

银离子-聚苯胺负载蒙脱土防腐抗菌涂层的制备及性能研究

张 新 彭龙贵* 王启强

(西安科技大学材料科学与工程学院,西安 710000)

摘 要 以蒙脱土(MMT)为载体,通过原位聚合和阳离子吸附法制备聚苯胺/蒙脱土(PANI/MMT)和银离子负载聚苯胺/蒙脱土(Ag^+ -PANI/MMT)材料;以 Ag^+ -PANI/MMT 为功能填料,环氧树脂为基体,制备复合涂层。采用 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪、扫描电子显微镜等表征手段对材料和涂层进行了表征。结果表明:苯胺插入膨润土层间并完成了原位聚合反应;功能填料 Ag^+ -PANI/MMT 含量在 20%~30%(wt,质量分数,下同)时复合涂层的电阻变化率减慢;复合涂层的热分解温度随着功能填料的添加有升高的趋势,且涂层受热过程中更稳定; Ag^+ -PANI/MMT 含量为 20%时,复合涂层抑菌率达 95.8%,复合涂层的防腐效果最好;腐蚀前,复合涂层表面较平整光滑且相对致密,无大面积堆积现象,腐蚀后功能填料周围并未发生大面积的点腐蚀,仍保持良好的完整性,涂层无裂纹。

关键词 蒙脱土,聚苯胺,银离子,防腐,抗菌

Preparation and property of Ag^+ -PANI/MMT antiseptic coating

Zhang Xin Peng Longgui Wang Qiqiang

(Department of Material Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710000)

Abstract Polyaniline/montmorillonite (PANI/MMT) and silver ion-loaded polyaniline/montmorillonite (Ag^+ -PANI/MMT) materials were prepared by in-situ polymerization and cationic adsorption using montmorillonite as carrier. Used Ag^+ -PANI/MMT as the functional filler and epoxy resin as the matrix, a composite coating was prepared. The materials and coatings were characterized by XRD, FT-IR, TG and SEM. The results showed that aniline was inserted into the bentonite layer and the in-situ polymerization was completed. The resistance change rate of the coating slowed down when the functional filler content was between 20wt% and 30wt%. The thermal decomposition temperature of the coating increased with the addition of functional filler. The tendency is increased, and the coating is more stable during heating; when the content of Ag^+ -PANI/MMT was 20wt%, the coating sterilization rate was 95.8%. When the content was 20wt%, the coating had the best anticorrosive effect before the corrosion, the surface of the coating was relatively smooth and relatively dense, and there was no large-area accumulation phenomenon. After the corrosion, there was no large-scale pitting corrosion around the functional filler, and there was still good integrity, and there was no crack on the coating.

Key words montmorillonite, polyaniline, silver ion, antiseptic, antibacterial

在自然环境中,金属材料很容易发生腐蚀,其中约 20%是由微生物腐蚀引起的。微生物腐蚀是由各种微生物的生命活动造成的^[1],在微生物的繁衍与新陈代谢的过程中,与之接触的材料界面的某些物理性质发生改变,导致了材料的失效^[2]。

目前,最有效的金属防腐方法就是在材料表面涂覆有机防腐涂层。聚苯胺(PANI)作为本征型导

电聚合物,独特的化学、电化学以及光学性能^[3]使其广泛应用于能源、防腐、电致变色等方面。Wessling^[4]发现 PANI 涂层能够使金属表面活性钝化,从而起到防腐的作用。采用化学法合成的 PANI 涂层甚至能修复金属/氧化物之间的化学老化^[5]。但本征态的 PANI 不具备防腐效果,且 PANI 在常规溶剂中的溶解性及对金属的粘附性能很

