

# 自分散聚苯胺/聚丙烯酸复合水性涂料的制备及其防腐蚀性能研究

邓子悦<sup>1</sup>, 白盼星<sup>1</sup>, 王师霞<sup>1</sup>, 何永锋<sup>1</sup>, 李 论<sup>2</sup>, 陈 胜<sup>1\*</sup>

(1. 四川大学 轻纺与食品学院, 四川 成都 610065; 2. 成都东联高科新材料有限公司, 四川 成都 610041)

**摘要:**为了制备环境友好的金属防腐蚀涂层材料, 采用化学氧化聚合方法制备了自分散 $\beta$ -环糊精掺杂聚苯胺( $\beta$ -CD-PANI), 并将其与水性丙烯酸(PA)涂料复合, 制得了 $\beta$ -环糊精掺杂聚苯胺/聚丙烯酸复合水性防腐蚀涂料。利用扫描电镜(SEM)和傅里叶红外光谱(FTIR)对 $\beta$ -CD-PANI的表面形貌和化学结构进行了分析。结果表明, $\beta$ -CD-PANI为直径约200 nm, 长度约200~400 nm的球形和短棒状颗粒。采用粒径分析和电化学测试考察了复合涂料的粒径分布和防腐蚀性能。结果表明, 1%的 $\beta$ -CD-PANI的加入使复合涂料乳液粒子平均粒径增大约75 nm, 同时其A3钢测试样片的腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )较对比样升高约85 mV, 腐蚀电流( $I_{\text{corr}}$ )也降低了将近1个数量级。

**关键词:** 自分散; 聚苯胺;  $\beta$ -环糊精; 聚丙烯酸; 防腐蚀; 涂料

**中图分类号:** TG174.46

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)03-0107-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.03.026

## Preparation and anti-corrosion properties of self-dispersed polyaniline/polyacrylic waterborne composite coatings

DENG Zi-yue<sup>1</sup>, BAI Pan-xing<sup>1</sup>, WANG Shi-xia<sup>1</sup>, HE Yong-feng<sup>1</sup>, LI Lun<sup>2</sup>, CHEN Sheng<sup>1\*</sup>

(1. School of Light Industry, Textile and Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;  
2. Donglian High-tech New Material Co., Ltd., Chengdu 610041, China)

**Abstract:** In order to prepare anti-corrosion coating materials for metal protection, self-dispersed  $\beta$ -cyclodextrin-doped polyaniline ( $\beta$ -CD-PANI) is synthesized by chemical oxidation polymerization. Then,  $\beta$ -CD-PANI is composited with waterborne polyacrylic to prepare  $\beta$ -cyclodextrin-doped polyaniline/polyacrylic ( $\beta$ -CD-PANI/PA) composite coating. The morphology and structure of  $\beta$ -CD-PANI are characterized by scanning electron microscope (SEM) and Fourier-transform infrared spectra (FTIR). The results show that  $\beta$ -CD-PANI is spherical or rod-like with about 200 nm in width and 200–400 nm in length. The particle size distributions and anti-corrosion properties of the composite coating are tested by particle size analyses and electrochemical tests, respectively. The results exhibit that mean particle diameter of composite emulsion containing 1%  $\beta$ -CD-PANI is increased by about 75 nm. Besides that, the corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) of A3 steel samples coated with composite coating is higher than that of reference samples by about 85 mV, while the corrosion current ( $I_{\text{corr}}$ ) is decreased by nearly 1 order of magnitude.

**Key words:** self-dispersion; polyaniline;  $\beta$ -cyclodextrin; polyacrylic; anti-corrosion; coating

金属腐蚀给国民经济发展带来巨大损失, 人们用多种方法对金属加以保护, 防止腐蚀的发生, 其中最常用的是在金属表面涂覆防腐蚀涂层。传统的防腐蚀涂料产品主要是溶剂型, 有抑制腐蚀作用, 但其中含有的大量挥发性有机化合物(VOC)对环境造成严重污染。随着人类社会的发展, 对环保的要求也越来越高, 为降低VOC的排放, 涂料由传统溶剂型向水性化方向发展<sup>[1-2]</sup>。

