

石墨烯/环氧树脂复合涂层的 γ 射线辐照 损伤及其腐蚀防护性能

夏伟¹, 王涛¹, 宋力¹, 龚浩¹, 郭虎¹,
范晓莉¹, 高斌¹, 赵军², 何建平¹

(1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016; 2. 江苏法尔胜新日制铁缆索有限公司, 江阴 214445)

摘要: 用硅烷偶联剂对石墨烯表面进行修饰, 制备石墨烯/环氧树脂复合涂层。通过交流阻抗(EIS)和塔菲尔极化曲线(Tafel slope)等电化学方法分析复合涂层经伽马射线辐照后的腐蚀防护性能。采用电子自旋共振(ESR)和傅里叶红外光谱分析仪(FTIR)等测试复合涂层的 γ 射线辐照损伤, 探索了石墨烯在环氧树脂中抗辐照损伤的作用机理。Tafel 结果显示复合涂层经 280 kGy 辐照后, 腐蚀电流为 6.140×10^{-9} A/cm², 而纯环氧树脂涂层的腐蚀电流则为 1.340×10^{-8} A/cm², 说明石墨烯可以使复合涂层保持较好的腐蚀防护性能。ESR 分析表明, 复合涂层中的石墨烯可以降低环氧树脂基体在 γ 射线辐照过程中产生的过氧自由基, 表明石墨烯可有效吸收辐照过程中的自由基。辐照前后复合涂层的 FT-IR 图谱没有发生明显变化, 说明石墨烯有效降低了伽马射线对环氧树脂的结构损伤。因此, 可以认为石墨烯能够减缓环氧树脂在高压辐照环境中的老化, 从而延长其使用寿命。

关键词: 硅烷偶联剂; 石墨烯; 复合材料; γ 射线辐照; 腐蚀防护性能; 自由基

中图分类号: O646 文献标识码: A

Graphene/Epoxy Composite Coating Damage under γ -ray Irradiation and Corrosion Protection

XIA Wei¹, WANG Tao¹, SONG Li¹, GONG Hao¹, GUO Hu¹,
FAN Xiao-Li¹, GAO Bin¹, ZHAO Jun², HE Jian-Ping¹

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;
2. Jiangsu Fasten Nippon Steel Cable Co., Ltd, Jiangyin 214445, China)

Abstract: Polymer networks like epoxy resin, as common protection materials, always experience radiolytic oxidation degradation under gamma irradiation environment. To avoid this, we report a scheme to synthesis EPTES modified graphene oxide, and incorporate it into the epoxy resin, followed by thermal polymerization, then obtain a graphene/epoxy composite coating. Electrochemical tests were performed to prove the influence of γ -ray on a anti-corrosion properties of the Graphene/epoxy composite coating. electron spin resonance (ESR) and Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR) were used to evaluate the damage degree under the gamma irradiation, as well as to confirm its mechanism of graphene in the epoxy resin matrix during the irradiation. The result of Tafel slope showed that the corrosion current of GEP was 6.140×10^{-9} A/cm², smaller than neat epoxy, indicating a better anti-corrosion property of the graphene/epoxy composite coating after 280 kGy irradiation. This findings pointed that

收稿日期: 2017-03-30; 收到修改稿日期: 2017-05-06

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(11575084); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

National Natural Science Foundation of China (11575084); Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD)

作者简介: 夏伟(1989-), 男, 博士研究生. E-mail: xiaweifriend@163.com

通讯作者: 何建平, 教授. E-mail: jianph@nuaa.edu.cn

graphene possesses anti-corrosion property under 280 kGy irradiation. The electron spin resonance and FT-IR detection show that graphene act as radical scavenger, thus decrease damage from gamma irradiation, and slow down ageing process of the coating under the gamma irradiation.

Key words: EPTES; graphene; composite; γ -ray irradiation; anti-corrosion property; radical

随着我国综合国力不断提升,核动力舰船经常需要赴远海维护主权或者进行科研考察等工作。由于续航里程长,设备与仪器可靠性要求高,需要考虑高温、高湿、高盐分以及高能射线(如 γ 射线)等对防护涂层的损伤。通常采用具有较好防护性能的环氧树脂作为金属表面保护涂层^[1]。但是,面对新的环境需求,该涂层的金属防护性能仍显不足,需要对树脂进行必要的复合改性,进一步提高复合涂层在复杂环境中的综合防护能力。

