http://pmse.scu.edu.cn

二维纳米材料在环氧树脂防腐涂层中的研究进展

冯民生，陈明强，刘 萍，雷 凡
（成都大学 机械工程学院，四川 成都 610106）

摘要：环氧树脂涂料因其在基材上的附着力好、交联密度高、耐化学性和耐候性好等优良性能而被广泛应用于金属防腐蚀领域。为解决环氧树脂防腐涂层的固有缺陷，可将二维纳米材料作为填料引入到环氧树脂中，从而制备出高性能二维纳米材料/环氧树脂复合涂层。文中结合国内外最新研究，综述了近年来石墨烯及其衍生物、六方氮化硼、层状双金属氢氧化物及α-磷酸锆等二维纳米材料在环氧树脂防腐涂层中的研究进展。最后，对二维纳米材料在环氧树脂防腐涂层中存在的问题进行了总结与展望。

关键词：二维纳米材料；环氧树脂；防腐涂层
中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）03-0172-09

金属具有耐腐蚀、高强度、耐磨、可塑等优异的物理性能，是建筑、制造、交通和能源生产等行业的重要材料，是全球最受重视的材料之一。然而，长期暴露在外的金属材料往往会受到自然界中各种介质的腐蚀，造成了巨大的经济损失和安全隐患[1]。在过去的几十年里，为了尽可能减少金属腐蚀造成的经济损失，研究人员开发了许多方法来避免金属腐蚀[2~4]，其中在金属表面喷涂环氧树脂防腐涂料是最简单有效的金属防腐蚀措施之一。环氧树脂是一种重要的热固性树脂，具有优良的附着力、耐磨性、力学性能、耐腐蚀性能和化学稳定性，但由于其交联密度较高，固化后易碎，耐冲击和柔韧性较差。并且，环氧树脂在高温固化过程中，由于溶剂的蒸发会产生微孔形成通道，使腐蚀介质顺利渗透到金属基体上，造成金属腐蚀[5]。此外，环氧树脂涂层在暴露于含腐蚀性介质的恶劣环境时，表面结构极易受到破坏，导致基体发生电化学腐蚀。因此，为了进一步提高环氧树脂涂层的防腐蚀性能，必须制备结构更致密、微孔更少的环氧涂层，以阻碍电解液的扩散，延长腐蚀物质的渗透通道，提升涂层的耐腐蚀性能。

本文综述了近年来石墨烯及其衍生物、六方氮化硼、层状双金属氢氧化物及α-磷酸锆等二维层状纳米材料在环氧树脂防腐涂层中的研究进展及存在的问题，并对其发展前景进行了展望。

1 石墨烯及其衍生物

石墨烯及其衍生物是目前研究最多的二维纳米材料，由天然石墨经剥离和氧化而成，具有非常优异的力学、热学、电学和光学性能[6]。石墨烯及其衍生物在单独应用或者与其它纳米材料相结合的情况下，可以在基材表面与腐蚀介质之间形成天然屏障，对各种化学物质甚至对氢氟酸都具有显著的化学惰性，并且对气体和液体都具有阻隔性，因此可应用于防腐涂层中[4,7]。

在复合涂层中，石墨烯及其衍生物在树脂基体内均匀分散是非常重要的。然而石墨烯由于具有较高的范德华力以及薄片之间π-π键的堆积作用，表面活性较低，且缺乏活性官能团，一般不溶于聚合物基

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0044
收稿日期：2024-02-21
基金项目：四川省科技计划 (2024NSFSC1027)；成都大学人才引进项目(2081923089)；四川省大学生创业训练计划项目(S202311079009X)；国家自然科学基金资助项目（52403084）
通讯联系人：雷凡，主要从事高性能高分子涂层研究，E-mail: leifan@cdu.edu.cn

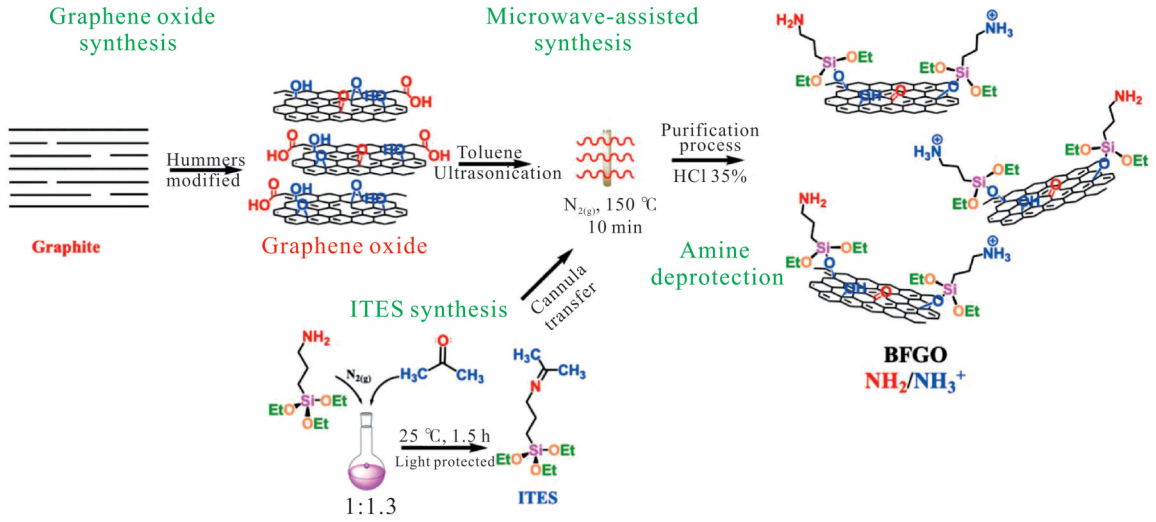


Fig. 1 Bifunctionalization of graphene oxide with —NH_2 and —NH_3^+ groups by microwave-assisted method[14]

