

MMT-PPy 改性环氧涂层的制备及防腐性能

秦文峰, 李亚云, 耿俊恒, 林传熙

(中国民用航空飞行学院 航空工程学院, 四川 广汉 618307)

摘要: **目的** 研究蒙脱土-聚吡咯 (MMT-PPy) 改性环氧树脂涂层的防腐性能。**方法** 通过氧化合成法制备 PPy, 采用插层法制备不同吡咯 (Py) 含量的 MMT-PPy 粉末。然后分别制备 MMT-PPy/EP 涂层、不同 Py 含量的 MMT-PPy 复合材料涂层和掺杂不同 MMT-PPy 含量的复合材料涂层。利用 XRD、接触角测量仪、电化学工作站等对涂层的微观形貌、结构成分、疏水性能、耐蚀性等进行观察与分析。**结果** SEM 测试观察到, MMT 层间距离明显变大, 片层间有胞状的 PPy 颗粒, 形貌更加致密, 表明 PPy 成功地插层到了 MMT 中。FT-IR 测试表明, 特征峰左移, PPy 与 MMT 之间发生聚合。XRD 测试表明, PPy 成功地插层到 MMT 的层间, 并且 MMT 的层间距由 1.241 nm 扩大到 1.838 nm。接触角与粗糙度测试表明, MMT-PPy/EP 涂层的接触角为 84.3°, 疏水性能好。电化学极化曲线测试表明, MMT-PPy/EP 涂层的腐蚀电位最大, 为 -0.661 V, 腐蚀电流密度最小, 为 $1.801 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 保护率达到 99.28%, 其腐蚀速率最低。电化学阻抗谱测试表明, MMT-PPy/EP 涂层比其他涂层具有更大的阻抗弧, 在高频区域相位角最大, 低频区域阻抗模值最大, 说明其防腐性能最好。在改变 Py 含量对制成的 MMT-PPy 粉末防腐性能的影响中, $m(\text{Py}) : m(\text{MMT}) = 3 : 1$ 粉末的阻抗弧最大, 将 ($m(\text{Py}) : m(\text{MMT}) = 3 : 1$) 的 MMT-PPy 粉末以 5% 的添加量加入到环氧树脂中, 涂层的阻抗弧最大, 其防腐性能最好。**结论** 当 MMT-PPy 复合材料的添加量为 5% 时, $m(\text{Py}) : m(\text{MMT}) = 3 : 1$ 时, 复合材料环氧树脂涂层的防腐效果最好。

关键词: 防腐涂层; 蒙脱土; 聚吡咯; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)03-0128-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.03.013

Preparation and Corrosion Resistance of Epoxy Resin Coating Modified by MMT-PPy

QIN Wen-feng, LI Ya-yun, GENG Jun-heng, LIN Chuan-xi

(Aviation Engineering College, Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, China)

ABSTRACT: This paper aims to study the anti-corrosion performance of montmorillonite-polypyrrole (MMT-PPy) modified epoxy resin coating. PPy is prepared by oxidation synthesis method, MMT-PPy powder with different Py content is prepared by intercalation method, EP, PPy/EP, MMT/EP, MMT-PPy/EP coating samples are prepared by knife coating method, and samples prepared with different Py content MMT-PPy composite coating and doped MMT-PPy composite coating with different mass

收稿日期: 2021-06-15; 修订日期: 2021-08-25

Received: 2021-06-15; Revised: 2021-08-25

基金项目: 省级大学生创新创业训练计划 (S202010624077)

Fund: Supported by Provincial College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program (S202010624077)

作者简介: 秦文峰 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为复合材料结构维修与表面技术。

Biography: QIN Wen-feng (1976—), Male, Doctor, Professor, Research focus: composite material structure repair and surface technology.

引文格式: 秦文峰, 李亚云, 耿俊恒, 等. MMT-PPy 改性环氧涂层的制备及防腐性能[J]. 表面技术, 2022, 51(3): 128-137.

QIN Wen-feng, LI Ya-yun, GENG Jun-heng, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Epoxy Resin Coating Modified by MMT-PPy[J]. Surface Technology, 2022, 51(3): 128-137.

fractions, using SEM, FT-IR, XRD, 3D profile scanner, contact angle measuring instrument, electrochemical workstation to observe and analyze the micro morphology of the coating, structural components, hydrophobic properties, corrosion resistance, etc. The results show that the distance between the MMT layers became significantly larger, and there are cellular PPy particles between the layers, and the morphology is more dense, indicating that the PPy is successfully intercalated into the MMT, which can make the MMT-PPy coating more continuous; the left shift of the characteristic peak in the FT-IR test indicates that the polymerization between PPy and MMT occurs; from XRD, it is found that PPy is successfully intercalated to the interlayer of MMT, and the interlayer spacing of MMT is expanded from 1.241 nm to 1.838 nm; through the contact angle and roughness test, the contact angle CA of the MMT-PPy/EP coating is 84.3°, and the hydrophobic performance is better; in the electrochemical polarization curve analysis, the corrosion potential of the MMT-PPy/EP coating is the largest, which is -0.661 V, the minimum corrosion current is 1.801×10^{-8} A/cm², and the protection rate reaches 99.28%, indicating the lowest corrosion rate; electrochemical impedance spectroscopy analysis shows that MMT-PPy/EP coating is better than other coatings. It has a larger impedance arc, the phase angle is the largest in the high-frequency region, and the impedance modulus value is the largest in the low-frequency region, indicating that its corrosion resistance is better. In the influence of changing the Py content on the corrosion resistance of the MMT-PPy powder made, the impedance arc of $m(\text{Py}) : m(\text{MMT}) = 3 : 1$ is the largest, and the MMT-PPy powder prepared by doping 5wt.% $m(\text{Py}) : m(\text{MMT}) = 3 : 1$ is added to Among epoxy resins, the coating has the largest arc resistance and the best corrosion resistance. According to the above results, when the addition amount of MMT-PPy composite is 5wt.% and the ratio of $m(\text{Py}) : m(\text{MMT})$ is 3 : 1, the anticorrosion effect of composite epoxy resin coating is the best.

KEY WORDS: anti-corrosion coating; montmorillonite; polypyrrole; EIS

航空铝合金具有密度低、比强度高、韧性高、加工成形好等特点,是飞机结构的理想材料,广泛应用于飞机的主体结构^[1-2]。然而,铝是比较活泼的金属,铝及其合金在强酸和碱性介质中都极易被腐蚀。面对我国现役民用飞机运营环境,腐蚀现象是不可避免的,由腐蚀问题导致的航空事故屡见不鲜,严重影响飞机的安全性^[3]。

有机涂料具有耐腐蚀性好、机械性能佳的特点而被广泛地应用于铝合金防腐领域。环氧树脂是一种聚环氧化物,聚环氧烷与功能分子反应硬化,获得高热稳定性、高强度和高耐化学性,是有机涂料中应用较为普遍的防腐涂料之一。但环氧树脂的耐腐蚀能力有限,因此对环氧树脂进行改性是非常有必要的。通过加入热塑性聚合物和导电聚合物制备环氧树脂共混物^[4-5],导电聚合物已经被有效地用作防腐添加剂,以改善传统环氧涂料的配方^[6]。共混提高了环氧树脂的物理和化学特性,如抗腐蚀离子扩散、耐化学性、耐湿性、促进固化反应、高黏合强度^[7]。导电聚合物添加剂的化学性质影响防腐效果, Ruhi 等^[8]采用 FeCl₃ 对吡咯 (Pyrrole, Py) 进行化学聚合,合成了聚吡咯 (Polypyrrole, PPy) /SiO₂ 复合材料,将合成的聚合物复合材料混入到环氧树脂中。结果发现,掺杂 SiO₂ 填补了 PPy 颗粒之间的空隙,使涂层更加光滑、致密,具有良好的耐蚀性。Satpal 等^[9]制备了 PPy 和 PPy/ZnO 复合材料涂层,结果发现, ZnO 与 PPy 基体之间有很强的相互作用, PPy/ZnO 复合材料的热稳定性高于纯 PPy,且随 ZnO 含量的增加呈规律性增加, PPy/ZnO 复合材料的耐蚀性也更好。有机涂料体

