

# 聚苯胺水性涂料的制备及其防腐性能

张春<sup>a,b</sup> 张红明<sup>a</sup> 李应平<sup>a,b</sup> 李季<sup>a</sup> 王献红<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>中国科学院长春应用化学研究所,生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022;

<sup>b</sup>中国科学院研究生院 北京 100049)

**摘 要** 将有机磷酸(乙二醇单甲醚磷酸酯和乙二醇单甲醚磷酸二酯混合物)(OP)掺杂得到的导电聚苯胺(PANI-OP)加入到水性环氧树脂(WER)中,制备了聚苯胺水性防腐涂料,并且研究了其防腐性能 and 防腐机理。透射电子显微镜观察表明,导电聚苯胺质量分数为0.1%时,其粒径分布范围为50~100 nm。电化学阻抗谱以及开路电压的变化表明,聚苯胺的存在显著提高了涂层的防腐效果。金属基底光电子能谱结果表明,聚苯胺水性涂料良好的防腐性能缘于在金属表面生成了致密的氧化物膜以及掺杂剂离子与溶解金属生成了不溶性的盐。

**关键词** 聚苯胺,水性环氧,不锈钢,防腐

中图分类号:O633.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)05-0504-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00200

1985年Deberry<sup>[1]</sup>报道了在不锈钢表面上电沉积的聚苯胺(PANI)膜能够显著降低其在硫酸溶液中的腐蚀速率,自此,PANI作为一种新型的防腐蚀材料开始受到人们广泛关注,并逐渐成为当前防腐蚀研究领域中的一大热点。到目前为止,聚苯胺防腐涂料主要有本征态聚苯胺防腐涂料<sup>[2-4]</sup>和导电态聚苯胺防腐涂料<sup>[5-8]</sup>两大类。有关聚苯胺防腐蚀机理的研究主要集中在以下3个方面:阳极保护作用<sup>[7,9-10]</sup>、掺杂剂阴离子的作用<sup>[11-13]</sup>和改变电化学界面<sup>[14-15]</sup>。

目前,有关聚苯胺防腐涂料的基础性研究以及应用性探索仍旧局限于溶剂型体系,而有关水性聚苯胺防腐蚀体系的制备和防腐机理的研究却少有报道。由于溶剂性涂料中含有大量有机溶剂如苯和二甲苯等,给环境带来巨大的污染,不利于此类产品的推广应用,因此无溶剂的水性聚苯胺防腐涂料的研究无疑具有十分重要的实际意义。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

本征态 PANI(EB,湖南中科本安公司);氯化钠(北京化工厂),分析纯;水性环氧树脂乳液 HD-EPO(北京金汇利应用化工制品有限公司);甲醚化三聚氰胺甲醛树脂(717,潍坊金水源化工有限公司);流平剂 BYK-348 消泡剂 BYK-020(德国毕克公司)。

JEOL JEM-1011 型透射电子显微镜(日本电子株式会社);XL30 ESEM FEG 型场发射扫描电子显微镜(美国 FEI 公司),涂层样品经液氮冷冻脆断、喷金。Solartron 1287 型恒电位仪和 Solartron 1255B 型频率响应分析仪(英国 Schlumberger 公司),测试软件为 ZPlot。采用三电极系统,工作电极面积 7.07 cm<sup>2</sup>,对电极为石墨棒,参比电极是饱和甘汞电极,电解质是 NaCl 质量分数为 3.5% 的水溶液。电化学阻抗谱(EIS)测试在体系的开路电压(OCP)下进行,采用 20 mV 的正弦波电位作为扰动信号,测量频率范围为 1 000 kHz~0.1 Hz。ESCA LAB250 型电子能谱仪(英国 VG 公司),发射源为 Al K $\alpha$  X 射线(1 486.5 eV),入射角为 90°,分析器通能为 20 eV,样品分析面积为 2 mm×2 mm。深度剖析采用 2 keV 的氦离子束刻蚀进行。所有谱图以 C1s 光电子峰能量(284.6 eV)为相对标准。

