

六方氮化硼在防腐涂料中的应用研究进展

姚久提¹, 魏铭¹, 刘晓芳¹, 胡可¹, 叶桐¹, 董群锋², 杨立峰²

(1. 武汉理工大学 化学化工与生命科学学院, 武汉 430070;

2. 浙江天女制漆有限公司, 浙江 桐乡 314500)

摘要: 六方氮化硼(h-BN)具有优异的热稳定性、阻隔性、耐高温性等性能, 日益受到各国研究人员的广泛关注。将h-BN引入到当前防腐涂料体系中, 有助于提升防腐涂料的性能, 因此成为当前防腐涂料领域的研究热点之一。首先介绍了h-BN及其纳米片(BNNSs)的物化性质。接着对BNNSs的“自上而下”和“自下而上”制备方式进行了介绍, 并对其优缺点进行了分析比较, 重点结合当前使用较为广泛的超声辅助液相剥离技术, 对其研究进展进行了概述, 并介绍了近年来涌现的BNNSs制备新策略。h-BN应用于防腐涂料中, 其“分散性”和“相容性”是当前首要解决的问题, 功能化修饰可以有效地改善BNNSs在涂料体系中的“分散性”和涂膜的“相容性”, 因此对BNNSs的“共价功能化”和“非共价功能化”修饰方法进行了分析、对比和总结, 并介绍了等离子气体处理制备功能化BNNSs的新技术。结合目前在防腐涂料领域中应用较为广泛的环氧涂料、聚氨酯涂料、丙烯酸涂料, 对h-BN在防腐涂料中的应用进展进行了介绍, 并结合相关研究进展对其增强涂层防腐的机理进行了说明。最后, 基于当前h-BN在防腐涂料领域中的应用现状, 对其今后研究的侧重点提出相关建议。

关键词: 六方氮化硼; 改性; 环氧树脂; 聚氨酯; 丙烯酸; 防腐涂料

中图分类号: TG174.4; TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)02-0190-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.019

Research Progress on Application of Hexagonal Boron Nitride in the Field of Anti-corrosion Coatings

YAO Jiu-ti¹, WEI Ming¹, LIU Xiao-fang¹, HU Ke¹, YE Tong¹, DONG Qun-feng², YANG Li-feng²

(1. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Zhejiang Tiannv Group Paint Co., Ltd, Tongxiang 314500, China)

ABSTRACT: Hexagonal boron nitride (h-BN) has excellent thermal stability, barrier property, high temperature resistance, and other properties, so it has been widely concerned by researchers all over the world. It is helpful to improve the performance of anti-corrosion coatings by introducing h-BN into the current anti-corrosion coatings system, so it has become one of the research hotspots in the field of anti-corrosion coatings. The physical and chemical properties of h-BN and its nanocomposites (BNNSs)

收稿日期: 2020-06-18; 修订日期: 2021-01-04

Received: 2020-06-18; Revised: 2021-01-04

作者简介: 姚久提(1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属腐蚀防护。

Biography: YAO Jiu-ti (1995—), Male, Master, Research focus: metal corrosion protection.

通讯作者: 魏铭(1965—), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为涂料与涂装技术。邮箱: 1760777241@qq.com

Corresponding author: WEI Ming (1965—), Male, Master, Associate professor, Research focus: coating and coating technology. E-mail: 1760777241@qq.com

引文格式: 姚久提, 魏铭, 刘晓芳, 等. 六方氮化硼在防腐涂料中的应用研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 190-198.

YAO Jiu-ti, WEI Ming, LIU Xiao-fang, et al. Research progress on application of hexagonal boron nitride in the field of anti-corrosion coatings[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 190-198.

are introduced firstly. Then, the “top-down” and “bottom-up” preparation methods of BNNSs are introduced, and their advantages and disadvantages are analyzed and compared. The research progress to prepare BNNSs is summarized in combination with the widely used ultrasonic assisted liquid phase stripping technology, and the emerging BNNSs preparation strategies in recent years are introduced. The “dispersion” and “compatibility” of h-BN applied in anti-corrosion coatings are the primary problems to be solved at present. The functional modification of h-BN can effectively to improve the dispersion of BNNSs in the coating system and the compatibility of h-BN in anti-corrosion coatings. Therefore, the modification methods of “covalent functionalization” and “non-covalent functionalization” are analyzed, compared and summarized, and the new technology to prepare functional BNNSs by plasma gas modification are also introduced. After that, the application progress of h-BN in anti-corrosion coatings is introduced by combining with epoxy coatings, polyurethane coatings, and acrylic acid coatings widely used in the field of the anti-corrosion coatings, and the anticorrosive mechanism of its reinforced coatings is also explained in combination with the relevant research progresses. Finally, based on the current application status of h-BN in the field of the anti-corrosion coatings, relevant suggestions are put forward for the future research focus.

KEY WORDS: hexagonal boron nitride; modification; epoxy; polyurethane; acrylic acid; anti-corrosion coatings

随着国民经济的快速发展,金属制品的使用量逐年上升。然而金属易受到所处环境中腐蚀介质的影响发生腐蚀,造成其强度下降。由于金属腐蚀而引起的安全事故层出不穷,不仅产生了巨额的经济损失,还对国民的生命健康造成了威胁。在众多金属防护方法中,运用有机涂料进行金属表面涂覆是目前应用最为广泛和有效的方式^[1]。2004年,Novoselov等人通过“胶带”剥离的方式成功剥离出石墨烯,由此拉开了二维材料的研究序幕。由于二维材料具有独特的结构(仅为单个或几个原子层厚)和奇特的机械、热、电子、光学等性能,各国学者展开了广泛的研究,其应用领域不断拓展^[2]。二维材料在防腐涂料领域中,在一定程度上克服了传统无机粉体的不足,为研发新型高性能防腐涂料提供了新思路^[3-6]。

六方氮化硼(h-BN)具有类石墨结构,常被称为“白石墨”,其纳米片(BNNSs)被称为“白色石墨烯”。随着石墨烯防腐涂料相关研究的逐渐深入^[7-9],关于BNNSs等二维材料改性防腐涂料的研究也日益增多^[10-11]。BNNSs作为石墨烯结构的等电类似物,具有非常相似的结构特征和物理特性。除此之外,BNNSs具有许多优于石墨烯的性质,如高抗氧化性、强绝缘性、宽带隙(5~6 eV)以及高化学稳定性^[12],且可以在一定程度上克服当前石墨烯防腐涂料研究中石墨烯存在“促进腐蚀”的不足^[13-15]。本文首先对h-BN的物化性质、BNNSs的制备和h-BN功能化修饰方法进行分析、归纳与总结,其次介绍了几种h-BN改性防腐涂料的相关研究进展,最后基于当前研究进展对其发展方向进行了展望。