石墨烯是由单层碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的二维蜂窝状结构^[2-3],其基本单元是较为稳定的六元环状结构,是目前被广泛研究的二维材料。石墨烯具有诸多特殊性质,如较高的导热率($5000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[4],较大的比表面积($2630\text{ m}^2/\text{g}$)^[5]以及超强的机械性能^[6]。石墨烯衍生物—氧化石墨烯表面具有丰富的含氧官能团,容易被有机链状分子修饰,获得表面官能团化的石墨烯^[7]。在核应用领域,石墨烯同样受到高度关注,如 Zan 等^[8]通过剂量为 $9.2\times 10^{12}\text{ e}/\text{nm}^2$ 高能电子束对石墨烯/ MoS_2 /石墨烯“三明治”结构复合材料进行辐照,结果发现,石墨烯可以有效减少高能电子束对 MoS_2 中间层的破坏,说明石墨烯提高了结构强度,使其具有更好的稳定性;Kolanthai 等^[9]使用 25 kGy、50 kGy 剂量的 γ 射线对石墨烯改性聚乙烯复合材料进行辐照,实验结果表明相对于纯聚乙烯样品,石墨烯改性聚乙烯复合涂层不仅可以有效维持复合材料的硬度以及力学强度,而且石墨烯可以保持聚乙烯基体在辐照环境中的交联程度,减少 γ 射线对复合涂层影响。Hurt 等^[10]通过 EPR 和 UV-Vis 研究紫外线辐照产生 $\text{OH}\cdot$ 自由基对石墨烯基复合材料影响,实验结果表明由于石墨烯具有较大比表面积,从而具有一定吸收 $\text{OH}\cdot$ 自由基能力,减缓 $\text{OH}\cdot$ 自由基氧化降解复合材料的速率,从而延长了材料寿命。Zhang 等^[11]通过圆二色谱等实验方法证明石墨烯表面缺陷可以吸附 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等含氧自由基,石墨烯表面含氧基团如醌类结构通过单电子还原为半醌类结构来消耗 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基,最终猝灭含氧自由基。

本工作利用 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(EPTES)对氧化石墨烯表面进行改性,再将其均匀分散至环氧树脂基体中,得到功能化石墨烯/环氧树

脂复合涂层(FGO/EP),使其在环氧树脂基体中达到较为优异的分散效果,利用电化学和 ESR 等测试分析方法,研究该复合材料在经受一定剂量伽马射线辐照之后的腐蚀防护性能变化,分析石墨烯在此过程中的作用机理。

1 实验方法

1.1 改性氧化石墨烯的制备

采用 Hummers 法^[12]制备氧化石墨烯(GO)。称取 10 mg 的 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(EPTES)分散到水和乙醇的混合液中,水和乙醇体积比为 3:1,通过冰醋酸调节混合溶液 pH 到 3.5,搅拌 15 min,直至得到均匀溶液。称取 100 mg 制备得到的 GO 加入到 EPTES 溶液中,超声搅拌 2 h,再将上述溶液油浴加热至 80°C ,并加热搅拌 24 h,最后真空抽滤,并使用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次,将抽滤得到的滤饼室温真空干燥 24 h,烘干后充分研磨并储存。

1.2 改性氧化石墨烯/环氧树脂复合涂层的制备

将 25 mg FGO 分散至 7 mL 正丁醇中超声搅拌 3 h,再加入到 10 g 双酚 A 环氧树脂(DGEBA)中搅拌 24 h。加入 3 g 固化剂聚醚胺(POPA)后,继续搅拌 30 min,常温真空环境中静置 30 min,得到石墨烯/环氧树脂油墨状材料。使用 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 碳钢片作为涂膜基体,并使用 400[#]、800[#]、1000[#] 砂纸逐级打磨,再用去离子水冲洗 3 次,吹干,丙酮浸泡 3 h 除油,最后用乙醇冲洗 3 次并烘干处理。使用匀胶机将油墨状 FGO/EP 旋涂至经过处理的 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 碳钢片上,在 60°C 固化 8 h,再在 150°C 梯度固化 30 min,最后得到均匀的石墨烯/环氧树脂复合涂层(厚度约为 $15\text{ }\mu\text{m}$)。

1.3 测试方法

将涂覆 FGO/EP 样品和无 FGO 的纯环氧树脂(Neat Epoxy, EP)涂覆样品(对比样品)置于 Co^{60} 辐照环境中,辐照剂量为 280 kGy,辐照环境温度为 25°C 。

采用美国普林斯顿公司的 1287&1260 电化学工作站和传统的三电极测试系统进行电化学测试,其

中涂有涂层的试样为工作电极, 参比电极用饱和甘汞电极, 有效工作面积为 1 cm^2 , 辅助电极为 2 cm^2 的铂电极。将试件装入电解池后, 向电解池内加入约占其容量 $2/3$ 的 3.5% NaCl 溶液。将电解池中的参比电极、工作电极、辅助电极与仪器接通。在自腐蚀电位下测试涂装试样的交流阻抗, 频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$, 交流正弦波振幅为 10 mV , 采用 ZSimpwin 软件进行阻抗谱拟合; 在自腐蚀电位 $\pm 0.3 \text{ V}$ 下测试涂装试样的塔菲尔极化曲线, 扫描速率为 1 mV/s 。

