



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105838183 B

(45)授权公告日 2019.01.29

(21)申请号 201610204268.6

C09D 5/08(2006.01)

(22)申请日 2016.04.01

C08F 292/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105838183 A

(56)对比文件

CN 105440939 A,2016.03.30,

CN 101805432 A,2010.08.18,

CN 105153381 A,2015.12.16,

CN 1556152 A,2004.12.22,

CN 105008466 A,2015.10.28,

CN 103131232 A,2013.06.05,

JP 2013116927 A,2013.06.13,

(43)申请公布日 2016.08.10

(73)专利权人 常州华科聚合物股份有限公司

地址 213127 江苏省常州市新北区玉龙北路602号

任璐璐.石墨烯纳米复合材料的制备、结构及性能研究.《中国博士学位论文全文数据库工程科技I辑》.中国学术期刊(光盘版)电子杂志社,2015,(第2期),

(72)发明人 蒋红娟 钱永嘉

(74)专利代理机构 常州唯思百得知识产权代理事务所(普通合伙) 32325

代理人 金辉

审查员 魏明勇

(51)Int.Cl.

C09D 151/10(2006.01)

C09D 151/08(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料及其制备方法和应用,本发明将天然石墨在氧化剂中氧化后,在其表面修饰不同结构的原子转移自由基聚合(ATRP)引发剂,然后加入单体、高价态的催化剂、配体、还原剂,使单体在石墨烯表面发生电子转移生成活化剂的原子转移自由基聚合(AGET ATRP),同时氧化石墨烯(GO)被还原剂还原,得到水分散型聚合物改性的石墨烯材料。本发明的聚合物改性石墨烯材料可制作成水性涂料,用于金属材料表面的防护,可有效隔离腐蚀介质与底材的接触,具有优异的耐水性、耐腐蚀性、耐候性等性能,而且制备方法简单高效、易于工业化生产,具有广泛的应用价值。

1. 一种改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料的制备方法,其特征在于:制备方法步骤如下:
(1) 制备氧化石墨:在冰浴条件下,将石墨加入到浓硫酸和浓磷酸的混合液中,强烈搅拌30~60min;进一步将高锰酸钾缓慢加入到上述混合液中,强烈搅拌30min,移至50℃水浴中,搅拌;冷却到室温,加入冰水和质量分数为30%的双氧水,搅拌至溶液变为亮黄色,过滤,滤液离心,倾倒入上层清液,得到的固体依次用去离子水、30%盐酸溶液和乙醇洗涤,直到滤液无硫酸根离子,溶液呈中性;室温真空条件下干燥,得到氧化石墨;

(2) 制备羟基化石墨烯:取上述氧化石墨,加入二氯亚砷,通氮气保护,在65℃下搅拌,然后离心,倾倒入上层清液,将固体加入到四氢呋喃中,经超声分散,通过连续的离心/再分散方法除去过量的二氯亚砷,得到纯净的固体;将得到的固体超声分散到乙二醇中,在120℃下搅拌,采用四氢呋喃为溶剂,通过连续的离心/再分散方法除去过量的乙二醇,室温真空条件下烘干,得到羟基化的石墨烯;

(3) 制备改性石墨烯,即原子转移自由基聚合引发剂修饰的改性石墨烯:取上述羟基化的石墨烯,分散到二氯甲烷中,通氮气,冰浴冷却,加入催化剂,搅拌,滴加卤代试剂,滴加完毕后室温搅拌,采用二氯甲烷为溶剂,通过连续的离心/再分散方法提纯产物,室温真空条件下烘干,得到原子转移自由基聚合引发剂修饰的改性石墨烯;

(4) 取上述改性石墨烯,将其分散到N,N-二甲基甲酰胺和去离子水的混合液中,加入高价态的过渡金属催化剂、配体、还原剂,乙烯基单体,在60~120℃进行聚合,聚合时间2~24h,得到改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料;所述配体为联二吡啶及其衍生物、4,4'-二壬基-2,2'-联吡啶及其衍生物、N,N,N',N',N''-五甲基二乙烯三胺及其衍生物、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺及其衍生物、三(2-二甲氨基乙基)胺及其衍生物、三(2-吡啶甲基)胺及其衍生物、三(3,6-二氧杂庚基)胺及其衍生物、四丁基溴化铵及其衍生物、四丁基溴化磷及其衍生物、三苯基膦及其衍生物、三苯基氧化膦及其衍生物中的一种;