1 六方氮化硼

1.1 物化性质

氮化硼(BN)是最轻的 III-V 族化合物,其晶体结

构类型主要包含六方氮化硼(h-BN)、三方氮化硼(r-BN)、立方氮化硼(c-BN)和纤锌矿氮化硼(w-BN)^[16]。目前应用最为广泛的是h-BN和c-BN。如图1所示,h-BN的B原子和N原子以 sp^2 杂化的方式形成类似石墨的高度稳定六边形B-N网络层状结构,层间B原子和N原子在C轴按照ABABAB的空间位置排列;BNNSs是由硼苯环($B_3N_3H_6$)作为重复单元组成的类似于石墨烯蜂窝结构的二维片状无机材料。BN键本质上是共价键,但具有离子特性,长度为0.145 nm。相邻的硼苯环中心点的距离是0.25 nm。BNNSs边缘呈现“之”字形(B或N边缘)或“扶手椅”(BN成对的边缘)排列^[17]。h-BN具有高比表面积、高导热性、低摩擦系数、低膨胀系数以及优异的热稳定性、化学惰性、气体阻隔性和机械性能,广泛应用于催化、储能、机械磨具、环境处理、生物医学等领域^[18-22],近年来在防腐涂料领域中的研究也有所进展^[23-25]。

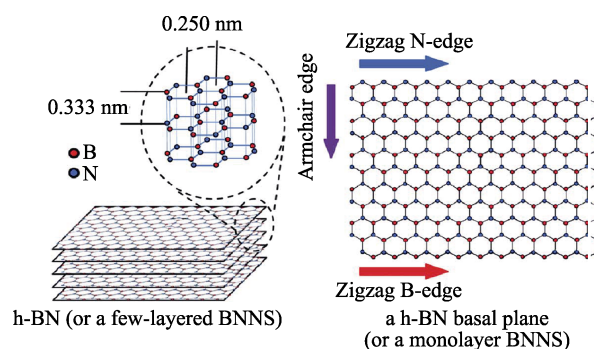


图1 h-BN和BNNSs的空间结构^[17]

Fig.1 Spatial structure of h-BN and BNNSs^[17]

市售h-BN粉末的尺寸通常在几百纳米到几十微米的范围内,层与层之间相互堆叠,层数较多,在涂料体系中难分散,使其应用受到一定的限制,无法发挥出纳米二维层状粉体的尺寸优势。因此,各国研究

者通常会制备纳米级 h-BN, 即 BNNSs。BNNSs 不仅保留了微米级 h-BN 粉末的优异性质, 由于片层的减少, 还具备高比表面积、高导热率 ($300\sim360\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 等 h-BN 粉末不具备的优势^[26]。

1.2 BNNSs 的制备

BNNSs 的制备方法可以分为“自上而下”和“自下而上”两大类。“自上而下”法是指 BNNSs 是由 h-BN 的剥离制备, “自下而上”法是指 BNNSs 是由 B 和 N 前驱体合成制备^[27]。“自上而下”法主要包括机械剥离法和液相剥离法。机械剥离法主要是指通过胶带剥离、球磨等靠机械运动过程中产生的剪切力进行剥离的方法。液相剥离法主要包括超声辅助液相剥离法、超临界二氧化碳辅助液相剥离法、非离子型表面活性剂法、离子插层剥离法和水热法^[28-29]。“自下而上”法主要包括化学气相合成 (CVD) 外延法和非外延生长法^[30]。

通过“自上而下”剥离制备的 BNNSs 结晶度高, 但横向尺寸受到被剥离的 h-BN 材料的限制, 无法制备大横向尺寸的 BNNSs, 并且由于 h-BN 层与层之间的 lip-lip 作用, 较石墨烯的剥离更为困难, 使得难以实现完全剥离制备单层 h-BN。但是此种方法具有成本较低、产量高等优点, 实际应用较多。“自下而上”法可以生成较大横向尺寸的单层 h-BN^[31], 但是其结晶度通常小于从 h-BN 剥离制备的 BNNSs 的结晶度, 且此种方法存在设备较为昂贵、产量低、难以大规模生产等缺点。

超声辅助液相剥离是目前实验室使用最为普遍

的方法。通常是将微米 h-BN 粉末与有机极性溶剂混合, 在超声辅助的条件下, 实现对微米 h-BN 的有效剥离。常用的液相剥离有机极性溶剂主要有 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc)、异丙醇 (IPA) 和 N-甲基-吡咯烷酮 (NMP)^[33-34]。Wang 等^[35]通过引入柠檬酸钠、酒石酸钾钠、乙二胺四乙酸二钠盐等电解质的方式对传统 NMP 液相剥离进行改进。结果表明, 将乙二胺四乙酸二钠盐添加到 NMP 中, 剥离出的 h-BN 的含量是纯 NMP 的 36 倍, 且 85% 的 BNNSs 层数为 1~4 层, 有效地提高了 h-BN 的剥离效率。但超声辅助有机溶剂剥离存在明显的缺点——具有毒性, 不但对环境造成了污染, 还可能对人员健康造成影响。因此, 设计绿色、简单和低成本的制备工艺具有十分重要的意义^[36]。Wang 等^[37]通过加热和超声处理方式, 从 NaOH、KOH 和 LiOH 水溶液中剥离 h-BN, 制备 BNNSs, 同时探究了阳离子半径大小在碱性水溶液剥离 h-BN 的过程中对 BNNSs 产率的影响。结果显示, 随着阳离子尺寸的减小, BNNSs 的产率逐步提高, 在 LiOH 水溶液中剥离的 BNNSs 产率高达 12.75%。近年来, 也有一些新的 BNNSs 制备策略被报道。Shi 等^[32]受到球磨法剥离过程中剪切力的启发, 通过在传统超声辅助液相剥离的基础上, 将 Al_2O_3 引入到超声辅助液相剥离的体系中, 协同利用 Al_2O_3 和纳米材料之间的剪切力和摩擦力, 创造性地提出一种简单的超声波- Al_2O_3 “球磨”液相剥离制备 BNNSs 的新策略, 该策略对二维材料具有普适性, 可以制备出兼具高质量、完整晶格结构和大横向尺寸的 BNNSs, 如图 2 所示。

