

石墨烯在功能涂料中的应用研究进展

梁宇^{1,2}, 陈凯锋^{1,2}, 黄从树^{1,2}, 王晶晶^{1,2}

(1.中国船舶重工集团公司第七二五研究所厦门分部, 福建 厦门 361101;

2.海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘要: 首先简要描述了石墨烯的发展现状以及当前石墨烯的主要分散方式, 然后综合概述了近几年来石墨烯在防腐涂料、导电涂料、散热涂料、电磁屏蔽涂料以及其他功能涂料中的应用研究进展情况, 并对石墨烯涂层性能随石墨烯的添加方式、添加量、分散技术的变化趋势进行了叙述。研究表明, 当适量的石墨烯材料以均匀状态分散至涂料中时, 对涂层综合性能有着显著的提升。最后对石墨烯功能涂料的研究工作提出了自己的建议。

关键词: 石墨烯; 分散方式; 功能涂料

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.08.018

中图分类号: TQ638 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)08-0095-00

Application Research Progress of Graphene Functional Coatings

LIANG Yu^{1,2}, CHEN Kai-feng^{1,2}, HUANG Cong-shu^{1,2}, WANG Jing-jing^{1,2}

(1. Xiamen Branch, No. 725 Institute of Luoyang Ship Material research Institute, Xiamen 361101, China;

2. Science and Technology on Marine Corrosion and Protection Laboratory, Qingdao 266101, China)

ABSTRACT: This article briefly described the development status and the current main dispersion mode of graphene. A comprehensive overview of the application progress of graphene in anticorrosive coatings, conductive coatings, heat-dissipating coatings, electromagnetic shielding coatings and other functional coatings in recent years was conducted, and changes in coating properties with the addition method, addition amount and dispersion technology were described. The results showed that when the proper amount of graphene material was dispersed into the coating in a uniform state, the overall performance of the coatings can be significantly improved. In the end, the author put forward his own suggestions on the research work of graphene functional coatings.

KEY WORDS: graphene; dispersion mode; functional coating

石墨烯的研究始于英国曼彻斯特大学的安德烈·盖姆教授和康斯坦丁·诺沃肖格夫于 2004 年的开创性发现^[1], 他们从石墨中剥离出了石墨的基本二维组成单元。自石墨烯的发现者获得诺贝尔奖开始, 国内外对石墨烯及其下游产品的研究不断升温, 我国于 2018 年也颁布了石墨烯领域首个国家标准 (GB/T

30544.18—2018)。标准中明确规定了石墨烯领域的相关专业用语、石墨烯的制备方式及测试分析手段等。根据目前的技术研究表明, 石墨烯自身的高导电性^[2] (电子迁移率高达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)、高强度^[3] (杨氏模量达 1 TPa)、高热导率^[4] (室温下 $5300 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)、极高的表面积^[5] ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$)、优异的热

收稿日期: 2019-07-03; 修订日期: 2019-07-07

基金项目: 中国船舶重工集团有限公司科技创新与研发项目 (2017K06); 福建省发改委石墨烯技术研发和产业发展专项 (MK170905)

作者简介: 梁宇 (1990—), 男, 工程师, 主要研究方向为船舶防腐涂料。

通讯作者: 王晶晶 (1981—), 女, 研究员, 主要研究方向为船舶防腐防污材料。

稳定性^[6]、强疏水性^[7]等特性,使其在功能涂层材料领域具有良好的应用前景。文中综述了国内外领域石墨烯在功能涂料中的应用研究,介绍了石墨烯的分散方式、石墨烯功能涂料性能以及取得的相关成果。

1 石墨烯分散方式概述

目前常用的石墨烯制备方法包括机械剥离法、外延生长法、化学气相沉积法、氧化还原法等^[7]。

1) 机械剥离法:采用离子束首先刻蚀表面物质,然后利用机械力对物质表面进行剥离。

2) 外延生长法:在一个晶格结构上通过晶格匹配生长出另外一种晶体,包含碳化硅外延法与金属催化外延生长法。

3) 化学气相沉积法:采用能量激发气体前驱体,于基底表面发生化学反应以形成石墨烯膜。

4) 氧化还原法:包含化学还原与物理还原,化学还原多使用水合肼等强还原剂,物理还原多采用加热还原。

5) 其他制备方法:水分子等插入到膨胀石墨中,利用加热蒸汽使其分层;将碳水化合物与溶剂混合经溶剂热法制备石墨烯等。

上述方法虽可成功制备石墨烯,但往往很难得到单层石墨烯,且单层石墨烯成本较高,并不适用添加至涂料中^[8],少层石墨烯材料便在此背景下应运而生。少层石墨烯因其较大的比表面积以及层与层间的相互作用,在涂料体系中极易发生团聚现象,严重影响了自身特性的发挥^[9-12]。因此,如何改善石墨烯在涂料中的分散效果是国内外科研工作者持续关注的问题。

