涂料与涂装

苯胺均聚物(共聚物)/环氧复合涂层的制备及其防腐性能研究

胡传波[1]，郑燕升[1,2]，杨世椿[3]，王发龙[1]，莫春燕[1]，青勇权[1]，莫倩[1]

(1. 广西科技大学 生物与化学工程学院，广西 柳州 545006；
2. 广西科技大学 鹿山学院，广西 柳州 545616；
3. 湖南科技大学 化学化工学院，湖南 湘潭 411201)

摘 要：目的 研究苯胺均聚物/环氧复合涂层和苯胺共聚物/环氧复合涂层在3.5%(质量分数,后同)NaCl溶液中的耐腐蚀性能。**方法** 采用化学氧化聚合法制备苯胺均聚物和共聚物,用SEM,XRD,UV-vis和IR对产物进行表征,并通过电化学测试分析复合涂层在3.5% NaCl溶液中的防腐性能。**结果** 苯胺均聚物/环氧复合涂层和苯胺共聚物/环氧复合涂层都能对碳钢起到不同程度的防腐蚀效果,相比之下,苯胺共聚物/环氧复合涂层的腐蚀电位最高,腐蚀电流密度最小。**结论** 苯胺共聚物在碳钢表面产生了一层钝化膜,使得苯胺共聚物/环氧复合涂层具有较好的耐腐蚀性能。

关键词： 化学氧化聚合法；苯胺均聚物；苯胺共聚物；环氧涂层；耐腐蚀性能；钝化膜
中图分类号： TG174.46 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2014)04-0158-06

Preparation and Anti-corrosive Performance Study of Aniline Homopolymer (Copolymer)/Epoxy Composite Coatings

HU Chuan-bo[1], *ZHENG Yan-sheng*[1,2], *YANG Shi-chun*[3], *WANG Fa-long*[1], *MO Chun-yan*[1], *QING Yong-quan*[1], *MO Qian*[1]

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China;
2. College of Lushan, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545616, China;
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

ABSTRACT: Objective To study the anti-corrosion performance of aniline homopolymer/epoxy composite coating and aniline copolymer/epoxy composite coating in 3.5% NaCl solution. **Methods** Chemical oxidation polymerization method was adopted to prepare aniline homopolymer and copolymer. The polymers were characterized by SEM, XRD, UV-vis and IR; the anti-corrosion performance of composite coating in 3.5% NaCl solution was analyzed by electrochemical test. **Results** Aniline homopolymer/epoxy

收稿日期： 2014-02-26；**修订日期：** 2014-04-06
Received: 2014-02-26; **Revised**: 2014-04-06
基金项目： 广西研究生教育创新计划项目(YCSZ2014202)
Fund: Supported by the Innovation Project of Guangxi Graduate Education (YCSZ2014202)
作者简介： 胡传波(1983—),男,重庆人,硕士生,主要研究有机无机复合材料。
Biography: HU Chuan-bo(1983—), Male, from Chongqing, Graduate student, Research focus: organic-inorganic composite materials.

composite coating and aniline copolymer/epoxy composite coating both had different levels of anti-corrosion effect. In contrast, the aniline copolymer/epoxy composite coating had the highest corrosion potential and the lowest corrosion current density. **Conclusion** Aniline copolymer produced a layer of passivation film on the surface of carbon steel, granting the aniline copolymer/epoxy composite coating with good anti-corrosion performance.

KEY WORDS: chemical oxidation polymerization method; aniline homopolymer; aniline copolymer; epoxy coating; anti-corrosion performance; passivation film

在众多高分子聚合物中,聚苯胺(PANI)由于具有导电率较高、环境和化学稳定性良好、容易制备等特性而备受关注。自从 DeBerry[1] 首次发现聚苯胺能够对铁基金属提供阳极保护以来,国内外陆续出现了很多关于聚苯胺对金属基底防腐性能的研究报道。与传统涂料相比,聚苯胺涂料具有不含重金属、无毒、对环境友好等特点,因而受到越来越多研究者的关注。

