涂料与涂装

苯胺三聚体固化环氧树脂制备防腐蚀涂层及其性能研究

陈郁栋[1,2]，曾志翔[1]，彭叔森[1]，乌学东[1]，薛群基[1]

（1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点试验，浙江 宁波 315201；2. 中国科学院大学，北京 100049）

摘 要：目的 考查苯胺三聚体（AT）添加量对涂层防腐蚀性能的影响。**方法** 自制苯胺三聚体，以苯胺三聚体和异佛尔酮二胺（IPD）为共固化剂，制备环氧涂层。对苯胺三聚体的化学结构进行表征，对涂层的表面微观形貌进行观察，通过电化学手段及盐雾实验评价涂层的防腐蚀效果。**结果** 苯胺三聚体的加入使得环氧树脂涂层的防腐蚀性能有明显提升，并且苯胺三聚体的含量越高，涂层防腐蚀效果越好。对于不加传统固化剂的涂层，由于固化效果不佳，会导致防腐性能骤减。**结论** 使用 AT 与 IPD 共固化环氧树脂涂层，当固化剂中 AT 的摩尔分数为 80% 时，涂层具有最佳的性能。

关键词： 苯胺；防腐蚀；环氧树脂；苯胺三聚体

中图分类号： TG174.46 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2014)03-0158-05

Preparation and Properties of Epoxy Resin Anticorrosive Coating Cured by Aniline Trimer

CHEN Yu-dong[1,2], *ZENG Zhi-xiang*[1], *PENG Shu-sen*[1], *WU Xue-dong*[1], *XUE Qun-ji*[1]

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: Objective To study the influence of the amount of aniline trimer on the corrosion resistance of the coating. **Methods** Epoxy coating was cured by aniline trimer (AT) and isophorone dianime (IPD). The chemical structure of aniline trimer was characterized by IR and NMR. The surface morphology of coating was observed by SEM. The anticorrosion ability of the coating was evaluated by electrochemical method and salt spray test. **Results** The anticorrosion ability of the coating was improved by the addition of AT, and the anticorrosion ability increased with the increasing AT content. However, curing by solely AT destroyed the structure of the coating which reduced the anticorrosion effect. **Conclusion** The results demonstrated that the best anticorrosion ability was obtained when the weight ratio of AT/IPD was 4∶1.

KEY WORDS: aniline; anticorrosion; epoxy resin; aniline trimer

收稿日期： 2014-03-18；**修订日期：** 2014-04-03

Received: 2014-03-18; **Revised**: 2014-04-03

基金项目： 国家自然科学基金资助项目（51105356，51335010）

Fund: Supported by National Nature Science Foundation of China (51105356, 51335010)

作者简介： 陈郁栋（1987—），男，浙江浦江人，硕士，主要研究方向为聚苯胺防腐涂层改性。

Biography: CHEN Yu-dong (1987—), Male, from Pujiang, Zhejiang, Master, Research focus: polyaniline anticorrosion coating.

在海洋环境中,腐蚀对工件破坏所造成的损失巨大,是海洋经济的大敌,防腐材料的研究和应用显得尤为重要。早期海洋防腐蚀主要是利用物理包覆作用,将橡胶、树脂类材料包覆于工件外部,以隔绝海洋环境与内部金属的接触,但防护效果有限[1—2];也有人利用金属活动性的差异,通过牺牲阳极的方法保护金属工件;还有人将有机涂层通过化学键结合到无极金属表面,以达到防腐效果[3—4]。涂料是目前的主流防腐方法,导电高分子作为防腐蚀涂层或传统有机涂层中的防腐添加剂,其应用也备受关注。

聚苯胺(PANI)是一种重要的导电高分子材料[5—11],但刚性结构使得其溶解性及加工性能非常差,不溶、不熔的特点使它在应用方面受到严重限制[5,12—13]。目前改善聚苯胺溶解性能的手段主要有三种:一是向聚苯胺中掺杂与有机溶剂相容性较好的组分[12—13];二是在聚苯胺链段中引入含有亲水、推电子基团的侧链,以及在主链上通过共聚引入刚性较小的链段,从而缓解聚合物整体主链的刚性[7];三是缩短苯胺链段的长度,在保留聚苯胺链段中有效链段,即苯环、醌环交替结构的同时,减小聚合度,使其与溶剂的相容性大大增强[14]。低聚物、小分子齐聚物在保留聚苯胺电活性的同时,还具有好的溶解性能和反应活性,但低聚物、齐聚物不易成膜,故多与环氧树脂、聚氨酯树脂等传统成膜物配合使用[14]。

