂涂层的接触角为 87.32° 。这说明经过苯胺低聚物衍生物的改性修饰的石墨烯可均匀分散于水性树脂中,从而使所述水性环氧树脂涂层的接触角增大,进而增加了所述水性环氧树脂涂层的疏水性能。

[0059] 实施例 2:

[0060] 称取 1.5g 实施例所制的苯胺三聚体羧基衍生物和 0.33g NaOH 固体溶于 10mL 水中,得到混合物 A。向所述混合物 A 中加入 1.5g 石墨烯,超声分散 1 小时,得到石墨烯分散液。石墨烯经苯胺三聚体羧基衍生物修饰后在水中的含量达到 0.15g/mL。

[0061] 将所述石墨烯分散液加到 92g 水性聚氨酯树脂中(购自西北永新集团有限公司),并混合均匀,得到混合物 B。向所述混合物 B 中依次加入 1.67g 流平剂、1g 消泡剂、2g 防沉剂,搅拌均匀,即得到水性石墨烯复合涂料。

[0062] 实施例 3:

[0063] 称取 2g 实施例 1 所制的苯胺三聚体羧基衍生物和 0.33g NaOH 固体溶于 10mL 水中,得到混合物 A。向所述混合物 A 中加入 2g 石墨烯,超声分散 1 小时,得到石墨烯分散液。石墨烯经苯胺三聚体羧基衍生物修饰后在水中的含量达到 0.2g/mL。

[0064] 将所述石墨烯分散液加到 91g 水性丙烯酸树脂中(购自山东潍坊富乐新材料有限公司),并混合均匀,得到混合物 B。向所述混合物 B 中依次加入 1.67g 流平剂、2g 消泡剂、2g 防沉剂,搅拌均匀,即到水性石墨烯复合涂料。