聚苯胺(PANI)由于具有导电性, 电化学性质稳定, 原料易得, 制备过程简单<sup>[3]</sup>, 被广泛运用到导电材料、电池、静电屏蔽、传感器、金属防腐等领域<sup>[4-8]</sup>。自DeBerry<sup>[9]</sup>首次提出聚苯胺有防腐性能以来, 聚苯胺作为优良的防腐蚀材料逐渐被重视, 聚

苯胺分散体亦被用作制备分散型水性防腐蚀涂料, 但聚苯胺本身不溶不熔, 在加工后, 容易变得环境稳定性欠缺, 又由于新添加的分子使得链间相互作用加强, 在水中变得更加不易分散<sup>[10]</sup>。为了提高水性防腐蚀涂料效能, 需要改善聚苯胺在水溶液中的分散性能<sup>[11]</sup>。在研究过程中发现有机磺酸等可以使其提高分散性, 但有机磺酸的污染难以处理, 增加成本和环境处理上的压力<sup>[12]</sup>。 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)是具有代表性的主体分子, 可以利用其中的疏水空腔与聚苯胺分子链疏水基相互作用, 大大提高聚苯胺在水中的分散性<sup>[13-14]</sup>。

笔者采用化学氧化聚合法, 以 $\beta$ -环糊精为掺杂剂合成自分散型导电聚苯胺, 再与水性丙烯酸涂料

收稿日期: 2015-08-19

基金项目: 四川省科技计划项目(2014JY0146); 四川大学大学生创新创业训练计划项目(201510610955)

作者简介: 邓子悦(1994-), 女, 本科生, 646181032@qq.com; 陈胜(1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为功能高分子材料, 通讯联系人, chensheng@scu.edu.cn。

复合制得自分散型 $\beta$ -环糊精掺杂聚苯胺/聚丙烯酸( $\beta$ -CD-PANI/PA)复合防腐蚀涂料,并考察了其对于A3钢的防腐蚀性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

苯胺、过硫酸铵、盐酸(36%)、聚丙烯酸涂料,均为分析纯; $\beta$ -环糊精为生化试剂BR。

JSM-7500F 扫描电镜(日本 JEOL 生产);IR-Tracer-100 型红外光谱仪(日本岛津公司生产);CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司生产);Zetasizer Nano ZS 型纳米粒度仪(英国马尔文仪器公司生产)。

### 1.2 $\beta$ -环糊精掺杂聚苯胺的制备

称取一定量苯胺(ANI)、过硫酸铵(APS)和 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD),分别加入到10、15、15 mL浓度为1 mol/L盐酸溶液中。将 $\beta$ -CD盐酸溶液加入ANI盐酸溶液中,搅拌0.5 h。随后将含有APS的盐酸溶液缓慢逐滴加入 $\beta$ -环糊精和苯胺的混合酸溶液中,大约2 min后,溶液有较为明显的蓝绿色出现,并且颜色逐渐变深向蓝黑色发展,密封正在反应的锥形瓶和未添加完毕的剩余APS盐酸溶液。反应8 min左右,溶液变为蓝黑色液体,并有固体在瓶壁上出现。搅拌24 h后,缓慢加入剩余APS盐酸溶液,继续搅拌。24 h后停止搅拌,离心洗涤至中性,

通过抽滤分离固液,将固体用去离子水洗涤数次后取出,放于干燥处自然风干,得到墨绿色粉末状固体。

### 1.3 聚苯胺/聚丙烯酸复合防腐蚀涂层的制备

取不同量 $\beta$ -环糊精掺杂聚苯胺粉末分别溶于一定量去离子水,混合均匀,制得5组不同浓度的聚苯胺溶液,每组质量均为10 g,分别与15 g水性聚丙烯酸涂料混合,搅拌均匀,从而制得5组不同质量分数的聚苯胺/聚丙烯酸复合涂料,聚苯胺质量分数分别为0、0.25%、0.5%、1%。

