

# 聚苯胺/石墨烯原位复合水性防腐涂料 耐蚀性能的研究

康佳<sup>1</sup>, 刘胜林<sup>1</sup>, 李自军<sup>1</sup>, 耿刚强<sup>1</sup>, 张唯玮<sup>1</sup>, 董佑邦<sup>2</sup>, 杨晶晶<sup>1</sup>

(1.长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710000; 2.北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** **目的** 研究聚苯胺/石墨烯水性防腐涂料的耐蚀性能。**方法** 采用盐酸为掺杂酸, 以聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP-K30) 为空间稳定剂, 利用原位聚合法, 以苯胺和石墨烯为原料, 过硫酸铵为氧化剂, 制备聚苯胺/石墨烯复合材料。将聚苯胺/石墨烯、纯聚苯胺、石墨烯分别添加到 HG-54C 乳液中制备水性防腐涂料, 利用动电位极化曲线和盐雾试验对比分析聚苯胺/石墨烯、纯聚苯胺、石墨烯水性涂层的防腐性能, 再通过傅里叶红外光谱 (FTIR)、扫描电镜 (SEM) 对比分析其结构和微观形貌。**结果** 聚苯胺均匀地覆盖在石墨烯的片层结构上形成氧化插层结构。当复合材料浸泡在 3.5% NaCl 溶液中, 腐蚀电流密度为  $2.3955 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>。盐雾试验表明, 聚苯胺/石墨烯的防腐性能优于添加纯聚苯胺和石墨烯的性能。**结论** 聚苯胺/石墨烯涂层具有良好的耐蚀性能, 其耐蚀性能优于纯聚苯胺涂层和石墨烯涂层。

**关键词:** 聚苯胺/石墨烯; 水性涂料; 防腐性能; 极化曲线; 盐雾; 氧化插层

**中图分类号:** TG174.46; TQ63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0287-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.040

## In-situ Synthesis of Polyaniline/Graphene and Corrosion Resistance of Waterborne Anticorrosive Coatings

KANG Jia<sup>1</sup>, LIU Sheng-lin<sup>1</sup>, LI Zi-jun<sup>1</sup>, GENG Gang-qiang<sup>1</sup>, ZHANG Wei-wei<sup>1</sup>,  
DONG You-bang<sup>2</sup>, YANG Jing-jing<sup>1</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710000, China; 2.School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study corrosion resistance of polyaniline/graphene waterborne anticorrosive coatings. With hydrochloric acid (HCl) as doping acid and polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) as space stabilizer, the method of in-situ polymerization was used to prepare polyaniline/graphene composites with aniline and graphene as raw materials, and ammonium persulfate as oxidant. Polyaniline/graphene, pure polyaniline and graphene were added to HG-54C emulsion respectively to prepare waterborne anticorrosive coatings. Corrosion resistance of the polyaniline/graphene, pure polyaniline and graphite waterborne coatings were analyzed and compared depending on potentiodynamic polarization curve and salt spray test. Structures and microstructures were compared and analyzed with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy

收稿日期: 2017-06-30; 修订日期: 2017-07-29

Received: 2017-06-30; Revised: 2017-07-29

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2017YFB0702100); 长安大学 2016 年大学生创新创业训练计划项目 (201610710170)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China(2017YFB0702100); Chang'an University 2016 College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program(201610710170)

作者简介: 康佳 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料表面防腐。

Biography: KANG Jia (1993—), Female, Master, Research focus: metal surface corrosion.

通讯作者: 刘胜林 (1975—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面改性。

Corresponding author: LIU Sheng-lin (1975—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: material surface modification.

(SEM). Polyaniline was uniformly covered on lamellar structure of graphene to form an oxidative intercalation structure. Corrosion current density was  $2.3955 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  when the composite material was soaked in 3.5% NaCl solution. Salt spray test showed that corrosion resistance of polyaniline/graphene was superior to that containing pure polyaniline and graphene. Polyaniline/graphene coating has good corrosion resistance, and its corrosion resistance is better than that of pure polyaniline coating and graphene coating.

