

水性石墨烯重防腐涂料在长江干线浮标上的应用



任俊娴^{1,*}, 谢静¹, 王毅²

¹长江航运发展研究中心, 湖北武汉 430014

²上海通用汽车有限公司武汉分公司, 湖北武汉 430200

摘要: 长江作为货运量世界第一的内河, 探索新材料在长江航运的研发与应用是推动长江航运高质量发展和绿色低碳转型的重要途径和方法。随着中国对挥发性有机物的管控力度提升, 水性防腐涂料由于其以水为溶剂, 且具有毒性低、可燃性低、挥发性有机物含量低等特点, 近年来广泛应用在各行业领域。石墨烯作为绿色发展的重要基础材料具有众多优异性能, 多项研究表明, 将石墨烯通过一定方式加入水性防腐涂料中, 能够提高涂层的防腐性能。A 公司生产的水性石墨烯重防腐涂料作为新型绿色涂料在长江干线浮标上试用, 前期通过检测分析, 该涂料各项指标满足相关国家标准和行业标准, 经过为期 8 个月的水上测试, 该涂料在外观、色泽、耐生物附着等方面表现良好。据此浅析其广泛应用在码头工程、航道整治工程和船舶建造等长江航运各领域设施设备防腐的可行性。

关键词: 水性石墨烯; 重防腐涂料; 浮标; 长江干线

DOI: [10.57237/j.mater.2024.03.002](https://doi.org/10.57237/j.mater.2024.03.002)

Application of Water-based Graphene Heavy Anticorrosive Paint on Buoys of The Yangtze River

Ren Junxian^{1,*}, Xie Jing¹, Wang Yi²

¹Yangtze River Shipping Development Research Center, Wuhan 430014, China

²SAIC-GM Co., Ltd. Wuhan Branch, Wuhan 430200, China

Abstract: The Yangtze River is the largest inland river in the world in terms of freight volume, Developing and applying new materials in the Yangtze River shipping is an important way and method to promote the high-quality development and green low-carbon transformation of the Yangtze River shipping. With the improvement of the control of volatile organic compounds in China, water-based anticorrosive coatings have been widely used in various industries in recent years due to its low toxicity, low flammability and low VOC content. As an important basic material for green development, graphene has many excellent properties, and a number of studies have shown that the addition of graphene to water-based anti-corrosion coatings in a certain way can improve the anti-corrosion performance of the coating. The water-based graphene heavy anti-corrosion coating produced by A company was tested as a new green coating on the buoys of the main line of the Yangtze River. Through testing and analysis in the early stage, the indicators of the coating met the relevant national standards and industry standards. After an 8-month water test, the coating performed well in

*通信作者: 任俊娴, 375594241@qq.com

appearance, color and biological adhesion resistance. Based on this analysis, the feasibility of its extensive application in wharf engineering, channel regulation engineering, ship construction and other Yangtze River shipping facilities and equipment anticorrosion is analyzed.

Keywords: Water-based Graphene; Heavy Anticorrosive Paint; Buoys; Yangtze River

1 引言

近年来,中国经济增长迅速,基础设施建设不断提档升级,面对日益严峻的环境安全问题以及有限的自然生态资源,中国提出“碳达峰、碳中和”战略目标,通过推动生产方式和生活方式的绿色低碳转型,从而实现人与自然和谐共生。2020年12月,为了加强长江流域生态环境保护和修复,促进资源合理高效利用,保障生态安全,中华人民共和国第十三届全国人民代表大会常务委员会第二十四次会议通过《中华人民共和国长江保护法》。2021年,为加快建设交通强国,构建现代化高质量国家综合立体交通网,中共中央国务院印发《国家综合立体交通网规划纲要》,提出“推进绿色低碳发展。加强可再生能源、新能源、清洁能源装备设施更新利用和废旧建材再生利用”。2022年,党的二十大就“推动绿色发展,促进人与自然和谐共生”作出具体部署,强调要“加快节能降碳先进技术研发和推广应用”。

通过相关政策引导以及各地方政府的高度重视和大力支持,一批绿色低碳产业有力地支撑着绿色发展进程,传统产业“去产能”工作和新兴产业培育发展加速进行。新材料研发是提升国际竞争力的关键保障,中国新材料正向着绿色化、可持续发展的研发方向推进。长江作为货运量世界第一的内河,探索新材料在长江航运的研发与应用是推动长江航运高质量发展和绿色低碳转型的重要途径和方法。

