

具有氧化还原活性的杂化电泳涂料 制备及其性能研究

赵明昕, 季磊, 魏玮, 李小杰, 刘晓亚

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: **目的** 通过简单共混的方式在聚合物涂层中引入苯胺四聚体/碳纳米管 (TC) 复合材料, 依靠复合材料本身的电化学活性, 在金属表面形成钝化层, 以此来改善涂层防腐性能。**方法** 以甲基丙烯酸二甲氨乙酯 (DMAEMA)、N-羟甲基丙烯酰胺 (NMA)、甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、丙烯酸异辛酯 (EHA) 和苯乙烯 (St) 为原料, 制备阴极电泳涂料。同时依靠 $\pi-\pi$ 等相互作用, 制备苯胺四聚体/碳纳米管复合材料, 并将其引入上述电泳涂料中, 通过电沉积在金属表面制备涂层。**结果** 电化学测试结果表明, 当碳纳米管 (CNTs) 的添加量为苯胺四聚体 (TANI) 的 0.5 倍时, 复合材料电化学活性最佳。当 $\text{pH}>4$ 时, TANI 电化学活性消失, 而 TC 依旧保持一定的电化学活性。超景深显微镜照片表明, 随着复合材料的添加量增多, 团聚现象明显, 当添加量为树脂质量的 3% 时, 分散性最佳。极化曲线也表明, 复合材料添加量为树脂的 3% 时所得涂层防腐性能最优。**结论** 制备的复合材料在宽的 pH 条件下均存在氧化还原活性。将其加入电泳涂料后, 提升了涂料的防腐蚀性能, 所得的涂层光滑平整。

关键词: 苯胺四聚体; 碳纳米管; 电泳涂料; 氧化还原活性; 复合涂层

中图分类号: TQ630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)10-0260-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.030

Preparation and Property of Hybrid Electrophoretic Coating with Redox Activity

ZHAO Ming-xin, JI Lei, WEI Wei, LI Xiao-jie, LIU Xiao-ya

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce tetraaniline/carbon nanotubes composites (TC) into the polymer coating to form a passive layer on the surface of the metal by virtue of electrochemical activity of the composite material to improve the corrosion resistance of the coating. A cathodic electrophoretic coating was prepared from 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA), N-(hydroxymethyl) acrylamide (NMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 2-ethylhexyl acrylate (EHA), and styrene (St). Tetraaniline/carbon nanotubes composites (TC) was prepared by $\pi-\pi$ interactions, and introduced into the above cathodic

收稿日期: 2019-11-11; 修订日期: 2020-09-13

Received: 2019-11-11; Revised: 2020-09-13

作者简介: 赵明昕 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为功能涂料。

Biography: ZHAO Ming-xin (1995—), Male, Master, Research focus: functional coating.

通讯作者: 刘晓亚 (1958—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为大分子胶体与先进功能涂层材料。邮箱: lxy@jiangnan.edu.cn

Corresponding author: LIU Xiao-ya (1958—), Female, Doctor, Professor, Research focus: macromolecular self-assembly and advanced functional coating materials. E-mail: lxy@jiangnan.edu.cn

引文格式: 赵明昕, 季磊, 魏玮, 等. 具有氧化还原活性杂化电泳涂料的制备及其性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 260-267.

ZHAO Ming-xin, JI Lei, WEI Wei, et al. Preparation and property of hybrid electrophoretic coating with redox activity[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 260-267.

electrophoretic coating, which was prepared on the metal surface by electrodeposition. The electrochemical test results indicated that the electrochemical activity of the composite was optimal when the amount of carbon nanotubes added was 50% of the aniline tetramer. The electrochemical activity of TANI disappeared when $\text{pH} > 4$, while TC still maintained some electrochemical activity. And optical micrographs showed that as the amount of composite added increased, the phenomenon of agglomeration was obvious. The dispersibility of TC in the resin matrix was the best when the mass ratio of TC was 3wt%. The polarization curves also showed that the anticorrosion of the coating was optimal when the mass ratio of TC was 3wt%. The prepared composites have redox activity at a wide pH. Adding it to the electrophoretic coating improves the corrosion resistance of the coating and the resulting coating was smooth and flat.

KEY WORDS: tetraaniline; carbon nanotube; electrophoretic coating; redox activity; composite coating

电泳沉积技术的发展最早可以追溯到 1808 年, 俄国科学家 Ruess 观察到电场能够驱动水中的黏土颗粒进行移动^[1]。20 世纪 60 年代, 英国的卜内门公司和美国福特公司共同研制了一种阳极电泳涂料, 并将其作为汽车底漆, 电泳涂料逐渐进入人们的视野^[2]。阴极电泳涂料是 20 世纪 70 年代新兴起来的一种防腐蚀涂料, 相较于阳极电泳涂料, 在诸多方面有着更优异的性能, 并且凭借其低污染、低 VOC、高利用率等特点, 广泛应用于汽车、五金、家电、建筑等行业^[3-7]。随着科学技术的不断进步和人民对物质需求的进一步增长, 电泳涂料在提高泳透力、降低固化温度、提升防腐蚀性能及各种功能化等方面还有待提升^[8]。

