

文章编号:1007-9629(2021)03-0590-07

功能化氧化石墨烯/聚氨酯涂层抗风沙冲蚀性能

郝负洪^{1,2,3}, 马思晗¹, 李洁¹, 宣姣羽¹, 刘艳晨¹

(1. 内蒙古工业大学 土木工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古工业大学 内蒙古自治区土木工程结构与力学重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010051; 3. 内蒙古工业大学 内蒙古自治区建筑检测鉴定与安全评估工程技术研究中心, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: 使用硅烷偶联剂对氧化石墨烯进行功能化改性, 并采用傅里叶红外光谱(FTIR)、拉曼光谱和X射线衍射(XRD)来表征氧化石墨烯改性前后结构变化; 对功能化氧化石墨烯/聚氨酯涂层与普通聚氨酯涂层进行力学性能测试以及模拟风沙冲蚀试验。结果表明: 硅烷偶联剂成功对氧化石墨烯进行了共价键改性, 且改性后的功能化氧化石墨烯在聚氨酯中具有良好的分散性与相容性; 涂层的硬度随着功能化氧化石墨烯含量的增大而先增加后降低; 当功能化氧化石墨烯含量为0.5%时, 涂层的冲蚀率明显降低, 抗风沙冲蚀性能显著增强, 模拟特强沙尘暴冲蚀后涂层的使用寿命要比普通聚氨酯涂层延长至少0.8 a。

关键词: 风沙环境; 功能化氧化石墨烯; 聚氨酯涂层; 冲蚀机理

中图分类号:TU533

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.03.020

Wind-Sand Erosion Resistance of Functional Graphene Oxide/Polyurethane Coatings

HAO Yunhong^{1,2,3}, MA Sihan¹, LI Jie¹, XUAN Jiaoyu¹, LIU Yanchen¹

(1. School of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. Key Laboratory of Civil Engineering Structures and Mechanics, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;
3. Engineering Technology Research Center for Building Inspection, Appraisal and Safety Assessment, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Silane coupling agent was used to modify graphene oxide, and Fourier infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) were employed to characterize the structure changes of graphene oxide before and after modification. The functional graphene oxide/polyurethane coating and ordinary polyurethane coating were sent to mechanical performance test and simulated wind-sand erosion test. The results show that the silane coupling agent is able to successfully modify the graphene oxide by covalent bonding, and the functional graphene oxide has good dispersibility and compatibility in polyurethane; the hardness of the coating increases first and then decreases with the increasing functional graphene oxide content; when the functional graphene oxide content is 0.5%, the erosion rate of the coating is significantly reduced, and the wind-sand erosion resistance performance is significantly improved. After simulating extra strong sandstorm erosion, the service life is longer than ordinary polyurethane coating by at least 0.8 a.

Key words: aeolian environment; functional graphene oxide; polyurethane coating; erosion mechanism

收稿日期:2020-01-13; 修訂日期:2020-03-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11862022;11162011;51468049;11662012);内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2018MS05047);内蒙古自治区草原英才资助项目;内蒙古自治区青年科技英才支持计划项目

第一作者:郝负洪(1977—),男,内蒙古乌兰察布人,内蒙古工业大学教授,博士生导师,博士, E-mail:13947133205@163.com

内蒙古中西部地区沙漠分布广泛,是中国北方沙尘暴高活动区的中心地段^[1]和沙尘暴的主要沙源地,沙漠周边大量的钢结构设施如输电塔、通信塔和桥梁等长期遭受风沙冲蚀,表面涂层发生破坏,最终钢基体外露并发生腐蚀,对钢结构设施造成安全隐患,严重降低其使用寿命。因此,对提升涂层抗风沙冲蚀性能的方法进行研究,有助于提升涂层在风沙环境中的防护能力。聚氨酯(PU)由于其优异的性能被广泛应用于各类钢结构设施的表面防护涂层^[2-4],但其固化过程中微孔隙较多,硬度低,导致其抗风沙冲蚀破坏性能较差^[5-6]。因此,为了提升PU涂层在风沙环境中的防护性能,需对其进行改性。

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的氧化物,它作为一种纳米材料具有优异的力学、电学和热学性能,此类材料体系也是功能性复合材料的研究热点之一^[7-8]。GO作为填料添加到聚氨酯中不仅可以填补涂层中的微孔隙缺陷,提升涂层的力学性能,还可以增强涂层的耐腐蚀性^[9]、耐磨性^[10]等,多方面提升涂层对基体的防护性能。但GO层与层之间的范德华力较强^[11],容易发生堆叠和团聚现象,导致其很难均匀分散在有机溶剂中^[12],并使涂层出现缺陷点,严重降低其优异的力学性能和抗腐蚀性能。因此需要对GO进行改性以增加其在有机溶剂中的分散性和相容性。使用硅烷偶联剂和异氰酸酯等化学改性剂对GO进行改性,可以使改性后的功能化氧化石墨烯(FOGO)与基体材料之间形成较好的相互作用,从而有效提升GO的分散性以及复合材料的性能^[13-14]。