1.1 石墨烯分散液

通过溶液物理共混法将石墨烯分散在溶剂中,添加各类助剂改善石墨烯的分散性以及树脂的相容性,可制备成石墨烯分散液、减小石墨烯在涂料中的团聚程度。该技术制备方法简单,石墨烯含量可调,应用范围广^[13]。赵等以膨胀石墨为原料,采用原位物理剥离技术,经过精细解离工艺对石墨原料进行层层剥落得到石墨烯分散液。该成果可有效防止石墨烯的回叠,在溶剂中维持石墨烯片层的单分散状态,进而可改善石墨烯在涂料基体中的分散性能。Ding等^[14]通过间苯三酚表面的酚羟基与环氧氯丙烷反应,再次与磷酸混合后制备得到间苯羟基磷酸酯(PGHEP),以充当石墨烯分散液的表面活性剂。主要原理是利用间苯羟基磷酸酯的共轭结构与石墨烯片层间形成 $\pi-\pi$ 相互作用,使其插层至石墨烯片层之间,促进石墨烯材料在水性基体中的分散,同时对碳钢等金属基材也可起到一定的缓蚀作用,如图1所示。

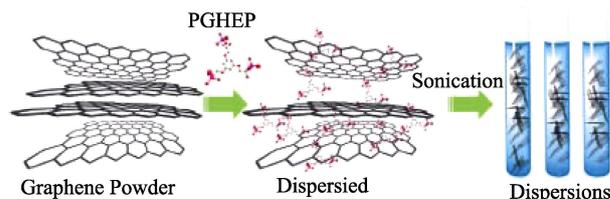


图1 新型表面活性剂PGHEP与石墨烯片层间的 $\pi-\pi$ 相互作用

1.2 石墨烯原位改性

石墨烯片层间具有较强的范德华力,表面羟基等反应基团活性较低,表面改性难度较大,目前研究多采用硅烷偶联剂在其表面缩合。作为石墨烯衍生出的材料之一,氧化石墨烯表面含有羟基、羧基等活性基团,常由氧化石墨与硝酸、硫酸等无机强酸和高锰酸钾强氧化剂通过Hummers法制备而成。氧化石墨烯可以提供多个活性位点用以对其自身进行化学改性,满足不同涂料体系使用需求的同时实现石墨烯材料的稳定分散。

1.2.1 氟改性石墨烯

Uzoma等^[15]将十七氟-1,1,2,2-十四烷基三乙氧基硅烷水解后与石墨烯充分混合,通过羟基缩合反应使长含氟链段接枝于石墨烯表面(见图2a),利用C—F键的疏水作用获得了超疏水改性石墨烯。与之类似的,Husamelden等^[16]通过将十六氟-1,10-癸二醇与氧化石墨烯在有机高沸点溶剂中混合,高温缩合反应后可得到长氟链段修饰改性氧化石墨烯(见图2b)。同样的,由于该石墨烯中含有大量C—F键,使得石墨烯

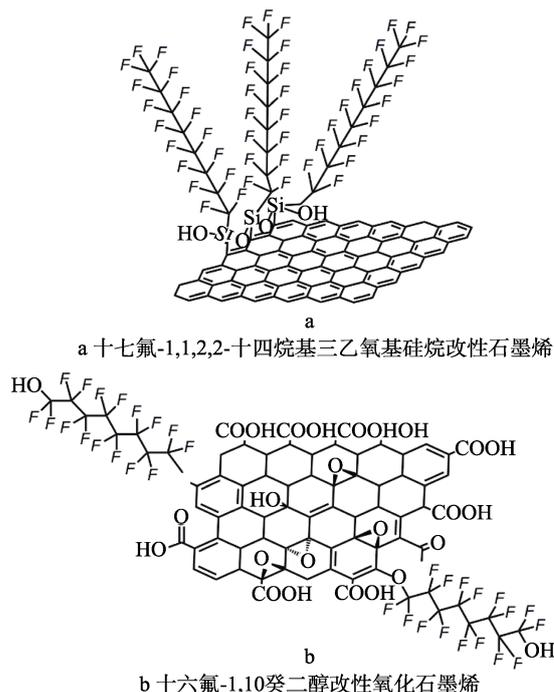


图2 氟改性石墨烯

具有超强的疏水性, 应用于防腐涂料中时可有效的避免水分子等腐蚀介质的渗透。

1.2.2 氨基改性石墨烯

Ramezanzadeh 等^[17]利用氨基可与羧基反应的原理, 将对苯胺与氧化石墨烯反应, 使氧化石墨烯表面含有芳香胺 (见图 3a)。同样的 Parhizkar 等^[18]将丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 与氧化石墨烯反应, 获得改性氧化石墨烯 (见图 3b)。Yu 等^[19]将硅烷偶联剂 KH550 与纳米二氧化钛接枝后与氧化石墨烯中的环