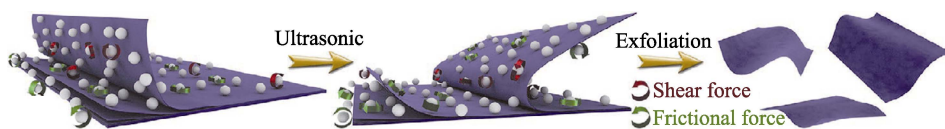


图2 超声波- Al_2O_3 “球磨”液相剥离法机理^[32]

Fig.2 Ultrasonic- Al_2O_3 “ball-milling” liquid-phase stripping method mechanism^[32]

1.3 功能化修饰

BNNSs 虽然层数较市售微米级 h-BN 有所减少, 但是其表面能较高, 表面官能团少, 在涂料体系中存在易团聚、相容性差等问题, 一定程度上影响了涂层的性能, 限制了其在涂料体系中的应用。因此, 需要对 BNNSs 进行功能化改性, 提升其在涂料体系的分散稳定性和涂层的相容性, 减少其引入对涂膜性能造成损害的现象发生。

h-BN 功能化方法一般可以分为非共价功能化和共价功能化^[38-39]。非共价功能化是指在不破坏 h-BN 原有晶体结构和不牺牲 h-BN 表面性质的条件下对其进行改性^[40]。通常, 非共价功能化的方法有 π - π 相互作用、路易斯酸碱相互作用、表面活性剂处理、聚合物包覆等。共价功能化是利用 B-N 键之间离子键的特

性 (即: B 原子带正电荷, 可以和富电子的亲核试剂结合, N 原子带负电荷, 可以和缺电子的亲电基团反应), 采用路易斯酸碱或者强酸、强碱等物质对其进行改性。通常, 共价功能化包括两个步骤: 首先通过氧化在 h-BN 表面引入 -OH; 其次, h-BN 经过氧化处理后可以直接应用, 也可通过引入硅烷偶联剂或者含有更加复杂的官能团化合物等对其表面化学物理性质进一步改性^[41]。相对于石墨烯的共价功能化改性, h-BN 反应条件困难, 但是各国学者依然成功地制备出了诸如羟基化 (-OH)、氟化 (-F)、氨基化 (- NH_2)、烷基化 (-OR) 等多种共价功能化 h-BN^[42-43]。

E. Songfeng 等人^[44]以 B_2O_3 、B 和 BN 为原料, 将球磨法和 CVD 法相结合, 制备出大量 BNNSs, 并在此基础上, 利用路易斯酸碱的相互作用, 采用甘氨酸甘氨酸制备功能性 Gly-gly-BNNSs, 结合超声辅助

液相剥落处理, 制备了能够在水和 DMF 中稳定分散的 BNNSs, 其产率高达 40%。这一功能化策略有助于促进 BNNSs 在聚合物材料中的应用(如图 3 所示)。

最近也有诸如等离子气体处理等 h-BN 功能化改性新技术涌现^[45-46]。Zou 等^[47]采用三种等离子气体

(Ar、Ar+H₂ 和 Ar+NH₃) 对 h-BN 进行改性处理。经过等离子气体处理后, h-BN 层间距显著增加, 且其表面形成多个 OH/NH 基团, 有助于提升 h-BN 在丙烯酸树脂中的分散性。与传统改性方式相比, 该法具有耗时少、经济性高、无环境污染等显著优点。

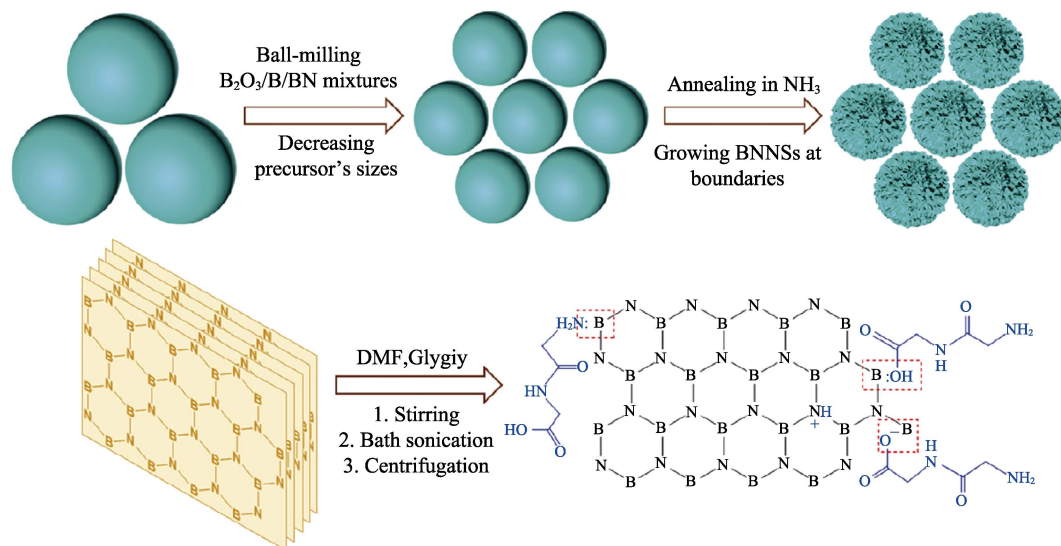


图 3 Gly-gly-BNNSs 的制备过程和机理^[44]

Fig.3 Preparation processes and mechanisms of Gly-gly-BNNSs^[44]

