

TiO₂/PVB-PANI/PVB 双层涂层对 不锈钢的防腐机理研究

韩晓霞^{1a}, 王莹莹^{1a}, 刘向明^{1a}, 王祯圆^{1a}, 李怡燃^{1a}, 王虎^{1b}, 唐鋈磊^{1a}

(西南石油大学 a.化学化工学院 b.材料科学与工程学院, 成都 610500)

摘要: **目的** 制备一种新型绿色环保的 TiO₂/PVB-PANI/PVB 双层复合涂层, 研究复合涂层对不锈钢在 NaCl 溶液中的防腐作用机理。 **方法** 使用原位化学氧化法合成聚苯胺 (PANI), 以 PVB 为粘合剂, 甲醇为溶剂, 用浸渍提拉法和刮涂法在不锈钢表面制备 TiO₂/PVB-PANI/PVB 双层涂层。通过傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、紫外可见漫反射 (UV-Vis DRS)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱 (EDS) 等方法对材料的官能团、光吸收性能、结构和形貌组成等进行了研究, 用电化学方法和划痕浸泡实验对比了 TiO₂/PVB-PANI/PVB 双层涂层和 PANI/PVB 涂层的耐蚀性能, 并分析探讨了相应的防腐蚀机理。 **结果** TiO₂/PVB-PANI/PVB 双层涂层光响应电流为 250 nA/cm², 与 PANI/PVB 涂层相比, 其光电位下降 0.12 V。电化学测试表明, TiO₂/PVB-PANI/PVB 双层涂层试样相对不锈钢的自腐蚀电位升高, 自腐蚀电流密度减小, 容抗弧半径增大, 光照时, 其界面处电化学反应速率明显增加。划痕浸泡实验表明, 有无光照下, TiO₂/PVB-PANI/PVB 双层涂层的耐蚀性能均优于 PANI/PVB 涂层, 而光照下两种涂层的耐蚀性能对比更为明显。 **结论** TiO₂/PVB-PANI/PVB 双层涂层依靠物理屏蔽、聚苯胺的防腐作用和光致阴极保护的协同作用为不锈钢提供优异的防腐蚀效果。

关键词: 不锈钢; 聚苯胺; 聚乙烯醇缩丁醛; 纳米二氧化钛; 耐腐蚀涂层; 光致阴极保护; 光电响应

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)12-0238-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.12.032

Corrosion Protection of TiO₂/PVB-PANI/PVB Hybrid Coating on Stainless Steel

HAN Xiao-xia^{1a}, WANG Ying-ying^{1a}, LIU Xiang-ming^{1a}, WANG Zhen-yuan^{1a},
LI Yi-ran^{1a}, WANG Hu^{1b}, TANG Jun-lei^{1a}

(a.School of Chemistry and Chemical Engineering, b.School of Materials Science and Engineering,
Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a new type of green TiO₂/PVB-PANI/PVB hybrid coating to study the anti-corrosion mechanism of hybrid coating on stainless steel in NaCl solution. Polyaniline (PANI) was synthesized by in-situ chemical oxidation. PVB was used as binder and methanol was used as solvent. The TiO₂/PVB-PANI/PVB hybrid coating was prepared on the

收稿日期: 2018-07-14; 修订日期: 2018-09-12

Received: 2018-07-14; **Revised:** 2018-09-12

基金项目: 四川省高校青年创新团队项目 (18TD0012); 西南石油大学科研启航计划 (2015QHZ013)

Fund: Supported by Sichuan University Youth Innovation Team (18TD0012), Southwest Petroleum University Research and Development Plan (2015QHZ013)

作者简介: 韩晓霞 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: HAN Xiao-xia (1992—), Female, Master, Research focus: metal corrosion and protection.

通讯作者: 唐鋈磊 (1983—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。邮箱: tangjunlei@126.com

Corresponding author: TANG Jun-lei (1983—), Male, Ph. D., Associate researcher, Research focus: metal corrosion and protection. E-mail: tangjunlei@126.com

surface of stainless steel by dip-coating method and knife coating method. Functional groups, light absorption properties, structure and microstructures were analyzed by Fourier transform infrared (FT-IR), UV-vis diffuser reflectance (UV-Vis DRS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The anti-corrosion mechanism and corrosion resistance of $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ hybrid coating and PANI/PVB coating were compared and analyzed by electrochemical method and scratch immersion test. The photoresponse current of $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ hybrid coating was 250 nA/cm^2 , and its photovoltage decreases by 0.12 V compared with stainless steel. From the electrochemical tests, compared with stainless steel, the self-corrosion potential of the $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ hybrid coating rose, the self-corrosion current density decreased and the radius of the capacitive anti-arc increased. The electrochemical reaction rate at the interface obviously increased during illumination. The scratch immersion test showed that the corrosion resistance of the $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ hybrid coating was better than that of the PANI/PVB coating in the presence or absence of light. The contrast between the two coatings in the light was more obvious. $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ hybrid coating provided excellent corrosion protection for stainless steel by virtue of physical shielding, anti-corrosion of PANI and photocathodic protection.