系的屏障和防腐性能通过添加填料、添加剂或者其他成分来提高,在涂层中添加填料可以提高涂层的防腐和阻隔性能,在过去十年中,填料经历了从微米类别到纳米范围的维度转变,与含有微米颗粒的相应涂层相比,这种纳米复合涂层表现出了更好的防腐和阻隔性能。纳米蒙脱土 (Montmorillonite, MMT) 是纳米复合材料最具吸引力的添加剂之一,其成本低且易于获得。蒙脱土具有特殊的层状结构和层间的阳离子交换性,利用这些特性可以制备出性能优异的聚合物/蒙脱土复合材料^[10]。Zhang 等^[11]利用氧化聚合反应制备聚苯胺 (PANI) /MMT 复合材料,研究表明, PANI/MMT 复合涂层具有优异的防腐效果,归因于 PANI 的电化学保护性能和 MMT 分散在复合材料中的阻隔作用。Malin 等^[12]采用两阶段分散法制备了聚丙烯酸/蒙脱土复合材料,通过蒙脱土在聚合物中的嵌入形成纳米层,对聚合物复合材料的阻隔性能和防腐性能有明显的影响。

随着对有机/无机纳米复合材料的深入研究,聚合物/蒙脱土纳米复合材料在金属腐蚀防护领域的应用引起人们的极大兴趣^[13-14]。尽管一些研究学者证明了纳米蒙脱土复合材料对有机涂层腐蚀性能具有积极影响,但是很少有人对添加在有机涂层基体中的纳米复合材料配比或数量进行研究,以及由此导致的防腐性能差异。本研究中,研究了 PPy、MMT、MMT-PPy 改性环氧树脂涂层的防腐性能,以及不同 Py 含量制备的 MMT-PPy 纳米复合材料对环氧树脂涂层防腐性能的影响,不同添加量对改性环氧树脂涂层防腐性能的优化。

1 实验

1.1 原料

主要原材料包括：吡咯单体（AR，99%）、正丁醇（AR，99%）、十二烷基苯磺酸（90%）、三氯化铁六水合物（AR，99%），阿拉丁试剂有限公司；钠基蒙脱土（MMT），固化剂 T-31，双酚 A 型 E-44 环氧树脂，山东优索化工科技有限公司；稀盐酸（0.1 mol/L）；2024-T3 铝合金，东莞市铜美铝业有限公司；去离子水，自制。

1.2 样品的制备

1.2.1 PPy 的制备

本研究采用化学氧化法制备 PPy，通过氧化剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对吡咯单体的氧化作用使其发生聚合反应，然后得到 PPy^[15]，其合成机理见图 1。具体实验流程如下：用去离子水配制浓度为 0.05 mol/L 的盐酸溶液 200 mL 待用。取 100 mL 盐酸溶液倒入玻璃烧杯中，加入吡咯单体并搅拌均匀，命名为溶液 A。另取玻璃烧杯倒入 20 mL 盐酸溶液，加入与吡咯单体物质的量比为 2:1 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，充分溶解，命名为溶液 B。将溶液 B 缓慢加入溶液 A 中搅拌反应 5 h，洗涤，干燥，获得聚吡咯粉末。

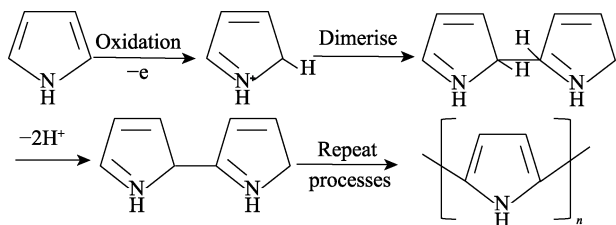


图 1 聚吡咯合成反应示意图
Fig.1 Synthetic reaction diagram of polypyrrole

1.2.2 MMT-PPy 复合材料的制备

将一定量的钠基蒙脱土和一定量的十二烷基苯磺酸（DBSA）加入 200 mL 去离子水中并分散，在室温下剧烈搅拌 2 h，进行超声处理 20 min，以改善蒙脱土颗粒的分散性。将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 50 mL 去离子水中并分散，在室温下搅拌 15 min，加入到蒙脱土悬浮液中。然后，将分散在 20 mL 去离子水中的 Py 分散滴加到反应介质中引发聚合，聚合中使用 DBSA 和 Py 的物质的量比为 1:5，室温搅拌下反应 1 h，稳定状态下持续反应 24 h，完成聚合反应。过滤洗涤反应获得的粉末，60 °C 烘干，经研磨后得到 MMT-PPy 粉末。通过上述同样方法制备不同 Py:MMT（MMT 质量不变，等比例增加 Py 的质量）质量比的 4 种 MMT-PPy 复合材料，如表 1 所示。

表 1 Py 与 MMT 的质量比
Tab.1 The mass ratios of Py/MMT samples

Sample	Py	MMT
MMT-PPy-1	1	1
MMT-PPy-2	2	1
MMT-PPy-3	3	1
MMT-PPy-4	4	1

1.2.3 涂层的制备

铝合金预处理：采用 30 mm×10 mm×1 mm 的 2024-T3 航空铝合金，用 500 目、1000 目、1500 目、2000 目的砂纸进行打磨，抛光，使其表面光滑平整。用乙醇进行超声波清洗，用去离子水冲洗，然后干燥。

先在称量好的环氧树脂中加入稀释剂正丁醇和 5%（质量分数）的添加剂（研究不同掺杂量的 MMT-PPy 纳米复合材料涂层时，质量分数为 1%、3%、5%、7%、9%），正丁醇用量为环氧树脂的 10%，用玻璃棒充分搅拌至稀释均匀，放入超声清洗仪器中超声分散 25 min。待分散均匀后加入固化剂 T-31，固化剂的使用量为环氧树脂的 25%，搅拌后超声分散 5 min，在预先处理过的 2024-T3 铝合金电极样品上用涂布器制膜，控制涂层厚度约为 150 μm。将涂层样品置于烘箱内 60 °C，干燥 24 h 后可进行后续测试。

1.3 表征与测试

1.3.1 材料表征

使用美国 FEI 公司的场发射扫描电镜（SEM，Inspect F50 型），观察材料的表面形貌。使用美国赛默飞公司的傅里叶红外光谱（Nicolet Is5 型），表征 3 种添加剂的化学官能团情况。采用压片法测试，扫描背景为溴化钾，波数为 400~3000 cm^{-1} 。使用德国 Bruker AXS 公司的 D8 Advance X-射线衍射仪，分析材料的物相组成，计算层间距离。采用铜靶辐射，电压为 40 kV，电流为 40 mA，扫描速度为 0.02 (°)/s，步长为 0.2 s。使用晟鼎精密仪器有限公司生产的 SDC100S 型接触角测试仪器进行测试，其中测试的液体为蒸馏水，水滴的体积为 0.5 μL。使用 S neox 型 3D 轮廓扫描仪，对涂层表面进行扫描，分析涂层表面的微观形貌。