然而,聚苯胺由于分子链刚性强且链间具有较强的相互作用,加工性能和溶解性能差[2],这极大地限制了其应用和发展。有研究表明,对聚苯胺进行复合改性可以解决这一问题。将聚苯胺与易加工的高分子聚合物共混复合可以提高聚苯胺的可加工性,如井新利等[3]通过水相氧化聚合制备的共聚物聚酰胺/聚苯胺复合物在间甲酚中有着良好的溶解性。聚苯胺分子苯环或醌环上的氢原子被氨基、烷基、烷氧基等供电子基取代后,溶解性也可以获得提高,并且研究证实,供电子取代基修饰比吸电子取代基修饰的聚苯胺分子具有更好的耐腐蚀性能[4—5]。王青武等[6]将苯胺与邻甲氧基苯胺共聚复合改性,发现可以显著改善聚苯胺的溶解性,且苯胺共聚物/环氧共混体系对马口铁表现出了良好的防腐蚀性能。此外,将聚苯胺和无机纳米粒子或颜填料复合,能够增强聚苯胺分子的耐腐蚀性能和对金属基底的附着力,且将聚苯胺/无机纳米复合物与环氧树脂(EP)共混制得的复合涂层防腐性能明显强于纯聚苯胺[7—8]。文中采用化学氧化聚合法制备了均聚物 PANI、聚邻甲苯胺(POT)和共聚物 POT/PANI,并研究了均聚物/EP 复合涂层和共聚物/EP 复合涂层的耐腐蚀性能。

1　实验

1.1　三种聚合物的制备

量取两份 60 mL 1.0 mol/L 的盐酸,分别加入到 5.48 mL 苯胺单体和 6.40 mL 邻甲苯胺单体(使用前均减压蒸馏)中,机械搅拌 5 min,得到无色澄清的苯胺盐溶液和邻甲苯胺盐溶液。将两份溶液迅速混合并超声波震荡 10 min,然后将混合溶液加入至三口烧瓶中,磁力搅拌 30 min。

称取 27.38 g 过硫酸铵溶于 180 mL 1.0 mol/L 的盐酸中,将过硫酸铵溶液通过恒压漏斗滴加到上述混合液中,整个滴加过程持续 2.5 h。滴加结束后,在冰水浴中继续磁力搅拌 10 h。真空过滤反应液得到滤饼,用乙醇和去离子水反复洗涤滤饼,直至滤液无色。将得到的墨绿色滤饼转移至烧杯中,向其中加入 500 mL 1.0 mol/L 的氨水,常温下磁力搅拌 3 h。重复过滤和洗涤步骤,将最终所得紫色滤饼置于 60 ℃干燥箱中干燥 20 h,取出冷却后研磨成粉末,即得 POT/PANI 共聚物。制备过程中所用试剂均为分析纯。

采用相同的方法,只加单体苯胺或邻甲苯胺,得到均聚物聚苯胺和聚邻甲苯胺。

1.2　聚合物/环氧复合涂层的制备

三种复合涂层的制备方法相同,以 POT/PANI/EP 复合涂层为例:1)称取 5.0 g EP,加入 1.5 mL 正丁醇和 0.5 mL N-甲基吡咯烷酮,搅拌均匀;2)加入 0.25 g POT/PANI 粉末,超声波震荡 30 min;3)加入 1.5 g 聚酰胺固化剂,继续搅拌;4)加入 0.48 mL 邻苯二甲酸二丁酯和 0.56 mL 乙酸乙酯,超声波震荡 10 min,保证分散均匀,得到 POT/PANI/EP 涂料;5)将涂料涂刷于 25 mm×18 mm 碳钢试样表面,置于 60 ℃干燥箱中 12 h,得到固化良好的 POT/PANI/EP 涂层。以上所用试剂均为分析纯。

为作比较,采用相同的方法制备了 EP 涂层。

1.3　聚合物表征及涂层性能测试

采用 S-3400N 扫描电子显微镜观察聚合物的形貌,扫描电压 25 kV。用 DX-2700 X 射线衍射仪对聚合物进行物相分析,测试条件:Cu 靶 Kα 辐射,波长 0.154 06 nm,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 4 (°)/min,步长 0.03°,扫描角度 10° ~ 90°。用 UV-2102PC 紫外可见分光光度计确定聚合物的结构,测试波长范围 200 ~ 850 nm。采用 KBr 压片法,用 Nico-