KEY WORDS: stainless steel; polyaniline; polyvinyl butyral; nano-titanium dioxide; corrosion-resistant coating; photocathodic protection; photoelectric response

金属腐蚀问题给国民经济造成巨大损失,开发新型绿色环保的高耐蚀涂层是当今金属腐蚀与防护领域追求的目标之一^[1]。随着材料科学的发展及新型功能性材料的迭出,导电高分子材料的出现引起了人们的兴趣。在各种导电聚合物中,聚苯胺(PANI)因具有易于制备、电导率较高、化学稳定性良好和掺杂机制独特等特点,被认为是最有前景的导电聚合物之一^[2-4]。1985年,DEBERRY^[5]首次发现 PANI 对不锈钢具有防腐作用,引起了国内外学者的广泛关注。常用的 PANI 合成方法有化学氧化合成法,其适宜大批量合成 PANI,易于进行工业化生产,但是所得聚合物结构疏松,对金属的附着力差^[6]。而作为工业涂料中的防腐涂料,聚乙烯醇缩丁醛(PVB)可以降低有机涂层的孔隙率,且 PVB 具有防锈能力、耐水性、高透明性及对金属良好的附着力^[7],可以弥补聚苯胺涂层的缺陷。

研究发现添加纳米颗粒可以获得形貌、结构更为致密、稳定的 PANI 涂层^[8-9],且纳米 TiO_2 具有很高的化学稳定性和热稳定性,环境友好,廉价易得,常作为填料粒子与聚合物等形成复合材料。另外,锐钛矿型 TiO_2 对紫外光具有光响应,常用作光致阴极保护材料^[10-11]。

在防腐蚀领域,用 TiO_2 改性 PANI 成膜缺陷所制备的复合材料已有研究^[9],但利用 PANI 和纳米 TiO_2 的光电性能对金属防腐的作用还没有相关报道。为避免商用纳米 TiO_2 与 PANI 的界面相容性问题^[12],本文采用双层膜的方法实现二者的复合,提出了涂层的物理屏蔽作用、PANI 的防腐作用和 TiO_2 的光致阴极保护相结合的防腐机理。

1 实验

1.1 试剂和材料

所用试剂为:苯胺、盐酸、过硫酸铵(APS)、

无水乙醇、甲醇、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、氯化钠以及纳米二氧化钛(100 nm)。

材料为 $40 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的 316L 不锈钢,其主要成分(质量分数计)为:Fe 68.47%, C 0.021%, Mn 1.77%, Fe 68.47%, Si 0.55%, Ni 10.21%, Cr 16.8%。将试样依次使用 500~2000# 的砂纸进行逐级打磨,再用去离子水冲洗,无水乙醇除油,吹风机吹干备用。

1.2 PANI 的制备

采用原位聚合法制备盐酸掺杂态聚苯胺(PANI)。取 1 mol/L 的盐酸 90 mL 与 2 mL 苯胺单体混合,经超声 30 min 分散后,在冰水浴(0°C)中磁力搅拌 30 min 。将 4 g APS 与 100 mL 盐酸混合,以每秒 1 滴的速度加入磁力搅拌的混合液中,滴加结束后开始计时,冰水浴磁力搅拌 4 h ,静置 12 h 后过滤,用去离子水和乙醇冲洗,分别去除杂质和小分子物质,直至滤液为无色。在 50°C 的烘箱中干燥 24 h ,即得墨绿色粉末。

1.3 涂层的制备

取 2 g PVB 溶解在 20 mL 甲醇中,磁力搅拌 6 h ,得到 PVB 浆料。将 2 g PANI 粉末放入研磨钵里研磨,研磨后的样品加入到 PVB 浆料中超声 1 h 后,磁力搅拌 12 h ,得到在 PVB 中分散的 PANI 浆料。同理制得 TiO_2 浆料。

将处理好的 316L 不锈钢放入 TiO_2 浆料中, 30 s 后,缓慢提拉,得到表面均匀的 TiO_2 涂层,在室温下放置 30 min 晾干,再使用刮涂法在 TiO_2 涂层表面刮涂一层 PANI 涂层,得到 TiO_2 和 PANI 组成的双层涂层,室温下放置 12 h 晾干。用硅胶封样,留出 $1 \text{ cm}^2 \times 1 \text{ cm}^2$ 面积,记作 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 。PANI 涂层的制备同上,记作 PANI/PVB。

1.4 材料表征及涂层性能测试

用美国 Nicolet6700 型傅里叶变换红外光谱仪分

析 PANI 和 TiO_2 的官能团组成; 用美国 Lambda850 型紫外可见漫反射分光光度仪分析 PANI 和 TiO_2 的光学性能, 波长范围为 200~800 nm; 用荷兰 X Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪分析 PANI 和 TiO_2 的晶体结构, 2θ 扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$; 用 ZEISS EV0 MA15 型扫描电子显微镜观察涂层的形貌。

采用三电极体系对涂层的光电性能和耐蚀性能进行研究。研究电极为不锈钢涂层, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 仪器为武汉科斯特 CS310 电化学工作站。测试介质为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液。光电化学测试采用自行研制组装的光电化学联用系统, 光源为 250 W 高压汞灯。极化曲线测试的扫描电位区间为 $-0.2\sim 1$ V (相对开路电位), 扫描速率为 1 mV/s。电化学交流阻抗谱 (EIS) 在开路电位下测试, 频率范围设定为 0.01~100 kHz, 正弦交流电压的振幅为 10 mV。

