

聚苯胺在防腐方面的研究及应用现状

王霞, 侯丽, 张代雄, 周雯洁, 古月

(西南石油大学 材料科学与工程学院, 成都 610500)

摘 要: 聚苯胺 (PANI) 具有良好的热稳定性和环境稳定性, 经掺杂后, 具有导电性及电化学性, 可作为填料应用于金属防腐领域。但其分子链骨架刚性强、分子间作用力大, 不易加工成型, 不溶于常规的有机溶剂, 当其作为填料应用到防腐涂料中存在溶解性、分散性差且与金属基底附着力不强等缺点, 如能对其进行合理有效的改性, 则可解决上述问题。简要探讨了溶液聚合法、反相微乳液聚合法、模板聚合法以及电化学聚合法等 PANI 的制备方法, 并针对 PANI 在防腐涂料应用中存在的问题, 重点阐述了 PANI 的质子酸掺杂改性及复合改性等不同改性方法, 通过掺杂不同的质子酸对 PANI 进行化学改性, 可降低 PANI 分子链之间的相互作用, 从而提高其溶解性、导电性和防腐性能。将不同性能的材料与 PANI 进行复合改性, 改善分子间作用力, 能提高其加工性, 从而更好的应用于金属的腐蚀防护工作。最后介绍了 PANI 在腐蚀防护过程中的作用、在防腐涂料中的应用及相关理论的研究现状, 并指出 PANI 防腐涂层的研究重点和发展方向。

关键词: 聚苯胺; 溶解性; 导电性; 改性; 涂层; 防腐

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)01-0208-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.01.027

Research and Application of Polyaniline in Anti-corrosion

WANG Xia, HOU Li, ZHANG Dai-xiong, ZHOU Wen-jie, GU Yue

(School of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: Polyaniline (PANI) has good thermal stability and environmental stability, and can be doped with conductive and electrochemical properties and used as a filler in the field of metal corrosion protection due to conductivity and electrochemical property. However, Polyaniline is difficult to be processed and formed due to strong rigidity in molecular chain skeleton and large intermolecular forces. Polyaniline is insoluble in conventional organic solvents and has poor solubility, poor dispersibility, and poor adhesion to metal substrates when used as filler. If reasonably and effectively modified, Polyaniline can solve the above problems. The preparation methods of PANI such as solution polymerization, reverse microemulsion polymerization, template polymerization and electrochemical polymerization were briefly discussed. The problems of PANI in the application of anticorrosion coatings were discussed, and different modification methods such as proton acid doping of PANI and compound modification were highlighted. Chemical modification of PANI by doping with different protonic acids could reduce the interaction between PANI molecular chains, thereby increasing the solubility, conductivity and corrosion resistance. The composite modification of PANI by materials with different properties could improve the intermolecular forces and the processability, and

收稿日期: 2018-06-05; 修订日期: 2018-08-11

Received: 2018-06-05; Revised: 2018-08-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51774242)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51774242)

作者简介: 王霞 (1966—), 女, 教授, 主要研究方向为油气田材料防腐与检测。邮箱: swpi_wx@126.com

Biography: WANG Xia (1966—), Female, Professor, Research focus: corrosion prevention and inspection of oil and gas field materials. E-mail: swpi_wx@126.com

could be applied to the corrosion protection of metals better. Finally, the role of PANI in the corrosion protection process, the application of PANI in anti-corrosion coatings and related research theories are described, and the research emphasis and development direction of PANI anticorrosive coatings are pointed out.

KEY WORDS: polyaniline; solubility; conductivity; modification; coating; anticorrosion

金属材料的腐蚀会消耗大量资源,造成重大的经济损失,同时容易引发灾难性事故,造成一系列的自然环境污染^[1]。因此,提高金属的防腐蚀性能,减少金属材料腐蚀造成的各项损失具有非常重要的现实意义^[2]。当前延缓金属材料腐蚀最常用的方法是对金属表面进行处理,特别是涂装防腐涂料。然而,传统的防腐涂料体系含有大量的有机溶剂和铬等危险化合物,使用时会造成环境污染,并且给人类健康带来威胁。因此,研究低挥发性有机化合物,开发出新型环保无毒防腐涂料成为研究的热点和难点^[3]。现今,水性防腐涂料、聚氨酯紫外光(UV)固化涂料、粉末防腐涂料和聚苯胺(PANI)防腐涂料是环保型防腐涂料的主要发展方向^[4]。其中 PANI 防腐涂料因其原料易得、合成简单、无污染、环境稳定性好等优点,被认为是新一代环保高效防腐涂料。但 PANI 分子链骨架刚性强、分子间作用力大,不易加工成型,不溶于常规的有机溶剂,所制备的涂层溶解性、分散性差,易团聚且与金属基底附着力不强,使之在实际应用中受到限制^[5]。为了解决这些问题,研究人员尝试对其进行不同方法改性。研究发现, PANI 凭借其独特的掺杂机制,通过不同的酸掺杂对其进行化学改性,可在不改变其原本形貌的同时提高涂层的溶解性、导电性和防腐性能等^[6-8]。此外,通过 PANI 与不同材料进行复合改性,可以有效解决 PANI 与金属基底附着力差的问题,并且有效提高 PANI 涂料的防腐性能^[9-11]。

1 聚苯胺的制备

DeBerry^[12]首先在酸性介质中采用电化学法合成了 PANI,并涂覆于不锈钢表面。结果表明, PANI 具有一定的防腐效果。此后,随着研究不断深入,研究人员已成功获得各种形貌的 PANI 纳米材料,包括纳米颗粒、纳米纤维以及纳米片等。目前, PANI 制备方法可分为化学聚合法和电化学聚合法。