作者简介:张新(1995-),女,硕士研究生,主要从事吸附材料研究工作。

联系人:彭龙贵(1975-),男,博士,副教授,主要从事吸附材料研究工作。

差,所以需要对其进行复合才能达到理想的防腐效果^[6]。王华等^[7]通过吡咯和苯胺单体的共聚反应制备了聚吡咯/PANI 复合材料,复合材料表现出良好的耐蚀性能;钟莲等^[8]将 PANI、纳米二氧化钛和环氧树脂通过机械混合得到复合涂层,在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中,复合涂层对 Q235 碳钢材料表现出良好的耐蚀性能。Arindam 等^[9]以聚乙酸乙烯酯树脂(PVAc)为基体制备了 PANI/PVAc 复合材料并涂覆于低碳钢表面,发现 PANI 可以在碳钢表面形成钝化层,提高碳钢的防腐能力;Hou 等^[10]以环氧树脂为基体制备了 PANI/环氧树脂复合材料并涂覆于冷轧钢表面,采用电化学阻抗谱等方法测试了涂覆后冷轧钢的防腐性能,结果显示导电 PANI 的腐蚀电位较高,含有 PANI 的涂层防腐性能优异。

为了更有效地防止微生物对金属材料的腐蚀,需要将 PANI 复合涂层与抗菌材料进行复合,以达到更加优异的防腐抗菌效果。在金属元素抗菌剂中,银系抗菌剂已被广泛应用。杨超等^[11]制备了一种水性纳米银/氟碳抗菌涂层,当纳米银粉质量分数为 0.03% 时,该涂层的灭菌率高达 94%。陈丽琼等^[12]通过化学还原法制备的纳米银抗菌内墙涂层具有较好的抗菌效果。蒙脱土(MMT)作为基体材料,具有纳米层间结构,其层间可插入苯胺进行 MMT 层间的原位聚合来合成 PANI,且 MMT 本身具有吸附性,利用 MMT 吸附金属离子提高 PANI 的导电能力,使复合涂层在金属基体中形成阳极保护,提高电化学防腐能力。

本研究采用聚苯胺(PANI)原位插层改性 MMT,以改性 MMT 吸附银离子后的纳米复合材料为功能填料,与基体树脂共混制备复合涂层,研究了复合涂层的耐腐蚀和抗菌性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

钙基蒙脱土(原矿),内蒙古赤峰;碳酸钠(Na_2CO_3)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、苯胺、硝酸银(AgNO_3)、硫酸铜、过硫酸盐、胰蛋白胨(粉)、牛肉浸粉、NaCl、丙酮、二甲苯、环烷酸钴、盐酸,均为分析纯,天津市福晨化学试剂厂;浓硫酸,分析纯,北京北化精细化学品有限责任公司;正丁醇,分析纯,西安化学试剂厂;E44 环氧树脂,工业品,西安树脂厂;651 低分子聚酰亚胺,工业品,西安树脂厂;大肠埃希杆菌(*E.coli* ATCC25922),金黄色葡

萄球菌(*S.aureus* ATCC25923),成都中医药大学药学院。

X 射线衍射仪(XRD, XRD-7000 型),日本岛津;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS 10 型),美国尼高力仪器公司;热重分析仪(TG, 200PC 型),德国 Netzsch 公司;高压蒸汽灭菌锅,杭州亚旭生物科技有限公司;恒温培养箱,上海博迅医疗设备厂;超净工作台,苏州净化仪器设备厂;电化学工作站,武汉科思特仪器有限公司。

1.2 实验步骤

苯胺插层蒙脱土(An-MMT)的制备:取 50g 钙基蒙脱土放入烧杯中,加入 500mL 水搅拌 0.5h,静置 10min,倒出上层悬浮液,过滤离心,干燥后得到纯化钙基膨润土。称量纯化钙基膨润土,加入质量分数 4% 的 Na_2CO_3 ,加热搅拌 2h,反应完成后,进行烘干研磨,过筛,制得钠基蒙脱土(Na-MMT)。加入质量分数 12.5% 的 CTAB,在 70℃ 水浴中加热,搅拌 2h,离心并用水洗涤,抽滤后于 80℃ 干燥 12h,取出研磨并过筛,得到有机插层蒙脱土(CTAB-MMT)。将 CTAB-MMT 加入苯胺溶液并浸泡一段时间,离心后水洗干燥,得到 An-MMT。

PANI/MMT 的制备:称取 20g An-MMT 置于烧杯中,加入 200mL 去离子水,常温下搅拌 6h,加入一定量 HCl 搅拌 2h。加入 0.5g 过硫酸铵,在一定温度下聚合,经过滤、洗涤、干燥后,将所得粉末置于 500mL 浓度 1.0mol/L 氨水中,室温下搅拌 3h,过滤后真空干燥,得到 PANI/MMT。