氧基团发生开环反应, 成功地使氧化石墨烯与纳米二氧化钛配合, 减少团聚 (见图 3c)。Tang 等^[20]使用三嗪类化合物 2-氨基-4,6-双十二胺-1,3,5-三嗪修饰氧化石墨烯 (见图 3d), 在提高氧化石墨烯热稳定性的同时, 利用长链烷烃削弱了氧化石墨烯的亲水性质。此类改性技术多应用于环氧体系涂料设计中, 一方面改善石墨烯在涂料中的分散状态, 增强涂层疏水性; 另一方面改性石墨烯中的氨基可以参与到涂料固化反应中, 提升涂层力学强度等性能。

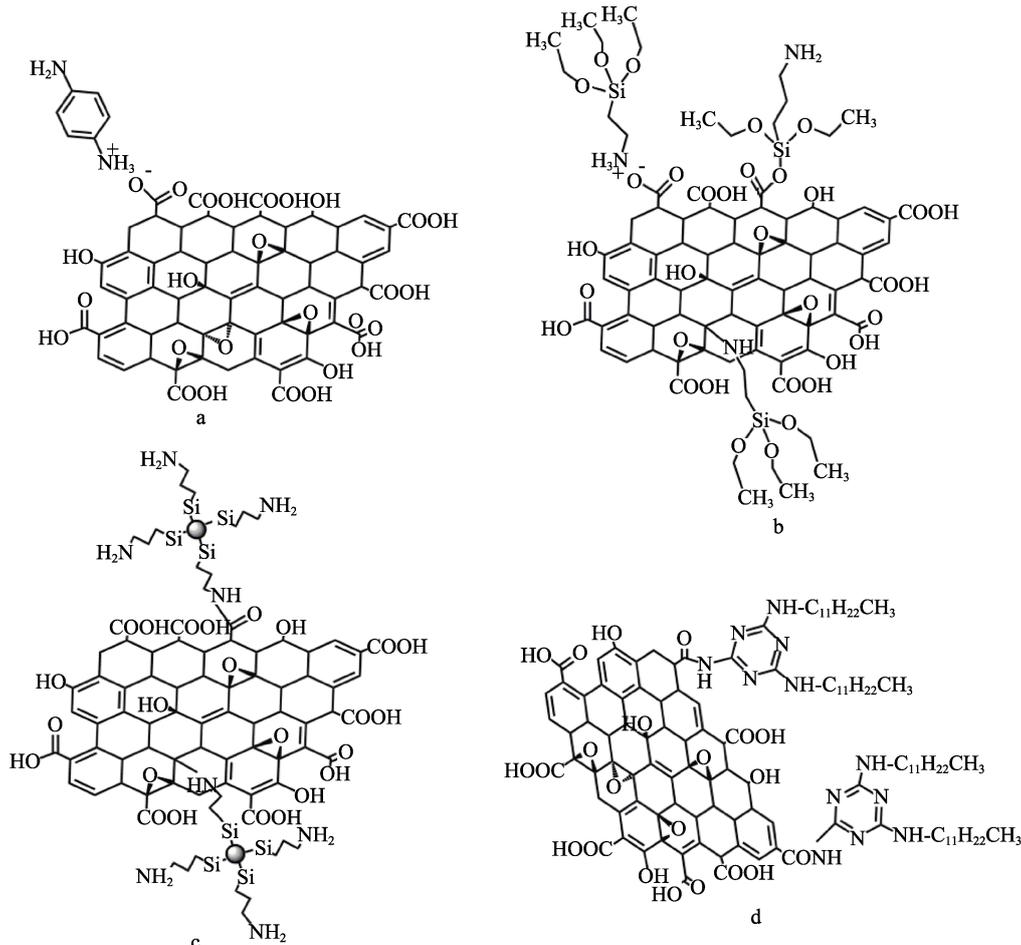


图 3 氨基改性石墨烯

1.2.3 异氰酸酯改性石墨烯

Ramezanzadeh 等^[21]将异氰酸酯封端的树脂 (PI) 与氧化石墨烯中的羧基反应 (见图 4), 使得氧化石墨烯表面含有异氰酸根封端的聚氨酯链段, 在提高石墨烯与树脂相容性的同时, 使氧化石墨烯共价接枝于聚合物中。Stankovich 等^[22]将含有脂肪族链段与芳香族链段的异氰酸酯化合物修饰于氧化石墨烯表面, 使得改性氧化石墨烯在有机溶剂中具有较好的分散性。这类改性方法也多适用于聚氨酯、聚脲、有机硅等涂料体系。