2 六方氮化硼在防腐涂料中的应用

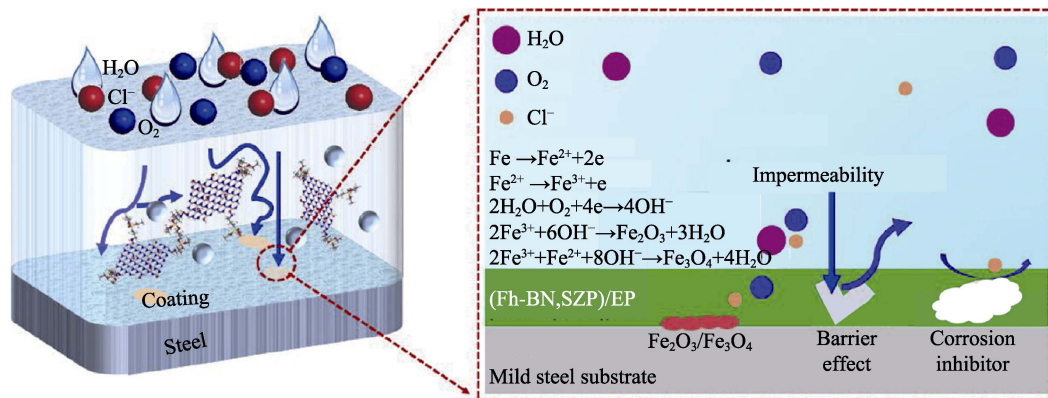
随着 h-BN 相关研究的不断深入, 其在金属腐蚀防护领域中的应用也越来越广泛。h-BN 在金属腐蚀防护领域中的应用主要包括: 金属表面前处理^[48]、纯 h-BN 沉积涂层^[49-50]、h-BN 改性有机防腐涂料。以环氧树脂为代表的防腐涂料在金属腐蚀防护中扮演着重要角色, 但仍存在一定的改进空间。通过引入无机纳米粉体可改善涂层的阻隔性能, 增强涂层的致密性, 延长腐蚀性介质的扩散路径和增加涂层的使用寿命, 是当前防腐涂料研究的重要方向之一。利用 h-BN 的层状结构、高化学稳定性、强绝缘性等优异特性, 能够显著提升防腐涂层的性能。本部分主要结合目前在金属防护领域中应用较为广泛的环氧涂料、聚氨酯涂料和丙烯酸涂料, 对 h-BN 改性防腐涂料进行介绍。

2.1 h-BN 改性水性环氧防腐涂料

环氧树脂 (EP) 具有低收缩率、高耐化学品性、良好的刚度和强度、优异的机械性能, 在航空航天、汽车、电子等领域得到广泛应用^[51]。环氧防腐涂料是以 EP 为主要成膜物质的防腐涂料, 不仅能够一般在一般腐蚀环境中应用, 而且在海洋等重防腐领域依然能够为金属基材提供长久有效的保护^[52]。然而, 当前环氧涂层仍然存在针孔等问题, 而且环氧涂层的脆性大, 也使得其在使用过程中极易产生裂纹。腐蚀性介质可通过这些微孔和裂纹渗透到环氧金属界面, 从而导致涂层

的使用寿命缩短^[53]。此外, 传统的环氧涂料以溶剂型为主, 使用过程中有大量 VOC 排放, 不符合当前社会绿色发展的要求^[54], 因此以水性环氧涂料、无溶剂环氧涂料为代表的绿色环保环氧涂料得到快速发展。

h-BN 改性环保环氧涂料的相关研究中以水性环氧涂料居多。h-BN 具有疏水性, 因此在水性环氧涂料体系中较难分散。Wu^[54]和 Shi^[55]课题组几乎同时报道了一种利用聚乙烯胺 (PEI) 的路易斯碱 (含有丰富胺基和高度溶于水特性) 对 h-BN 进行非共价功能化改性方式, 并将其引入到水性环氧体系中, 研究其对环氧涂料性能的影响。PEI-BNNSs 在水性环氧涂料中均匀分散, 且固化成膜后相容性较好。PEI-BNNSs 能够作为物理屏障增加腐蚀介质的扩散路径, PEI 也能增强环氧树脂的交联密度, 减少涂层缺陷, 因而 PEI-BNNSs/EP 涂层的防腐能力得到显著增强。Wu 等^[56]采用超声剥离的方式制备 BNNSs, 通过共价修饰策略, 制备羟基化的 h-BN, 采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 制备功能化的 BNNSs (Fh-BN), 最终将 Fh-BN 和腐蚀抑制剂磷酸锌锆 (SZP) 引入到水性环氧涂料体系中, 并通过 EIS、LEIS 和盐雾实验表征涂层的防腐性能。研究结果表明: Fh-BN 和 SZP 之间的协同作用可以显著提升涂层的防腐性能, 复合涂层表现出较高的阻抗模量、低的腐蚀电流密度和更长的耐盐雾时间。如图 4 所示, Fh-BN 的层状结构和不可渗透性增加了腐蚀介质的扩散路径, 延缓了腐蚀介质的渗透速率。其次, SZP

图4 (Fh-BN,SZP)/EP涂层防腐蚀机理^[56]Fig.4 Anti-corrosion mechanism for (Fh-BN,SZP)/EP coatings^[56]

在基材表面发生水解反应,充当pH值的缓冲剂,降低了阴极反应的速率,并且在钢表面形成了磷酸铁盐层,阻止了腐蚀现象的发生。

研究人员还尝试将h-BN与其他无机纳米粒子进行复合,达到改善其分散性和增加相容性的目的。Wu等^[57]利用氧化石墨烯(GO)与h-BN之间非共价 π - π 共轭作用,对h-BN进行改性,同时利用GO表面的多种含氧官能团增强h-BN与环氧涂层的相容性,探究不同粉体复合比例对涂层性能的影响,并通过电化学测试和盐雾实验表征涂层防腐性能。结果表明,经过GO非共价修饰的h-BN可以均匀地分散在水性环氧涂料中,当GO:h-BN=1:1(质量分数比)时,复合涂层的耐腐蚀能力最强。Zhang等^[58]在BNNSs表面进行聚多巴胺包覆,通过水热反应制备h-BN- Fe_3O_4 ,并将其作为纳米填料引入水性环氧涂料中。BNNSs作为载体不仅减少了 Fe_3O_4 纳米粒子的团聚,而且结合了h-BN和 Fe_3O_4 的优异性能,h-BN- Fe_3O_4 /环氧复合涂层具有优异的抗腐蚀能力。