银离子负载聚苯胺/蒙脱土(Ag^+ -PANI/MMT)的制备:配制浓度为 0.5mol/L 的 AgNO_3 溶液,调节 pH 至中性,加入 PANI/MMT,经振荡、离心、烘干后得到 Ag^+ -PANI/MMT。

复合涂层的制备:用 200 号砂纸将马口铁试件(按 GB/T 1727—1992 制备,规格 50mm×100mm×0.3mm)完全抛光至表面呈金属光泽。用丙酮清洁试件表面后,放入干燥器中备用。将 Ag^+ -PANI/MMT 按比例(5%~30%)加入到环氧树脂基体中,电磁搅拌 30min 后,加入固化剂再搅拌 5~10min,然后涂敷在试件表面。待涂层表面干燥后,于 80℃ 恒温固化 5h,取出备用。

1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析;采用热重分析仪进行热性能分析,温度范围 30~800℃;采用扫描电子显微镜对材料的微观结构进行分析。

采用X射线衍射仪进行物相分析。根据MMT中硅酸盐片层出现的衍射峰的位置,利用Bragg方程可以计算出层间距。Bragg方程见式(1):

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

式中, θ 为半衍射角, $(^\circ)$; λ 为X射线波长, $\lambda = 0.154\text{nm}$; d 为层间距, nm ; n 为衍射级数,一般取 $n=1$ 。

涂层耐化学试剂测试:按GB/T 1763—1989测试涂层的耐化学试剂性,将涂层的2/3分别浸入质量分数3.5%的NaCl、浓度 1mol/L 的NaOH和浓度 1mol/L 的 H_2SO_4 溶液中,每隔24h取出用去离子水冲洗,吸干水分后观察涂层表面的变化(变色、起泡、脱落等)。

电化学测试采用三电极体系在中性质量分数为3.5%的NaCl溶液中进行。饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂电极(Pt)作为辅助电极,扫描速度为 1mV/s 。

1.4 复合涂层抗菌性实验

涂层抗菌性能测试过程严格按照《贴膜接触抗菌试验法》和GB/T 21866—2008《抗菌涂料(漆膜)抗菌性测定法和抗菌效果》进行,分别测试功能填料含量不同的涂层的抗菌性能。涂层抑菌率计算方法见式(2):

$$A = (C_0 - C_1)/C_0 \quad (2)$$

式中, A 为抑菌率,%; C_0 为空白对照24h活菌数,cfu/mL; C_1 为抗菌样品24h活菌数,cfu/mL。

按照以下步骤培育细菌:

(1)实验所用菌种:大肠埃希杆菌(*E. coli* ATCC25922)、金黄色葡萄球菌(*S. aureus* ATCC25923)。

(2)营养肉汤配方:将1g胰蛋白胨、0.3g牛肉浸粉、0.5g NaCl溶于100mL蒸馏水中,用 121°C 高压蒸汽灭菌30min。

(3)固体培养基配方:将10g胰蛋白胨、3g牛肉浸粉、5g NaCl、10g琼脂溶于1L蒸馏水中,加热溶解,用 121°C 高压蒸汽灭菌30min。

(4)平板培养基制备:将已灭菌且未凝固的固体培养基快速倒入无菌培养皿中,在每个培养皿(直径9cm)中注入约10mL液体,水平放置,并在室温下冷却固化。

(5)细菌悬浮液的制备:用酒精灯对接种环进行灭菌后,从斜面菌株中挑取适量的菌体接种到灭菌的营养肉汤中,于 37°C 左右培养18h,得到菌液浓度为 10^8cells/mL 的细菌悬浮液。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

MMT、CTAB-MMT、An-MMT的XRD谱图见图1。由图可知,MMT的衍射峰出现在衍射角 $2\theta = 6.0^\circ \sim 6.5^\circ$ 附近,层间距约为 2.84nm ;CTAB-MMT在衍射角 $2\theta = 5.0^\circ \sim 5.5^\circ$ 处出现了较宽衍射峰,层间距为 $3.2 \sim 3.4\text{nm}$,层间距增大说明季铵盐分子链进入了MMT片层;而An-MMT在衍射角 $2\theta = 4.4^\circ$ 处出现了较强的衍射峰,层间距约为 4nm ,说明苯胺分子成功插层到MMT分子层间。