[0065] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

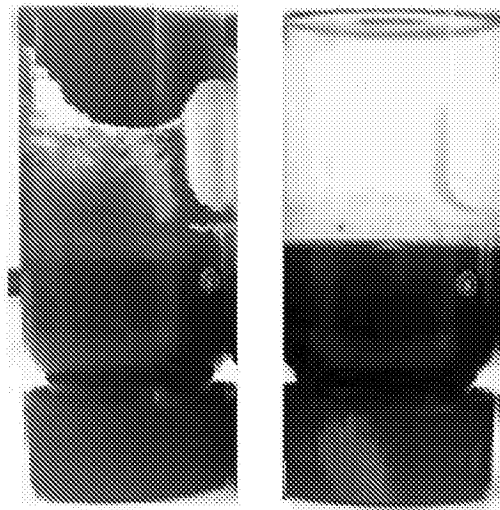


图 1

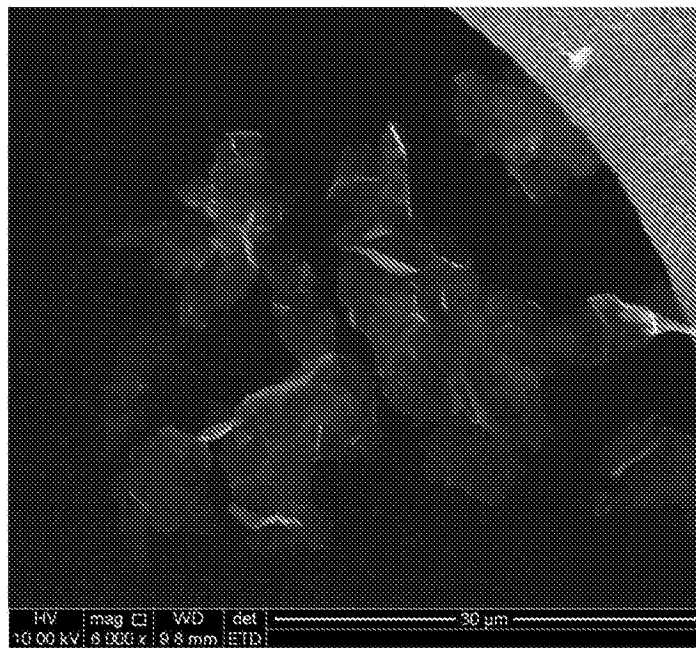


图 2

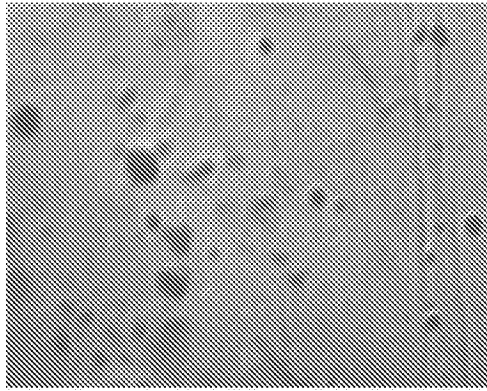


图 3a

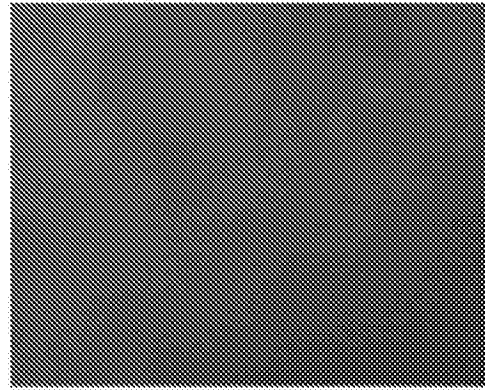


