

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210617002

## 2-6 二氨基吡啶改性氧化石墨烯复合涂层的 制备及防腐性能\*

郭洪飞<sup>1,2</sup> 赵增祺<sup>3</sup> 朝宝<sup>4</sup> 楠顶<sup>5</sup> 刘景顺<sup>6</sup>

(1. 暨南大学物联网与物流工程研究院 珠海 519070;

2. 暨南大学智能科学与工程学院 珠海 519070;

3. 包头稀土研究院 包头 014030;

4. 华中科技大学机械科学与工程学院 武汉 430074;

5. 内蒙古大学化学化工学院 呼和浩特 010021;

6. 内蒙古工业大学材料学科与工程学院 呼和浩特 010051)

**摘要:** 石墨烯材料作为填料加入到聚合物涂层中可以有效提高涂层防腐性能。以提高 GO 分散性获取高防腐性能复合涂层为切入点, 采用 2-6 二氨基吡啶为改性剂制备改性氧化石墨烯复合材料 (BGO), 分析改性温度、改性剂配比量对 BGO 制备及防腐性能影响。再将 BGO 添加到环氧树脂中制备改性氧化石墨烯复合涂层 (BGO/EP), 探究 BGO 添加量对复合涂层防腐性能的影响, 并揭示涂层防腐机理。XRD、Raman、FT-IR、SEM、AFM、TEM 等系列表征结果表明 2-6 二氨基吡啶成功接枝到 GO 表面。当反应温度为 80 °C, 改性剂与 GO 配比量为 1:5 时, 对 GO 的改性效果最佳。电化学试验、盐雾试验和附着力试验结果证明, BGO 的添加对环氧树脂防腐性能有明显提升作用, 且当添加量为 0.1 wt.% 时效果最佳。在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 10 d 后 BGO/EP 的涂层电阻仍达到 1.03 GΩ·cm<sup>2</sup>, 比纯环氧树脂涂层的 38.9 kΩ·cm<sup>2</sup> 提高了 5 个数量级, 比改性前的 GO/EP 复合涂层的 262 kΩ·cm<sup>2</sup> 提高了 4 个数量级, 防腐性能显著提高。研究成果可为进一步优化石墨烯基防腐涂层制备工艺, 探究氨基改性氧化石墨烯复合材料在环氧树脂中的分散效果, 挖掘其在涂层体系中的作用机理奠定基础。

**关键词:** 2-6 二氨基吡啶; 氧化石墨烯; 氨基改性; 防腐涂层

中图分类号: TG174

## Preparation and Anticorrosion Performance of 2-6 Diaminopyridine Modified Graphene Oxide Composite Coating

GUO Hongfei<sup>1,2</sup> ZHAO Zengqi<sup>3</sup> CHAO Bao<sup>4</sup> NAN Ding<sup>5</sup> LIU Jingshun<sup>6</sup>

(1. Institute of Physical Internet, Jinan University, Zhuhai 519070, China;

2. College of Intelligent Systems Science and Engineering, Jinan University, Zhuhai 519070, China;

3. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

4. College of Mechanical Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

5. College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China;

6. College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

**Abstract:** The addition of graphene materials as fillers to polymer coatings can effectively improve the anticorrosion properties of

\* 广州市科技计划 (202002030321)、内蒙古自治区科技计划 (2019GG238)、广东省学位与研究生教育改革研究 (2019JGXM15)、广东省高等教育教学研究和改革 (2020059)、广东省研究生教育创新计划 (82620516) 和广州市创新领军团队 (201909010006) 资助项目。

Fund: Supported by Science and Technology Plan Project in Guangzhou (202002030321), Science and Technology Plan Project in Inner Mongolia Autonomous Region (2019GG238), Guangdong Academic Degree and Graduate Education Reform Research Project (2019JGXM15), Guangdong Province Higher Education Teaching Research and Reform Project (2020059), Guangdong Graduate Education Innovation Project (82620516), and Guangzhou Leading Innovation Team Program (201909010006).

20210617 收到初稿, 20220208 收到修改稿

coatings. To improve the dispersion of graphene oxide and obtain a composite coating with high anticorrosion performance, 2-6 diaminopyridine is used as a modifier to prepare the modified GO composite (BGO). The effects of modification temperature and the proportion of modifiers on the preparation and anticorrosion performance of BGO are analyzed. The modified GO composite coating (BGO/EP) is prepared by adding BGO to epoxy resin. The influence of the addition amount of BGO on the anticorrosion performance of the composite coating is investigated, and the anticorrosion mechanism of the coating is revealed. The results of XRD, Raman, FT-IR, SEM, AFM and TEM show that 2-6 diaminopyridine is successfully grafted onto GO surface. The best modification effect of GO is obtained when the reaction temperature is 80 °C and the ratio of modifier to GO is 1 : 5. The results of electrochemical test, salt spray test and adhesion test show that the addition of BGO significantly improves the corrosion resistance of epoxy resin, and the best effect is obtained when the addition amount is 0.1 wt.%. After soaking in 3.5% NaCl solution for 10 d, the coating resistance of BGO/EP still reaches  $1.03 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , which is 5 orders of magnitude higher than the  $38.9 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  of pure epoxy resin coating, 4 orders of magnitude higher than the  $262 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  of GO/EP composite coating, the anticorrosion performance of coating is significantly improved. The research results can lay a foundation for further optimizing the preparation process of graphene-based anticorrosion coatings, exploring the dispersion effect of amino modified graphene oxide composites in epoxy resin, and exploring its mechanism of action in the coating system.

**Keywords:** 2-6 diaminopyridine; graphene oxide; amino modification; anticorrosion coating

## 0 前言

金属材料的腐蚀问题遍及工农业生产和日常生活的各个领域。常见的金属防腐方法有合理选材、新型材料研发、阴极防护和涂层防护等<sup>[1]</sup>。其中涂层防护技术具有研发周期短、成本低和操作性强等优势,在金属腐蚀与防护领域受到了广泛关注<sup>[2-3]</sup>。然而,传统涂层在防护过程中易出现各类缺陷逐渐失效,导致金属基体与腐蚀环境介质直接接触<sup>[4-5]</sup>。因此出现了各种功能优异的填料来提高涂层防腐性能<sup>[6-8]</sup>。

石墨烯具有超大的比表面积和优异的阻隔作用,是目前世界上最薄的防腐材料<sup>[9-11]</sup>。但在实际应用中由于石墨烯极易团聚和堆积,很难在涂层内部分散形成有效隔膜,通常需要改性处理提高其在涂层中的分散性<sup>[12-13]</sup>。作为石墨烯的衍生物,GO 具备石墨烯各类优点的同时其表面有羧基、羟基、羰基、环氧基等众多含氧官能团易于各类化合物的接枝,并赋予了其良好的电绝缘性。GO 已被广泛用于功能化改性制备高防腐性能复合涂层<sup>[14-17]</sup>。

GO 的改性有共价键改性、非共价键改性和元素掺杂改性三种方式。其中共价键改性因效果稳定,键能作用力强等优点而被大部分研究者所采用<sup>[18-19]</sup>如 XIA 等<sup>[20]</sup>将环氧丙基三甲氧基硅烷 (EPTES) 末端的甲氧基水解后与 GO 表面的活性羟基间共价结合制备 FGO 复合材料,得到的复合材料与 GO 相比在环氧正丁基体系中具有更好的分散性。QI 等<sup>[21]</sup>通过表面引发原子转移自由基聚合法 (ATRP) 将聚

甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 接枝到 GO 表面,从而提高 GO 在各类溶剂中的溶解度,使其能够有效抑制涂层内部电荷转移,防止腐蚀介质对金属基体的腐蚀。JIANG 等<sup>[22]</sup>利用聚乙烯亚胺 (PEI) 上的氨基与 GO 表面的环氧基的开环反应制备 PEI-GO 复合材料,增强了复合涂层的阻隔性,并探究复合材料在环氧涂层中的最佳添加量。ZHENG 等<sup>[23]</sup>利用原位缩聚的方法将尿醛树脂预聚体接枝到 GO 表面,有效提高 GO 在环氧树脂中的分散性,使环氧树脂复合涂层低频阻抗模值 ( $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ ) 提高 2 个数量级。RAMEZANZADEH 等<sup>[24]</sup>采用苯二胺对 GO 改性处理,再利用湿转移法将改性后的 GO 分散到环氧树脂中,使复合涂层电阻在 960h 浸泡试验后由改性前的  $5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  提高到  $2.2 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。之后,栾浩等<sup>[25]</sup>采用间苯二胺对 GO 改性处理,使得复合涂层防腐性能得到进一步提高。

2-6 二氨基吡啶是一种价格低廉、电活性强、溶解性强、反应活性优异的氨基化合物。随着石墨烯共价改性研究的深入,2-6 二氨基吡啶逐渐被引入到涂层防腐领域,并表现出显著的防护性能<sup>[26-28]</sup>。环氧树脂 (EP) 因其形式多样、调控方便、黏附力优、化学稳定性强等特点常用于制备各类防腐涂料。2-6 二氨基吡啶可通过两端的氨基与 GO 和环氧树脂上的含氧基团反应形成共价键,将 GO 固定在环氧树脂中制备防腐涂层。2-6 二氨基吡啶的改性对提高 GO 在环氧涂层中的分散性,提升涂层防腐性能方面具有较大的潜力。本文采用 2-6 二氨基吡啶作为改性剂制备 BGO 复合材料,以环氧树脂作为成膜物质制备 BGO/EP 复合涂层。通过 XRD、Raman、

FT-IR、SEM、AFM 和 TEM, 以及电化学试验、盐雾试验和附着力试验等表征手段对接枝改性处理的最佳温度, 2-6 二氨基吡啶的最佳配比量以及 BGO 在涂层中的最佳添加量进行分析, 得出 2-6 二氨基吡啶对 GO 的最佳改性处理工艺, 并进一步探究 BGO/EP 复合涂层防腐性能和机理。

## 1 试验准备

### 1.1 原料与仪器

氧化石墨烯: 分析纯, 大盛石墨新材料股份有限公司; 环氧树脂 E-44、聚酰胺树脂 650: 工厂级, 肥城德源化工有限公司; 二甲苯: 分析纯, 天津市津东天正精细化学试剂厂; 正丁醇: 分析纯, 天津市风船化学试剂有限公司; 2-6 二氨基吡啶: 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 喷涂样品为 Q235 钢板, 其组成如表 1 所示。

表 1 Q235 钢板化学成分 (质量分数)

Table 1 Chemical composition of Q235 steel

Element	Mn	Si	P	S	C	Fe
Mass fraction / wt.%	0.47	0.28	0.033	0.047	0.17	Bal.