为了研究伽马射线对涂层性能及涂层破坏的过程, 首先用一定剂量辐照(280 kGy) FGO/EP 和 EP, 再将其置于电解池 NaCl 溶液中浸泡 30 min , 最后进行电化学测试。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1(a)为用 Hummers 法制备氧化石墨并经 EPTES 修饰的流程示意图。图 1(b)为 GO 修饰后的 SEM 照片, 图 S1 中未经修饰 GO 片层堆叠严重, EPTES 修饰改善了石墨烯的分散性。图 1(c)为用 EPTES 修饰前后的 FT-IR 对比图谱, GO 的 FT-IR 图谱中位于 3394 cm^{-1} 处峰对应酚羟基伸缩振动, 1229 cm^{-1} 处峰对应烷氧醚类上的 C-O 拉伸振动, 810 cm^{-1} 处峰对应环氧基团上伸缩振动, 1724 cm^{-1} 处峰对应 GO 表面特征官能团羧基的平面角振动, 1387 cm^{-1} 处峰对应 C-OH 拉伸振动, 1249 cm^{-1} 处峰

对应 C-O 伸缩振动, 3406 cm^{-1} 处峰对应羟基自由基拉伸振动。经过 EPTES 修饰后的 FGO, 在 810 cm^{-1} 处出现了环氧基团吸收峰, 不同于 GO 是在 1154 cm^{-1} 处出现了明显的 Si-O-C 特征吸收峰, 这归因于硅烷偶联剂 KH-560 经水解与氧化石墨烯羧基的缩合反应, 且在 2919 cm^{-1} 处出现了长链烷基基团伸缩振动, FT-IR 结果表明 FGO 表面已经成功被 EPTES 修饰(硅烷偶联剂缩合机理见图 S2)。图 1(d)为 GO 修饰前后的 XRD 图谱, GO 修饰前的主峰 2θ 为 11.74° , 修饰后的 FGO 主峰 2θ 为 10.45° , 发生了一定程度的负向移动。通过布拉格方程^[12]计算可知层间距由 0.75 nm 增加到 0.84 nm , 表明在 EPTES 修饰过程中, GO 纳米片层表面含氧官能团与 EPTES 发生了反应, GO 纳米片层之间官能团的增加, 一定程度上扩大了 GO 纳米片层之间的距离^[13]。图 1(e)为经过修饰的 FGO 的 TEM 照片, 可以发现 FGO 分散均匀, 没有明显的堆叠现象。修饰前后的 GO 和 FGO 在环氧树脂正丁醇分散液中进行室温稳定性试验。图 1(e)数码照片显示, 未经过修饰的 GO 树脂溶液存放一周后出现分层现象, 而经过修饰的 GO 树脂溶液存放 30 d 后未见明显分层, 说明 EPTES 对 GO 表面改性修饰提高了 GO 在 EP 中的分散稳定性。

采用 POPA 为固化剂, 通过热固法制备 FGO/EP 复合材料, 并将 FGO/EP 复合材料超薄切片。图 2 为不同放大倍数的 FGO/EP 超薄切片 TEM 照片, 从图中可以观察到, 经过 EPTES 修饰的 FGO 在 EP 基体中分散效果良好, 可以均匀铺展成二维片状, 没有出现明显团聚。