聚苯胺 (PANI) 因其独特的氧化还原活性受到了广泛的关注, 在防腐^[9-12]、传感器^[13-14]、电池^[15]等领域存在诸多应用。然而 PANI 因其较高的分子量和较为刚性的结构, 导致其溶解性不佳, 不易于分散, 并且 PANI 独特的掺杂机制使得其在中性和碱性条件下的氧化还原活性受到影响^[16-17]。例如阴极电泳涂料施工过程中, 被涂覆区域的 pH 值会上升, 从而限制了 PANI 在其中的应用。为了拓宽 PANI 的使用范围, 且同时提升电泳性, 科研工作者实施了诸多方法。Zhu 等^[18]制备了一种石墨烯/聚(苯胺-co-5-氨基水杨酸) (PAASA) 纳米复合材料, 依靠 $\pi-\pi$ 堆积的界面相互作用, 使石墨烯对 PAASA 进行掺杂。制备的纳米复合材料即使在中性环境下, 也能表现出较好的电化学活性。Lyutov 等^[19]采用高分子酸聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸) (PAMPSA) 掺杂的方式制备了 PANI/PAMPSA 复合膜, 该复合膜在 pH 值高达 9 时, 仍能较好地保持其电化学活性。

为了拓宽 PANI 在阴极电泳涂料中的应用。本工作基于 $\pi-\pi$ 等相互作用制备了苯胺四聚体/碳纳米管 (TANI/CNTs) 复合材料。使用与 PANI 拥有相似的电化学活性的低聚物 TANI, 能有效解决 PANI 在涂料中分散性不佳等问题^[20]。同时 CNTs 也因其优异的性能, 在涂料领域引起了广泛的关注。其基于电荷转移的机理能有效地提升 TANI 在高 pH 条件下的氧化还原活性, 从而在金属表面形成钝化层, 提升防腐蚀性能。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

实验所用试剂包括: 甲基丙烯酸二甲氨乙酯 (DMAEMA, 99%)、N-羟甲基丙烯酰胺 (NMA, 98%)、甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA, 96%)、丙烯酸异辛酯 (EHA, 99%)、苯乙烯 (St, 99%)、2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN, 重结晶)、丙二醇甲醚醋酸酯 (PMA, 99%)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.5%)、N-苯基对苯二胺 (ADPA, 98%), 均为分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 过硫酸铵 (98%, APS)、氨水 (25%~28%)、丙酮 (99.5%)、盐酸 (36%~38%)、冰乙酸 (99.5%), 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 碳纳米管 (CNTs, 外径 20~30 nm, 98%), 中国科学院成都有机化学有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 苯胺四聚体 (TANI) 的制备

参考文献[21]中制备方法, 将 1.84 g (0.01 mol) ADPA 放入反应瓶中, 分别加入 100 mL 丙酮、100 mL 水、25 mL 浓盐酸, 置于冰浴中, 搅拌 0.5 h, 待温度降至 0 °C, 在 30 min 内将溶于 25 mL 水的 2.28 g APS 滴到反应瓶中, 再搅拌反应 4 h 后, 减压抽滤, 用 0.6 mol/L 盐酸洗涤并抽干, 300 mL 丙酮清洗 1 次。用 500 mL 0.5 mol/L 氨水反掺杂, 再用大量水洗至中性。产物在 40 °C 烘箱中减压烘干, 得深紫色固体粉末。

1.2.2 苯胺四聚体/碳纳米管复合材料 (TC) 的制备

将 1.84 g (0.01 mol) ADPA 放入反应瓶中分别加入 100 mL 丙酮、100 mL 水、25 mL 浓盐酸以及一定量 CNTs, 超声 0.5 h 后, 置于冰浴中搅拌, 待温度降至 0 °C。在 30 min 内, 将 2.28 g APS 溶于 25 mL 水的溶液滴到上述反应瓶中, 搅拌反应 4 h 后减压抽滤。用 0.6 mol/L 盐酸洗涤并抽干产物, 300 mL 丙酮清洗 1 次。用 500 mL 0.5 mol/L 氨水反掺杂, 再用大量水洗至中性。产物在 40 °C 烘箱中减压烘干, 得紫黑色固体粉末。根据 CNTs 加入的量对不同复合材料进行

标记, CNTs 加入量为 TANI 的 10% 时记为 $TC_{0.1}$, 30% 时记为 $TC_{0.3}$, 以此类推, 分别记录 $TC_{0.5}$ 、 $TC_{0.7}$ 、 $TC_{0.9}$ 。

1.2.3 阳离子聚合物 PDNHES 的制备

将 40 g PMA 加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝器的四口烧瓶中, 开动搅拌加热 80 °C 至回流, 滴加含 DMAEMA、NMA、HEMA、EHA、St、引发剂 AIBN、DMF (10 g) 的混合物。控制滴速在 2~3 h 内滴完。滴毕反应 1 h 后, 补加引发剂, 升温至 90 °C, 继续反应 2 h 后停止反应, 待温度降低到 55 °C 后, 加入适量冰乙酸中和, 制得阳离子聚合物 PDNHES, 如图 1 所示。