体中,在聚合物基体中的分散性较差[8]。通常,研究人员会将氧化石墨烯(GO)或还原氧化石墨烯(rGO)加入到环氧树脂涂层中,因为这2种石墨烯衍生物与石墨烯相比表面存在大量可反应官能团,可与树脂基体之间形成良好的界面相互作用。目前,一般会对石墨烯及其衍生物进行化学改性,提升其在树脂基体中的分散性。化学改性是对石墨烯进行表面修饰和功能化改性,其中包括共价改性和非共价改性,可以增强石墨烯与树脂基体之间的界面相互作用,提升石墨烯在树脂基体中的分散性[9,10]。

Pourhashem等[11]研究了有机硅烷偶联剂3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)改性氧化石墨烯对环氧涂层耐蚀性的影响。结果表明,硅烷偶联剂改性后增强了氧化石墨烯与环氧树脂之间的界面相互作用,改善了氧化石墨烯的分散性,同时氧化石墨烯改性后表面变得较为粗糙,具有褶皱形态,更易于剥离。因此,含有APTES改性氧化石墨烯的环氧涂层在低碳钢中的耐蚀性远远优于纯环氧树脂涂层。Aghili等[12]研究了对苯二胺(PPDA)功能化改性氧化石墨烯纳米片(FGO),通过阳极电泳沉积法(C-EPD)制备出厚度可控且均匀的EP/FGO纳米复合涂层。结果表明,与纯环氧树脂涂层相比,EP/FGO纳米复合涂层具有更好的防腐性能。此外,当FGO负载量从0.05%增加到0.1%时,涂层的耐腐蚀性能有所增强,主要是因为FGO纳米片的阻隔效应延长了水和腐蚀介质的扩散路径。然而,当FGO含量达到0.15%时,纳米片的团聚导致阻隔效应不佳,纳米复合涂层的耐腐蚀性能有所降低。聚苯胺(PANI)因其易于合成、合成成本低和导电性能可调节的优点,也是一种很有前途的导电聚合物防腐抑制剂。Amrollahi等[13]采用原位聚合的方法将PANI接枝到氧化石墨烯上,然后通过溶剂交换法将PANI-GO复合材料分散在环氧树脂中。结果表明,加入0.1%的PANI-GO后,复合涂层的阻抗值最高为10^{10} Ω·cm^2,并且在腐蚀性介质中浸泡300 h后,涂层几乎没有发生腐蚀现象。因为聚苯胺的疏水性增强了涂层的阻抗,聚苯胺还填充了氧化石墨烯和环氧树脂的缺陷,增强了复合涂层对腐蚀性介质的物理屏障效果。Ramirez-Soria等[14]首次采用NH_2/NH_3^+双功能化共价改性氧化石墨烯(BFGO),制备了具有疏水性和双重腐蚀保护的纳米复合涂层(BFGO-EP),制备过程示意图如Fig.1所示。结果表明,BFGO-EP纳米复合涂层在NaCl溶液中具有良好的疏水性能和主动-被动双重防腐性能。与纯环氧树脂涂层相比,BFGO-EP复合涂层的腐蚀电流密度降低了约5个数量级。

非共价改性是指通过π-π键、氢键等非共价键作用,使改性剂吸附在石墨烯上[15]。Cui等[16]合成了聚邻苯二胺,通过π-π相互作用对石墨烯纳米片进行非共价功能化改性,当加入0.5%~1.0%的聚邻苯二胺改性石墨烯纳米片时,环氧树脂复合涂层浸泡60 d后的阻抗值仍高达10^{10} Ω·cm^2。Shi等[17]采用羧甲基壳聚糖(CMCS)非共价改性和还原处理氧化石墨

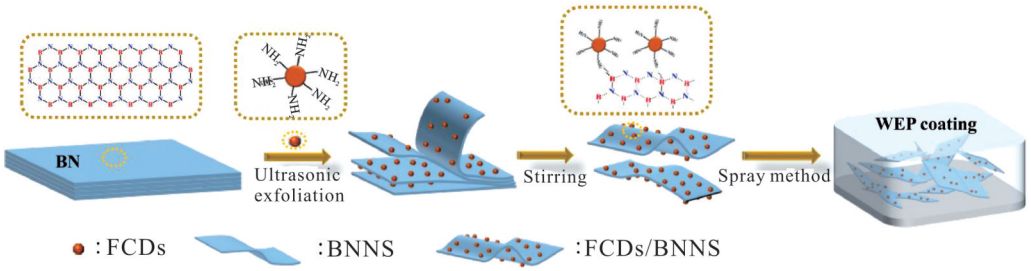


Fig. 2 Schematic diagram of preparation process of WEP FCDs/BNNS coating[24]