本研究使用硅烷偶联剂对氧化石墨烯进行功能化改性处理,制备分散性良好的功能化氧化石墨烯/聚氨酯(FOGO/PU)涂层,并对普通PU涂层和FOGO/PU涂层分别进行力学性能测试和模拟风沙冲蚀试验,研究并对比其冲蚀破坏机理和抗风沙冲蚀性能,为内蒙古中西部地区钢结构设施防护涂层抗风沙冲蚀性能的提升进行探索。

1 试验部分

1.1 风沙流参数特征分析

风沙流参数是涂层冲蚀破坏的主要影响因素,风沙流参数包括冲蚀速度 v 、冲蚀角度以及下沙率 M_s 。试验通过相似理论将实际工况下的风沙流参数转化为模拟试验所设置的试验参数。沙尘质量浓度 ρ 与下沙率 M_s 、冲蚀面积 A (风沙流在试样表面形成的冲蚀区域的面积)和风沙流的冲蚀速度 v 的关系为^[15]:

$$\rho = \frac{M_s}{vA} \quad (1)$$

沙尘质量浓度 ρ 的取值参照内蒙古气象局公布的沙尘天气分类与沙尘质量浓度关系,见表1;冲蚀速度 v 按照风力等级所对应的风速进行设定;经试验测得距离出风口为10 cm时冲蚀面积 A 为一个半径为4 cm的近似圆形。由式(1)可根据试验设定的下沙率 M_s 计算出试验模拟的沙尘质量浓度 ρ ,也可由实际工况下测量出的沙尘质量浓度 ρ 计算出实际工况下单位时间内的下沙率 M_s 。

表1 沙尘天气分类与沙尘质量浓度关系

Table 1 Relationship between sandstorm weather classification and dust mass concentration

Sandstorm weather classification	$\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$
Floating dust	200~500
Yangsha	500~2 000
Sandstorm	2 000~5 000
Strong sandstorm	5 000~20 000
Extra strong sandstorm	>20 000

根据动能定理可以得出单位时间内沙粒子冲击试样产生的能量与冲蚀速度和沙尘质量(下沙率 M_s 与时间的乘积)有关,而在冲蚀速度相同的情况下,则沙尘质量浓度相似比即为实际工况与模拟试验风沙冲蚀所产生的能量之比。

根据内蒙古中西部地区风沙环境特征的数据,通过相似性计算可以得出实际工况与模拟试验的沙尘质量浓度相似比为240.6,即试验冲蚀1 min相当于实际冲蚀240.6 min所造成的冲蚀损伤。假设1 a里最多发生10次特强沙尘暴,每次持续约30 min,即1 a中特强沙尘暴持续时间为300 min,则模拟风沙冲蚀试验1 min等效为钢结构涂层在实际工况环境下经受0.8 a共8次特强沙尘暴的冲蚀破坏。

1.2 试验材料及仪器

试验材料:氧化石墨烯粉末,工业级,碳丰石墨烯科技公司;硅烷偶联剂采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550),杭州杰西卡化工有限公司;环氧富锌底漆,本色漆业;聚氨酯涂料(PU),本色漆业;固化剂采用六亚甲基二异氰酸酯,工业级,本色漆业;稀释剂采用二甲苯,工业级,本色漆业;无水乙醇,分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂;Q235钢板,尺寸为80 mm×80 mm×2 mm。

主要试验仪器:Bruker Tensor-2型傅里叶红外光谱仪(FTIR);Horiba Nano Raman型拉曼光谱仪;D/max2200pc型X射线衍射(XRD)仪;FEI-Qunanta 650型场发射扫描电子显微镜(SEM);NANO Indenter G200型纳米压痕仪;QTX漆膜柔韧性测定仪;模拟

风沙环境侵蚀试验系统;精密分析天平.

1.3 试样制备

FGO 制备: 将 2.0 g KH550、7.2 g 乙醇和 0.8 g 去离子水加入烧瓶并搅拌使其混合, 混合后加入 0.1 g GO 粉末搅拌使其分散均匀; 将混合溶液置于烧瓶中, 在 60 °C 水浴环境下加热搅拌 6 h, 使 GO 与 KH550 充分反应; 反应完成后将混合物分别用无水乙醇与去离子水各清洗 3 次以除去未反应的 KH550, 最后干燥 24 h 并研磨制得 FGO 粉末.