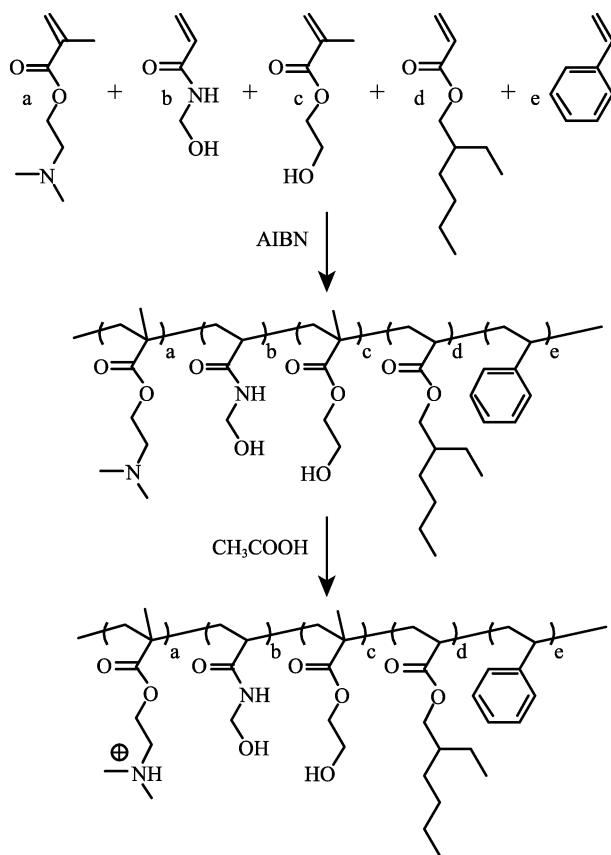


图1 阳离子聚合物 PDNHES 的制备过程
Fig.1 Preparation of the cationic polymer PDNHES

1.2.4 杂化电泳涂料的制备

将制备的苯胺四聚体/碳纳米管复合材料 (TC) 按一定比例加入 PDNHES 中, 分别超声、搅拌 10 min, 使复合材料均匀分散于树脂中, 制得杂化丙烯酸酯树脂。在搅拌状态下, 以一定速率向其中滴加去离子水, 进行快速组装, 得到聚合物含量 10% 的电泳涂料, 记为 P-TC。作为对比, 将 CNTs、TANI 分别加入 PDNHES 中, 并按上述步骤制备成电泳涂料, 记为 P-C 及 P-T, 不加填料的记为 P。

1.2.5 电泳涂层的制备

取一定量的电泳涂料, 以被涂金属作为阴极, 不

锈钢为阳极。在电场力的作用下使涂料中带电粒子定向移动至被涂物表面, 在基材表面沉积, 并在电渗作用下得到致密的涂层。将被涂物取出, 用去离子水冲洗, 去除表面浮漆, 再于 160 °C 烘箱内固化 30 min, 制得相应电泳涂层。

1.3 测试与表征

采用美国沃特世公司的 MALDI SYNAPT MS 超高效液相色谱串联四极杆飞行时间质谱联用仪对 TANI 进行质谱表征, 将制备好的 TANI 溶解于甲醇中, 制备成质量浓度为 0.1 mg/mL 的溶液, 并对其分子量进行测试。采用美国赛默飞世尔科技公司的 Nicolet iS50 全反射傅里叶变换红外光谱仪对 TANI 进行 FT-IR 表征, 以确定特征官能团。测量范围为 4000~500 cm^{-1} 。采用瑞士布鲁克公司的 AVANCE III HD 400 MHz 核磁共振仪对 TANI 进行 1H NMR 表征, 将 TANI 溶解在氘代二甲亚砜 (DMSO- d_6) 中, 四甲基硅烷为内标物, 在 400 MHz 条件下测定其核磁图谱。采用德国布鲁克 AXS 有限公司 D8 型 X 射线衍射仪对 TANI、CNTs 及 TC 进行 XRD 测试。扫描范围 10°~80°, 扫描速率 0.2 (°)/s。采用日本日立株式会社 S-4800 型扫描电子显微镜对 TANI 及 TC 复合材料进行 SEM 表征, 测试前喷金。测试电压为 3 kV, 放大倍率为 25 000。采用香港基恩士有限公司的 VHX-1000C 超景深三维显微镜进行表征。取少许电泳涂料于盖玻片上, 观察不同 TC 添加量的分散情况。

采用上海辰华仪器有限公司 CHI660E 电化学工作站进行电化学测试。采用三电极体系, 铂丝电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 待测样为工作电极。在 3.5% NaCl 溶液中, 通过动电位极化法进行电化学腐蚀实验, 扫描速度 1 mV/s。

漆膜硬度根据 GB/T 6739—2006 进行测试, 采用铅笔硬度仪, 并用脱脂棉及橡皮擦拭后进行评定。附着力根据 GB/T 9286—1998 进行测试, 采用百格法, 将划格后的涂层使用胶带进行剥离, 观察涂层脱落情况。耐水性根据 GB/T 1733—1993 甲法 (浸水实验法) 进行测试, 将适量的去离子水加至容器中, 控制水温为 (23 ± 2) °C 进行实验。将三块样品放入容器中, 使其三分之二浸没于去离子水中, 72 h 后取出, 用滤纸吸干, 观察涂层是否有变色、失光、发白、起泡、脱落生锈等现象发生及其恢复时间。耐酸碱性根据 GB/T 1733—1993 进行测试, 将固化后样品的三分之二浸没在 10% 的硫酸溶液或 10% 氢氧化钠溶液中, 每 8 h 观察一次漆膜表面颜色及状态。8 h 内漆膜颜色及状态发生变化的, 视为耐酸碱性较差; 8~24 h 内漆膜颜色及状态发生变化的, 视为耐酸碱性一般; 24 h 以上漆膜颜色及状态发生变化的, 视为耐酸碱性优异。涂膜的硬度、附着力等性能测试在马口铁板上进行, 马口铁板表面处理按 GB/T 9271—2008 进行。

2 结果与讨论

2.1 TANI 的结构表征

图 2a 为 TANI 的 ^1H NMR 谱图。根据文献[22], 化学位移 $\delta=5.53$ ppm 归属于 $-\text{NH}_2$ 中 H 的特征吸收峰, 化学位移 $\delta=8.40$ ppm 归属于 $-\text{NH}-$ 中 H 的特征吸收峰, 化学位移 $\delta=6.60\sim 7.28$ ppm 范围出现的峰归属于 TANI 苯环及醌环上 H 的特征吸收峰。上述特征峰的出现证明 TANI 的成功合成。同时对于小分子的合成, 其分子量也能作为有力证据, 因而可以通过质谱分析表征产物分子量。图 2b 是 TANI 的质谱图, 在 $m/z=365$ 处有很强的信号峰, 表明 TANI 的成功制备, 而 $m/z=366$ 、 367 处的信号峰为 TANI 中 ^{13}C 同位素存在而出现的峰。