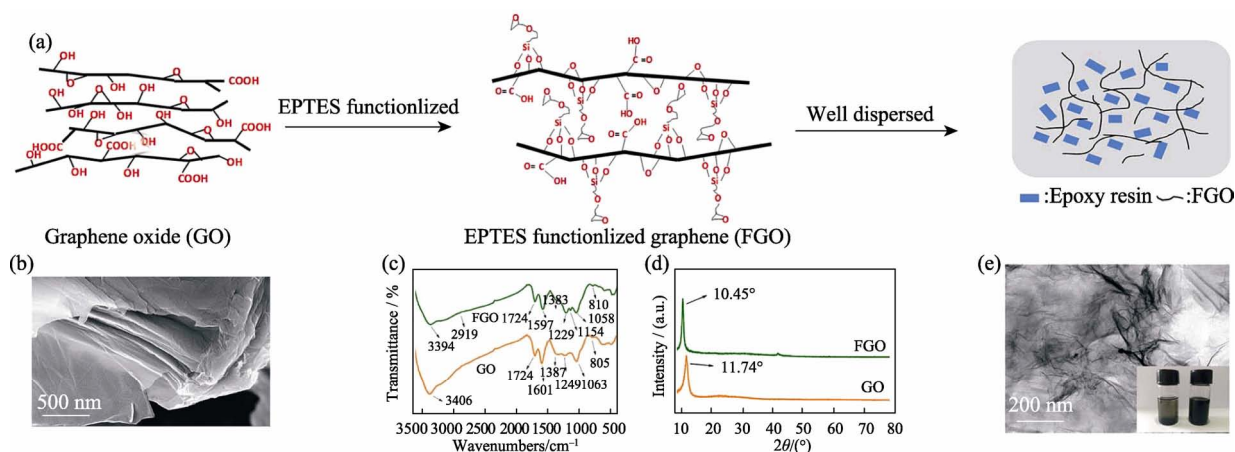


图 1 (a)GO 表面修饰及修饰流程示意图, (b)GO 经过修饰的 SEM 照片, (c)FGO 和 GO 的 FT-IR 图谱, (d)FGO 和 GO 的 XRD 图谱和(e)GO 经过修饰的 TEM 照片和实物照片

Fig. 1 (a) Schematics of EPTES functionalized graphene oxide preparation, (b) SEM image of functionalized graphene oxide, (c) FT-IR spectra of GO and FGO, (d) The wide-angle X-ray diffraction (XRD) patterns of GO and FGO and (e) TEM image of FGO & Photographs of GO and FGO dispersion in epoxy matrix. All the photographs were taken 30 d after their preparation, left: unmodified GO; right: FGO modified by EPTES

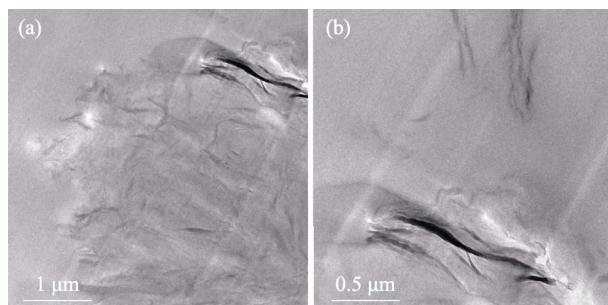


图 2 FGO/EP 样品超薄切片的(a)低倍和(b)高倍 TEM 照片

Fig. 2 (a) Low and (b) high magnification TEM images of ultrathin section of GEP/0.25% FGO nanocomposite

图 3 为 280 kGy 辐照前后纯 EP 涂层和 FGO/EP 复合涂层表面的 SEM 照片, 从图中可以观察到, 未经 γ 射线辐照时, 纯 EP 和 FGO/EP 涂层表面较为光滑平整, 没有出现明显凹凸的状态。图 3(c), 经受 280 kGy 辐照后, FGO/EP 复合涂层表面虽然出现部分损伤, 但是并不明显, 说明在辐照过程中石墨烯对树脂基体寿命起到了明显的增强作用。对比发现, 经过 γ 射线 280 kGy 辐照之后, 图 3(d)纯 EP 涂层中出现大量鼓包状物质, 表明 γ 射线对纯环氧树脂涂层造成了严重破坏, EP 涂层表面出现大量缺陷和损伤。

2.2 电化学分析

图 4(a)为未经辐照样品的 Nyquist 图, 样品浸泡 30 min 后, 表现为一个完整圆弧, 表明电解液并未穿透涂层到达金属/涂层界面处。加入的 FGO 在 EP 基体中形成 3D 网络状结构, 在一定程度上降低了膜层电阻, 所以 FGO/EP 复合涂层电阻小于纯 EP 涂层电阻, 其等效电路如图 4(e)所示, CPE 为涂层电

容, R_c 为涂层电阻。图 4(c)为经过 280 kGy 辐照样品的 Nyquist 图, 其中纯 EP 涂层出现两个时间常数。这是由于树脂本身在固化过程中产生很多细微孔道^[14], 而且高能射线对树脂基体产生大量辐照损伤导致空隙变大增多, 使电解液快速渗透入涂层中, 接触并到达金属/涂层界面处, 最终使涂层鼓泡并且失效。FGO/EP 复合涂层在经过 280 kGy 辐照后, 出现 Warburg 阻抗, 证明电解液渗透到涂层中, 但是没有接触金属/涂层界面, 表明加入 FGO 可以减少伽马射线对树脂基体损伤, 同时 FGO 二维片层结构可以增加腐蚀物质扩散距离^[15]。结合图 4(d)塔菲尔曲线和表 1 数据可以看出, FGO/EP 复合涂层相比于纯 EP 涂层具有更正的腐蚀电位和更小的腐蚀电流。以上数据证明 FGO/EP 复合涂层相比于纯 EP 涂层在伽马射线环境中表现出更优异的腐蚀防护性能。