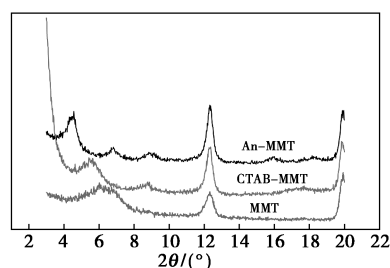


图1 MMT、CTAB-MMT、An-MMT的XRD谱图

2.2 FT-IR 分析

An-MMT和PANI/MMT的FT-IR谱图见图2。从PANI/MMT的FT-IR谱图可知:聚苯胺醌式结构单元的特征吸收峰出现 1567cm^{-1} 处; 1467cm^{-1} 处为苯环结构中N—B—N的伸展振动峰,苯环对位取代的C'—H弯曲振动峰出现在 794cm^{-1} 处; 1293cm^{-1} 处为不饱和C—N伸缩振动峰^[13]。PANI的主要特征峰在图中均有体现,说明合成的PANI/MMT中含有PANI。

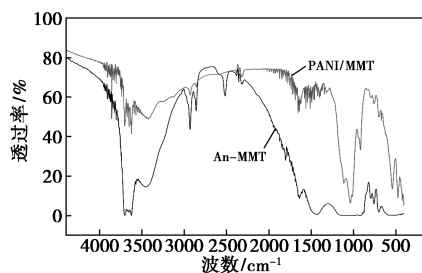


图2 An-MMT和PANI/MMT的FT-IR谱图

2.3 TG 分析

Na-MMT及PANI/MMT的TG曲线图见图3。由图可知:从室温到 100°C 的升温过程中,Na-MMT的失重率为2.8%,PANI/MMT的失重率为3.6%。Na-MMT失重原因主要是加热过程中表面游离水的损失,其 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 之间的失重主要是由于MMT层间结构水受热逸出;PANI/MMT的失

重除了表面游离水和少量苯胺分子的损失之外,在达到苯胺沸点 184℃后,MMT 层中未完全反应的苯胺分子受热失重。PANI/MMT 在 250~450℃之间的失重率达到 10.6%,PANI 的热分解温度为 285℃左右^[14],260℃时 PANI 的分子链开始分解断裂,并且在 285℃左右开始氧化失重。当温度超过 500℃时,Na-MMT 和 PANI/MMT 结构骨架中的结合水逐渐消失,氢氧键结构的骨架坍塌,导致材料失重。PANI/MMT 在 285℃的失重证明其含有 PANI,说明苯胺在 MMT 层间发生了聚合反应。

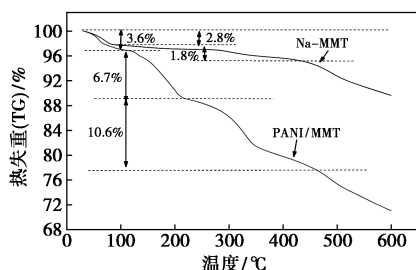


图 3 Na-MMT 及 PANI/MMT 的 TG 曲线图

以 Ag^+ -PANI/MMT 为功能填料,环氧树脂为基体,制备了复合涂层。 Ag^+ -PANI/MMT 含量不同的复合涂层的 TG 曲线图见图 4。从图可以看出,随着 Ag^+ -PANI/MMT 含量的增加,复合涂层的热分解温度趋于上升趋势。不含功能填料的涂层在温度低于 300℃时失重明显,涂层被破坏; Ag^+ -PANI/MMT 含量为 5%(wt,质量分数,下同)的复合涂层在 300℃时也会失重,但失重速率小于不含功能填料的涂层,表明功能填料使复合涂层的热性能在一定程度上得到提升; Ag^+ -PANI/MMT 含量为 20%的复合涂层,其失重速率明显小于未填充功能填料和含量为 5%的复合涂层,说明增加功能填料含量可有效提高复合涂层的耐热性,拓宽涂层的应用范围。