**KEY WORDS:** polyaniline/graphene; waterborne coating; corrosion resistance; polarization curve; salt fog; oxidation intercalation

近年来,由于环境污染越来越严重,国家开始限制油性涂料的使用以及 VOC 的排放量,而水性涂料由于具有环保、低 VOC 等优点开始受到青睐,因此越来越多的人投入到研究水性涂料中。大量研究表明,水性涂料的耐蚀性不及油性涂料,其耐划伤性、成膜性、耐水性等<sup>[1-2]</sup>一直是亟待攻克的问题。聚苯胺是一种特殊的高分子材料<sup>[3-4]</sup>,可以与金属发生钝化作用<sup>[5]</sup>,从而达到防腐的目的<sup>[6]</sup>。将聚苯胺作为水性涂料的填料逐渐引起人们的重视,它可以减少环境污染,减少挥发性有机物(VOC)的排放<sup>[7]</sup>,但聚苯胺难以加工,且容易团聚<sup>[8]</sup>,从而影响涂料各方面的性能。石墨烯是导电导热性最强的一种片层状新型纳米材料,由于石墨层间距很小(0.335 nm),有机单体没有充足的反应空间,故在复合前要先对石墨进行化学改性<sup>[9]</sup>。因此聚苯胺、石墨烯可以提高涂料的耐蚀性,但需要解决其分散性问题。

关于聚苯胺/石墨烯复合涂料的制备及性能,一些学者做了以下研究。Armelin 等<sup>[10]</sup>将本征态聚苯胺添加到环氧树脂和醇酸树脂中制成防腐涂料,研究表明添加大量聚苯胺会造成团聚现象,会降低涂料的防腐性能。因此要想改善其防腐性能,首先要解决聚苯胺的团聚问题。Bagherzadeh 等<sup>[11]</sup>将纳米聚苯胺乳液与水性环氧树脂共混制得的 PANI/EP 水性防腐涂料,研究发现,纳米聚苯胺能够均匀分散在水性聚氨酯固化剂中,聚苯胺与环氧树脂共同作用增强了涂料的防腐性能。Mohammadip<sup>[12]</sup>将纳米石墨微片作为填料与环氧树脂共混制得防腐涂料,通过电化学测试和盐雾试验研究了涂料的防腐性能,结果表明当纳米石墨微片添加量为 0.5% 时,纳米石墨微片均匀分布在环氧树脂中,涂料具有最佳的防腐性能。

本实验采用原位聚合法制备聚苯胺/石墨烯复合材料,并添加到 HG-54C 中,利用动电位极化曲线和盐雾试验分析聚苯胺/石墨烯、石墨烯、纯聚苯胺涂层的防腐性能,并与空白样的防腐性能进行对比。

## 1 实验

### 1.1 主要原料与实验仪器

苯胺、乙醇,天津市天力化学试剂有限公司;PVP-K30,上海蓝寄生物;APS,天津市盛奥化学试

剂有限公司;石墨烯、纯聚苯胺,自制。所用树脂为 HG-54C 型水性乳液;所用金属试片为镀锌片,尺寸为 700 mm×400 mm×2 mm。

油浴锅,郑州长城科工贸有限公司;真空泵,巩义市平华仪器有限责任公司;电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;高速搅拌机;盐雾试验箱。