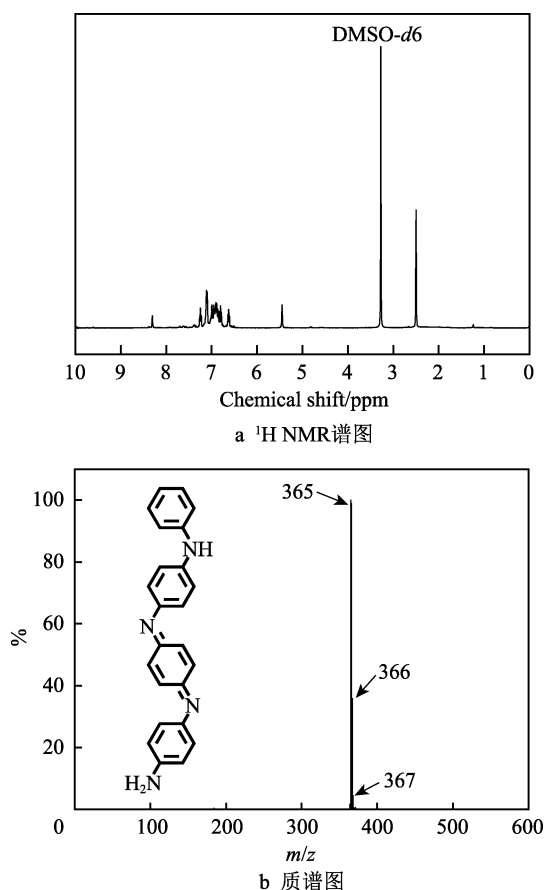


图 2 TANI 的 ^1H NMR 谱图及质谱图

Fig.2 ^1H NMR spectrum (a) and MS/MS spectra (b) of TANI

2.2 XDR 测试

图 3 是 CNTs、TANI 及 TC 的 XRD 图。从图中可以看出, CNTs 在 $2\theta=25.8^\circ$ 、 43.1° 出现了两个衍射峰, 分别对应于石墨的(002)和(001)晶面^[23]。TANI 的衍射图在 $2\theta=19.6^\circ$ 、 21.0° 、 23.2° 、 28.7° 出现了四个衍射峰, 其中 $2\theta=19.6^\circ$ 、 21.0° 为平行聚合物链的

结晶峰, $2\theta=23.2^\circ$ 为垂直于聚合物链的结晶峰, $2\theta=28.7^\circ$ 为刚性吩嗪结构中 $\pi-\pi$ 堆叠造成的结晶峰^[24]。TC 复合材料也具有上述峰, 表明了复合材料的成功制备。

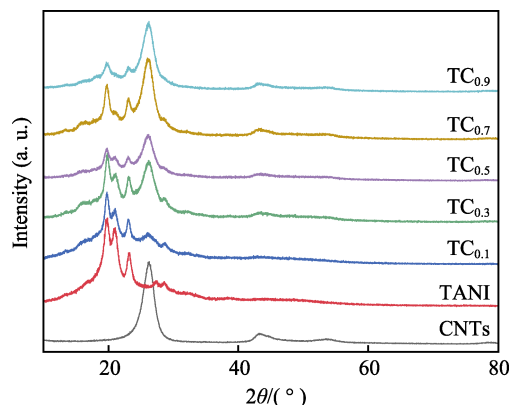


图 3 CNTs、TANI、TC 的 X 射线衍谱图
Fig.3 XRD patterns of CNTs, TANI, and TC

2.3 SEM 表征

为了研究 TANI 及 CNTs 在微观条件下的相互作用, 对其进行了 SEM 表征。图 4 是 TANI 及 TC 复合材料在 25 000 放大倍率下的微观形貌。可以看出, TANI 呈无规则的团聚状态。当加入 10% CNTs 时, 其微观形貌与 TANI 类似, 呈无规则的团聚状态, 该现象归因于 CNTs 含量较少, 大多数都被 TANI 包覆。而当 CNTs 含量进一步增加, 可以看到少量的 CNTs 游离出体系外, 但微观形貌也与 TANI 及 TC_{0.1} 类似。当 CNTs 添加量达到 50% 时, 可以看出大量的 CNTs 都被 TANI 吸附, CNTs 穿插在 TANI 的网络中, 为其带来了较好的通路。而当 CNTs 的含量进一步增加时, 有较多的 CNTs (TC_{0.7}、TC_{0.9}) 游离于 TANI 外, 游离的 CNTs 并不能对 TANI 进行掺杂。同时, 通过 TC_{0.1} 与 TC_{0.3} 形貌图可以看出, TANI 与 CNTs 并不是简单的混合, 而是通过 TANI 与 CNTs 的相互作用, 使 TANI 吸附于 CNTs 表面, 这与复合材料的制备过程相关。

2.4 氧化还原活性测试

为了研究 TC 复合材料中 CNTs 和 TANI 之间的电荷转移作用对 TANI 电化学活性的影响, 对其进行了 CV 曲线测试。图 5 是 TANI 和 TC 在 3.5% NaCl 介质 ($\text{pH}=2\sim 9$) 中的 CV 曲线。从图中可以看出, 无论 pH 多少, TC_{0.5} 复合材料具有更加明显的氧化还原峰, 表明其具有更好的电化学活性, 符合 2.3 节的分析。在 $\text{pH}\geq 4$ 时, TANI 几乎不表现氧化还原活性。造成这样的原因是, CNTs 通过与 TANI 之间的电荷转移相互作用, 对 TANI 进行了掺杂, 从而提高了其电化学活性。