划痕浸泡实验按照 ASTM-D1654 划痕试验标准, 在两种涂层试样上用手工刀均匀划“X”形痕, 将划痕试样浸泡于 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中 72 h, 对比划痕处的腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 为纳米 TiO_2 和 PANI 材料的 FT-IR 图谱。由图可知, 在 TiO_2 的 FT-IR 曲线中, $3000\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 处宽的吸收峰为材料表面 O—H 的伸缩振动^[13], $450\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 Ti—O—Ti 的吸收峰, 这是 TiO_2 的特征吸收带^[14]。PANI 的 FT-IR 曲线中, 3423 cm^{-1} 处的峰是 N—H 键的伸长运动及亚胺键中链内或链间的氢键作用^[15]; 1560 cm^{-1} 和 1470 cm^{-1} 处的吸收峰分别归因于 C=C 的伸缩振动和醌式结构^[16]; 1290 cm^{-1} 和 1090 cm^{-1} 处的吸收峰分别是 C—N 伸缩振动和芳香族 C—H 键的面外弯曲振动^[17]; 1235 cm^{-1} 处的峰表明 C—N⁺ 伸缩振动的存在, 说明本文制备的 PANI 为质子化掺杂的状态^[16]。

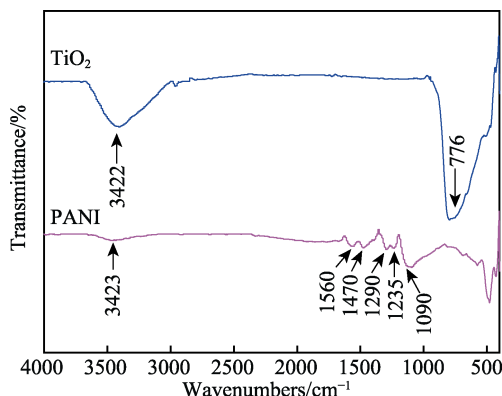


图 1 PANI 和 TiO_2 材料的 FT-IR 图

Fig.1 FT-IR spectra of PANI and TiO_2

图 2 为纳米 TiO_2 和 PANI 的 UV-Vis DRS 图。由图可见, TiO_2 在波长小于 400 nm 处时, 有明显吸收峰, 而 PANI 在更宽的范围内有更高的吸收峰。在波长 425 nm 左右处有一宽吸收峰, 该吸收峰属于 PANI 分子中苯环结构的 $\pi\text{-}\pi^*$ 电子跃迁; 在波长 600 nm 处有一条宽的吸收峰, 该吸收峰属于 PANI 分子中苯式到醌式的 $n\text{-}\pi^*$ 极化子转变^[18-19], 故 PANI 比 TiO_2 有更强的吸光性。

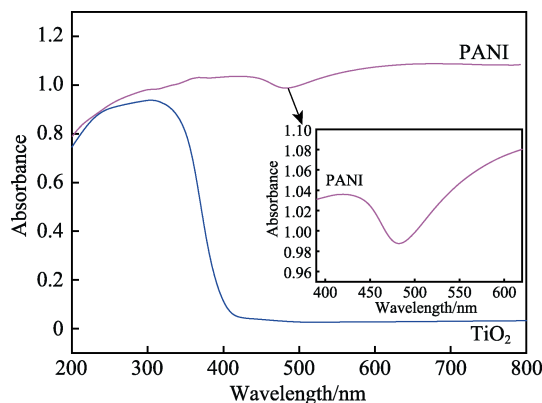


图 2 PANI 和 TiO_2 材料的 UV-Vis DRS 图

Fig.2 UV-Vis DRS spectra of PANI and TiO_2

图 3 为对原位化学氧化法制备的 PANI 粉末和纳米 TiO_2 进行的 XRD 分析。由 TiO_2 和 PANI 粉末的 XRD 衍射图谱可以看出, TiO_2 在 25.5° 、 37.9° 、 47.9° 、 54.3° 处出现衍射峰, 分别对应 (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 等锐钛矿的特征晶面, 因此该纳米 TiO_2 为锐钛矿型^[20]。有研究表明, 锐钛矿型的 TiO_2 表面活性大, 具有更好的光电性能^[21]。PANI 的 XRD 图谱在 25° 左右出现一个较宽的峰, 说明制备的 PANI 主要为非晶相。

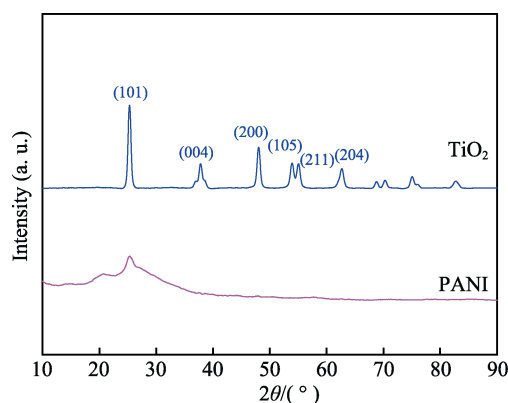


图 3 PANI 和 TiO_2 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of PANI and TiO_2