文中以苯胺三聚体(AT)和异佛尔酮二胺(IPD)为固化剂制备环氧涂层,研究其防腐蚀性能,并考查 AT 添加量对涂层防腐蚀性能的影响。

1　实验

1.1　苯胺三聚体的合成

苯胺三聚体按照文献[14]报道的方法合成。将 2.956 g 对苯二胺硫酸盐、1.853 g 苯胺(减压蒸馏提纯)、150 mL HCl 溶液(1 mol/L)加入到装有磁子的圆底烧瓶中,并置于-5 ℃冰盐浴中冷却。另外称取 4.541 g 过硫酸铵溶于 50 mL HCl 溶液(1 mol/L)中,通过滴液漏斗将其以约 1 滴/秒的速度缓慢滴加到上述反应溶液中,待滴加完毕后,继续搅拌 1 h。反应结束后,将产物倒入布氏漏斗中进行抽滤,并用提前预冷至 0 ℃的 1 mol/L HCl 溶液清洗,然后用大量去离子水清洗,获得墨绿色固体产物。先用 10%(质量分数)的氨水洗涤该产物,再用大量去离子水清洗,最后置于真空烘箱中在 70 ℃烘干,得到紫红色固体产物。合成所用的试剂均为分析纯。

1.2　环氧防腐蚀涂层的制备

将铁片置于盐酸中浸泡半小时,以除去表面氧化物杂质,取出后用去离子水清洗,擦干,备用。

E51 环氧树脂的环氧值为 0.5 mol/100 g。按照表 1 中的配比称取各组分,溶于 10 mL 二甲基亚砜(DMSO,分析纯)中,搅拌混合均匀后,用滴管滴至处理好的铁片上,使其均匀流平。将样品置于 50 ℃真空烘箱中加热 2 h,再升温至 120 ℃加热 1 h,最后升温至 140 ℃保温半小时,取出。根据配比的不同,可以获得多组涂层试样。

表 1　环氧防腐蚀涂层样品组分

Tab.1 The composition of anticorrosion epoxy coating

编号	E51/g	AT/g	IPD/g	固化剂中 AT 的摩尔分数/%
EC	0.5		0.137	0
EEC-01	0.5	0.036	0.085	20
EEC-02	0.5	0.072	0.064	40
EEC-03	0.5	0.108	0.043	60
EEC-04	0.5	0.144	0.021	80
EEC-05	0.5	0.180		100

1.3　表征

1) 红外测试。采用 Nicolet 6700 型变换傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo 公司)对苯胺三聚体产物和 EEC-05 固化前后的试样进行表征。固态样品与 KBr 混合均匀后压成 KBr 盐片,液态样品直接涂覆在 KBr 盐片上,在 4 cm^{-1} 条件下扫描 32 次。

2) 核磁测试。采用 400 MHz AVANCE III 型核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司)对 AT 产物试样进行 ^1H NMR表征,溶剂为 DMSO。

3) SEM 分析。采用 FEI QUANTA 250 FEG 型场发射扫描电子显微镜(美国 FEI 公司生产)观察防腐涂层的表面形貌。

4) 极化曲线测试。采用 PGSTAT 型电化学工作站(荷兰欧特莱公司)进行电化学测量。所用三电极体系如下:工作电极为暴露面积 1 cm^2 的样品,对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。测试溶液为 3.5%(质量分数)NaCl 溶液。

5) 耐盐雾性能。采用 Q-FOG CCT-1100 型盐雾实验箱(美国 Q-LAB 公司)进行盐雾实验。喷雾介质

为 5%(质量分数)NaCl 溶液,pH 值为 6.5 ~ 7.2。温度维持在(35±1.7) ℃,采取连续喷雾方式。

2 结果与讨论

2.1 苯胺三聚体结构表征

图 1 是苯胺三聚体的红外光谱图。3301 cm^{-1} 与 3197 cm^{-1} 处两个峰为端氨基氢的伸缩振动峰,1593 cm^{-1} 与 1503 cm^{-1} 处的两个峰可归属为苯环与醌环的双键伸缩峰。分析表明,产物中含有端氨基与共轭环结构。