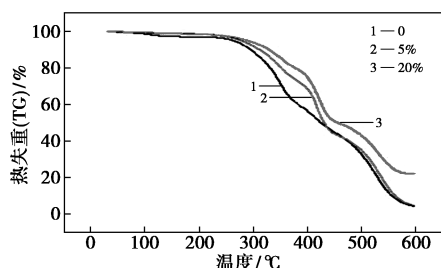


图 4 Ag^+ -PANI/MMT 含量不同的复合涂层的 TG 曲线图

2.4 复合涂层防腐性能研究

2.4.1 功能填料对复合涂层表面电阻的影响

Ag^+ -PANI/MMT 含量对复合涂层表面电阻

的影响见表 1。由表看出:不含 Ag^+ -PANI/MMT 的涂层其表面电阻达到 $10^{11} \Omega$;随着 Ag^+ -PANI/MMT 含量的增加,复合涂层的表面电阻开始下降;当 Ag^+ -PANI/MMT 含量达到 20%时,复合涂层的表面电阻为 $10^7 \Omega$;继续增加 Ag^+ -PANI/MMT 含量,复合涂层的表面电阻趋于稳定。当 Ag^+ -PANI/MMT 含量在 20%~30%时,由于导电粒子的含量达到一定值,复合涂层表面电阻变化率减慢,粒子均匀分布在涂层中,形成一个比较完善的导电网络,复合涂层导电性逐渐稳定且涂层导电率趋于最大。然而,当连续加入 Ag^+ -PANI/MMT 时,其在涂层中的分散性降低,基体树脂的含量相对降低,发生了颗粒团聚,影响了复合涂层的导电性,最终影响复合涂层的耐腐蚀性能。

表 1 Ag^+ -PANI/MMT 含量对复合涂层表面电阻的影响

$w(\text{Ag}^+\text{-PANI/MMT})/\%$	0	5	10	15	20	25	30
表面电阻/ Ω	10^{11}	10^{11}	10^8	10^8	10^7	10^7	10^7

2.4.2 功能填料对复合涂层耐腐蚀性能的影响

将用复合涂层修饰的电极浸泡在质量分数 3.5%的 NaCl 电解质溶液中,等开路电位稳定后测定体系的极化曲线。图 5 为用 Ag^+ -PANI/MMT 含量不同的复合涂层修饰的电极的塔菲尔(Tafel)极化曲线图。从图可以看出,不含 Ag^+ -PANI/MMT 涂层的电极其腐蚀电位为 -0.464V。随着功能填料 Ag^+ -PANI/MMT 含量的增加,复合涂层的腐蚀电位正移 70mV,腐蚀电流密度从 $10^{-5.4} \text{ A/cm}^2$ 降低到 $10^{-6.7} \text{ A/cm}^2$ 。当 Ag^+ -PANI/MMT 含量超过 25%时,变化趋势反转,腐蚀电位变为 -0.317V。从 Tafel 极化曲线可以看出,最大腐蚀电位为 -0.396V,高于纯环氧树脂涂层的阻抗,腐蚀电位正向移动,腐蚀电流密度减小,表明复合涂层对碳钢起到了保护作用。功能填料中含有 MMT,MMT 具有良好的阻隔效果并且可以提高修饰电极的阻抗。当 Ag^+ -PANI/MMT 含量达到 20%时,用复合涂层修饰的电极耐腐蚀性能最好。