将步骤(4)中制备的聚合物改性石墨烯涂层材料制成涂层,该涂层包括:30%聚合物改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料,0.25%乙二醇单丁醚,0.002%消泡剂Tego810,0.002%流平剂BYK333,0.002%润湿剂TegoTwin4100,4%氨基树脂Cymel325,4%氨基树脂Cymel303,在25℃搅拌30min,即得到改性石墨烯水性耐腐蚀涂料,涂层的干燥温度为140℃,干燥时间为30min;

步骤(3)中,催化剂为三乙胺、吡啶、N,N-二异丙基乙胺、4-二甲氨基吡啶、二环己基碳二亚胺、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺、碳化二亚胺、1-羟基苯并三唑中的一种或多种;

步骤(3)中,卤代试剂为2-氯异丁酰氯及其衍生物、2-溴丙酰溴及其衍生物、2-氯丙酰氯及其衍生物、2-溴丙酸及其衍生物、2-氯丙酸及其衍生物、 α -溴苯乙酸及其衍生物、 α -氯苯乙酸及其衍生物中的一种;

步骤(4)中,高价态过渡金属催化剂为氯化铜及其水合物、溴化铜及其水合物、醋酸铜及其水合物、氯化铁及其水合物、溴化铁及其水合物中的一种;

步骤(4)中,还原剂为抗坏血酸、抗坏血酸钠、葡萄糖中的一种;

步骤(4)中,乙烯基单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、醋酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基咪唑、异戊二烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、聚乙二醇单甲醚甲

基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠、丙烯酸钾、甲基丙烯酸钾、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、对乙烯基苯磺酸钠、甲基丙烯酸-3-磺酸丙酯钾盐中的多种。

2. 一种如权利要求1所述的改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料的应用,其特征在于:该材料可作为水性涂料的成膜物质,采用喷涂、刷涂、辊涂、浸涂、电泳方法制备涂层;该涂料用于金属材料表面的防护。

改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于金属防腐材料领域,具体涉及一种改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 金属腐蚀给人类带来了巨大的经济损失和社会危害,随着工业和科技的发展,金属防腐的重要性日益凸显,其中涂层技术最为方便和经济,因此在国民经济建设中发挥着越来越重要的作用。传统的防腐涂层往往采用溶剂型涂料,含有大量的挥发性有机物,而且有相当一部分涂层含有锡、铅或铬等有毒物质,给环境带来严重的污染并危害人类的健康。因此,开发水性耐腐蚀涂层材料成为金属防护领域研究者努力追求的目标,具有深远的战略意义和广阔的应用前景。

[0003] 石墨烯作为一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道构成的单层片状二维纳米材料,具有优异的力学性能、透明度、柔韧性、疏水性和化学稳定性,以及出色的热传导率和电子迁移率,其片状结构可以有效地阻隔氧气、水、离子和电子的通过,非常适合做涂层材料,尤其是海洋和盐碱等恶劣环境下的金属防护。然而,将石墨烯直接固定到金属基材表面非常困难,并且石墨烯无论在水中还是有机溶剂中都很难稳定分散,另外,石墨烯与其它材料的相容性差,容易发生层叠。因此,有必要对石墨烯进行改性以提高其在水或有机溶剂中的分散性以及与其它材料的相容性。

[0004] 可控自由基聚合具有单体适用面广、分子设计能力强、聚合条件温和等特点,在学术界和工业界都引起了广泛关注。在主要的几种“活性”/可控自由基聚合方法中,原子转移自由基聚合(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP),由于其组分价廉易得,逐渐成为研究热点,取得了很大的进展,已经被广泛应用于各种拓扑结构聚合物的制备以及各种无机材料的表面改性。因此,通过可控自由基聚合已有的理论和合成技术,结合石墨烯优异的性能,设计并合成改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料,将大大拓展水性金属防腐涂料的应用范围与领域。

