



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115926587 A

(43) 申请公布日 2023.04.07

(21) 申请号 202310056267.1

(22) 申请日 2023.01.17

(71) 申请人 辽宁石油化工大学

地址 113001 辽宁省抚顺市望花区丹东路
西段1号

(72) 发明人 邢锦娟 李君华 张丹 张媛媛
田虎

(74) 专利代理机构 苏州携智汇佳专利代理事务
所(普通合伙) 32278

专利代理师 钱伟

(51) Int. Cl.

C09D 163/02 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 7/62 (2018.01)

C09D 7/65 (2018.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种防腐耐磨涂层及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种防腐耐磨涂层及其制备方法,涉及涂料技术领域。本发明在制备防腐耐磨涂层时,先将苯并咪唑、硝酸锌反应制得金属有机骨架纳米颗粒;将金属有机骨架纳米颗粒和苯并三氮唑反应制得改性金属有机骨架纳米颗粒;将4-氯苯基二甲基硅烷和乙醚混合,并加入镁粉和碘粒反应后制得预改性液,将石墨烯和预改性液反应后,再和二羟基喹啉基二烯丙基硅烷、烯丙基二甲基一氢硅烷、二异丙基二氢硅烷、三烯丙基硅烷、三乙氧基硅烷反应制得改性石墨烯;将改性石墨烯水解后再和改性金属有机骨架纳米颗粒、环氧树脂、乙二胺混合涂布固化制得防腐耐磨涂层。本发明制备的防腐耐磨涂层具有优良的耐磨性能、防腐蚀性能、粘结性能和自修复性能。

1. 一种防腐耐磨涂层,其特征在於,所述防腐耐磨涂层是将改性石墨烯水解后再和改性金属有机骨架纳米颗粒、环氧树脂、乙二胺混合涂布固化而成。

2. 根据权利要求1所述的一种防腐耐磨涂层,其特征在於,所述改性金属有机骨架纳米颗粒是由苯并咪唑、硝酸锌反应制得金属有机骨架纳米颗粒;将金属有机骨架纳米颗粒和苯并三氮唑反应制得。

3. 根据权利要求1所述的一种防腐耐磨涂层,其特征在於,所述改性石墨烯是将石墨烯和预改性液反应后,再和二羟基喹啉基二烯丙基硅烷、烯丙基二甲基一氢硅烷、二异丙基二氢硅烷、三烯丙基硅烷、三乙氧基硅烷反应制得。

4. 根据权利要求3所述的一种防腐耐磨涂层,其特征在於,所述预改性液是由4-氯苯基二甲基硅烷和乙醚混合,并加入镁粉和碘粒反应后制得;所述二羟基喹啉基二烯丙基硅烷是由二烯丙基二苯基硅烷和1-氯丁醛反应后再和5-氨基-8-羟基喹啉二盐酸盐反应制得。

5. 一种防腐耐磨涂层的制备方法,其特征在於,所述防腐耐磨涂层的制备方法包括以下制备步骤:

(1) 改性金属有机骨架纳米颗粒的制备:苯并三氮唑和甲醇按质量比1:50~1:70混合均匀配制成苯并三氮唑溶液;将金属有机骨架纳米颗粒和苯并三氮唑溶液按质量比1:50~1:70混合均匀,在20~30℃,500~1000r/min搅拌反应72~120h,并且每隔24h更换新鲜的苯并三氮唑溶液,反应结束后离心分离取固体,用无水乙醇洗涤3~5次,在70~80℃,50~100Pa干燥10~12h,制得改性金属有机骨架纳米颗粒;

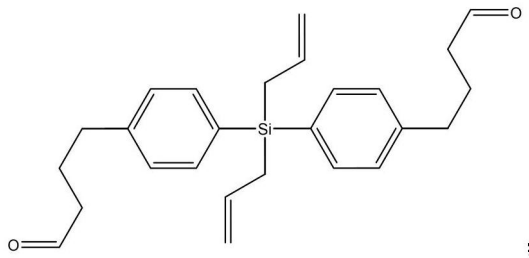
(2) 改性石墨烯的制备:将石墨烯、预改性液、四氢呋喃、二氯甲烷、吡啶和溴化亚铜按质量比1:8:20:30:20:12~1:15:30:50:30:16混合均匀,在氮气氛围中,50~60℃,200~400r/min搅拌反应20~24h,离心分离并用二氯甲烷洗涤3~5次,在-10~-1℃,5~10Pa干燥6~8h,制得预改性石墨烯;将二烯丙基二苯基硅烷和1-氯丁醛按摩尔比1:2混合均匀,再加入二烯丙基二苯基硅烷质量0.06~0.08倍的无水三氯化铝,在85~95℃,300~500r/min搅拌反应3~5h,用纯水搅拌清洗后用甲苯萃取分离,在20~30℃,50~100Pa干燥6~8h,制得二醛基二烯丙基硅烷;将二醛基二烯丙基硅烷、5-氨基-8-羟基喹啉二盐酸盐、乙酸和N,N-二甲基甲酰胺按质量比1:1:0.1:20~1:1.2:0.2:25混合均匀,在75~85℃,600~800r/min搅拌反应3~5h,在30~40℃,50~100Pa干燥6~8h,制得二羟基喹啉基二烯丙基硅烷;将预改性石墨烯、二羟基喹啉基二烯丙基硅烷、烯丙基二甲基一氢硅烷、二异丙基二氢硅烷、三烯丙基硅烷、丁醚按质量比5:3:1:1:1:30~7:4:1:1:1:40混合均匀,再加入预改性石墨烯质量0.003~0.005倍的氯铂酸,在60~70℃,500~800r/min搅拌反应3~4h,再加入预改性石墨烯质量0.003~0.005倍的三乙氧基硅烷并继续搅拌反应2~3h,离心分离并用无水乙醇洗涤3~5次,在-10~-1℃,5~10Pa干燥6~8h,制得改性石墨烯;