1.1 化学聚合法

化学聚合法是指在适当的条件下,采用适当氧化剂使苯胺发生氧化聚合的方法。包括溶液聚合法、乳液聚合法、反相微乳液聚合法、模板聚合法等^[13]。其中应用最多的是反相微乳液聚合法。

1.1.1 溶液聚合法

溶液聚合法通常采用盐酸、硫酸或高氯酸水溶液为介质,将引发剂溶液缓慢滴入苯胺单体溶液中引发

聚合,得到的 PANI 产物易于纯化^[14]。但聚合过程影响因素多, PANI 的导电率、溶解性以及熔融加工性不佳,故一般不采用此方法制备 PANI。

1.1.2 乳液聚合法

乳液聚合法合成 PANI 是将苯胺、表面活性剂、水、质子酸和弱极性或非极性的有机溶剂混合。此方法聚合速率高,产物的分子量高,热稳定性好^[15]。最常用的乳液聚合法为:采用十二烷基苯磺酸(DBSA)作为乳化剂,同时加入水、二甲苯及苯胺,再加入过硫酸铵引发反应,反应一定时间加入丙酮破乳,洗涤、干燥后即可得 PANI 产物。聚合过程中采用的十二烷基苯磺酸既是乳化剂又能提供酸性条件,还会以掺杂酸形式进入 PANI 分子^[16]。Wang Y 等^[17]以富马酸为掺杂剂,过硫酸铵为引发剂,通过乳液聚合法制备了纳米纤维结构的 PANI。Perrin F X 等^[18]通过乳液聚合法使正癸基磷酸掺杂 PANI,证明长链烷基磷酸可以同时作为表面活性剂和质子酸来制备具有高电位且稳定的 PANI 分散体。虽然乳液聚合法制备的 PANI 便捷简单,但所得产物的粒径不均匀,对实际生产中的应用有影响。

1.1.3 反相微乳液聚合法

反相微乳液聚合法被认为是最理想的 PANI 纳米粒子合成法之一,其是以非极性溶剂为连续相,采用油溶性乳化剂,使苯胺单体的水溶液分散成油包水(W/O)乳液而进行聚合^[19]。此方法所得的 PANI 产物的粒径小、电导率、产率和溶解性均有提高。Ullah R 等^[20]以过氧化苯甲酰为引发剂,十二烷基苯磺酸为乳化剂,2-丙醇为溶剂,掺杂聚乙烯醇,采用反相微乳液聚合法制备出 PANI/聚乙烯醇复合材料。Wang X Y 等^[21]以苯胺单体为原料,在盐酸溶液中通过反相微乳液聚合法制备了聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT)掺杂的 PANI,得到导电性能更优的 PANI/PEDOT 纳米纤维。王国祥等^[22]以十二烷基苯磺酸钠(SDS)为乳化剂,环己烷为溶剂, H₂O₂ 为氧化剂,过硫酸钾(KPS)作为引发剂,在酸性条件下,加入减压蒸馏提纯的苯胺水溶液,采用反相微乳液聚合法合成了高质量的 PANI。

1.1.4 模板聚合法

模板聚合法可制备出具有特殊形貌与功能的 PANI。在反应体系中加入沸石、多孔膜、多孔氧化铝膜等作为模板,使聚合物在模板孔洞中实现结构有序排列。相对于反相微乳液聚合法,模板法制备的

PANI 能更好地控制其电导率、结晶度、氧化还原及电化学活性、防腐蚀、吸附/吸收、阴离子交换和 PANI 的疏水性/亲水性^[23]。但采用模板聚合法需用碱性试剂移除模板,而模板溶解会导致孔径中的纳米材料因失去支撑而团聚。同时,碱性环境会导致 PANI 中的掺杂酸脱掺杂,从而使产物的形貌发生改变。Yin C 等^[24]采用柠檬酸(CA)作为掺杂剂和结构导向剂,优化 CA 与苯胺单体的摩尔比,通过自组装模板聚合法合成了高度均匀的 PANI 纳米管。黄彬等^[25]采用聚苯乙烯(PS)胶体粒子为模板,使苯胺单体吸附于 PS 胶体粒子表面,通过化学氧化聚合法制备出 PS/PANI 核壳材料,将 PS 微球核溶解后,得到电化学性能更优的 PANI 空心微球材料。

1.2 电化学合成法

电化学合成法制备 PANI 是在含苯胺的电解质溶液中,使苯胺在阳极上发生氧化聚合反应,生成粘附于电极表面的 PANI 薄膜或沉积在电极表面的 PANI 粉末^[26],其包含恒电位法、恒电流法、循环伏安法等。佟威等^[27]控制电流密度为 $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\text{pH}=1.5\sim 2.0$,在 25°C 下聚合 4 min,采用恒电流法在钢片表面聚合出掺杂铈的 PANI 膜。王华等^[28]控制电位为 0.8 V,采用恒电位法在铝表面合成 PANI,扫描电镜观察显示该 PANI 呈现纳米短棒状结构。Ozyilmaz^[29]在镀镍铜基底表面采用循环伏安法使对甲苯磺酸掺杂的 PANI 进行电化学沉积,形成致密且牢固的 PANI 涂层。Nicho 等^[30]在预先涂有聚醋酸乙烯酯(PVAc)薄膜的不锈钢基底上采用循环伏安法电化学沉积 PANI,形成 PANI/PVAc 复合薄膜。由于通过循环伏安法合成 PANI 可以同时实现电化学掺杂和电化学聚合,因此研究者通常选用循环伏安法。