1.3.2 腐蚀性能测试

使用上海辰华仪器有限公司的电化学工作站（CHI660E），进行电化学测试。测试之前，将测试样本放在 3.5 %NaCl 溶液中浸泡 30 min，使开路电位稳定。用三电极体系进行测试，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂片电极，工作电极为铝合金基材，工作电极与溶液的接触面积约为 1 cm^2 。动电位极化曲线的测试电位为 -1.3~0.4 V，扫描速率为 0.005 V/s。

电化学阻抗谱测试，频率范围为 $0.1\sim10^5$ Hz，振幅为 0.005 V。测试之前先测开路电位，开路电位稳定后再进行极化曲线和阻抗谱测试。

2 结果与讨论

2.1 MMT-PPy 复合材料的表征

图 2 为 MMT、PPy、MMT-PPy 的 SEM 形貌。从图 2 中可以看出，MMT 为致密的片状结构晶体颗粒，表面平坦无卷曲。PPy 为菜花状、胞状的圆球颗粒堆积呈 3 维空间状。插层反应后得到的 MMT-PPy，MMT 层间距离明显变大，片层间有胞状的 PPy 颗粒，形貌更加致密，表明 PPy 成功地插层到了 MMT 中，

增长了腐蚀介质侵入铝合金表面的路径。蒙脱土属特殊的 2：1 构型的 3 层结构，晶胞由在 2 个硅氧四面体之间加 1 个铝氧八面体组成，四面体中的 Si^{4+} 和八面体中的 Al^{3+} 经常被层间的低价阳离子置换出来，使得蒙脱土层间变成负电荷，层间多余的可交换的阳离子补偿了负电荷，保持了蒙脱土的电中性^[10]。由于层间的这些可交换阳离子，氧化剂加入后， Fe^{3+} 比 Na^+ 对层间的静电引力大，置换出层间的 Na^+ ，加入吡咯后，吡咯在 Fe^{3+} 处发生聚合反应，生成聚吡咯插层在蒙脱土层间，见图 3。

通过图 4 中 MMT-PPy 与 PPy、MMT 的 FT-IR 图对比，发现 PPy 在 1550 cm^{-1} 和 1465 cm^{-1} 处的特征峰来自于吡咯五元环上的 C=C 和 C—C 伸缩振动，

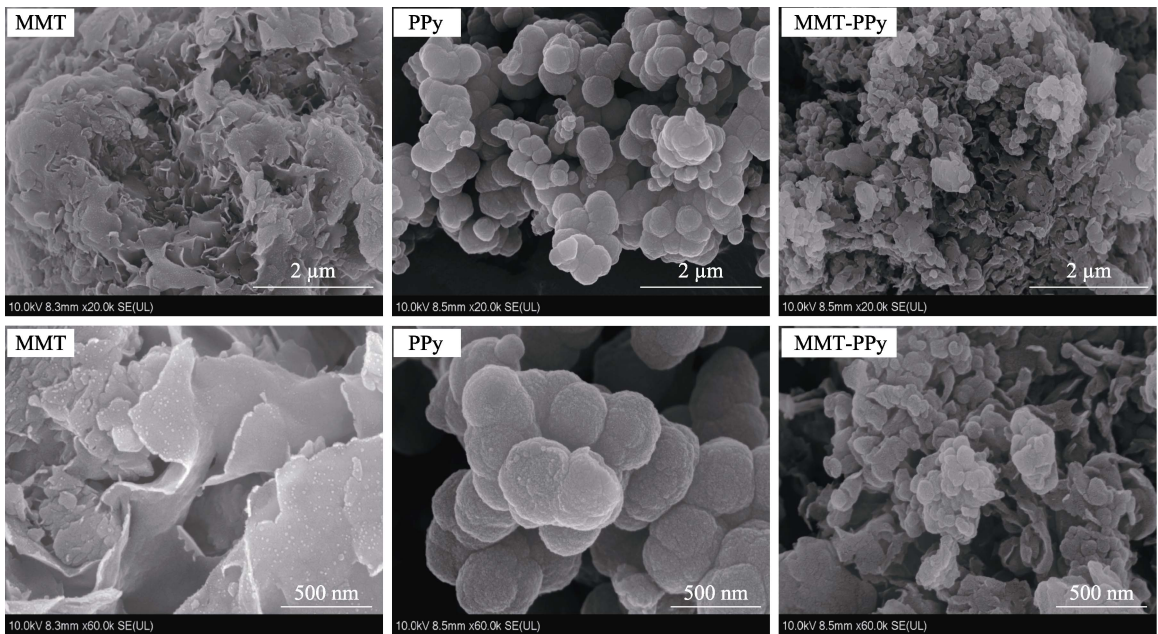


图 2 MMT、PPy、MMT-PPy 的图像以及放大图像
Fig.2 SEM images and magnification images of MMT, PPy, MMT-PPy

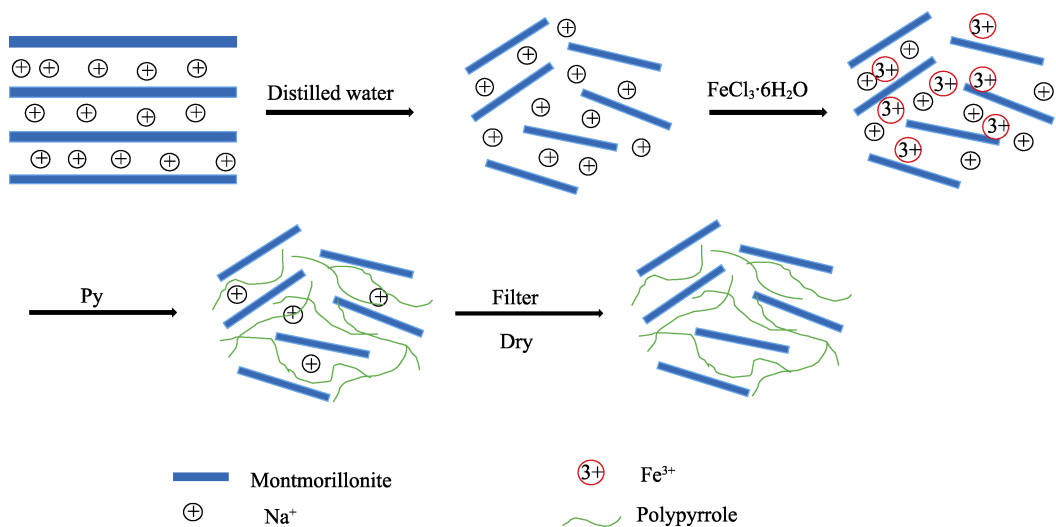


图 3 蒙脱土/聚吡咯纳米复合材料形成示意图
Fig.3 Schematic diagram of the formation of MMT-PPy nanocomposite