1.2.4 其他改性石墨烯

Qi 等^[23]通过环氧开环反应、扩链反应在氧化石

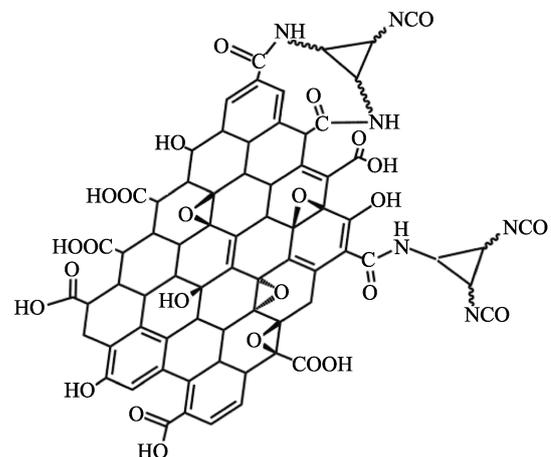


图 4 异氰酸酯改性氧化石墨烯

烯表面修饰聚甲酸甲酯 (PMMA) 链段 (见图 5a), 通过引入大体积链段, 改善氧化石墨烯在有机溶剂中的分散性, 同时利用石墨烯独特的二维片层屏蔽结构, 将其应用于防腐涂料中。He 等^[24]利用氧化石墨

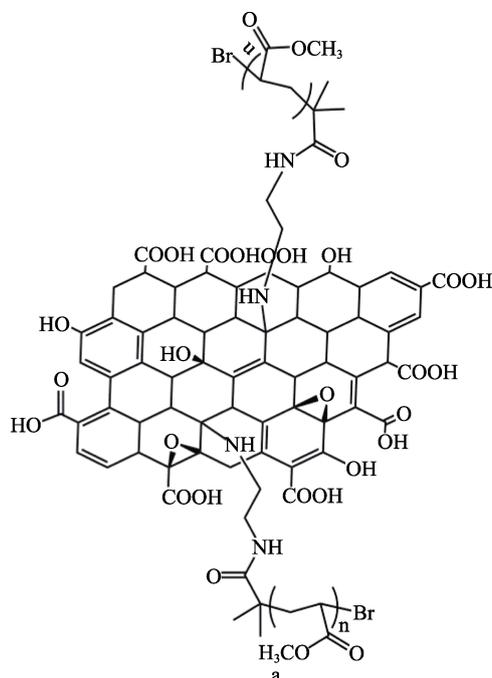
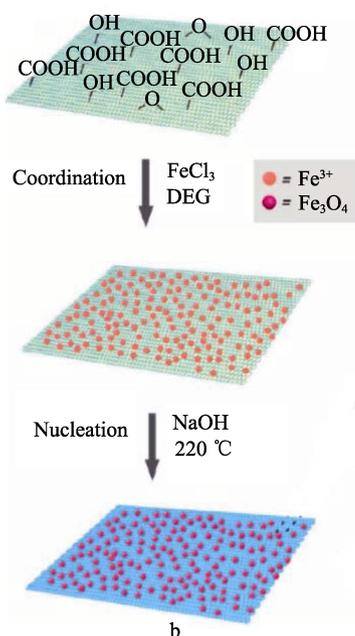


图 5 其他改性石墨烯

烯比表面积大的特性, 在石墨烯表面负载磁性 Fe_3O_4 铁氧体粒子 (见图 5b), 使得修饰后的石墨烯材料兼具超强顺磁性、良好的导电性、高化学反应活性以及出色的加工性能。