(3) 混合并涂布固化:用240目的金刚砂纸将金属基体表面打磨至光亮,再用无水乙醇擦洗表面3~5次,在60~70℃干燥6~8h,得到预处理后的基体表面;对改性石墨烯进行水解,将水解后的改性石墨烯、改性金属有机骨架纳米颗粒、环氧树脂和丙酮按质量比1:5:30:3~1:7:40:5混合均匀,在氮气氛围中加热至60~70℃后,加入环氧树脂质量0.08~0.12倍的乙二胺,并以800~1000r/min搅拌2~3min,再以0.3~0.5g/cm²的量涂布在预处理后的基体表面上,并在20~25℃固化20~24h,再用高速旋转的抛光轮进行抛光使表面粗糙度小于Ra0.1μm,制得防腐耐磨涂层。

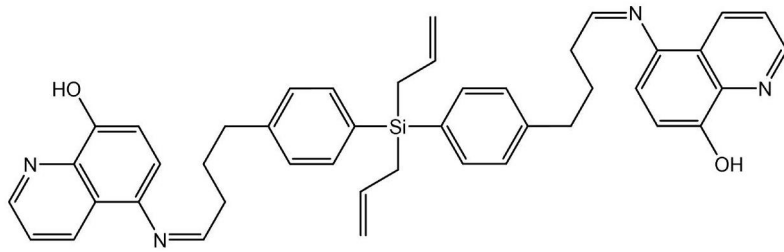
6. 根据权利要求5所述的一种防腐耐磨涂层的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述金属有机骨架纳米颗粒的制备方法为:将苯并咪唑、硝酸锌、N,N-二甲基甲酰胺按质量比3:1:50~4:1:70混合均匀,在20~30℃,500~1000r/min搅拌反应40~48h,离心分离取固体,用无水乙醇洗涤3~5次,在70~80℃,50~100Pa干燥10~12h,制备而成。

7. 根据权利要求5所述的一种防腐耐磨涂层的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述预改性液是将4-氯苯基二甲基硅烷和乙醚按质量比3:7~3:10混合均匀置于三口烧瓶中,再加入4-氯苯基二甲基硅烷质量0.1~0.2倍的镁粉和4-氯苯基二甲基硅烷质量0.01~0.02倍的碘粒,在氮气氛围中,30~35℃,1000~1500r/min搅拌反应至三口烧瓶中反应液颜色由紫色变为无色,配制而成;所述镁粉和碘粒的纯度均大于99.9%,粒径均小于1mm。

8. 根据权利要求5所述的一种防腐耐磨涂层的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述二醛基二烯丙基硅烷的分子式为:



所述二羟基喹啉基二烯丙基硅烷的分子式为:



9. 根据权利要求5所述的一种防腐耐磨涂层的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述金属基体为碳钢Q235基体;所述环氧树脂为双酚A型环氧树脂。

10. 根据权利要求5所述的一种防腐耐磨涂层的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述水解的方法为:将改性石墨烯和无水乙醇按质量比1:200~1:250混合均匀,在10~30℃,200~400r/min搅拌条件下,在10~15min内匀速滴加改性石墨烯质量16~20倍的纯水并继续搅拌20~30min后抽滤。

一种防腐耐磨涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及涂料技术领域,具体为一种防腐耐磨涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 涂层是涂料一次施涂所得到的固态连续膜,是为了防护,绝缘,装饰等目的,涂布于金属,织物,塑料等基体上的塑料薄层。涂料可以为气态、液态、固态,通常根据需要喷涂的基质决定涂料的种类和状态。防腐涂层是指涂敷在金属表面上使之与周围介质隔离,以防止金属腐蚀的一种覆盖层。

[0003] 防腐涂料防腐蚀机理是在金属表面形成一层屏蔽涂层,阻止水和氧与金属表面接触。但有大量研究表明,涂层总有一定的透气性和渗水性,涂料透水和氧的速度往往高于裸露钢铁表面腐蚀消耗水和氧的速度,涂层不可能达到完全屏蔽作用,同时经常受潮干燥、温度变化时会应为与基体材料热膨胀系数的不同导致气泡、断裂、脱落等问题,因此对防腐涂层的粘结性能和防腐性能的要求也越来越高。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种防腐耐磨涂层及其制备方法,以解决现有技术中存在的问题。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明提供如下技术方案:

[0006] 一种防腐耐磨涂层,所述防腐耐磨涂层是将改性石墨烯水解后再和改性金属有机骨架纳米颗粒、环氧树脂、乙二胺混合涂布固化而成。

[0007] 作为优化,所述改性金属有机骨架纳米颗粒是由苯并咪唑、硝酸锌反应制得金属有机骨架纳米颗粒;将金属有机骨架纳米颗粒和苯并三氮唑反应制得。

[0008] 作为优化,所述改性石墨烯是将石墨烯和预改性液反应后,再和二羟基喹啉基二烯丙基硅烷、烯丙基二甲基一氢硅烷、二异丙基二氢硅烷、三烯丙基硅烷、三乙氧基硅烷反应制得。

[0009] 作为优化,所述预改性液是由4-氯苯基二甲基硅烷和乙醚混合,并加入镁粉和碘粒反应后制得;所述二羟基喹啉基二烯丙基硅烷是由二烯丙基二苯基硅烷和1-氯丁醛反应后再和5-氨基-8-羟基喹啉二盐酸盐反应制得。

[0010] 作为优化,所述防腐耐磨涂层的制备方法包括以下制备步骤:

[0011] (1) 改性金属有机骨架纳米颗粒的制备:苯并三氮唑和甲醇按质量比1:50~1:70混合均匀配制成苯并三氮唑溶液;将金属有机骨架纳米颗粒和苯并三氮唑溶液按质量比1:50~1:70混合均匀,在20~30℃,500~1000r/min搅拌反应72~120h,并且每隔24h更换新鲜的苯并三氮唑溶液,反应结束后离心分离取固体,用无水乙醇洗涤3~5次,在70~80℃,50~100Pa干燥10~12h,制得改性金属有机骨架纳米颗粒;

[0012] (2) 改性石墨烯的制备:将石墨烯、预改性液、四氢呋喃、二氯甲烷、吡啶和溴化亚铜按质量比1:8:20:30:20:12~1:15:30:50:30:16混合均匀,在氮气氛围中,50~60℃,200

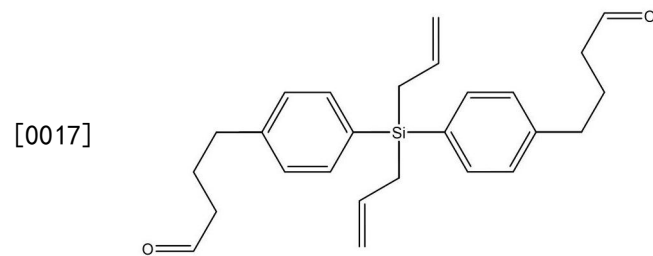
~400r/min搅拌反应20~24h,离心分离并用二氯甲烷洗涤3~5次,在-10~-1℃,5~10Pa干燥6~8h,制得预改性石墨烯;将二烯丙基二苯基硅烷和1-氯丁醛按摩尔比1:2混合均匀,再加入二烯丙基二苯基硅烷质量0.06~0.08倍的无水三氯化铝,在85~95℃,300~500r/min搅拌反应3~5h,用纯水搅拌清洗后用甲苯萃取分离,在20~30℃,50~100Pa干燥6~8h,制得二醛基二烯丙基硅烷;将二醛基二烯丙基硅烷、5-氨基-8-羟基喹啉二盐酸盐、乙酸和N,N-二甲基甲酰胺按质量比1:1:0.1:20~1:1.2:0.2:25混合均匀,在75~85℃,600~800r/min搅拌反应3~5h,在30~40℃,50~100Pa干燥6~8h,制得二羟基喹啉基二烯丙基硅烷;将预改性石墨烯、二羟基喹啉基二烯丙基硅烷、烯丙基二甲基一氢硅烷、二异丙基二氢硅烷、三烯丙基硅烷、丁醚按质量比5:3:1:1:1:30~7:4:1:1:1:40混合均匀,再加入预改性石墨烯质量0.003~0.005倍的氯铂酸,在60~70℃,500~800r/min搅拌反应3~4h,再加入预改性石墨烯质量0.003~0.005倍的三乙氧基硅烷并继续搅拌反应2~3h,离心分离并用无水乙醇洗涤3~5次,在-10~-1℃,5~10Pa干燥6~8h,制得改性石墨烯;

[0013] (3) 混合并涂布固化:用240目的金刚砂纸将金属基体表面打磨至光亮,再用无水乙醇擦洗表面3~5次,在60~70℃干燥6~8h,得到预处理后的基体表面;对改性石墨烯进行水解,将水解后的改性石墨烯、改性金属有机骨架纳米颗粒、环氧树脂和丙酮按质量比1:5:30:3~1:7:40:5混合均匀,在氮气氛围中加热至60~70℃后,加入环氧树脂质量0.08~0.12倍的乙二胺,并以800~1000r/min搅拌2~3min,再以0.3~0.5g/cm²的量涂布在预处理后的基体表面上,并在20~25℃固化20~24h,再用高速旋转的抛光轮进行抛光使表面粗糙度小于Ra0.1μm,制得防腐耐磨涂层。

[0014] 作为优化,步骤(1)所述金属有机骨架纳米颗粒的制备方法为:将苯并咪唑、硝酸锌、N,N-二甲基甲酰胺按质量比3:1:50~4:1:70混合均匀,在20~30℃,500~1000r/min搅拌反应40~48h,离心分离取固体,用无水乙醇洗涤3~5次,在70~80℃,50~100Pa干燥10~12h,制备而成。

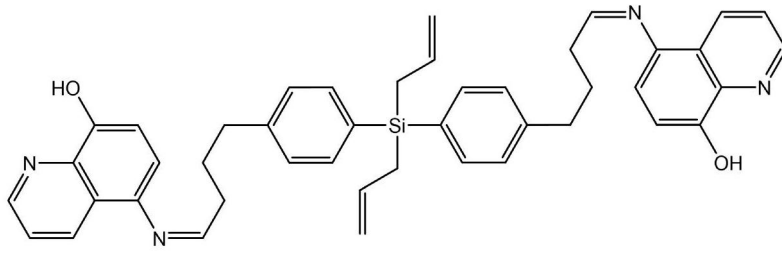
[0015] 作为优化,步骤(2)所述预改性液是将4-氯苯基二甲基硅烷和乙醚按质量比3:7~3:10混合均匀置于三口烧瓶中,再加入4-氯苯基二甲基硅烷质量0.1~0.2倍的镁粉和4-氯苯基二甲基硅烷质量0.01~0.02倍的碘粒,在氮气氛围中,30~35℃,1000~1500r/min搅拌反应至三口烧瓶中反应液颜色由紫色变为无色,配制而成;所述镁粉和碘粒的纯度均大于99.9%,粒径均小于1mm。

[0016] 作为优化,步骤(2)所述二醛基二烯丙基硅烷的分子式为:



[0018] 所述二羟基喹啉基二烯丙基硅烷的分子式为:

[0019]



[0020] 作为优化,步骤(3)所述金属基体为碳钢Q235基体;所述环氧树脂为双酚A型环氧树脂。

[0021] 作为优化,步骤(3)所述水解的方法为:将改性石墨烯和无水乙醇按质量比1:200~1:250混合均匀,在10~30℃,200~400r/min搅拌条件下,在10~15min内匀速滴加改性石墨烯质量16~20倍的纯水并继续搅拌20~30min后抽滤。