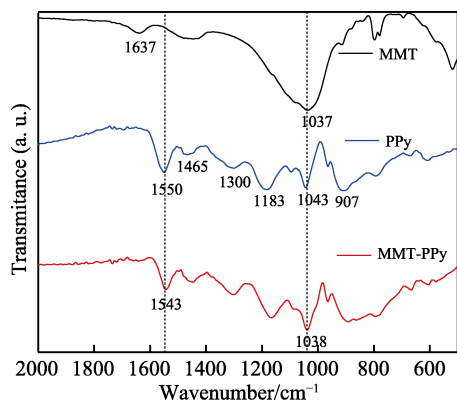


图4 MMT、PPy、MMT-PPy的红外光谱
Fig.4 FT-IR of MMT, PPy, MMT-PPy

1300 cm^{-1} 来自于 N—H 弯曲振动, 1043 cm^{-1} 来自于 C—H 的平面变形振动。MMT 在 1037 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—O—Si 的伸缩振动, 在 1637 cm^{-1} 处的吸收峰为 —OH 的伸缩振动。MMT/PPy 相对于 PPy 的吸收峰, 由 1550 cm^{-1} 处移至较低波数 1543 cm^{-1} 处, 从 PPy 的 1043 cm^{-1} 移到 1038 cm^{-1} , 是由吡咯环中 N—H 和 MMT 的 Si—O—Si 官能团之间的化学键引起的,

这可以诱导更高程度的聚吡咯链掺杂^[16-17]。

为了研究 PPy 在 MMT 层间的插层情况, PPy、MMT、MMT-PPy 复合材料的 X 射线衍射图见图 5。蒙脱土片层距离的峰值一般在衍射角小于 10° 的范围内, 其第 1 个衍射峰为蒙脱土的 (001) 晶面。根据布拉格方程 (1)^[18] 可以计算出 MMT 峰值 2θ 为 7.12°, 蒙脱土片层间距为 1.241 nm。PPy 的 XRD 图谱见图 5, 聚吡咯在 $2\theta=26^\circ$ 附近出现一个明显宽且弥散的峰值, 峰强较低, 呈现无定形非结晶结构的特征。MMT-PPy 的插层反应后, MMT 的层间间距的变化程度可以从 XRD 中分析观察到。由图 5 可知, MMT-PPy 复合物在蒙脱土 (001) 晶面的衍射角范围内, 2θ 值由 7.12° 左移到 4.80°。根据布拉格方程 (1) 可以计算出, 蒙脱土的片层间距由 1.241 nm 扩大到 1.838 nm, MMT-PPy 呈现非晶态特征, 这归因于蒙脱土层间的聚吡咯颗粒的形成和生长导致蒙脱土层的高度剥离, 从而扩大了 MMT 的层间间距。

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

式中: n 表示衍射级数, 其值为 1; λ 表示 X 衍射特征波长, 其值为 0.154 06 nm; θ 为衍射角度。

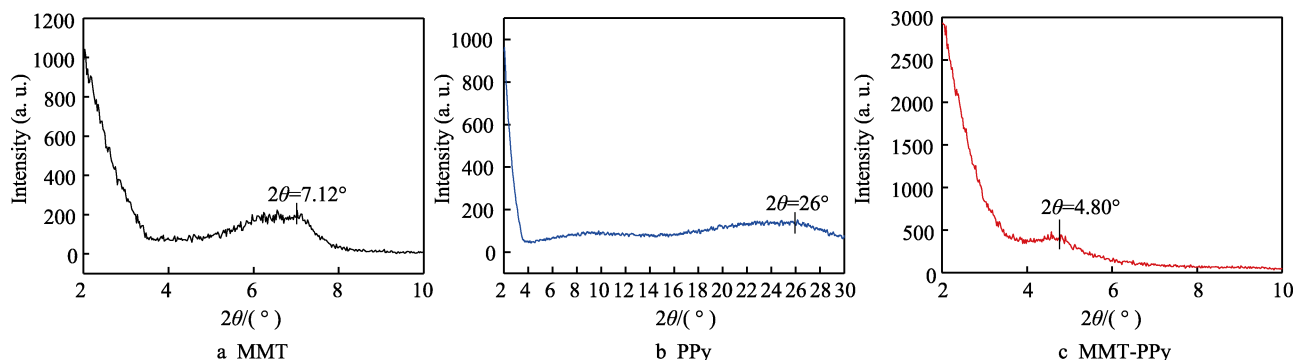


图5 MMT、PPy、MMT-PPy 的 XRD 图谱
Fig.5 XRD of MMT, PPy, MMT-PPy

2.2 涂层的疏水性能表征

图 6 显示了涂层试样的表面形貌和接触角, 并对涂层表面的粗糙度进行了估算。其与接触角的数值统计见表 2。

Wenzel 理论^[19]表明, 如果 $\theta > 90^\circ$ 时, 表面粗糙化

表 2 Al、PPy/EP、EP、MMT/EP、MMT-PPy/EP 涂层的粗糙度和接触角

Tab.2 Roughness and contact angle of Al, PPy/EP, EP, MMT/EP, MMT-PPy/EP coatings

Sample	Sa/ μm	Contact angle/(°)
Al	0.7567	67.6
PPy/EP	0.7159	72.0
EP	0.6951	72.6
MMT/EP	0.5814	75.3
MMT-PPy/EP	0.5455	84.3

将使接触角变大; $\theta < 90^\circ$ 时, 粗糙度越大, 接触角变小, 表面变得更加润湿。根据图 6 可以看到不同种类添加剂掺入环氧树脂中对涂层接触角的影响。纯铝合金的接触角相对于纯环氧树脂涂层, 接触角仅为 67.6°, 润湿性较好。PPy/EP 和 MMT/EP 涂层相较于纯环氧树脂涂层, 接触角分别为 72.0° 和 75.3°, 没有太大的变化, 润湿性少许改变。MMT-PPy/EP 涂层的接触角约为 84.3°, 添加剂 MMT-PPy 加入到环氧树脂中, 改变了环氧树脂基的润湿性, 使其润湿性明显降低。

根据表 2, 添加剂 PPy 和 MMT 加入到环氧树脂中, 对涂层的粗糙度产生了一定的影响。由图 6 可以观察到 MMT/EP 涂层表面呈现聚集状, PPy/EP 涂层表面呈现一种细密的分散状, 但是其粗糙度相较于 MMT/EP 涂层稍大, MMT-PPy/EP 涂层的粗糙度相较于其他种类添加剂的涂层明显减小。图 6 中也可以观察到 PPy 插层在 MMT 层间呈现的聚集状态。