2011-05-11 收稿,2011-11-10 修回

国家自然科学基金资助项目(51073156)

通讯联系人:王献红,研究员;Tel:0431-85262250;Fax:0431-85689095;E-mail:xhwang@ciac.jl.cn;研究方向:二氧化碳固定及导电高分子

1.2 导电聚苯胺的制备

将 23.4 g 有机磷酸(乙二醇单甲醚磷酸酯和乙二醇单甲醚磷酸二酯混合物)OP 加入到 93 g PANI 粉末中,在砂磨罐中加入适量的水混合均匀,以 2 000 r/min 的转速搅拌 24 h,铜网过滤后用去离子水洗涤,将所得导电聚苯胺在 40 ℃ 真空烘箱中放置 24 h 后置于干燥器中备用。

1.3 PANI-OP/水性环氧树脂共混涂层的制备

冷轧钢板(5 cm×7 cm×1.2 mm)用 320#砂纸打磨后用丙酮超声波清洗。将 PANI-OP 粉末、流平剂、水性环氧树脂乳液混合,以 1 680 r/min 砂磨 2.5 h,用铜网过滤,再与甲醚化三聚氰胺甲醛树脂(717)固化剂混合均匀, $m(\text{固化剂 717}):m(\text{HD-EP05})=1.5:10$ ,辊涂于钢板上,110 ℃ 烘烤 1.5 h,干膜厚(22±5) μm。

PANI-OP 粉末质量分数分别为 0、0.1%、1.0% 和 3.0%,每个样品做 3 组平行样。

2 结果与讨论

2.1 PANI-OP 在水性环氧中的分散状态及涂层的致密性

PANI-OP 粉末与水性环氧树脂共混的乳液稀释后的透射电子显微镜照片如图 1 所示。由图 1 可以看出,PANI-OP 在水性环氧中均匀分散,当  $w(\text{PANI-OP})=0.1\%$  时,粒径为 50~100 nm,这与 Wessling<sup>[16]</sup>提出的聚苯胺能够有效地防腐的粒径范围相符,当  $w(\text{PANI-OP})=3.0\%$  时,由于 PANI-OP 粒子之间的团聚,使粒径增大至 200 nm。

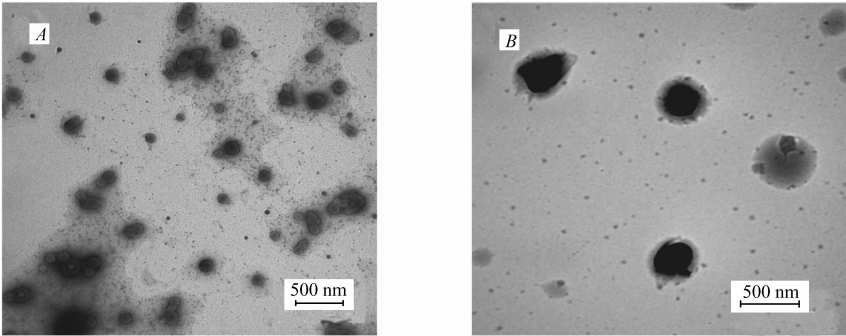


图1 聚苯胺含量不同时 PANI-OP/水性环氧树脂的透射电子显微镜照片  
Fig.1 TEM images of PANI-OP/WER  
 $w(\text{PANI-OP})/\%$  :A. 0.1; B. 3.0

图 2 为不同含量 PANI-OP 的水性环氧树脂涂膜断面的 SEM 图像。从图 2 可见,在 PANI-OP 质量分数从 0.1% 增加至 3.0% 的过程中,涂层粗糙度增加、致密性下降。这是因为随聚苯胺含量的增加,粒子之间的团聚增加,粒径增大,从而使涂层变得疏松多孔。与 Zubielewicz 等<sup>[17]</sup>报道的结果相类似。