发明内容

[0005] 本发明的目的是:解决现有防腐涂层上述不足,提供一种改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料及其制备方法和应用,该涂层材料具有更好的稳定性、相容性和极佳的耐腐蚀性

[0006] 实现本发明目的的技术方案是:

[0007] 本发明涉及一种改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料,该防腐涂层材料是由改性石墨烯接枝乙烯基单体组成。

[0008] 上述改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料的制备方法,具有如下步骤:(1)制备氧化石墨;(2)制备羟基化石墨烯;(3)制备原子转移自由基聚合引发剂修饰的改性石墨烯;(4)与乙烯基单体接枝聚合制备改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料。

[0009] 上述改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料的制备方法,具体制备方法步骤如下:

[0010] (1) 制备氧化石墨:在冰浴条件下,将石墨加入到浓硫酸和浓磷酸的混合液中,强烈搅拌30~60min;进一步将高锰酸钾缓慢加入到上述混合液中,强烈搅拌30min,移至50℃水浴中,搅拌;冷却到室温,加入冰水和质量分数为30%的双氧水,搅拌至溶液变为亮黄色,过滤,滤液离心,倾倒上层清液,得到的固体依次用去离子水、30%盐酸溶液和乙醇洗涤,直到滤液无硫酸根离子,溶液呈中性;室温真空条件下干燥,得到氧化石墨;

[0011] (2) 制备羟基化石墨烯:取上述氧化石墨,加入二氯亚砷,通氮气保护,在65℃下搅拌,然后离心,倾倒上层清液,将固体加入到四氢呋喃中,经超声分散,通过连续的离心/再分散方法除去过量的二氯亚砷,得到纯净的固体;将得到的固体超声分散到乙二醇中,在120℃下搅拌,采用四氢呋喃为溶剂,通过连续的离心/再分散方法除去过量的乙二醇,室温真空条件下烘干,得到羟基化的石墨烯;

[0012] (3) 制备改性石墨烯,即原子转移自由基聚合引发剂修饰的改性石墨烯:取上述羟基化的石墨烯,分散到二氯甲烷中,通氮气,冰浴冷却,加入催化剂,搅拌,滴加卤代试剂,滴加完毕后室温搅拌,采用二氯甲烷为溶剂,通过连续的离心/再分散方法提纯产物,室温真空条件下烘干,得到原子转移自由基聚合引发剂修饰的改性石墨烯;

[0013] (4) 取上述改性石墨烯,将其分散到N,N-二甲基甲酰胺和去离子水的混合液中,加入高价态的过渡金属催化剂、配体、还原剂,乙烯基单体,在60~120℃进行聚合,聚合时间2~24h,得到改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料;

[0014] 所述配体为联二吡啶及其衍生物、4,4'-二壬基-2,2'-联吡啶及其衍生物、N,N,N',N',N''-五甲基二乙烯三胺及其衍生物、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺及其衍生物、三(2-二甲氨基乙基)胺及其衍生物、三(2-吡啶甲基)胺及其衍生物、三(3,6-二氧杂庚基)胺及其衍生物、四丁基溴化铵及其衍生物、四丁基溴化磷及其衍生物、三苯基膦及其衍生物、三苯基氧化膦及其衍生物中的一种。

[0015] 步骤(3)中,催化剂为三乙胺、吡啶、N,N-二异丙基乙胺、4-二甲氨基吡啶、二环己基碳二亚胺、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺、碳化二亚胺、1-羟基苯并三唑中的一种或多种。

[0016] 步骤(3)中,卤代试剂为2-溴异丁酰溴及其衍生物、2-氯异丁酰氯及其衍生物、2-溴丙酰溴及其衍生物、2-氯丙酰氯及其衍生物、2-溴丙酸及其衍生物、2-氯丙酸及其衍生物、 α -溴苯乙酸及其衍生物、 α -氯苯乙酸及其衍生物中的一种。