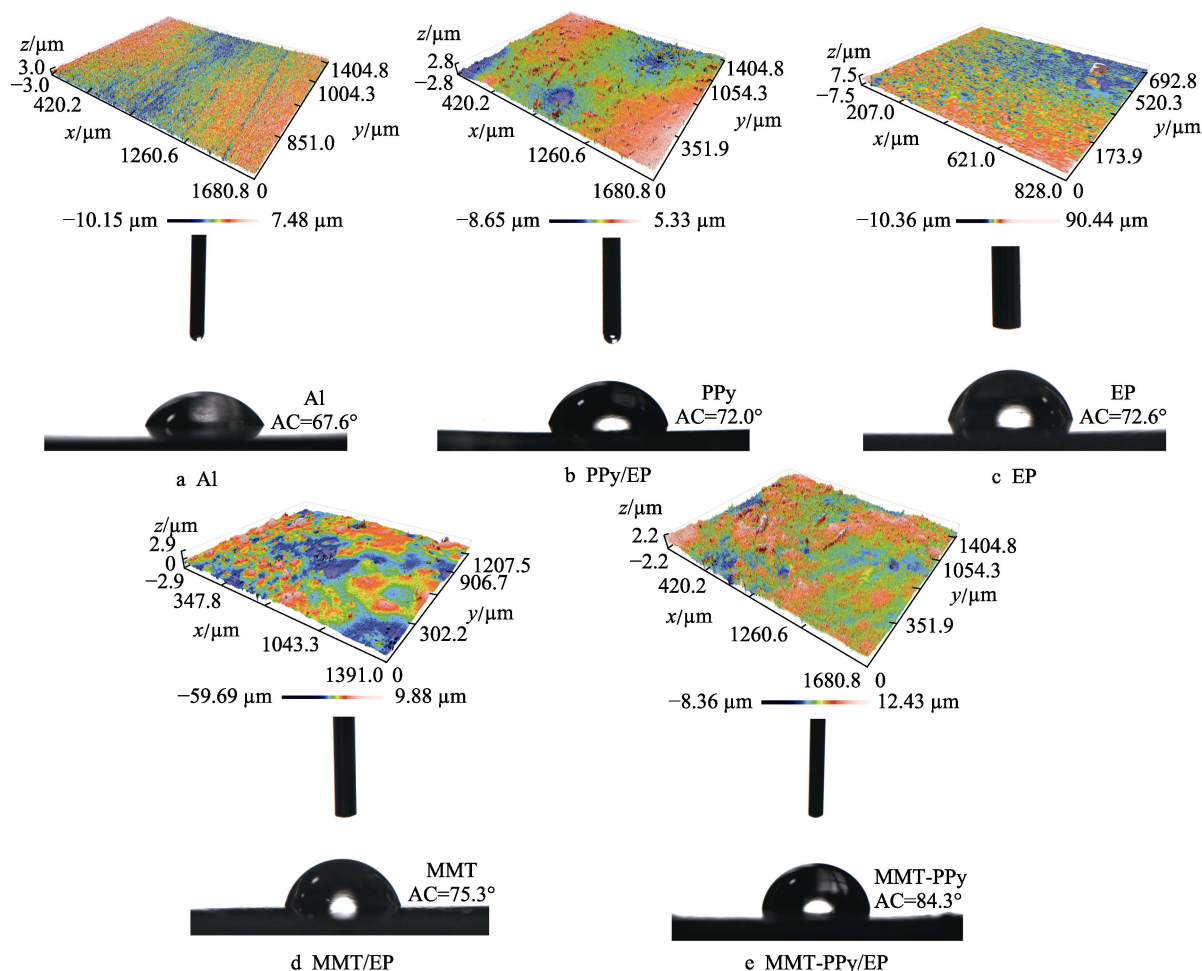


图 6 Al、PPy/EP、EP、MMT/EP、MMT-PPy/EP 涂层样本的表面形貌和接触角
Fig.6 Surface morphology and contact angle of Al, PPy/EP, EP, MMT/EP, MMT-PPy/EP coatings

2.3 MMT-PPy 复合材料改性环氧树脂涂层的防腐性能

图 7 为 2024-T3 铝合金以及 MMT/EP、PPy/EP、MMT-PPy/EP 涂层样品浸泡在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线。从图 7 中可以看出, MMT/EP、PPy/EP、MMT-PPy/EP 涂层的极化电位相对于铝合金出现正移, 腐蚀电压增大, 并且腐蚀电流相应地减小。表 4 为铝合金、MMT/EP、PPy/EP、MMT-PPy/EP 涂层的腐蚀电压和腐蚀电流密度, 对铝合金的保护率由公式 (2) 计算^[20]。

$$\eta = \frac{J_{\text{corr}} - J_{\text{corr(c)}}}{J_{\text{corr}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为保护率; J_{corr} 与 $J_{\text{corr(c)}}$ 分别是铝合金与其他涂层的腐蚀电流密度。

结合图 7 和表 3 可知, 实验中使用的 2024-T3 铝合金裸样的自腐蚀电位为 -1.019 V, EP 的自腐蚀电位为 -0.959 V, MMT/EP 的自腐蚀电位为 -0.834 V, MMT-PPy/EP 的腐蚀电位为 -0.722 V, 其中涂层试件的自腐蚀电位均大于 -1.019 V, MMT-PPy/EP 涂层的腐蚀电位最小, 为 -0.661 V。这说明在铝合金表面制备 EP、MMT、PPy 涂层能够有效地提高铝合金的自

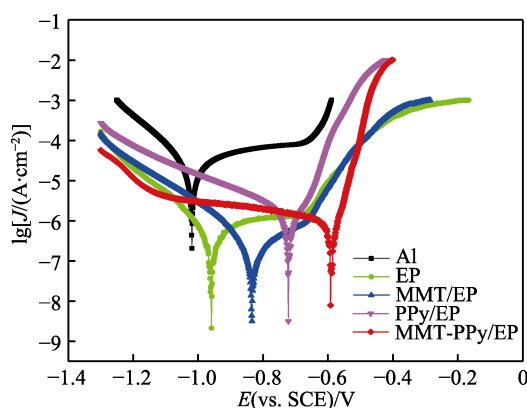


图 7 Al、EP、MMT/EP、PPy/EP、MMT-PPy/EP 涂层的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of Al, EP, MMT/EP, PPy/EP, MMT-PPy/EP coating

腐蚀电位, 添加 MMT-PPy 复合材料的涂层的防腐效果最好。

铝合金试样的自腐蚀电流密度为 $2.507 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 而 EP、MMT/EP、PPy/EP、MMT-PPy/EP 涂层的自腐蚀电流密度分别下降至 5.278×10^{-7} 、 2.362×10^{-7} 、 1.478×10^{-7} 、 $1.801 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 可以发现, 涂层试件的自腐蚀电流密度均低于 2024-T3 铝合金片裸样的自腐蚀电流

表3 Al、EP、MMT/EP、PPy/EP 涂层以及
MMT-PPy/EP 涂层的 Tafel 曲线参数
Tab.3 Tafel curve parameters of Al, EP,
MMT/EP, PPy/EP and MMT-PPy/EP coating

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
Al	-1.019	25.07	—
EP	-0.959	5.278	78.95
MMT/EP	-0.834	2.362	90.58
PPy/EP	-0.722	1.478	94.10
MMT-PPy/EP	-0.661	0.1801	99.28

密度。根据公式(2)可知, EP、MMT/EP、PPy/EP 涂层的保护率分别为 78.95%、90.58%、94.10%, MMT-PPy/EP 的保护率达到了 99.28%。

图 8 为 Al、EP、MMT/EP、PPy/EP、MMT-PPy/EP 涂层电极浸泡在 3.5%NaCl 电解液中的交流阻抗谱图。Nyquist 图中, 阻抗弧的大小可以用于判定对电解质离子屏蔽作用的程度。MMT-PPy/EP 涂层的阻抗弧最大, 阻抗弧越大, 其电荷转移电阻越大^[21-23], 对电解质中腐蚀离子的屏蔽作用越好。在高频区域相位角越高, 防腐性能越好^[24]。图 8b 中, 各样品在低频

区具有相当的相位角, 在中频区 MMT-PPy/EP 涂层具有较高的相位角, 其防腐性能更好。图 8c 为阻抗模值随频率变化的曲线, 低频区阻抗模值越大, 防腐性能越好^[25]。从图 8c 中, 可以明显看出 MMT-PPy/EP 涂层具有较大的阻抗模值, 其防腐性能最好。