2.2 涂层形貌

PANI/PVB 涂层及 TiO_2 /PVB-PANI/PVB 涂层的表面和截面形貌如图 4 所示。可以看出, PANI/PVB 涂层的表面较为粗糙, 其截面有明显可见的微米级孔

洞。这是因为涂层中的 PANI 由大小不一的球状物构成了不规则的团聚体, 分散性较差。而 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层有双层结构, 上层厚度为 $7\ \mu\text{m}$ 左右, 下层厚度为 $18\ \mu\text{m}$ 左右, 且上下两层涂层的孔隙率均较小。这是由于下层由浸渍提拉法制备的 TiO_2 厚度分布不均匀, 使得涂层表面不平整, 但 PANI 颗粒形

貌没有变化, 仍为不规则球形聚集体。图 e 为图 d 中 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层截面扫描区域的 EDS 线扫描图。可以看出, 涂层明显分为两层, C 元素主要集中在前 $10\ \mu\text{m}$ 的区域, 说明上层主要成分为 PANI, $10\sim 27\ \mu\text{m}$ 处有较多的 Ti 元素和 O 元素, 说明下层主要为 TiO_2 , 而 $30\ \mu\text{m}$ 以后主要为不锈钢基体。

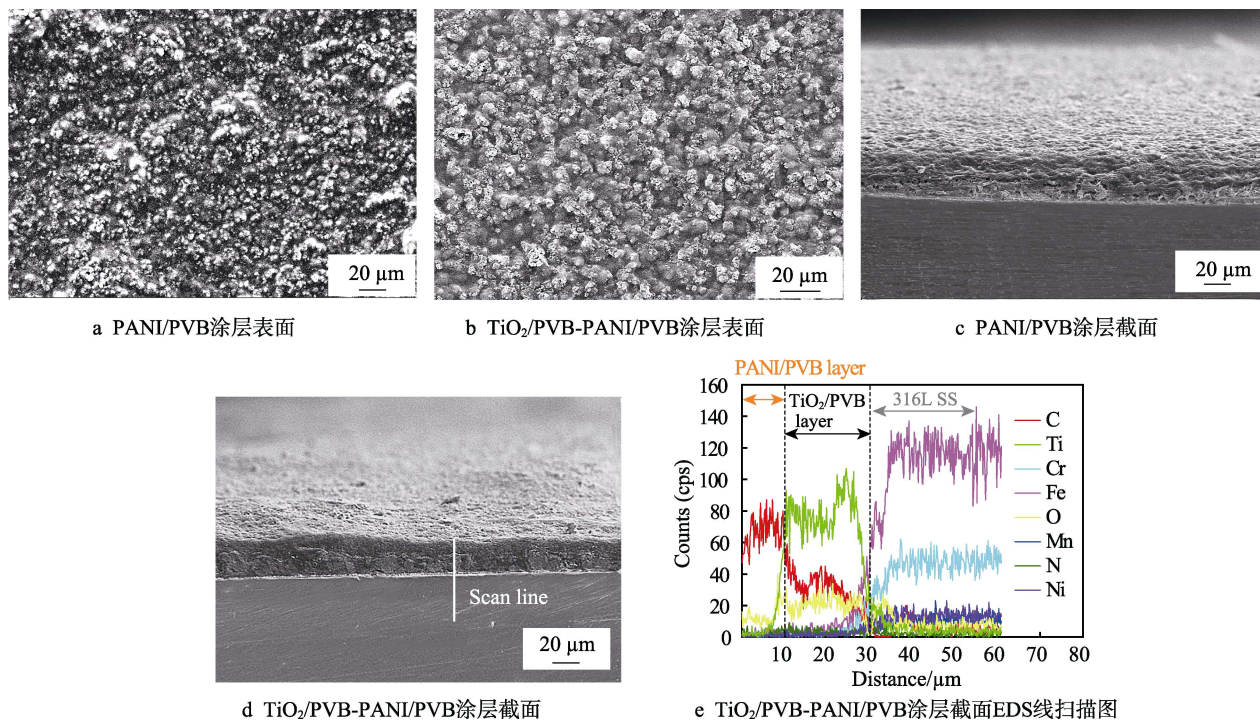


图 4 PANI/PVB 涂层、 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层的 SEM 图和 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层截面 EDS 图
Fig.4 SEM images of PANI/PVB coating and $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ coating and EDS elemental spectra for cross section of the $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ coating: a) PANI/PVB coating surface; b) $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ coating surface; c) cross section of PANI/PVB coating; d) cross section of $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ coating; e) EDS line scan for cross section of $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ coating

2.3 腐蚀性能

图 5 为 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层试样的光电响应曲线。由光电流图可以看出, 开灯后 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$

PANI/PVB 涂层发生瞬时变化, 光电流密度明显增大 (约 $250\ \text{nA}/\text{cm}^2$)。这说明 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层具有明显的光电响应。