### 1.2 聚苯胺/石墨烯复合材料的制备

取 1 g 处理后的可膨胀石墨溶于 100 mL 1 mol/L 的 HCl 溶液中,再加入一定量的 PVP-K30 ( $m_{\text{PVP-K30}}:m_{\text{An}}=20\%$ ),超声处理 1.5 h 得到稳定的悬浊液,再注入 1 mol (9.3 g) 苯胺继续超声处理 0.5 h,得到稳定的石墨烯/苯胺/HCl 混合溶液。然后将混合乳液放在常温下冷却,冷却后倒入三口烧瓶中,再加入一定量的 75% 无水乙醇和去离子水 ( $V_{\text{无水乙醇}}:V_{\text{去离子水}}=8:2$ ),并持续搅拌 10 min,将一定量的过硫酸铵 APS ( $n_{\text{APS}}:n_{\text{An}}=1:1$ ) 溶于 100 mL 去离子水中,缓慢(约 3 h)加入混合乳液中,冰水浴下搅拌 6 h,静置 12 h,然后减压抽滤。反复用去离子水和无水乙醇冲洗,直至滤液无色。在 75 °C 下干燥 24 h,得到深墨绿色聚苯胺/石墨烯复合材料。

### 1.3 涂层的制备

称取 250 g HG-54C,加入 N-N 二甲基乙醇胺和催干剂,再加入 300 g 蒸馏水稀释,以 700 r/min 的转速分散 10 min,将稀释后的乳液倒入球磨罐中,加入分散剂、润湿剂、消泡剂。制备聚苯胺/石墨烯复合材料涂层时,则加入聚苯胺/石墨烯 1 g;制备纯聚苯胺涂层时,加入纯聚苯胺 1 g;制备石墨烯涂层时,加入石墨烯 1 g。加入混合填料(钛白粉 20 g,云母粉 20 g,滑石粉 20 g,磷酸锌 50 g,硫酸钡 290 g),球磨 40 min 后,加入消泡剂、氨水、增稠剂、防闪蚀剂,低速搅拌 2 min 后,静置 24 h。

将镀锌片用 1500 目砂纸打磨处理至表面光滑并用酒精擦洗,采用喷涂法将涂料均匀喷在镀锌片上,室温下干燥 7 d 后得到均匀涂层。

### 1.4 复合材料的表征与性能测试

盐雾试验参照 GB/T 6458—1986《金属覆盖层中性盐雾试验(NSS 试验)》进行<sup>[13]</sup>。采用扫描电子显微镜分析表面形貌,采用傅里叶红外光谱仪(KBr 压

片)分析结构,采用热重差热分析仪分析热稳定性,采用电化学工作站测试水性涂料的动电位极化曲线。

## 2 结果与讨论

对 PANI、GR 和 PAG 表面形貌进行分析,结果如图 1 所示。从图 1b 可以看出,纯聚苯胺呈球状结构,排列紧密,有团聚的倾向,平均粒径为 300 nm 左右。通过图 1c 可以看出,石墨烯呈片层状结构,表面较光

滑,但片层结构团聚在一起,这是范德华力所致。从图 1a 可以看出,复合材料保持了石墨烯表面的褶皱形貌,表面较粗糙,团聚作用明显减弱,粒径较纯聚苯胺小,大约为 200 nm。聚苯胺在石墨烯片层结构上合成,均匀地覆盖在石墨烯片层结构上,说明合成时以石墨烯为模板,苯胺单体吸附在石墨烯的片层结构上,在氧化剂过硫酸铵的作用下形成氧化插层结构,同张兰河等<sup>[14]</sup>制备出的聚苯胺/石墨烯结构一样。