用软毛刷将复合涂料均匀刷涂在已打磨处理并清洗干净的11.5 mm×72.4 mm A3钢表面,不能有气泡,30℃预干燥20 min,膜透明后可再刷涂1次,控制膜层厚度在50  $\mu$ m左右。在60℃烘干2 h后,制成电极,固定电极膜层面积为2.3 cm<sup>2</sup>。

### 1.4 测试与表征

利用扫描电镜观察聚苯胺和掺杂聚苯胺的表面形貌;通过傅里叶红外光谱对 $\beta$ -环糊精、聚苯胺、掺杂聚苯胺进行结构表征;利用纳米粒度电位仪对掺杂聚苯胺、聚丙烯酸涂料以及聚苯胺/聚丙烯酸复合涂料的粒度分布进行表征。

通过三电极测试系统,在3.5%的氯化钠溶液中,利用CHI660E电化学工作站进行动电位扫描,其中辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞。扫描速率为0.005 V/s。

(上接第106页)

固液比为1:4,反应时间为2 h,硝酸质量分数为42%,反应温度为60℃,转速为400 r/min,硝酸钙质量分数为15%。

(3)在最佳的酸解条件下: $P_2O_5$ 的回收率达到72.92%, $P_2O_5$ 质量分数由7.12%提高到20.65%,可以直接作为精磷矿使用;此时镁钙的脱除率分别为94.53%、90.07%,可用于制备附加值更高的产品,实现磷尾矿的综合利用。

## 参考文献

- [1] 任清宇,姚金蕊.中国磷矿资源的特点与开发策略[J].矿业快报,2006,(2):1-4.
- [2] 吴初国,段耀峰,舒志明.我国矿产资源安全形势分析[J].国土资源情报,2013,(8):7-13+25.
- [3] 柳正.我国磷矿资源的开发利用现状及发展战略[J].中国非金属矿工业导刊,2006,(1):21-23.
- [4] 张军立,曹占芳.白云石开发利用研究进展[J].广州化工,2010,(9):56-58.
- [5] 我国磷矿供需形势分析及对策建议[J].化工矿物与加工,

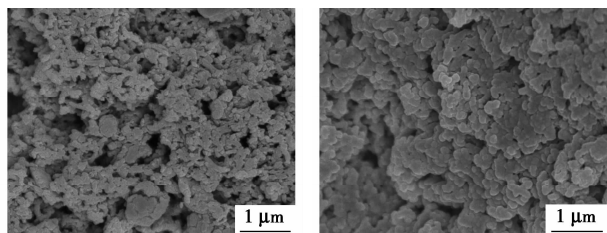
2004,(5):1-2+23.

- [6] 路学军,吕子健,卢中宝,等.锦屏磷矿尾矿砂综合利用探讨[J].化工矿物与加工,2005,(5):28-30.
- [7] 管宗甫,陈益民,郭随华,等.磷矿石、磷渣、磷尾矿在烧成高强度水泥熟料中的作用[J].硅酸盐通报,2005,(3):81-84.
- [8] 高晓明,胡宏,解田.瓮福高镁低品位磷尾矿渣工艺特性的研究[J].贵州化工,2010,(6):4-6.
- [9] 金绍祥,杨涛,杨正良.高镁磷尾矿中钙、镁、磷赋存状态研究[J].中国无机分析化学,2012,(1):37-42+50.
- [10] 谭志斗,胡远芳,吕莉,等.某高镁磷尾矿硫酸分解工艺条件初步研究[J].矿产综合利用,2005,(4):38-41.
- [11] 谭志斗.硫酸连续分解高镁磷尾矿的实验研究[J].化工矿物与加工,2006,(2):7-9.
- [12] 谭志斗,刘燕.高镁磷尾矿在硫酸中的溶解动力学[J].化工矿物与加工,2006,(10):1-3+19.
- [13] 王政,李军旗,黄芳,等.硫酸浸出瓮福高镁磷矿的工艺条件研究[J].贵州化工,2008,(5):7-9.
- [14] 陈小林,刘代俊,谭得勤,等.磷尾矿硝酸脱镁制取氢氧化镁工艺研究[J].化工矿物与加工,2012,(3):6-8.
- [15] 丁炜,安泓沟,刘期崇,等.硝酸分解磷矿的宏观动力学研究[J].磷矿设计与粉体工程,2002,(2):4-8+1.
- [16] 黄隐华,丁炜,张允湘,等.硝酸分解磷矿的宏观动力学研究[J].化学研究与应用,2002,(2):153-156. ■