2 聚苯胺的改性

PANI 分子链骨架刚性强、分子间作用力大,不易加工成型,不溶于常规的有机溶剂,使之在实际应用中受到限制。为了解决这些问题,研究人员尝试对其进行不同方法改性。当前研究最多的是酸掺杂改性 PANI 以及 PANI 的复合改性。

2.1 酸掺杂聚苯胺

通过掺杂不同的酸对 PANI 进行化学改性,可降低 PANI 分子链之间的相互作用,从而提高其溶解性、导电性和防腐性能,制备出防腐性能更好的 PANI 涂层,实现对金属基底更好的保护。

掺杂盐酸和酒石酸都可以提高 PANI 的导电性。徐远等^[31]以苯胺单体为原料,盐酸为质子酸掺杂,十二烷基苯磺酸钠为乳化剂,过硫酸铵为引发剂,制备出盐酸掺杂的 PANI。实验表明,经过盐酸掺杂的 PANI 具有更高的导电性,平均电导率为 $1.36 \text{ S}/\text{cm}$ 。

杨盈等^[32]以苯胺为原料,加入盐酸,以过硫酸铵为引发剂,冰水浴中反应 4 h,得到盐酸掺杂的 PANI,此时的电导率为 $2.04 \text{ S}/\text{cm}$,其涂层附着力较好,具有良好的耐酸性和耐中性盐雾性能。王志强等^[33]在酒石酸体系中采用直接混合法制备了掺杂态 PANI,在酒石酸掺杂之下,苯胺低聚物相互连接形成了纳米纤维结构的 PANI,掺杂的酒石酸官能团含有极性基团羟基和羧基,可与金属表面形成较强的结合力,抑制腐蚀的进行。刘春宁等^[34]以酒石酸为掺杂剂,过硫酸铵为氧化剂,采用“无模板”自组装法合成了纳米纤维结构的掺杂态 PANI,当苯胺与酒石酸的摩尔比为 1:1 时,纳米纤维结构的 PANI 分子具有更好的排列有序性,分子链的规整性较好,有利于载流子传输,并且具有较高的导电性。

相对于盐酸掺杂的 PANI,酒石酸掺杂的 PANI 电导率相对较低,这可能与产物微观形貌有关。而通过二次酸掺杂制备的 PANI 颗粒更均匀,并且溶解性得到有效改善。贾艺凡等^[35]采用自制的十二烷基苯磺酸对 PANI 进行二次掺杂,并将掺杂态的 PANI 作为防腐涂层的填料加入到环氧有机硅涂层中,通过扫描电子显微镜观察涂层发现,涂层中填料的固体颗粒分散较均匀且粒径较小,膜层表面较致密。表明经过十二烷基苯磺酸二次掺杂的 PANI 溶解性有所提高。邓子悦等^[36]在盐酸体系中,以 β -环糊精为掺杂剂,采用化学氧化聚合法制备了自分散 PANI,将其作为填料加入到水性丙烯酸涂料中,扫描电镜图像表明 β -环糊精掺杂的 PANI 粒径均匀,同时可在水中形成均匀的分散液,具有稳定的溶解性。叶文虎等^[37]在有机磺酸钠和盐酸混合酸体系中,采用快速氧化法合成了 PANI,并研究了酸浓度对 PANI 溶解性的影响。结果表明,有机磺酸钠二次掺杂制备的 PANI 具有纳米纤维结构,溶解性优异,热稳定性良好。有研究表明,通过二次酸掺杂可以减缓金属基底的腐蚀。杨小刚等^[38]采用直接混合法在酒石酸体系制备出纳米纤维结构的 PANI,通过氨水解掺杂得到本征态 PANI,再添加单宁酸进行二次掺杂,得到单宁酸二次掺杂 PANI 纳米纤维。在天然海水中的电化学测试结果表明,经过单宁酸二次掺杂的 PANI 材料的防腐性能有所提高,其缓蚀效率可达到 86.02%。这是由于掺杂态 PANI 发生部分解掺杂,释放出单宁酸,其含有邻位酚羟基结构,可与碳钢表面结合,从而减缓碳钢的腐蚀;同时,单宁酸和铁反应生成的单宁酸铁会沉积在碳钢表面形成致密的保护膜。另有研究表明,通过引入含氟酸可改变 PANI 的疏水性能,从而改善 PANI 涂层的防腐性能。邢翠娟等^[39]以全氟辛酸为改性剂,合成了超疏水 PANI 微/纳米结构,采用红外吸收光谱、X 射线衍射及扫描电镜对 PANI 微/纳米结构及形貌进行了表征,并测定了 PANI 微/纳米结构的接触角。结果表明,改性后的 PANI 涂层的防腐蚀性有所提高。

研究表明,通过苯胺与含有烷基、烷氧基等极性可溶性基团的苯胺衍生物发生共聚,可以制备出稳定性和防腐性能更好的 PANI 产物。侯婧莉等^[40]采用微乳液聚合法使苯胺和对苯二胺(PDA)发生共聚,生成共聚物 P(ANI-PDA),与水性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液(WPUA)共混制备出 P(ANI-PDA)/WPUA 复合涂料,并对其形貌、热稳定性和防腐性能进行了研究。结果表明,在苯环中引入其他基团可以降低 PANI 分子链的刚性,减小分子链的相互作用力,从而提高 PANI 在复合乳液中的分散性和防腐性能。王海花等^[41]以苯胺和间氨基苯磺酸为原料,苯二胺为封端剂,过硫酸铵做氧化剂,通过氧化聚合法制备了系列共聚改性的 PANI。结果表明,该共聚改性后的 PANI 在水中具有稳定的分散性,并且防腐性能得到明显改善。但与质子酸掺杂 PANI 相比,共聚改性得到的产物电导率相对较低。