XSE105DU 型电子天平: 梅特勒-托利多国际贸易有限公司; DZF-6020 型真空干燥箱: 上海红华仪器有限公司; TG16-II 型离心机: 湖南平凡科技有限公司; HSJ 系列型恒温水浴搅拌器: 江苏科析仪器有限公司; SHB-III 型循环水式真空泵: 河南省予华仪器有限公司; V-0.25/8 型空压机: 上海悍科电器科技有限公司; YWX-015 型盐雾试验箱: 常州市国立研究所。

### 1.2 BGO 的制备

配置 100 ml 的 2.5 mg/ml GO 超纯水溶液, 超声分散处理 30 min; 再配置 20 ml 浓度为 5 mg/ml 的 2-6 二氨基吡啶超纯水溶液, 搅拌至均匀; 将 2-6 二氨基吡啶水溶液与 GO 水溶液按质量比 1:5 混合, 使用恒温磁力水浴搅拌器在不同反应温度 (65 °C、80 °C、95 °C、和 110 °C) 下搅拌 30 min; 将反应后的混合水溶液倒入蒸发皿中, 并将蒸发皿放置在恒温鼓风干燥箱中干燥 24 h; 最后将干燥后的 BGO 研磨成粉末装入塑料收集管内; 将在不同反应温度下制备的复合材料分别命名为 BGO65、BGO80、BGO95 和 BGO110。另外, 将 2-6 二氨基吡啶水溶液与 GO 水溶液按质量比例 0:5、0.5:5、1:5、2.5:5、3.5:5、5:5 混合, 使用恒温磁力水浴搅拌器在 80 °C 下搅拌 30 min (其他工序不变)

制备不同 2-6 二氨基吡啶配比量下的 BGO 复合材料, 分别命名为 M0、M1、M2、M3、M4 和 M5。

### 1.3 BGO/EP 的制备

分别以 0.05 wt.%、0.1 wt.%、0.2 wt.%、0.3 wt.% BGO 添加量制备四份 10 ml 水溶液, 并水浴超声 30 min 进行分散; 随后将四组溶液添加到 10 g 环氧树脂中继续超声处理; 待 4 组溶液混合均匀后放置于 100 °C 干燥炉中干燥 48 h, 直至水分完全蒸发, 获得 BGO/EP 复合树脂; 将干燥后的 4 组复合树脂依次取出, 在磁力搅拌下按 10:7 复合树脂与固化剂 (聚酰胺树脂 650) 比进行混合搅拌 30 min, 并使用 7:3 二甲苯和正丁醇比混合溶剂调节复合涂料黏度, 直到达到可喷涂的黏度为止; 使用丙酮清洗 Q235 钢板除去表面油污, 随后依次使用 400 目、800 目和 1200 目的砂纸对钢板表面进行打磨处理, 然后使用丙酮再次清洗以除去钢板表面附着的金属颗粒, 待干燥后, 将得到的复合涂料均匀喷涂到预处理好的 Q235 钢板上 (涂层厚度控制在  $30 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$  范围内), 80 °C 烘箱内固化 24 h, 后取出待用。将相同制备方法得到的不同 BGO 添加量 BGO/EP 复合涂层分别命名为 0.05% BGO/EP、0.1% BGO/EP、0.2% BGO/EP 和 0.3% BGO/EP。

### 1.4 表征与测试

使用 D/MAX-2500/PC 型 X 射线衍射仪表征样品物相结构, Cu 靶  $K\alpha$  射线, 最大功率 30 kW, 扫描角度  $5^\circ \sim 57^\circ$ , 扫描速率  $3^\circ/\text{min}$ ; 使用型号为 Horiba IHR 320 的拉曼光谱仪表征样品内部的缺陷程度及结晶程度, 激光器波长 532 nm, 扫描范围  $100 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ; 使用 Bruker TENSOR II 型傅里叶变换红外光谱仪表征样品官能团的变化, KBr 压片法, 波数范围  $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ; 使用 FEI QUANTA 650 FEG 型扫描电子显微镜表征样品表面形貌, 加速电压为 30 kV; 使用 Bruker Multimode 8 原子力显微镜表征样品表面形貌和片层高度, 扫描范围  $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ , 分辨率  $10 \sim 20 \text{ nm}$ ; 使用 JEM 2010 型透射电子显微镜表征样品微观形貌, 加速电压 200 kV。

使用 Princeton 的 PMC-1000A 型电化学工作站进行电化学试验, 采用三电极体系, 即金属铂电极作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 工作电极为被测涂层; 工作电极表面积  $1 \text{ cm}^2$ , 电解液 3.5% NaCl 溶液, 交流阻抗谱的频率测试范围  $10 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$ , 振幅 20 mV, 扫描速率  $1 \text{ mV/s}$ , 极化曲线的测试的电压在  $\pm 250 \text{ mV}$  范围内进行; 使用 YWX-150 型盐雾试验箱进行盐雾试验, 盐水浓度

5 mg/ml, 盐溶液的 PH 值 6.5~7.2, 试验温度 35 °C, 饱和器温度 35~40 °C; 使用 Defelsko 型拉拔仪进行附着力试验, 拉拔速度 0.5 MPa/s, 锭子尺寸 20 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GO 和 BGO 的表征

#### 2.1.1 反应温度对 BGO 组织结构的影响

##### 2.1.1.1 XRD 分析

GO 和不同改性温度下 BGO 的 XRD 衍射光谱如图 1 所示。在 XRD 衍射光谱中  $2\theta=13.6^\circ$  处出现了 GO 的 (001) 特征峰。根据布拉格方程  $\lambda=2d\sin\theta$  ( $d$  为 GO 和 BGO 的层间距,  $\lambda$  是 X 射线的波长,  $\theta$  是掠射角) 得到 GO 层间距为 0.65 nm。这是由于含氧官能团嵌入到石墨片层之间, 层间距变大, 表明石墨被氧化为 GO。在不同反应温度下制备的 BGO65、BGO80、BGO95 和 BGO110 复合材料的特征峰分别出现在  $2\theta=11.61^\circ$ 、 $2\theta=10.75^\circ$ 、 $2\theta=10.89^\circ$  及  $2\theta=11.02^\circ$  处。相比 GO 均有一定程度的向左偏移, 说明 2-6 二氨基吡啶的加入进一步增大了 GO 片层间的距离。层间距的明显提高说明氨基与 GO 上的含氧基团发生了反应, 表明在 GO 的表面接枝了一些官能团和大分子的长链, 使得片层间距变大, 进一步证明了 2-6 二氨基吡啶已成功接枝到 GO 表面。通过计算各 BGO 层间距, 分别为 0.75 nm、0.82 nm、0.81 nm 及 0.78 nm。其中, BGO80 的片层间距达到了 0.82 nm, 相比 GO 提高约 26%, 说明当改性温度为 80 °C 时, 2-6 二氨基吡啶对 GO 的改性效果最好。此外, 为了消除其他外部因素对 BGO 特征峰位移的影响, 试验过程中, 分别在 GO 和 BGO 粉末中加

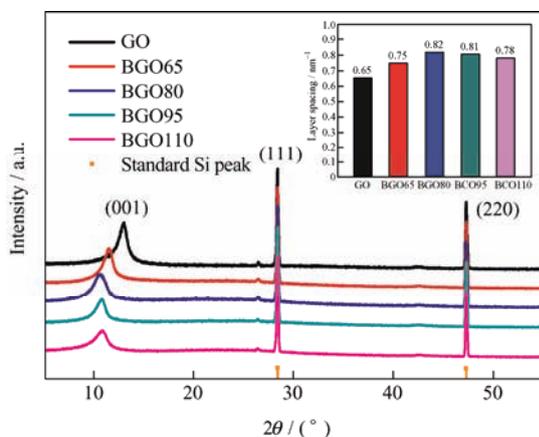


图 1 GO 和不同改性温度下 BGO 的 XRD 衍射光谱  
Fig. 1 XRD spectra of GO and BGO at different treatment temperatures

入 20 wt.% 的纳米二氧化硅粉末。可见, GO 和 BGO 的硅特征峰与  $2\theta=28.44^\circ$  和  $2\theta=47.30^\circ$  位置处出现的 (111) 和 (220) 标准硅的特征峰的位置基本重合。这表明 GO 的 (001) 特征峰偏移仅由改性后 GO 内部结构变化引起的。