FGO/PU 涂层制备(以 FGO 含量 w_{FGO} 为 0.5% 为例): Q235 钢板经 400 目(砂粒直径 28~20 μm)砂纸打磨至无锈, 并用无水乙醇清洗表面;

称取 0.05 g 经干燥后的 FGO 粉末与 2.0 g 无水乙醇混合后超声分散 1.5 h, 将 10.0 g PU 涂料加入混合溶液中搅拌使其混合均匀, 之后超声分散 4.5 h; 分散完毕后加入 2.5 g 稀释剂与 2.5 g 固化剂并搅拌均匀, 制得复合涂层, 记作 FGO0.5/PU(其余试件照此编号). 根据 GB 50205—2020《钢结构工程施工质量验收规范》中的“钢结构涂装工程”工艺要求, 采用空气喷涂法喷涂在 Q235 钢板表面. 喷涂第 1 次采用环氧富锌底漆, 后 3 次采用 FGO/PU 涂料. 每次喷涂厚度约 80 μm , 间隔约 24 h. 涂层总厚约 320 μm , 喷涂完毕后固化干燥一周备用. GO 改性及 FGO/PU 涂层制备原理图如图 1 所示.

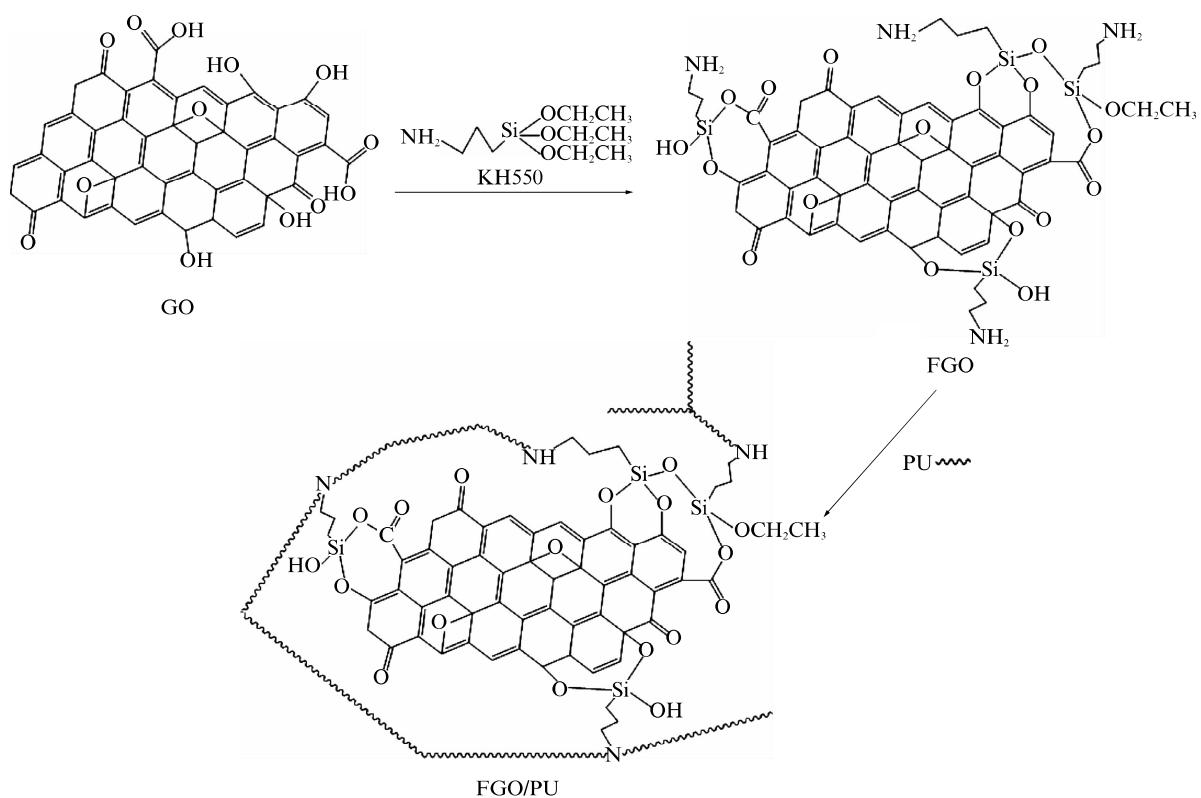


图 1 GO 改性及 FGO/PU 涂层制备原理图

Fig. 1 Schematic diagram of GO modification and FGO/PU coating preparation

1.4 冲蚀评价方法

涂层进行模拟风沙冲蚀试验后, 需对涂层的破坏程度进行评价分析, 采用冲蚀率进行评价是目前广泛采用的一种评价方法^[16]. 冲蚀率是通过测量试件冲蚀前后的质量变化(失重量)与冲蚀粒子质量的比值来评价其冲蚀损伤程度.