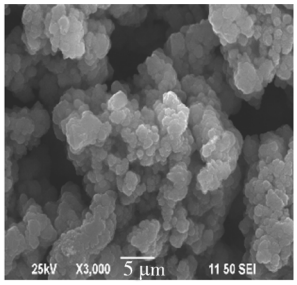
let380 傅里叶红外吸收光谱分析聚合物的官能团,测试波数范围为 500 ~ 4000 cm^{-1}。测定聚合物在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中的溶解度,方法为:将 0.1 g 试样加入 10 mL 溶剂中进行溶解,超声波震荡 30 min,再依次过滤、干燥、称重,则溶解度 $S=(0.1-m)\times100\%/0.1$(m 为未溶聚合物的质量)。

将涂有涂层的碳钢试样制成电极,浸泡在 3.5%(质量分数,后同)NaCl 溶液中,采用 CHI660D 电化学工作站测不同浸泡时间下的开路电位。以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极(Pt)为辅助电极,涂有涂层的碳钢电极为工作电极,采用三电极体系测试涂层的交流阻抗谱和极化曲线,研究涂层在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。极化曲线测试的扫描电压范围为-1.2 ~ 1.2 V,扫描速率为 5 mV/s;交流阻抗测试频率为 100 kHz ~ 10 mHz。

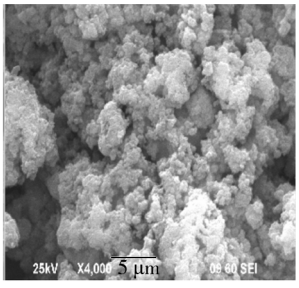
2 结果与讨论

2.1 聚合物的形貌

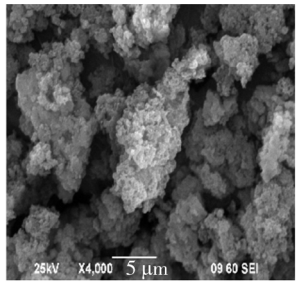
图 1 为均聚物 PANI 和 POT、共聚物 POT/PANI 的 SEM 图。PANI 是由大小不一的块状物构成的不规则团聚体,它们之间相互连接在一起,存在空隙,其致密性较差。POT 是由大小不一的颗粒构成的不规则团聚体,其致密性较 PANI 有所提高。共聚物同时存在块状和颗粒状特征,结构致密性比均聚物有所改善。



a PANI



b POT



c POT/PANI

图 1 苯胺均聚物和共聚物的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM photos of aniline homopolymer and copolymer

2.2 聚合物及涂层的 XRD 分析

图 2 为均聚物 PANI 和 POT、共聚物 POT/PANI 的 XRD 图谱。PANI 在 2θ 为 16°,20°,25°的地方出现了较强衍射峰,表明 PANI 存在一定程度的结晶;POT 和 POT/PANI 在 2θ=20°的地方出现了单一强衍射峰,表明 POT 与 PANI 复合改性后,PANI 部分结晶行为被 POT 所覆盖。可见共聚物和衍生物均呈明显的无定型结构[9—10],可能是邻位甲基的存在影响了整体聚合物的规整性,导致二者规整度变差。

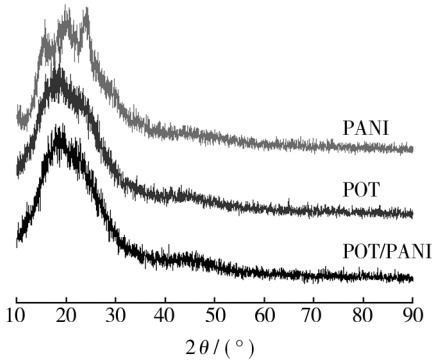


图 2 苯胺均聚物和共聚物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of aniline homopolymer and copolymer

图 3 为复合涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡一段时间后的 XRD 图谱。三种涂层均在 2θ=20°的地方出现了聚苯胺及其衍生物的特征衍射峰,PANI/EP 涂层的衍射峰强度较大,峰形较窄;POT/EP 涂层和 POT/PANI/EP 涂层衍射峰强度较小,峰形较宽。由于腐蚀介质的浸透和环氧树脂的影响,复合涂层均在 2θ 为 37° ~ 90°的范围内存在多个衍射峰,出现多处结晶行为。