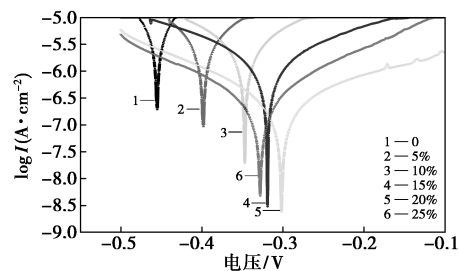


图 5 用 Ag^+ -PANI/MMT 含量不同的复合涂层修饰的电极的塔菲尔(Tafel)极化曲线图

2.4.3 功能填料对复合涂层耐化学试剂的影响

将 Ag⁺-PANI/MMT 含量不同的复合涂层在化学试剂中浸泡 30d,考察 Ag⁺-PANI/MMT 对复合涂层耐化学试剂的影响(见表 2)。从表可以看出:Ag⁺-PANI/MMT 含量为 0 时,复合涂层在化学试剂中发生了不同程度的反应,其中浸泡在 H₂SO₄ 溶液中的反应最为剧烈;随着 Ag⁺-PANI/MMT 含量的增加,复合涂层的耐腐蚀性得到了改善。当 Ag⁺-PANI/MMT 含量小于 20%时,浸渍 30d 复合涂层的外观没有变化。然而,当 Ag⁺-PANI/MMT 含量大于 25%时,在 1mol/L NaOH 和 1mol/L H₂SO₄ 溶液中浸泡 30d 后,复合涂层表面逐渐失去光泽,并且出现小气泡。这可能是由于 Ag⁺-PANI/MMT 含量的增加,导致复合涂层表面粗糙度和涂层致密性降低,使得介质穿过涂层渗透到涂层/金属界面导致腐蚀。

表 2 Ag⁺-PANI/MMT 对复合涂层耐化学试剂的影响

w(Ag ⁺ -PANI/MMT)/%	浸泡在 1mol/L NaOH 溶液中	浸泡在 1mol/L H ₂ SO ₄ 溶液中	浸泡在质量 分数 3.5%的 NaCl 溶液中
0	失色,小气泡	失色,大气泡	失色
5	失色	失色	无变化
10	无变化	无变化	无变化
15	无变化	无变化	无变化
20	无变化	无变化	无变化
25	无变化	无变化	无变化
30	小气泡	小气泡	无变化

2.5 SEM 分析

将 Ag⁺-PANI/MMT 含量为 20%的复合涂层

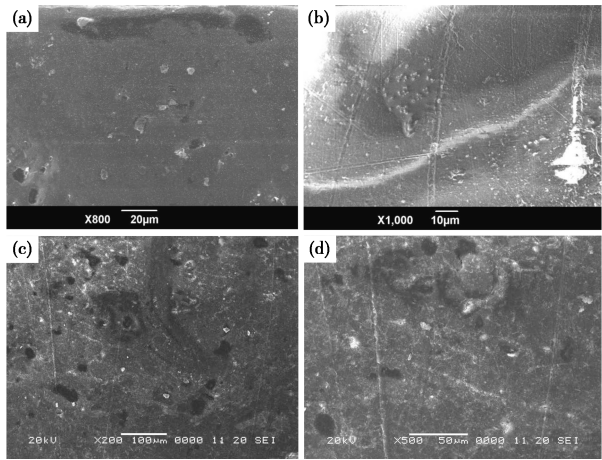


图 6 复合涂层腐蚀前后的 SEM 图
[(a)腐蚀前(×800);(b)腐蚀前(×1000);
(c)腐蚀后(×200);(d)腐蚀后(×500)]

置于 1mol/L H₂SO₄ 溶液中浸泡 20d,利用扫描电子显微镜观察复合涂层腐蚀前后结构及形貌变化,SEM 图见图 6。从图 6(a)—图 6(b)可以看出,Ag⁺-PANI/MMT 含量为 20%时,复合涂层表面相对光滑平整,涂层表面颗粒为 Ag⁺-PANI/MMT,其分散相对均匀,无大面积堆积现象,涂层表面相对致密,可在防腐过程中起到良好的阻隔效果。从图 6(c)—图 6(d)可以看出,图中白色颗粒为功能填料 Ag⁺-PANI/MMT,填料周围并未发生大面积的点腐蚀,虽然复合涂层被腐蚀后表面发生了一定程度的破坏,但仍保持良好的完整性,表面无裂纹。

2.6 复合涂层抗菌效果研究

吸取 0.2mL 稀释度为 10⁻³ 的菌液至平板培养基中,用玻璃棒将菌液涂抹均匀;用无菌镊子将待测抗菌剂贴在上述培养基中,于 37℃ 恒温培养箱中倒置培养 24h,取出观察效果。Ag⁺-PANI/MMT 含量对复合涂层抑菌率的影响见图 7。从图可以看出,Ag⁺-PANI/MMT 含量为 15%时,复合涂层具有良好的杀菌效果,抑菌率达到 90.8%;Ag⁺-PANI/MMT 含量为 20%时,复合涂层抑菌率达 95.8%,满足抗菌产品抗菌率达到 90%的行业标准^[15]。复合涂层中起抗菌作用的主要是 Ag⁺ 和 PANI。Ag⁺ 主要通过复合涂层表面释放,但灭菌过程需要一定的时间。同时,PANI 也具有抗菌作用,PANI 在 MMT 层间受到较大的作用力,不会被释放,但当复合涂层与细菌接触时,PANI 也能发挥一定的抗菌作用。相同条件下,Ag⁺-PANI/MMT 含量越高,复合涂层中 Ag⁺ 和 PANI 含量越高,抗菌效果越好。