图 3b

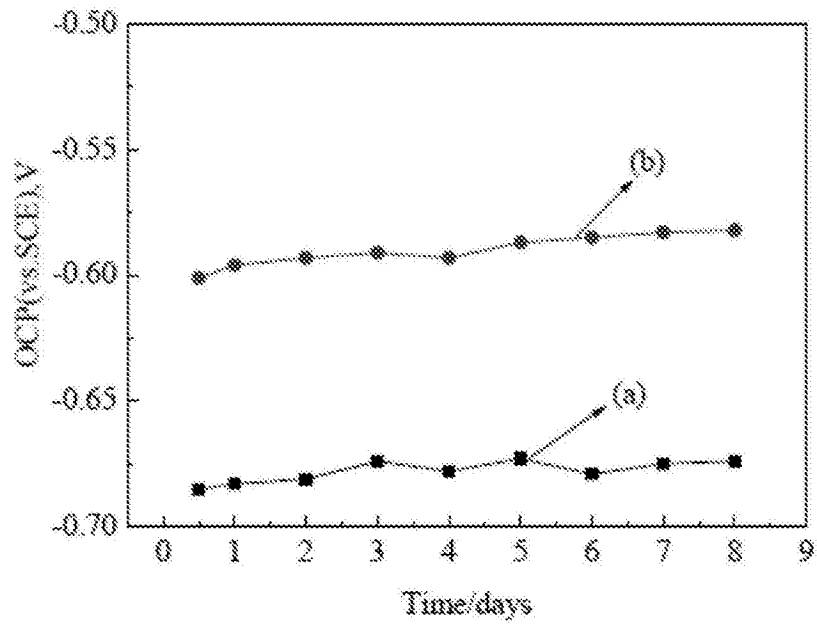


图 4

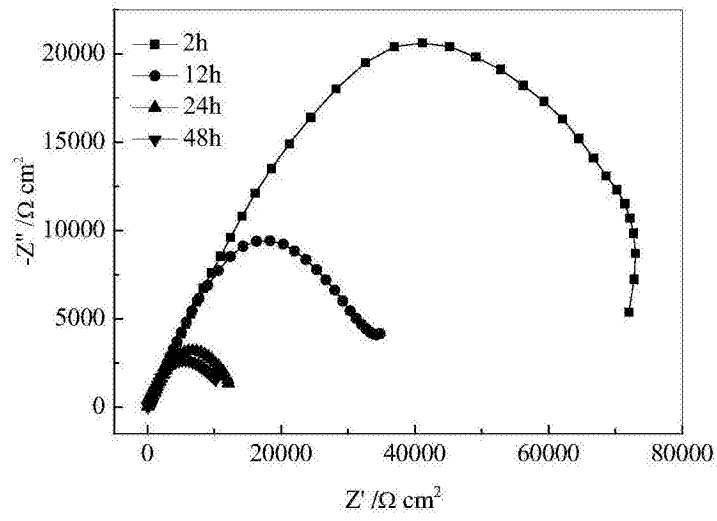


图 5a

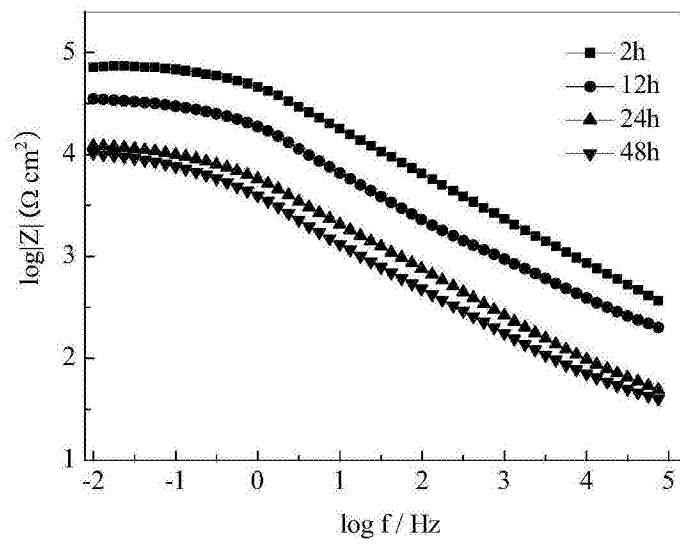


图 5b

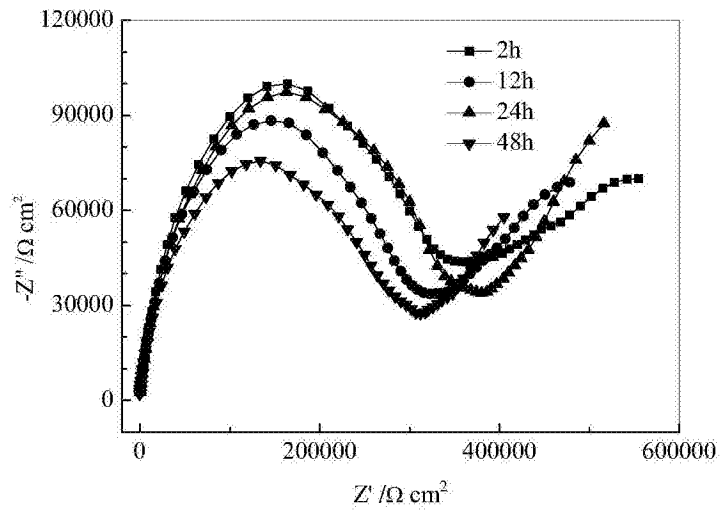


图 5c