[0017] 步骤(4)中,高价态过渡金属催化剂为氯化铜及其水合物、溴化铜及其水合物、醋酸铜及其水合物、氯化铁及其水合物、溴化铁及其水合物中的一种。

[0018] 步骤(4)中,还原剂为抗坏血酸、抗坏血酸钠、葡萄糖中的一种。

[0019] 步骤(4)中,乙烯基单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、醋酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基咪唑、异戊二烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠、丙烯酸钾、甲基丙烯酸钾、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、对乙烯基苯磺酸钠、甲基丙烯酸-3-磺酸丙酯钾盐中的多种。

[0020] 上述的改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料的应用,该材料可作为水性涂料的成膜物

质,采用喷涂、刷涂、辊涂、浸涂、电泳方法制备涂层;该涂料用于金属材料表面的防护。

[0021] 本发明改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料的制备方法,更具体的步骤如下:

[0022] (1) 在冰浴条件下,将1.0~5.0g石墨加入到浓硫酸和浓磷酸的混合液(5~13g浓磷酸,45~120g浓硫酸)中,强烈搅拌30~60min;进一步将6~30g高锰酸钾缓慢加入到上述混合液中,强烈搅拌30min,移至50℃水浴中,搅拌12h;冷却到室温,加入100~500mL冰水和1~6mL质量分数为30%的双氧水,搅拌至溶液变为亮黄色,过滤,滤液在4000rpm下离心4h,倾倒入上层清液,得到的固体依次用200mL去离子水、30%盐酸溶液和乙醇洗涤,直到滤液无硫酸根离子,溶液呈中性;室温真空条件下干燥,得到氧化石墨;

[0023] (2) 取上述氧化石墨0.5~2g,加入50~200mL二氯亚砷,通氮气保护,在65℃下搅拌24h,在4000rpm下离心4h,倾倒入上层清液,将固体加入到100~500mL四氢呋喃中,在40kHz频率下超声分散30min,通过连续的离心/再分散方法除去过量的二氯亚砷,得到纯净的固体;将得到的固体超声分散到50~100mL乙二醇中,在120℃下搅拌48h,采用四氢呋喃为溶剂,通过连续的离心/再分散方法除去过量的乙二醇,室温真空条件下烘干,得到羟基化的石墨烯;

[0024] (3) 取上述羟基化的石墨烯0.1~0.5g,分散到10~30mL二氯甲烷中,通氮气,冰浴冷却,加入0.2~1g催化剂,搅拌15min,逐滴滴加1~5g卤代试剂,滴加完毕后室温搅拌24h,采用二氯甲烷为溶剂,通过连续的离心/再分散方法提纯产物,室温真空条件下烘干,得到原子转移自由基聚合(ATRP)引发剂修饰的石墨烯(G-X);

[0025] (4) 取0.1~0.5g上述G-X,将其分散到N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和去离子水的混合液(0.1~10mL DMF,0~10mL去离子水)中,加入10~50mg高价态的过渡金属催化剂、15~100mg配体、0.1~1g还原剂,0.2~20g乙烯基单体,在60~120℃进行聚合,聚合时间2~24h,得到聚合物改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料。

[0026] 本发明具有积极的效果:

[0027] 1. 本发明首先通过共价键在石墨烯表面修饰ATRP引发剂,使石墨烯通过ATRP法接枝乙烯基单体,合成了结构可设计的水性石墨烯/聚合物纳米复合材料。该复合材料制成的涂层具有优异的力学性能及极佳的耐水性、耐候性、耐腐蚀性,与传统的物理共混法制备的水性石墨烯涂料相比,具有更好的储存稳定性及相容性,该石墨烯/聚合物纳米复合材料是一种功能性绿色环保的涂层材料。

[0028] 2. 该涂料制备简单、成本低、施工方便,可在金属材料防护领域获得广泛应用。

具体实施方式

[0029] (实施例1)

[0030] (1) 在冰浴条件下,将1.0g石墨加入到浓硫酸和浓磷酸的混合液(6g浓磷酸,54g浓硫酸)中,强烈搅拌30min;进一步将6g高锰酸钾缓慢加入到上述混合液中,强烈搅拌30min,移至50℃水浴中,搅拌12h;冷却到室温,加入100mL冰水和1mL质量分数为30%的双氧水,搅拌至溶液变为亮黄色,过滤,滤液在4000rpm下离心4h,倾倒入上层清液,得到的固体依次用200mL去离子水、30%盐酸溶液和乙醇洗涤,直到滤液无硫酸根离子,溶液呈中性;室温真空条件下干燥,得到氧化石墨;