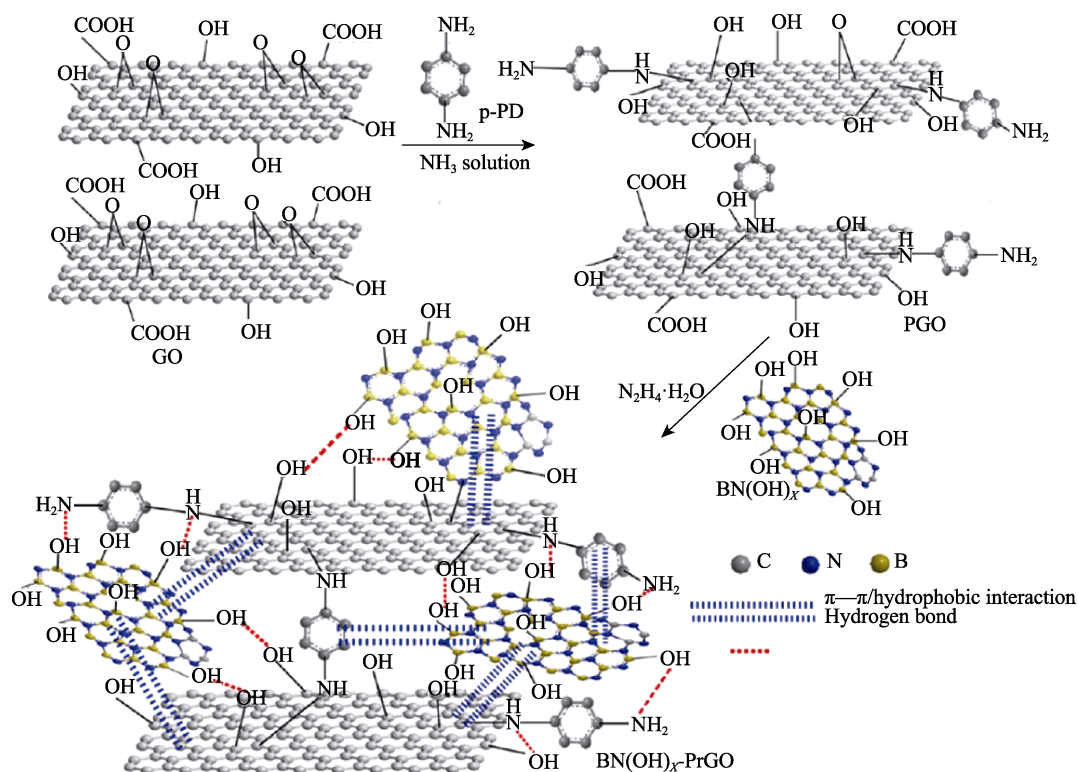
2.2 h-BN改性聚氨酯防腐涂料

聚氨酯(PU)是在涂料、粘合剂、弹性体、复合材料等领域使用最为广泛的高性能聚合物之一。聚氨酯涂料具有优异的耐候性、耐化学品性、耐磨性和物理机械性能,在腐蚀防护、纺织品、生物医学、国防工业等领域应用广泛^[59]。单一的聚氨酯防腐涂料性能有限,难以适应复杂的腐蚀环境,因此对其进行一些改性工作具有十分重要的意义^[60]。

当前,水性聚氨酯(WPU)涂料因无毒、环保、柔韧性、耐候性、耐化学性和出色的机械性能,引起了各国学者广泛关注,但是WPU涂膜的耐腐蚀性差,其在防腐应用中的发展仍然受到限制。研究人员通过引入诸如石墨烯、h-BN等二维纳米材料增强WPU涂层的防腐性能^[61]。Li等^[62]通过制备羟基h-BN实现其在水溶液中的稳定分散,采用直接共混的方式将其

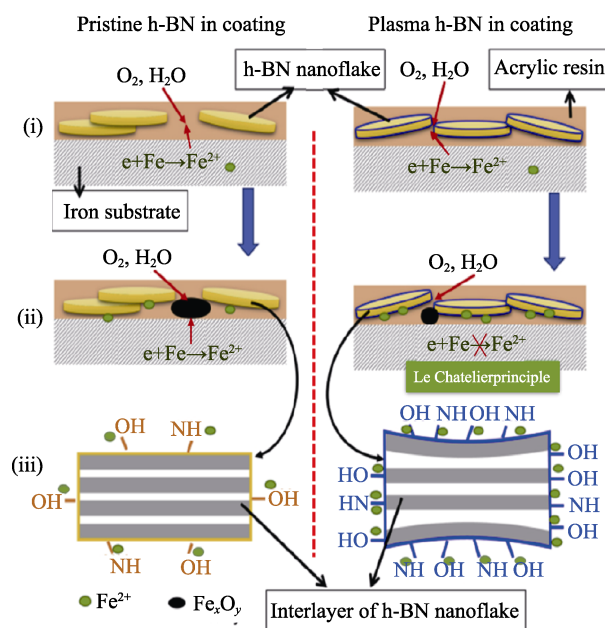
引入到WPU防腐涂料中,改善复合涂层的防腐性能。该涂层无色透明,具有良好的耐久性,可以用作防腐涂层的面漆。在WPU防腐涂料中添加2%的BN-OH,即可获得优异的防腐性能。这可归因于以下三个方面:1)BNNSs二维片状结构提供了物理屏障;2)BNNSs的纳米分散促进了阻隔网络的形成;3)BNNSs的优良绝缘性能延缓了腐蚀反应。研究人员通常也会将无机改性和有机改性相结合,以期发挥协同作用。Liu等^[63]自制了含硅封端剂(DAA-GPTMS),并将其用于WPU的合成,同时引入羟基h-BN改性WPU,用于制备防腐涂层。DAA-GPTMS和羟基h-BN之间的协同作用大大增强了WPU涂膜的物理和机械性能,当DAA-GPTMS和羟基h-BN的含量分别为7.5%和0.2%时,WPU涂层的综合性能最优。WPU涂层防腐性能的提升归因于含硅封端剂提升了涂层的耐水性和降低了孔隙率,同时,层状结构的羟基h-BN在涂层中的良好分散延长了腐蚀介质的扩散路径。