[0022] 与现有技术相比,本发明所达到的有益效果是:

[0023] 本发明在制备防腐耐磨涂层时,将4-氯苯基二甲基硅烷和乙醚混合,并加入镁粉和碘粒反应后制得预改性液,将石墨烯和预改性液反应后,再和二羟基喹啉基二烯丙基硅烷、烯丙基二甲基一氢硅烷、二异丙基二氢硅烷、三烯丙基硅烷、三乙氧基硅烷反应制得改性石墨烯,将改性石墨烯水解后再和改性金属有机骨架纳米颗粒、环氧树脂、乙二胺混合涂布固化制得防腐耐磨涂层。

[0024] 首先,将苯并咪唑、硝酸锌反应制得金属有机骨架纳米颗粒;将金属有机骨架纳米颗粒和苯并三氮唑反应制得改性金属有机骨架纳米颗粒,改性金属有机骨架纳米颗粒在酸性条件下分解释放出缓蚀剂小分子苯并三氮唑,优先于水分子吸附在金属基板表面,阻挡了腐蚀介质攻击,从而提高了防腐耐磨涂层的防腐蚀性。

[0025] 其次,将二烯丙基二苯基硅烷和1-氯丁醛反应后再和5-氨基-8-羟基喹啉二盐酸盐反应制得二羟基喹啉基二烯丙基硅烷,二羟基喹啉基二烯丙基硅烷在石墨烯表面生长有带有羟基喹啉基排列的聚硅碳烷支链,当表面发生裂纹时,其表面的羟基喹啉基排列上的酚羟基可和金属基体腐蚀所产生的金属离子进行离子交换,同时羟基喹啉基排列上氮离子进行金属配位结合,形成共轭金属结构,一个金属离子与多个羟基喹啉基进行结合,从而使材料具备了自修复的功能,同时自修复后对涂布基体进行防护,从而提高了防腐蚀性能;最后加入的三乙氧基硅烷,可以将改性石墨烯的聚硅碳烷支链末端的乙烯基转化为三乙氧基硅烷基,三乙氧基硅烷基能水解成硅羟基,使石墨烯之间相互交联成石墨烯片层网络结构,对内部物质进行受力保护同时阻隔外部物质的渗入腐蚀,从而提高了防腐耐磨涂层的耐磨性能和防腐蚀性能,同时硅羟基能够和金属基体表面形成硅氧连接,从而提高了防腐耐磨涂层的粘结性能。

具体实施方式

[0026] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0027] 为了更清楚的说明本发明提供的方法通过以下实施例进行详细说明,在以下实施

例中制作的防腐耐磨涂层的各指标测试方法如下：

[0028] 耐磨性能：将各实施例所得的防腐耐磨涂层与对比例材料取相同大小形状，并打磨成相同粗糙度，在相同条件下用相同物质在涂层上进行摩擦实验，用乙醇冲洗表面干燥后称重，记录磨损量。

[0029] 防腐蚀性能：将各实施例所得的防腐耐磨涂层与对比例材料取相同大小形状，并打磨成相同粗糙度，在相同条件下用相同量的同种型号的酸处理表面相同时间，用乙醇冲洗表面干燥后称重，记录腐蚀量。

[0030] 粘结性能：将各实施例所得的防腐耐磨涂层与对比例材料应用到相同大小规格材质的基体上形成涂层，按照GB/T 5210标准测试附着力。

[0031] 自修复性能：将各实施例所得的防腐耐磨涂层与对比例材料应用到相同大小规格材质的基体上形成涂层剥离后测试初始拉伸强度对比在表面划痕后浸没在质量分数5%的氯化铁溶液中，静置24h后取出剥离，测试自修复后拉伸强度，记录修复率=自修复后拉伸强度/初始拉伸强度。

[0032] 实施例1

[0033] 一种防腐耐磨涂层的制备方法，所述防腐耐磨涂层的制备方法主要包括以下制备步骤：

[0034] (1) 改性金属有机骨架纳米颗粒的制备：将苯并咪唑、硝酸锌、N,N-二甲基甲酰胺按质量比3:1:50混合均匀，在20℃，500r/min搅拌反应48h，离心分离取固体，用无水乙醇洗涤3次，在70℃，50Pa干燥12h，制得金属有机骨架纳米颗粒；苯并三氮唑和甲醇按质量比1:50混合均匀配制成苯并三氮唑溶液；将金属有机骨架纳米颗粒和苯并三氮唑溶液按质量比1:50混合均匀，在20℃，500r/min搅拌反应120h，并且每隔24h更换新鲜的苯并三氮唑溶液，反应结束后离心分离取固体，用无水乙醇洗涤3次，在70℃，50Pa干燥12h，制得改性金属有机骨架纳米颗粒；