由光电位随时间的变化曲线可以看出, 开灯后试

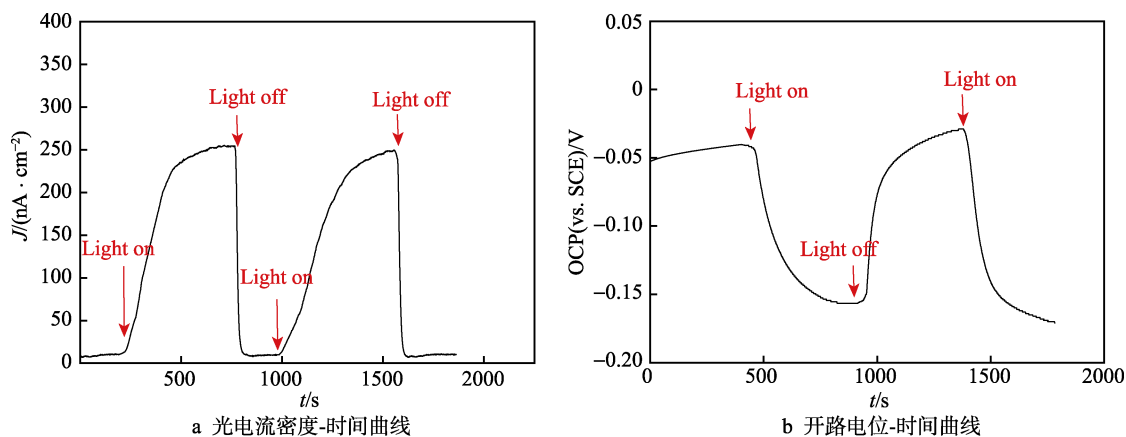


图 5 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层试样的光电响应图
Fig.5 Photoelectric response of $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ coating

样的电位从 -0.04 V 下降到 -0.16 V 。这是由于紫外光照射涂层时, PANI 中的光生电子转移到半导体 TiO_2 的导带上后, 迁移至不锈钢表面, 使其电极电位降低并处于阴极保护状态^[22]。之后电位下降缓慢并趋于平稳, 表明体系达到稳定状态。

图 6 为暗态下 316L 不锈钢、PANI/PVB 涂层及光照和暗态下的 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层在 3.5% (质量分数) NaCl 中的极化曲线。由 Tafel 直线外推法拟合得到的腐蚀电流密度 J_{corr} 、腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀速率 CR 列于表 1。

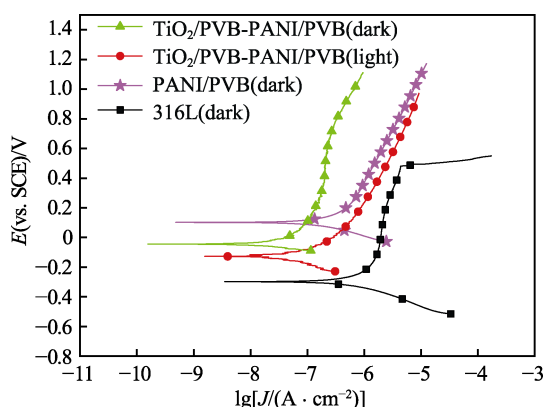


图 6 316L 不锈钢、PANI/PVB 涂层、 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层在光照和暗态条件下的极化曲线

Fig.6 Polarization curve of 316L stainless steel, PANI/PVB coating and $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ coating in light and dark state

表 1 极化曲线拟合数据
Tab.1 Fitting data of polarization curves

Samples	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	CR/($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)
316L (dark)	1.1994	-0.2982	0.022 89
PANI/PVB (dark)	0.4164	0.1029	0.005 13
$\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ (dark)	0.0669	-0.0477	0.000 76
$\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ (light)	0.1602	-0.1264	

由数据可以看出, PANI/PVB 涂层和暗态下 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层试样相比于纯不锈钢试样, 自腐蚀电位分别提高了 0.4011 V 和 0.2505 V , 自腐蚀电流密度分别降低了 1 个和 2 个数量级。这是因为, 一方面导电 PANI 的氧化还原电位 (约为 $0.5\sim 0.7\text{ V}$) 远高于铁的氧化还原电位 (-0.64 V), 含有导电 PANI 的防腐涂料存在于钢铁表面, 能使其电位上升^[23]。其次, 氧化还原态的 PANI 可以与外界的水和氧气相互作用, 减少了金属与水与氧气的接触, 对金属起到保护^[24]。而 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层由于具有更好的致密性, 自腐蚀电流密度更小。

相比暗态下 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层试样, 光照下的 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层自腐蚀电位明显负

移, 自腐蚀电流密度明显增加。这是由于光生电子的极化过程增强了界面处的电化学反应^[25], 在紫外光照射下, 界面处光生电子的产生^[26]和光生空穴引起的水的氧化增强了阳极反应的极化^[27]。且由图可以看出, 两种涂层抗点蚀能力均优于不锈钢基体。

图 7 为四种试样的交流阻抗 Nyquist 图。高频容抗弧反映了涂层的性质, 暗态下 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层试样的容抗弧半径最大, 说明其物理屏蔽起到的防腐效果最好。PANI/PVB 涂层的容抗弧半径稍比 316L 的大, 有一定的保护效果, 但是由于聚苯胺大分子拥有很强相互作用的共轭大 π 键, 以其为骨架制备的涂料的溶解性、分散性差^[28], 导致制备的聚苯胺涂层均存在不够致密的形态结构和对金属的附着力差的缺陷^[6], 故其保护效果没有 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层好。