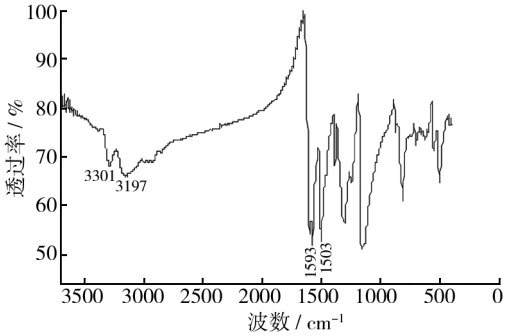


图 1 苯胺三聚体的红外光谱图

Fig. 1 The FTIR spectrum of AT

为确定产物结构,用核磁氢谱对产物进行了进一步分析,结果如图 2 所示。5.50 处的峰信号归属于产物端氨基上的质子氢,7.20 ~ 6.50 区间的三个信号峰可分别归属于苯环以及醌环上的质子氢。结合产物的红外光谱图、核磁氢谱以及相关报道[12],可以确定产物为预期的苯胺三聚体。

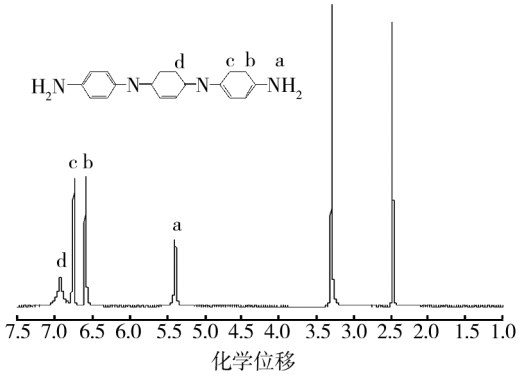


图 2 苯胺三聚体的核磁氢谱

Fig. 2 1H NMR spectrum of AT

2.2 防腐涂层结构表征

图 3 是 EEC-05 样品固化前后的红外吸收谱图。固化前,3205 cm^{-1} 处出现了端氨基的特征峰,905 cm^{-1} 处为环氧基的特征吸收峰;固化后,两处峰在谱图上消失。这证明 AT 可以固化环氧树脂,涂层中的 AT 与环氧树脂通过化学键结合。

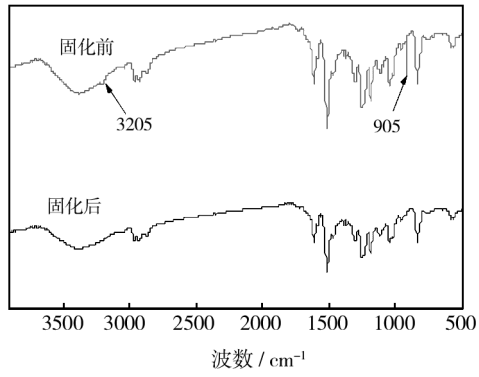


图 3 EEC-05 样品固化前后的红外吸收谱图

Fig. 3 The FTIR spectrograms of EEC-05 before and after thermal curing

2.3 涂层的防腐蚀性能

苯胺掺杂涂层对金属腐蚀有一定的抑制作用。目前提出的防腐机理有多种。景遐斌等人的研究证明[15],苯胺掺杂涂层的防腐机理是:氧化态醌环结构苯胺将铁氧化成致密的 Fe_2O_3 膜,其本身被还原成还原态苯环结构;而在 H_2O 存在的情况下,还原态苯胺被氧化成氧化态结构,继续发挥防护作用。

EEC-01 试样为 AT 与 IPD 共固化的环氧涂层试样,EC 试样为只用 IPD 固化的环氧涂层试样,二者的极化曲线测试结果如图 4 所示。EC 涂层的极化电流密度为 9.77×10^{-7} μA/cm^2;EEC-01 涂层的极化电流密度为 4.07×10^{-7} μA/cm^2,比 EC 涂层小。由此判断,添加 AT 后,环氧树脂体系的防腐性能有所提高。上述机理也解释了,为何加入较少的 AT(0.5 g 环氧树脂中加入 0.036 g AT),防腐效果就有显著提升。