随着生态优先、绿色发展的理念不断深入以及中国对挥发性有机物的管控力度提升,防腐涂料的研发朝着绿色环保的方向不断转型升级。涂刷防腐涂料是航运设备设施常使用的防腐措施之一,通常在码头、船舶、浮标等钢结构表层有广泛应用。传统油性防腐涂料通常采用甲苯、二甲苯、醇类等挥发性有机物(VOCs)作为溶剂来增强涂料的粘附力[1],涂料在长时间内持续释放的挥发性有机物对大气、水体环境以及人体健康都产生了极大的危害,且挥发性有机物作为PM_{2.5}和O₃生成的重要前体物[2],是雾霾形成的重

要推手。水性防腐涂料由于其以水为溶剂,且具有毒性低、可燃性低、挥发性有机物含量低等特点,近年来广泛应用在各行业领域。

长江航运作为水上交通运输方式,与公路、铁路相比,具有运量大、相对耗能低等天然绿色优势。近年来,长江航运在航道整治工程、码头工程、船舶建造等领域中积极选用绿色低碳、生态友好的新材料、新工艺、新设备、新技术,为长江生态保护打开了新局面。其中在防腐涂料的选用方面也做了大量积极且有益的探索,本文将介绍A公司生产的水性石墨烯重防腐涂料在长江干线浮标上的使用情况,并浅析该涂料在长江航运设施设备防腐广泛应用的可行性。

2 长江干线浮标的重防腐涂料应用现状

防腐涂料是化工行业涂料品种的一种,一般分为常规防腐涂料和重防腐涂料[3-6]。常规防腐涂料是指在一般环境条件下减少或延缓金属表面腐蚀的涂料。相对于常规防腐涂料而言,重防腐涂料能够在更加严苛的腐蚀环境中,加强对金属表面的保护。浮标在水中容易受到溶解氧侵蚀、物体碰撞、微生物附着等影响,作为水上助航标志,航道部门对钢质浮标表面的防腐蚀性能有着严格的要求,通常采用重防腐涂料对其进行防腐。

中国目前常用的重防腐涂料包括富锌底漆、环氧树脂涂料、聚氨酯树脂涂料、丙烯酸树脂涂料、氯化橡胶类涂料、玻璃鳞片涂料、环氧树脂粉末涂料、氟碳涂料、聚硅氧烷涂料、聚脲等。长江干线钢质浮标涂刷的防腐涂料品种结构中,环氧类涂料居于首位。其中以环氧红丹防锈漆的使用最为广泛。

环氧红丹防锈漆是由环氧树脂、红丹粉、体质颜料固化剂等组成的双组分漆,该涂料虽有良好的防腐性能,颜色鲜艳度高等特点,但其添加的铅等重金属

成分对长江水环境的影响不可忽视。为避免对水体污染的不利影响，航道管理部门通常采取集中上岸保养的方式定期对航标船体的重防腐涂料进行补刷，但由于航标船自重大，进行吊装、运输增加了一定安全风险且上岸运输经费难以保障，亟需研究探索更加环保、对水体、水生生物和大气环境无公害且能够近岸涂刷的重防腐涂料。

随着绿色经济的发展和科学技术水平的提升，在涂料行业，环境友好、绿色低碳的重防腐涂料不断涌现，但其综合性能参差不齐，以最常见的水性环氧类涂料为例，其虽大大增加了涂料的环保性能，但防腐能力有限，施工难度较高，因此应用范围较为局限。近年来，石墨烯的物理化学性能获得国内外广泛关注，其作为最薄、最坚硬的纳米材料，成为了诸多新材料中的基础性材料，已在电池、润滑油、化肥、农药、防腐涂料等多领域展开了应用研究[7]。

3 石墨烯在重防腐涂料中的应用

多项研究表明石墨烯在提高涂料的导电性、阻燃性以及耐酸碱性等方面展现出了优异的表现[8-12]。

一些学者通过试验验证，将石墨烯通过一定方式加入到重防腐涂料中，能够有效提高涂层的防腐性能。张松[13]分别将4种石墨烯材料加入水性环氧富锌涂料中，发现均能够提高涂层的防腐性能。陈志宇等[14]研制了一种低表面处理石墨烯改性重防腐涂料体系，结果表明研制的石墨烯改性重防腐涂料具有良好的隔水性和低表面处理施工性能，复合涂层耐盐雾性能超过5000h，耐循环老化4200h后漆膜完整。王清海等[15]用石墨烯代替了环氧富锌基涂层中的一些氧化锌粉来制造氧化锌-烯炔复合型涂层，结果表明，当石墨烯含量约为100%时，锌-烯炔复合型涂层的防腐性能良好。