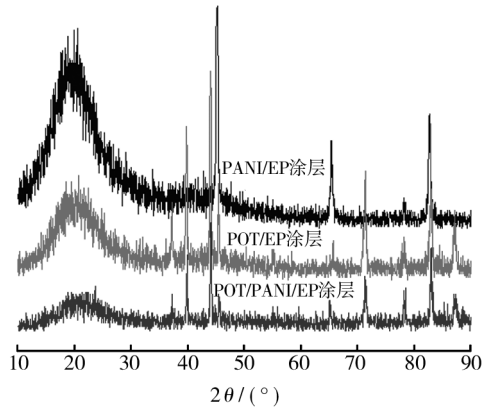


图 3 复合涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectra of composite coating

2.3　聚合物的紫外可见光谱分析

图 4 为均聚物 PANI 和 POT、共聚物 POT/PANI 的紫外可见光谱。PANI 在 325 nm 处的较强吸收峰属于苯环结构的 π-π* 电子跃迁,在 635 nm 处宽而弱的吸收峰属于苯式到醌式的 n-π* 极化子转变[11—12];POT 和 POT/PANI 相应的吸收峰分别位于 311,615 nm 和 316,618 nm,均向短波方向移动,吸收强度相应降低。这可能是 PANI 分子链中苯环或醌环上的氢原子被甲基取代后,甲基中 C—H 的 σ 键与苯环或醌环的双键发生超共轭作用和空间位阻效应,造成分子链扭曲,降低了共轭程度,导致 POT 和 POT/PANI 相应的电子跃迁发生蓝移。

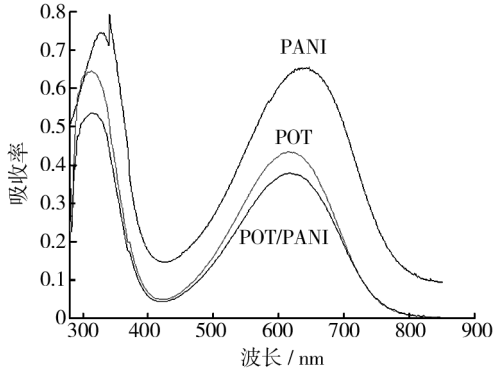


图 4　苯胺均聚物和共聚物的紫外可见光谱

Fig. 4 UV-vis spectra of aniline homopolymer and copolymer

2.4　聚合物红外光谱分析

图 5 为均聚物 PANI 和 POT、共聚物 POT/PANI 的红外图谱。PANI 的图谱上,1593,1495 cm^{-1} 分别为醌环和苯环的C═C伸缩振动吸收峰;1307,3450 cm^{-1} 分别为与苯环相连的 C—N 和 N—H 伸缩振动吸收峰;1156, 828 cm^{-1} 分别为质子化的 C—H 平面内伸缩振动和苯环的平面外弯曲振动[13—14]。POT 则在 3395,1597, 1493, 1302, 1161, 816 cm^{-1} 等处出现与 PANI 相似的吸收峰,并且在 2913 cm^{-1} 处出现了甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰。共聚物 POT/PANI 的特征吸收峰相应出现在 3387, 2913, 1593, 1497, 1306, 1157, 821 cm^{-1} 等波数处,其吸收峰大体与 PANI 和 POT 一致。

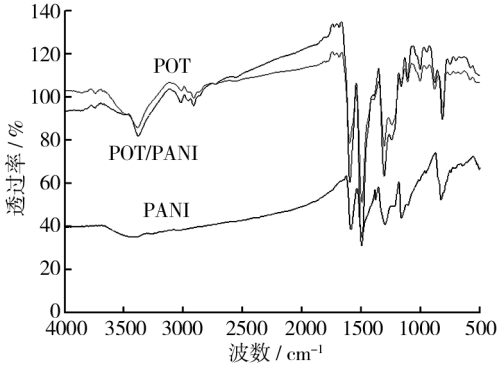


图 5　苯胺均聚物和共聚物的红外图谱

Fig. 5 FT-IR spectra of aniline homopolymer and copolymer

2.5　聚合物溶解度分析

经测试,均聚物 PANI 和 POT、共聚物 POT/PANI 的溶解度分别为 70.1%,81.3%,90.5%。POT 溶解度高于 PANI,这是因为 POT 苯环或醌环上甲基的引入使得刚性主链变得比较柔性,从而 POT 在溶剂中的溶解能力得以改善,溶解度增大。此外,两种聚合物的复合改性则使聚合物的溶解度得到进一步提高。