通过粉体复合也是提升PU防腐涂料性能的有效方式之一。Li等^[43]利用羟基化氮化硼($\text{BN}(\text{OH})_x$)与氧化石墨烯(GO)之间氢键、氨基和环氧基团间的亲核取代反应以及各官能团之间的化学相互作用,来制备复合粉体。首先采用“自下而上”的方式制备 $\text{BN}(\text{OH})_x$,通过改进的Hummers法制备GO。为了提升GO修饰的官能化程度,采用对苯二胺对其改性,最终经过还原反应制得 $\text{BN}(\text{OH})_x$ -PrGO复合粉体,如图5所示。添加有 $\text{BN}(\text{OH})_x$ -PrGO的PU膜具有优异的氧气阻隔性、介电性能和抗腐蚀性能。与纯PU膜相比, $\text{BN}(\text{OH})_x$ -PrGO/PU涂膜的 O_2 透过率降低了近91%。并且涂覆有 $\text{BN}(\text{OH})_x$ -PrGO/PU的钢试片的腐蚀电位朝着阳极区有很大的偏移,在NaCl溶液中具有极低腐蚀速率(6.14×10^{-5} mm/a,浸泡1d)和出色的腐蚀抑制效率(99.96%)。 $\text{BN}(\text{OH})_x$ -PrGO的协同作用有助于改善PU膜的阻隔性能,势必会在食品包装、储气、电子和防腐领域发挥出重要作用。

图 5 $\text{BN(OH)}_x\text{-PrGO}$ 复合纳米粉体的制备示意图^[43]Fig.5 Schematic diagram of the preparation of the $\text{BN(OH)}_x\text{-PrGO}$ composite nano powder^[43]

2.3 h-BN 改性丙烯酸防腐涂料

水性丙烯酸防腐涂料制备工艺较为简单, 价格相对低廉, 安全环保, 耐候性较好, 是当前使用较为广泛的丙烯酸涂料, 在轻、中度防腐领域使用较为普遍^[64]。但是相对于溶剂型, 其性能仍然存在一定差距, 因此常采用环氧树脂、聚氨酯、无机纳米粉体对其进行改性^[65]。h-BN 的引入一定程度上可以提升水性丙烯酸涂层的防腐性能。Zou 等^[47]采用等离子气体改性 h-BN, 并将其引入到丙烯酸涂料中, 对分散性、防腐性能和防腐机理进行了探究。经过 $\text{Ar}+\text{NH}_3$ 处理的 h-BN 表面具有更多的 NH 基团, 在丙烯酸涂料中的分散性最好, 涂层防腐性能提升最为显著 (腐蚀电流降低为原来的 1/13)。如图 6 所示, 丙烯酸涂层防腐性能的提升主要归因于两方面: 一方面是经过处理后的 h-BN 在丙烯酸涂料中均匀分散, 减少了涂层针孔的形成; 另一方面是由于等离子气体增加了 h-BN 表面的 NH/OH 基团和片层间距, 有利于在 h-BN 层之间存储更多的 Fe^{2+} , 从而防止了 Fe^{2+} 的迁移和 Fe_2O_3 的形成。Fan 等^[66]采用 KH560 改性 BNNSs, 并将其掺杂到镀锌钢表面的丙烯酸涂层中, 提高了丙烯酸涂层的防腐能力。结果表明: 由于 BNNSs 的物理阻挡作用和电绝缘性, 使得 KH560 改性 BNNSs 丙烯酸涂层的腐蚀电流密度显著减小, 由 $2.2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 降低到 $2.3 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。且 KH560 改性 BNNSs 丙烯酸涂层的阻抗 ($4435 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 高于未改性 BNNSs 丙烯酸涂层 ($2500 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 和无掺杂丙烯酸涂层 ($1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。

图 6 等离子气体处理的 h-BN 在丙烯酸涂料中改善防腐性能的示意图^[47]Fig.6 Schematic diagram of the mechanism of anti-corrosion improvement by plasma gas treated h-BN in acrylic coating^[47]

3 展望

BNNSs 不但具有石墨烯类似的优异特性, 还一定程度上克服了石墨烯在一定条件下存在的“促进腐蚀”的不足。h-BN 在防腐涂料领域中的相关研究成

果不断涌现,应用前景广阔。目前 h-BN 已经在防腐涂料中展现出其优异的防腐增强作用,但相关研究工作还处于起步阶段,关键性技术仍需有所突破。相信随着相关研究的不断开展, h-BN 改性防腐涂料势必会在防腐涂料领域中发挥出重要作用。基于 h-BN 改性防腐涂料的研究现状,其未来工作重点应该放在以下几个方面:

1) BNNSs 大规模、绿色和简便制备。BNNSs 目前制备方式仍然以液相剥离为主,存在 VOC、剥离效率低等问题。虽然近年来出现新的绿色制备策略,但是其剥离效率仍然较低,且横向尺寸受到限制,严重制约了其在工业化、大规模应用中的进程。因此 BNNSs 的大规模、绿色、简便的制备方式对其在防腐涂料中的应用起到决定性作用。

2) 原位聚合 h-BN 改性树脂的制备。当前 h-BN 改性防腐涂料的制备,大都以功能性填料的方式引入到防腐涂料体系中,因而分散性和相容性较差。目前, h-BN 原位聚合改性树脂相关研究较少,因此通过引入相关基团,采用高分子合成新技术,开展相关改性研究是未来的工作重点之一。

3) h-BN 功能性复合粉体的制备。通过将 h-BN 和其他一种或一种以上粉体进行结合制备复合粉体,一方面可以利用不同粉体之间的相互作用改善分散性,另一方面可以通过引入特定的功能性纳米粒子赋予涂层不同的功能,进而拓宽其应用领域。目前,复合粉体的制备大都以与石墨烯复合为主,而与其他诸如 TiO_2 、 ZnO 等粉体的相关研究较少。充分利用 h-BN 的性质,与其他功能纳米粒子发挥协同作用,对于进一步提升防腐涂料的综合性能至关重要。

参考文献:

- [1] MCMAHON M E, SANTUCCI R J, GLOVER C F, et al. A review of modern assessment methods for metal and metal-oxide based primers for substrate corrosion protection[J]. *Frontiers in materials*, 2019, 6: 190.
- [2] DONG J, ZHANG L, DING F. Kinetics of graphene and 2D materials growth[J]. *Advanced materials*, 2019, 31(9): 1801583.
- [3] EHSANI A, HEIDARI A A, SAJEDI M. Graphene and graphene/polymer composites as the most efficient protective coatings for steel, aluminum and copper in corrosive media: A review of recent studies[J]. *Chemical record*, 2019, 20(6): 467-493.
- [4] CAMILLI L, YU F, CASSIDY A, et al. Challenges for continuous graphene as a corrosion barrier[J]. *2D materials*, 2019, 6(2): 22002.
- [5] YAN H, LI W, LI H, et al. Ti_3C_2 MXene nanosheets toward high-performance corrosion inhibitor for epoxy coating[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 135: 156-167.
- [6] XIA Z, LIU G, DONG Y, et al. Anticorrosive epoxy coatings based on polydopamine modified molybdenum disulfide[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 133: 154-160.
- [7] DING R, CHEN S, LV J, et al. Study on graphene modified organic anti-corrosion coatings: A comprehensive review[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 806: 611-635.
- [8] CUI G, BI Z, ZHANG R, et al. A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 373: 104-121.
- [9] 李泽民, 王胜民, 赵晓军, 等. 石墨烯在涂镀层防腐领域的应用研究及进展[J]. *表面技术*, 2020, 49(1): 154-162.
- [10] LI Ze-min, WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun, et al. Application and development of graphene in the field of coating-plating corrosion protection[J]. *Surface technology*, 2020, 49(1): 154-162.
- [11] GALBIATI M, STOOT A C, MACKENZIE D M A, et al. Real-time oxide evolution of copper protected by graphene and boron nitride barriers[J]. *Scientific reports*, 2017, 7: 39770.
- [12] MUJIB S B, MUKHERJEE S, REN Z, et al. Assessing corrosion resistance of two-dimensional nanomaterial-based coatings on stainless steel substrates[J]. *Royal society open science*, 2020, 7(4): 200214.
- [13] YE H, LU T, XU C, et al. Liquid-phase exfoliation of hexagonal boron nitride into boron nitride nanosheets in common organic solvents with hyperbranched polyethylene as stabilizer[J]. *Macromolecular chemistry and physics*, 2018, 219(6): 1700482.
- [14] ZHAO H, DING J, YU H. The efficient exfoliation and dispersion of h-BN nanoplatelets: Advanced application to waterborne anticorrosion coatings[J]. *New journal of chemistry*, 2018, 42(17): 14433-14443.
- [15] SHEN L, ZHAO Y, WANG Y, et al. A long-term corrosion barrier with an insulating boron nitride monolayer[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2016, 4(14): 5044-5050.
- [16] LEE J, BERMAN D. Inhibitor or promoter: Insights on the corrosion evolution in a graphene protected surface[J]. *Carbon*, 2018, 126: 225-231.
- [17] YU S, WANG X, PANG H, et al. Boron nitride-based materials for the removal of pollutants from aqueous solutions: A review[J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 333: 343-360.
- [18] LIN Y, CONNELL J W. Advances in 2D boron nitride nanostructures: Nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(22): 6908-6939.
- [19] XIONG J, DI J, ZHU W, et al. Hexagonal boron nitride adsorbent: Synthesis, performance tailoring and applications[J]. *Journal of energy chemistry*, 2020, 40: 99-111.

- [19] KUMAR R, SAHOO S, JOANNI E, et al. A review on synthesis of graphene, h-BN and MoS₂ for energy storage applications: Recent progress and perspectives[J]. *Nano research*, 2019, 12(11): 2655-2694.
- [20] WANG W, CHEN M, HUANG D, et al. An overview on nitride and nitrogen-doped photocatalysts for energy and environmental applications[J]. *Composites part B: Engineering*, 2019, 172: 704-723.
- [21] DUBOIS A, DUBAR M, DEBRAS C, et al. New environmentally friendly coatings for hot forging tools[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 344: 342-352.
- [22] EMANET M, SEN Ö, TAŞKIN İ Ç, et al. Synthesis, functionalization, and bioapplications of two-dimensional boron nitride nanomaterials[J]. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 2019, 7: 363.
- [23] JIANG H, WANG Z, MA L, et al. Boron ink assisted in situ boron nitride coatings for anti-oxidation and anti-corrosion applications[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(33): 335704.
- [24] HUANG H, HUANG X, XIE Y, et al. Fabrication of h-BN-rGO@PDA nanohybrids for composite coatings with enhanced anticorrosion performance[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 130: 124-131.
- [25] YU J, ZHAO W, LIU G, et al. Anti-corrosion mechanism of 2D nanosheet materials in waterborne epoxy coatings[J]. *Surface topography-metrology and properties*, 2018, 6(3): 0340193.
- [26] GUERRA V, WAN C, DEGIRMENCI V, et al. 2D boron nitride nanosheets (BNNS) prepared by high-pressure homogenisation: structure and morphology[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(41): 19469-19477.
- [27] 刘闯, 张力, 李平, 等. 氮化硼二维纳米材料剥离制备技术研究进展[J]. *材料工程*, 2016, 44(3): 122-128.
- LIU Chuang, ZHANG Li, LI Ping, et al. Research progress in boron nitride two-dimensional nanomaterials stripping technology[J]. *Journal of materials engineering*, 2016, 44(3): 122-128.
- [28] TIAN Z, CHEN K, SUN S, et al. Crystalline boron nitride nanosheets by sonication-assisted hydrothermal exfoliation[J]. *Journal of advanced ceramics*, 2019, 8(1): 72-78.
- [29] ZHANG K, FENG Y, WANG F, et al. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-h-BN): synthesis, properties and applications[J]. *Journal of materials chemistry C*, 2017, 5(46): 11992-12022.
- [30] SUN J, LU C, SONG Y, et al. Recent progress in the tailored growth of two-dimensional hexagonal boron nitride via chemical vapour deposition[J]. *Chemical society reviews*, 2018, 47(12): 4242-4257.
- [31] MO Z, HAO Z, PING X, et al. Synthesized few-layers hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *Chinese physics B*, 2018, 27(1): 424-429.
- [32] SHI D, YANG M, CHANG B, et al. Ultrasonic-ball milling: A novel strategy to prepare large-size ultrathin 2D materials[J]. *Small*, 2020, 16(13): 1906734.
- [33] 戢炳强, 吴治平, 张平, 等. 六方氮化硼/聚合物导热复合材料研究进展[J]. *高分子通报*, 2019(9): 15-25.
- JI Bing-qiang, WU Ye-ping, ZHANG Ping, et al. Research progress of hexagonal boron nitride/polymer thermal conductive composites[J]. *Polymer bulletin*, 2019(9): 15-25.
- [34] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2011, 331(6017): 568-571.
- [35] WANG H, SU X, SONG T, et al. Scalable exfoliation and dispersion of few-layer hexagonal boron nitride nanosheets in NMP-salt solutions[J]. *Applied surface science*, 2019, 488: 656-661.
- [36] MUHABIE A A, CHENG C, HUANG J, et al. Non-covalently functionalized boron nitride mediated by a highly self-assembled supramolecular polymer[J]. *Chemistry of materials*, 2017, 29(19): 8513-8520.
- [37] WANG S, TAO B, YU S, et al. Insight into the liquid-phase exfoliation to prepare BN nanosheets[J]. *Materials letters*, 2020, 269: 127644.
- [38] ZHENG Z, ZHENG Z, COX M, et al. Surface modification of hexagonal boron nitride nanomaterials: A review[J]. *Journal of materials science*, 2018, 53(1): 66-99.
- [39] WU L, WU K, LEI C, et al. Surface modifications of boron nitride nanosheets for poly (vinylidene fluoride) based film capacitors: Advantages of edge-hydroxylation[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2019, 7(13): 7664-7674.
- [40] YU C, ZHANG J, TIAN W, et al. Polymer composites based on hexagonal boron nitride and their application in thermally conductive composites[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(39): 21948-21967.
- [41] GUERRA V, WAN C, MCNALLY T. Thermal conductivity of 2D nano-structured boron nitride (BN) and its composites with polymers[J]. *Progress in materials science*, 2019, 100: 170-186.
- [42] SONG J, DAI Z, LI J, et al. Silane coupling agent modified BN-OH as reinforcing filler for epoxy nanocomposite[J]. *High performance polymers*, 2019, 31(1): 116-123.
- [43] LI X, BANDYOPADHYAY P, KSHETRI T, et al. Novel hydroxylated boron nitride functionalized p-phenylenediamine-grafted graphene: An excellent filler for enhancing the barrier properties of polyurethane[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2018, 6(43): 21501-21515.
- [44] E Song-feng, ZHU Zhe-zhou, XIE Li-yan, et al. An integrated strategy towards the high-yield fabrication of soluble boron nitride nanosheets[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 360: 1407-1415.
- [45] HAN Z J, MURDOCK A T, SEO D H, et al. Recent progress in plasma-assisted synthesis and modification of