2 测试结果及分析

2.1 FTIR 分析

图 2 为 KH550 和氧化石墨烯改性前后的红外

光谱. 从图 2 可以看出: GO 在 1 400、1 718 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别对应羟基的伸缩振动和羧基上 C=O 的振动^[17], 这表明 GO 含有丰富的含氧基团, 为其表面接枝改性提供了反应位点; KH550 在 2 973、2 926 cm^{-1} 处分别对应—CH₃ 和—CH₂—的特征吸收峰; FGO 的光谱图在 1 047 cm^{-1} 处为 Si—O—C 和 Si—O—Si 的伸缩振动峰^[18], 这是由于 KH550 在水中水解后生成硅醇和乙氧基硅烷, 并与 GO 表面的羟基缩合反应形成 Y—Si—O 共价键(Y 表示羟基或乙氧基官能团), 同时硅烷羟基又相互缔

合形成 Si—O—Si 键;2 979、2 902 cm⁻¹ 处分别为—CH₃ 和—CH₂—的特征吸收峰,证明乙氧基硅烷接枝到氧化石墨烯表面;GO 经过改性后 1 718 cm⁻¹ 处 C=O 基团的伸缩振动峰消失,说明 GO 得到一定程度的还原。以上分析说明 KH550 已成功接枝到氧化石墨烯表面,氧化石墨烯改性成功。

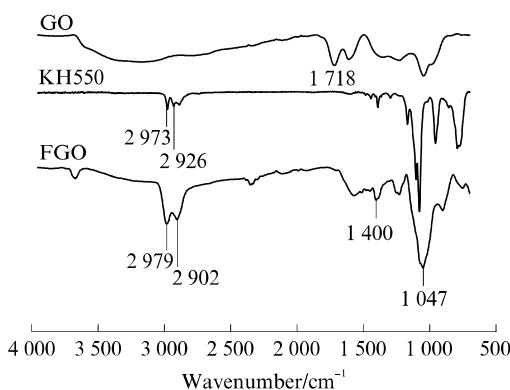


图 2 KH550 和氧化石墨烯改性前后的红外光谱
Fig. 2 Infrared spectra of KH550, graphene oxide before and after modified

2.2 拉曼光谱分析

拉曼光谱可以进一步证明 GO 改性成功,GO 与 FGO 的拉曼光谱见图 3。由图 3 可见:GO 与 FGO 的图谱在 1 380 cm⁻¹ 处的峰为 D 峰,1 590 cm⁻¹ 处的峰为 G 峰,这 2 个峰分别代表 GO 晶体结构的缺陷和有序结构^[19-20]。由于改性会在 GO 表面接枝官能团,从而使 GO 缺陷增多,无序程度增加,D 峰与 G 峰强度的比值 (I_D/I_G) 会增大。GO 的 I_D/I_G 约为 1.02,而 FGO 的 I_D/I_G 约为 1.18,说明改性使石墨烯表面接枝官能团,缺陷增多。这也进一步证明了 GO 改性成功。

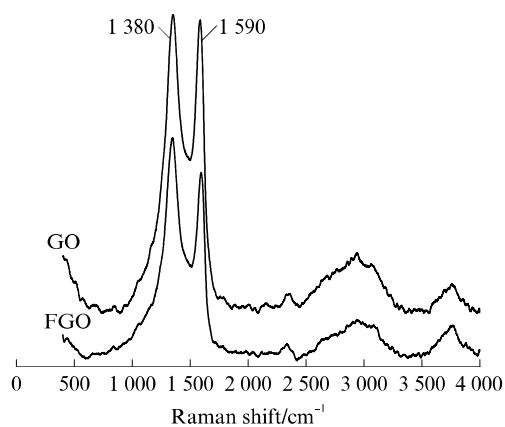


图 3 GO 与 FGO 的拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of GO and FGO

2.3 XRD 分析

图 4 为 GO 和 FGO 的 XRD 谱图。由图 4 可见,

GO 在 $2\theta=12.7^\circ$ 处出现 1 个尖锐的强特征峰,说明 GO 高度结晶,晶格结构有序,由布拉格方程可计算出 GO 层间距 $d=0.696$ nm(001 晶面)。而 FGO 在 $2\theta=11.8^\circ$ 处出现 1 个宽而弱的特征衍射峰,且峰值位置左移,层间距 $d=0.749$ nm。这表明改性后 GO 晶格结构的有序性遭到破坏,并且在 GO 表面接枝的 Si—O—Si 键和增加的官能团使层间距增加,这有利于提高 FGO 的分散性。