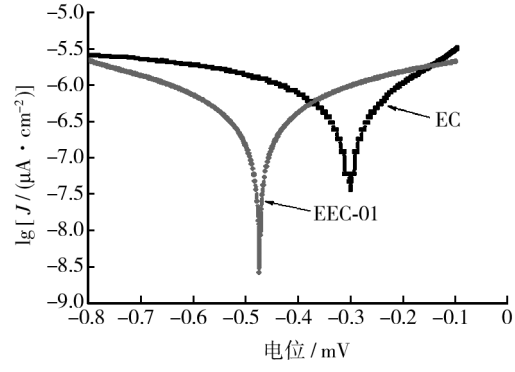
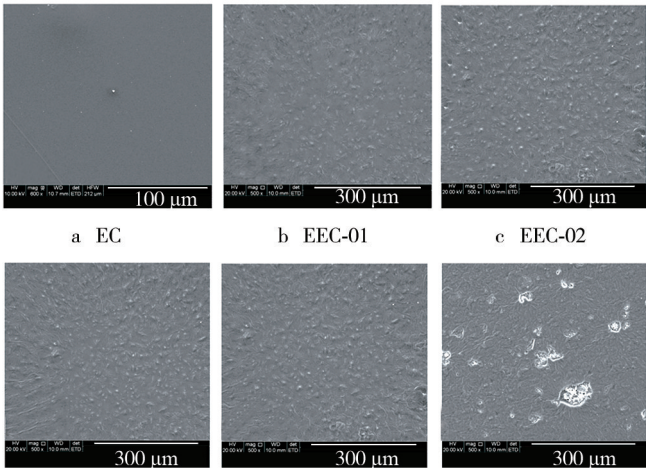


图 4 EC 与 EEC-01 涂层的 Tafel 极化曲线对比

Fig. 4 Tafel polarization plots for EC and EEC-01 coatings

2.4　添加不同量 AT 的环氧涂层体系

图 5 为各涂层试样的 SEM 电镜照片。由图 5 可知,IPD/AT 共固化的 4 组试样固化效果较好,而完全由 AT 固化的 EEC-05 涂层表面有许多缺陷,这可能导致 ECC-05 涂层防腐性能不佳。



a EC　b EEC-01　c EEC-02

d EEC-03　e EEC-04　f EEC-05

图 5　涂层 SEM 形貌

Fig. 5 The SEM images of coating samples

AT 添加量不同的各涂层试样极化曲线测试结果如图 6 所示,分析得到的腐蚀电流密度见表 2。由表 2 可知,随着 AT 组分含量的增加,涂层的腐蚀极化电流密度减小,防腐蚀效果逐渐加强。完全由 AT 固化的涂层样品 ECC-05 腐蚀电流为 8.71×10^{-9} μA/cm^2,相对于纯环氧涂层(腐蚀电流密度 9.77×10^{-7} μA/cm^2),防腐效果提高了近 100 倍。