[0031] (2) 取上述氧化石墨0.5g,加入50mL二氯亚砷,通氮气保护,在65℃下搅拌24h,在

4000rpm下离心4h, 倾倒入上层清液, 将固体加入到100mL四氢呋喃中, 在40kHz频率下超声分散30min, 通过连续的离心/再分散方法除去过量的二氯亚砷, 室温真空干燥得到纯净的固体; 将得到的固体超声分散到50mL乙二醇中, 在120℃下搅拌48h, 每次采用100mL四氢呋喃为溶剂, 通过连续的离心/再分散方法除去过量的乙二醇, 室温真空条件下烘干, 得到羟基化的石墨烯;

[0032] (3) 取上述羟基化的石墨烯0.1g, 分散到10mL二氯甲烷中, 通氮气, 冰浴冷却, 加入0.2g三乙胺, 搅拌15min, 逐滴滴加1g2-溴异丁酰溴, 滴加完毕后室温搅拌24h, 每次采用50mL二氯甲烷为溶剂, 通过连续的离心/再分散方法提纯产物, 室温真空条件下烘干, 得到原子转移自由基聚合(ATRP)引发剂修饰的石墨烯(G-Br);

[0033] (4) 取0.1g上述G-Br, 将其分散到N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和去离子水的混合液(0.5mLDMF, 5mL去离子水)中, 加入10mg醋酸铜、15mgN,N',N''-五甲基二乙烯三胺、0.1g抗坏血酸, 0.2g甲基丙烯酸-3-磺酸丙酯钾盐, 0.8g甲基丙烯酸甲酯乙烯基单体, 0.4g丙烯酸丁酯, 0.4g甲基丙烯酸羟乙酯、0.2g苯乙烯, 在90℃进行聚合, 聚合时间4h, 得到聚合物改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料。

[0034] (实施例2)

[0035] (1) 在冰浴条件下, 将5.0g石墨加入到浓硫酸和浓磷酸的混合液(13g浓磷酸, 117g浓硫酸)中, 强烈搅拌60min; 进一步将30g高锰酸钾缓慢加入到上述混合液中, 强烈搅拌30min, 移至50℃水浴中, 搅拌12h; 冷却到室温, 加入500mL冰水和6mL质量分数为30%的双氧水, 搅拌至溶液变为亮黄色, 过滤, 滤液在4000rpm下离心4h, 倾倒入上层清液, 得到的固体依次用200mL去离子水、30%盐酸溶液和乙醇洗涤, 直到滤液无硫酸根离子, 溶液呈中性; 室温真空条件下干燥, 得到氧化石墨;

[0036] (2) 取上述氧化石墨2g, 加入200mL二氯亚砷, 通氮气保护, 在65℃下搅拌24h, 在4000rpm下离心4h, 倾倒入上层清液, 将固体加入到500mL四氢呋喃中, 在40kHz频率下超声分散30min, 通过连续的离心/再分散方法除去过量的二氯亚砷, 得到纯净的固体; 将得到的固体超声分散到100mL乙二醇中, 在120℃下搅拌48h, 每次采用100mL四氢呋喃为溶剂, 通过连续的离心/再分散方法除去过量的乙二醇, 室温真空条件下烘干, 得到羟基化的石墨烯;

[0037] (3) 取上述羟基化的石墨烯0.5g, 分散到30mL二氯甲烷中, 通氮气, 冰浴冷却, 加入0.5g4-二甲氨基吡啶和0.5g二环己基碳二亚胺, 搅拌15min, 逐滴滴加5g α -溴苯乙酸, 滴加完毕后室温搅拌24h, 每次采用50mL二氯甲烷为溶剂, 通过连续的离心/再分散方法提纯产物, 室温真空条件下烘干, 得到原子转移自由基聚合(ATRP)引发剂修饰的石墨烯(G-Br);