MMT-PPy/EP 涂层与其他涂层在电化学测试中观察到的差异, 归因于阻隔效应和 MMT-PPy 在铝合金表面的电化学特性 2 种保护机制。第 1 种保护机制是因为蒙脱土作为一种纳米结构的层状材料, 不仅提高了致密性, 而且由于其片状结构, 在涂层内形成迷宫效应, 延长了腐蚀离子的扩散路径, 从而提高了阻隔性^[26-27]。插层 MMT-PPy 复合材料之后, 蒙脱土的层间距离变得更大, 离子要通过的路径也变得更长, 蒙脱土的物理吸附作用将变得更充分, 而其中的 PPy 导电聚合物膜层中离子、水和氧的转移率减慢^[28]。添加 PPy 之后, MMT 由亲水性变为亲油性, 对有机物的吸附能力更高。第 2 种保护机制是因为 PPy 的氧化还原性能, 其防腐机理见图 9。复合涂层中的导电性聚合物 PPy 在金属表面与其反应, 生成保护性氧化薄膜, 从而提高涂层的防护作用。

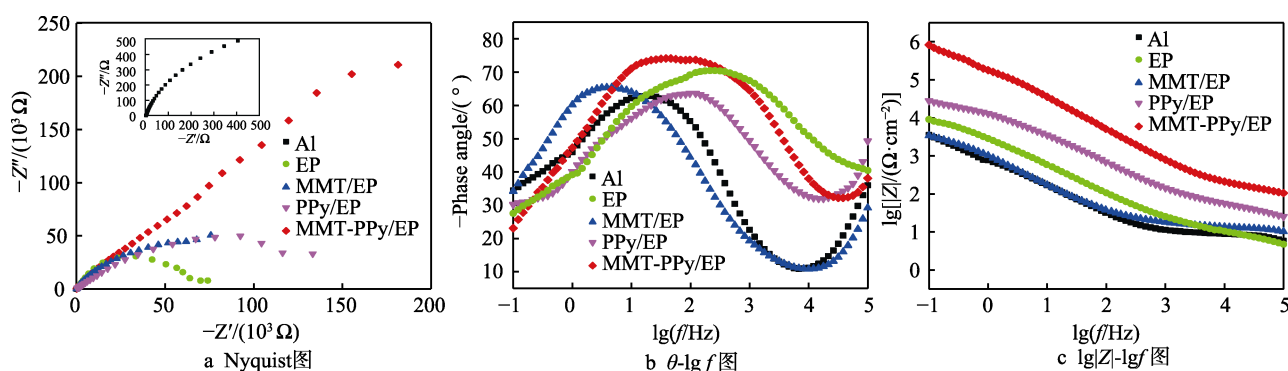


图 8 Al、EP、MMT/EP、PPy/EP、MMT-PPy/EP 涂层的 Nyquist 图、 θ -lg f 图及 lg|Z|-lg f 图

Fig.8 (a) Nyquist plots, (b) phase angle vs lg f plots, (c) lg|Z| vs lg f plots of Al, EP, MMT/EP, PPy/EP, MMT-PPy/EP coatings

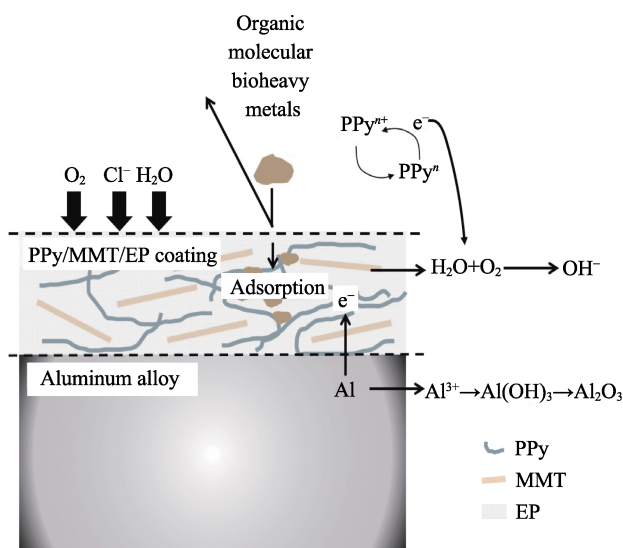


图 9 MMT-PPy/EP 涂层的防腐机理

Fig.9 Anticorrosion mechanism of MMT-PPy/EP coating

2.4 Py 含量对 MMT-PPy/EP 涂层防腐性能的影响

为了研究蒙脱土层间插层的效果对防腐性能的影响, 改变在 MMT-PPy 复合材料形成过程中 Py 的添加量。通过改变 Py 的含量来测试 MMT-PPy/EP 涂层的防腐性能。根据 Py:MMT 以 1:1、2:1、3:1、4:1 的质量比制备 MMT-PPy 复合材料。由图 10 可知, 当 Py:MMT 的质量比为 1:1 时, 大部分的 MMT-PPy 的黑色粉末下沉, 在表面漂浮一层较薄的黑色悬浮物 PPy。当 Py:MMT 的质量比为 2:1 时, 只有少量的黑色悬浮物 PPy 粉末。但是当 Py:MMT 的质量比为 3:1 时, 有大量的 MMT-PPy 黑色粉末下沉, 同时在表面悬浮一层较厚的黑色悬浮物 PPy。而当 Py:MMT 的质量比为 4:1 时, 反应溶液基本饱和, MMT 的层间间距达到最大值, Py 单体很难通

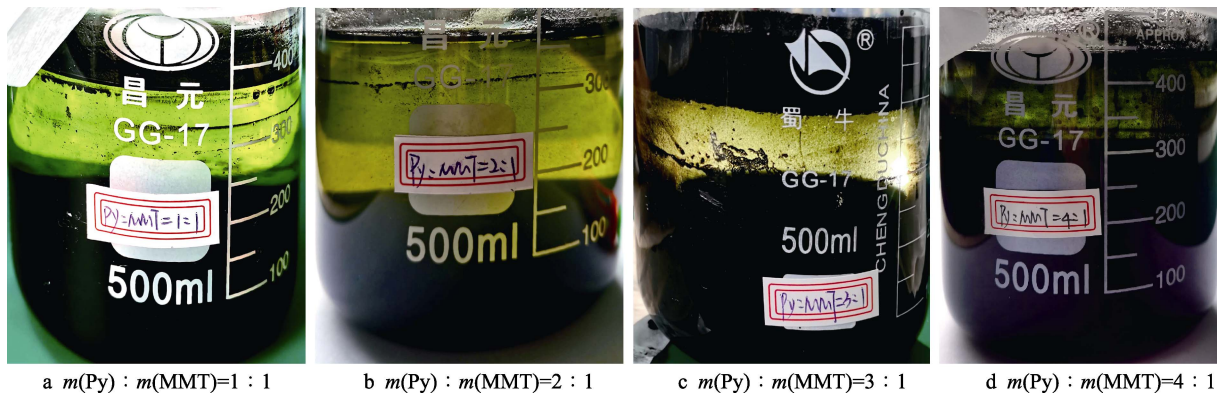


图 10 不同 Py 含量制备的 MMT-PPy 复合材料对比图
Fig.10 Comparison of MMT-PPy composites prepared with different Py content