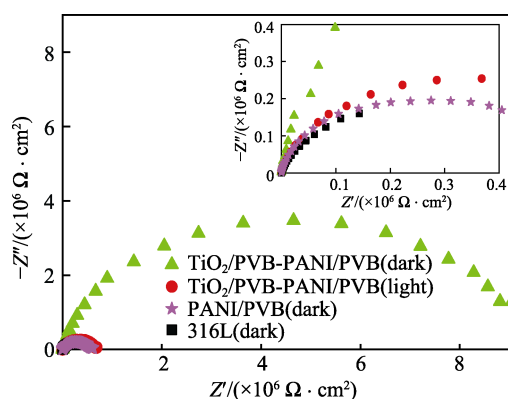


图 7 316L 不锈钢、PANI/PVB、 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层在光照和暗态下的 Nyquist 图

Fig.7 Nyquist plots of 316L stainless steel, PANI/PVB coating and $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ coating in light and dark state

$\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层试样有光照时的容抗弧比暗态时的小, 说明光照时的 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层试样具有更低的电荷转移电阻。这可能是由于光激发涂层产生的电子转移到 316L 表面, 致使电化学反应速率大大增加^[29]。

为了更直观地说明各涂层的防腐性能, 采用划痕实验评价涂层的防腐性能。图 8 为各涂层在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中浸泡 72 h 后的腐蚀形貌。从图中可以看出, PANI/PVB 涂层试样的划痕处出现了相当程度的腐蚀现象, 有较多的腐蚀产物产生, 且出现脱落现象。这主要是由于 PANI 涂层分散性和致密性较差, 与金属基体的粘结性不好导致^[6]。 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层相对来说较为完整, 暗态下的 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层浸泡后, 划痕处只出现了局部的腐蚀及少量的腐蚀产物, 且没有涂层脱落现象, 说明与 PANI/PVB 涂层相比其耐蚀性增加。而光照下的 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层浸泡后, 划痕处基本没有腐蚀现象和涂层脱落现象, 说明光照下的 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层对金属具有最好的防腐效果。

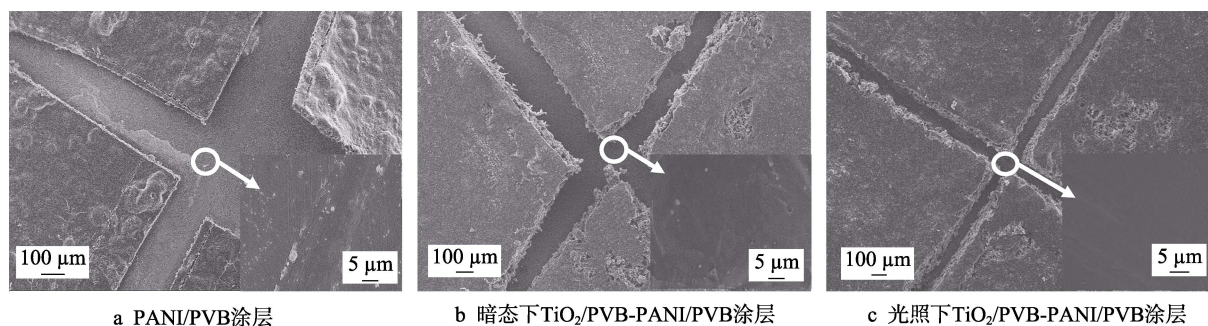


图 8 PANI/PVB 划痕涂层、暗态下和光照下 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 划痕涂层浸泡 72 h 后的 SEM 图

Fig.8 SEM images of PANI/PVB scratch coating and $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ scratch coating under dark and light after being immersed for 72 h: a) PANI/PVB coating; b) $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ coating in dark state; c) $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ coating under illumination

3 防腐蚀机理研究

基于以上结果,提出了 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层的物理屏蔽作用、聚苯胺的防腐作用和光致阴极保护作用相结合的综合保护机理:

一般的涂料都具有屏蔽作用,即涂层可以将金属与外界的腐蚀环境隔离,起到对金属的保护作用,PANI 和 TiO_2 在 PVB 涂料中的添加相当于填料物质,提高了涂料的致密性,进一步增加了涂层的隔离作用^[30]。

聚苯胺的防腐作用主要缘于其独特的掺杂过程所具有的氧化还原特性。还原态的聚苯胺容易在外界水和氧气的作用下变为氧化态^[24],与此同时减少了金属与氧气和水的直接联系,从而提高涂层的防腐效果。

光致阴极保护作用如图 9 所示。光照时,半导体本身能够产生自由电子和空穴,电子传输到金属上阻止了金属失电子,从而起到保护作用。当涂层含有 PANI 时, PANI 可以吸收光子产生电子-空穴,光生电子从最高占据分子轨道 (HOMO) 转移到最低未占据分子轨道 (LUMO),进而传递到 TiO_2 的导带^[31],最后电子传输到金属上阻止了金属失电子。该过程中,导电 PANI 的分子链内存在的大的线性共轭 π 电子体系,不仅给自由电子或空穴提供了离域迁移的条件,并在可见光区内有较强吸收,因而聚苯胺与 TiO_2 的相互作用不仅可以促进载流子的分离,也可提高薄膜对太阳光的利用率^[32-33],从而促进光致阴极保护。