[0035] (2) 改性石墨烯的制备：将4-氯苯基二甲基硅烷和乙醚按质量比3:7混合均匀置于三口烧瓶中，再加入4-氯苯基二甲基硅烷质量0.1倍的镁粉和4-氯苯基二甲基硅烷质量0.01倍的碘粒，在氮气氛围中，30℃，1000r/min搅拌反应至三口烧瓶中反应液颜色由紫色变为无色，制得预改性液；将石墨烯、预改性液、四氢呋喃、二氯甲烷、吡啶和溴化亚铜按质量比1:8:20:30:20:12混合均匀，在氮气氛围中，50℃，200r/min搅拌反应24h，离心分离并用二氯甲烷洗涤3次，在-10℃，5Pa干燥8h，制得预改性石墨烯；将二烯丙基二苯基硅烷和1-氯丁醛按摩尔比1:2混合均匀，再加入二烯丙基二苯基硅烷质量0.06倍的无水三氯化铝，在85℃，300r/min搅拌反应5h，用纯水搅拌清洗后用甲苯萃取分离，在20℃，50Pa干燥8h，制得二醛基二烯丙基硅烷；将二醛基二烯丙基硅烷、5-氨基-8-羟基喹啉二盐酸盐、乙酸和N,N-二甲基甲酰胺按质量比1:1:0.1:20混合均匀，在75℃，600r/min搅拌反应5h，在30℃，50Pa干燥8h，制得二羟基喹啉基二烯丙基硅烷；将预改性石墨烯、二羟基喹啉基二烯丙基硅烷、烯丙基二甲基一氢硅烷、二异丙基二氢硅烷、三烯丙基硅烷、丁醚按质量比5:3:1:1:1:30混合均匀，再加入预改性石墨烯质量0.003倍的氯铂酸，在60℃，500r/min搅拌反应4h，再加入预改性石墨烯质量0.003倍的三乙氧基硅烷并继续搅拌反应2h，离心分离并用无水乙醇洗涤3次，在-10℃，5Pa干燥8h，制得改性石墨烯；

[0036] (3) 混合并涂布固化：用240目的金刚砂纸将碳钢Q235基体表面打磨至光亮，再用

无水乙醇擦洗表面3次,在60℃干燥8h,得到预处理后的基体表面;将改性石墨烯和无水乙醇按质量比1:200混合均匀,在10℃,200r/min搅拌条件下,在15min内匀速滴加改性石墨烯质量16倍的纯水并继续搅拌20min,抽滤得到水解后的改性石墨烯;将改性金属有机骨架纳米颗粒、水解后的改性石墨烯、双酚A型环氧树脂和丙酮按质量比1:5:30:3混合均匀,在氮气氛围中加热至60℃后,加入双酚A型环氧树脂质量0.08倍的乙二胺,并以800r/min搅拌3min,再以0.4g/cm²的量涂布在预处理后的基体表面上,并在20℃固化24h,用高速旋转的抛光轮进行抛光使表面粗糙度小于Ra0.1μm,制得防腐耐磨涂层。

[0037] 实施例2

[0038] 一种防腐耐磨涂层的制备方法,所述防腐耐磨涂层的制备方法主要包括以下制备步骤:

[0039] (1) 改性金属有机骨架纳米颗粒的制备:将苯并咪唑、硝酸锌、N,N-二甲基甲酰胺按质量比3.5:1:60混合均匀,在25℃,800r/min搅拌反应44h,离心分离取固体,用无水乙醇洗涤4次,在75℃,80Pa干燥11h,制得金属有机骨架纳米颗粒;苯并三氮唑和甲醇按质量比1:60混合均匀配制成苯并三氮唑溶液;将金属有机骨架纳米颗粒和苯并三氮唑溶液按质量比1:60混合均匀,在25℃,800r/min搅拌反应96h,并且每隔24h更换新鲜的苯并三氮唑溶液,反应结束后离心分离取固体,用无水乙醇洗涤4次,在75℃,80Pa干燥11h,制得改性金属有机骨架纳米颗粒;

[0040] (2) 改性石墨烯的制备:将4-氯苯基二甲基硅烷和乙醚按质量比3:8混合均匀置于三口烧瓶中,再加入4-氯苯基二甲基硅烷质量0.15倍的镁粉和4-氯苯基二甲基硅烷质量0.015倍的碘粒,在氮气氛围中,32℃,1200r/min搅拌反应至三口烧瓶中反应液颜色由紫色变为无色,制得预改性液;将石墨烯、预改性液、四氢呋喃、二氯甲烷、吡啶和溴化亚铜按质量比1:12:25:40:25:14混合均匀,在氮气氛围中,55℃,300r/min搅拌反应22h,离心分离并用二氯甲烷洗涤4次,在-5℃,8Pa干燥7h,制得预改性石墨烯;将二烯丙基二苯基硅烷和1-氯丁醛按摩尔比1:2混合均匀,再加入二烯丙基二苯基硅烷质量0.07倍的无水三氯化铝,在90℃,400r/min搅拌反应4h,用纯水搅拌清洗后用甲苯萃取分离,在25℃,70Pa干燥7h,制得二醛基二烯丙基硅烷;将二醛基二烯丙基硅烷、5-氨基-8-羟基喹啉二盐酸盐、乙酸和N,N-二甲基甲酰胺按质量比1:1.1:0.15:22混合均匀,在80℃,700r/min搅拌反应4h,在35℃,70Pa干燥7h,制得二羟基喹啉基二烯丙基硅烷;将预改性石墨烯、二羟基喹啉基二烯丙基硅烷、烯丙基二甲基一氢硅烷、二异丙基二氢硅烷、三烯丙基硅烷、丁醚按质量比6:3.5:1:1:1:35混合均匀,再加入预改性石墨烯质量0.004倍的氯铂酸,在65℃,600r/min搅拌反应3.5h,再加入预改性石墨烯质量0.004倍的三乙氧基硅烷并继续搅拌反应2.5h,离心分离并用无水乙醇洗涤4次,在-5℃,8Pa干燥7h,制得改性石墨烯;

[0041] (3) 混合并涂布固化:用240目的金刚砂纸将碳钢Q235基体表面打磨至光亮,再用无水乙醇擦洗表面4次,在65℃干燥7h,得到预处理后的基体表面;将改性石墨烯和无水乙醇按质量比1:220混合均匀,在20℃,300r/min搅拌条件下,在12min内匀速滴加改性石墨烯质量18倍的纯水并继续搅拌25min,抽滤得到水解后的改性石墨烯;将改性金属有机骨架纳米颗粒、水解后的改性石墨烯、双酚A型环氧树脂和丙酮按质量比1:6:35:4混合均匀,在氮气氛围中加热至65℃后,加入双酚A型环氧树脂质量0.1倍的乙二胺,并以900r/min搅拌2.5min,再以0.4g/cm²的量涂布在预处理后的基体表面上,并在22℃固化22h,用高速旋转