过插层反应到达 MMT 层间，导致在表面及溶液中悬浮一些较薄的黑色悬浮物 PPy。

测试涂层的阻抗谱见图 11。从 Nyquist 曲线中可以较容易地发现，当 Py : MMT 的质量比为 3 : 1 时，阻抗的弧度最大，说明 Py : MMT 的质量比为 3 : 1 的 MMT-PPy/EP 涂层的电荷转移阻越大，对电解质腐蚀离子的屏蔽作用越好，能够起到更好的防腐性能。为了验证涂层的电化学特性，根据公式（3）计算涂层和铝合金表面发生的法拉第过程相关的涂层电容^[13,26]。

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p}$$

(3)

式中： f_{max} 为最大虚阻抗值的频率； R_p 为极化电阻。各涂层的电化学阻抗参数见表 4。在所有不同 Py

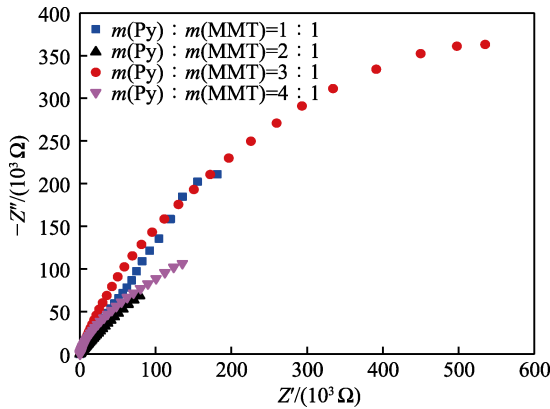


图 11 不同 Py 含量制备的 MMT-PPy/EP 涂层的阻抗谱
Fig.11 Impedance spectra of MMT-PPy/EP coatings prepared with different Py content

表 4 不同 Py 含量的 MMT-PPy/EP 涂层的电化学阻抗参数
Tab.4 Electrochemical impedance parameters of MMT-PPy/EP coatings with different Py content

Sample	$m(\text{Py}) : m(\text{MMT})$	$R_p / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$f_{\text{max}} / \text{Hz}$	$C_{\text{dl}} / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
MMT-PPy-1/EP	1 : 1	210.9	0.10	7.546
MMT-PPy-2/EP	2 : 1	68.5	1	2.323
MMT-PPy-3/EP	3 : 1	363.1	2.14	0.205
MMT-PPy-4/EP	4 : 1	106.4	1	1.496

含量的 MMT-PPy/EP 涂层中，Py : MMT 的质量比为 3 : 1 的涂层呈现出最低的 C_{dl} 和最高的 R_p 值，表明 $m(\text{Py}) : m(\text{MMT})=3 : 1$ 的 MMT-PPy/EP 涂层具有优异的防腐性能。

2.5 MMT-PPy 添加量对 MMT-PPy/EP 涂层防腐性能的影响

通过研究 Py 含量对涂层防腐性能的影响，利用电化学阻抗谱测试后，分析表明在 Py : MMT 的质量比为 3 : 1 时，阻抗弧度最大，防腐性能相对较好。为了研究复合材料的添加量对涂层防腐性能的影响，以 1%、3%、5%、7%、9%（质量分数）的 MMT-PPy（ $m(\text{Py}) : m(\text{MMT})=3 : 1$ ）复合材料来制备 EP 涂层。

由图 12 可知，当 MMT-PPy 粉末的添加量为 5% 时，阻抗弧度最大，说明电荷转移的阻碍作用越强，对腐蚀介质中离子的屏蔽性能越好，因此在 MMT-PPy/EP 涂层中将 $m(\text{Py}) : m(\text{MMT})=3 : 1$ 时的 MMT-PPy 复合材料以 5% 的添加量进行制备，所得涂层的防腐性能相对更好。根据公式（3）计算出掺杂量不同的涂层的电化学阻抗谱参数，见表 5。

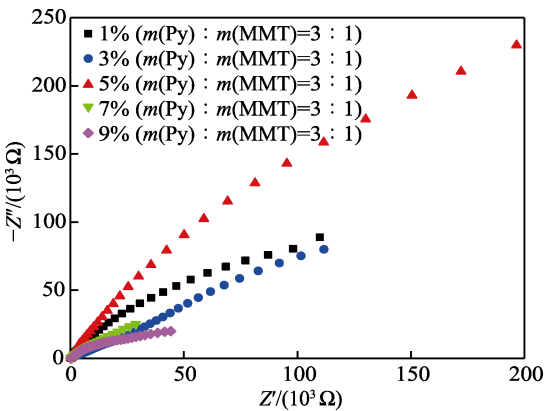


图 12 掺杂不同添加量的 MMT-PPy/EP 涂层的阻抗谱
Fig.12 Impedance spectra of MMT-PPy/EP coatings doped with different additions

在掺杂不同含量 MMT-PPy 的 MMT-PPy/EP 涂层中，含 5%MMT-PPy 的涂层呈现最低的 C_{dl} 和最高的

表 5 不同 MMT-PPy 掺杂量的涂层电化学阻抗谱参数
Tab.5 Electrochemical impedance spectroscopy parameters of coatings with different doping amounts of MMT-PPy

Sample	MMT-PPy/ wt. %	R_p / ($k\Omega \cdot cm^2$)	f_{max} / Hz	C_{dl} / ($\mu F \cdot cm^2$)
MMT-PPy-3/EP	1	80.4	2.154	0.919
MMT-PPy-3/EP	3	79.9	1	1.990
MMT-PPy-3/EP	5	363.1	2.14	0.205
MMT-PPy-3/EP	7	25.2	1	6.321
MMT-PPy-3/EP	9	19.9	1	7.982

R_p 值, 这表明当 $m(Py) : m(MMT)=3 : 1$ 时, 所制备的 MMT-PPy 复合材料的添加量为 5% 时, 涂层的防腐性能达到最优。

3 结论

1) 插层反应后得到的 MMT-PPy, MMT 层间距明显变大, 片层间有胞状的 PPy 颗粒, 形貌更加致密。这表明 PPy 成功地插层到了 MMT 中。FT-IR 测试中特征峰左移表明 PPy 与 MMT 之间发生聚合反应。

2) 从 XRD 中发现 PPy 成功地插层到 MMT 的层间, 且 MMT 的层间间距由 1.241 nm 扩大到 1.838 nm。通过接触角与粗糙度测试, MMT-PPy/EP 涂层的接触角为 84.3° , 润湿性更低。

3) 电化学极化曲线分析中, MMT-PPy/EP 涂层的腐蚀电位最大, 为 -0.661 V, 腐蚀电流密度最小, 为 1.801×10^{-8} A/ cm^2 , 保护率达到 99.28%, 说明其腐蚀速率最低。电化学阻抗谱分析得知, MMT-PPy/EP 涂层比其他涂层具有更大的阻抗弧, 在高频区域相位角最大, 低频区域阻抗模值最大, 防腐性能更好。

4) 在改变 Py 含量对制成的 MMT-PPy 粉末防腐性能的影响中, $m(Py) : m(MMT)=3 : 1$ 的阻抗弧度最大, 电荷转移的电阻最大, 对于电解质腐蚀离子的屏蔽作用最好, 能够起到更好的防腐性能。掺杂 5% 的 MMT-PPy ($m(Py) : m(MMT)=3 : 1$) 粉末改性环氧树脂涂层的阻抗弧最大, 涂层的防腐性能相对更好。

参考文献:

- [1] 王安东, 陈跃良, 卞贵学, 等. 飞机用高强度铝合金腐蚀疲劳研究进展[J]. 航空制造技术, 2017, 60(20): 95-103.
WANG An-dong, CHEN Yue-liang, BIAN Gui-xue, et al. Research Progress on Corrosion Fatigue of High Strength Aluminum Alloy of Aircraft[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2017, 60(20): 95-103.
- [2] 张红飞, 赵连红, 王浩伟. 2024 铝合金连接结构两种防护涂层耐蚀性研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(7): 82-85.