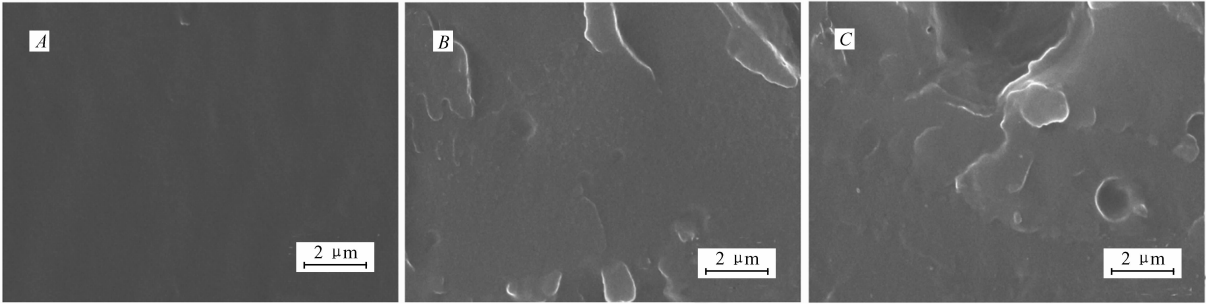


图2 不同含量 PANI-OP 的水性环氧树脂涂膜断面的 SEM 图像  
Fig.2 SEM images of freeze-fractured surface of PANI-OP/WER coatings  
 $w(\text{PANI-OP})/\%$  :A. 0.1; B. 1.0; C. 3.0