2.3 机理探索与讨论

在辐照过程中, 树脂被激发产生大量自由基, 导致树脂涂层中发生辐照交联或者辐照降解等现象, 对涂层产生严重的破坏, 最终影响涂层的腐蚀防护性能^[16]。通过 ESR 等方法(图 5), 分析树脂涂层辐照过程中产生的自由基的种类, 并分析石墨烯含量对自由基数量的影响, 从而探讨在辐照过程中, 石墨烯在树脂基体中的作用机理。可以通过下列公式^[17]得到体系中自由基的相对浓度:

$$I \propto Y_m (\Delta H_{pp})^2 \quad (1)$$

$$\Delta E = g\beta H \quad (2)$$

公式(1)中 $2Y_m$ 代表图 5 中峰与峰之间的峰值振幅, ΔH_{pp} 表示的是一对峰的最大振幅处的相对磁矩宽度, I 可以用来表示体系中自由基相对浓度的大小。通过公式(2)可以计算得到 g 值, g 值被称为顺磁性电子或者空穴特性的因子, 一般为 2 左右, ΔE 为外场能量, β 为波尔磁矩, 其值为 9.27314×10^{-21} erg·gauss⁻¹, 且每一个 g 值都代表一种自由基。图 5 中较明显的一对分裂峰, 通过公式(2)计算并得到 g 值为 2.0033, 通过和文献[17]中 g 值对比, 辐照基体产生的自由基属于过氧自由基。

从图 5 中可以发现 EP 和 FGO/EP 复合材料经过 280 kGy 辐照后, 两种材料中都生成了一定数量的自由基, 说明伽马射线对基体都造成了损伤。对比 ESR 峰振幅强弱发现, 样品 FGO/EP 的 I 值相比于 EP 减弱很多, 表明 FGO/EP 复合材料中自由基的数量相对较少。在伽马辐照的过程中, 容易发生辐照断链反应, 从而产生大量的碳自由基, 碳自由基是一种非常活泼的自由基, 并迅速和涂层中残余的氧气分子进行反应生成过氧自由基^[18-19], 然后导

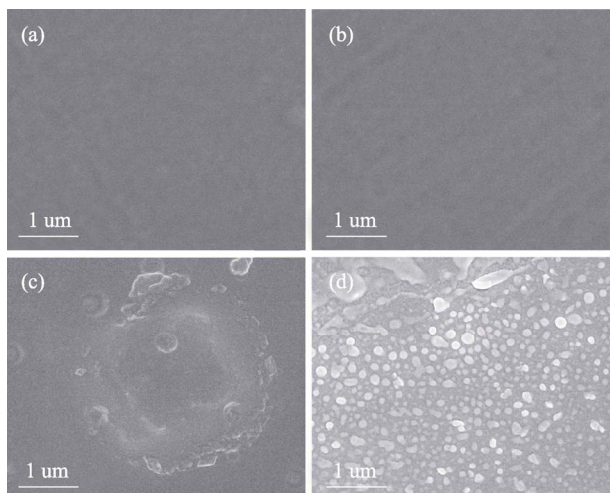


图 3 未经辐照 EP 样品(a)和 FGO/EP 样品(b)表面 SEM 照片, 经过 280 kGy 剂量辐照后 FGO/EP 样品(c)和 EP 样品(d)表面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the surface of neat epoxy (a) and FGO/EP (b) without gamma irradiation, and the surface of EP(c) FGO/EP(d) after 280 kGy gamma irradiation