2.6　涂层开路电位

图 6 为裸碳钢试样、涂覆 EP 试样及 3 种聚合物/EP 涂层试样浸泡在 3.5% NaCl 溶液中的开路电位随浸泡时间的变化曲线。在浸泡初期,5 种试样的开路电位均有所下降,随着浸泡时间的延长,开路电位均缓慢向阳极电位方向移动。POT/EP 涂层和 PANI/EP 涂层的开路电位均比 EP 涂层高,裸钢试样的开路电位最低。试样浸泡后开始有腐蚀溶液渗透,随着浸泡时间的延长,涂层中的 POT 和 PANI 与碳钢表面之间形成了 Fe_2O_3 钝化层[15];而 POT/PANI/EP 涂膜的致密性强于均聚物/EP 涂膜,对气体分子和腐蚀溶液的屏蔽能力相对较高,能阻止腐蚀介质与金属基体的直接接触,因此开路电位向阳极电位方向移动最为明显。

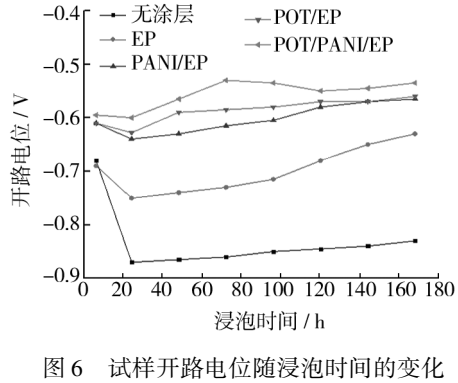


图 6　试样开路电位随浸泡时间的变化

Fig. 6 Change of open circuit potential of samples with immersion time

2.7　涂层极化曲线分析

图 7 为 5 种试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 72 h

后的极化曲线,表 1 为利用直线外推法得到的电极腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(J_{corr})。结合图表分析可知,4 种涂层对碳钢均具有防腐蚀效果。与 EP 涂层相比,POT/PANI/EP 涂层、POT/EP 涂层和 PANI/EP 涂层的腐蚀电位正移明显,腐蚀电流密度下降。其中,POT/PANI/EP 涂层的耐腐蚀性能最好,说明共聚物作为环氧树脂的填料成分有效提高了其耐腐蚀性能。这是因为共聚物作为增强的复合缓蚀剂加入到环氧树脂中,比均聚物形成了更致密的 Fe_2O_3 钝化层,有效降低了碳钢表面的阳极溶解率,延缓了氧化还原反应时间;而且 POT/PANI 分子量高于 POT 和 PANI,对金属基底产生的吸附作用更大,可以通过阻断反应点减少腐蚀反应的有效面积[16—17]。

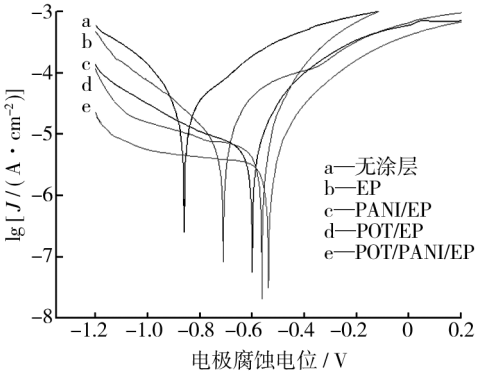


图 7 试样的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of samples

表 1 试样的电极腐蚀电位和腐蚀电流密度

Tab. 1 Corrosion potential and corrosion current density of samples

涂层	E_{corr}/mV	J_{corr}/(A·cm^{-2})
无涂层	−859	1.12×10^{-5}
EP	−715	4.39×10^{-6}
PANI/EP	−600	2.45×10^{-6}
POT/EP	−565	1.92×10^{-6}
POT/PANI/EP	−535	6.76×10^{-7}