## 2.2 涂层的防腐性能测试

2.2.1 EIS 测试 根据文献报道<sup>[18-19]</sup>,低频区(0.1 Hz)的阻抗模量 $|Z|_{0.1\text{ Hz}}$ 是衡量涂层保护性能的非

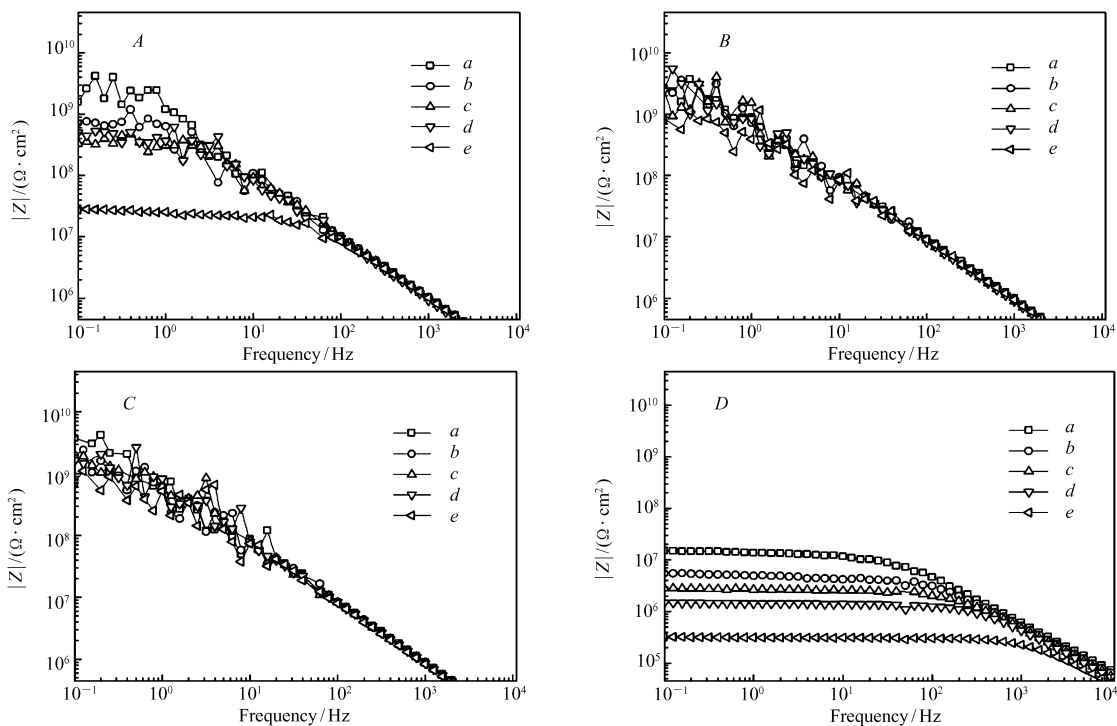


图3 不同含量 PANI-OP 水性环氧树脂涂层涂覆的低碳钢在  $w(\text{NaCl})$  为 3.5% 的水溶液 ( $\text{pH}=6.1$ ) 中浸泡时 Bode 图随时间的变化曲线

Fig.3 Impedance plots for steel coated with different amount of PANI-OP/WER coatings with different immersion time  
 $w(\text{PANI-OP})/\%$ : A.0; B.0.1; C.1.0; D.3.0. time/h: a.24; b.96; c.264; d.504; e.2 160

常有效的参数。图3给出了厚度约为22  $\mu\text{m}$  的水性环氧树脂涂层和 PANI-OP 质量分数分别为0.1%、1.0%和3.0%的 PANI-OP/水性环氧涂层涂覆的低碳钢在  $w(\text{NaCl})=3.5\%$  的水溶液 ( $\text{pH}=6.1$ ) 中浸泡期间记录的 Bode 阻抗图。从图3可看出,纯水性环氧涂层的  $|Z|_{0.1\text{ Hz}}$  在浸泡初期值为  $1.6 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 随着浸泡时间的延长  $|Z|_{0.1\text{ Hz}}$  逐渐降低,浸泡90 d 之后减小至  $2.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。而 PANI-OP 含量为0.1%、1.0%的 PANI-OP/水性环氧涂层的  $|Z|_{0.1\text{ Hz}}$  则始终维持在  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 这表明 PANI-OP 的加入能够显著提高水性环氧涂层的抗腐蚀性能。这也反映了聚苯胺有效的阳极保护作用,同时抗渗透性也较高。 $w(\text{PANI-OP})$  在0.1%~1.0%范围内时,涂层的  $|Z|_{0.1\text{ Hz}}$  在浸泡90 d 内相差不大。但当  $w(\text{PANI-OP})=3.0\%$  时,涂层的  $|Z|_{0.1\text{ Hz}}$  由浸泡初期的  $1.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  在浸泡90 d 之后迅速降低至  $3.24 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 这可能是因为聚苯胺含量过高,导致涂层变得多孔和不致密,使得涂层的防腐性能下降。

2.2.2 OCP 测试 用 PANI-OP/WER 涂覆低碳钢在  $w(\text{NaCl})=3.5\%$  的水溶液 ( $\text{pH}=6.1$ ) 中浸泡时开路电压随时间的变化曲线如图4所示。根据金属的极化理论:当金属在腐蚀介质中的电位被提高到

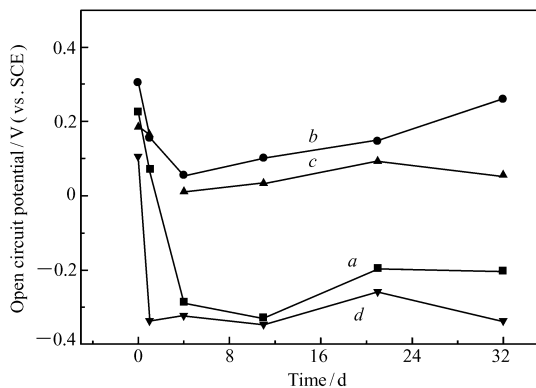


图4 不同含量 PANI-OP 水性环氧树脂涂层涂覆的低碳钢样板在  $w(\text{NaCl})=3.5\%$  的水溶液 ( $\text{pH}=6.1$ ) 中浸泡时 OCP 随时间的变化曲线

Fig.4 Open circuit potential (OCP) for samples with different amount of PANI-OP/WER coatings in 3.5% NaCl solution