的抛光轮进行抛光使表面粗糙度小于 $Ra0.1\mu m$ ，制得防腐耐磨涂层。

[0042] 实施例3

[0043] 一种防腐耐磨涂层的制备方法，所述防腐耐磨涂层的制备方法主要包括以下制备步骤：

[0044] (1) 改性金属有机骨架纳米颗粒的制备：将苯并咪唑、硝酸锌、N,N-二甲基甲酰胺按质量比4:1:70混合均匀，在 $30^{\circ}C$ ，1000r/min搅拌反应40h，离心分离取固体，用无水乙醇洗涤5次，在 $80^{\circ}C$ ，100Pa干燥10h，制得金属有机骨架纳米颗粒；苯并三氮唑和甲醇按质量比1:70混合均匀配制成苯并三氮唑溶液；将金属有机骨架纳米颗粒和苯并三氮唑溶液按质量比1:70混合均匀，在 $30^{\circ}C$ ，1000r/min搅拌反应72h，并且每隔24h更换新鲜的苯并三氮唑溶液，反应结束后离心分离取固体，用无水乙醇洗涤5次，在 $80^{\circ}C$ ，100Pa干燥10h，制得改性金属有机骨架纳米颗粒；

[0045] (2) 改性石墨烯的制备：将4-氯苯基二甲基硅烷和乙醚按质量比3:10混合均匀置于三口烧瓶中，再加入4-氯苯基二甲基硅烷质量0.2倍的镁粉和4-氯苯基二甲基硅烷质量0.02倍的碘粒，在氮气氛围中， $35^{\circ}C$ ，1500r/min搅拌反应至三口烧瓶中反应液颜色由紫色变为无色，制得预改性液；将石墨烯、预改性液、四氢呋喃、二氯甲烷、吡啶和溴化亚铜按质量比1:15:30:50:30:16混合均匀，在氮气氛围中， $60^{\circ}C$ ，400r/min搅拌反应20h，离心分离并用二氯甲烷洗涤5次，在 $-1^{\circ}C$ ，10Pa干燥6h，制得预改性石墨烯；将二烯丙基二苯基硅烷和1-氯丁醛按摩尔比1:2混合均匀，再加入二烯丙基二苯基硅烷质量0.08倍的无水三氯化铝，在 $85^{\circ}C$ ，300r/min搅拌反应5h，用纯水搅拌清洗后用甲苯萃取分离，在 $30^{\circ}C$ ，100Pa干燥6h，制得二醛基二烯丙基硅烷；将二醛基二烯丙基硅烷、5-氨基-8-羟基喹啉二盐酸盐、乙酸和N,N-二甲基甲酰胺按质量比1:1:0.1:20混合均匀，在 $75^{\circ}C$ ，600r/min搅拌反应5h，在 $30^{\circ}C$ ，50Pa干燥8h，制得二羟基喹啉基二烯丙基硅烷；将预改性石墨烯、二羟基喹啉基二烯丙基硅烷、烯丙基二甲基一氢硅烷、二异丙基二氢硅烷、三烯丙基硅烷、丁醚按质量比5:3:1:1:1:30混合均匀，再加入预改性石墨烯质量0.003倍的氯铂酸，在 $60^{\circ}C$ ，500r/min搅拌反应4h，再加入预改性石墨烯质量0.003倍的三乙氧基硅烷并继续搅拌反应3h，离心分离并用无水乙醇洗涤5次，在 $-1^{\circ}C$ ，5Pa干燥6h，制得改性石墨烯；

[0046] (3) 混合并涂布固化：用240目的金刚砂纸将碳钢Q235基体表面打磨至光亮，再用无水乙醇擦洗表面5次，在 $70^{\circ}C$ 干燥6h，得到预处理后的基体表面；将改性石墨烯和无水乙醇按质量比1:250混合均匀，在 $30^{\circ}C$ ，400r/min搅拌条件下，在15min内匀速滴加改性石墨烯质量20倍的纯水并继续搅拌20min，抽滤得到水解后的改性石墨烯；将改性金属有机骨架纳米颗粒、水解后的改性石墨烯、双酚A型环氧树脂和丙酮按质量比1:7:40:5混合均匀，在氮气氛围中加热至 $60^{\circ}C$ 后，加入双酚A型环氧树脂质量0.08倍的乙二胺，并以1000r/min搅拌3min，再以 $0.4g/cm^2$ 的量涂布在预处理后的基体表面上，并在 $25^{\circ}C$ 固化20h，用高速旋转的抛光轮进行抛光使表面粗糙度小于 $Ra0.1\mu m$ ，制得防腐耐磨涂层。

[0047] 对比例1

[0048] 一种防腐耐磨涂层的制备方法，所述防腐耐磨涂层的制备方法主要包括以下制备步骤：

[0049] (1) 金属有机骨架纳米颗粒的制备：将苯并咪唑、硝酸锌、N,N-二甲基甲酰胺按质量比3.5:1:60混合均匀，在 $25^{\circ}C$ ，800r/min搅拌反应44h，离心分离取固体，用无水乙醇洗涤

4次,在75℃,80Pa干燥11h,制得金属有机骨架纳米颗粒;