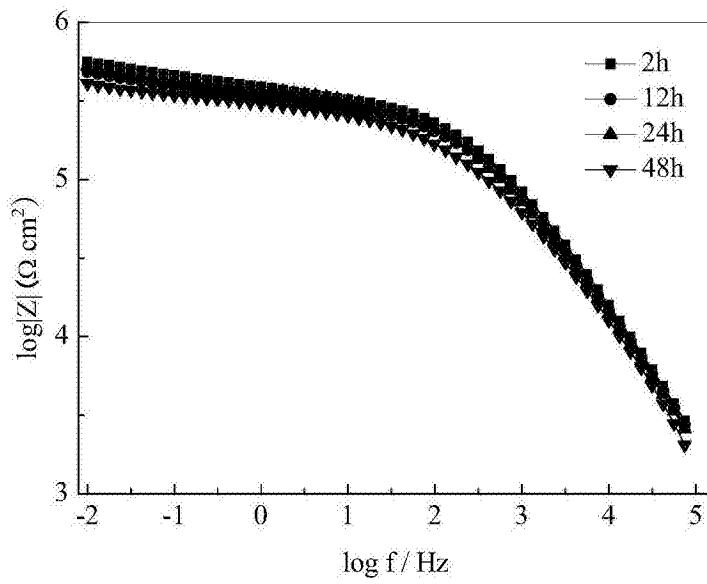


图 5d

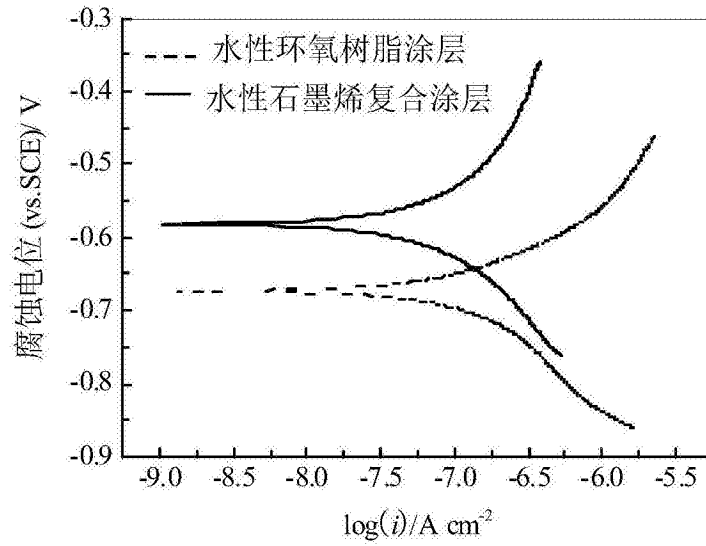


图 6

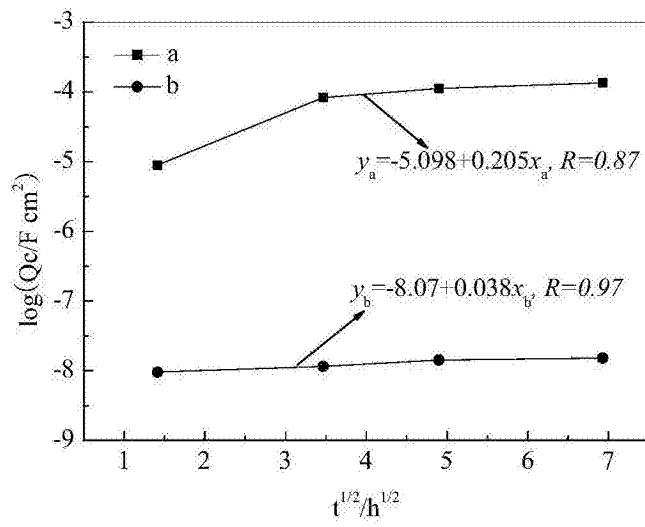


图 7

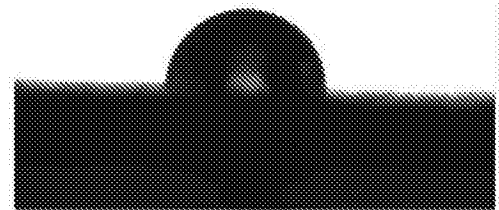


图 8a

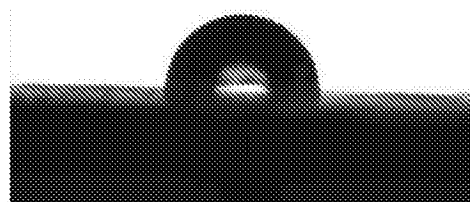


图 8b