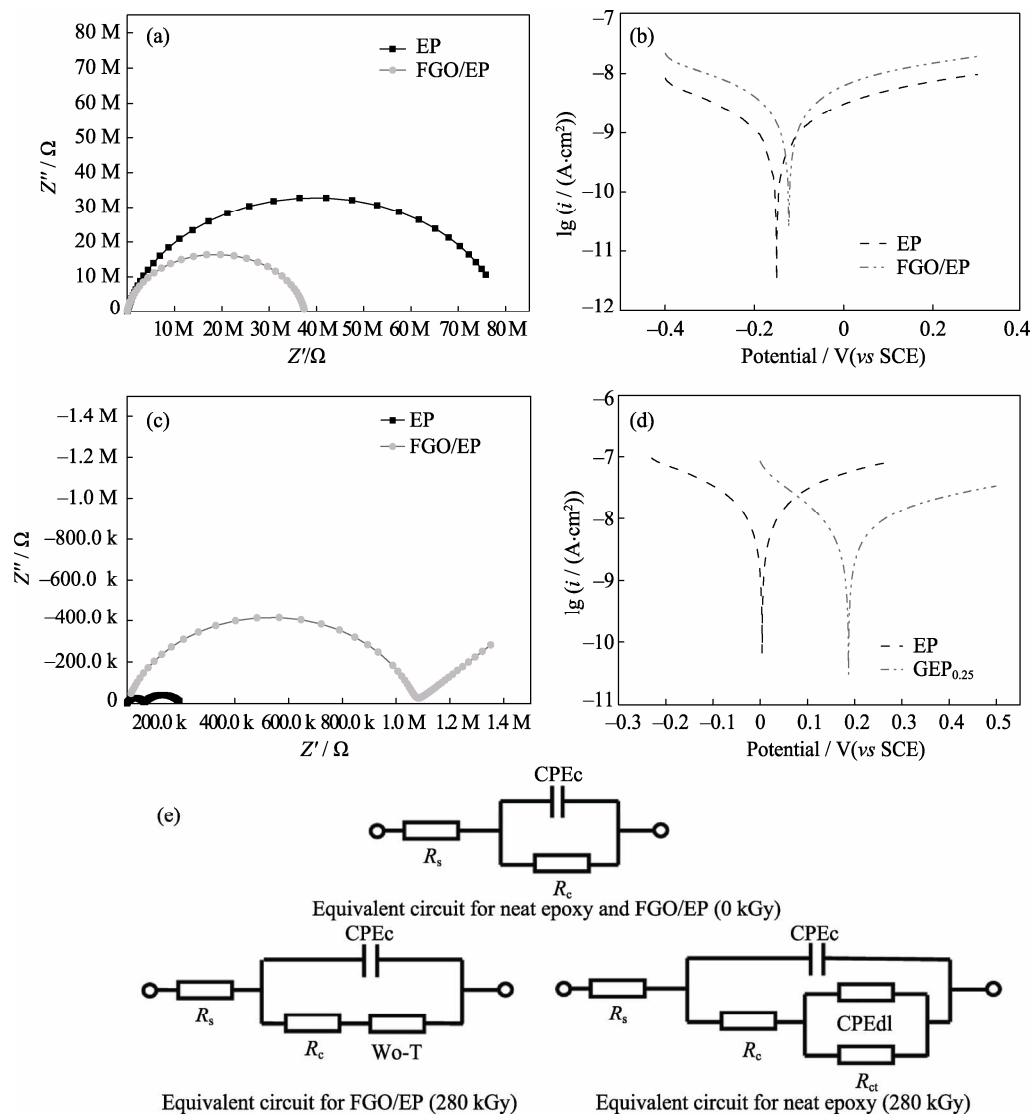


图 4 辐照剂量为 0 kGy 时样品的 Nyquist 图(a)和塔菲尔曲线图(b), 辐照剂量为 280 kGy 时样品的 Nyquist 图(c)和塔菲尔曲线图(d), 及其对应的等效电路图(e)

Fig. 4 Nyquist plots (a) and potentiodynamic polarization curves (b) of neat epoxy, FGO/EP before (c) and after (d) 280 kGy irradiated, with (e) equivalent circuits used for fitting from Nyquist plots

表 1 EP, FGO/EP 两种样品辐照前后腐蚀电流和腐蚀电位变化

Table 1 Change of corrosion current density (i_{corr}) and corrosion potentials (E_{corr}) values before and after 280 kGy irradiation

Sample	E_{corr}/mV (vs.SCE)	$i_{corr}/(A \cdot cm^2)$
EP-0 kGy	-0.148	9.756×10^{-10}
FGO/EP-0 kGy	-0.124	2.415×10^{-9}
EP-280 kGy	0.003	1.340×10^{-8}
FGO/EP-280 kGy	0.187	6.140×10^{-9}

致涂层迅速氧化老化, 最终丧失腐蚀防护性能。图 5 结果证明 EP 基体中分散的石墨烯可以有效地吸附自由基, 减少自由基在树脂基体中数量, 从而减缓基体氧化老化, 保持其腐蚀防护性能。多篇文献^[20-23]提出石墨烯表面的缺陷结构是吸收自由基的关键因素。

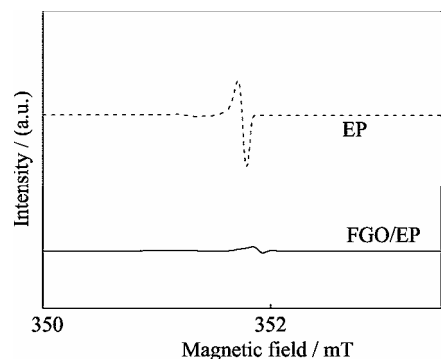


图 5 纯环氧树脂(EP)和 FGO/EP 复合材料经过 280 kGy 辐照后 ESR 图

Fig. 5 X-band ESR spectra measured at RT of neat epoxy, FGO/EP samples after 280 kGy irradiation

图 6 是 FGO/EP 和 EP 经过 280 kGy 剂量辐照前后的 FT-IR 对比图谱, 在 800~1000 cm^{-1} 红外波谱范围内, 900 cm^{-1} 通常为树脂长链上的环氧基团特征