2 石墨烯在功能涂料中的应用

石墨烯是一种由碳原子构成的新型单层片状结构的二维 (2D) 材料, 被认为继硅之后的新一代革命性材料。石墨烯新材料的出现为新一代功能防护涂层的发展提供了新的技术途径。据目前研究表明, 石墨烯优良的导电性可应用于导电涂料与防静电涂料设计中。石墨烯特殊的二维片层结构, 有良好的化学稳定性, 在涂层中层错排列不仅可以阻挡腐蚀介质的渗透形成物理阻隔, 而且石墨烯的表面很大, 应用较少的石墨烯就可以起到有效的阻挡和物理屏蔽作用。同样由于石墨烯具有独特的二维层状结构, 分散于散热涂料中, 可以延缓有机涂层受热产生的变形和流动, 而且石墨烯的层内高导热系数特性, 确保热量快速分散于整个片层。同时, 石墨烯的层间导热性很差, 从而可以延缓热量的纵向传递, 使涂层内外表面具有较大的温度梯度, 有助于保护温度敏感设备; 石墨烯掺杂磁性粒子可以确保材料同时具有导电性与强磁性, 可很好地与电磁屏蔽等特种功能涂料相结合。

2.1 防腐涂料

石墨烯应用于锌粉防腐涂料具有以下优势: 1) 于金属锌粉之间形成电子传输通道, 无需大量锌粉紧密堆积, 减少锌粉用量, 同时后期可以绕过锌盐连接

未反应的锌粉, 提高锌粉的利用率, 节约资源; 2) 取代部分锌粉, 提高涂层连接强度; 3) 强疏水效应, 与水的接触角很大, 显著提高了材料的耐水性能; 4) 独特的二维片层结构层层叠加, 形成水分子、氯离子等小分子腐蚀介质难以通过的致密隔绝层, 大幅提升材料的屏蔽性能。石墨烯锌粉防腐涂料的腐蚀防护机理如图 6 所示。

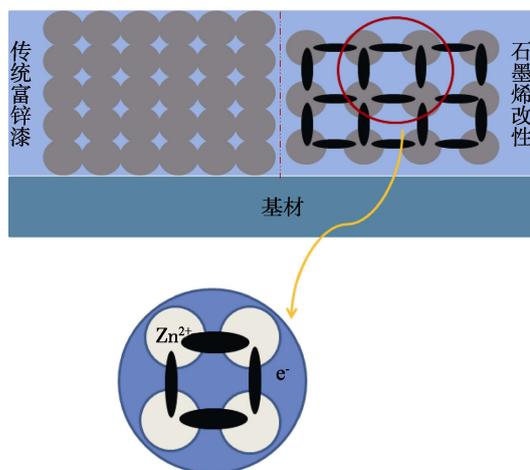


图 6 石墨烯锌粉防腐涂料腐蚀防护机理

梁宇等将石墨烯与环氧树脂预混合, 掺杂天然高分子表面活性剂, 制备一种高分散性石墨烯/环氧树

脂浆料。然后与计量的环氧树脂、锌粉、其他功能颜填料复配, 通过高速分散与砂磨的制备方式相结合, 得到石墨烯改性环氧锌基防腐涂料。该涂层附着力大于 12 MPa, 2000 h 盐雾划痕处腐蚀扩展 < 1 mm (见图 7), 4000 h 盐雾不划痕处无变化, 可与面漆直接配套使用。薛鹏等^[25]通过预分散工艺将石墨烯首先制备成石墨烯分散液, 后取代传统环氧富锌涂料中的部分锌粉, 研制了一种石墨烯-环氧锌粉复合防腐涂料。当石墨烯添加量为 0.8% (质量分数)、锌粉的质量分数为 45% 时涂层防腐性能最佳, 2000 h 中性盐雾测试后划线处基本无扩蚀, 且涂层力学强度也得到相应增强。无锌粉防腐涂料方面, 权亮等^[26]研制了一种环保型无溶剂低表面处理石墨烯重防腐涂料。该涂料利用了石墨烯的屏蔽性能, 可以在船舶内舱、管道和二次维修等难于清洁和喷砂的低表面处理表面进行喷涂, 4000 h 盐雾涂层不起泡、不脱落、无锈蚀, 有机挥发物排放量较低。

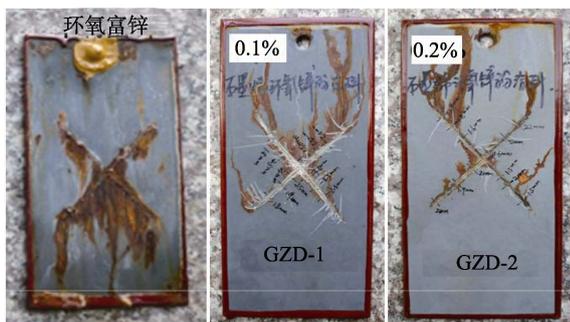


图 7 石墨烯环氧锌基涂层 2000 h 划痕盐雾测试结果

2.2 导电涂料

导电涂料分为本征型导电涂料和填充型导电涂料, 后者常用金属粉末作为导电填料, 可按不同性能需求优化涂料配方, 制备方法简单。然而金属密度大、在涂料中易沉降、氧化, 石墨烯碳材料因质轻、导电性能优异, 在涂层中可充当金属间的导电桥梁以形成高效导电网络, 取代部分金属粉末的同时提高涂层电导率。