烯，将rGO-CMCS悬浮液掺入环氧树脂和固化剂中；然后，用棒状涂布机涂布金属基材，并在低温固化72 h。结果表明，加入质量分数0.2%的rGO-CMCS后，复合涂层阻抗值比纯环氧树脂涂层提高了3个数量级。Wen等[18]研究了聚乙烯吡咯烷酮（PVP）非共价功能化改性石墨烯，通过石墨烯和PVP之间的π-π相互作用改善了填料在环氧树脂中的分散性。结果表明，添加量为0.3%的GR-PVP环氧复合涂层腐蚀速率最低，阻抗值达到10^8 Ω·cm^2。相比共价键改性，非共价键改性过程中没有发生化学键的断裂，保留了石墨烯片层自身结构的完整性，能够充分发挥石墨烯自身的性能优势。综合来看，石墨烯及其衍生物应用于环氧树脂防腐涂层中，能够显著提升涂层对腐蚀介质的阻隔效应以及涂层的长期耐腐蚀性能。

2 六方氮化硼

六方氮化硼（h-BN）是由氮原子和硼原子组成的六角网状层面结构晶体，由于其结构与石墨烯相似，因此又被称为白色石墨烯。h-BN的带隙大，电负性高，绝缘性强，能阻断电化学腐蚀，从而提高环氧树脂的耐蚀性[19]。由于h-BN表面缺乏活性官能团，具有化学惰性及较高的表面能，h-BN容易聚集和重叠，在聚合物基体中难以均匀分散，因此需要对其进行剥离和表面改性[20]。

据报道[21]，路易斯碱能够与h-BN纳米片（BNNS）中缺电子的硼原子络合，促进块状h-BN的剥离，从而产生易于分散在有机溶剂或水中的薄h-BN纳米片。Shi等[22]采用机械剥离和化学改性相结合的方法，将h-BN粉体分散在聚乙烯亚胺（PEI）水溶液中超声处理，通过路易斯酸碱作用剥离和改性h-BN纳米片。结果表明，质量分数1%和2% PEI-BNNS/EP涂层体系的防护效率比纯EP涂层防护效率高99.99%，复合涂层浸泡90 d后的阻抗模量比纯EP涂层高3~4个数量级。Wu等[23]先用超声处理h-BN使其表面羟基化，再根据路易斯酸碱理论，用聚乙烯亚胺对其剥离和改性。结果表明，PEI提高了h-BN在EP中的分散性和相容性，PEI-BNNS的氨基在固化过程中与水性环氧树脂的环氧基团发生反应，使PEI-BNNS/EP复合涂层界面相互作用增强。复合涂层在3.5% NaCl溶液中浸泡70 d后，阻抗模量仍有6.63×10^7 Ω·cm^2。研究表明，BNNS可以作为环氧树脂基体中的有效物理屏障，通过延长腐蚀物质的扩散路径来提高复合涂层的耐蚀性。然而BNNS的添加并不能对涂层提供主动防护和自我修复能力，这限制了涂层的防腐蚀性能。Wan等[24]利用氨基功能化碳量子点（FCDs）对BNNS进行剥离和改性，得到了FCDs-BNNS纳米复合材料，分散到水性环氧树脂（WEP）基体中，制备过程如Fig.2所示。FCDs作为路易斯碱与缺电子硼原子络合可剥离BNNS，增强了BNNS在WEP涂层中的分散性和均匀性；另一方面，FCDs也可以作为有效的缓蚀剂，能吸附在腐蚀的铜表面形成保护膜，从而提供一定的自修复能力，使FCDs/BNNS纳米复合材料具有主动防护性能。结果表明，FCDs/BNNS复合涂层与纯WEP涂层相比，耐腐蚀性能显著提高。

上述化学改性方法是通过在h-BN的B和N位点上产生大量官能团来使h-BN具有水溶性和化学活性，然而这种方法可能会对BN的结构造成不可逆的损伤。相比之下，非共价键改性方法提供了一种实现良好分散的简便方法，具有高效率、易于控制和保持h-BN结构完整等优点。Cui等[25]利用羧基苯胺

三聚体衍生物(CAT)与h-BN之间存在的π-π强相互作用对h-BN进行剥离,实现h-BN在环氧树脂基体中的均匀分散。结果表明,与纯EP涂层相比,1% h-BN/EP复合涂层具有更高的阻抗($1.3\times10^6\ \Omega\cdot cm^2$),显著提高了环氧树脂涂层的耐腐蚀性能。

聚多巴胺(PDA)可以修饰几乎所有材料的表面,如金属氧化物、陶瓷和合成聚合物;并且PDA上邻苯二酚基团的强金属配位能力,也可以促进金属氧化物在材料表面的原位沉积[26]。因此,PDA在各种纳米结构上都表现出优异的黏附性,为h-BN的改性提供了一种简单、高效、方便的方法。利用PDA的金属配位能力在h-BN上掺入金属或金属氧化物纳米颗粒可以增强纳米杂化物的防腐蚀性能和稳定性。Xu等[27]通过水热法合成了新型PDA-BN@CeO_2纳米填料。结果表明,复合涂层在提高耐蚀性能方面具有明显的优势,CeO_2作为缓蚀剂阻断了腐蚀离子与金属基体的接触,浸泡35 d后的$|Z|_{0.01\ Hz}$比纯环氧树脂涂层的$|Z|_{0.01\ Hz}$提高了近3个数量级。Zhang等[28]利用PDA改性h-BN,采用水热合成法成功制备了h-BN-Fe_3O_4纳米复合材料,BN-Fe_3O_4/EP复合涂层综合了h-BN的阻隔性能以及Fe_3O_4的缓蚀性能,防腐蚀性能大大提高。