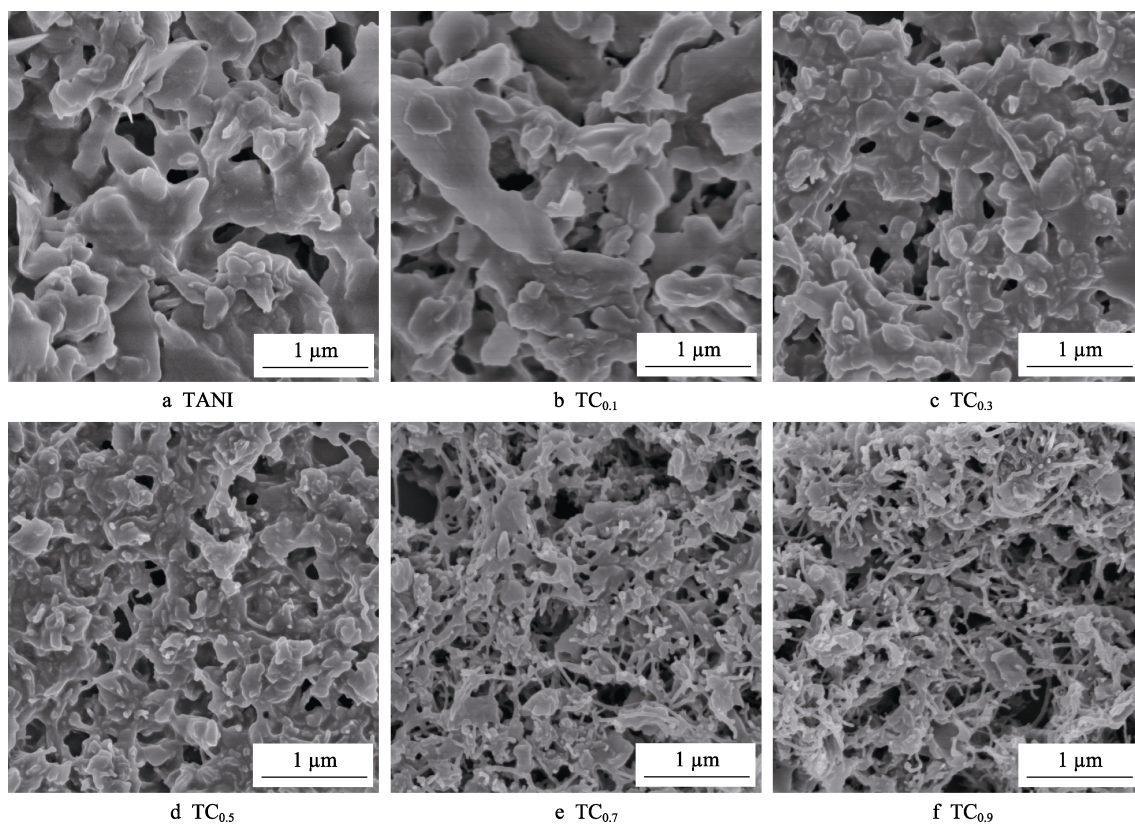


图4 TANI及TC复合材料的SEM图
Fig.4 SEM images of TANI and TC composites

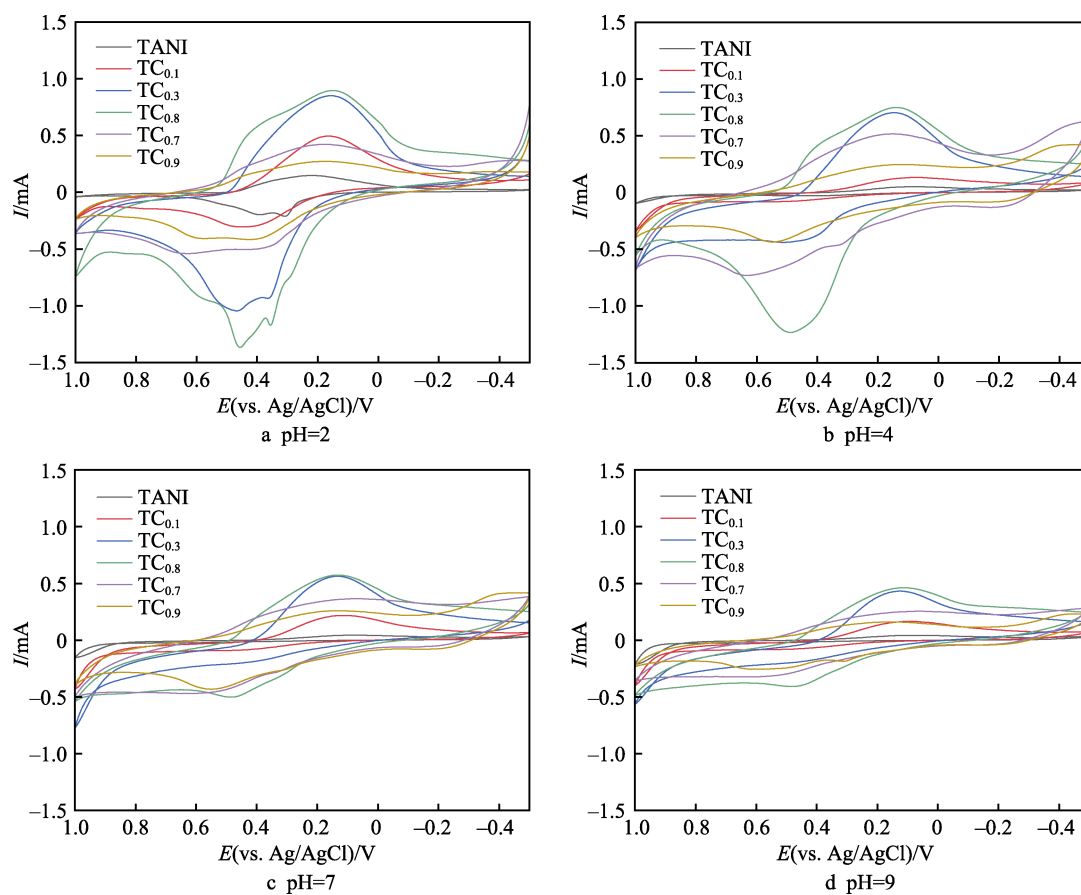


图5 TANI及TC在不同pH条件下的CV曲线
Fig.5 CV curves of TANI and TC in different pH conditions