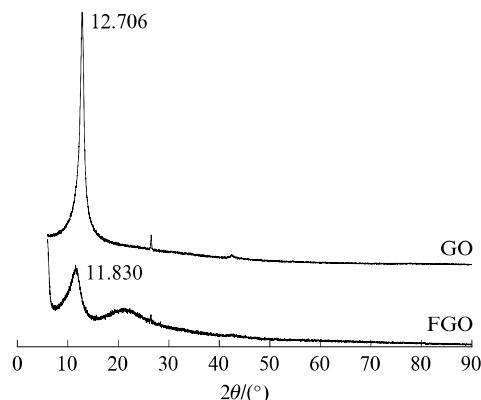


图 4 GO 和 FGO 的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD spectra of GO and FGO

2.4 SEM 形貌分析

图 5 为 PU 及 FGO/PU 涂层的脆断面 SEM 形貌。图 5(a)~(c) 中右侧较为明亮且粗糙的部分为环氧富锌底漆,左侧颜色较暗且平整的部分为 PU 或 FGO/PU 涂层。从图 5 可以看出,普通 PU 涂层的断面较平整均一;当 FGO 含量为 0.5% 时涂层断面出现较多褶皱,这是由于氧化石墨烯在褶皱状态下比平面伸展状态下具有更低的能级,结构更加稳定^[21]。但断面很难发现层叠状的团聚体 FGO,可以推断 FGO 较好地分散在 PU 中。当 FGO 含量为 2.0% 时断面出现大量层叠状团聚体 FGO 以及不规则凸起,这表明 FGO 含量过多,难以均匀分散在 PU 中,氧化石墨烯片层间较强的范德华力导致出现较多团聚现象。

2.5 力学性能测试结果及分析

2.5.1 硬度测试结果及分析

PU、FGO0.5/PU 及 FGO2.0/PU 涂层硬度见表 2。从表 2 可以看出,当 FGO 含量为 0.5% 时涂层的硬度最大,而 FGO 含量为 2.0% 时涂层的硬度最小。这是由于 FGO 本身具有优异的力学性能,且其物理尺寸很小,当 PU 涂层中加入 0.5% FGO 并均匀分散后,FGO 与 PU 分子链间发生反应,形成网状结构,外界应力能有效地从基体传递到 FGO 上,

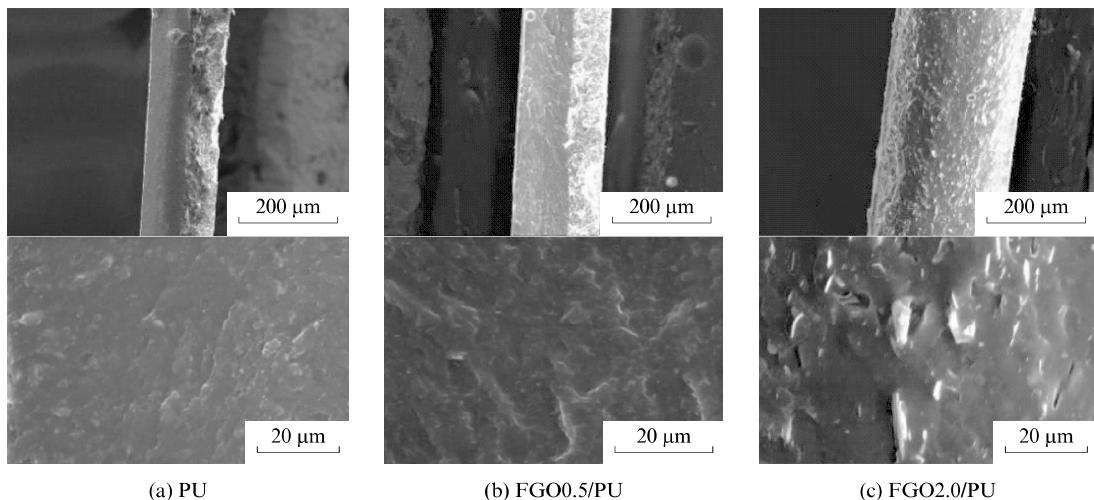


图 5 PU 及 FGO/PU 涂层的脆断面 SEM 形貌
Fig. 5 SEM morphology of PU and FGO/PU coating cross section

表 2 PU、FGO0.5/PU 及 FGO2.0/PU 涂层硬度

Table 2 Hardness of PU, FGO0.5/PU and FGO2.0/PU coatings

Coating	Hardness/MPa
PU	16.2
FGO0.5/PU	23.8
FGO2.0/PU	12.8

且 FGO 填补了涂层固化造成的微孔隙缺陷^[22],使涂层致密性更高,能更好的抵抗外力作用,因此其硬度增加^[23].当 FGO 含量进一步增加时,涂层内 FGO 趋于饱和,开始发生团聚现象,团聚形成的大颗粒会使材料内部出现缺陷,受力时 FGO/PU 涂层在 FGO 团聚体处产生应力集中^[24],从而使涂层的力学性能下降.