## 2 结果与讨论

### 2.1 自分散 $\beta$ -环糊精掺杂聚苯胺

聚苯胺和掺杂聚苯胺的扫描电镜图像如图1所示,放大倍数为20 000倍。为了得到具有分散稳定性的聚苯胺,在化学氧化聚合体系中加入适量 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)得到 $\beta$ -CD掺杂的聚苯胺( $\beta$ -CD-PANI)。为了对比,采用相同的条件制备未添加 $\beta$ -CD纯聚苯胺(PANI),其扫描电镜图如图1(a)所示。从图1(a)中可以看出,纯PANI产物颗粒大小不均匀,既有直径约500 nm的球形大颗粒产物,也有粒径约100 nm的小颗粒产物,还有长度约300~500 nm的棒状产物。从图1(b)可以看出, $\beta$ -CD-PANI颗粒大小比较均匀,形态为球形和短棒状,直径约200 nm,长度为200~400 nm。对比2种产物的扫描电镜图可以看出, $\beta$ -CD-PANI具有良好的颗粒均匀性和较窄的粒径分布。这是由于聚合体系中 $\beta$ -CD的加入使得聚合初期有较多的成核点,能够加快反应速度,同时使得产物均匀。



(a) PANI

(b)  $\beta$ -CD-PANI

图1 聚苯胺和掺杂聚苯胺的扫描电镜图

由PANI、 $\beta$ -CD以及 $\beta$ -CD-PANI的红外光谱可以看出, $\beta$ -CD-PANI表现出与纯PANI相似的吸收峰,但同时也有 $\beta$ -CD的某些特征峰出现。PANI和 $\beta$ -CD-PANI红外光谱曲线中,1 500  $\text{cm}^{-1}$ 附近是 $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}-$ 和苯环的伸缩振动特征吸收峰;1 300  $\text{cm}^{-1}$ 和1 200  $\text{cm}^{-1}$ 之间的2个峰为苯环上碳氮键的伸缩振动特征吸收峰;1 170  $\text{cm}^{-1}$ 为醌式结构特征吸收峰<sup>[15]</sup>。另外 $\beta$ -CD-PANI在3 700~3 300  $\text{cm}^{-1}$ 处出现较宽的吸收峰( $\beta$ -CD的 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰),该吸收峰也表明 $\beta$ -环糊精与聚苯胺之间形成了分子间氢键<sup>[16]</sup>; $\beta$ -CD-PANI的红外光谱曲线在1 000  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现了 $\beta$ -CD的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰。测试结果表明,在聚合体系中加入 $\beta$ -CD得到的 $\beta$ -CD-PANI产物包含了 $\beta$ -CD和PANI 2种组分,从而形成具有更多亲水性官能团的复合物。

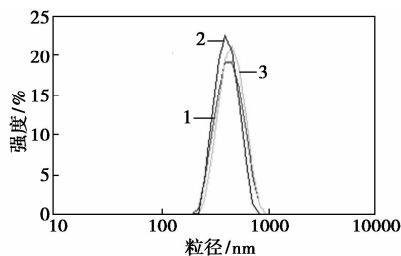
由PANI和 $\beta$ -CD-PANI在去离子水中超声

5 min和静置7 d后的照片可以看出,纯PANI在24 h内就出现明显的分层,随着时间的延长上层液逐渐变成无色透明状,并且不断扩大。这是由于:一方面纯PANI中大颗粒快速沉淀;另一方面粒径很小的PANI粒子由于其亲水性差且表面积大,逐渐团聚成大颗粒,进而形成沉淀。而 $\beta$ -CD-PANI在水中能形成均匀的分散液,同时具有良好的分散稳定性。这是由于 $\beta$ -CD-PANI复合物中 $\beta$ -CD含有大量羟基,具有良好的亲水性,使得 $\beta$ -CD-PANI复合颗粒在水中稳定,不相互团聚。

