

聚苯胺防腐粉末涂料的制备及性能研究

宋 哲 张婧坤 李晓飞 张冬海 陈运法*

(中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家实验室,北京 100190)

摘 要 以苯胺为单体,过硫酸铵及过硫酸钾为氧化剂,盐酸为掺杂剂,通过化学氧化法制备了掺杂导电聚苯胺。采用 XRD、FT-IR、SEM 对样品的结构微观形貌进行了分析。将上述聚苯胺作为组分,环氧树脂粉末涂料为成膜物质制备聚苯胺/环氧树脂防腐粉末涂料,并将其采用静电喷涂的方法涂覆在钢板上,160℃固化 15min。通过盐雾实验对其防腐性能进行了研究,并与普通粉末涂料及含有磷酸盐的防腐粉末涂料的防腐性能进行了比较。结果表明,聚苯胺防腐粉末涂料具有更好的防腐效果。

关键词 聚苯胺,化学氧化法,掺杂,粉末涂料,防腐

Preparation and characterization of polyaniline powder coating for anticorrosion

Song Zhe Zhang Jingkun Li Xiaofei Zhang Donghai Chen Yunfa

(State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Conductive polyaniline composites (PANI) were prepared by chemical oxidative method with aniline as monomer, ammonium persulfate as oxidizing agent and hydrochloric acid as doping agent. The prepared conductive polyaniline composite was characterized by X-ray powder diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscope (SEM). Then PANI was incorporated in epoxy powder coating formulation by twin-screw extrusion process. The powder formulation was deposited on steel substrates by electrostatic spray coating and baked at 160℃ for 15min. Then these steel samples were extensively tested for corrosion resistance by exposure to salt spray testing. The results showed that PANI/epoxy powder coating formulation can prevent corrosion of the underlying substrate better.

Key words polyaniline, chemical oxidative method, doping, powder coating, anticorrosion

聚苯胺(PANI)作为导电高分子材料,具有独特的化学、电化学及光学性能^[1],在能源^[2]、电磁屏蔽^[3]、防腐^[4-6]和电致变色^[3]等领域有着广泛的应用^[7]。Wessling 等^[8]发现在酸性介质中利用电化学聚合法制得的 PANI 膜可以使金属表面活性钝化而起到防腐作用。自此,导电高分子膜在防腐领域^[9-10]的应用开始蓬勃发展起来,并开始有商业化的产品问世。大量研究表明^[11-13],PANI 涂料可以使金属基材如不锈钢^[8]、铁^[14]、低碳钢^[15]、锌^[16]等具有更高的防腐蚀能力。还有研究表明化学合成的 PANI 涂料能在金属表面形成氧化物,甚至能修复金属/氧化物之间可能的化学老化^[17]。

PANI 是一种具有很强相互作用的共轭大 π 键的大分子,其在常规溶剂中的溶解和对金属的粘附

性能都很差,所以须与其它成膜材料复合才能达到理想的防腐效果,因此目前人们通常把 PANI 作为防腐涂料的添加剂来制备 PANI/聚合物复合体系^[18]。Adhikari 等^[19]以聚醋酸乙烯酯树脂(PVAc)为基体制备了 PANI/PVAc 复合材料涂覆于低碳钢的表面,并用开路电压、电化学阻抗谱等方法研究了其防腐性能,发现 PANI 可以在碳钢表面形成钝化层,从而提高了碳钢的防腐蚀能力。Hou 等^[20]以环氧树脂为基体制备了 PANI/环氧树脂复合材料涂覆于冷轧钢表面,并用电化学阻抗谱等方法测试了其防腐性能,结果显示导电 PANI 的腐蚀电位较高,复合了 PANI 的涂层防腐性能优异。

粉末涂料相较于液体涂料具备诸多优势,比如环保、高效、使用简单及涂膜性能好等,目前正在

家电、建材等领域得到了广泛的应用。由于涂膜性能较好,若将粉末涂料用于金属防腐,可有效阻隔腐蚀物质的侵入,同时若加入防腐组分,则可起到协同防腐作用。故本研究采用化学氧化合成法制备了掺杂导电 PANI,并将其与环氧树脂粉末涂料进行复合制备防腐粉末涂料,并研究了掺杂 PANI 防腐粉末涂料的防腐性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

苯胺、过硫酸铵以及过硫酸钾,均为分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;盐酸和丙酮,均为分析纯,北京化工厂;环氧树脂(工业级),长春化工有限公司。