石墨烯在防腐涂料中应用也有多种方式[16]。例如应用机械剥离法、化学气相沉积法等方式制备石墨烯薄膜，该薄膜可在金属表面形成一层防护涂层从而起到防腐作用[17-19]。或利用石墨烯与聚合物树脂进行复合，使防腐涂料兼具了石墨烯本身以及树脂材料的优异性[20]。还有一些学者运用导电高分子与石墨烯进行结合，通过导电高分子的可逆氧化还原特性和石墨烯的屏蔽性能从而提升防腐性能[21-23]。

4 A公司生产的水性石墨烯重防腐涂料在长江干线浮标上的应用案例

A公司作为一家主要研究和生产绿色环保防腐涂料的新型研发机构。在研发船用水性防腐涂料的过程中发现，水性环氧树脂防腐涂料虽污染小，且对基材表面有较好的键合作用，但防腐性能一般，特别是耐酸性较差，使用寿命较短等缺点，因此该公司选用石墨烯对涂料进行改性。通过石墨烯的加入，发现涂料的耐酸性能大幅提高，还同时提高了涂料的附着力、耐磨性和柔韧性。

A公司生产的水性石墨烯重防腐涂料技术原理在于利用石墨烯的特殊组成，将其均匀配置于涂料中，其片状结构具有迷宫效应(如图1、图2所示)，对水、氧气、和化学药剂起到良好的屏蔽作用，大大降低了腐蚀介质向金属基材的渗透速度，从而增加了涂层的耐腐蚀性，延长了涂料对基材的防护时间。同时，与传统涂料相比，水性石墨烯重防腐涂料对工况的要求较低，可以露天施工。

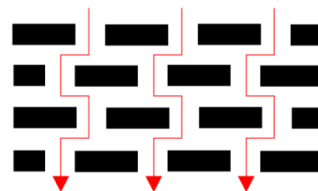


图1 普通防腐涂料

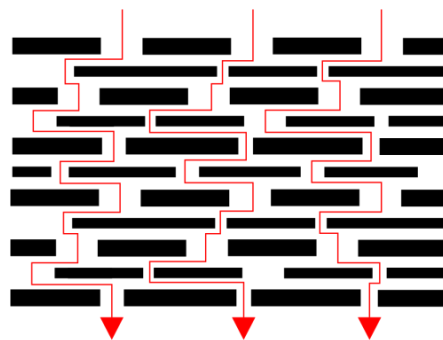


图2 A公司水性石墨烯重防腐涂料

根据A公司检验结果，其生产的水性石墨烯重防腐涂料的各项环保指标达到了《工业建筑钢结构用水性防腐蚀涂料施工及验收规范》(HG/T 20720-2020)和《环境标志产品技术要求》(HJ 2537-2017)规定要求(见表1)。

表 1 A 公司水性石墨烯重防腐涂料环保指标情况

序号	检验项目	技术要求	检验结果
1	挥发性有机物（voc）， g/L	≤80	10
2	游离甲醛， mg/kg	≤100	21
3	乙二醇醚及其酯类含量， mg/kg	≤100	未检出
4	苯、甲苯、二甲苯、乙苯的总量， mg/kg	≤100	未检出
5	卤代烃（以二氯甲烷计）， mg/kg	≤500	未检出
6	可溶性重金属， mg/kg	≤60	未检出

从检测结果可以看出，六项指标均达到了相关标准规范的要求，其中，有四项指标含量未检出，挥发性有机物含量仅为标准值的 1/8，游离甲醛指标接近标准值的 1/5，与传统使用的环氧红丹防锈漆相比，水性

石墨烯重防腐涂料向大气、水体释放的污染物更少，对环境更加友好。

防腐性能达到了《水性环氧树脂防腐涂料》（HG/T 4759-2014）标准（见表 2）。

表 2 A 公司水性石墨烯重防腐涂料防腐蚀情况

项目	HG/T 4759-2014	指标	涂料实际性能
耐水性	240h	不起泡、不剥落、不生锈、不开裂	>4500h
耐酸性	50g/L H ₂ SO ₄ , 24h	无异常	>2000h
耐碱性	50g/L NaOH, 168h	无异常	>4500h
耐湿热性	168h	不起泡、不剥落、不生锈、不开裂	>4500h
耐盐雾性	300h	不起泡、不剥落、不生锈、不开裂	>6000h