陈科锋等^[27]针对沿海埋地金属构件的使用需求研制了一种石墨烯导电防腐涂料, 该涂料以环氧树脂为成膜物, 与石墨烯分散液、有机膨润土、滑石粉等物质依次混合在球磨机中充分研磨后再加入导电填料与防腐填料, 经高速分散工艺后过滤制得。新研产品具有较低的电阻率, 涂层经 5 kA 大电流冲击 5 次后表面无裂纹、无剥落、无烧毁现象。同时 1500 h 中性盐雾后, 涂层表面仍保持完整。常春等^[28]针对石墨烯产品在贮运过程中易产生静电这一现象, 将石墨烯与环氧树脂、功能颜填料、助剂混合, 得到一种无溶剂环氧石墨烯导静电涂料。经试验研究表明, 当石墨烯添加量为 2%~5% (质量分数) 时, 涂层表面电

阻率为 $10^6 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 2000 h 盐雾测试后, 涂层表面无变化。

2.3 散热涂料

散热涂料可通过对流散热、传导散热、辐射散热、蒸发散热等方式提高物体表面散热速度, 降低基材温度。我国装置不断朝着轻量化、小型化、高效化的方向发展, 而石墨烯散热涂料可降低涂料密度, 提高涂层散热效率。

袁肖光等^[29]以石墨烯与碳纳米管为填料形成三维导热网络, 以双酚 A 和环氧氯丙烷为原料, 改变碳纳米管与石墨烯的加入比例, 通过原位聚合法制备石墨烯/碳纳米管/环氧树脂复合材料。结果显示, 当石墨烯与碳纳米管质量分数分别为 1.5% 和 0.5% 时, 材料的导热率达到最大, 为 $2.26 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。孙颖颖等^[30]通过化学氧化还原法制备了三维石墨烯, 进而与环氧树脂混合以浇筑法得到三维石墨烯/环氧树脂复合材料。当三维石墨烯的质量分数为 3% 时, 环氧树脂复合材料的热导率提高近 7 倍, 达到了 $1.25 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

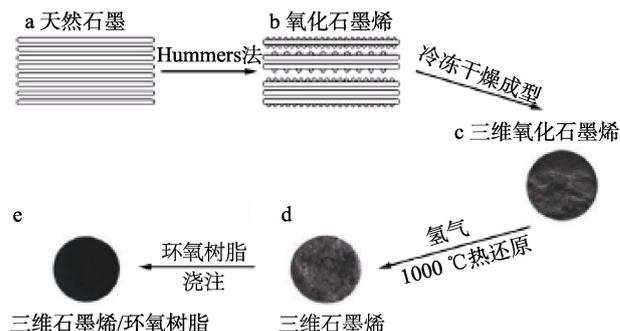


图 8 三维石墨烯/环氧树脂复合材料制备过程

2.4 电磁屏蔽涂料

电磁屏蔽涂料可广泛应用于各类电子设备的电磁辐射防护。何文龙等^[31]以水性丙烯酸乳液为粘结剂, 自制石墨烯为导电填料, 制备了一种水性导电涂料。涂层对 0.1~1000 MHz 内的电磁波衰减在 30 dB 以上, 对 0.1~10 MHz 内的电磁波衰减在 60 dB 以上。苏孟兴等^[32]采用水合肼同时还原氧化石墨烯和钴离子, 制备出在石墨烯表面分布有氧化钴的磁性复合材料。并通过改变钴的加入量, 制备出一系列不同钴负载量的改性石墨烯磁性复合材料。材料在 $\pm 1.8 \times 10^4 \text{ Oe}$ 磁场范围内, 均未出现磁感应饱和, 可应用于电磁屏蔽涂料设计中。

2.5 其他功能涂料

李洪飞等^[33]以水性丙烯酸乳液为成膜物质, 钛白粉为颜料, 加入不同含量氧化石墨烯纳米粒子作为协效阻燃/抑烟剂配制了膨胀型防火涂料。研究结果显示, 少量氧化石墨烯加入膨胀阻燃体系中, 会在涂料