2.5.2 柔韧性

采用 GB/T 1731—1993《漆膜柔韧性测定法》中规定的方法,用 QTX 漆膜柔韧性测定仪对喷涂在马口铁基体上厚度为 320 μm 的 FGO/PU 涂层与普通 PU 涂层试样进行柔韧性测试. 测试结果为: 普通 PU 涂层、FGO0.5/PU 涂层和 FGO2.0/PU 涂层的柔韧性分别为 1.0、0.5、1.0 mm. 测试结果表明 FGO0.5/PU 涂层的柔韧性优于普通 PU 涂层,这可以归因于加入 FGO 后填补了涂层内的微孔隙缺陷,以及 FGO 与聚合物基体之间较好的相容性以及相互作用^[25],使涂层受弯及受拉时不容易发生破坏.

3 涂层抗冲蚀效果的分析及对比

3.1 试验结果及分析

FGO0.5/PU 涂层与 PU 涂层在冲蚀速度 $v=$

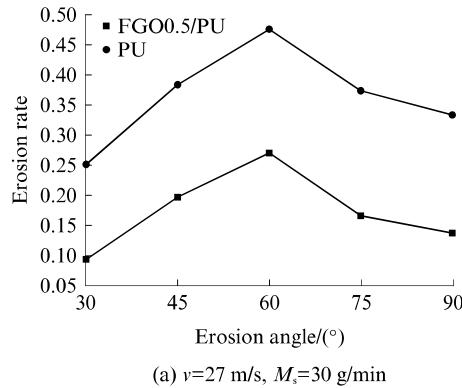
27 m/s, 下沙率 $M_s=30, 45$ g/min 时进行模拟风沙冲蚀试验, 得出冲蚀角度与冲蚀率的关系, 见图 6. 由图 6 可知, 在冲蚀速度为 27 m/s, 下沙率为 30、45 g/min 时, FGO0.5/PU 涂层的冲蚀率明显小于普通 PU 涂层; 当冲蚀速度为 27 m/s 时, FGO0.5/PU 涂层与普通 PU 涂层相比, 在下沙率为 30 g/min 时冲蚀率平均降低 53.53%, 在下沙率为 45 g/min 时, 冲蚀率平均降低 46.45%; 2 种涂层冲蚀率随冲蚀角度的变化规律较为一致.

下沙率为 30,45 g/min 时, 在 23,27,31,35 m/s 的冲蚀速度和 30°、45°、60°、75°、90° 的冲蚀角度下 FGO0.5/PU 涂层较普通 PU 涂层的平均冲蚀率分别降低 49.19% 和 44.40%. 这一方面是由于 FGO 与 PU 有较好的相互作用, 使涂层在硬度提高的同时其柔韧性没有损失, 从而使涂层抗风沙冲蚀性能更强, 降低了冲蚀率; 另一方面, FGO 会起到一定的润滑作用^[14], 降低沙粒与涂层接触时表面的摩擦, 减轻了沙粒对涂层的切削破坏, 也起到了降低冲蚀率的作用.

3.2 涂层的防护效果分析对比

当涂层被破坏而使较少部分的钢结构基体暴露在空气等腐蚀介质中时, 腐蚀将沿着涂层与基体的界面逐步蔓延到未受腐蚀的区域, 涂层对基体的保护作用失效. FGO 均匀分散于 PU 涂层中会发生“阻路效应”, 可有效阻碍及延长腐蚀介质在涂层中的蔓延发展, 从而减缓腐蚀^[10]. 在大量的模拟风沙冲蚀试验中发现, 相同试验条件下 FGO0.5/PU 涂层较普通 PU 涂层多承受约 1 min 风沙冲蚀才会破坏至基体, 而根据前文所述采用相似原理计算出模

拟风沙冲蚀试验 1 min 相当于实际工况环境下经受 0.8 a 特强沙尘暴的冲蚀破坏。综上所述,FGO 含量为 0.5% 时涂层抗风沙冲蚀性能最佳,并且对于涂

(a) $v=27 \text{ m/s}, M_s=30 \text{ g/min}$

层的使用寿命、抗风沙冲蚀破坏的物理性能以及对于腐蚀蔓延发展的阻挡能力,FGO/PU 涂层都显著优于 PU 涂层。

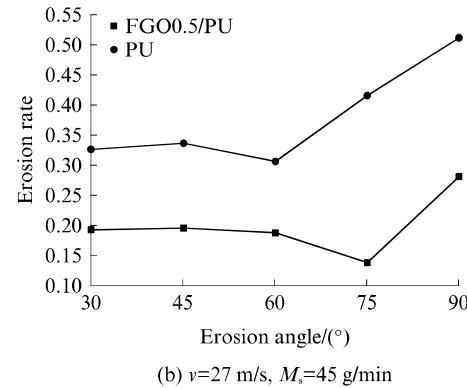
(b) $v=27 \text{ m/s}, M_s=45 \text{ g/min}$