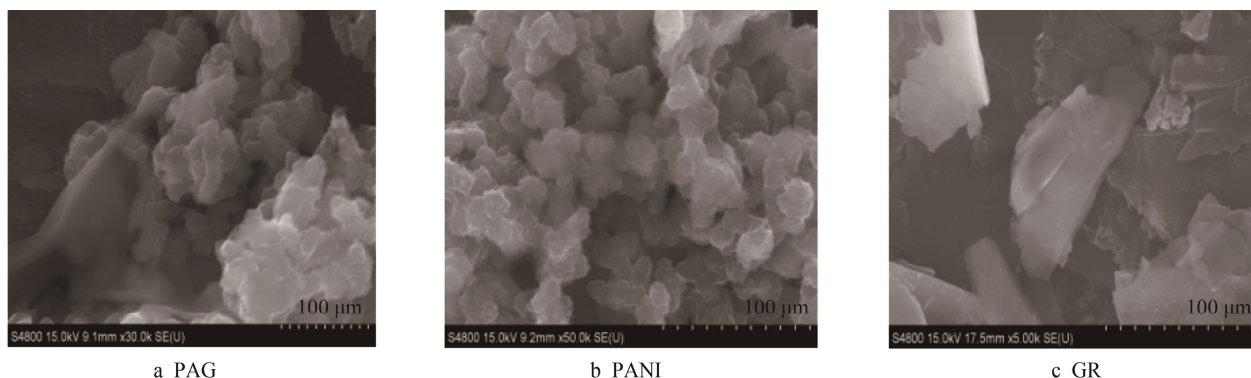


图 1 PAG、PANI 和 GR 的 SEM 图

Fig.1 Scanning electron microscopy images of PAG, PANI and GR

PAG、GR 和 PANI 的红外光谱图如图 2 所示。由聚苯胺的红外光谱图可知,  $1567.73\text{ cm}^{-1}$  处为醌环的  $\text{C}=\text{C}$  弯曲振动,  $1486.91\text{ cm}^{-1}$  处为苯环的  $\text{C}=\text{C}$  弯曲振动,  $1297.9\text{ cm}^{-1}$  处为芳香仲胺的  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动,  $1129.07\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$  (Q 代表醌环) 的伸缩振动峰。而在聚苯胺/石墨烯的红外光谱中, PAG 中的这几个峰均向高波数方向偏移,  $3217\text{ cm}^{-1}$  处为苯环上的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰,  $1486.91\text{ cm}^{-1}$  和  $1570.65\text{ cm}^{-1}$  处分别为苯环和醌环中  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动,  $1298\text{ cm}^{-1}$  是芳香胺  $\text{C}-\text{N}$  的伸缩振动,  $1130.34\text{ cm}^{-1}$  是苯环上  $\text{C}-\text{H}$  面的内弯曲振动,  $797.14\text{ cm}^{-1}$  是掺杂酸中的  $\text{H}^+$  与苯环上的 C 组成的  $\text{C}-\text{H}$  平面外弯曲振动,

这些峰表明制备出了聚苯胺。在石墨烯的光谱中,  $1504.89\text{ cm}^{-1}$  处为石墨烯的环骨架振动峰,而在聚苯胺/石墨烯的复合材料中也存在此峰,表明复合材料中有石墨烯存在。 $942.66\text{ cm}^{-1}$  处为羧基  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动吸收峰,而在复合材料中这些峰消失,说明石墨烯和苯胺反应后羧基发生变化,另外由于石墨烯的掺杂使复合材料分子链的电子云密度下降,使原子间的作用力减小,致使复合材料的特征峰红移,表明成功合成了聚苯胺/石墨烯的复合材料。

图 3 为石墨烯、纯聚苯胺和聚苯胺/石墨烯的热重图,可以看出石墨烯的热损失量较小,在  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  以后开始损失,损失量不超过总量的 5%。而纯聚苯胺和聚苯胺/石墨烯的热重曲线可以分为三个阶段:第

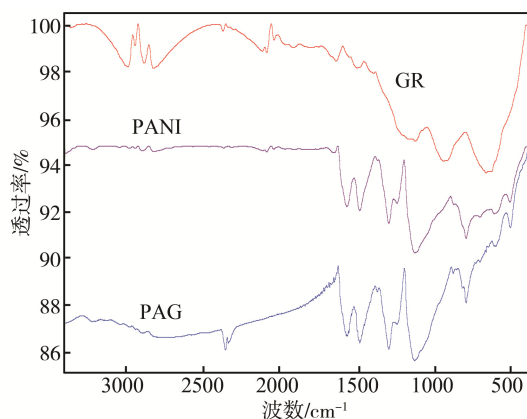


图 2 PANI、GR 和 PAG 的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectrograms of polyaniline graphene, polyaniline/graphene