2.2 聚苯胺的复合改性

由于 PANI 分子链骨架刚性强、分子间作用力大,加工性能差,为了提高其防腐效率和可加工性,很多研究者加入不同性能的材料与 PANI 进行复合改性,通过改善其分子间作用力,提高其防腐性和可加工性,进一步拓宽 PANI 的应用范围^[42]。

将 PANI 与溶解性以及加工性更好的聚合物进行复合改性,可以得到溶解性更优,力学性能更好、电导率更高的复合材料。陈楠等^[43]通过化学氧化法在银片表面制备了 PANI/聚吡咯复合涂层,并对其热力学稳定性和耐蚀性能进行了分析。结果表明,该复合膜在银片表面覆盖均匀致密,基体的自腐蚀电流密度下降 2 个数量级,具有明显的防腐蚀效果。Caldona E B 等^[44]使用聚苯并恶嗪与 PANI 混合共聚,由于聚苯并恶嗪聚合时接近零收缩,具有表面自由能低,导电性和机械性能良好等优点,使得聚苯并恶嗪/PANI 共聚物具有良好的导电性能,并对碳钢具有较好的腐蚀防护能力。李玉峰等^[45]以叔碳酸乙烯酯和甲基丙烯酸十二氟庚酯为功能单体合成了复合乳液,与 PANI 乳液混合后涂刷在 Q235 钢表面形成复合涂层。研究表明,该复合涂层的湿附着力等级为 0,表现出较好的疏水性且对 Q235 钢具有良好的防腐蚀性能。徐惠等^[46]采用两步法,以聚乙二醇-10000 为改性剂制备了超疏水 PANI 涂层,研究表明改性后的 PANI 涂层的接触角可达 164°,同时具有较优的耐腐蚀性能。邓子悦等^[36]将 PANI 与丙烯酸涂料复合,在 A3 钢表面制得 PANI/聚丙烯酸复合水性防腐涂料。结果表明,复合涂层涂覆后,钢片的腐蚀电位更高,腐蚀电流也降低了 1 个数量级。李振柱等^[47]将 PANI 加入聚氨酯制备出 PANI/聚氨酯复合涂层。结果表明,该复合涂层不仅结合了水性聚氨酯的无污染和施工方便等优点,同时具有 PANI 的耐盐雾腐蚀、导静电性能,实际应用中可施工性更高。

纳米粒子粒径小,具有表面效应和小尺寸效应,将无机纳米粒子与 PANI 复合,所得的 PANI 涂料可被表征为纳米复合体系,从而提高 PANI 涂层的致密性和耐蚀性能。牟世辉等^[48]采用恒电位法在 202 不锈钢表面制备了氧化钴/PANI 涂层,电化学测试表明,相对于单一的 PANI 涂层,复合涂层在基体表面覆盖更加均匀致密,耐蚀性能更好。郑媛等^[49]以磺化石墨烯作为乳化剂,采用 Pickering 乳液聚合的方式合成具有独特空心结构的 PANI/石墨烯微球。结果表明,空心微球结构可有效提高 PANI/石墨烯复合材料的抗腐蚀性能。李俊等^[50]采用机械化学法将制备的 PANI 成功插入进蒙脱石层间,得到具有更优异的防腐性能的插层包覆型的蒙脱石/PANI 纳米复合材料。S. Radhakrishnan 等^[51]利用原位聚合法,以 TiO₂ 为改性剂,与聚乙烯醇缩丁醛(PVB)树脂混合后涂覆在不锈钢表面,形成一层 15~17 μm 的薄膜涂层。结果表明,改性后的 PANI 复合涂层的屏蔽性能有所改善,同时 PANI 的氧化还原行为和 P-N 结的形成,可以有效防止涂层受到破坏时发生电荷转移,在 65 °C, 3.5% NaCl 溶液中,复合涂层的腐蚀速率先增大后减小。这是由于该复合涂层具有自修复功能,当 PVB 树脂在热盐水中受损失效时,涂层中 PANI 得以释放并与金属基底作用产生钝化。Jafari Y 等^[52]制备了聚苯胺/石墨烯(PANI/G)纳米复合材料,并通过循环伏安法使其电沉积在铜基底上。由 SEM 可看出,石墨烯纳米粒子均匀分散于 PANI 中,复合涂层均匀致密。电化学实验表明,改性后的 PANI 复合材料的阻抗为 $1.18 \times 10^5 \Omega/\text{cm}^2$,是未涂覆涂层的铜基材的 3.5 倍,腐蚀速率为 $9 \times 10^{-5} \text{ mm/a}$,远低于裸铜腐蚀速率,具有优异的防腐蚀性能。

3 聚苯胺在防腐涂料方面的应用

PANI 被认为是合成金属或有机金属,比铁或铜更有惰性。经过机械研磨的 PANI 与粘结力强的成膜涂料共混,涂覆于金属上可以起到防腐作用;且通过与树脂共混,可增强涂层与金属基体的附着力。经研究表明,PANI 的防腐蚀作用机制由表面的钝化作用、隔离阳极部分和阴极部分的反应以及屏蔽作用三部分相结合。涂层中 PANI 与金属发生作用,在基体表面生成钝化层,拦截电子,发挥能动性防腐蚀作用,并且在涂层长久使用中发生剥落后,PANI 仍对金属基底有防护作用,从而达到长期的防腐蚀效果^[53]。宋世红等^[54]在 Q235 钢表面制备了 PANI 纤维环氧树脂复合涂层,研究表明,由于 PANI 纤维具有强水溶性、高导电率以及独特的可逆氧化还原性质,可明显提高水性环氧树脂涂料的防腐性能。宋哲等^[55]以盐酸为掺杂剂,通过化学氧化法得到盐酸掺杂的 PANI,并制备了 PANI/环氧树脂防腐粉末涂料,通过静电喷涂的方法涂覆在钢板上。与常规粉末涂料相比,PANI/环