$w(\text{PANI-OP})/\%$ : a.0; b.0.1; c.1.0; d.3.0

钝化区时,金属表面将因钝化形成一层保护膜,金属的腐蚀电流( $I_{\text{corr}}$ )显著降低。因此, $E_{\text{corr}}$ 在一定程度上可以反映金属表面的钝化状态。

从图4可以看出,浸泡初期,OCP的大幅降低是由针孔处腐蚀介质的渗入所引起。随后,纯的水性环氧涂层(WER)的OCP维持在 $-0.2\sim -0.3\text{ V}$ 之间;而低含量 PANI-OP(曲线*b*和*c*)涂层的OCP则向正方向移动并保持在 $0.15\text{ V}$ 左右,比纯的WER涂层高出了 $0.35\text{ V}$ ,这说明 PANI-OP 的加入使低碳钢板表面发生钝化,生成了氧化物保护膜<sup>[20]</sup>。

当 PANI-OP 含量增大至 $3.0\%$ 时(曲线*d*),涂层的OCP下降至 $-0.3\text{ V}$ 左右,低于纯WER涂层,是由于过量的 PANI-OP 破坏了涂层的致密结构,使腐蚀介质很容易透过涂层而加速金属腐蚀。

2.2.3 表面状态 图5为在 $w(\text{NaCl})=3.5\%$ 的水溶液( $\text{pH}=6.1$ )中浸泡过90 d的涂覆钢板的数码照片。从图5可以看出,当涂层中不含 PANI-OP 时,金属表面出现的锈点较多且较大,并且腐蚀面积随着时间的延长而不断扩展;当涂层中 PANI-OP 含量为 $0.1\%$ 时,低碳钢表面只出现很小的锈点,这是在浸泡的初始阶段,腐蚀介质的渗透所致,但由于聚苯胺的存在,使金属表面逐渐钝化而形成一层保护膜使腐蚀面积不再扩展,所以锈点较小。而当涂层中 PANI-OP 含量提高至 $1.0\%$ 时,由于聚苯胺在基质中分散的粒径增大,导致涂层不够致密,使钢板表面的锈点增加,但锈点没有扩展,这也是聚苯胺的存在使金属表面生成致密的氧化膜所致;继续提高涂层中 PANI-OP 含量至 $3.0\%$ 时,由于涂层的屏蔽作用几乎完全丧失,所以呈现出如图所示的布满锈点的状态。

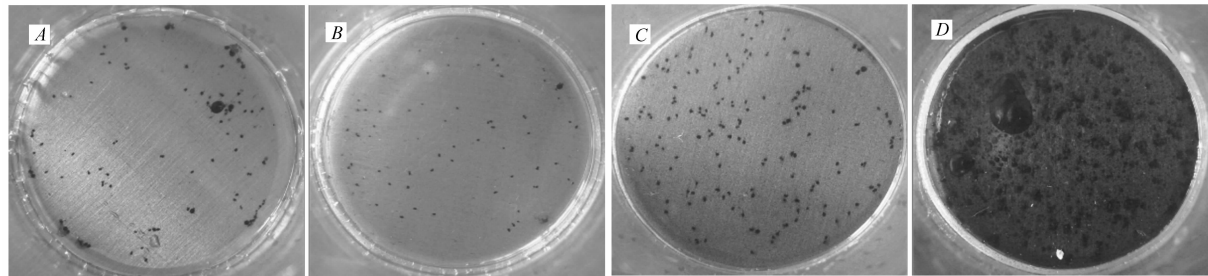


图5 不同含量聚苯胺涂层涂覆的低碳钢在 $w(\text{NaCl})=3.5\%$ 的水溶液( $\text{pH}=6.1$ )中浸泡后的表现状态  
Fig.5 Visual aspects of WER and PANI-OP/WER coating samples with different PANI-OP contents after 90 days immersion in  $3.5\%$  NaCl solution