### 2.2 自分散聚苯胺/聚丙烯酸复合水性涂料性能分析

#### 2.2.1 粒径分布分析

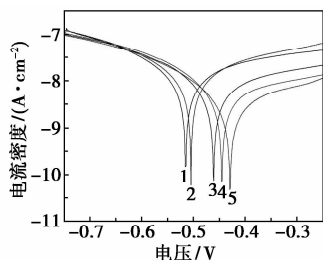
利用纳米粒度仪(散射角为 $173^\circ$ )测得的 $\beta$ -CD-PANI、水性聚丙烯酸涂料(PA)以及 $\beta$ -环糊精聚苯胺/聚丙烯酸复合涂料( $\beta$ -CD-PANI/PA)的粒径分布曲线如图2所示。由图2可知, $\beta$ -CD-PANI的粒径多分散系数为0.376,平均粒径为535.7 nm;未加入 $\beta$ -CD-PANI的PA涂料乳液粒子的粒径多分散系数为0.262,粒径平均值为464.3 nm。将 $\beta$ -CD-PANI与PA乳液进行混合获得的复合涂料粒径分布从曲线上看总体变化不大,但其平均粒径较PA涂料增大75 nm,为539.2 nm。结果表明, $\beta$ -CD-PANI的加入会使复合物涂料中粒子轻微团聚,这是因为 $\beta$ -CD-PANI中的羟基与PA乳液粒子表面相互作用,形成一定程度的结合,这种结合会使得复合涂料中2组分更加均匀分布和增加其存放稳定性。 $\beta$ -CD-PANI的加入不会影响涂料的水分散性和稳定性。

1—PA;2— $\beta$ -CD-PANI;3— $\beta$ -CD-PANI/PA图2  $\beta$ -CD-PANI、PA和 $\beta$ -CD-PANI/PA的粒径分布图

#### 2.2.2 聚苯胺/聚丙烯酸复合防腐涂层A3钢样片电化学性能

涂布有不同质量分数 $\beta$ -CD-PANI的 $\beta$ -CD-PANI/PA复合防腐涂层的A3钢片的塔菲尔(Tafel)曲线如图3所示,相应的腐蚀参数如表1所

示。从表1可以看出,不含 $\beta$ -CD-PANI的PA涂层的腐蚀参数与A3纯钢接近,腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )和腐蚀电流密度( $I_{\text{corr}}$ )变化不大。而含有 $\beta$ -CD-PANI的复合涂料涂布的A3钢片的 $E_{\text{corr}}$ 明显提高,尤其含1% $\beta$ -CD-PANI的样品 $E_{\text{corr}}$ (-429 mV)相较于A3纯钢(-514 mV)提高了85 mV, $I_{\text{corr}}$ 也降低了将近1个数量级(由原来的0.134 1 mA/m<sup>2</sup>降低到0.041 6 mA/m<sup>2</sup>)。并且随着 $\beta$ -CD-PANI质量分数的增加, $I_{\text{corr}}$ 降低越多,防腐效果越好。研究表明,聚苯胺能够使金属钝化,在金属表面形成起保护作用的氧化膜层,其独特的电化学性能起到了缓蚀阳极保护作用<sup>[17]</sup>。



1—A3;2—0%;3—0.25%;4—0.5%;5—1%

图3 不同试样的塔菲尔曲线

表1 不同试样的自腐蚀电压、腐蚀电流密度以及腐蚀速率

样品	$E_{\text{CORR}}/$ mV	$I_{\text{corr}}/$ (mA·m <sup>-2</sup> )	$R_{\text{corr}}/$ (mm·y <sup>-1</sup> )
A3	-514	0.1341	$8.909 \times 10^{-4}$
A3+PA	-505	0.1377	$9.518 \times 10^{-4}$
A3+PA+PANI(0.25%)	-461	0.0859	$5.948 \times 10^{-4}$
A3+PA+PANI(0.5%)	-445	0.0690	$4.781 \times 10^{-4}$
A3+PA+PANI(1%)	-429	0.0416	$2.882 \times 10^{-4}$