综上所述,h-BN提高环氧复合涂层耐蚀性的防腐机制如下:首先,h-BN独特的层状结构具有良好的电绝缘性、阻隔性和耐蚀性,可以使电解质溶液的渗透路径更加曲折,对水、氧气和电解质具有良好的物理屏障作用;另外,h-BN上可以负载其它纳米粒子作为缓蚀剂,从而提供一定的自修复能力,使复合涂层具有主动防护性能,对提高环氧树脂复合涂层的耐腐蚀性起着重要的协同作用。因此,h-BN作为填料可以显著提高环氧树脂复合涂层的耐腐蚀性能。

3　层状双金属氢氧化物

层状双金属氢氧化物(Layered doubled hydroxides,LDHs)是水滑石和类水滑石这一大类化合物的总称。LDHs基本结构为层状结构,如Fig.3所示,层间有大量阴离子嵌入,化学通式一般可用$[M^{2+}_{1-X}M^{3+}_{X}(OH)_2]^{X+}[(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O]^{X-}$表示,其中$M^{2+}$为二价金属阳离子,$M^{3+}$为三价金属阳离子,$A^{n-}$为阴离子[29]。由于其阴离子交换特性,LDHs可以在层间插入各种无机和有机缓蚀剂,同时LDHs表面存在大量羟基,与有机树脂的亲和力优于其他纳米材料。LDHs纳米粒子不仅可以填充涂层的微缺陷,而且可以捕获氯离子并释放插层中的缓蚀剂[30]。

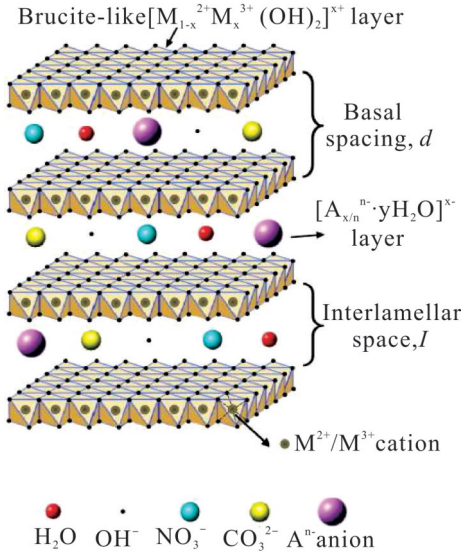


Fig. 3　General crystal structure of LDH compounds[29]

共沉淀法是制备LDHs粒子最简便、最流行的方法之一。Rodriguez等[31]采用共沉淀法合成了苯并三唑(BTA)改性镁铝层状双金属氢氧化物。结果表明,在氯离子存在的情况下,LDHs表面的BTA缓蚀剂被释放,与金属基底表面相互作用,使环氧涂层具有一定的屏障性能,并能在腐蚀溶液浸渍条件下保持自修复能力,提高了涂层耐蚀性。然而,采用共沉淀法通常会制备出粒径差距较大的不规则颗粒,并且在制备过程中容易团聚成大颗粒,还会降低LDHs复合涂层的阻隔性能[32]。Zhang等[30]采用常规共沉淀法和超重力法制备了富马酸盐插层LDHs,并将其作为填料添加到水性环氧树脂涂料中。结果表明,与共沉淀法相比,利用超重力法可以制备出颗粒小、粒径分布均匀、形状规则的LDHs纳米粒子。将超重力法制备的LDHs加入水性环氧树脂中,能显著提高复合涂层在3.5% NaCl溶液中的耐蚀性。LDHs纳米粒子在涂层中的均匀分散是影响复合涂层防腐性能的关键,均匀分散的LDHs颗粒能有效填充涂层中的微孔,对Cl^-等腐蚀性离子有较好的屏障性能。Hang等[33]用丙基三甲氧基硅烷(GS)对钼酸盐插层锌铝水滑石(HTM)表面改性。结果表明,GS改善了HTM

在环氧树脂基体中的分散性，提高了水性环氧涂层的耐蚀性和对金属基底的附着力。

为了进一步提高涂层对腐蚀物质的物理屏障效果，可以将其它二维纳米材料与LDHs结合。Nguyen等[34]采用共沉淀法制备了锌铝水滑石/氧化石墨烯（HTC-GO）环氧树脂复合涂层。结果表明，HTC-GO改善了环氧涂层在钢表面的阻隔性能和吸附性能，当HTC-GO用量为1%时，涂层的耐腐蚀性能最佳。Yu等[35]采用一步法制备了还原型氧化石墨烯-锌铝水滑石纳米复合填料（rGO-ZnAl-LDH），然后用3-氨丙基三乙氧基硅烷（APTES）改性复合填料后填充到环氧树脂基体中制备了复合涂层。结果表明，当GO与ZnAl-LDH的比例为2:1时，复合涂层孔隙率最小且具有最佳的耐腐蚀性能。Tabish等[36]首次报道LDH@g-C_3N_4纳米复合材料在环氧树脂涂层中的应用，其采用原位插层共沉淀法合成了钙铁-甲苯三唑层状双金属氢氧化物（CaFe-TTA LDH），将制备好的纳米复合材料作为填料添加到环氧树脂涂层中，以提高涂层的耐腐蚀性能。结果表明，EP/CaFe-TTA LDH@g-C_3N_4涂层具有良好的耐蚀性。此外，紫外-可见光谱法和盐雾试验也证实了缓蚀剂的释放过程中存在LDH阴离子交换现象，并且复合涂层明显具有自修复性能。