##### 2.1.1.2 Raman 分析

分别测得 GO 和不同改性温度下 BGO 的拉曼光谱如图 2 所示。由图可知, GO 的 D 带出现在  $1345\text{ cm}^{-1}$  处, G 带出现在  $1583\text{ cm}^{-1}$  处。其中, D 带代表 GO 中 C 原子晶格的缺陷, G 带代表 GO 中 C 原子  $sp^2$  杂化的面内伸缩振动。经不同反应温度改性处理后的 BGO 的 D 带和 G 带均出现在  $1345\text{ cm}^{-1}$  和  $1583\text{ cm}^{-1}$  处, 说明 2-6 二氨基吡啶对 GO 的改性处理并没有破坏其原有的晶格结构。此外, D 带和 G 带的特征带强度比 ( $I_D/I_G$ ) 可用来评价碳原子结构的无序程度。通过 Origin 软件对数据进行拟合处理结果如图 2 所示。GO、BGO65、BGO80、BGO95 和 BGO110 的  $I_D/I_G$  比值分别为 1.98、2.31、3.00、2.60 和 2.29。相比 GO 都有不同程度提高, 其中 BGO80 的  $I_D/I_G$  比值提升最为明显, 比 GO 的 1.98 提高 51%。经过改性处理后 GO 内部的无序度增强, 这是由于 2-6 二氨基吡啶分子中的氨基与 GO 上的羧基和环氧基发生了反应, 生成了新的化学键, 使得 GO 的整体无序度增加。由此可知, 2-6 二氨基吡啶对 GO 的改性处理达到了预期效果, 且在改性温度为 80 °C 时, BGO 整体结构的无序度达到最大值, 故 2-6 二氨基吡啶对 GO 改性处理的最佳温度为 80 °C。

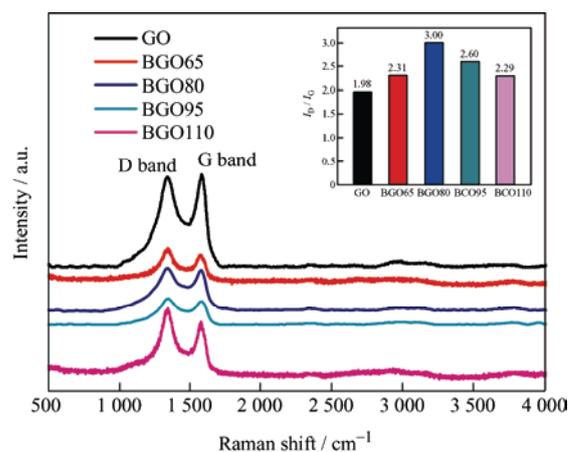


图 2 GO 和不同改性温度下 BGO 的拉曼光谱  
Fig. 2 Raman spectra of GO and BGO at different treatment temperatures

##### 2.1.1.3 FT-IR 分析

GO 和不同改性温度下 BGO 的红外光谱如图 3

所示。由图可知, GO 在  $3\ 339\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 216\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰分别对应羟基的 -OH 基团、羧基的 C=O 伸缩振动峰和环氧基的 C-O 弯曲振动峰。2-6 二氨基吡啶中的氨基主要与 GO 上的羧基与环氧基反应。其中, 氨基与羧基发生缩合反应, 取代羧基中的 -OH 基团生成 C-N 伸缩振动峰(图中  $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$  处)。氨基与环氧基则发生开环反应, 取代环氧基中的 C-O 弯曲振动峰生成 -OH 基团。如图 3 所示, 与 GO 的特征峰相比, 不同改性温度下 BGO 的红外光谱在  $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$  处的 C-N 伸缩振动峰强度加强, 其中 BGO80 的变化最为显著。而在  $1\ 216\ \text{cm}^{-1}$  附近的环氧基 C-O 弯曲振动峰强度无明显变化, 可推断 2-6 二氨基吡啶与 GO 发生了接枝反应, 且主要发生反应为 2-6 二氨基吡啶与 GO 间的缩合反应。此外, 红外光谱中透过率越低的位置对应官能团的峰强度越高。分别进行归一化处理得 BGO65、BGO80、BGO95 和 BGO110 的透过率, 分别为 92%、72%、83% 和 88%。可见, 当 2-6 二氨基吡啶改性温度为  $80\ ^\circ\text{C}$  时 BGO 的透过率达到最低值, 该温度下 2-6 二氨基吡啶对 GO 的改性效果最好。

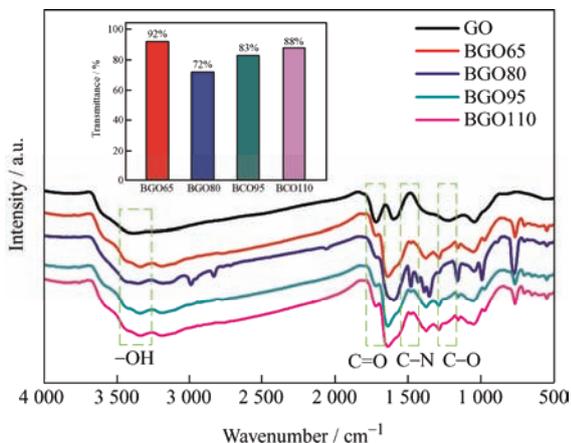


图 3 GO 和不同改性温度下 BGO 的红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of GO and BGO at different treatment temperatures

综上, 通过以上三种表征结果可知, 当反应温度在  $80\ ^\circ\text{C}$  时, 2-6 二氨基吡啶对 GO 的改性效果最好, 所以本文以下所有表征是针对  $80\ ^\circ\text{C}$  时所得到的材料进行的。

#### 2.1.1.4 SEM 分析

GO 和  $80\ ^\circ\text{C}$  反应温度下 BGO 的 SEM 表面形貌如图 4 所示。如图 4a、4b 所示, GO 具有明显的片层结构, 且表面平整光滑并伴有轻微的褶皱。对 GO 边缘进行高倍放大处理后, GO 片层结构更加明

显。其中部分 GO 片层间相互堆叠发生了团聚, 这是由于 GO 超大的比表面积以及强大的范德华力, 所以其较易团聚。如图 4c、4d 所示, 2-6 二氨基吡啶的改性对 GO 的片层结构未造成破坏, GO 表面褶皱以及 GO 之间团聚和堆积的情况得以缓和。这主要是因为改性剂上的氨基与 GO 上的环氧基与羧基间发生开环反应和水解缩合反应形成共价键提高了 GO 的分散性, BGO 的团聚变得较为困难。

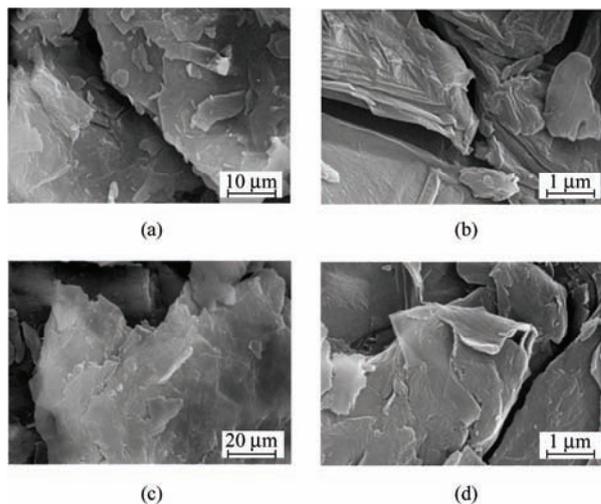


图 4 GO 和 BGO 的表面 SEM 形貌

(a) 低倍数下 GO (b) 高倍数下 GO (c) 低倍数下 BGO (d) 高倍数下 BGO

Fig. 4 Surface morphology of GO and BGO

(a) GO sheets in low magnification (b) GO sheets in high magnification (c) BGO sheets in low magnification (d) BGO sheets in high magnification

#### 2.1.1.5 AFM 分析

GO 和  $80\ ^\circ\text{C}$  反应温度下 BGO 的 AFM 测试结果如图 5 所示。如图 5a、5b、5d 和 5e 所示, 环氧树脂中 GO 片层存在团聚现象, 而 BGO 片层分布相对分散。选取其中一片 GO 和 BGO 进一步观察其显微形貌, 可看出其片层状结构特点。如图 5c 和 5f 所示, 选取四个不同位置高度进行测量, 测得 GO 片层四个位置的高度分别为  $0.632\ \text{nm}$ 、 $0.553\ \text{nm}$ 、 $0.719\ \text{nm}$ 、 $0.676\ \text{nm}$ , 平均高度为  $0.645\ \text{nm}$ 。BGO 片层四个位置的高度分别为  $1.344\ \text{nm}$ 、 $1.313\ \text{nm}$ 、 $1.136\ \text{nm}$ 、 $1.255\ \text{nm}$ , 平均高度达到  $1.262\ \text{nm}$ , 比 GO 的提高了 94%。分析认为, GO 片层高度的增加是由于 2-6 二氨基吡啶在 GO 表面接枝了一些官能团和大分子链, GO 表面官能团结构发生了变化, 进而使其高度增加, 进而证明 2-6 二氨基吡啶在 GO 表面成功接枝。