[0050] (2) 改性石墨烯的制备:将4-氯苯基二甲基硅烷和乙醚按质量比3:8混合均匀置于三口烧瓶中,再加入4-氯苯基二甲基硅烷质量0.15倍的镁粉和4-氯苯基二甲基硅烷质量0.015倍的碘粒,在氮气氛围中,32℃,1200r/min搅拌反应至三口烧瓶中反应液颜色由紫色变为无色,制得预改性液;将石墨烯、预改性液、四氢呋喃、二氯甲烷、吡啶和溴化亚铜按质量比1:12:25:40:25:14混合均匀,在氮气氛围中,55℃,300r/min搅拌反应22h,离心分离并用二氯甲烷洗涤4次,在-5℃,8Pa干燥7h,制得预改性石墨烯;将二烯丙基二苯基硅烷和1-氯丁醛按摩尔比1:2混合均匀,再加入二烯丙基二苯基硅烷质量0.07倍的无水三氯化铝,在90℃,400r/min搅拌反应4h,用纯水搅拌清洗后用甲苯萃取分离,在25℃,70Pa干燥7h,制得二醛基二烯丙基硅烷;将二醛基二烯丙基硅烷、5-氨基-8-羟基喹啉二盐酸盐、乙酸和N,N-二甲基甲酰胺按质量比1:1.1:0.15:22混合均匀,在80℃,700r/min搅拌反应4h,在35℃,70Pa干燥7h,制得二羟基喹啉基二烯丙基硅烷;将预改性石墨烯、二羟基喹啉基二烯丙基硅烷、烯丙基二甲基一氢硅烷、二异丙基二氢硅烷、三烯丙基硅烷、丁醚按质量比6:3.5:1:1:1:35混合均匀,再加入预改性石墨烯质量0.004倍的氯铂酸,在65℃,600r/min搅拌反应3.5h,再加入预改性石墨烯质量0.004倍的三乙氧基硅烷并继续搅拌反应2.5h,离心分离并用无水乙醇洗涤4次,在-5℃,8Pa干燥7h,制得改性石墨烯;

[0051] (3) 混合并涂布固化:用240目的金刚砂纸将碳钢Q235基体表面打磨至光亮,再用无水乙醇擦洗表面4次,在65℃干燥7h,得到预处理后的基体表面;将改性石墨烯和无水乙醇按质量比1:220混合均匀,在20℃,300r/min搅拌条件下,在12min内匀速滴加改性石墨烯质量18倍的纯水并继续搅拌25min,抽滤得到水解后的改性石墨烯;将金属有机骨架纳米颗粒、水解后的改性石墨烯、双酚A型环氧树脂和丙酮按质量比1:6:35:4混合均匀,在氮气氛围中加热至65℃后,加入双酚A型环氧树脂质量0.1倍的乙二胺,并以900r/min搅拌2.5min,再以0.4g/cm²的量涂布在预处理后的基体表面上,并在22℃固化22h,用高速旋转的抛光轮进行抛光使表面粗糙度小于Ra0.1μm,制得防腐耐磨涂层。

[0052] 对比例2

[0053] 一种防腐耐磨涂层的制备方法,所述防腐耐磨涂层的制备方法主要包括以下制备步骤:

[0054] (1) 改性金属有机骨架纳米颗粒的制备:将苯并咪唑、硝酸锌、N,N-二甲基甲酰胺按质量比3.5:1:60混合均匀,在25℃,800r/min搅拌反应44h,离心分离取固体,用无水乙醇洗涤4次,在75℃,80Pa干燥11h,制得金属有机骨架纳米颗粒;苯并三氮唑和甲醇按质量比1:60混合均匀配制成苯并三氮唑溶液;将金属有机骨架纳米颗粒和苯并三氮唑溶液按质量比1:60混合均匀,在25℃,800r/min搅拌反应96h,并且每隔24h更换新鲜的苯并三氮唑溶液,反应结束后离心分离取固体,用无水乙醇洗涤4次,在75℃,80Pa干燥11h,制得改性金属有机骨架纳米颗粒;

[0055] (2) 改性石墨烯的制备:将4-氯苯基二甲基硅烷和乙醚按质量比3:8混合均匀置于三口烧瓶中,再加入4-氯苯基二甲基硅烷质量0.15倍的镁粉和4-氯苯基二甲基硅烷质量0.015倍的碘粒,在氮气氛围中,32℃,1200r/min搅拌反应至三口烧瓶中反应液颜色由紫色变为无色,制得预改性液;将石墨烯、预改性液、四氢呋喃、二氯甲烷、吡啶和溴化亚铜按质量比1:12:25:40:25:14混合均匀,在氮气氛围中,55℃,300r/min搅拌反应22h,离心分离并

用二氯甲烷洗涤4次,在-5℃,8Pa干燥7h,制得预改性石墨烯;将预改性石墨烯、二烯丙基二苯基硅烷、烯丙基二甲基一氢硅烷、二异丙基二氢硅烷、三烯丙基硅烷、丁醚按质量比6:3.5:1:1:1:35混合均匀,再加入预改性石墨烯质量0.004倍的氯铂酸,在65℃,600r/min搅拌反应3.5h,再加入预改性石墨烯质量0.004倍的三乙氧基硅烷并继续搅拌反应2.5h,离心分离并用无水乙醇洗涤4次,在-5℃,8Pa干燥7h,制得改性石墨烯;

[0056] (3) 混合并涂布固化:用240目的金刚砂纸将碳钢Q235基体表面打磨至光亮,再用无水乙醇擦洗表面4次,在65℃干燥7h,得到预处理后的基体表面;将改性金属有机骨架纳米颗粒、石墨烯、双酚A型环氧树脂和丙酮按质量比1:6:35:4混合均匀,在氮气氛围中加热至65℃后,加入双酚A型环氧树脂质量0.1倍的乙二胺,并以900r/min搅拌2.5min,再以0.4g/cm²的量涂布在预处理后的基体表面上,并在22℃固化22h,用高速旋转的抛光轮进行抛光使表面粗糙度小于Ra0.1μm,制得防腐耐磨涂层。

[0057] 对比例3

[0058] 一种防腐耐磨涂层的制备方法,所述防腐耐磨涂层的制备方法主要包括以下制备步骤:

[0059] (1) 金属有机骨架纳米颗粒的制备:将苯并咪唑、硝酸锌、N,N-二甲基甲酰胺按质量比3.5:1:60混合均匀,在25℃,800r/min搅拌反应44h,离心分离取固体,用无水乙醇洗涤4次,在75℃,80Pa干燥11h,制得金属有机骨架纳米颗粒;