2.5 超景深显微镜表征

为了研究不同添加量的 TC_{0.5} 在电泳涂料中的分散性, 分别对添加 1%、3%、5% 的杂化电泳涂料进行了光学显微镜分析, 结果如图 6 所示。可以看出, 当添加 1% 时, TC_{0.5} 在涂料中均匀分散, 仅有少量团聚;

当添加 3% 时, TC_{0.5} 在涂料中相比于 1% 时更加密布; 但当添加量达到 5% 时, TC_{0.5} 在涂料中出现大量的聚集现象。这是由于, 填料添加量过度时, 填料之间的相互作用力过强, 促使填料团聚。当填料出现大量团聚时, 易在涂层中引入局部的缺陷, 使涂层性能下降。

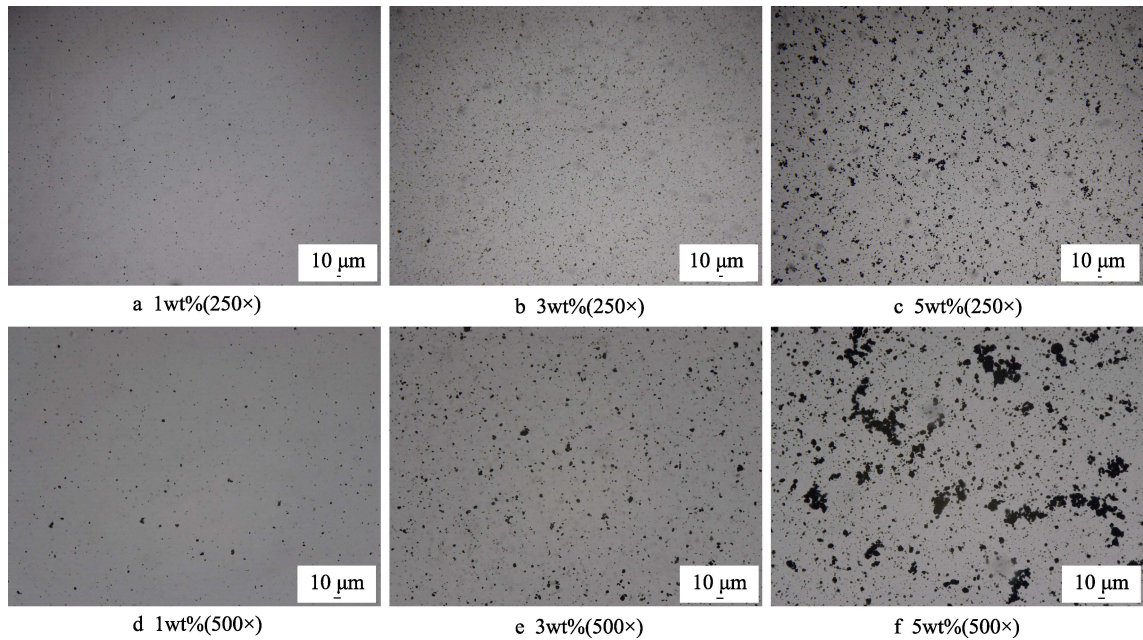


图 6 填充不同比例 TC_{0.5} 的杂化电泳涂料超景深显微镜照片
Fig.6 Optical micrographs of hybrid electrodeposition coatings filled with different proportions of TC_{0.5}

2.6 电泳沉积电压对涂层的影响

电泳涂料施工过程中, 外加电场趋势胶体粒子定向移动是沉积的主要过程。而胶体粒子因粒径大小、电导率高低、分散状态等因素, 往往会使其在不同电压下的沉积状态不同。过低的电压会使沉积涂层不均匀, 导致局部的缺陷; 过高的电压会消耗大量能量, 易使槽液不稳定, 使得粒子堆积, 漆膜不平整。因而选择合适的沉积电压是电泳涂料施工之前至关重要的一步。

从表 1 可知, 随着沉积时间的延长, 涂层颜色逐渐变深。当沉积电压为 30 V 时, 涂层为浅灰色。主要原因在于电压过低, 杂化胶体粒子及复合材料并未充分沉积于金属表面, 涂层较薄, 在冲洗过程中大多数复合材料被洗走, 导致涂层颜色较浅。而电压较低时, 因为复合材料易被冲走, 容易在涂层表面留下缺陷, 导致针孔较多。随着电压的提升, 涂层逐渐平整。

表 1 不同沉积电压 (沉积时间 1 min) 对涂层形貌的影响
Tab.1 Influence of different deposition voltages (deposition time is 1 min) on the appearance of the film

Deposition voltage/V	30	50	70	100	150
Appearance	Pinhole	Pinhole	Smooth	Smooth	Orange peel
Color	Grey	Black	Black	Black	Black

进一步增加电压, 胶体粒子容易产生堆积, 这是导致橘皮的主要原因。

2.7 涂层防腐蚀性能研究

为进一步确定 TC 复合材料的引入能否提升涂料的防腐性能, 将 P、P-T、P-C 和 P-TC 所制得的涂层在 3.5%NaCl 中浸泡 7 d 后的极化曲线进行对比, 如图 7 所示, 其对应的腐蚀电流密度 (J_{corr}) 及腐蚀电位 (E_{corr}) 列于表 2。