氧树脂防腐粉末涂料的防腐性能更优。涂层中的 PANI 可在钢板与涂层之间形成一层钝化层, 能有效地阻止钢板的进一步腐蚀, 因此具有更好的防腐效果。张兰河等^[56]利用原位聚合法制备了 PANI/石墨烯复合材料 (PAG), 并与水性环氧树脂共混, 采用喷涂法在 Q235 碳钢表面喷涂了一层 PAG/水性环氧树脂复合涂层。经分析和计算表明, 在动电位极化条件下, PAG/水性环氧树脂复合涂层的腐蚀电位 E_{corr} 值为 -625 mV , 高于裸钢 ($E_{\text{corr}} = -1068 \text{ mV}$) 和 PANI 水性涂层 ($E_{\text{corr}} = -730 \text{ mV}$); 腐蚀电流密度最小为 $24.30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 阻抗最大为 $1181.10 \Omega/\text{cm}^2$, 表明 PAG/水性环氧树脂复合涂层在碳钢表面形成了保护层, 提高了其耐腐蚀性能。Qiu S 等^[57]通过 2-氨基苯磺酸和苯胺发生共聚反应合成分散性能良好的磺化聚苯胺 (SPANI), 并制备出 SPANI/环氧树脂复合涂料。与相同条件下空白的环氧树脂涂层 80 天内就失效相比, 含 SPANI 的复合涂料在 120 天内表现出较高的阻抗模量。这是由于含 SAPNI 的复合涂料对钢基体有钝化作用, 可以在基体表面形成 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 组成的金属氧化膜来增强其抗腐蚀性能。夏继军等^[58]将自制的 PANI/磷酸锌有机-无机复合型填料与环氧-聚硅氧烷树脂共混, 制备了一种自修复涂层, 通过电化学测试和扫描电子显微技术探究了涂层的修复和防腐性能。结果表明, 有机-无机复合改性后的 PANI 复合填料可以显著提高涂层的自修复和耐蚀性能。Hou X 等^[59]采用原位聚合法制备了 PANI/玻璃鳞片复合材料 (PGF), 将 PGF 作为填料添加到环氧树脂中制备复合涂层。结果表明, PANI 均匀覆盖在玻璃鳞片 (GF) 表面, 并且该复合涂层结合了 PANI 的耐腐蚀性能和 GF 的耐穿透性。胡传波等^[60]通过将乳液聚合法制备的掺杂态聚邻苯胺-纳米 SiC (POCl-nanoSiC) 复合材料作为填料与环氧树脂 (EP) 共混, 结果表明, POCl-nanoSiC 降低了环氧树脂涂层的孔隙缺陷, 提高了涂层对碳钢基底的钝化作用和对腐蚀介质的阻隔作用, 从空间、结构上阻止了腐蚀介质向金属基底的渗透。在 3.5% NaCl 溶液中, 其腐蚀速率为 $2.78 \times 10^{-3} \text{ mm/a}$, 缓蚀效率达到 90.45%。

4 结论及展望

综上所述, 开发 PANI 类防腐材料是当前研究者关注的热门课题, 其中关于质子酸掺杂 PANI 以及 PANI 与常规涂料的共混体系的研究已经取得一定进展。但关于掺杂功能性质子酸来赋予 PANI 新的性能的研究还不够深入; 此外, 在开发 PANI 复合涂料时, 存在功能单一等问题。预计今后关于 PANI 复合材料的改性研究会是重点, 且 PANI 的改性研究也应该根据不同的应用背景, 通过质子酸掺杂以及复合材料共混改性引入功能性材料, 从而拓宽 PANI 的应用范围。

研究者应关注以下几方面的研究内容:

- 1) 研究更高效的掺杂方法, 尤其是二次掺杂功能性质子酸对于 PANI 产物的形貌以及工业应用的影响。
- 2) 进一步开发 PANI 与其他功能材料的共混体系, 充分利用两者的协同作用, 开发出新型的功能性 PANI 复合材料。
- 3) 研究低 VOC 排放、绿色环保的水性 PANI 防腐涂层。

参考文献:

- [1] ZHAO Y, ZHANG Z, YU L, et al. Hydrophobic polystyrene/electro-spun polyaniline coatings for corrosion protection[J]. Synthetic metals, 2017, 234: 166-174.
- [2] 程佳, 孙锦辉, 杜猛. 对金属材料的腐蚀与防护分析[J]. 中国科技投资, 2016(9): 187.
CHENG Jia, SUN Jin-hui, DU Meng. Analysis of corrosion and protection of metal materials[J]. China science and technology investment, 2016(9): 187.
- [3] NAZEER A A, MADKOUR M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review[J]. Journal of molecular liquids, 2018, 253: 11-22.
- [4] 刘永超, 赵雄燕, 王鑫, 等. 防腐涂料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2016(4): 38-40.
LIU Yong-chao, ZHAO Xiong-yan, WANG Xin, et al. Research progress of anticorrosion coatings[J]. New chemical materials, 2016(4): 38-40.
- [5] 王霞, 唐佳, 陈玉祥, 等. 流速对 L360 管线钢在 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 环境中腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 157-163.
WANG Xia, TANG Jia, CHEN Yu-xiang, et al. Effect of flow velocity on corrosion behavior of L360 pipeline steel in $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ environment[J]. Surface technology, 2018, 47(2): 157-163.
- [6] KOHL M, KALEDOVA A, CERNOSKOVA E, et al. Corrosion protection by organic coatings containing polyaniline salts prepared by oxidative polymerization[J]. Journal of coatings technology & research, 2017, 14(6): 1-14.
- [7] LI Z, SHEN Y, LI Y, et al. Doping effects of cerium ion on structure and electrochemical properties of polyaniline[J]. Polymer international, 2018, 67(1): 121-126.
- [8] KURBATOV V G, INDEIKIN E A. Anticorrosion pigments with a shell of doped polyaniline[J]. Protection of metals & physical chemistry of surfaces, 2017, 53(2): 329-334.
- [9] ZHANG Y, SHAO Y, LIU X, et al. A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel[J]. Progress in organic coatings, 2017, 111: 240-247.
- [10] CALDONA E B, DE LEON A C C, PAJARITO B B, et al. Novel anti-corrosion coatings from rubber-modified polybenzoxazine-based polyaniline composites[J]. Applied surface science, 2017, 422: 162-171.