$w(\text{PANI-OP})/\%:$  A.0; B.0.1; C.1.0; D.3.0

2.3 表面分析

2.3.1 XPS 测试 图6为涂覆纯水性环氧涂层和涂覆 $1.0\%$  PANI-OP/水性环氧涂层的低碳钢样板在NaCl溶液中浸泡后表面的 $\text{Fe}2p$  XPS 谱图。位于结合能为 $706.8$ 和 $720\text{ eV}$ 处的2个光电子峰分别为金属铁的 $2p_{3/2}$ 轨道和 $2p_{1/2}$ 轨道的特征光电子峰<sup>[21]</sup>,而结合能位于 $710.7$ 和 $725\text{ eV}$ 处的2个光电子峰

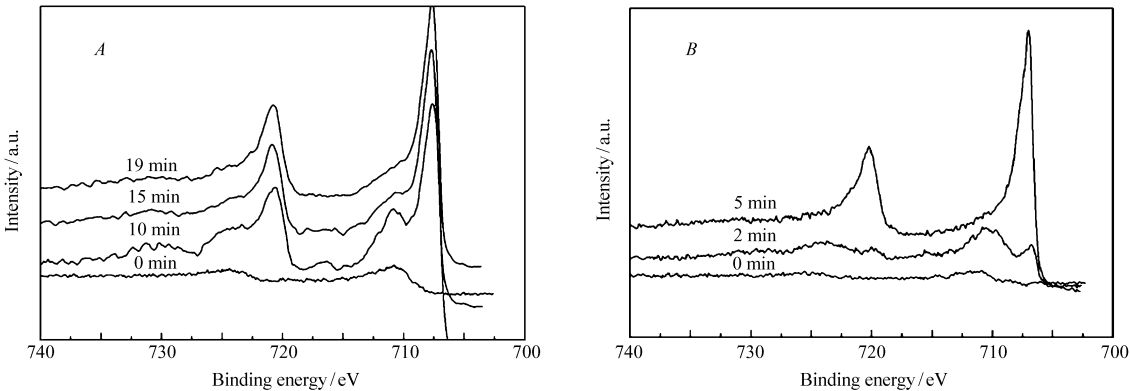


图6 WER(A)和PANI-OP( $1.0\%$ )/WER(B)涂覆低碳钢表面 $\text{Fe}2p$ 深度刻蚀的XPS 谱图  
Fig.6 XPS spectra of  $\text{Fe}2p$  depth profiles of WER(A) and PANI-OP( $1.0\%$ )/WER(B) coated mild steel samples

则分别对应于以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形式存在的三价铁的特征光电子峰<sup>[21]</sup>。可以看出,浸泡后金属基底的表层均覆盖着一层氧化物,但是随着腐蚀的进行,纯的 WER 涂覆的基底中金属铁的 706.8 和 720 eV 处 2 个光电子峰在 19 min 之后才占据整个图谱,而由 PANI-OP/WER 涂覆的金属基底,这一过程只用了 5 min,这表明由于聚苯胺的存在,使金属表面生成了较薄而致密的氧化物保护层,并有效地阻止了钢板进一步被腐蚀。

图 7 为纯的水性环氧(WER)和 PANI-OP/WER 涂覆低碳钢表面  $\text{P}2p$  XPS 谱图,如图 7B 所示, PANI-OP/WER 涂覆的低碳钢表面在 133.5 eV 处出现了很明显的光电子峰,这正是  $\text{P}2p_{3/2}$  的特征峰,即该表面有 P 元素的存在,而在纯 WER 涂覆的金属表面则没有发现此峰。由此可推断,在聚苯胺与金属基底发生氧化反应而本身被还原过程中可能释放出了掺杂剂阴离子,它与溶解金属离子反应生成了不溶性盐,也对金属有保护作用。