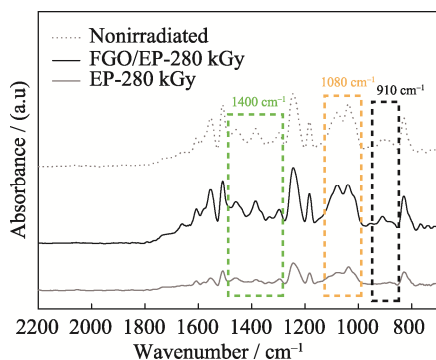


图 6 EP 和 FGO/EP 复合材料经过 280 kGy 辐照后 FT-IR 图谱

Fig. 6 FT-IR spectra of EP, FGO/EP samples during radiation environment normalized after 280 kGy irradiation

吸收峰, 1080 cm^{-1} 为 C-O 拉伸振动峰, $1500\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 处为 CH_3 、 CH_2 的弯曲振动峰; 经过图 6 中三种样品对比, 发现 EP 和 FGO/EP 在这三段红外吸收强度都弱于未辐照样品, 证明两种样品在 280 kGy 剂量辐照过程中都发生了不同程度的辐照断链现象^[24], 导致了不同程度的辐照损伤; 但是 EP 损伤程度要远比 FGO/EP 严重, 表明石墨烯对环氧树脂基体改性可以显著降低伽马射线对基体的损伤。

3 结论

利用硅烷偶联剂对石墨烯表面进行修饰, 制备石墨烯/环氧树脂复合涂层。TEM 照片表明石墨烯在环氧树脂基体中分散性较好。通过 EIS 和 Tafel slope 等电化学方法分析得到复合涂层经过 280 kGy 剂量 γ 射线辐照后, 相比纯环氧树脂涂层具有较小的腐蚀电流, 更正的腐蚀电位, 更大的涂膜阻抗, 表明这种复合涂层在 γ 射线辐照环境中具有更好的防护性能。ESR 分析表明, 复合涂层中的石墨烯可以降低环氧树脂基体在 γ 射线辐照过程中产生的过氧自由基, 表明石墨烯可以有效吸收辐照过程中的自由基。辐照后复合涂层的 FT-IR 图谱变化程度较小, 说明石墨烯有效降低了伽马射线对环氧树脂的结构损伤。

参考文献:

- [1] SUZUKI N, ZAKARIA M B, CHIANG Y D, *et al.* Thermally stable polymer composites with improved transparency by using colloidal mesoporous silica nanoparticles as inorganic fillers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**(20): 7427–7432.
- [2] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene. *Nature Mater.*, 2007, **6**(3): 183–191.
- [3] NOVOSELOV K, GEIM A K, MOROZOV S, *et al.* Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, **438**(7065): 197–200.
- [4] LIU B, REDDY C, JIANG J, *et al.* Morphology and in-plane thermal conductivity of hybrid graphene sheets. *Appl. Phys. Lett.*,