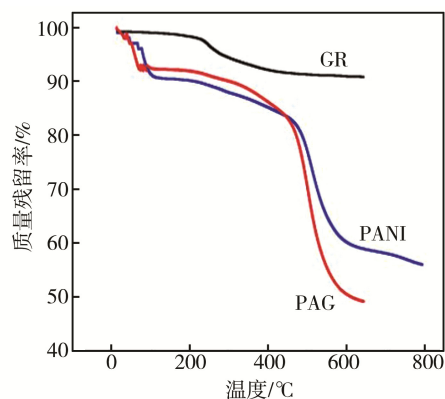


图 3 PANI、GR 和 PAG 的热重图

Fig.3 Thermogravimetric images of PANI, GR and PAG

一阶段为 0~100 ℃, 随着温度的升高, 质量逐渐减小, 但减小量不超过总量的 10%, 这是由于聚苯胺或聚苯胺/石墨烯中含有少量的水分, 温度升高使水分逐渐蒸发; 第二阶段为 100~430 ℃, 此时掺杂酸以及其他物质受热脱出导致质量损失, 其中聚苯胺/石墨烯的热损失量比纯聚苯胺大, 这是因为随着温度的升高, 石墨烯存在少量的热损失; 第三阶段为 430 ℃ 以上, 这个阶段热重损失较严重, 聚苯胺受热分解, 骨架破坏, 含量急剧减少。纯聚苯胺和聚苯胺/石墨烯的最大失重点均在 430 ℃, 因此热稳定性较好。

图 4 为聚苯胺/石墨烯复合涂层、石墨烯和纯聚苯胺涂层以及空白样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线, 可知石墨烯涂层  $E_{\text{corr}}=-652.71 \text{ mV}$ , 空白样涂层的  $E_{\text{corr}}=-600.43 \text{ mV}$ , 相比之下纯聚苯胺涂层和聚苯胺/石墨烯复合涂层的腐蚀电位稍大, 分别为  $-511.55 \text{ mV}$  和  $-525.61 \text{ mV}$ 。从表 1 的自腐蚀电流可以看出,

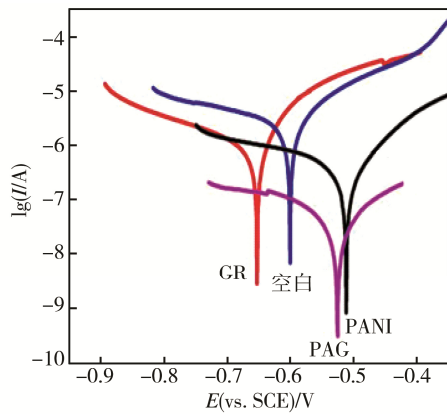


图 4 样品涂层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线  
Fig.4 Polarization curves of PAG, PANI, GR and blank sample coating in 3.5% NaCl solution

纯聚苯胺涂层和聚苯胺/石墨烯复合涂层的自腐蚀电流较低, 复合涂层的自腐蚀电流密度比聚苯胺涂层低, 达到  $2.3955 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , 纯聚苯胺涂层的自腐蚀电流密度为  $8.0555 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。而空白样和石墨烯涂层的自腐蚀电流密度的数量级一样, 空白样涂层的自腐蚀电流密度为  $9.6274 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , 石墨烯的自腐蚀电流密度为  $2.7354 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。聚苯胺/石墨烯和纯聚苯胺的自腐蚀电流密度比石墨烯和空白样降低一个数量级, 由此可知添加聚苯胺/石墨烯的复合涂层的耐蚀性能最好, 添加纯聚苯胺的次之, 添加石墨烯的涂层的耐蚀性次于纯聚苯胺, 空白样的防腐效果最差。

表 1 样品的电化学腐蚀测试结果  
Tab.1 Electrochemical corrosion test of PAG, PANI, GR and blank sample