2.8 涂层交流阻抗分析

图 8 为 5 种试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 120 h 后的交流阻抗谱。阻抗谱中的极化电阻越小,腐蚀速率就越高,耐腐蚀性能越差[18—19]。裸钢试样的容抗弧半径和阻抗值最小,表明 4 种涂层都能不同程度地对碳钢起到防护作用。POT/PANI/EP 涂层的容抗弧半径和阻抗值最大,表明在 3.5% NaCl 溶液中,腐蚀介质浸透 POT/PANI/EP 涂层所需的时间最长,腐蚀阻力最大,该涂层的耐蚀性能最好。EP 涂层对碳钢的防护主要是环氧树脂自身作用的结果,与填充有均聚物或共聚物的涂层相比,耐蚀性能较差;POT/EP 涂层和 PANI/EP 涂层中含有聚苯胺型耐蚀填料,耐腐蚀性能得以有效提高。由此可见,由于共聚物由均聚物的单体复合而成,POT 邻位甲基与苯环或醌环的相互作用增强了共聚物的反应活性,与环氧树脂共混复合成膜后,膜层对碳钢试样的表面吸附增强,再加上共聚物自身具备良好的致密结构,因此 POT/PANI/EP 涂层的漆膜致密性优于另外 3 种涂层,能有效阻止腐蚀溶液向金属基底的渗透。

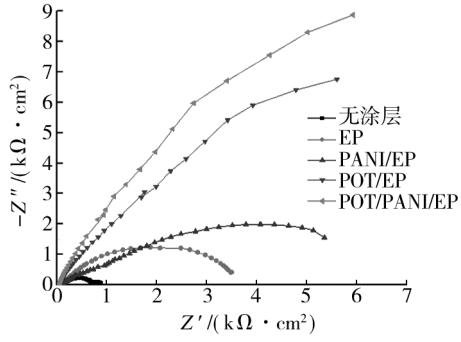


图 8 试样的 Nyquist 图

Fig. 8 Nyquist plots of samples

3 结论

1) 采用化学氧化聚合法制备了均聚物 POT 和 PANI、共聚物 POT/PANI。共聚物空隙部分较均聚物少,结构致密性相对较高。甲基取代基对 POT 分子链结晶产生了一定的影响,使复合物的晶型发生了变化。受甲基取代基的影响,复合物 UV-vis 和 IR 光谱的吸收峰位置发生了一定迁移。

2) 由于甲基供电子基与苯环或醌环的相互作用能增强共聚物的反应活性,增强共聚物/环氧复合涂层对碳钢的表面吸附;且共聚物/环氧复合涂层具备良好的致密性结构,能够阻止腐蚀溶液向碳钢基底渗透;因此在 3.5% NaCl 溶液中,POT/PANI/EP 涂层腐蚀电位最高,腐蚀电流密度最低,耐腐蚀性能最好。

参考文献

[1] DEBERRY D W. Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating[J]. Electrochemical Society, 1985, 132(5):

1022—1026.

[2] 袁美华,古绪鹏,夏友谊,等. 聚苯胺与其它成膜物复配的成膜性和电导率研究[J]. 表面技术,2012,41(6):115—117.
YUAN Mei-hua, GU Xu-peng, XIA You-yi, et al. Study on Film-forming Property and Electrical Conductivity of Polyaniline and other Film Former[J]. Surface Technology, 2012,41(6):115—117.

[3] 井新利,杨庆浩,郑茂盛,等. 导电性聚酰胺/聚苯胺共混物的研究[J]. 西安交通大学学报,1999,33(8):74—77.
JING Xin-li, YANG Qing-hao, ZHENG Mao-sheng, et al. Study on Electrical Conductive Polyamide/Polyaniline Blends [J]. Journal of Xi′an Jiaotong University, 1999, 33(8): 74—77.

[4] 刘先勇,刘军. 聚苯胺衍生物的研究[J]. 化工新型材料,2005,33(2):32—38.
LIU Xian-yong, LIU Jun. Research Progress on Polyaniline Ramification[J]. New Chemical Materials, 2005, 33(2): 32—38.