- 2012, **101**(21): 211909.
- [5] TAN Z, CHEN G, ZHU Y, *et al.* Carbon-based supercapacitors produced by the activation of graphene. *Nanocarbons for Advanced Energy Storage*, 2015, **332**(6037): 211–225.
- [6] LEE C, WEI X, KYSTAR J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, **321**(5887): 385–388.
- [7] LIU Q, LI Z F, LIU Y, *et al.* Graphene-modified nanostructured vanadium pentoxide hybrids with extraordinary electrochemical performance for Li-ion batteries. *Nat. Commun.*, 2015(6): 6127.
- [8] ZAN R, RAMASSE Q M, JALIL R, *et al.* Control of radiation damage in MoS_2 by graphene encapsulation. *ACS Nano*, 2013, **7**(11): 10167–10174.
- [9] KOLANTHAI E, BOSE S, BHAGYASHREE K S, *et al.* Graphene scavenges free radicals to synergistically enhance structural properties in a gamma-irradiated polyethylene composite through enhanced interfacial interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**(35): 22900–22910.
- [10] QIU Y, WANG Z, OWENS A C, *et al.* Antioxidant chemistry of graphene-based materials and its role in oxidation protection technology. *Nanoscale*, 2014, **6**(20): 11744–11755.
- [11] ZHANG C, CHEN S, ALVAREZ P J J, *et al.* Reduced graphene oxide enhances horseradish peroxidase stability by serving as radical scavenger and redox mediator. *Carbon*, 2015, **94**: 531–538.
- [12] HUMMERS JR W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**(6): 1339.
- [13] MONSHI A, FOROUGHI M R, MONSHI M R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2012, **2**(3): 154–160.
- [14] ATTA A M, NASSAR I F, BEDAWY H M. Unsaturated polyester resins based on rosin maleic anhydride adduct as corrosion protections of steel. *Reactive and Functional Polymers*, 2007, **67**(7): 617–626.
- [15] CHANG K C, HSU M H, LU H I, *et al.* Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel. *Carbon*, 2014, **66**: 144–153.
- [16] KANG P H, PARK J S, NHO Y C. Effect of electron beam and γ -ray irradiation on the curing of epoxy resin. *Macromolecular research*, 2002, **10**(6): 332–338.
- [17] MARRALE M, LONGO A, PANZEC A S, *et al.* ESR response of phenol compounds for dosimetry of gamma photon beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2014, **339**: 15–19.
- [18] JAHAN M, WANG C, SCHWARTZ G, *et al.* Combined chemical and mechanical effects on free radicals in UHMWPE joints during implantation. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1991, **25**(8): 1005–1017.
- [19] O'NEILL P, BIRKINSHAW C, LEAHY J, *et al.* The role of long lived free radicals in the ageing of irradiated ultra high molecular weight polyethylene. *Polym. Degrad. Stabil.*, 1999, **63**(1): 31–39.
- [20] KATAEV E Y, ITKIS D M, FEDOROV A V, *et al.* Oxygen reduction by lithiated graphene and graphene-based materials. *ACS Nano*, 2015, **9**(1): 320–326.
- [21] QIU Y, WANG Z, OWENS A C, *et al.* Antioxidant chemistry of graphene-based materials and its role in oxidation protection technology. *Nanoscale*, 2014, **6**(20): 11744–11755.
- [22] BANHART F, KOTAKOSKI J, KRASHENINNIKOV A V. Structural defects in graphene. *ACS Nano*, 2010, **5**(1): 26–41.
- [23] KHOLMANOV I, CAVALIERE E, CEPEK C, *et al.* Catalytic chemical vapor deposition of methane on graphite to produce graphene structures. *Carbon*, 2010, **48**(5): 1619–1625.
- [24] GALANT C, FAYOLLE B, KUNTZ M, *et al.* Thermal and radio-oxidation of epoxy coatings. *Prog. Org. Coat.*, 2010, **69**(4): 322–329.

石墨烯/环氧树脂复合涂层的 γ 射线辐照损伤及其腐蚀防护性能

夏 伟¹, 王 涛¹, 宋 力¹, 龚 浩¹, 郭 虎¹,
范晓莉¹, 高 斌¹, 赵 军², 何建平¹

(1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016; 2. 江苏法尔胜新日制铁缆索有限公司, 江阴 214445)

Graphene/Epoxy Composite Coating Damage under γ -ray Irradiation and Corrosion Protection

XIA Wei¹, WANG Tao¹, SONG Li¹, GONG Hao¹, GUO Hu¹,
FAN Xiao-Li¹, GAO Bin¹, ZHAO Jun², HE Jian-Ping¹

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;
2. Jiangsu Fasten Nippon Steel Cable Co., Ltd, Jiangyin 214445, China)

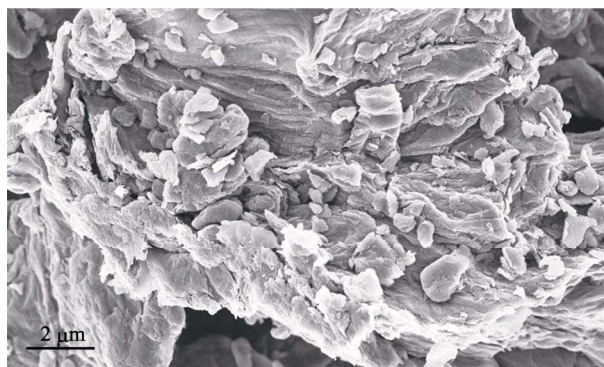


图 S1 未经修饰的石墨 SEM 照片

Fig. S1 SEM image of graphene oxide without functionalization

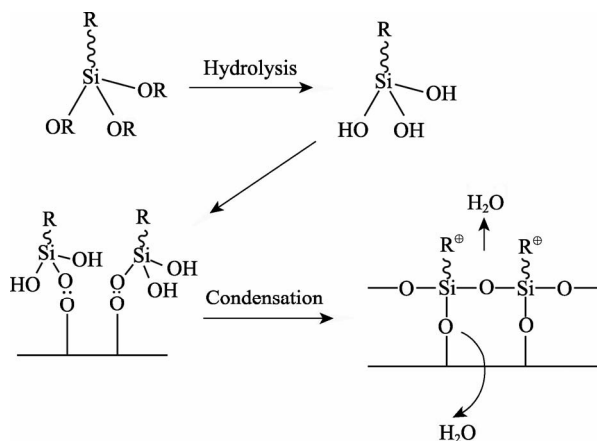


图 S2 EPTES 偶联机理示意图

Fig. S2 Coupling mechanism of EPTES