通过盐雾实验对涂层的防腐效果进行了进一步验证,图 8 给出了各样品经过 60,120,240 h 盐雾实验

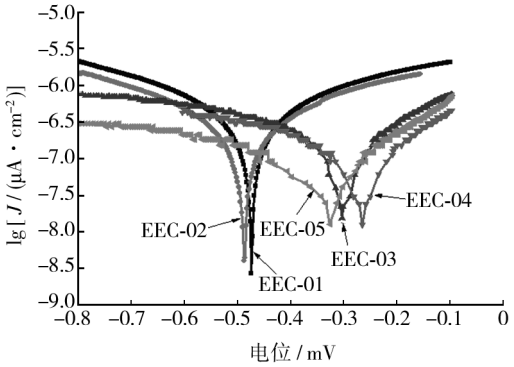


图 6　不同 AT 含量涂层的极化曲线对比

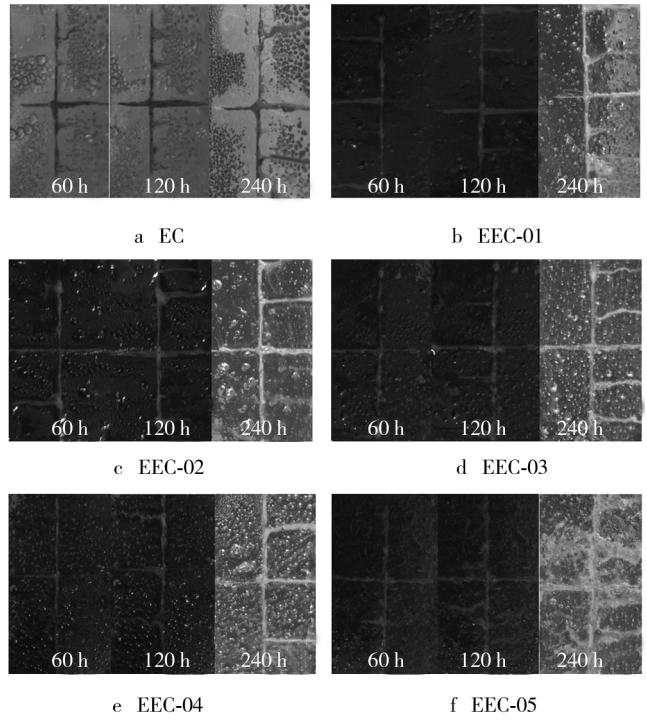
Fig. 6 Tafel polarization plots for coating samples with different AT contents

表 2　不同涂层的腐蚀电流密度

Tab. 2 Tafel polarization current of coating samples

涂层	AT 摩尔分数/%	J_{corr}/(μA·cm^{-2})
EEC-01	20	4.07×10^{-7}
EEC-02	40	2.75×10^{-7}
EEC-03	60	1.95×10^{-7}
EEC-04	80	1.15×10^{-7}
EEC-05	100	8.71×10^{-9}

后的照片。在盐雾中暴露 240 h 后,EEC-05 试样腐蚀最为严重,说明 EEC-05 的防腐蚀效果在所有样品中最差,这一结果与极化曲线的测试结果相悖。其原因是,只用 AT 固化的 EEC-05 涂层不致密,涂层中存在大量缺陷(见图 5f),在盐雾的作用下,缺陷处薄弱的涂层非常容易遭到破坏,使得涂层失去保护效果。极化曲线显示 EEC-05 具有好的防腐蚀效果可能是因为极化曲线测试非常迅速,涂层的缺陷还没有遭到破坏测试就已经结束。也就是说,极化曲线的测试是瞬时结果,当涂层缺陷较多时,测试结果和盐雾实验结果会有大的偏差。



a EC　b EEC-01

c EEC-02　d EEC-03

e EEC-04　f EEC-05

图 7　涂层试样盐雾试验后的照片

Fig. 7 The images of coatings after salt spray test

除 EEC-05 试样外,当涂层完整、致密时,极化曲线和盐雾测试结果非常吻合,涂层保护效果由弱至强均为 EC<EEC-01<EEC-02<EEC-03<EEC-04,即涂层

中 AT 含量越高,其防腐性能越突出。盐雾试验进行 60 h,不含 AT 的 EC 涂层试样腐蚀程度明显高于其他四种试样,而且 EEC-01 和 EEC-02 试样的腐蚀程度明显高于 EEC-03 和 EEC-04 试样。盐雾试验进行 120 h,EEC-04 试样的腐蚀情况与其 60 h 时相近。盐雾试验进行 240 h 时,EC,EEC-01,EEC-02 和 EEC-03 试样腐蚀程度相当,而 EEC-04 涂层试样的腐蚀程度明显较轻。此结果也进一步验证了上述分析。

3 结论

1) 向环氧涂层中引入 AT,能显著提高其防腐蚀性能。

2) 对于 AT/IPD 共固化体系,涂层的防腐效果随 AT 含量的增加而增强。然而完全以 AT 固化的体系,因涂层中易形成缺陷,其耐盐雾性能反而低于 IPD 固化的环氧体系。

3) 在保证涂层完整、致密的前提下,电活性物质的含量越多,涂层的防腐蚀性能越好。

参考文献

[1] 王荣华,李晖,孙岩,等. 橡胶材料加速老化研究现状及发展趋势[J]. 装备环境工程,2013,10(4):66—70,101.
WANG Rong-hua, LI Hui, SUN Yan, et al. Research Status and Development Trend of Accelerated Aging of Rubber Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(4):66—70,101.