- 2D materials[J]. 2D materials, 2018, 5(3): 32002.
- [46] JIN H, LI Y, LI X, et al. Functionalization of hexagonal boron nitride in large scale by a low-temperature oxidation route[J]. Materials letters, 2016, 175: 244-247.
- [47] ZOU B, CHANG X, YANG J, et al. Plasma treated h-BN nanoflakes as barriers to enhance anticorrosion of acrylic coating on steel[J]. Progress in organic coatings, 2019, 133: 139-144.
- [48] MUHAMMAD M, HU S, MA R, et al. Enhancing the corrosion resistance of Q235 mild steel by incorporating poly(dopamine) modified h-BN nanosheets on zinc phosphate-silane coating[J]. Surface and coatings technology, 2020, 390: 125682.
- [49] 高世涛, 李斌, 李端, 等. 化学气相沉积六方氮化硼涂层的制备及应用[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(6): 1929-1935.
- GAO Shi-tao, LI Bin, LI Duan, et al. Preparation process and application of hexagonal boron nitride coating by chemical vapor deposition[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(6): 1929-1935.
- [50] HAN R, KHAN M H, ANGELOSKI A, et al. Hexagonal boron nitride nanosheets grown via chemical vapor deposition for silver protection[J]. ACS applied nano materials, 2019, 2(5): 2830-2835.
- [51] WEI H, XIA J, ZHOU W, et al. Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings[J]. Composites part B: Engineering, 2020, 193: 108035.
- [52] OLAJIRE A A. Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures[J]. Journal of molecular liquids, 2018, 269: 572-606.
- [53] ZHOU C, LI Z, LI J, et al. Epoxy composite coating with excellent anticorrosion and self-healing performances based on multifunctional zeolitic imidazolate framework derived nanocontainers[J]. Chemical engineering journal, 2020, 385: 123835.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] WU Y, YU J, ZHAO W, et al. Investigating the anti-corrosion behaviors of the waterborne epoxy composite coatings with barrier and inhibition roles on mild steel[J]. Progress in organic coatings, 2019, 133: 8-18.
- [57] WU Y, HE Y, CHEN C, et al. Non-covalently functionalized boron nitride by graphene oxide for anticorrosive reinforcement of water-borne epoxy coating[J]. Colloids and surfaces A—Physicochemical and engineering aspects, 2020, 587: 124337.
- [58] 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.
- [59] KAUSAR A. Polyurethane nanocomposite coatings: State of the art and perspectives[J]. Polymer international, 2018, 67(11): 1470-1477.
- [60] 李治韬, 程原, 赵本波, 等. 功能性聚氨酯在防腐涂料中研究进展[J]. 高分子通报, 2019(6): 10-17.
- LI Zhi-tao, CHENG Yuan, ZHAO Ben-bo, et al. Research progress of polyurethane anticorrosion coatings[J]. Polymer bulletin, 2019(6): 10-17.
- [61] ZHANG X, WEN J, HU B, et al. Dispersity control and anti-corrosive performance of graphene oxide modified by functionalized nanosilica in waterborne polyurethane[J]. Nanotechnology, 2020, 31(20): 205708.
- [62] LI J, GAN L, LIU Y, et al. Boron nitride nanosheets reinforced waterborne polyurethane coatings for improving corrosion resistance and antifriction properties[J]. European polymer journal, 2018, 104: 57-63.
- [63] LIU H, ZHANG H, PENG C, et al. UV-curable waterborne polyurethane dispersions modified with a trimethoxysilane end-capping agent and edge-hydroxylated boron nitride[J]. Journal of coatings technology and research, 2019, 16(5): 1479-1492.
- [64] 林锐, 刘朝辉, 林壮文, 等. 水性丙烯酸涂料的改性及其功能化应用研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 133-140.
- LIN Rui, LIU Zhao-hui, LIN Zhuang-wen, et al. Research progress of modification and functional application of waterborne acrylic coating[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 133-140.
- [65] LI H, WANG J, YANG J, et al. Large CeO_2 nanoflakes modified by graphene as barriers in waterborne acrylic coatings and the improved anticorrosion performance[J]. Progress in organic coatings, 2020, 143: 105607.
- [66] FAN Y, YANG H, FAN H, et al. Corrosion resistance of modified hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets doped acrylic acid coating on hot-dip galvanized steel[J]. Materials, 2020, 13(10): 2340.