- [11] LIAO Z J, LIN C X, YANG C J, et al. Study on the preparation and electrochemical properties of nano ZnO/polyaniline composite anticorrosive coating[C]//Proceedings of the 2016 international conference on advances in energy, environment and chemical science, [s. l]: Atlantis Press, 2016, 76: 294-298.
- [12] DEBERRY D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating[J]. Chem inform, 1985, 16(37): 917-926.
- [13] 张静, 冯玉坤, 万小梅, 等. 导电聚苯胺的制备及其在防腐涂料中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2011, 14(3): 12-14.
ZHANG Jing, FENG Yu-kun, WAN Xiao-mei, et al. Preparation of conductive polyaniline and its application in anti-corrosion coatings[J]. Modern coatings & coating, 2011, 14(3): 12-14.
- [14] HAFIZAH M A E, BIMANTORO A, ANDREAS, et al. Synthesized of conductive polyaniline by solution polymerization technique[J]. Procedia chemistry, 2016, 19: 162-165.
- [15] 夏小倩, 沈玉芳, 郭文勇, 等. 乳液聚合合法合成聚苯胺材料进展[J]. 甘肃石油和化工, 2010, 24(4): 1-5.
XIA Xiao-qian, SHEN Yu-fang, GUO Wen-yong, et al. Progress in the synthesis of polyaniline materials by emulsion polymerization[J]. Gansu petroleum & chemical industry, 2010, 24(4): 1-5.
- [16] WU Y J, HO K S, CHENG Y W, et al. Studies on the synthesis of low molecular weight, one-dimensional polyanilines prepared by fast emulsion polymerization using HCl/(n-Dodecylbenzenesulfonic acid) emulsifiers [J]. Polymer international, 2013, 62(4): 581-590.
- [17] WANG Y, CHEN K, LI T, et al. Soluble polyaniline nanofibers prepared via surfactant-free emulsion polymerization[J]. Synthetic metals, 2014, 198: 293-299.
- [18] PERRIN F X, PHAN T A, NGUYEN D L. Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in phosphonic acid amphiphile aqueous micellar solutions for waterborne corrosion protection coatings[J]. Journal of polymer science part A: Polymer chemistry, 2015, 53(13): 1606-1616.
- [19] ZHOU H H, FANG C X, YE T T, et al. Electrochemical synthesis of polyaniline in reverse microemulsion[J]. Journal of Central South University, 2014, 21(11): 4071-4075.
- [20] ULLAH R, BILAL S, SHAH A U H A, et al. Synthesis and characterization of polyaniline doped with polyvinyl alcohol by inverse emulsion polymerization[J]. Synthetic metals, 2016, 222: 162-169.
- [21] WANG X Y, LIU C Y, MIAO L, et al. Improving the thermoelectric properties of polyaniline by introducing poly (3,4-ethylenedioxythiophene)[J]. Journal of electronic materials, 2016, 45(3): 1813-1820.
- [22] 王国祥, 刘鹏丽. 反相微乳液聚合合法合成聚苯胺[J]. 合成树脂及塑料, 2011, 28(2): 23-26.
WANG Guo-xiang, LIU Peng-li. Synthesis of polyaniline by reverse microemulsion polymerization[J]. Synthetic resins & plastics, 2011, 28(2): 23-26.
- [23] GORDANA C M. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications[J]. Synthetic metals, 2013, 177: 1-47.
- [24] YIN C, GAO L, ZHOU F, et al. Facile synthesis of polyaniline nanotubes using self-assembly method based on the hydrogen bonding: mechanism and application in gas sensing[J]. Polymers, 2017, 9(10): 1-14.
- [25] 黄彬, 江奇, 谢德钰, 等. 模板法制备聚苯胺空心微球材料及其电化学性能[J]. 功能材料, 2011, 42(1): 144-147.
HUANG Bin, JIANG Qi, XIE De-yu, et al. Preparation of polyaniline hollow microsphere materials by template method and its electrochemical performance[J]. Functional materials, 2011, 42(1): 144-147.
- [26] ELKAIS A R, GVOZDENOVIC M M, JUGOVIC B Z, et al. Electrochemical synthesis and characterization of polyaniline thin film and polyaniline powder[J]. Progress in organic coatings, 2011, 71(1): 32-35.
- [27] 佟威, 郝建军, 安成强, 等. 掺杂稀土铈对电化学合成聚苯胺膜耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(4): 36-39.
TONG Wei, HAO Jian-jun, AN Cheng-qiang, et al. Corrosion resistance of cerium doped PANI coatings prepared by electrochemical synthesis[J]. Plating & finishing, 2016, 38(4): 36-39.
- [28] 王华, 宋航. 铝表面聚苯胺的电化学合成与性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 46-52.
WANG Hua, SONG Hang. Electrochemical synthesis and performance of polyaniline on aluminum surface[J]. Surface technology, 2016, 45(4): 46-52.
- [29] OZYLLMAZ A T. The corrosion performance of polyaniline film modified on nickel plated copper in aqueous p-toluenesulfonic acid solution[J]. Surface & coatings technology, 2006, 200(12-13): 3918-3925.
- [30] NICHOL M E, HAILIN H U, GONZALEZ J G, et al. Protection of stainless steel by polyaniline films against corrosion in aqueous environments[J]. Journal of applied electrochemistry, 2006, 36(2): 153-160.
- [31] 徐远, 谭德新, 程小飞, 等. 酸掺杂聚苯胺合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2017(11): 69-72.
XU Yuan, TAN De-xin, CHENG Xiao-fei, et al. Synthesis and properties of proton acid polyaniline[J]. New chemical materials, 2017(11): 69-72.
- [32] 杨盈, 李小宝, 附青山, 等. 盐酸掺杂聚苯胺/炭黑作填料的导电涂料制备及其防腐性能研究[J]. 涂料工业, 2016, 46(4): 23-28.
YANG Ying, LI Xiao-bao, FU Qing-shan, et al. Preparation and anticorrosive properties of conductive coatings based on HCl-doped polyaniline and carbon black as fillers[J]. Coating industry, 2016, 46(4): 23-28.