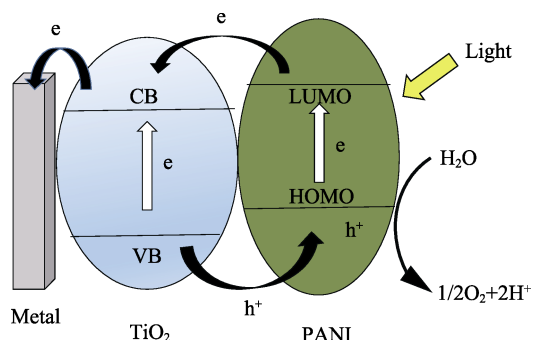


图 9 光致阴极保护机理

Fig.9 Photoinduced cathodic protection mechanism

4 结论

1) 以过硫酸铵为氧化剂,采用原位聚合法成功制备了盐酸掺杂态聚苯胺 (PANI),用 PVB 作为粘合剂,甲醇作为溶剂,采用浸渍提拉法和刮涂法制备出了 PANI/PVB 涂层和 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层。电镜结果显示,与 PANI/PVB 涂层相比, $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层结构更为致密。

2) 光电测试表明, $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层具有光电响应,电化学腐蚀研究表明,与 PANI/PVB 涂层相比,暗态下 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层对不锈钢具有更好的保护效果。光照下, $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层对不锈钢的保护是涂层物理遮蔽、PANI 的防腐作用和光致阴极保护作用的协同结果。

3) 划痕实验结果表明,光照下的 $\text{TiO}_2/\text{PVB-PANI/PVB}$ 涂层对金属表现出最好的防腐效果,这与电化学结果相一致。

参考文献:

- [1] 付红丽, 赵继鹏, 方露, 等. 石墨烯在金属防护中的应用与展望[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 202-208.
FU Hong-li, ZHAO Ji-peng, FANG Lu, et al. Application of graphene in corrosion protection of metals and its prospect[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 202-208.
- [2] FARIAS R F D. Synthesis, characterization and thermogravimetric study of zinc and cadmium acetates—Polyaniline hybrids[J]. Thermochimica acta, 2004, 409(2): 121-126.
- [3] SAAD G R, EZZ A A, AHMED H A. Cure kinetics, thermal stability, and dielectric properties of epoxy/barium ferrite/polyaniline composites[J]. Thermochimica acta, 2015, 599: 84-94.
- [4] 甘志宏, 廖圣智, 王浩伟, 等. 聚苯胺/磷酸锌/聚硅氧烷复合涂层自修复和耐蚀性能初探[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 224-230.