X-射线衍射仪(X'Pert PRO MPD 型),荷兰帕纳科公司,Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 2θ 范围为 $5\sim 90^\circ$,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$;傅里叶变换红外光谱仪(VERTEX 70 型),瑞典布鲁克公司;扫描电子显微镜(JF-6700 型),日本电子公司,加速电压为 20kV。

1.2 实验步骤

1.2.1 掺杂型 PANI 的制备

将苯胺和浓盐酸按照 1:1 的摩尔比混合配制成苯胺盐酸水溶液,再以苯胺与过硫酸盐摩尔比为 1:1.25 配制等体积的过硫酸盐溶液。将过硫酸盐溶液以 $5\text{mL}/\text{min}$ 的速率缓慢加入到苯胺盐酸水溶液中,室温反应 5h 得到 PANI 水溶液,分离、洗涤、干燥,最终制得墨绿色的盐酸掺杂 PANI 粉体。

1.2.2 PANI 防腐粉末涂料的制备

将环氧树脂、固化剂、填料、助剂以及上述的 PANI 粉体按照一定比例加入高速混合机使其均匀混合,之后加入双螺杆挤出机中在 100°C 熔融挤出,压片、破碎、研磨、分级制得 PANI/环氧树脂粉末涂料。其它粉末涂料的制备按同样方法进行。

1.2.3 防腐涂层的制备

将上述 PANI/环氧树脂粉末涂料在电压为 60kV 的条件下,采用电晕式静电喷枪喷涂于马口铁表面,之后在 160°C 的烘箱中烘烤 15min,固化。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是分别用过硫酸铵和过硫酸钾作为引发剂制备的盐酸掺杂 PANI 粉体的 XRD 谱图。由图可知,二者均出现了尖锐的特征衍射峰,这表明制备的掺杂 PANI 是部分结晶形态。其中 $2\theta=22^\circ$ 和 26° 处

的两个衍射峰分别归属于 PANI 主链的周期性垂直和平行结构^[21]。

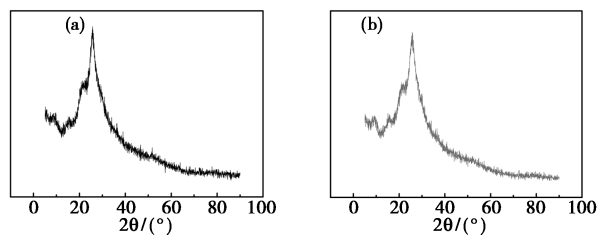


图 1 以过硫酸铵(a)和过硫酸钾(b)为引发剂制备的掺杂 PANI 粉体的 XRD 谱图

此外,从图 1(a)和图 1(b)对比可以看出,用过硫酸钾作为引发剂制备的 PANI 的衍射峰强度要稍大于用过硫酸铵制备的 PANI,说明前者的结晶度应高于后者,掺杂态 PANI 结晶度高意味着分子链结合的更紧密有序,这种结构更有利于其导电性的提高,从而对防腐更加有利。

2.2 红外光谱分析

图 2(a)和图 2(b)是分别用过硫酸铵和过硫酸钾两种引发剂制备的掺杂 PANI 粉体的红外光谱图。在 1558cm^{-1} 和 1478cm^{-1} 附近出现了两个较强的特征峰,分别归属于掺杂 PANI 链中的醌式结构($\text{N}=\text{Q}=\text{N}$)及苯式结构($\text{N}-\text{B}-\text{N}$)的特征峰。

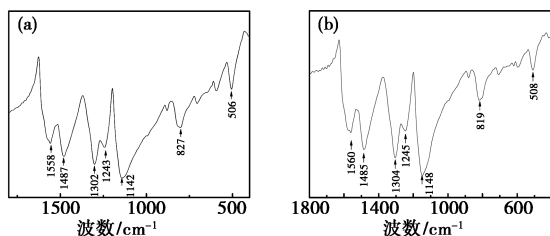


图 2 以过硫酸铵(a)和过硫酸钾(b)为引发剂制备的掺杂 PANI 粉体红外光谱图

此外,在 1302cm^{-1} 处存在芳胺 C—N 的伸缩振动的特征峰,在 1142cm^{-1} 处存在醌环结构的 C—H 键弯曲振动的特征吸收峰。位于 827cm^{-1} 和 506cm^{-1} 附近的特征峰是由芳环弯曲振动引起的。与文献对比发现,合成的掺杂 PANI 相较于文献中本征态 PANI(醌式结构的特征峰为 1584cm^{-1} ,苯式结构的特征峰为 1493cm^{-1})特征吸收峰的位置向低波数发生了移动。这是因为盐酸掺杂使 PANI 的结构发生了改变,分子链上的电子云重新分布, H^+ 与分子链中亚胺基结合变为氮正离子,降低了醌式和苯式结构中的电子云密度,增强了分子链中电荷离域化程度而形成了大共轭结构的大 π 键, π 电子容易跃迁,从而使掺杂的 PANI 具有导电性,这也是