- [33] 王志强, 杨小刚, 孙瑞雪, 等. 酒石酸掺杂聚苯胺纳米纤维的制备及性能研究[J]. 高分子通报, 2015(6): 37-43.
WANG Zhi-qiang, YANG Xiao-gang, SUN Rui-xue, et al. Preparation and properties of tartaric acid doped polyaniline nanofibers[J]. Polymer bulletin, 2015(6): 37-43.
- [34] 刘春宁, 李学强. 酒石酸掺杂微/纳米结构聚苯胺的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(10): 149-153.
LIU Chun-ning, LI Xue-qiang. Synthesis and characterization of polyaniline micro/nanostructures doped with tartaric acid[J]. Polymer materials science and engineering, 2014, 30(10): 149-153.
- [35] 贾艺凡, 刘朝辉, 廖梓珺, 等. 十二烷基苯磺酸二次掺杂聚苯胺/环氧有机硅复合涂层的防腐性能[J]. 功能材料, 2016, 47(10): 10138-10141.
JIA Yi-fan, LIU Chao-hui, LIAO Zi-jun, et al. Anti-corrosion performance of dodecylbenzenesulfonate acid redoping polyaniline/epoxy-silicone composite coatings[J]. Functional materials, 2016, 47(10): 10138-10141.
- [36] 邓子悦, 白盼星, 王师霞, 等. 自分散聚苯胺/聚丙烯酸复合水性涂料的制备及其防腐性能研究[J]. 现代化工, 2016(3): 107-110.
DENG Zi-yue, BAI Pan-xing, WANG Shi-xia, et al. Preparation and anti-corrosion properties of self-dispersed polyaniline/polyacrylic waterborne composite coatings[J]. Modern chemical industry, 2016(3): 107-110.
- [37] 叶文虎, 钱浩, 林志勇. 混合酸(钠)制备高导电性、高分散性聚苯胺[J]. 化学工程与装备, 2012(5): 13-15.
YE Wen-hu, QIAN Hao, LIN Zhi-yong. Mixed acid (sodium) for preparing highly conductive, highly dispersible polyaniline[J]. Chemical engineering and equipment, 2012(5): 13-15.
- [38] 杨小刚, 张国兵, 王志强, 等. 单宁酸二次掺杂聚苯胺纳米材料的制备及防腐性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017(9): 120-125.
YANG Xiao-gang, ZHANG Guo-bing, WANG Zhi-qiang, et al. Preparation and anti-corrosion properties of polyaniline secondary doped with tannic acid[J]. Polymer materials science and engineering, 2017(9): 120-125.
- [39] 邢翠娟, 于良民, 张志明. 超疏水性聚苯胺微/纳米结构的合成及防腐性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(8): 1999-2004.
XING Cui-juan, YU Liang-min, ZHANG Zhi-ming. Superhydrophobic polyaniline micro/nano structures as anticorrosion coating[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2013, 34(8): 1999-2004.
- [40] 侯婧莉, 沈一丁, 王海花, 等. 苯胺-对苯二胺共聚物改性水性聚氨酯-丙烯酸酯涂层的制备及防腐性能研究[J]. 功能材料, 2017, 48(1): 1078-1083.
HOU Liang-li, SHEN Yi-ding, WANG Hai-hua, et al. Study on the preparation and anticorrosion of waterborne polyurethane-acrylate coating modified by P-phenylenediamine-aniline[J]. Functional materials, 2017, 48(1): 1078-1083.
- [41] 王海花, 王雪, 费贵强. 间氨基苯磺酸共聚改性聚苯胺的合成及性能研究[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(27): 65-69.
WANG Hai-hua, WANG Xue, FEI Gui-qiang. Synthesis and performance of polyaniline copolymerized with 3-aminobenzenesulfonic acid[J]. Science technology and engineering, 2016, 16(27): 65-69.
- [42] SAZOU D, DESHPANDE P P. Conducting polyaniline nanocomposite-based paints for corrosion protection of steel[J]. Chemical papers, 2017, 71(2): 459-487.
- [43] 陈楠, 刘薇娜. 银表面聚苯胺/聚吡咯复合膜的制备及其耐蚀性[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(12): 924-927.
CHEN Nan, LIU Wei-na. Preparation and corrosion resistance of PANI/PPY composite films on silver surface[J]. Corrosion and protection, 2017, 38(12): 924-927.
- [44] CALDONA E B, DE LEON A C C, PAJARITO B B, et al. Novel anti-corrosion coatings from rubber-modified polybenzoxazine-based polyaniline composites[J]. Applied surface science, 2017, 422: 162-171.
- [45] 李玉峰, 祝晶晶, 高晓辉. 水聚苯胺/叔氟丙烯酸酯复合防腐涂层的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(9): 1859-1867.
LI Yu-feng, ZHU Jing-jing, GAO Xiao-hui. Preparation and properties of waterborne polyaniline/versatate-fluoroacrylate composite anticorrosion coatings[J]. Journal of composites, 2016, 33(9): 1859-1867.
- [46] 徐惠, 赵泽婷, 刘嘉悦, 等. 表面活性剂改性超疏水聚苯胺的制备及防腐性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(10): 89-93.
XU Hui, ZHAO Ze-ting, LIU Jia-yue, et al. Facile fabrication of superhydrophobic polyaniline and their corrosion protection performance[J]. Polymer materials science and engineering, 2016, 32(10): 89-93.
- [47] 李振柱, 雷亚红, 吴荣, 等. 水性聚氨酯/聚苯胺导电防腐涂层的研制[J]. 材料保护, 2015, 48(9): 11-13.
LI Zhen-zhu, LEI Ya-hong, WU Rong, et al. Development of water-borne polyurethane/polyaniline conductive anti-corrosion coating[J]. Material protection, 2015, 48(9): 11-13.
- [48] 牟世辉, 林雪, 郝建军. 电化学合成氧化钴/聚苯胺复合膜工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(3): 22-25.
MOU Shi-hui, LIN Xue, HAO Jian-jun. Electrochemical study on electrochemical synthesis of cobalt oxide/polyaniline composite film[J]. Plating & finishing, 2018, 40(3): 22-25.
- [49] 郑媛, 罗静, 魏玮, 等. Pickering 乳液法制备聚苯胺-石墨烯空心微球[J]. 化学学报, 2017, 75(4): 391-397.
ZHENG Yuan, LUO Jing, WEI Wei, et al. Polyaniline-graphene hollow spheres based on graphene stabilized pickering emulsions[J]. Acta chemical, 2017, 75(4): 391-397.
- [50] 李俊, 郑豪. 聚苯胺蒙脱石纳米复合材料的防腐性能[J]. 材料保护, 2016, 49(9): 69-73.
LI Jun, ZHENG Hao. Corrosion resistance of polyaniline montmorillonite nanocomposites[J]. Material protection, 2016, 49(9): 69-73.