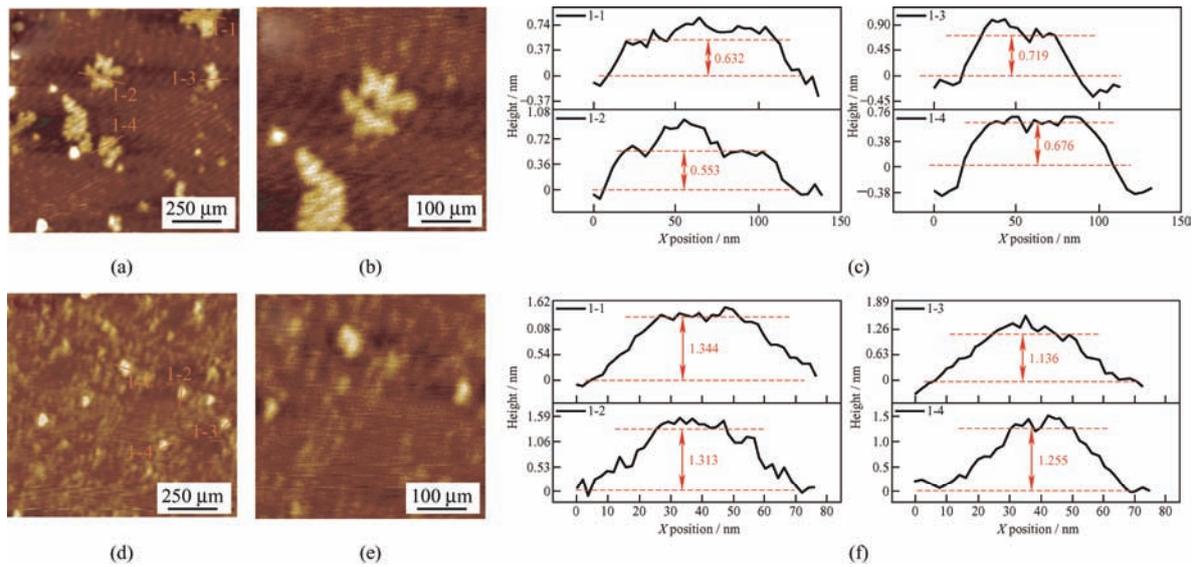


图 5 GO 和 BGO 的表面 AFM 形貌

(a) 低倍数下 GO (b) 高倍数下 GO (c) GO 的高度分析  
(d) 低倍数下 BGO (e) 高倍数下 BGO (f) BGO 的高度分析

Fig. 5 Surface morphology of GO and BGO

(a) GO sheets in low magnification (b) GO sheets in high magnification (c) Measured height of GO  
(d) BGO sheets in low magnification (e) BGO sheets in high magnification (f) Measured height of BGO

2.1.1.6 TEM 分析

GO 和 80 °C 改性温度下制备的 BGO 的 TEM 测试结果如图 6 所示。由图 6a 可知, GO 表面较为光滑, 具有明显的片层结构, 且具有起伏波纹状的褶皱。如图 6b 所示, 对其边缘进行高倍放大处理后,

可以观察到 GO 粗糙的表面结构, 这是因为鳞片石墨氧化后石墨表面生成了大量含氧官能团。由图 6c 可知, 经过 2-6 二氨基吡啶改性处理后, GO 片层结构未遭到破坏, 且片层外观更加暗淡, 这是因为大量 2-6 二氨基吡啶改性剂接枝到 GO 表面使 GO 厚度增加。从其高倍放大图 6d 中, 可观察到 2-6 二氨基吡啶的接枝使 GO 表面粗糙度显著增加。以上观察结果表明, BGO 完好保留了 GO 大片层状结构, 可应用于高防腐性能复合涂层的制备。

2.1.2 改性剂配比量对 BGO 组织结构的影响

2.1.2.1 XRD 分析

不同 2-6 二氨基吡啶配比量 BGO 的 XRD 衍射光谱如图 7 所示。以不同 2-6 二氨基吡啶配比量制备的 BGO 复合材料 M1、M2、M3、M4 和 M5 (0.5 : 5、1 : 5、2.5 : 5、3.5 : 5、5 : 5) 的特征峰分别出现在  $2\theta=11.5^\circ$ 、 $2\theta=6.9^\circ$ 、 $2\theta=7.2^\circ$ 、 $2\theta=7.5^\circ$  和  $2\theta=11.6^\circ$  处。相比 GO 的  $2\theta=13.6^\circ$  都有不同程度的向左偏移, 表明 2-6 二氨基吡啶的加入增大了 GO 片层间距。计算各 BGO 层间距, 其值分别为 0.76 nm、1.28 nm、1.24 nm、1.17 nm 和 0.76 nm。可见随着 2-6 二氨基吡啶的加入 GO 的层间距逐渐增大, 说明 2-6 二氨基吡啶与 GO 上的含氧基团发生反应并接枝在了 GO 表面。但随着 2-6 二氨基吡啶配比量的提高, GO 的层间距没有继续增加, 且有一定的减小趋势。说明 2-6 二氨基吡啶与 GO 的反应配比有一最佳值,

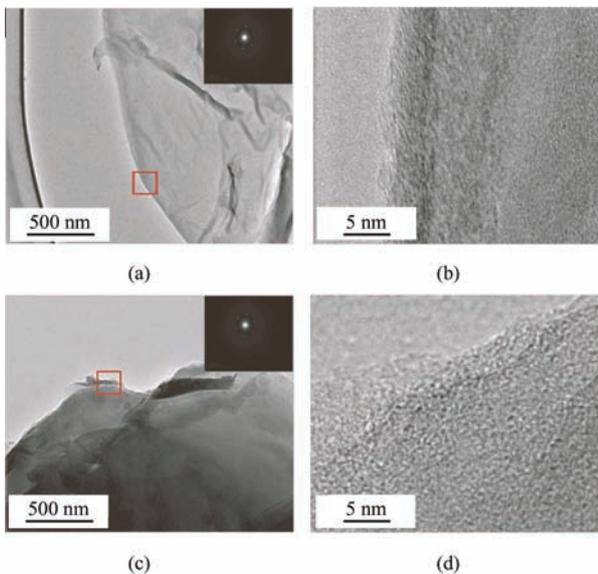


图 6 GO 和 BGO 的表面 TEM 形貌

(a) 低倍数下 GO (b) 高倍数下 GO  
(c) 低倍数下 BGO (d) 高倍数下 BGO

Fig.6 Surface morphology of GO and BGO

(a) GO sheets in low magnification (b) GO sheets in high magnification  
(c) BGO sheets in low magnification  
(d) BGO sheets in high magnification

当超过这一最佳值时,2-6 二氨基吡啶对 GO 的改性效果会相对减弱。根据计算结果,1:5 (2-6 二氨基吡啶:GO) 为制备 BGO 复合材料的最佳配比量,该配比量下 BGO 的层间距达到了 1.28 nm,相比 GO 的提高了约 96%。同样,GO 和 BGO 的硅特征峰位置与  $2\theta=28.44^\circ$  和  $2\theta=47.30^\circ$  处的 (111) 和 (220) 标准硅特征峰位置重合。可以确定 GO 的 (001) 特征峰偏移无外部因素干扰。

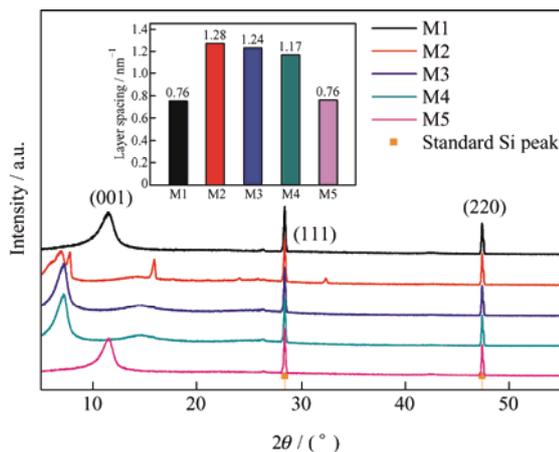


图7 不同2-6二氨基吡啶配比量BGO的XRD衍射光谱

Fig. 7 XRD spectra of BGO with different proportion of 2-6 diaminopyridine

### 2.1.2.2 Raman 分析

不同2-6二氨基吡啶配比量BGO的拉曼光谱如图8所示。各BGO复合材料的D带和G带位置与GO的一致,均出现在 $1345\text{ cm}^{-1}$ 和 $1583\text{ cm}^{-1}$ 处,改性反应没有破坏GO原有的晶格结构。如图8所示,以不同2-6二氨基吡啶配比量制备的BGO复合材料M1、M2、M3、M4和M5(0.5:5、1:5、2.5:5、3.5:5、5:5)的ID/IG比值分别为2.55、4.17、2.10、2.05和2.25。

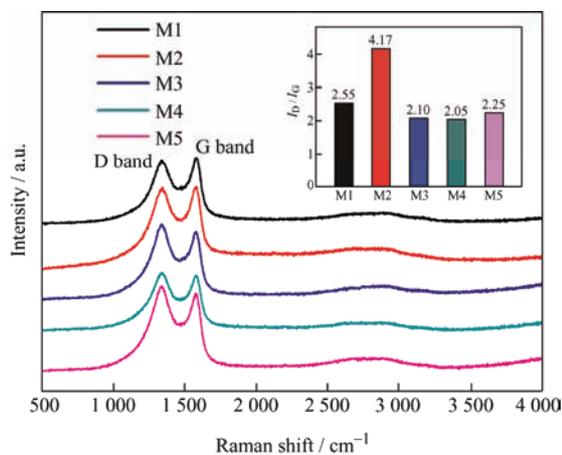


图8 不同2-6二氨基吡啶配比量BGO的拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectra of BGO with different proportion of 2-6 diaminopyridine

5、3.5:5、5:5)的ID/IG比值分别为2.55、4.17、2.10、2.05和2.25。相比GO的1.98都有不同程度的提高。其中2-6二氨基吡啶与GO的配比量为1:5时, ID/IG比值达到最大值,且明显高于其他配比量复合材料。说明该配比量下复合材料的整体无序度最大,此时2-6二氨基吡啶对GO的改性处理效果最佳。