LDHs能够提升环氧树脂涂层防腐蚀性能的原因有3个方面。第一，LDHs纳米颗粒可以填充树脂固化后形成的孔隙，能够在一定程度上阻挡腐蚀物质的进入；第二，由于其层状结构特性，可以在LDHs层间插入各种阴离子缓蚀剂，进而对金属基底起到主动防护作用；第三，基于其层间阴离子交换特性，LDHs可以吸附腐蚀介质中的Cl^-，从而抑制其腐蚀作用。同时由于LDHs表面存在大量羟基，其与有机树脂的亲和力要优于其它无机二维纳米材料。

4 α-磷酸锆

α-磷酸锆（α-ZrP）是一种易于制备和改性的二维层状纳米材料，具有优异的力学性能、热稳定性、化学稳定性、屏蔽效应和离子交换功能。α-ZrP纳米片各层之间是由较弱的范德华力连接，所以α-ZrP纳米片更容易剥离和插层[37]。剥离后的α-ZrP的利用效率更高，在添加较低的填料浓度下也能改善树脂基体的气液阻隔性能。此外，α-ZrP表面存在大量的P—OH基团，可以对其进行表面修饰和功能化改性，也有利于具有各种官能团的物质插入α-ZrP纳米片层间。

与近年来研究较多的二维纳米材料如石墨烯、氮化硼相比，α-ZrP纳米片具有尺寸和厚度精准可控等优点。Ra等[38]评估了α-ZrP纳米片尺寸对环氧涂层阻隔性能的影响，研究表明，较小尺寸的α-ZrP纳米片能够显著提高涂层的气体阻隔性能。此外，涂层阻隔性能很大程度上取决于填料的长径比、体积分数、分散程度及排列取向[39]。Li等[40]采用一种简单、节能的制备工艺，在铝基板上成功地制备了一种含有近晶有序自组装的α-ZrP环氧纳米复合涂层。结果表明，含有高度有序排列α-ZrP纳米片的环氧涂层可以有效保护金属表面免受腐蚀。Zhu等[41]通过简单的离子交换将聚醚胺M600插入α-ZrP纳米片中，得到形状规则、厚度仅0.76 nm的α-ZrP/M超薄纳米片和平行排列α-ZrP/M^+超薄纳米片，制备工艺及不同排列取向的涂层如Fig.4所示。α-ZrP/M纳米片表面的聚醚胺可以作为黏结剂，增强纳米片与树脂的界面相互作用，提高涂层与基体的结合强度。为了充分发挥α-ZrP/M纳米片的阻隔效应，可将聚醚胺M600中的—NH_2电离为—NH_3^+，在电泳沉积过程中，—NH_3^+可以使α-ZrP/M^+纳米片平行排列在水性环氧树脂涂料中。浸泡60 d后，α-ZrP/M超薄纳米涂层和α-ZrP/M^+超薄平行排列纳米涂层的阻抗分别提升了83.5倍和221.7倍。结果表明，超薄纳米片可以显著延长腐蚀介质的扩散路径，提高涂层的抗渗性；而调节超薄纳米片的平行取向可极大利用纳米片的阻隔作用，使涂层表现出更好的长期耐腐蚀性。

PDA对绝大部分物质表面都有很好的附着力，可以改善填料与环氧树脂之间的相容性，并提高复合材料的防腐性能。Sheng等[42]用PDA对ZrP表面进行修饰，再与水性环氧树脂混合制备了纳米复合涂料。结果表明，PDA成功改性了ZrP表面，提高了ZrP与WEP基体的相容性，PDA可以插入到ZrP层间的空隙中。此外，与纯WEP涂层相比，PDA-ZrP/WEP涂层的气孔数量极少，交联密度较高，大大提升了涂层的耐腐蚀性能。Huang等[43]利用Tris缓冲液对水中分层的α-ZrP进行剥离，然后将PDA加入体