[2] 张勇,丁文勇,陈跃良,等. 有机涂层户外曝晒与加速试验对比研究[J]. 装备环境工程,2013,10(2):14—17,70.
ZHANG Yong, DING Wen-yong, CHEN Yue-liang, et al. Comparison Study on Outdoor Exposure and Accelerated Tests of Organic Coatings[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2):14—17,70.

[3] 奚愚生,杨晓东,刘光明. 溶胶-凝胶法制备杂化材料的研究进展[J]. 表面技术,2012,41(3):120—123.
XI Yu-sheng, YANG Xiao-dong, LIU Guang-ming. Research Progress on Hybrid Materials Prepared by the Sol-Gel Method[J]. Surface Technology, 2012, 41(3):120—123.

[4] YOUSSEF A M, KAMEL S, EL-SAKHAWY M, et al. Structural and Electrical Properties of Paper-polyaniline Composite[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(2):1003—1007.

[5] 张静. 导电聚苯胺的制备及其在防腐涂层中的应用[J]. 现代涂料与涂装,2011,14(3):12—15.
ZHANG Jing. Preparation of Conducting Polyaniline and Application in Anti Corrosive Coating[J]. Modern Paint & Finishing, 2011, 14(3):12—15.

[6] BALDISSERA A F, FERREIRA C A. Coatings Based on Electronic Conducting Polymers for Corrosion Protection of Metals[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75(3): 241—247.

[7] LI X G, HUANG M R, PAN P, et al. Synthesis and Characterization of a Soluble Terpolymer from Pyridylamine, Aniline and Xylidine[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 71(3):333—341.

[8] 张春. 聚苯胺水性涂料的制备及其防腐性能[J]. 应用化学,2012,29(5):504—509.
ZHANG Chun. Preparation and Anti-corrosion Property of Polyaniline Waterborne Coatings[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2012, 29(5):504—509.

[9] 郝春静,湛含辉,王晓. 硅烷偶联剂链长对纳米 TiO_2 表面改性的影响[J]. 表面技术,2013,42(2):10—13.
HAO Chun-jing, ZHAN Han-hui, WANG Xiao. Effect of Chain Length of Silane Coupling Agent for Surface Modification of Nano-TiO_2[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 10—13.

[10] ELHAM Tahmasebi, YADOLLAH Yamini, ALI Mehdinia, et al. Polyaniline-coated Fe_3O_4 Nanoparticles: An Anion Exchange Magnetic Sorbent for Solid-phase Extraction[J]. Journal of Separation Science, 2012, 35 (17):2256—2265.

[11] PRAMANIK Sujata, KARAK Niranjan, BANERJEE Somik, et al. Effects of Solvent Interactions on the Structure and Properties of Prepared PAni Nanofibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(3):830—836.

[12] DONG J Q, SHEN Q. Comparison of Polyaniline Doped by Lignosulfonates with Three Different Ions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126:E10—E16.

[13] 封伟. 可溶导电聚苯胺的合成及其性能研究[J]. 功能高分子学报,1998,11(2):237—240.
FENG Wei. Synthesis and Properties of the Soluble Conductivity Polyanilline[J]. Journal of Functional Polymer, 1998, 11(2):237—240.

[14] WENG Chang-jian, CHANG Chi-hao, PENG Chih-wei, et al. Advanced Anticorrosive Coatings Prepared from the Mimicked Xanthosoma Sagittifolium-leaf-like Electroactive Epoxy with Synergistic Effects of Superhydrophobicity and Redox Catalytic Capability[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(8):2075—2083.

[15] 景遐斌,王利祥,王献红,等. 导电聚苯胺的合成、结构、性能和应用[J]. 高分子学报,2005,10(5):655—663.
JING Xia-bin, WANG Li-xiang, WANG Xian-hong, et al. Synthesis, Structure, Properties and Applications of Conducting Polyaniline[J]. Acta Polymerica Sinica, 2005, 10(5): 655—663.