### 2.1.2.3 FT-IR 分析

不同2-6二氨基吡啶配比量BGO的红外光谱如图9所示。各BGO复合材料在 $3421\text{ cm}^{-1}$ 、 $1610\text{ cm}^{-1}$ 、 $1003\text{ cm}^{-1}$ 和 $1421\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰分别对应羟基的-OH基团、羧基的C=O伸缩振动峰、环氧基的C-O弯曲振动峰和C-N伸缩振动峰。如图9所示,不同2-6二氨基吡啶配比量BGO复合材料M1、M2、M3、M4和M5(0.5:5、1:5、2.5:5、3.5:5、5:5)在 $1003\text{ cm}^{-1}$ 处的C-O弯曲振动峰无显著区别,但在 $1421\text{ cm}^{-1}$ 处M2的C-N伸缩振动峰强度高于其他峰值。表明2-6二氨基吡啶上的氨基与GO上的羧基间的反应在两者比例为1:5时进行的最为彻底。对M1、M2、M3、M4和M5进行归一化处理得到透过率分别为86%、80%、84%、85%和87%。同样,M2的C-N特征峰的透过率达到最低值。综合XRD、Raman和FT-IR试验结果,有理由认为当2-6二氨基吡啶与GO的配比量为1:5时2-6二氨基吡啶对GO有最佳的改性效果。

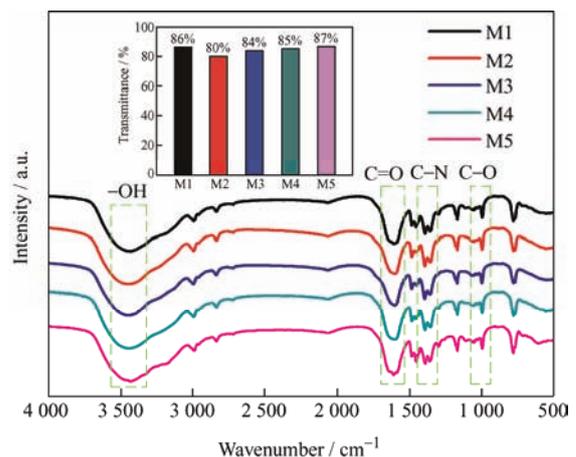


图9 不同2-6二氨基吡啶配比量BGO红外光谱

Fig. 9 FT-IR spectra of BGO with different proportion of 2-6 diaminopyridine

通过以上三种表征手段可以看出,当2-6二氨基吡啶与GO水溶液质量比为1:5时,2-6二氨基吡啶对GO的改性效果最好。所以本文以下表征都是在改性剂与GO配比量为1:5时所得到的材料进行的。

## 2.2 BGO / EP 的腐蚀

### 2.2.1 BGO 添加量对复合涂层防腐性能的影响

#### 2.2.1.1 电化学试验

EP、GO / EP 和 BGO / EP 涂层的 Bode 图如图 10 所示。对于 Bode 图, 通常根据其低频阻抗模值 ( $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ ) 判断涂层防腐性能的强弱。 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  越高, 涂层的抗渗透性越好, 防腐性能也越优异。由图 10 可知, EP 涂层  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  最低, 为  $23.9 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 添加 GO 后复合涂层  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  提升到  $223 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 经 2-6 二氨基吡啶改性后 GO 对涂层  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  的影响更加明显。其中, 0.1% BGO / EP 复合涂层  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  最高, 达到了  $338 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 比 EP 涂层  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  提高了 4 个数量级。其次为 0.2% BGO / EP, 0.3% BGO / EP 和 0.05% BGO / EP 复合涂层,  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  分别为  $38.1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $14.8 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $5.75 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 都比 EP 涂层的提高了 2 个数量级以上。综上, 相比未改性 GO, BGO 的添加能够更加显著地提高涂层防腐性能。随 BGO 添加量的增加, 不同复合涂层的  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  出现先升后降的趋势, 其中 BGO 的添加量为 0.1 wt.% 时复合涂层  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  达到最高值, 其防腐性能最佳。

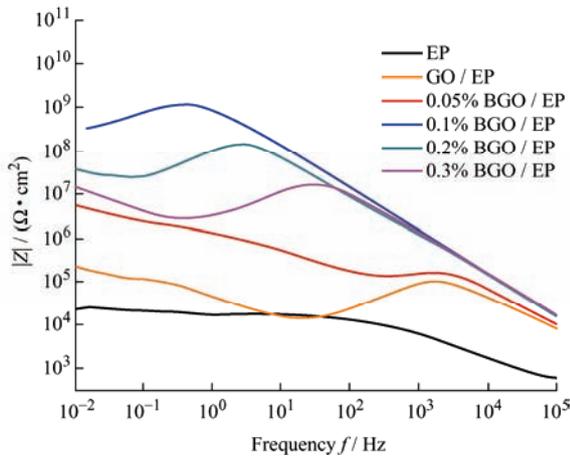


图 10 EP、GO / EP 和 BGO / EP 的 Bode 图

Fig. 10 Bode plottings of EP, GO / EP and BGO / EP

EP、GO / EP 和 BGO / EP 涂层的 Nyquist 图如图 11 所示。在 Nyquist 图中, 容抗弧半径的大小对应着复合涂层防腐性能的强弱, 容抗弧越大, 涂层阻抗值越大, 其防腐性能就越好。从 Nyquist 图可看出 0.1% BGO / EP 复合涂层容抗弧显著高于其他各复合涂层, 其阻抗值最大。0.2% BGO / EP、0.3% BGO / EP, 0.05% BGO / EP 和 GO / EP 复合涂层容抗弧逐渐减小, 其防腐性能也逐渐减弱。EP 涂层容

抗弧及阻抗值最小。BGO 的添加提高了涂层防腐性能, 并随 BGO 添加量的提高呈先升后降趋势, 在 BGO 添加量为 0.1 wt.% 时涂层防腐性能最佳, 与 Bode 图中所得到的结论一致。

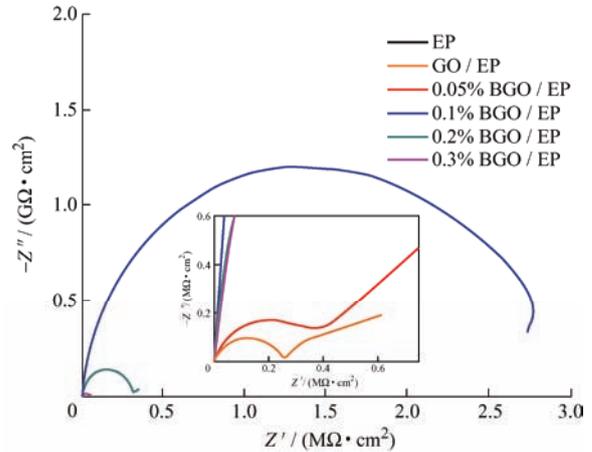


图 11 EP、GO / EP 和 BGO / EP 的 Nyquist 图

Fig. 11 Nyquist plottings of EP, GO / EP and BGO / EP

根据电化学试验结果进一步采用图 12 所示的两种等效电路对涂层 Nequist 曲线进行拟合。其中, 根据图 12a 拟合了 EP 和 0.1% BGO / EP 的 Nyquist 曲线, 根据图 12b 拟合了 GO / EP、0.05% BGO / EP、0.2% BGO / EP、0.3% BGO / EP 的 Nyquist 曲线。 $R_s$ 、 $R_p$ 、 $R_{ct}$ 、 $CPE_c$ 、 $CPE_{dl}$  和  $W_o$  分别代表溶液电阻、涂层电阻、电荷转移电阻、涂层常相位角元件、双层常相位角元件以及扩散阻抗。经拟合得到的等效电路各元件参数值如表 2 中所示。与 EP 与 GO / EP 涂层相比, BGO / EP 复合涂层的防腐性能显著提高。BGO 添加量的增加并没有带来复合涂层防腐性能的持续提升, 而是在 0.1 wt.% 添加量时达到最佳状态。此时, 复合涂层  $R_p$  达到了最高值  $1.03 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 比 EP 涂层电阻提高了 5 个数量级, 比 GO / EP 涂层的提高了 4 个数量级。当 BGO 的添加量超过 0.1 wt.% 继续增加时, 涂层电阻呈下降趋势。这是由于过量 BGO 的添加导致其在涂层内部发生团聚, 降低了涂层对腐蚀介质的阻隔作用。

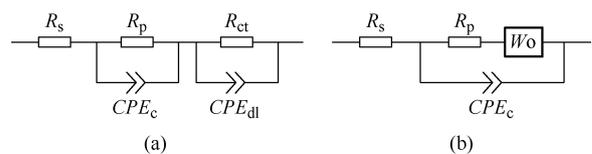


图 12 用于拟合涂层 Nyquist 曲线的等效电路

Fig. 12 Equivalent circuit for fitting Nyquist plotting of coatings

表2 EP和BGO/EP的等效电路各元件参数

Table 2 Parameters of equivalent circuit components of EP and BGO/EP

Sample	Coating resistance $R_p / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Constant phase element of the coating $CPE_c$		Charge transfer resistance $R_{ct} / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Constant phase element of double layer $CPE_{dl}$		Warburg element $W_o$
		$Y_0 / (\text{G}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$n$		$Y_0 / (\text{M}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$n$	
EP	38.9	690	0.628	134	11.9	0.424	-
GO/EP	$2.62 \times 10^2$	$369 \times 10^{-2}$	0.795	-	-	-	$953 \times 10^{-2}$
0.05% BGO/EP	$4.23 \times 10^2$	$117 \times 10^{-2}$	0.837	-	-	-	$276 \times 10^{-3}$
0.1% BGO/EP	$1.03 \times 10^6$	$359 \times 10^{-3}$	0.999	$1.86 \times 10^6$	$607 \times 10^{-6}$	0.916	-
0.2% BGO/EP	$3.13 \times 10^5$	$278 \times 10^{-3}$	0.918	-	-	-	$86 \times 10^{-3}$
0.3% BGO/EP	$3.66 \times 10^4$	$315 \times 10^{-3}$	0.929	-	-	-	$237 \times 10^{-3}$