- ZHANG Hong-fei, ZHAO Lian-hong, WANG Hao-wei. Corrosion Resistance of Two Protective Coatings of 2024 Aluminum Alloy Structure[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(7): 82-85.
- [3] 陈群志, 鞠明, 余文波, 等. 严酷环境下飞机外场腐蚀防护对策与措施[J]. 装备环境工程, 2017, 14(3): 1-7.
CHEN Qun-zhi, JYU Ming, YU Wen-bo, et al. Countermeasures for Aircraft Field Corrosion Protection under the Severe Environment Condition[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(3): 1-7.
- [4] ZHENG Yang-yang, ZHAO Jing-bo, LI Sheng-nan, et al. Contribution of Ungrafted Segments in Core-Shell Impact Modifier in the Toughening of PBT Resins by Epoxy Functionalized Poly (Butadiene-Graft-Styrene)[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2018, 57(16): 1697-1705.
- [5] SINGH A K, PANDA B P, MOHANTY S, et al. Recent Developments on Epoxy-Based Thermally Conductive Adhesives (TCA): A Review[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2018, 57(9): 903-934.
- [6] KURBATOV V G, PUGACHEVA T A. Modified of the Epoxy Coatings by Polyaniline[J]. Key Engineering Materials, 2019, 816: 271-278.
- [7] [s. n.]. Handbook of Epoxy Blends[M]. New York: Springer, 2017.
- [8] RUHI G, BHANDARI H, DHAWAN S K. Designing of Corrosion Resistant Epoxy Coatings Embedded with Polypyrrole/SiO₂ Composite[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(9): 1484-1498.
- [9] SATPAL S, BHOPALE A, DESHPANDE P, et al. Fabrication of ZnO-Functionalized Polypyrrole Microcomposite as a Protective Coating to Enhance Anticorrosion Performance of Low Carbon Mild Steel[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(4): 48319.
- [10] 石秋梅. 蒙脱土改性环氧涂料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
SHI Qiu-mei. Preparation and Properties Investigation of Epoxy Coatings Modified by Montmorillonites[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.
- [11] ZHANG Ying-jun, SHAO Ya-wei, SHI Qiu-mei, et al. Effect of Polyaniline/Montmorillonite Content on the Corrosion Protection of Epoxy Coating[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2017, 64(1): 75-82.
- [12] MALIN F, ZNOJ B, ŠEGEDIN U, et al. Polyacryl-Nanoclay Composite for Anticorrosion Application[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(10): 1471-1476.
- [13] CONTRI G, BARRA G M O, RAMOA S D A S, et al. Epoxy Coating Based on Montmorillonite-Polypyrrole: Electrical Properties and Prospective Application on Corrosion Protection of Steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 114: 201-207.
- [14] HOSSEINI M G, RAGHIBI-BOROUJENI M, AHAD-ZADEH I, et al. Effect of Polypyrrole-Montmorillonite Nanocomposites Powder Addition on Corrosion Perfor-

- mance of Epoxy Coatings on Al₅₀₀₀[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 66(3): 321-327.
- [15] 周玉. 聚吡咯的制备及其在 Q235 钢腐蚀防护中的应用研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2019.
- ZHOU Yu. Preparation of Polypyrrole and Its Application in Corrosion Protection of Q235 Steel[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2019.
- [16] RAMÔA S D A S, BARRA G M O, MERLINI C, et al. Production of Montmorillonite/Polypyrrole Nanocomposites through in Situ Oxidative Polymerization of Pyrrole: Effect of Anionic and Cationic Surfactants on Structure and Properties[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 104: 160-167.
- [17] POJANAVARAPHAN T, MAGARAPHAN R. Fabrication and Characterization of New Semiconducting Nanomaterials Composed of Natural Layered Silicates (Na⁺-MMT), Natural Rubber (NR), and Polypyrrole (PPy)[J]. *Polymer*, 2010, 51(5): 1111-1123.
- [18] TAN Shao-zao, ZHANG Kui-hua, ZHANG Li-ling, et al. Preparation and Characterization of the Antibacterial Zn²⁺ or/and Ce³⁺ Loaded Montmorillonites[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26(5): 865-869.
- [19] 赵静卓. 无机超疏水薄膜材料的制备方法研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2012.
- ZHAO Jing-zhuo. Studies on the Fabrication of the Inorganic Superhydrophobic Film Materials[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2012.
- [20] 秦文峰, 范宇航, 符佳伟, 等. 飞机结构铝合金 PPy/rGO 复合镀层及其防腐性能[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(5): 103-110.
- QIN Wen-feng, FAN Yu-hang, FU Jia-wei, et al. Corrosion Resistance of PPy/rGO Composite Coating on Aluminum Alloy for Aircraft Structure[J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(5): 103-110.
- [21] 聂铭, 黄丰, 王珍高, 等. 聚吡咯/聚多巴胺的电化学合成及其对铝合金耐蚀性的影响[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(10): 2364-2370.
- NIE Ming, HUANG Feng, WANG Zhen-gao, et al. Electrochemical Synthesis of Polypyrrole/Polydopamine for Aluminum Alloy Corrosion Inhibition[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2019, 36(10): 2364-2370.
- [22] 徐惠, 李俊玲, 彭振军, 等. 聚苯胺/聚吡咯复合薄膜电极的制备及其超电容和耐腐蚀性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(10): 133-137.
- XU Hui, LI Jun-ling, PENG Zhen-jun, et al. Capacitance Characteristics and Corrosion Resistance of Polyaniline/Polypyrrole Composite Film Prepared by Electrochemical Method[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2013, 29(10): 133-137.
- [23] HASS R, GARCÍA-CAÑADAS J, GARCIA-BELMONTE G. Electrochemical Impedance Analysis of the Redox Switching Hysteresis of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Films[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 577(1): 99-105.
- [24] WU Lian-kui, ZHANG Xue-fen, HU Ji-ming. Corrosion Protection of Mild Steel by One-Step Electrodeposition of Superhydrophobic Silica Film[J]. *Corrosion Science*, 2014, 85: 482-487.
- [25] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- CAO Chu-nan. Principles of Electrochemistry of Corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [26] MO Qiu-feng, LI Wei-zhou, YANG Hai-juan, et al. Water Resistance and Corrosion Protection Properties of Waterborne Polyurethane Coating Enhanced by Montmorillonite Modified with Ce³⁺[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 105213.
- [27] 余祖新, 李茜, 张伦武, 等. 利用电化学阻抗谱研究水在聚丙烯涂层中的传输行为[J]. *表面技术*, 2021, 50(2): 321-326.
- SHE Zu-xin, LI Qian, ZHANG Lun-wu, et al. Investigation of Water Transportation Behavior of Polypropylene Coating by Using Electrochemical Impedance Spectrum[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(2): 321-326.
- [28] 周亚倩, 郝璐, 朱凯明, 等. 聚吡咯的合成及其在金属防腐领域的应用[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2018, 30(5): 557-562.
- ZHOU Ya-qian, HAO Lu, ZHU Kai-ming, et al. Synthesis and Application of Polypyrrole in Corrosion Prevention[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2018, 30(5): 557-562.