[5] 黄美荣,陈强,李新贵. 环取代苯胺与苯胺共聚物及均聚物的防腐性能[J]. 涂料工业,2008,38(6):55—58.
HUANG Mei-rong, CHEN Qiang, LI Xin-gui. Anticorrosion Performance of Copolymers and Homopolymers from Ring-substituted Aniline and Aniline[J]. Paint & Coatings Industry,2008,38(6):55—58.

[6] 王青武,王庚超. 苯胺共聚物/环氧共混体系防腐蚀行为的研究[J]. 电化学,2004,10(2):222—228.
WANG Qing-wu, WANG Geng-chao. Study of Anti-corrosion Property on Poly(An-co-oAs)/Epoxy[J]. Electrochemistry,2004,10(2):222—228.

[7] HU Z A, SHANG X L, YANG Y Y, et al. The Electrochemical Synthesis of Polyaniline/Polysulfone Composite Films and Electrocatalytic Activity for Ascorbic Acid Oxidation [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(16): 3351—3355.

[8] SATHIYANARAYANAN S, AZIM S S, VENKATACHARI G. Preparation of Polyaniline-TiO_2 Composite and Its Comparative Corrosion Protection Performance with Polyaniline[J]. Synthetic Metals, 2007, 157(4/5): 205—213.

[9] KAN J Q, TANG R, ZHANG Y. Synthesis of Poly(o-toluidine) in the Presence of Magnetic Field and Dysprosium Chloride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(4): 2174—2179.

[10] 吕龙飞,林生岭,陈传祥,等. SSA 掺杂的苯胺/吡咯导电共聚物的制备及结构表征和防腐蚀性能[J]. 表面技术,2013,42(4):110—114.
LYU Long-fei, LIN Sheng-ling, CHEN Chuan-xiang, et al. Preparation, Structure Characterization and Anti-corrosion Properties of Conductive Copolymer Doped with SSA[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 110—114.

[11] YASUDA T, YAMAGUCHI I, YAMAMOTO T. Preparation of N-grafted Polyanilines with Oligoether Side Chains by Using Ring-opening Graft Copolymerization of Epoxide, and Their Optical, Electrochemical and Thermal Properties and Ionic Conductivity[J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13: 2138—2144.

[12] PRON A, RANNOU P. Processible Conjugated Polymers: From Organic Semiconductors to Organic Metals and Superconductors[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(1): 135—190.

[13] SAKHRI A, PERRIN F X, BENABOURA A, et al. Corrosion Protection of Steel by Sulfo-doped Polyaniline-pigmented Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 72(3): 473—479.

[14] KANG E T, NEOH K G, TAN K L. Polyaniline: A Polymer with Many Interesting Intrinsic Redox States[J]. Progress in Polymer Science, 1998, 23(2): 277—324.

[15] WESSLING B. Scientific and Commercial Breakthrough for Organic Metals[J]. Synthetic Metals, 1997, 85(1/2/3): 1313—1318.

[16] JEYAPRABHA C, SATHIYANARAYANAN S, VENKATACHARI G. Effect of Cerium Ions on Corrosion Inhibition of PANI for Iron in 0.5 M H_2SO_4[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(2): 432—438.

[17] KHALED K F, HACKERMAN N. Investigation of the Inhibitive Effect of Ortho-substituted Anilines on Corrosion of Iron in 0.5 M H_2SO_4 Solutions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82(3): 949—960.

[18] 刘世念,苏伟,魏增福,等. 碳钢在自然海水和灭菌海水中的腐蚀行为分析[J]. 装备环境工程,2013,10(4):16—19.
LIU Shi-nian, SU Wei, WEI Zeng-fu, et al. Corrosion Behavior Analysis of Carbon Steel in Natural and Sterile Seawater [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(4): 16—19.

[19] 吴恒,侯晓薇,李超,等. 316L 不锈钢在淡化海水中的耐腐蚀性能研究[J]. 装备环境工程,2013,10(6):14—18.
WU Heng, HOU Xiao-wei, LI Chao, et al. Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel in Desalinate Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 14—18.