EP、GO/EP和BGO/EP复合涂层的极化曲线如图13所示。对其腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}$ ，腐蚀速率 $CR$ 和极化电阻 $R_p$ 值拟合计算结果如表3所示。 $I_{\text{corr}}$ 可代表电化学反应中实际产生的腐蚀电流密度。 $I_{\text{corr}}$ 越小，极化电阻越大，说明防腐性能越好。由表可知，EP涂层 $I_{\text{corr}}$ 值最高，极化电阻仅为 $6.82 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，添加GO后提升到 $450 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。对GO进行改性后复合涂层 $I_{\text{corr}}$ 显著降低。其中，0.1% BGO/EP复合涂层 $I_{\text{corr}}$ 值最低，极化电阻最高，达到了 $13.5 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，与EP涂层相比提高了4个数量级。其次为0.2% BGO/EP、0.3% BGO/EP和0.05% BGO/EP复合涂层，极化电阻分别为 $2.21 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ， $1.50 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $464 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，都比EP涂层极化电阻提高了2个数量级以上。这说明2-6二氨基吡啶的改性可有效提高GO在EP涂层中的防腐效果，其中当BGO添加量为0.1 wt.%时复合涂层的防腐性能最好，与前面的分析结论一致。

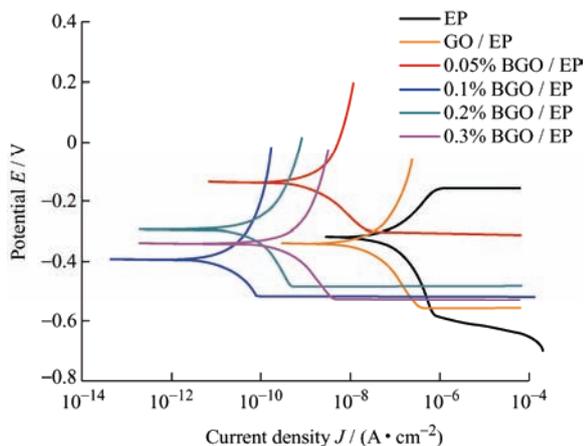


图13 EP、GO/EP和BGO/EP的极化曲线

Fig. 13 Polarization curves of EP, GO/EP and BGO/EP

表3 EP和BGO/EP的极化曲线拟合结果

Table 3 Polarization curve fitting results of EP coating and BGO/EP

Sample	Corrosion current density	Corrosion rate $CR / (\text{mp} \cdot \text{a}^{-1})$	Polarization resistance
	$I_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$		$R_p / (\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
EP	0.21	0.10	6.82
GO/EP	$1.37 \times 10^{-2}$	$6.29 \times 10^{-3}$	$4.50 \times 10^2$
0.05% BGO/EP	$6.63 \times 10^{-4}$	$3.04 \times 10^{-4}$	$4.64 \times 10^2$
0.1% BGO/EP	$2.30 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-5}$	$1.35 \times 10^4$
0.2% BGO/EP	$1.12 \times 10^{-4}$	$5.16 \times 10^{-5}$	$2.21 \times 10^3$
0.3% BGO/EP	$1.22 \times 10^{-4}$	$5.60 \times 10^{-5}$	$1.50 \times 10^3$

### 2.2.1.2 盐雾试验

EP和不同BGO添加量BGO/EP复合涂层在48 h、150 h和300 h时的盐雾试验结果如图14所示。如图14a1~14a3，盐雾试验进行到48 h时，EP涂层试样开始出现腐蚀斑点，随着盐雾时间的延长，试样表面出现大量的腐蚀产物和锈蚀斑点，在划痕处发生了严重的腐蚀扩展，说明此时大量的腐蚀介质已穿过涂层到达金属基体发生了腐蚀反应。如图14b~14e，与EP涂层相比，BGO/EP复合涂层试样的腐蚀情况均有不同程度的减小，经300 h盐雾试验后，均在划痕附近出现轻微的腐蚀扩展，未出现过多的腐蚀斑点，表明复合填料BGO的加入，增加了涂层对于腐蚀介质的阻隔屏蔽效果，提升了涂层的防腐性能，这与前面所得到的电化学试验结果一致。经300 h盐雾试验后，对金属基体表面涂层进行剥离，金属基体表面腐蚀情况如图14a4~14e4。由图可见，EP涂层试样表面光泽最为暗淡，腐蚀介质直接穿透涂层留下了大量腐蚀斑点，围绕斑点有明显的金属表皮脱落。三种复合涂层试样表

面的腐蚀斑点数量显著下降, 主要腐蚀集中在划痕处, 说明腐蚀介质没有透过涂层达到金属基体造成腐蚀。比较三种复合涂层试样金属基体, 0.1% BGO / EP 复合涂层腐蚀程度较小, 腐蚀维持在划痕

附近, 其他复合涂层金属基体均有不同程度的腐蚀扩展。由此可知, BGO 作为填料可以显著提高涂层对于腐蚀介质的屏蔽效果, 且当 BGO 添加量为 0.1 wt.% 时复合涂层防腐性能最佳。

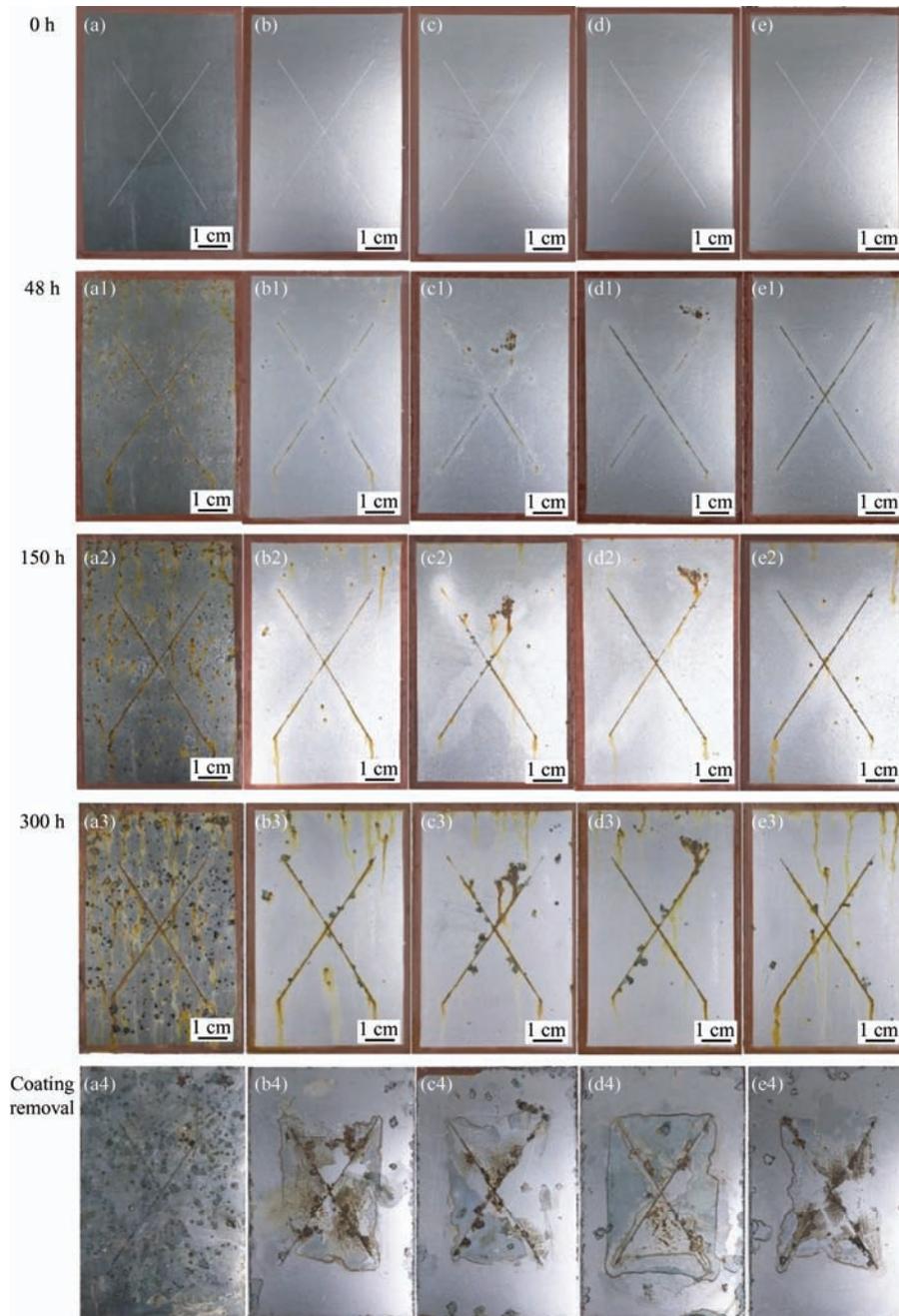


图 14 EP 和 BGO / EP 的盐雾试验结果

Fig. 14 Salt spray test results of EP and BGO / EP

(a) EP (b) 0.05% EP / BGO (c) 0.1% EP / BGO (d) 0.2% EP / BGO (e) 0.3% EP / BGO

### 2.2.1.3 附着力试验

EP 和不同 BGO 添加量 BGO / EP 复合涂层附着力试验结果如图 15 所示。分别从干附着力 (未浸泡), 湿附着力 (经一定浓度盐水浸泡) 和附着力损失率三个方面比较了 EP 和 BGO / EP 涂层附着力。如图 15a 所示。对比添加 BGO 前后涂层