[0038] (4) 取0.5g上述G-Br, 将其分散到N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和去离子水的混合液(1mLDMF, 10mL去离子水)中, 加入50mg六水合三氯化铁、100mg三(3,6-二氧杂庚基)胺、1g抗坏血酸钠, 2g聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯, 2g甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯、2g甲基丙烯酸缩水甘油酯, 16g甲基丙烯酸甲酯, 8g苯乙烯, 在80℃进行聚合, 聚合时间20h, 得到聚合物改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料。

[0039] (实施例3)

[0040] (1) 在冰浴条件下, 将3.0g石墨加入到浓硫酸和浓磷酸的混合液(13g浓磷酸, 117g浓硫酸)中, 强烈搅拌90min; 进一步将30g高锰酸钾缓慢加入到上述混合液中, 强烈搅拌60min, 移至50℃水浴中, 搅拌12h; 冷却到室温, 加入500mL冰水和6mL质量分数为30%的双

氧水,搅拌至溶液变为亮黄色,过滤,滤液在4000rpm下离心5h,倾倒上层清液,得到的固体依次用200mL去离子水、30%盐酸溶液和乙醇洗涤,直到滤液无硫酸根离子,溶液呈中性;室温真空条件下干燥,得到氧化石墨;

[0041] (2) 取上述氧化石墨2g,加入200mL二氯亚砷,通氮气保护,在65℃下搅拌48h,在4000rpm下离心4h,倾倒上层清液,将固体加入到500mL四氢呋喃中,在40kHz频率下超声分散30min,通过连续的离心/再分散方法除去过量的二氯亚砷,得到纯净的固体;将得到的固体超声分散到100mL乙二醇中,在120℃下搅拌48h,每次采用100mL四氢呋喃为溶剂,通过连续的离心/再分散方法除去过量的乙二醇,室温真空条件下烘干,得到羟基化的石墨烯;

[0042] (3) 取上述羟基化的石墨烯0.5g,分散到30mL二氯甲烷中,通氮气,冰浴冷却,加入0.5g 4-二环己基碳二亚胺和0.5g 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺,搅拌15min,逐滴滴加5g α-氯苯乙酸,滴加完毕后室温搅拌24h,每次采用50mL二氯甲烷为溶剂,通过连续的离心/再分散方法提纯产物,室温真空条件下烘干,得到原子转移自由基聚合(ATRP)引发剂修饰的石墨烯(G-Br);

[0043] (4) 取0.5g上述G-Br,将其分散到N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和去离子水的混合液(1mLDMF,10mL去离子水)中,加入50mg六水合三氯化铁、100mg三(3,6-二氧杂庚基)胺、1g抗坏血酸钠,2g聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯,2g甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯、2g甲基丙烯酸缩水甘油酯,16g甲基丙烯酸甲酯,8g苯乙烯,在80℃进行聚合,聚合时间20h,得到聚合物改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料。

[0044] 将以上实施例1、2、3制备的聚合物改性石墨烯涂层材料制成涂层:30%聚合物改性石墨烯水性耐腐蚀涂层材料,0.25%乙二醇单丁醚,0.002%消泡剂Tego 810,0.002%流平剂BYK333,0.002%润湿剂TegoTwin 4100,4%氨基树脂Cymel1325,4%氨基树脂Cymel1303,在25℃搅拌30min,即得到改性石墨烯水性耐腐蚀涂料,涂层的干燥温度为140℃,干燥时间为30min。

[0045] 表1.涂层的性能

[0046]

参数	实施例1	实施例2	实施例3
外观	平整光滑	平整光滑	平整光滑
光泽(60°)	93	98	95
硬度	H	4H	3H
附着力(级)	0	0	0
抗冲击(1kg·m)	100	85	95
柔韧性(mm)	<1	<1	<1
耐水(40℃)	816h	780h	796h
耐盐水(5%NaCl)	576h	500h	512h
耐酸(10%H ₂ SO ₄)	120h	144h	141h
耐碱(10%NaOH)	300h	240h	260h
耐盐雾(5%NaCl,35℃)	1400h	1200h	1200h

[0047] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡

在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。