- GAN Zhi-hong, LIAO Sheng-zhi, WANG Hao-wei, et al. Self-healing function and corrosion resistance of polyaniline/zinc phos-phate/polysiloxane composite coatings[J]. Surface technology, 2017, 46(5): 224-230.
- [5] DEBERRY D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating[J]. Journal of the electrochemical society, 1985, 132(5): 1022.
- [6] 胡传波, 厉英, 孔亚州, 等. 聚邻氯苯胺-纳米 SiC/环氧树脂复合材料的制备与防腐性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(6): 1167-1176.
- HU Chuan-bo, LI Ying, KONG Ya-zhou, et al. Preparation and anticorrosion performance of poly (o-chloroaniline)-Nano SiC/epoxy resin composite[J]. Acta materiae compositae sinica, 2017, 34(6): 1167-1176.
- [7] YU F, AKID R. Corrosion protection of AA2024-T3 alloy by modified hybrid titania-containing sol-gel coatings[J]. Progress in organic coatings, 2017, 102: 120-129.
- [8] MOSTAFAEI A, NASIRPOURI F. Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints[J]. Progress in organic coatings, 2014, 77(1): 146-159.
- [9] KHADEMIAN M, EISAZADEH H. Preparation and characterization emulsion of PANI-TiO₂ nanocomposite and its application as anticorrosive coating[J]. Journal of polymer engineering, 2015, 35(6): 597-603.
- [10] REN J, QIAN B, LI J, et al. Highly efficient polypyrrole sensitized TiO₂ nanotube films for photocathodic protection of Q235 carbon steel[J]. Corrosion science, 2016, 111: 596-601.
- [11] 李红. TiO₂ 纳米管表面改性及其复合膜对金属光生阴极保护性能的研究[D]. 青岛: 中国科学院大学, 2015.
- LI Hong. Modification of TiO₂ nanotubes and photogenerated cathodic protection of composites on metals[D]. Qingdao: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [12] 王娜, 张静, 王蕾, 等. 环氧树脂/纳米 TiO₂ 复合材料的制备与性能研究[C]// 第六届中国功能材料及其应用技术学术会议论文集. 武汉: 中国仪器仪表学会, 2007: 3606-3608.
- WANG Na, ZHANG Jing, WANG Lei, et al. Preparation and property of epoxy resin/nano-sized TiO₂ composite[C]// Proceedings of the 6th China academic conference on functional materials and applications. Wuhan: China Instrument and Control Society, 2007: 3606-3608.
- [13] LIU X, YAN R, ZHU J, et al. Growing TiO₂ nanotubes on graphene nanoplatelets and applying the nanonano-composite as scaffold of electrochemical tyrosinase biosensor[J]. Sensors and actuators B chemical, 2015, 209: 328-335.
- [14] KARIM M R, YEUM J H, LEE M S, et al. Preparation of conducting polyaniline/TiO₂ composite submicron-rods by the γ -radiolysis oxidative polymerization method[J]. Reactive and functional polymers, 2008, 68(9): 1371-1376.
- [15] ATES M, KALENDER O, TOPKAYA E, et al. Polyaniline and polypyrrole/TiO₂ nanocomposite coatings on Al1050: Electrosynthesis, characterization and their corrosion protection ability in saltwater media[J]. Iranian polymer journal, 2015, 24(7): 607-619.
- [16] OH M, KIM S. Synthesis and electrochemical analysis of polyaniline/TiO₂ composites prepared with various molar ratios between aniline monomer and para-toluenesulfonic acid[J]. Electrochimica acta, 2012, 78(9): 279-285.
- [17] KARIM M R, LIM K T, LEE M S, et al. Sulfonated polyaniline-titanium dioxide nanocomposites synthesized by one-pot UV-curable polymerization method[J]. Synthetic metals, 2009, 159(3): 209-213.
- [18] 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(9): 2138.
- [19] 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.
- [20] A M P, JOSE P, CONCEPCION D, et al. Low-temperature deposition of TiO₂ thin films with photocatalytic activity from colloidal anatase aqueous solutions[J]. Chemistry of materials, 2001, 13(8): 2567-2573.
- [21] 宫娜, 林佐江, 张秀芳, 等. TiO₂ 光生阴极保护行为的研究现状及进展[J]. 四川有色金属, 2016(3): 52-55.
- GONG Na, LIN Zuo-jiang, ZHANG Xiu-fang, et al. Progress in research on photogenerated cathodic protection of TiO₂[J]. Sichuan nonferrous metals, 2016(3): 52-55.
- [22] BU Y, AO J. A review on photoelectron chemical cathodic protection semiconductor thin films for metals[J]. Green energy & environment, 2017, 2(4): 331-362.
- [23] 张昕, 姜海孔, 德新. 导电聚苯胺在设备腐蚀防护中的应用研究[J]. 投资与合作, 2012(4): 148.

- ZHANG Xin, JIANG Hai-kong, DE Xin. Application of conductive polyaniline in equipment corrosion protection[J]. Investment and cooperation, 2012(4): 148.
- [24] 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(5): 655-663.
- JING Xia-bin, WANG Li-xiang, WANG Xian-hong, et al. Synthesis, structure, properties and applications of conductive polyaniline[J]. Acta polymerica sinica, 2005(5): 655-663.
- [25] WANG X, WEI Q, ZHANG L, et al. CdTe/ TiO_2 nano-composite material for photogenerated cathodic protection of 304 stainless steel[J]. Materials science & engineering B, 2016, 208: 22-28.
- [26] LIU Y, XU C, FENG Z. Characteristics and anticorrosion performance of Fe-doped TiO_2 films by liquid phase deposition method[J]. Applied surface science, 2014, 314: 392-399.
- [27] LI M, LUO S, WU P, et al. Photocathodic protection effect of TiO_2 films for carbon steel in 3% NaCl solutions [J]. Electrochimica acta, 2005, 50(16-17): 3401-3406.
- [28] 王金淑, 杨伟超, 李洪义, 等. 聚苯胺防腐蚀涂料的发展[J]. 北京工业大学学报, 2008(11): 1196-1201.
- WANG Jin-shu, YANG Wei-chao, LI Hong-yi, et al. Development of polyaniline anti-corrosion coating[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2008(11): 1196-1201.
- [29] BU Y, CHEN Z, YU J, et al. A novel application of g- C_3N_4 thin film in photoelectrochemical anticorrosion[J]. Electrochimica acta, 2013, 88: 294-300.
- [30] RADHAKRISHNAN S, SIJU C R, MAHANTA D, et al. Conducting polyaniline-nano- TiO_2 composites for smart corrosion resistant coatings[J]. Electrochimica acta, 2009, 54(4): 1249-1254.
- [31] CHEN X, LI H, WU H, et al. Fabrication of TiO_2/PANI nanobelts with the enhanced absorption and photocatalytic performance under visible light[J]. Materials letters, 2016, 172: 52-55.
- [32] WANG F, MIN S X. TiO_2 /polyaniline composites: An efficient photocatalyst for the degradation of methylene blue under natural light[J]. Chinese chemical letters, 2007, 18(10): 1273-1277.
- [33] MO T, WANG H, CHEN S, et al. Synthesis and dielectric properties of polyaniline/titanium dioxide nanocomposites[J]. Ceramics international, 2008, 34(7): 1767-1771.