图 6 FGO0.5/PU 涂层及 PU 涂层冲蚀角度和冲蚀率的关系

Fig. 6 Relationship between erosion angle and erosion rate of FGO0.5/PU coating and PU coating

4 结论

(1)采用硅烷偶联剂对氧化石墨烯进行功能化改性,红外光谱及拉曼光谱分析结果表明改性成功,改性后的功能化氧化石墨烯 FGO 在 PU 中有良好的分散性和相容性。

(2)加入适量的 FGO 可以提升 PU 涂层的力学性能,但 FGO 含量过高会发生团聚,反而使涂层力学性能发生下降。

(3)当模拟风沙冲蚀试验设置下沙率为 30、45 g/min 时,在不同冲蚀速度和冲蚀角度下 FGO0.5/PU 涂层的平均冲蚀率较普通 PU 涂层分别降低 49.19% 和 44.40%,证明加入适量 FGO 可以显著提升 PU 涂层的抗风沙冲蚀性能。

(4)FGO 含量为 0.5% 时涂层抗风沙冲蚀性能最佳,防护效果显著优于普通 PU 涂层,并且经过相似理论计算后发现模拟特强沙尘暴冲蚀后 FGO0.5/PU 涂层的使用寿命要比普通 PU 涂层延长至少 0.8 a。

参考文献:

- [1] 赵海鹏,宋宏权,刘鹏飞,等.1980—2015 年风蚀影响下中国北方土壤有机质与养分流失时空特征[J].地理研究,2019,38(11):2778-2789.
ZHAO Haipeng, SONG Hongquan, LIU Pengfei, et al. Spatio-temporal variations of soil organic matter and nutrient losses resulted from wind erosion in northern China from 1980 to 2015[J]. Geographical Research, 2019, 38(11):2778-2789. (in Chinese)
- [2] TIAN S Q, WEN J T, FAN H J, et al. Sunlight-activated long persistent luminescent polyurethane incorporated with amino-functionalized SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor[J]. Polymer International, 2016, 65(10):1238-1244.
- [3] 荆蓉,温演庆,俞凌云,等.乙烯基硅烷偶联剂改性水性聚氨酯的制备及性能[J].皮革科学与工程,2015,25(5):45-49.
JING Rong, WEN Yanqing, YU Lingyun, et al. Synthesis and properties of vinyl silane coupling agent modified waterborne polyurethane[J]. Leather Science and Engineering, 2015, 25(5):45-49. (in Chinese)
- [4] WANG Y Y, QIU F X, LÜ Y F, et al. Preparation and properties of waterborne poly(urethaneacrylate)/silica dispersions and hybrid composites[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2012, 41(10):418-424.
- [5] 郝贞洪,田旭乐,韩燕,等.冲击荷载作用下钢结构表面涂层的接触损伤[J].建筑材料学报,2020,23(3):707-712.
HAO Zhonghong, TIAN Xule, HAN Yan, et al. Contact damage of steel structure coatings under impact loading[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(3):707-712. (in Chinese)
- [6] 孙立三,王春婷,卢光明,等.防腐抗冲蚀复合涂层制备及性能研究[J].腐蚀科学与防护技术,2019,31(4):424-428.
SUN Lisan, WANG Chunting, LU Guangming, et al. Preparation and properties of a new corrosion- and erosion-resistant composite coating[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(4):424-428. (in Chinese)
- [7] 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):20-22,32.
SHEN Haibin, LIU Qiongxin, QU Yan. Application of graphene in paint[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2014, 35(8):20-22, 32. (in Chinese)
- [8] SAHU S C, SAMANTARA A K, SETH M, et al. A facile electrochemical approach for development of highly corrosion protective coatings using graphene nanosheets[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 32:22-26.
- [9] 房亚楠,刘栓,赵文杰,等.石墨烯/氟碳涂层的制备及其耐蚀