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
PAG	-525.61	0.2396
PANI	-511.55	0.8056
GR	-652.71	2.7354
Blank sample	-600.43	9.6274

图 5 为聚苯胺/石墨烯复合涂层、石墨烯和纯聚苯胺涂层以及空白样的 300 h 盐雾试验照片, 可知划痕处均出现不同程度的腐蚀现象, 其中空白样在划痕处的腐蚀较严重, 锈迹扩展大, 同时膜层出现了大量气泡。而在添加石墨烯的膜层划痕处发生腐蚀扩散, 同时有少量膜层脱落且有少量气泡。在纯聚苯胺和聚苯胺/石墨烯的膜层划痕处锈迹较少, 腐蚀扩展较小。在添加聚苯胺/石墨烯的膜层划痕处无气泡产生, 表明涂层与基体结合较好, 能有效保护基体。

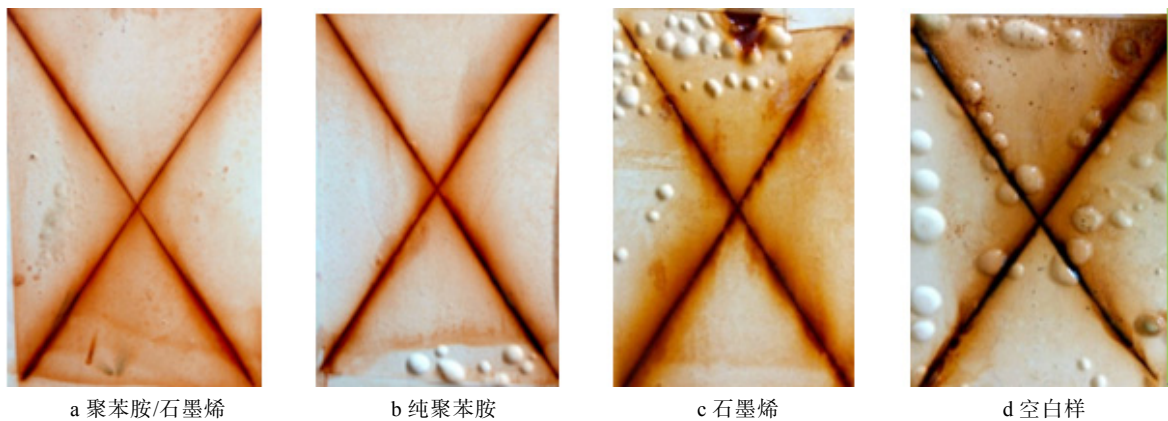


图 5 样品 300 h 盐雾试验结果  
Fig.5 300 h salt spray test results of PAG, PANI, GR and blank sample

### 3 结论

1) 聚苯胺在石墨片上形成均匀的氧化插层结构,

且颗粒大小均匀。

2) 聚苯胺/石墨烯涂层具有良好的耐蚀性能, 其耐蚀性能优于纯聚苯胺涂层和石墨烯涂层。

3) 聚苯胺/石墨烯复合材料涂层的自腐蚀电流最

小, 纯聚苯胺涂层次之, 它们比空白样和石墨烯涂层的自腐蚀电流降低了一个数量级, 其中空白样的自腐蚀电流最大, 所以在涂料中添加聚苯胺/石墨烯、纯聚苯胺、石墨烯均能提高其耐蚀性能。