水性石墨烯重防腐涂料在浮标上应用必须满足相关国家标准和行业标准。A 公司通过上海市涂料研究所有限公司检测中心/石油和化学工业专用涂料颜料质量检测中心的联合监测，涂料满足了《船壳漆》（GB/T 6745-2008）以及《船用防锈漆》（GB/T 6748-2008）的技术规定（见表 3）。

表 3 水性石墨烯重防腐涂料满足相关浮标技术标准的情况

项目	检测结果	满足标准情况
涂膜外观	正常，样板在散射日光下目视观察，涂膜均匀，无流挂、发花、针孔、开裂和剥落等涂膜病态	均满足《船壳漆》（GB/T 6745-2008）规定的相关技术标准
细度/μm ≤	23	
不挥发物质量分数/% ≥	65	
干燥时间/h	表干 ≤	
	实干 ≤	
耐冲击性	通过	
柔韧性/mm	1	
光泽（60°）/单位值	配套面漆 84	
附着力（拉开法）/MPa ≥	10	
耐盐水性（天然海水或人造海水，27℃±6℃，48h）	4600h 漆膜不起泡、不剥落、不生锈	
耐盐雾性（单组分漆 400h，双组分漆 1000h）	6000h 无起泡、无裂纹、无剥落、无生锈	
耐人工气候老化性/级 （紫外 UVB-313:300h 或商定；或者氙灯：500 h 或商定）	配套面漆 1200h 无起泡、无剥落，无变色 漆膜颜色变色 ^a ≤4 粉化 ^a ≤2 无裂纹	
耐候性（海洋大气曝晒，12 个月）/级	涂膜颜色变色≤4 粉化≤2 无裂纹	均满足《船用防锈漆》（GB/T 6748-2008）规定的相关技术标准
固体含量（质量分数）/%	65	
密度/（g/mL）	1.3	
黏度（mPa·s）	组分 A：3569 组分 B：11750	

项目		检测结果	满足标准情况
闪点/℃		100℃ 不闪火	
干燥时间/h	表干	2	
	实干	18	
附着力/MPa		10	
柔韧性/mm		1	
耐盐水性（27±6）℃，96 h		4600h 漆膜不起泡、不剥落、不生锈	
耐盐雾性		6000h 无起泡、无裂纹、无剥落、无生锈	

注：a 环氧类漆可商定。

该涂料在满足浮标相关规定和使用标准后，2023 年 8 月 1 日，A 公司在航道部门的批准下，在一艘 10 米的钢质浮标船上喷涂水性石墨烯重防腐涂料并在长江干线黄冈段下水试用（见图 3、图 4），根据《钢质船形浮标》（JT282-1995）有关要求，该浮标外部涂刷底漆即水性石墨烯重防腐涂料 2 层，涂刷面漆 1 层，总厚度 150μm。



图 3 水性石墨烯重防腐涂料底漆涂刷完成



图 4 涂装水性石墨烯重防腐涂料浮标在长江干线黄冈段试用
经过为期 8 个月的试用，目前浮标使用观感良好，

未出现脱落、空洞、磨损现象，微生物附着量小，未见锈蚀情况，从船厂使用反馈来看，水性石墨烯重防腐涂料在浮标上的应用可行（见表 4）。

表 4 船厂使用情况反馈

使用表现	水性石墨烯重防腐涂料
色泽持久度	晴朗天气下浮标表面有少量浮灰，涂料颜色鲜艳，未见明显脱落
耐腐蚀性	未见明显锈蚀
物理性能	浮标表面有少量摩擦痕迹，浮标完整无破损
环保性	无明显刺鼻气味，浮体底部有少量浮游植物附着
美观性	外观完整，浮体表面光滑，无颗粒感