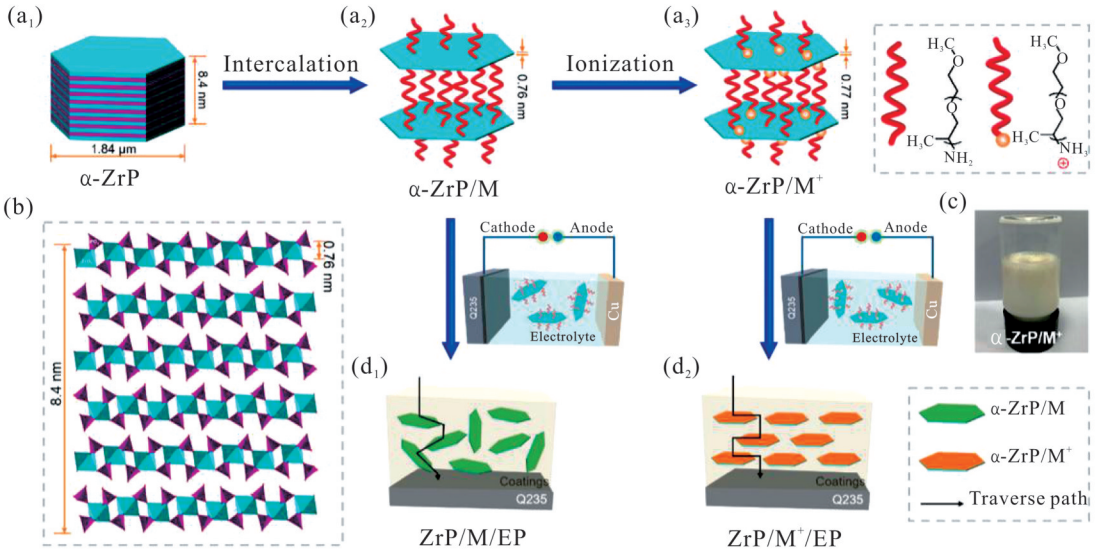


Fig. 4 Schematic sketch of the preparation process of (a_1) α-ZrP, (a_2) α-ZrP/M, and (a_3) α-ZrP/M$^+$ nanosheets and corresponding coatings with (d_1 and d_2) different geometric factors; (b) model diagrams of the multilayer and single-layer nanosheets; (c) α-ZrP/M$^+$ nanosheets[41]

系中，通过原位聚合法制备了PDA功能化的α-ZrP和WEP纳米复合涂层，并将其应用于低碳钢表面。结果表明，经PDA修饰后，α-ZrP与WEP的界面相容性优于原始α-ZrP，Tris缓冲液的剥离作用使α-ZrP具有较好的分散性，有利于α-ZrP/WEP抵抗腐蚀介质的渗透。因此发现，引入PDA-ZrP纳米片后，环氧树脂涂层的阻隔性能大大提高，具有良好的防腐蚀性能。

近年来，导电聚合物以其优异的性能在防腐领域得到了广泛的研究和应用。导电聚合物的钝化作用可有效提高涂层的长期防腐性能，通过金属表面向聚合物表面的电荷转移来钝化金属基体并抑制阴极反应，从而抵抗进一步腐蚀[44]。Zhao等[45]采用导电聚合物聚吡咯（PPy）包覆剥离后的α-ZrP，制备了PPy-ZrP/WEP复合涂层。在3.5% NaCl溶液浸泡60 d后，PPy-ZrP/WEP的阻抗为$4.5\times10^7\ \Omega\cdot cm^2$，相比于纯环氧树脂涂层提高了2个数量级，表明PPy-ZrP是一种具有良好分散性的二维纳米粒子，为环氧涂层提供了优异的阻隔性能，而聚吡咯的钝化作用进一步提高了涂层的耐蚀性。Situ等[46]采用原位氧化聚合法制备了导电聚合物PANI包覆α-ZrP纳米复合材料（PANI/α-ZrP），并将其用作环氧涂料的防腐填料。由于α-ZrP的屏蔽效应和PANI的钝化效应，与纯环氧树脂涂层相比，PANI/α-ZrP复合环氧涂层耐腐蚀性能显著提高。当PANI/α-ZrP质量比为1:1.08时，PANI可以完全包覆α-ZrP纳米片，此时复合涂层具有最佳的防腐蚀性能。

5　结语与展望

二维纳米材料由于其独特的层状结构与优异的性能，将其作为纳米填料引入到环氧树脂基体中，能够明显提高环氧树脂涂层的耐腐蚀性能。本文综述了石墨烯及其衍生物、六方氮化硼、层状双金属氢氧化物及α-磷酸锆等二维纳米材料在环氧树脂防腐涂层中的研究现状，并提出以下问题和对未来研究的展望。

（1）二维纳米材料和树脂基体之间存在界面结合力较弱、相容性较差及分散性差等问题，严重影响复合涂层的耐腐蚀性能。因此，对二维纳米材料进行表面改性，提高其与环氧树脂基体的界面相容性和分散性非常关键。

（2）单一的二维纳米材料对环氧涂层防腐性能的提升是有限的。因此，研究2种及2种以上二维纳米复合填料，利用各组分的协同分散和防腐作用，是未来研究中的重要方向。

（3）目前二维纳米材料/环氧树脂复合涂层的防

腐蚀测试场景一般为模拟海水浸泡试验，但事实上还有许多各种极端环境尚未经过试验，如极端寒冷天气、深海压力环境及高温传热过程等。因此，设计特种用途的防腐涂层以保护设备在这些极端环境中的使用仍然具有重要意义。

（4）最后，应继续开发绿色环保、工艺简单及成本低廉的二维纳米材料/环氧树脂复合涂层，以促进二维纳米材料在环氧树脂防腐涂层领域的大范围应用和推广。

参考文献：

[1] Li X, Zhang D, Liu Z, *et al*. Share corrosion data[J]. Nature, 2015, 527: 441-442.

[2] Zheng H, Zhang B, Wang X, *et al*. Improved corrosion resistance of carbon steel in soft water with dendritic- polymer corrosion inhibitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139043.