一般来讲, 腐蚀电流密度 (J_{corr}) 越大, 腐蚀电位 (E_{corr}) 越小, 材料发生腐蚀的倾向越大。从图中可以看出, 仅添加 TANI 或 CNTs 的涂层的防腐性能相较纯聚合物涂层变化不大, 而添加了 TC 复合材料的涂层则显示出最优的防腐性能。造成这样的原因是, 沉积过程中的 pH 较高, 当涂层中仅有 TANI 或 CNTs 时, 并不能表现出氧化还原活性, 不能在金属表面形成钝化层, 而当两组分同时存在时, 氧化还原活性才能表现出来, 因此 P-TC 显示出最好的防腐性能。该其结果也符合 2.4 的测试结果。

2.8 漆膜基本性能测试

根据上述最佳添加量及最佳沉积条件制备电泳涂层, 经固化后得到漆膜, 性能测试结果如表 3 所示。根据测试结果, 涂层厚度大约 20 μm, 表面光滑平整,

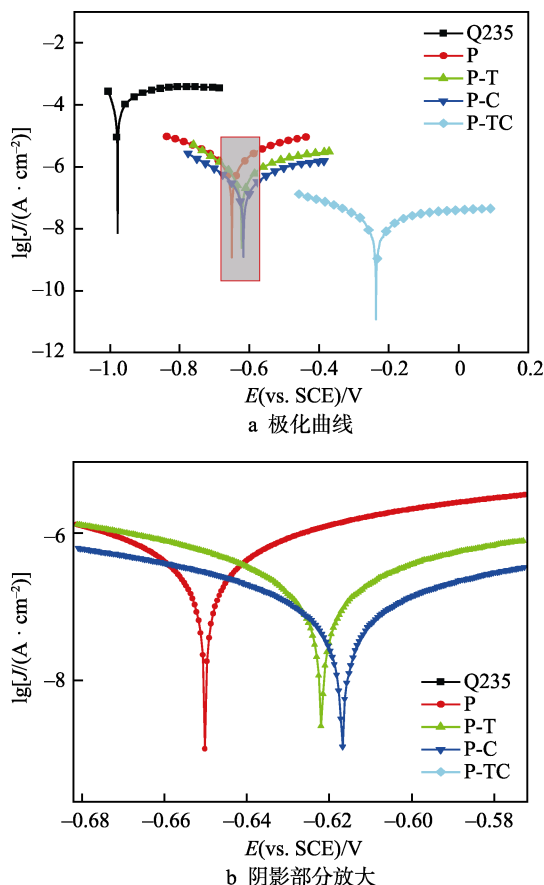


图7 加入不同填料的电泳涂层的极化曲线

Fig.7 Polarization curves (a) and enlarged shadow (b) of EDP coating with different fillers

表2 加入不同填料的电泳涂层的腐蚀电流密度 (J_{corr}) 及腐蚀电位 (E_{corr})

Tab.2 J_{corr} and E_{corr} of EDP coating with different fillers

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
Bare	-978.68	1.6795×10^{-4}
P	-650.22	4.0824×10^{-6}
P-T	-622.13	1.3922×10^{-6}
P-C	-616.98	5.2742×10^{-7}
P-TC	-236.19	7.1664×10^{-9}

表3 漆膜基本性能测试结果

Tab.3 Test result of basic film properties

Project	Conclusion
Appearance	Smooth
Thickness/ μm	20
Hardness	$\geq 4\text{H}$
Adhesion	0
Water resistance (72 h)	No frothy, No fall off, No rust
Acid resistance (8~24 h)	Average
Alkali resistance (≥ 24 h)	Excellent

附着力较好, 硬度达到 4H, 且耐水、耐酸和耐碱性均表现良好。

3 结论

1) 依靠 $\pi-\pi$ 等相互作用, 制备苯胺四聚体/碳纳米管复合材料, 通过电化学测试发现, 碳纳米管含量为苯胺四聚体质量的 0.5 倍时, 复合材料电化学活性最好, 且在 pH 较高时依然存在较好的电化学活性。

2) 通过超景深显微镜研究 TC_{0.5} 在电泳涂料中的添加量及分散状况发现, 当添加量为聚合物质量的 3% 时, 分散较好。

3) 将复合材料引入阴极电泳涂料中, 制备的涂层光滑平整, 且涂层防腐性能得到提升。而仅添加 TANI 或 CNTs 的涂层防腐性能与纯聚合物制备的涂层防腐性能相差不大。

参考文献:

- [1] BESRA L, LIU M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)[J]. Progress in materials science, 2007, 52(1): 1-61.
- [2] 周子鹤, 涂伟萍. 电泳涂料的研究进展[J]. 化工进展, 2000, 19(4): 28-29.
ZHOU Zi-hu, TU Wei-ping. Research progress of electro-deposition coating[J]. Chemical industry and engineering progress, 2000, 19(4): 28-29.
- [3] AMMAM M. Electrophoretic deposition under modulated electric fields: A review[J]. RSC advances, 2012, 2: 7633-7646.
- [4] 凌晓飞, 陈卫东, 胡中, 等. 耐热黄变阴极电泳涂料的制备及性能[J]. 涂料工业, 2012, 42(11): 39-42.
LING Xiao-fei, CHEN Wei-dong, HU Zhong, et al. Preparation and properties of heat-yellowing resistant cathodic electrophoretic coating[J]. Paint & coatings industry, 2012, 42(11): 39-42.
- [5] 白云, 宋勇, 陶正, 等. 高边缘防腐电泳漆的应用[J]. 表面技术, 2017, 46(7): 191-194.
BAI Yun, SONG Yong, TAO Zheng, et al. Application of high edge anti-corrosive electrophoretic paint[J]. Surface technology, 2017, 46(7): 191-194.
- [6] 陈豪杰, 刘薇薇, 柳昀, 等. 自愈合微胶囊在电泳涂料中的应用[J]. 表面技术, 2017, 46(4): 114-118.
CHEN Hao-jie, LIU Wei-wei, LIU Yun, et al. Application of microcapsule as self-healing materials in electrophoretic coating[J]. Surface technology, 2017, 46(4): 114-118.
- [7] BABAEI N, YEGANEH H, GHARIBI R. Anticorrosive and self-healing waterborne poly(urethane-triazole) coatings made through a combination of click polymerization and