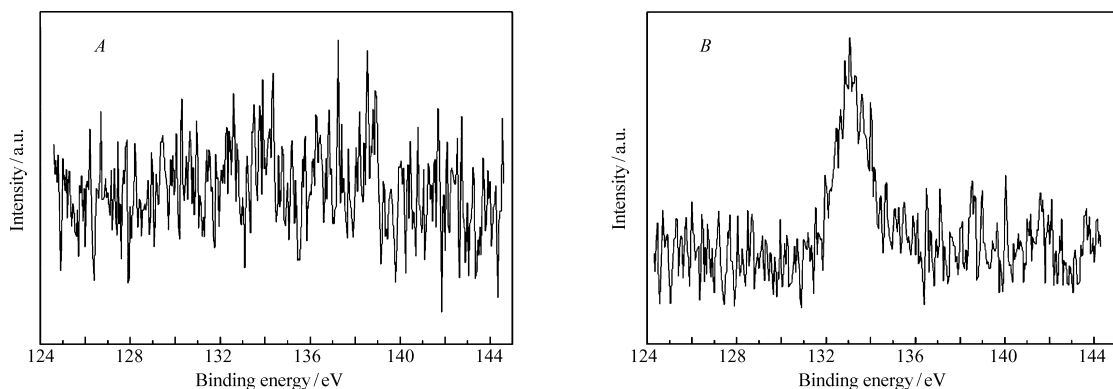


图 7 WER(A)和 PANI-OP(1.0%)/WER(B)涂覆低碳钢表面的  $\text{P}2p$  XPS 谱图

Fig. 7 XPS  $\text{P}2p$  spectra of WER(A) and PANI-OP(1.0%)/WER(B) coated samples

### 3 结 论

电化学阻抗谱测试以及开路电压的变化趋势表明,在 WER 涂层中加入适量的 PANI-OP 能够显著提高涂层的防腐蚀性能。TEM 证明二者有良好的相容性,对金属基底的 XPS 分析证明,聚苯胺通过阳极保护以及掺杂剂离子的参与能够在金属表面形成防腐层。

### 参 考 文 献

- [1] Deberry D W. Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating [J]. *J Electrochem Soc*, 1985, **132**(5):1022-1026.
- [2] Talo A, Forsen O, Ylasaari S. Corrosion Protective Polyaniline Epoxy Blend Coatings on Mild Steel [J]. *Synth Met*, 1999, **102**(1/3):1394-1395.
- [3] Gonçalves G S, Baldissera A F, Rodrigues Jr L F, et al. Alkyd Coatings Containing Polyanilines for Corrosion Protection of Mild Steel [J]. *Synth Met*, 2011, **161**(3/4):313-323.
- [4] Lu J L, Liu N J, Wang X H, et al. Mechanism and Life Study on Polyaniline Anti-corrosion Coating [J]. *Synth Met*, 2003, **135/136**:237-238.
- [5] Dominis A J, Spinks G M, Wallace G G. Comparison of Polyaniline Primers Prepared with Different Dopants for Corrosion Protection of Steel [J]. *Prog Org Coat*, 2003, **48**(1):43-49.
- [6] Kamaraj K, Sathiyarayanan S, Muthukrishnan S, et al. Corrosion Protection of Iron by Benzoate Doped Polyaniline Containing Coatings [J]. *Prog Org Coat*, 2009, **64**(4):460-465.
- [7] Pud A A, Shapoval G S, Kamarchik P, et al. Electrochemical Behavior of Mild Steel Coated by Polyaniline Doped with Organic Sulfonic Acids [J]. *Synth Met*, 1999, **107**(2):111-115.
- [8] Syed Azim S, Sathiyarayanan S, Venkatachari G. Anticorrosive Properties of PANI-ATMP Polymer Containing Organic Coating [J]. *Prog Org Coat*, 2006, **56**(2/3):154-158.
- [9] Wessling B. Passivation of Metals by Coating with Polyaniline-Corrosion Potential Shift and Morphological-Changes [J]. *Adv Mater*, 1994, **6**(3):226-228.
- [10] Epstein A J, Smallfield J A O, Guan H, et al. Corrosion Protection of Aluminum and Aluminum Alloys by Polyanilines: A