[3] Sun H, Lei F, Li T, *et al*. Facile fabrication of novel multifunctional lubricant- infused surfaces with exceptional tribological and anticorrosive properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 6678-6687.

[4] Necolau M I, Pandele A M. Recent advances in graphene oxide-based anticorrosive coatings: an overview[J]. Coatings, 2020, 10: 1149.

[5] Li Y, Zhang X, Cui Y, *et al*. Anti- corrosion enhancement of superhydrophobic coating utilizing oxygen vacancy modified potassium titanate whisker[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 1326-1336.

[6] Prasai D, Tuberquia J C, Harl R R, *et al*. Graphene: corrosion-inhibiting coating[J]. ACS Nano, 2012, 6: 1102-1108.

[7] 陈虹雨, 杨建军, 陈春俊, 等. 氧化石墨烯包裹聚甲基丙烯酸缩水甘油酯微球用于增强水性环氧树脂的防腐性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(5): 41-49.

Chen H Y, Yang J J, Chen C J, *et al*. Graphene oxide coated polyglycidyl methacrylate microspheres used to enhance the corrosion resistance of waterborne epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(5): 41-49.

[8] Manchala S, Tandava V, Jampaiah D, *et al*. Novel and highly efficient strategy for the green synthesis of soluble graphene by aqueous polyphenol extracts of eucalyptus bark and its applications in high- performance supercapacitors[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 11612-11620.

[9] Wang X Y, Qi X N, Lin Z B, *et al*. Graphene reinforced composites as protective coatings for oil and gas pipelines[J]. Nanomaterials, 2018, 8: 1005.

[10] Li J, Zheng H P, 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: 311-331.

[11] Pourhashem S, Rashidi A, Vaezi M R, *et al*. Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with amino- silane functionalized graphene oxide[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 317: 1-9.

[12] Aghili M, Yazdi M K, Ranjbar Z, *et al*. Anticorrosion performance of electro- deposited epoxy/ amine functionalized graphene oxide nanocomposite coatings[J]. Corrosion Science, 2021, 179: 109143.

[13] Amrollahi S, Ramezanzadeh B, Yari H, *et al*. Synthesis of polyaniline- modified graphene oxide for obtaining a high performance epoxy nanocomposite film with excellent UV blocking/anti- oxidant/ anti- corrosion capabilities[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 173: 106804.

[14] Ramirez- Soria E H, León- Silva U, Lara- Ceniceros T E, *et al*. Graphene oxide bifunctionalized with NH_2/NH_3^+ and their outstanding- performance against corrosion[J]. Applied Surface Science, 2021, 561: 150048.

[15] Tian Y, Xie Y, Dai F, *et al*. Ammonium- grafted graphene oxide for enhanced corrosion resistance of waterborne epoxy coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 383: 125227.

[16] Cui M, Ren S, Pu J, *et al*. Poly(o- phenylenediamine) modified graphene toward the reinforcement in corrosion protection of epoxy coatings[J]. Corrosion Science, 2019, 159: 108131.

[17] Shi H, Liu W, Xie Y, *et al*. Synthesis of carboxymethyl chitosan-functionalized graphene nanomaterial for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy coating[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 252: 117249.

[18] Wen S, Ma J. Synergistic effect of polyvinylpyrrolidone noncovalently modified graphene and epoxy resin in anticorrosion application[J]. High Performance Polymers, 2021, 33: 146-164.

[19] Shen L T, Zhao Y D, Wang Y, *et al*. A long-term corrosion barrier with an insulating boron nitride monolayer[J]. Journal of

Materials Chemistry A, 2016, 4: 5044-5050.

[20] Sainsbury T, Satti A, May P, *et al*. Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 18758-18771.

[21] Cai W, Hong N, Feng X, *et al*. A facile strategy to simultaneously exfoliate and functionalize boron nitride nanosheets via Lewis acid- base interaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 309-321.

[22] Shi H, Liu W, Liu C, *et al*. Polyethylenimine-assisted exfoliation of h- BN in aqueous media for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 142: 105591.

[23] Wu Y, He Y, Zhou T, *et al*. Synergistic functionalization of h-BN by mechanical exfoliation and PEI chemical modification for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 142: 105541.

[24] Wan S, Chen H, Cai G, *et al*. Functionalization of h- BN by the exfoliation and modification of carbon dots for enhancing corrosion resistance of waterborne epoxy coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 165: 106757.

[25] Cui M, Ren S, Chen J, *et al*. Anticorrosive performance of waterborne epoxy coatings containing water- dispersible hexagonal boron nitride (h- BN) nanosheets[J]. Applied Surface Science, 2017, 397: 77-86.

[26] Guo L, Liu Q, Li G, *et al*. A mussel- inspired polydopamine coating as a versatile platform for the in situ synthesis of graphene- based nanocomposites[J]. Nanoscale, 2012, 4: 5864-5867.

[27] Xu W, Yang C, Su W, *et al*. Effective corrosion protection by PDA-BN@CeO_2 nanocomposite epoxy coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 657: 130448.

[28] Zhang C, He Y, Li F, *et al*. h- BN decorated with Fe_3O_4 nanoparticles through mussel-inspired chemistry of dopamine for reinforcing anticorrosion performance of epoxy coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685: 743-751.