掺杂 PANI 防腐性能优于本征态 PANI 的原因^[21]。

2.3 形貌分析

图 3 是分别用过硫酸铵和过硫酸钾两种引发剂制备的、盐酸浓度为 0.1mol/L 时掺杂 PANI 的粉体形貌图。由图可以看到,掺杂盐酸时得到的 PANI 为纳米片和纳米短棒的混合体。

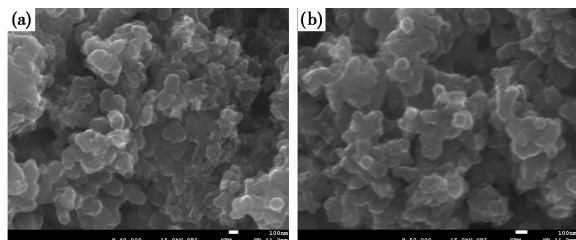


图 3 以过硫酸铵(a)和过硫酸钾(b)为引发剂制备的掺杂 PANI 粉体的形貌图

据文献报道,高浓度的强酸有利于 PANI 纳米纤维的生成,而中强酸和弱酸掺杂下即使酸的浓度很大也只产生纳米纤维和颗粒混合的 PANI。本研究采用的是盐酸掺杂,用两种引发剂得到的均为纳米片和纳米短棒的混合体,尺寸大约为 200nm 左右,这可能是因为虽然用的是强酸,但是由于酸的浓度较低,因此得到的并非纳米纤维,而是纳米片和纳米短棒的混合体。而且从图 3 也可以看出,虽然得到的产物尺寸为 200nm 左右,但大多数以团聚体形式存在,团聚体的尺寸大约为 2~5 μm 左右。

2.4 盐雾实验

用过硫酸钾为氧化剂制备的导电 PANI 为防腐组分制备了防腐粉末涂料,并对其进行了盐雾实验,结果见图 4。图 4 为未涂覆、环氧粉末涂料涂覆、磷酸盐防腐粉末涂料涂覆及 PANI 防腐粉末涂料涂覆后的盐雾实验 15d 之后的样品。

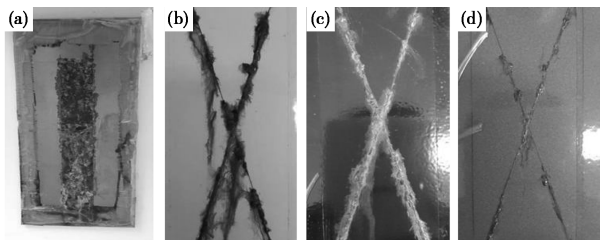


图 4 未涂覆(a)、环氧粉末涂料涂覆(b)、磷酸盐防腐粉末涂料涂覆(c)及 PANI 防腐粉末涂料涂覆(d)涂覆后的盐雾实验

从图中可以看出,所有用粉末涂料涂覆过的样品,涂膜表面均未起泡,说明粉末涂料很好的附着在钢板的表面。对比发现,用常规粉末涂料涂覆后的样品,在划叉处出现了较多的锈蚀物;用磷酸盐防腐

粉末涂料涂覆的样品在划叉处也出现了锈蚀物,但是相对未加防腐成分的粉末涂料要少很多。加入 PANI 防腐粉末涂料涂覆后的样品在划叉处也有锈蚀物出现,但较前两者少得多。从测试过程中观察,用 PANI 防腐粉末涂料涂覆的样品在盐雾实验一段时间出现如图 4(d)所示的锈蚀物后,锈蚀物继续增加缓慢,这可能是因为随着盐雾时间的延长,PANI 复合涂层与钢板之间形成了一个钝化层,这个钝化层阻止了腐蚀介质进一步扩散,故锈蚀物不再继续增加,这也是其防腐性能优于前两者的原因。