5 思路与对策

“低碳”、“绿色”是国家提升核心竞争力的必然要求。随着《长江保护法》等一系列绿色环保政策的出台，绿色化、低碳化成为衡量防腐涂料优劣的一项重要因素。水性石墨烯重防腐涂料以其创新的工艺技术和防腐性能，极大减少了施工难度，提高了使用寿命，从而降低了养护成本，其优良的环保特性大大降低了污染物的排放，在长江干线浮标上的应用效果得到初步认可，在码头工程、航道整治工程和船舶建造等领域有着广阔的应用前景。由于航运特殊的运行环境，例如需要考虑水流、泥沙、水生生物、靠泊碰撞等多种因素的影响，如果要在长江航运领域进一步推广，还需要经过多方位、各环节的实践验证。当然，所有新材料的开发应用都是在实践过程中不断改进、更新，才能在新的领域中更加适配。在中国大力发展新兴制造业，创新政策持续开放的背景条件下，相信未来会有更多优秀的产品在长江航运的市场上涌现。

参考文献

[1] 孟巧玲等. 环保型水性涂料研究进展及发展趋势 [J]. 中国胶粘剂, 2019, 28(01): 55-60.

- [2] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. Journal of the Air and Waste Management Association. 1994(44): 881-899.
- [3] 曲颖. 国内外重防腐涂料现状及发展方向 [J]. 化学工业, 2013, 31(08): 25-34.
- [4] Melchers E R. Microbiological and abiotic processes in modelling longer-term marine corrosion of steel [J]. Bioelectrochemistry, 2014, 9789-96.
- [5] Yang J W, Neoh K, Kang E, et al. Polymer brush coatings for combating marine biofouling [J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(5): 1017-1042.
- [6] 徐国强. 二十年来我国船舶漆的演变 [J]. 涂料工业, 2002, (05): 32-35.
- [7] 王镇, 肖丽俊, 干勇. 新材料引领支撑绿色低碳经济发展 [J]. 材料导报, 2024, 38(03): 101-107.
- [8] 刘国杰. 石墨烯研究进展及在水性涂料中应用简况 [J]. 中国涂料, 2015, 30(04): 22-28.
- [9] 蔡文曦, 盛鑫鑫, 张心亚, 等. 石墨烯在功能涂料中的应用概述 [J]. 涂料工业, 2014, 44(10): 74-79.
- [10] 李洪飞, 王华进, 扈中武, 等. 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(01): 1-8.
- [11] 吴祥水, 汤雯婷, 徐象繁. 二维材料热传导研究进展 [J]. 物理学报, 2020, 69(19): 37-69.
- [12] 王军, 姜天明. 石墨烯防腐涂料的特点及在海洋防腐领域的应用前景 [J]. 现代涂料与涂装, 2019, 22(04): 17-20.
- [13] 张松. 石墨烯/水性环氧富锌涂料的制备及性能研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2017.
- [14] 陈志宇, 郭小平, 水晓雪等. 苛刻海洋大气腐蚀环境下石墨烯改性重防腐涂料在输电铁塔表面的服役性能评价 [J]. 中国表面工程, 2022, 35(02): 24-34.
- [15] 王清海, 王秀娟, 方健君. 石墨烯在环氧富锌底漆中的应用 [J]. 涂料工业, 2016, 46(12): 42-47.
- [16] 顾林, 丁纪恒, 余海斌. 石墨烯用于金属腐蚀防护的研究 [J]. 化学进展, 2016, 28(05): 737-743.
- [17] 张力, 吴俊涛, 江雷. 石墨烯及其聚合物纳米复合材料 [J]. 化学进展, 2014, 26(04): 560-571.
- [18] 江莞, 范宇驰, 刘霞, 等. 机械剥离法制备石墨烯及其在石墨烯/陶瓷复合材料制备中的应用 [J]. 中国材料进展, 2011, 30(01): 12-20.
- [19] 任文才, 高力波, 马来鹏, 等. 石墨烯的化学气相沉积法制备 [J]. 新型炭材料, 2011, 26(01): 71-80.
- [20] 杨永岗, 陈成猛, 温月芳, 等. 氧化石墨烯及其与聚合物的复合 [J]. 新型炭材料, 2008, (03): 193-200.
- [21] 赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展 [J]. 化学学报, 2014, 72(02): 185-200.
- [22] 于小雯, 石高全. 石墨烯/高分子复合薄膜的制备及应用 [J]. 高分子学报, 2014, (07): 885-895.
- [23] 杨文彬, 张丽, 刘菁伟, 等. 石墨烯复合材料的制备及应用研究进展 [J]. 材料工程, 2015, 43(03): 91-97.