[0060] (2) 改性石墨烯的制备:将4-氯苯基二甲基硅烷和乙醚按质量比3:8混合均匀置于三口烧瓶中,再加入4-氯苯基二甲基硅烷质量0.15倍的镁粉和4-氯苯基二甲基硅烷质量0.015倍的碘粒,在氮气氛围中,32℃,1200r/min搅拌反应至三口烧瓶中反应液颜色由紫色变为无色,制得预改性液;将石墨烯、预改性液、四氢呋喃、二氯甲烷、吡啶和溴化亚铜按质量比1:12:25:40:25:14混合均匀,在氮气氛围中,55℃,300r/min搅拌反应22h,离心分离并用二氯甲烷洗涤4次,在-5℃,8Pa干燥7h,制得预改性石墨烯;将二烯丙基二苯基硅烷和1-氯丁醛按摩尔比1:2混合均匀,再加入二烯丙基二苯基硅烷质量0.07倍的无水三氯化铝,在90℃,400r/min搅拌反应4h,用纯水搅拌清洗后用甲苯萃取分离,在25℃,70Pa干燥7h,制得二醛基二烯丙基硅烷;将二醛基二烯丙基硅烷、5-氨基-8-羟基喹啉二盐酸盐、乙酸和N,N-二甲基甲酰胺按质量比1:1.1:0.15:22混合均匀,在80℃,700r/min搅拌反应4h,在35℃,70Pa干燥7h,制得二羟基喹啉基二烯丙基硅烷;将预改性石墨烯、二羟基喹啉基二烯丙基硅烷、烯丙基二甲基一氢硅烷、二异丙基二氢硅烷、三烯丙基硅烷、丁醚按质量比6:3.5:1:1:1:35混合均匀,再加入预改性石墨烯质量0.004倍的氯铂酸,在65℃,600r/min搅拌反应6h,离心分离并用无水乙醇洗涤4次,在-5℃,8Pa干燥7h,制得改性石墨烯;

[0061] (3) 混合并涂布固化:用240目的金刚砂纸将碳钢Q235基体表面打磨至光亮,再用无水乙醇擦洗表面4次,在65℃干燥7h,得到预处理后的基体表面;将金属有机骨架纳米颗粒、石墨烯、双酚A型环氧树脂和丙酮按质量比1:6:35:4混合均匀,在氮气氛围中加热至65℃后,加入双酚A型环氧树脂质量0.1倍的乙二胺,并以900r/min搅拌2.5min,再以0.4g/cm²的量涂布在预处理后的基体表面上,并在22℃固化22h,用高速旋转的抛光轮进行抛光使表面粗糙度小于Ra0.1μm,制得防腐耐磨涂层。

[0062] 效果例

[0063] 下表1给出了采用本发明实施例1~3与对比例1~3的防腐耐磨涂层的耐磨性能、

防腐蚀性能、粘结性能和自修复性能的性能分析结果。

[0064] 表1

[0065]

	磨损量	腐蚀量	附着力	修复率
实施例1	0.12g	0.09g	22.8MPa	95.3%
实施例2	0.10g	0.08g	23.1MPa	95.5%
实施例3	0.13g	0.08g	22.7MPa	95.6%
对比例1	0.13g	0.18g	20.9MPa	95.6%
对比例2	0.15g	0.10g	22.3MPa	45.7%
对比例3	0.57g	0.21g	15.6MPa	137.2%

[0066] 从表1中实施例1~3和对比例1~3的实验数据比较可发现,本发明制得的防腐耐磨涂层具有良好的耐磨性能、防腐蚀性能、粘结性能和自修复性能。

[0067] 从实施例1、2、3和对比例1的实验数据比较可发现,实施例1、2、3对比对比例1的腐蚀量低,说明了对金属有机骨架纳米颗粒,进行改性后,金属有机骨架纳米颗粒在酸性条件下分解释放出缓蚀剂小分子苯并三氮唑,优先于水分子吸附在金属基板表面,阻挡了腐蚀介质攻击,从而提高了防腐耐磨涂层的防腐蚀性;从实施例1、2、3和对比例1的实验数据比较可发现,实施例1、2、3对比对比例1的腐蚀量低,修复率高,说明了二烯丙基二苯基硅烷和1-氯丁醛,再和5-氨基-8-羟基喹啉二盐酸盐反应制得二羟基喹啉基二烯丙基硅烷,在对预改性石墨烯进行改性时,在预改性石墨烯表面生长有带有羟基喹啉基排列的聚硅碳烷支链,当表面发生裂纹时,其表面的羟基喹啉基排列上的酚羟基可和金属基体腐蚀所产生的金属离子进行离子交换,同时羟基喹啉基排列上氮离子进行金属配位结合,形成共轭金属结构,一个金属离子与多个羟基喹啉基进行结合,从而使材料具备了自修复的功能,同时自修复后对涂布基体进行防护,从而提高了防腐蚀性能;从实施例1、2、3和对比例3的实验数据比较可发现,实施例1、2、3对比对比例3的腐蚀量低,说明了石墨烯改性过程中最后加入三乙氧基硅烷,可以将改性石墨烯的聚硅碳烷支链末端的乙烯基转化为三乙氧基硅烷基,三乙氧基硅烷基能水解成硅羟基,使石墨烯之间相互交联成石墨烯片层网络结构,对内部物质进行受力保护同时阻隔外部物质的渗入腐蚀,从而提高了防腐耐磨涂层的耐磨性能和防腐蚀性能,同时硅羟基能够和金属基体表面形成硅氧连接,从而提高了防腐耐磨涂层的粘结性能。

[0068] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。不应将权利要求中的任何标记视为限制所涉及的权利要求。