- Potentiodynamic and Photoelectron Spectroscopy Study[J]. *Synth Met*,1999,**102**(1/3):1374-1376.
- [11] Torresi R M,Souza Sd,Silva J E Pd,*et al.* Galvanic Coupling Between Metal Substrate and Polyaniline Acrylic Blends: Corrosion Protection Mechanism[J]. *Electrochim Acta*,2005,**50**(11):2213-2218.
- [12] Williams G,Gabriel A,Cook A,*et al.* Dopant Anion Effects in the Inhibition by Polyaniline of Corrosion-Driven Organic Coating Delamination on Iron[J]. *J Electrochem Soc*,2006,**153**(10):B425-B433.
- [13] da Silva J E P,de Torresi S I C,Torresi R M. Polyaniline/poly(methylmethacrylate) Blends for Corrosion Protection:The Effect of Passivating Dopants on Different Metals[J]. *Prog Org Coat*,2007,**58**(1):33-39.
- [14] Kinlen P J, Menon V, Ding Y W. A Mechanistic Investigation of Polyaniline Corrosion Protection Using the Scanning Reference Electrode Technique[J]. *J Electrochem Soc*,1999,**146**(10):3690-3695.
- [15] Schauer T,Joos A,Dulog L,*et al.* Protection of Iron Against Corrosion with Polyaniline Primers[J]. *Prog Org Coat*,1998,**33**(1):20-27.
- [16] Wessling B. Dispersion as the Link Between Basic Research and Commercial Applications of Conductive Polymers (polyaniline)[J]. *Synth Met*,1998,**93**(2):143-154.
- [17] Zubielewicz M,Gnot W. Mechanisms of Non-toxic Anticorrosive Pigments in Organic Waterborne Coatings[J]. *Prog Org Coat*,2004,**49**(4):358-371.
- [18] Park J H, Lee G D, Nishikata A, *et al.* Anticorrosive Behavior of Hydroxyapatite as an Environmentally Friendly Pigment [J]. *Corros Sci*,2002,**44**(5):1087-1095.
- [19] Shi A,Koka S,Ullett J. Performance Evaluation on the Weathering Resistance of Two USAF Coating Systems( standard 85285 topcoat versus fluorinated APC topcoat) *via* Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. *Prog Org Coat*,2005,**52**(3):196-209.
- [20] Sathiyarayanan S,Muthkrishnan S,Venkatachari G. Corrosion Protection of Steel by Polyaniline Blended Coating[J]. *Electrochim Acta*,2006,**51**(28):6313-6319.
- [21] Fahlman M,Jasty S,Epstein A J. Corrosion Protection of Iron/steel by Emeraldine Base Polyaniline:An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study[J]. *Synth Met*,1997,**85**(1/3):1323-1326.

## Preparation and Anti-corrosion Property of Polyaniline Waterborne Coatings

ZHANG Chun<sup>a,b</sup>, ZHANG Hongming<sup>a</sup>, LI Yingping<sup>a,b</sup>, LI Ji<sup>a</sup>, WANG Xianhong<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022, China;

<sup>b</sup>Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

**Abstract** Polyaniline doped with an organic phosphate(PANI-OP) was blended with water-borne epoxy resin and used as an anti-corrosion material. The long-term anti-corrosion behavior of the material was investigated. Transmission electron microscopy showed that the PANI-OP powder was uniformly dispersed in the waterborne epoxy resin when the PANI content was below 1%. The diameter of the particle decreased to ca. 50 ~ 100 nm when the PANI content was 0.1%. Electrochemical impedance spectroscopy and the changes in open circuit potential indicated that the presence of polyaniline coating significantly improved the anti-corrosion effect. X-rays photoelectron spectra showed that a dense passive film of iron oxide(FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) on the surface was accounted for the anti-corrosion; in the meanwhile, the presence of P indicated that the dopant ion was also involved in the corrosion protection process.

**Keywords** polyaniline, waterborne epoxy resin, mild steel, anti-corrosion