2.5 DSC 分析

对无缺陷有机涂层的防腐性能来说,其防腐能力与涂膜的阻挡性能有很大的关系,这就要求涂膜的交联密度要高。玻璃化转变温度(T_g)是涂层交联密度的一个表征, T_g 越高,说明涂层的交联密度越大,涂层的致密性越好,其阻挡能力也越好。图 5 (a)为未加 PANI 粉末涂料和加入 PANI 后粉末涂料的固化曲线,图 5(b)为未加入 PANI 粉末涂料和加入 PANI 后粉末涂料的玻璃化转变温度曲线。从图 5(a)可以看出,未加 PANI 粉末涂料固化的起始温度约为 110 $^{\circ}\text{C}$,加入 PANI 之后其固化的起始温度降低至约 100 $^{\circ}\text{C}$ 。这说明 PANI 的加入促进了环氧粉末涂料的固化。从见图 5(b)可知,PANI 的加入使涂膜的 T_g 较未加入 PANI 的涂层有少许的提高,这说明 PANI 的加入提高了涂层的交联密度,从而提高了涂层的致密性,使涂层能有更好的防腐作用。究其原因,可能是由于 PANI 的苯式结构上含有活泼氢,易于与环氧树脂中的环氧基反应,具有加速反应进行的倾向,最后形成了交联的网络结构。从红外光谱分析中可知,盐酸掺杂主要是掺杂在 PANI 的醌式结构上,掺杂后 PANI 分子链中苯环的离域能力增强,分子链的活性增大,有利于其与环氧树脂发生交联反应,因此也有利于涂层交联密度的提高。

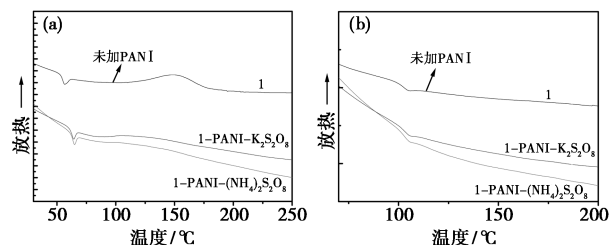


图 5 加入 PANI 前后的 DSC 曲线图
[(a)固化曲线(b)玻璃化转变温度曲线]

2.6 盐雾实验后的涂层形貌分析

用 SEM 对盐雾实验后的涂层形貌进行了表

征,结果见图 6。

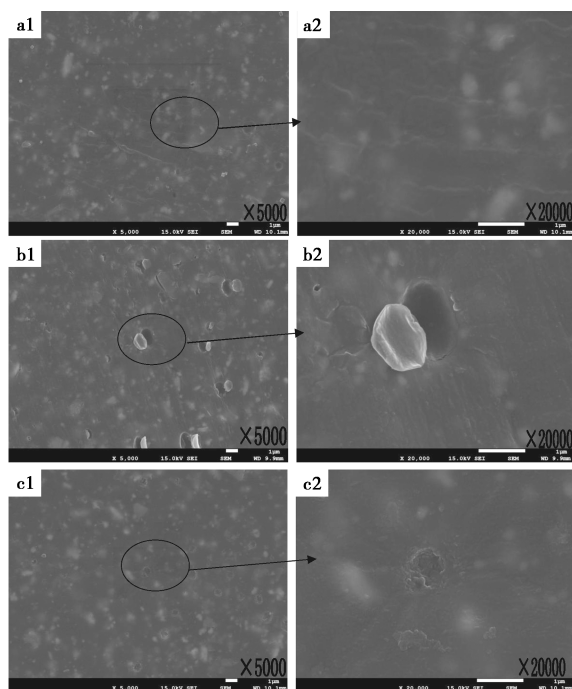


图 6 盐雾实验后涂层的外形貌

[(a1)未加防腐组分($\times 5000$);(a2)未加防腐组分($\times 20000$);(b1)加入磷酸盐防腐组分($\times 5000$);(b2)加入磷酸盐防腐组分($\times 20000$);(c1)加 PANI 防腐组分($\times 5000$);(c2)加 PANI 防腐组分($\times 20000$)]

从图中可以看出,加入磷酸盐防腐组分的涂层在盐雾实验之后,颗粒较大的无机物由于与基体的结合力不够强,在长期的盐雾环境下会在原来无机颗粒的位置形成缺陷,若继续增加盐雾时间,可能会使腐蚀介质从缺陷处渗透至基体而加速基体的腐蚀。而对未加入防腐组分的粉末涂料来说,盐雾实验后涂层的外观变化不大。加入 PANI 防腐组分后,PANI 与环氧组分有很好的相容性,这可能是由于掺杂 PANI 在某种程度上充当了环氧树脂的固化剂,使二者有很好的相容性,这在 DSC 分析中已被证实。