受热膨胀时诱导聚合物分子链取向和生成“骨架”物质而显著增强碳层,发挥阻燃作用。当氧化石墨烯添加量为 2.5%时,试样耐燃时间增加 41.9%;当与 30 份金红石型钛白粉复配时,耐燃时间可增加至 59.5%。于欢等^[34]将光催化剂纳米 TiO₂与氧化石墨烯进行杂化,在水合肼的还原作用下制得石墨烯含量不同的石墨烯/TiO₂光催化剂材料,并将复合材料在超声条件下与水性聚氨酯进行混合,制得改性水性聚氨酯复合涂层。通过分析不同石墨烯含量复合涂层的性能,最终得到海洋防污涂料。石墨烯质量分数为 5%时,防污涂层耐生物附着性能较好,并且具有良好的表面性能、耐水性和力学性能。

3 结语

随着石墨烯材料研究的深入开展,石墨烯材料成本问题已得到有效控制,且国内也有多种石墨烯涂料产品实现应用。然而,关于石墨烯在功能涂料中的作用机理目前尚不明晰,以防腐涂料为例,石墨烯的导电性对基材后期是否存在电偶腐蚀,导电性与片层屏蔽性当如何平衡,如何解决石墨烯在涂料体系中的分散状态评价手段,这些都为相关科研工作者提出了亟需解决的命题。同时,在做好石墨烯功能涂料研发的同时,应明确石墨烯的结构与特性(层数、粒径大小、粒径分布、缺陷程度、导电性、分散方式、改性方法等)对各类涂料的性能影响规律,建立相应的研发数据库,更好地为石墨烯在功能涂料领域的发展提供技术支持。

参考文献:

- [1] OTHMAN N H, ISMAIL M C, MUSTAPHA M et al. Graphene-based Polymer Nanocomposites as Barrier Coatings for Corrosion Protection[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 135: 82-99.
- [2] KIM H, LEE H, LIM H-R et al. Electrically Conductive and Anti-corrosive Coating on Copper Foil Assisted by Polymer-Nanocomposites Embedded with Graphene[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476: 123-127.
- [3] NONAHAL M, RASTIN H, SAEB M R et al. Epoxy/PAMAM Dendrimer-modified Graphene Oxide Nanocomposite Coatings: Nonisothermal Cure Kinetics Study[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 114: 233-243.
- [4] OH H, KIM K, RYU S et al. Enhancement of Thermal Conductivity of Polymethyl Methacrylate-coated Graphene/Epoxy Composites Using Admicellar Polymerization with Different Ionic Surfactants[J]. *Composites Part A*, 2019, 116: 206-215.
- [5] CHEN Z H, HOU C Y, ZHANG Q H, et al. Reinforced Heat Dissipation by Simple Graphene Coating for Phosphor-in-glass Applied in High-power LED[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 774: 954-961.
- [6] ZHANG C L, DAI X Y, WANG Y N. Preparation and Corrosion Resistance of ETEO Modified Graphene Oxide/Epoxy Resin Coating[J]. *Coatings*, 2019, 9: 45-59.
- [7] ALHUMADE H, ABDALA A, YU A, et al. Corrosion Inhibition of Copper in Sodium Chloride Solution Using Polyetherimide/Graphene Composites[J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2016, 94(5): 896-904.
- [8] 迟均瀚, 陈珊, 陈晓飞, 等. 石墨烯在防腐涂料中的研究进展及应用[J]. *装备环境工程*, 2018, 15(5): 56-61.
- [9] SHEN B, HONG H, CHEN S L et al. Cathodic Electrodeposition of Magnesium Nitrate Modified Graphene Coating as a Macro-scale Solid Lubricant[J]. *Carbon*, 2019, 145: 297-310.
- [10] YANG T, CUI Y N, LI Z S, et al. Enhancement of the Corrosion on Resistance of Epoxy Coating by Highly Stable 3, 4, 9,10-perylene Tetracarboxylic Acid Functionalized Graphene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357: 475-482.
- [11] WANG H G, ZHANG K K, ZHANG M. Fabrication and Properties of Ni-modified Graphene Nanosheets Reinforced Sn-Ag-Cu Composite Solder[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 761-772.
- [12] CHENG Y L, ZHANG Q L, FANG C Q, et al. Preparation, Structure and Properties of Surface Modified Graphene/Epoxy Resin Composites for Potential Application in Conductive ink[J]. *Coatings*, 2018, 8: 387-401.
- [13] 季东, 赵红冉, 丁纪恒, 等. 石墨烯水分散液:增强水性环氧涂料的耐蚀性[J]. *功能材料*, 2019, 50(4): 130-135.
- [14] DING J H, RAHMAN O, PENG W J, et al. A Novel Hydroxyl Epoxy Phosphate Monomer Enhancing the Anticorrosive Performance of Waterborne Graphene/Epoxy Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 981-991.
- [15] UZOMA P C, LIU F C, XU L, et al. Superhydrophobicity, Conductivity and Anticorrosive of Robust Siloxane-acrylic Coatings Modified with Graphene Nanosheets[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 127: 239-251.
- [16] HUSAMELDEN E, FAN H. Synthesis and Properties of Fluorinated Graphene Oxide Bisphenol a Epoxy Nanocomposites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59: 1250-1257.
- [17] RAMEZANZADEH B, NIROUMANDRAD S, ANMADI, 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.
- [18] PARHIZKAR N, SHAHRABI T, RAMEZANZADEH. A New Approach for Enhancement of the Corrosion Protection Properties and Interfacial Adhesion Bonds between the Epoxy Coating and Steel Substrate through Surface Treatment by Covalently Modified Amino Functionalized Graphene Oxide Film[J]. *Corrosion Science*, 2017, 123:

- 55-75.
- [19] YU Z X, DI H H, MA Y, et al. Preparation of Graphene Oxide Modified by Titanium Dioxide to Enhance the Anti-corrosion Performance of Epoxy Coatings[J]. *Surface& Coatings Technology*, 2015, 276: 471-478.
- [20] TANG X Z, LI W J, YU Z-Z et al. Enhancement Thermal Stability in Graphene Oxide Covalently Functionalized with 2-Amino-4,6-Didodecylamino-1,3,5-Triazine[J]. *Carbon*, 2011, 49: 1258-1265.
- [21] RAMEZANZADEH B, GHASEMI E, MAHDAVIA N, et al. Covalently-grafted Graphene Oxide Nanosheets to Improve Barrier and Corrosion Protection Properties of Polyurethane Coatings[J]. *Carbon*, 2015, 93: 555-573.
- [22] STANKOVICH S, PINER R D, NGUYEN S T, et al. Synthesis and Exfoliation of Isocyanate-treated Graphene Oxide Nanoplatelets[J]. *Carbon*, 2006, 44: 3342-3347.
- [23] QI K, SUN Y M, DUAN H W, et al. A Corrosion-protective Coating Based on a Solution-processable Polymer-grafted Graphene Oxide Nanocomposite[J]. *Corrosion Science*, 2015, 98: 500-506.
- [24] HE H K, GAO C. Supraparamagnetic, Conductive and Processable Multifunctional Graphene Nanosheets Coated with High-density Fe₃O₄ Nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2010, 2(11): 3201-3210.
- [25] 薛鹏, 李文凯, 胡秀东, 等. 石墨烯浆料在环氧锌粉复合防腐涂料中的应用[J]. *涂料工业*, 2017, 47(11): 59-62.
- [26] 权亮, 梁宇, 亓海霞, 等. 环保型无溶剂低表面处理石墨烯重防腐涂料的制备与性能研究[J]. *涂料工业*, 2019, 49(5): 39-44.
- [27] 陈科锋. 用于沿海埋地金属构件防护的石墨烯导电涂料[D]. 杭州: 浙江海洋大学, 2018.
- [28] 常春, 祝红良, 陈群, 等. 无溶剂环氧石墨烯导电涂料的研制[J]. *上海涂料*, 2019, 57(2): 17-19.
- [29] 裘肖光. 碳材料/环氧树脂复合散热粉末涂料的制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.
- [30] 孙颖颖, 陈林, 杜小泽, 等. 三维石墨烯/环氧树脂复合材料导热特性研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(2): 83-90.
- [31] 何文龙, 王立, 戴艺强, 等. 基于石墨烯的水性导电涂料的制备及其电磁屏蔽性能的研究[J]. *中国涂料*, 2017, 32(2): 11-15.
- [32] 苏孟兴, 刘奇, 王晶晶. 电磁屏蔽涂料用石墨烯负载氧化钴磁性复合材料的制备及性能研究[J]. *中国涂料*, 2018, 33(4): 43-48.
- [33] 李洪飞, 王华进, 扈中武. 氧化石墨烯在膨胀型水性防火涂料中阻燃和抑烟作用研究[J]. *涂料工业*, 2015, 45(1): 1-8.
- [34] 于欢. 石墨烯/TiO₂ 复合材料改性水性聚氨酯防污涂层研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2013.