- cathodic electrophoretic deposition[J]. *European polymer journal*, 2019, 112: 636-647.
- [8] 邓力, 王琳, 王清丹, 等. 阴极电泳涂料用泳透力提升助剂的合成及应用[J]. *涂料工业*, 2016, 46(9): 54-57.
DENG Li, WANG Lin, WANG Qing-dan, et al. Synthesis of throwing power additives and its applications in cathodic electrodeposition coatings[J]. *Paint & coatings industry*, 2016, 46(9): 54-57.
- [9] 高焕方, 刘通, 王连杰. 聚苯胺防腐涂料的研究现状[J]. *表面技术*, 2006, 35(4): 13-14.
GAO Huan-fang, LIU Tong, WANG Lian-jie. Research status of polyaniline anticorrosive coatings[J]. *Surface technology*, 2006, 35(4): 13-14.
- [10] QIU S H, CHEN C, CUI M J, et al. Corrosion protection performance of waterborne epoxy coatings containing self-doped polyaniline nanofiber[J]. *Applied surface science*, 2017, 407: 213-222.
- [11] 王军, 边学浩, 李吉荣, 等. 聚苯胺-石墨烯复合纳米填料的制备及其在水性防腐涂料中的应用[J]. *涂料工业*, 2019, 49(4): 58-64.
WANG Jun, BIAN Xue-hao, LI Ji-rong, et al. Preparation of polyaniline-graphene nanocomposite and study its application on waterborne anticorrosive coatings[J]. *Paint & coatings industry*, 2019, 49(4): 58-64.
- [12] 王霞, 侯丽, 张代雄, 等. 聚苯胺在防腐方面的研究及应用现状[J]. *表面技术*, 2019, 48(1): 208-215.
WANG Xia, HOU Li, ZHANG Dai-xiong, et al. Research and application of polyaniline in anti-corrosion[J]. *Surface technology*, 2019, 48(1): 208-215.
- [13] GUO Y, WANG T, CHEN F, et al. Hierarchical graphene-polyaniline nanocomposite films for high-performance flexible electronic gas sensors[J]. *Nanoscale*, 2016, 23: 12073-12080.
- [14] 杨旖旎, 冯前, 李大纲. 纳米纤维素/碳纤维-聚苯胺/碳纳米管电极的制备[J]. *包装工程*, 2019, 40(1): 100-105.
YANG Yi-ni, FENG Qian, LI Da-gang. Preparation of CNFs/CFs-PANI/CNTs electrode[J]. *Packaging engineering*, 2019, 40(1): 100-105.
- [15] LI Z H, SHEN Y T, LI Y B, et al. Preparation of polyaniline hollow microspheres/zinc composite and its application in lithium battery[J]. *High performance polymers*, 2019, 31(2): 178-185.
- [16] QIU G, ZHU A, ZHANG C. Hierarchically structured carbon nanotube-polyaniline nanobrushes for corrosion protection over a wide pH range[J]. *RSC advances*, 2017, 56: 35330-35339.
- [17] TARVER J, YOO J E, DENNES T J, et al. Polymer acid doped polyaniline is electrochemically stable beyond pH 9[J]. *Chemistry of materials*, 2009, 21(2): 280-286.
- [18] ZHU A, WANG H, ZHANG C. In situsynthesis of graphene/poly(aniline-Co-5-aminosalicylic acid) nanocomposites toward improved electroactivity[J]. *Polymer composites*, 2018, 39(8): 2915.
- [19] LYUTOV V, TSAKOVA V, BUND A. Microgravimetric study on the formation and redox behavior of poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate)-doped thin polyaniline layers[J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56(13): 4803-4811.
- [20] LIN C W, AGUILAR S, RAO E, et al. Direct grafting of tetraaniline via perfluorophenylazide photochemistry to create antifouling, low bio-adhesion surfaces[J]. *Chemical science*, 2019, 16: 4445-4457.
- [21] 孙再成, 卞力, 景遐斌, 等. 化学和电化学方法合成苯/胺封端苯胺四聚体[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(3): 496-499.
SUN Zai-cheng, KUANG Li, JING Xia-bin, et al. Synthesis of phenyl/amino-capped tetraaniline by chemical and electrochemical methods[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2002, 23(3): 496-499.
- [22] WEI Y, TANG X, SUN Y, et al. A study of the mechanism of aniline polymerization[J]. *Journal of polymer science part A: Polymer chemistry*, 1989, 27(7): 2385-2396.
- [23] 何毅, 钟菲, 廖欣桐, 等. 多壁碳纳米管/环氧复合涂层的制备及性能研究[J]. *涂料工业*, 2014, 44(6): 7-13.
HE Yi, ZHONG Fei, LIAO Xin-tong, et al. Preparation and property of multi-walled carbon nanotubes/epoxy composite coating[J]. *Paint & coatings industry*, 2014, 44(6): 7-13.
- [24] 闫淑. 基于氢键作用的自愈介电超分子弹性体的合成与表征[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
YAN Shu. Synthesis and characterization of self-healing dielectric supramolecular elastomers base on hydrogen bonding[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.