- 性能[J].表面技术,2016,45(11):67-75.
- FANG Yanan, LIU Shuan, ZHAO Wenjie, et al. Preparation and corrosion resistance of graphene-fluorocarbon coating[J]. Surface Technology, 2016, 45(11):67-75. (in Chinese)
- [10] 莫梦婷.聚氨酯/石墨烯复合涂层的制备及其防腐耐磨性能[D].宁波:中国科学院宁波材料技术与工程研究所,2016.
- MO Mengting. Anti-corrosion and tribological properties of polyurethane/graphene composite coatings[D]. Ningbo:Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2016. (in Chinese)
- [11] 李兴鳌,王博琳,刘忠儒.石墨烯的制备、表征与特性研究进展[J].材料导报,2012,26(1):61-65.
- LI Xingwei, WANG Bolin, LIU Zhongru. Research progress in preparation, characterization and properties of graphene[J]. Materials Review, 2012, 26(1):61-65. (in Chinese)
- [12] MA W S, WU L, ZHANG D Q, et al. Preparation and properties of 3-aminopropyltriethoxysilane functionalized graphene/polyurethane nanocomposite coatings[J]. Colloid and Polymer Science, 2013, 291(12):2765-2773.
- [13] STANKOVICH S, PINER R D, NGUYEN S T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets[J]. Carbon, 44(15):3342-3347.
- [14] MO M T, ZHAO W J, CHEN Z F, et al. Excellent tribological and anti-corrosion performance of polyurethane composite coatings reinforced with functionalized graphene and graphene oxide nanosheets [J]. RSC Advances, 2015, 5 (70), 56486-56497.
- [15] 郝负洪,刘艳晨,郭健,等.风沙环境变量相似理论及其应用研究[J].应用基础与工程科学学报,2018,26(3):640-649.
- HAO Yunhong, LIU Yanchen, GUO Jian, et al. Sand environment multivariate similarity theory and its application [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2018, 26 (3) : 640-649. (in Chinese)
- [16] 郝负洪,任莹,段国龙,等.钢结构表面涂层受风沙冲蚀机理和评价方法[J].摩擦学学报,2014,34(4):357-363.
- HAO Yuhong, REN Ying, DUAN Guolong, et al. Erosion mechanism and evaluation of steel structure coating eroded under sandstorm environment [J]. Tribology, 2014, 34 (4) : 357-363. (in Chinese)
- [17] 侯彦敏,吴明华,余德游,等.功能石墨烯改性水性聚氨酯及其性能[J].纺织学报,2015,36(10):80-85.
- HOU Yanmin, WU Minghua, YU Deyou, et al. Preparation and properties of functionalized graphene modified waterborne polyurethane[J]. Journal of Textile Research, 2015, 36 (10) : 80-85. (in Chinese)
- [18] 张玉,杨建军,吴庆云,等.硅烷化还原氧化石墨烯/水性聚氨酯复合物的合成与性能[J].精细化工,2016,33(3):241-246,258.
- ZHANG Yu, YANG Jianjun, WU Qingyun, et al. Preparation and performance study of reduced silanized-graphene-oxide/waterborne polyurethane composites [J]. Fine Chemicals, 2016, 33(3):241-246,258. (in Chinese)
- [19] 李金焕,王瑞海,王堂洋,等.石墨烯/氰酸酯-环氧树脂复合材料的制备和性能[J].复合材料学报,2014,31(5):1154-1159.
- LI Jinhuan, WANG Ruihai, WANG Tangyang, et al. Preparation and properties of graphene/cyanate ester-epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5):1154-1159. (in Chinese)
- [20] 李兴鳌,王博琳,刘忠儒.石墨烯的制备、表征与特性研究进展[J].材料导报,2012,26(1):61-65.
- LI Xing'ao, WANG Bolin, LIU Zhongru. Research progress in preparation, characterization and properties of graphene[J]. Materials Review, 2012, 26(1):61-65. (in Chinese)
- [21] ZHU Y W, MURALI S, CAI W W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications [J]. Advanced Materials, 2010, 22(35):3906-3924.
- [22] 吴敢敢.石墨烯(石墨纳米片)/环氧树脂船用涂料防腐性能的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- WU Gangan. Anticorrosion property of graphene (graphite nanosheets)/epoxy marine coating[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015. (in Chinese)
- [23] 曹雅坤.聚氨酯/石墨烯纳米复合材料合成与性能研究[D].北京:北京化工大学,2012.
- CAO Yakun. Synthesis and properties on polyurethane/graphene multiphase composites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012. (in Chinese)
- [24] LI J H, ZHANG G P, DENG L B, et al. In situ polymerization of mechanically reinforced, thermally healable graphene oxide/polyurethane composites based on Diels-Alder chemistry [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (48) : 20642-20649.
- [25] 王远.有机硅功能化石墨烯及其聚合物复合材料的制备和性能研究[D].南京:南京大学,2013.
- WANG Yuan. Preparation and characterization of siloxane functionalized graphene and graphene/polymer composites [D]. Nanjing: Nanjing University, 2013. (in Chinese)