- [51] RADHAKRISHNAN S, SIJU C R, MAHANTA D, et al. Conducting polyaniline-nano-TiO₂ composites for smart corrosion resistant coatings[J]. *Electrochimica acta*, 2009, 54(4): 1249-1254.
- [52] JAFARI Y, GHOREISHI S M, SHABANI-NOOSHABADI M. Polyaniline/graphene nanocomposite coatings on copper: Electropolymerization, characterization, and evaluation of corrosion protection performance[J]. *Synthetic metals*, 2016, 217: 220-230.
- [53] TIAN Z, YU H, WANG L, et al. Cheminform abstract: Recent progress in the preparation of polyaniline nanostructures and their applications in anticorrosive coatings[J]. *RSC advances*, 2015, 45(46): 28195-28208.
- [54] 宋世红. 掺聚苯胺纳米纤维的水性环氧树脂涂料的防腐性能研究[J]. *塑料工业*, 2017(12): 143-146.
SONG Shi-hong. Study on anticorrosive properties of waterborne epoxy resin doped with polyaniline nanofibers[J]. *Plastics industry*, 2017(12): 143-146.
- [55] 宋哲, 张婧坤, 李晓飞, 等. 聚苯胺防腐粉末涂料的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018(1): 89-92.
SONG Zhe, ZHANG Jing-kun, LI Xiao-fei, et al. Preparation and characterization of polyaniline powder coating for anticorrosion[J]. *New chemical materials*, 2018(1): 89-92.
- [56] 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 performance of polyaniline/graphene waterborne coatings[J]. *Journal of electrical engineering of China*, 2015, 35(S1): 170-176.
- [57] QIU S, CHEN C, ZHENG W, et al. Long-term corrosion protection of mild steel by epoxy coating containing self-doped polyaniline nanofiber[J]. *Synthetic metals*, 2017, 229: 39-46.
- [58] 夏继军, 史智昊, 黄艺. 纳米聚苯胺/磷酸锌/聚硅氧烷复合涂层自修复和耐蚀性能研究[J]. *中国有色冶金*, 2017, 46(3): 77-80.
XIA Ji-Jun, SHI Zhi-hao, HUANG Yi. Self-healing and corrosion resistant properties of nano-polyaniline/zinc phosphate/polysiloxane compound coating[J]. *China non-ferrous metals*, 2017, 46(3): 77-80.
- [59] HOU X, WANG Y, SUN G, et al. Effect of polyaniline-modified glass flakes on the corrosion protection properties of epoxy coatings[J]. *High performance polymers*, 2016, 29(3): 305-314.
- [60] 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 corrosion resistance of poly(o-chloroaniline)-nano-SiC/epoxy composites[J]. *Journal of composites*, 2017, 34(6): 1167-1176.