的干附着力可以发现, 随着 BGO 添加量的增加, 复合涂层的干附着力呈下降趋势, 但下降程度不明显。在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 360 h, 0.1% BGO / EP 复合涂层湿附着力为 1.89 MPa, 明显高于其他 4 组, 约为 EP 涂层湿附着力的 3.78 倍。如图 15b 所示, 对比 EP 和 BGO / EP 涂层在 3.5%

的 NaCl 溶液中浸泡 360 h 后的附着力损失率情况可知, EP 涂层的附着力损失率最大, 达到了 77%。添加 BGO 之后复合涂层附着力损失率大幅减小, 其中 0.1% BGO / EP 复合涂层的附着力损失率仅为 7%。综合以上结果, BGO 的添加能有效提高

复合涂层附着力性能, 其中 BGO 添加量为 0.1 wt.% 时, 复合涂层的防腐性能最佳。BGO 的加入延长了腐蚀介质在涂层中的腐蚀路径, 阻碍了腐蚀液体与金属基体间的直接接触, 从而提高了涂层与金属基体间的附着力<sup>[29]</sup>。

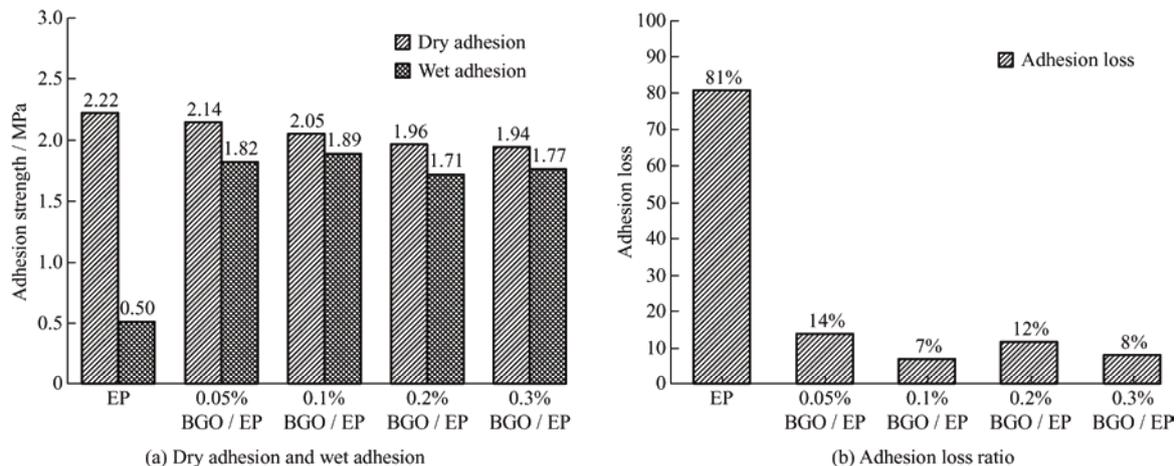


图 15 EP 和 BGO / EP 的附着力对比

Fig. 15 Comparison of adhesion of EP and BGO / EP

### 2.2.2 BGO / EP 防腐机理

与 EP 和 GO / EP 涂层相比, BGO / EP 复合涂层能够更有效地抑制腐蚀介质的扩散, 提高涂层的防腐性能。此处以 EP、GO / EP、0.1% BGO / EP 和 0.3% BGO / EP 为例分析其防腐机理。

当 EP 涂层单独作用于腐蚀介质中时, 因其本

身具有的一定的渗透性, 及对裂纹扩展的低抵抗力性, 腐蚀介质(水、氧气、氯离子等)易渗透到涂层内部直到金属基体界面, 发生原电池反应生成腐蚀物水合氧化铁 FeOOH, 降低涂层的附着力。当腐蚀介质到达金属基体表面时防腐机理如图 16a 所示。

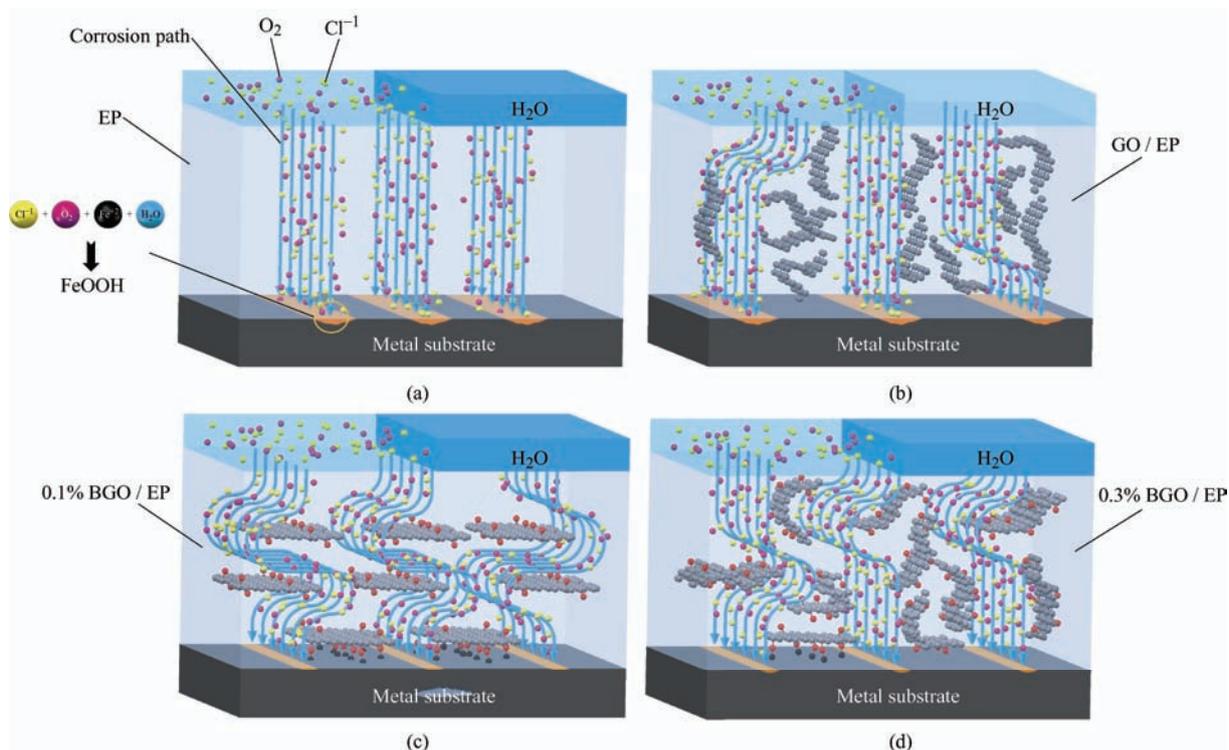


图 16 BGO / EP 复合涂层防腐机理示意图

Fig. 16 Schematic diagram of anticorrosion mechanism of BGO / EP composite coating

GO 六原子环中具有很高的电子密度, 对腐蚀介质具有排斥作用。GO 六原子环的几何孔径为 0.064 nm, 小于氮气的范德华直径 0.28 nm, 单片无缺陷的 GO 可阻隔氢气、氧气和水等小分子的直接渗入<sup>[30]</sup>。当综合性能优异的 GO 添加到纯聚合物涂层中时, 它能够对腐蚀介质形成屏蔽作用, 提高复合涂层防腐性能。图 16b 为 GO 单独作为填料在 EP 涂层中时的涂层防腐原理图。然而, 当 GO 单独作为填料在 EP 涂层中时, 其超大的比表面积以及强大的范德华力, 使得 GO 非常容易团聚, 且由于 GO 表面上的大量亲水基团如羧基和羟基等, 与水具有良好的相容性, 而 EP 上的环氧基团具有疏水性, 导致两者的相容性较差, 加剧了 GO 的团聚作用, 无法对腐蚀介质形成有效的阻隔作用。

2-6 二氨基吡啶的改性可从以下两个方面提高 GO 在环氧树脂涂层中的防腐性能。首先, 2-6 二氨基吡啶可提高 GO 的分散性。2-6 二氨基吡啶通过一端的氨基与 GO 上的羧基和环氧基反应生成共价键。而 2-6 二氨基吡啶另一端的氨基则通过与 EP 上的环氧基形成共价键, 提高 GO 与 EP 间的结合强度, 使得 GO 在 EP 中的分散性与相容性大幅提高, 功能化后的 GO 片对于缺陷和孔隙形成有效阻隔, 延长腐蚀介质到达金属基体的时间。此外, 2-6 二氨基吡啶可提高复合涂层与金属基体间的贴合强度。相较于 EP, 2-6 二氨基吡啶对碳钢等金属基体具有更高的吸附力, 其分子结构中的氮原子、吡啶环等含有孤电子对和离域  $\pi$  电子的基团, 会通过配位键与铁原子或离子形成稳定的配合物吸附在金属表面, 提高涂层与金属基体间结合强度, 限制涂层的分层和剥离。以上效果在 BGO 添加量为 0.1 wt.% 时达到最佳, 如图 16c 所示。

当 BGO 添加量逐渐提升时, BGO 片层间距离随之缩短。当片层间过于靠拢时范德华力开始发挥作用, 趋使 BGO 重新进入团聚状态, 使其对腐蚀介质的阻隔效果逐渐减弱, 从而导致外部介质更溶液到达金属基体表面造引起腐蚀, 如图 16d 所示。

### 3 结论

采用低成本、无毒性氨基化合物 2-6 二氨基吡啶作为改性剂制备 BGO / EP 复合涂层, 探究了不同工艺参数对复合涂层防腐性能的影响规律, 并进一步揭示了复合涂层防腐机理, 可为石墨烯基新型防腐涂层研发提供一种技术途径。得到结论如下:

(1) 2-6 二氨基吡啶在反应温度 80 °C, 改性剂

与 GO 的配比量为 1 : 5 时对 GO 有最好的改性效果; 改性反应未对 GO 的片层结构造成破坏, 同时显著提高了 GO 表面粗糙度和分散性。

(2) 复合涂层防腐性能随 BGO 添加量的提高呈现出先升后降之势, 在 0.1 wt.% 添加量时达到最佳的防腐性能; 该添加量下, 复合涂层具有较高的  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  阻抗值, 并表现出盐雾环境中长期的耐蚀性能和干、湿条件下优异的附着力性能。

(3) 氨基化合物有多种组成形式, 对 GO 的改性效果也不尽相同。深入探究氨基改性对石墨烯基复合涂层防腐性能的提升效果, 有必要进一步探究和比较各类氨基化合物与 GO 间的相互作用, 建立起更为全面的认识。

### 参 考 文 献

- [1] CHOBAMSUP V, METZNER M, BOONYONG-MANEERAT Y. Superhydrophobic surface modification for corrosion protection of metals and alloys[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2020, 17(3): 583-595.
- [2] 鞠鹏飞, 张达威, 吉利, 等. 苛刻环境下材料表面防护技术的研究进展[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 1-16. JU Pengfei, ZHANG Dawei, JI Li, et al. Progress in research of surface protection technology of materials in harsh environment[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 1-16. (in Chinese)
- [3] GUO H, CHAO B, ZHAO Z, et al. Research on purification technology of ultra-large flake graphite based on alkali-acid method[J]. Materials Science Forum, 2021, 1036: 104-13.
- [4] VIJAYAN P, AL-MADEED M. Self-repairing composites for corrosion protection: A review on recent strategies and evaluation methods[J]. Materials, 2019, 12(17): 1-17.
- [5] ZHANG J, ZHANG W, WEI L, et al. Alternating multilayer structural epoxy composite coating for corrosion protection of steel[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(12): 1970035.
- [6] DAI J, YANG J, ZHUGE L, et al.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  composite coatings with enhanced anticorrosion properties for 316L stainless steel[J]. Materials and Corrosion, 2020, 71(9): 1-9.
- [7] JIA S, YAO Z, ZHANG S, et al. Anticorrosion performance of Zn-Al-Gr / waterborne epoxy composite coatings on mild steel[J]. Materials Research Express,

- 2018, 6(9): 1-16.
- [8] GUO H F, ZHAO Z Q, NAN D, et al. Predicting tensile properties of monolayer white graphene involving edge effect[J]. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2020, 42(9): 1-9.
- [9] 李玉峰, 高文博, 史凌志, 等. 超疏水涂层的制备及其对 Mg-Li 合金的防腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2020, 33(5): 1-9.
- LI Yufeng, GAO Wenbo, SHI Lingzhi, et al. Preparation of superhydrophobic coating and its corrosion resistance to Mg-Li Alloy[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(5): 1-9. (in Chinese)
- [10] CUI G, ZHANG C, WANG A, et al. Research progress on self-healing polymer / graphene anticorrosion coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 155: 106231.
- [11] ZHU X, ZHAO H, WANG L, et al. Bioinspired ultrathin graphene nanosheets sandwiched between epoxy layers for high performance of anticorrosion coatings[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128301.
- [12] 杜娟, 曹翔宇, 宋海鹏, 等. 氧化石墨烯在金属表面的应用及其机理研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(2): 32-41.
- DU Juan, CAO Xiangyu, SONG Haipeng, et al. Application of graphene oxide on metal surface and research progress of its mechanism[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(2): 32-41. (in Chinese)
- [13] 梁波, 武松, 郭洪飞, 等. 晶粒度对 P92 钢室温强度和持久强度的影响[J]. 热加工工艺, 2020, 49(4): 17-20.
- LIANG Bo, WU Song, GUO Hongfei, et al. Effect of grain size on room temperature strength and lasting strength of P92 steel[J]. Hot Working Technology, 2020, 49(4): 17-20. (in Chinese)
- [14] CHAUHAN D, QURAIISHI M, ANSARI K, et al. Graphene and graphene oxide as new class of materials for corrosion control and protection: Present status and future scenario[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 147: 105741.
- [15] 孟凡帝, 刘莉, 崔宇, 等. 交变压力环境下 KH-550 改性氧化石墨烯环氧涂层的失效机制[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 27-35.
- MENG Fandi, LIU Li, CUI Yu, et al. Failure mechanism of an epoxy coating with KH-550 modified graphene oxide under alternating hydrostatic pressure[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 27-35. (in Chinese)
- [16] 崔淦, 张楚楚, 毕真嘯, 等. 改性氧化石墨烯基环氧富锌涂层的防腐蚀性能[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 310-320.
- CUI Gan, ZHANG Chuchu, BI Zhenxiao, et al. Anti-corrosion performance of modified graphene oxide-based epoxy zinc-rich coating[J]. Surface Technology, 2021, 50(2): 310-320. (in Chinese)
- [17] GUO H, CHAO B, ZHAO Z, et al. Preparation of aniline trimer modified graphene oxide new composite coating and study on anticorrosion performance[J]. Materials Research Express, 2020, 7(12): 125601.
- [18] LI J, ZHENG H, LIU L, et al. Modification of graphene and graphene oxide and their applications in anticorrosive coatings[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2021, 18: 1-21.
- [19] 李明泽, 赵子聪, 吴敏宝, 等. 钛合金表面 GO / HA / MAO 复合膜层的制备及其性能[J]. 中国表面工程, 2020, 33(2): 97-110.
- LI Mingze, ZHAO Zicong, WU Minbao, et al. Fabrication and performance of GO / HA / MAO composite coating on titanium alloy surface[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(2): 97-110. (in Chinese)
- [20] XIA W, XUE H, WANG J, et al. Functionalized graphene serving as free radical scavenger and corrosion protection in gamma-irradiated epoxy composites[J]. Carbon, 2016, 101: 315-323.
- [21] QI K, SUN Y, DUAN H, et al. A corrosion-protective coating based on a solution-processable polymer-grafted graphene oxide nanocomposite[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 500-506.
- [22] JIANG F, ZHAO W, WU Y, et al. A polyethyleneimine-grafted graphene oxide hybrid nanomaterial: Synthesis and anti-corrosion applications[J]. Applied Surface Science, 2019, 479: 963-973.
- [23] ZHENG H, SHAO Y, WANG Y, et al. Reinforcing the corrosion protection property of epoxy coating by using graphene oxide-poly (urea-formaldehyde) composites[J]. Corrosion Science, 2017, 123: 267-277.
- [24] RAMEZANZADEH B, NIROUMANDRAD S, AHMADI A, et al. Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide[J]. Corrosion Science, 2016, 103: 283-304.
- [25] 栾浩, 孟凡帝, 刘莉, 等. 间苯二胺-氧化石墨烯 / 有机涂层的制备及防腐性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(2): 161-168.
- LUAN Hao, MENG Fandi, LIU Li, et al. Preparation and anticorrosion performance of M-phenylenediamine-

- graphene oxide / organic coating[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(2): 161-168. (in Chinese)
- [26] GUO H , JIANG H, CAI Y, et al. Research and analysis of graphene coatings based on knowledge mapping[J]. Materials Science Forum, 2021, 1036: 93-103.
- [27] QIANG Y, GUO L, ZHANG S, et al. Synergistic effect of tartaric acid with 2, 6-diaminopyridine on the corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M HCl[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 1-14.
- [28] GUPTA R K, MALVIYA M, VERMA C, et al. Pyridine-based functionalized graphene oxides as a new class of corrosion inhibitors for mild steel: An experimental and DFT approach[J]. RSC Advances, 2017, 7(62): 39063-39074.
- [29] 何智慧, 郭洪飞, 王克山, 等. 5CrNiMo 芯棒接长杆断裂失效分析[J]. 热加工工艺, 2019, 48(14): 175-180. HE Zhihui, GUO Hongfei, WANG Keshan, et al. Analysis of fracture failure of 5CrNiMo mandrel connecting long rod[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(14): 175-180. (in Chinese)
- [30] 代燕, 吴旋, 杨峰, 等. TC6 钛合金渗碳层在不同介质环境中的腐蚀磨损性能[J]. 中国表面工程, 2020, 33(2): 47-56. DAI Yan, WU Xuan, YANG Feng, et al. Corrosion and wear properties of carburized layer on tc6 titanium alloy in different environments[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(2): 47-56. (in Chinese)
- 
- 作者简介: 郭洪飞, 男, 1980 年出生, 博士, 副教授, 博士研究生导师。主要研究方向为材料加工工程、石墨烯改性应用、智能制造及军民融合等。  
E-mail: ghf-2005@163.com
- 赵增祺, 男, 1955 年出生, 博士, 教授级高工, 博士研究生导师。主要研究方向为稀土功能材料。  
E-mail: zhaozq260@126.com
- 朝宝(通信作者), 男, 1995 年出生, 博士研究生。主要研究方向为石墨烯基重防腐涂层的制备及应用、智能制造应用与系统优化。  
E-mail: nqqw\_2019@163.com
- 楠顶, 男, 1980 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为新型碳纳米材料、石墨、石墨烯材料等的制备、改性、结构表征、电化学测试分析和产业化。  
E-mail: nan1980732@163.com
- 刘景顺, 男, 1981 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为石墨烯基重防腐涂层的制备及应用、微尺度金属功能材料的开发及应用。  
E-mail: jingshun\_liu@163.com