### 3 结论

(1) 自分散型 $\beta$ -CD-PANI, 掺杂后的PANI有良好的颗粒均匀性, 红外光谱分析表明, $\beta$ -CD改善了PANI在水中的分散性。

(2) 自分散型 $\beta$ -CD-PANI/PA复合防腐涂层材料的Tafel曲线测试结果表明, 该复合涂层提高了A3钢的腐蚀电位, 降低了腐蚀电流, 即具有更低的腐蚀速率和良好的防腐效果。

(3) 随着PANI质量分数的增加, 防腐效果越好, 但PANI质量分数过高会影响复合涂层的成膜性, 防腐性能提升不大, 且增加成本<sup>[18]</sup>。自分散型掺杂聚苯胺/聚丙烯酸复合涂料中聚苯胺的最佳

质量分数为1%。

### 参考文献

- [1] 王凌, 李斌, 杜新胜, 等. 我国水性涂料的研究现状[J]. 杭州化工, 2011, (1): 13-16.
- [2] 刘方圆, 宋林岳, 周道凯, 等. 水性防腐蚀涂料的制备[J]. 现代化工, 2014, (3): 54-57.
- [3] 谢英男, 詹自力, 张红芹, 等. 有机磺酸掺杂聚苯胺的气敏性能[J]. 高校化学工程学报, 2009, (1): 154-159.
- [4] Xiong S X, Wei J, Jia P T, *et al.* Water-processable polyaniline with covalently bonded single-walled carbon nanotubes: Enhanced electrochromic properties and impedance analysis[J]. Appl Mater Interfaces, 2011, 3(3): 782-788.
- [5] 解庆福, 周海骏, 严平, 等. 聚苯胺导电纳米纤维的静电纺丝研究进展[J]. 现代化工, 2012, (10): 13-17.
- [6] Joubert M, Bouhadid M, Begue D, *et al.* Conducting polyaniline composite: From syntheses in waterborne systems to chemical sensor devices[J]. Polymer, 2010, 51: 1716-1722.
- [7] Zhang Y, He S, Chen S, *et al.* Preparation and electrochemical properties of polyaniline/carbon nanofiber composite[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(12): 3181-3186.
- [8] 郑豪, 叶瑛. 导电聚苯胺在海洋装备防腐防污中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, (5): 429-432.
- [9] DeBerry D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steel with electroactive coating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132(5): 1022-1026.
- [10] 韦莎, 田媛媛, 韦海龙. 聚苯胺修饰及其复合材料的研究现状[J]. 广州化工, 2012, (12): 37-40.
- [11] Cho M S, Park S Y, Hwang J Y, *et al.* Synthesis and electrical properties of polymer coatings with polyaniline nanoparticles[J]. Materials Science and Engineering, 2004, 24(1): 15-18.
- [12] 许明路, 何小芳, 彭苗. 新型聚苯胺防腐涂料的研究进展[J]. 涂料工业, 2014, (7): 73-78.
- [13] 马维娜, 谷福根, 王毅, 等. 羟丙基- $\beta$ -环糊精对水难溶性药物利培酮的包合及促溶作用[J]. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2015, (1): 47-53.
- [14] 赵云朴. 自分散型导电聚苯胺纳米纤维及聚苯胺功能化的研究[D]. 上海: 上海华东理工大学, 2007.
- [15] 於黄中, 陈明光, 黄河. 不同类型的酸掺杂对聚苯胺结构和电导率的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2003, (5): 21-24.
- [16] 彭湘红, 张俐娜, 黄进.  $\beta$ -环糊精包合维生素D<sub>2</sub>的稳定性及结构研究[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 1999, (4): 423-426.
- [17] 张静, 冯玉坤, 万小梅. 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, (3): 12-14, 26.
- [18] 李炎, 刘方方, 卜小峰, 等. 聚苯胺固含量对涂料防腐性能的影响[J]. 中国涂料, 2014, (2): 53-56, 73. ■