3 结论

采用化学氧化法合成了盐酸掺杂的导电 PANI,并将其与环氧树脂复合制备了 PANI 防腐粉末涂料,将其喷涂于钢板表面通过盐雾实验测试其防腐性能,并与常规粉末涂料及含磷酸盐的防腐粉末涂料进行了对比,结果发现 PANI 防腐粉末涂料的防腐性能要优于前两者。掺杂 PANI 可在钢板与涂层之间形成一层钝化层,可以有效地阻止钢板的进一步腐蚀,因此具有更好的防腐效果。

参考文献

- [1] Ivanov, Mokreva P, Tsakova V. Electrochemical and surface structural characterization of chemically and electrochemically synthesized polyaniline coatings[J]. Thin Solid Films, 2003, 441(1/2): 44-49.
- [2] 景遐斌,王利祥,王献红,等.导电聚苯胺的合成、结构、性能和应用[J].高分子学报,2005(5):655-661.
- [3] 马利,汤琪.导电高分子材料聚苯胺的研究进展[J].重庆大学学报(自然科学版),2002,25(2):124-127.
- [4] Cook A, Gabriel A, Siew D, et al. Corrosion protection of low carbon steel with polyaniline: passivation or inhibition[J]. Current Applied Physics, 2004, 4(2-4): 133-136.
- [5] Geoffrey M Spinks, Anton J Dominis, Gordon G Wallace. Electroactive conducting polymers for corrosion control Part 2. Ferrous metals[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2002, 6(2): 85-100.
- [6] 苏光耀,高德淑,林成章.聚苯胺修饰不锈钢电极的腐蚀行为[J].表面技术,1997,26(4):19-21.
- [7] 刘军喜,苏光耀,高德淑,等.聚苯胺防腐涂料的制备与性能研究[J].表面技术,2005,34(1):50-52.
- [8] Wessling B. Passivation of metals by coating with polyaniline corrosion potential shift and morphological changes[J]. Advanced Materials, 1994, 6(3): 226-228.
- [9] 马丽丽,宗传霞,房洪杰.聚苯胺复合材料的发展与应用[J].消费电子,2014,1(10):221.
- [10] 蒋永峰,郭勇伍,翟春泉,等.导电高分子在金属防腐领域的研究进展[J].功能高分子学报,2002,15(4):473-479.
- [11] 高磊,王靖.聚苯胺在环氧涂层中的防腐性能[J].中国涂料,2015,30(7):51-54.
- [12] 郑燕升,胡传波,青勇权,等.聚苯胺复合防腐材料的研究进展[J].塑料工业,2013,41(12):1-5.
- [13] 冯俊,文凤,杨立文,等.聚苯胺水分散体在水性防腐涂料中的应用研究[J].中国涂料,2014,29(11):37-41.
- [14] Fahlman M, Jasty S, Epstein A J. Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study[J]. Synthetic Metals, 1997, 85(1-3): 1323-1326.
- [15] Talo A, Passiniemi P, Forsen O, Ylaasaari S. Polyaniline epoxy coating with good anticorrosion properties[J]. Synthetic Metals, 1997, 85(1-3): 1333-1334.
- [16] Torresi R M, De Souza S, Jose E, et al. Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: corrosion protection mechanism[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(11): 2213-2218.
- [17] 周妮娜,李侃社,周安宁.聚苯胺防腐涂料研究进展[J].化工新型材料,2006,24(2):21-24.
- [18] 王敏.新型管道防腐环氧粉末涂料的研制[J].化工新型材料,2007,35(11):77-78.
- [19] Arindam A, Per C, J S Pan, et al. Electrochemical behavior and anticorrosion properties of modified polyaniline dispersed in polyvinylacetate coating on carbon steel[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(12): 4239-4247.
- [20] Hou W P, Liu Y, Ge Z Y, et al. Comparison study on anticorrosion performances of the epoxy coatings with two different nano-polyanilines for Q235 steel[J]. Materials and Corrosion, 2013, 64(11): 960-968.
- [21] Lee K, Cho S, Park S H, et al. Metallic transport in polyaniline[J]. Nature, 2006, 441(5): 65-68.

收稿日期:2016-11-02