[29] Scarpellini D, Falconi C, Gaudio P, *et al*. Morphology of Zn/Al layered double hydroxide nanosheets grown onto aluminum thin films[J]. Microelectronic Engineering, 2014, 126: 129-133.

[30] Zhang J, Zhao J, Wang J, *et al*. Enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating by fumarate intercalated LDHs prepared by high gravity technology[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 174: 107271.

[31] Rodriguez J, Bollen E, Nguyen T D, *et al*. Incorporation of layered double hydroxides modified with benzotriazole into an epoxy resin for the corrosion protection of Zn- Mg coated steel [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 149: 105894.

[32] Masumeh G, Behzad Z. Synthesis and characterization of the immobilized Ni- Zn- Fe layered double hydroxide (LDH) on silica- coated magnetite as a mesoporous and magnetically reusable catalyst for the preparation of benzylidenemalononitriles and bisdimedones (tetraketones) under green conditions[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42: 8553-8566.

[33] Hang T T X, Anh N T, Truc T A, *et al*. Synthesis of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane modified hydrotalcite bearing molybdate as corrosion inhibitor for waterborne epoxy coating [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2016, 13: 805-813.

[34] Nguyen T D, Tran B A, Vu K O, *et al*. Corrosion protection of carbon steel using hydrotalcite/graphene oxide nanohybrid[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2019, 16: 585-595.

[35] Yu D, Wen S, Yang J, *et al*. RGO modified ZnAl-LDH as epoxy nanostructure filler: a novel synthetic approach to anticorrosive waterborne coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 326: 207-215.

[36] Tabish M, Zhao J, Kumar A, *et al*. Developing epoxy-based anti-corrosion functional nanocomposite coating with CaFe- tolyl-triazole layered double hydroxide@g- C_3N_4 as nanofillers on Q235 steel substrate against NaCl corrosive environment[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 137624.

[37] Xiao H, Liu S. Zirconium phosphate (ZrP)- based functional materials: synthesis, properties and applications[J]. Materials & Design, 2018, 155: 19-35.

[38] Ra H N, Kim H G, Kim H, *et al*. Effects of size and aspect ratio of zirconium phosphate (ZrP) on barrier properties of epoxy-ZrP nanocomposites[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 133: 1-7.

[39] 雷凡, 冯民生, 李涛, 等. 高度取向磷酸锆/环氧树脂纳米复合涂层的防腐蚀性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(4): 72-78.

Lei F, Feng M S, Li T, *et al*. Enhanced anticorrosion performance

of highly oriented zirconium phosphate/epoxy resin nanocomposite coatings[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(4): 72-78.

[40] Li P, He X, Huang T C, *et al*. Highly effective anti-corrosion epoxy spray coatings containing self-assembled clay in smectic order[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 2669-2676.

[41] Zhu X, Yan Q, Yu Y, *et al*. Orientation of ultrathin *α*-ZrP nanosheets in aqueous epoxy resin for anticorrosive coatings[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4: 5413-5424.

[42] Sheng X, Mo R, Ma Y, *et al*. Waterborne epoxy resin/polydopamine modified zirconium phosphate nanocomposite for anticorrosive coating[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58: 16571-16580.

[43] Huang H, Li M, Tian Y, *et al*. Exfoliation and functionalization of *α*-zirconium phosphate in one pot for waterborne epoxy coatings with enhanced anticorrosion performance[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 138: 105390.

[44] 张琲瑶, 李 鑫, 石楠奇, 等. BTA@HMCs/PANI微胶囊的制备及环氧涂层防腐性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(4): 50-60.
Zhang B Y, Li X, Shi N Q, *et al*. Preparation of BTA@HMCs/PANI microcapsules and corrosion resistance of epoxy coatings [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(4): 50-60

[45] Zhao Y, Yan S, He Y, *et al*. Synthesis of ultrathin *α*-zirconium phosphate functionalized with polypyrrole for reinforcing the anticorrosive property of waterborne epoxy coating[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 635: 128052.

[46] Situ Y, Guo Y, Ji W, *et al*. Polyaniline encapsulated *α*-zirconium phosphate nanosheet for enforcing anticorrosion performance of epoxy coating[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2021, 18: 999-1012.

Progress in Research of Two-Dimensional Nanomaterials in Epoxy Resin for Anticorrosion Coating

Minsheng Feng, Mingqiang Chen, Ping Liu, Fan Lei
(*School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China*)

ABSTRACT: Epoxy resin coatings are widely used in the field of metal corrosion prevention due to their excellent properties such as good adhesion on the substrate, high cross-linking density, chemical resistance, and good weathering resistance. In order to solve the inherent defects of epoxy resin anticorrosion coating, two-dimensional nanomaterials are introduced into epoxy resin as fillers, so as to prepare high-performance two-dimensional nanomaterials/epoxy resin composite coatings. In this paper, the research progress of 2D nanomaterials, such as graphene and its derivatives, hexagonal boron nitride, layered bimetallic hydroxide, and α-zirconium phosphate in epoxy resin anticorrosion coatings in recent years were reviewed in conjunction with the latest domestic and international researches. Finally, the problems of 2D nanomaterials in epoxy resin anticorrosion coating were summarized and prospected.

Keywords: two-dimensional nanomaterials; epoxy resin; anticorrosive coating