#### 参考文献:

- [1] ZHAO X, LIU S, WANG X T, et al. Surface Modification of  $\text{ZrO}_2$  Nanoparticles with Styrene Coupling Agent and Effect on the Corrosion Behavior of Epoxy Coating[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2014, 32(5): 1163-1171.
- [2] WU G M, KONG Z W, CHEN J, et al. Preparation and Properties of Waterborne Polyurethane/Epoxy Resin Composite Coating from Anionic Terpene-based Polyol Dispersion[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(2): 315-321.
- [3] SPINKS G M, DOMINIS A J, WALLACE G G, et al. Electroactive Conducting Polymers for Corrosion Control Part 2. Femous Metals[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2002, 6(2): 85-100.
- [4] 苏光耀, 高德叔, 林成章. 聚苯胺修饰不锈钢电极的腐蚀行为[J]. 表面技术, 1997, 26(4): 19-21.  
SU Guang-yao, GAO De-shu, LIN Cheng-zhang. Corrosion Behavior of Polyaniline Modified Stainless Steel Electrode[J]. Surface Technology, 1997, 26(4): 19-21.
- [5] 刘军喜, 苏光耀, 高德淑, 等. 聚苯胺防腐涂料的制备与性能研究[J]. 表面技术, 2005, 34(1): 50-52.  
LIU Jun-xi, SU Guang-yao, GAO De-shu, et al. Preparation and Properties of Polyaniline Anticorrosive Coatings[J]. Surface Technology, 2005, 34(1): 50-52.
- [6] SUN W, WANG L D, WU T T, et al. Synthesis of Low-electrical-conductivity Graphene/Pernigraniline Composites and Application in Corrosion Protection[J]. Carbon, 2014, 79(3): 605-614.
- [7] 边洁, 王威强, 管从胜. 金属腐蚀防护有机涂料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 769-772.  
BIAN Jie, WANG Wei-qiang, GUAN Cong-sheng. Metal Corrosion and Progress in Anti-corrosion Organic Coatings[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2003, 21(5): 769-772.
- [8] 徐浩, 延卫, 冯江涛. 聚苯胺的合成与聚合机理研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(10): 1561-1568.  
XU Hao, YAN Wei, FENG Jiang-tao. Progress in Synthesis and Polymerization of Polyaniline[J]. Progress in Chemical Industry, 2008, 27(10): 1561-1568.
- [9] 莫尊理, 吴迎冰, 陈红, 等. 乳液聚合法制备聚苯胺/纳米石墨薄片/ $\text{Eu}^{3+}$ 纳米复合材料及其导电性能[J]. 功能材料, 2008, 39(1): 127-129.  
MO Zun-li, WU Ying-bin, CHEN Hong, et al. Preparation of Polyaniline/Nano-graphite Flakes/ $\text{Eu}^{3+}$  Nanocomposites by Emulsion Polymerization and Their Electrical Properties[J]. Functional Materials, 2008, 39(1): 127-129.
- [10] ARMELIN E, OCAMPO C, LIESA F, et al. Study of Epoxy and Alkyd Coating Modified with Emeraldine Base Form of Polyaniline[J]. Progress in Organic Coating, 2007, 58(4): 316-322.
- [11] BAGHERZADEH M R, MAHDAVI F, GHASEMI M, et al. Using Nanoemeraldine Salt Polyaniline for Preparation of a New Anticorrosive Water-based Epoxy Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 68(4): 319-322.
- [12] MOHANNADI S, TAROMI F A, SHARIATPANAH H, et al. Electrochemical and Anticorrosion Behavior of Functionalized Graphite Nanoplatelets Epoxy Coating[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(6): 4124-4139.
- [13] 王玉琼, 刘栓, 刘兆平, 等. 石墨烯掺杂水性环氧树脂的隔水和防护性能[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(6): 314-318.  
WANG Yu-qiong, LIU Shuan, LIU Zhao-ping, et al. Waterproof and Protective Properties of Graphene-doped Waterborne Epoxy Resins[J]. Electroplating and Finishing, 2015, 34(6): 314-318.
- [14] 张兰河, 李尧松, 王冬, 等. 聚苯胺/石墨烯水性涂料的制备及其防腐性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(S1): 170-176.  
ZHANG Lan-he, LI Yao-song, WANG Dong, et al. Preparation and Anticorrosion Properties of Polyaniline/Graphite-based Waterborne Coatings[J]. Proceeding of the CSEE, 2015, 35(S1): 170-176.