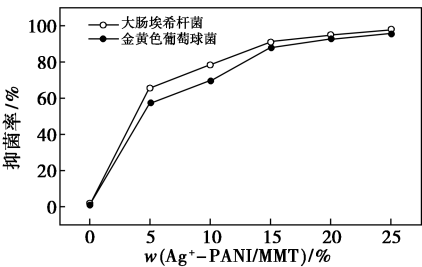


图 7 Ag⁺-PANI/MMT 含量对复合涂层抑菌率的影响

3 结论

(1)TG 分析表明,功能填料 Ag⁺-PANI/MMT 含量为 20%的复合涂层其失重速率明显小于未添加功能填料和功能填料含量为 5%的涂层,说明随着 Ag⁺-PANI/MMT 含量的增加,复合涂层的热分解温度有上升的趋势。

(2) Tafel 极化曲线显示, Ag^+ -PANI/MMT 含量为 20% 时, 复合涂层的腐蚀电位正移了 70mV, 腐蚀电流从 $10^{-5.4} \text{ A/cm}^2$ 降低到 $10^{-6.7} \text{ A/cm}^2$, 在 1mol/L 的 NaOH 和 H_2SO_4 中浸泡 30d 无变化; 复合涂层表面电阻测试结果表明, Ag^+ -PANI/MMT 含量为 20% 时, 复合涂层的表面电阻为 $10^7 \Omega$ 。

(3) Ag^+ -PANI/MMT 含量为 0 时, 复合涂层在化学试剂中发生了较为剧烈的反应。随着 Ag^+ -PANI/MMT 含量的增加, 复合涂层的耐腐蚀性能得到改善, 当其含量大于 25% 时, 在 1mol/L NaOH 和 1mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡 30d 后, 复合涂层表面逐渐失去光泽, 并且出现小气泡。

(4) 抗菌性能测试表明, 功能填料 Ag^+ -PANI/MMT 在复合涂层中发挥了良好的抗菌作用, 其含量为 20% 时, 复合涂层抑菌率达到 95.8%, 随着其含量的增加, 复合涂层的抗菌性能得到提升。

参考文献

- [1] 黄国亮, 薛蔓凌, 字映竹. 金属材料腐蚀与防护机理研究述评[J]. 世界有色金属, 2018(6): 217-218.
- [2] 王玉辰. 浅谈金属材料的微生物腐蚀的有效防护[J]. 科学技术创新, 2018(31): 168-169.
- [3] 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.
- [4] Wessling B. Passivation of metals by coating with polyaniline corrosion potential shift and morphological changes[J]. Advanced Materials, 1994, 6(3): 226-228.
- [5] 周妮娜, 李侃社, 周安宁. 聚苯胺防腐涂层研究进展[J]. 化工新型材料, 2006, 24(2): 21-24.
- [6] 宋哲, 张婧坤, 李晓飞, 等. 聚苯胺防腐粉末涂层的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(1): 89-92.
- [7] 王华, 宋航. 聚吡咯/聚苯胺复合膜的制备及耐腐蚀性能[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(22): 1320.
- [8] 钟莲, 王燕华, 王佳. 核-壳结构聚苯胺-纳米 TiO_2 复合材料的制备及其防腐性能研究[C]. 中国腐蚀电化学及测试方法专业委员会 2012 学术年会论文集. 成都: 2012.
- [9] Arindam Adhikari, Per Claesson, Jinshan Pan, et al. Electrochemical behavior and anticorrosion properties of modified polyaniline dispersed in polyvinylacetate coating on carbon steel[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(12): 4239-4247.
- [10] 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.
- [11] 杨超, 王云普, 郭金山, 等. 环境友好型纳米银/氟碳抗菌涂层的研究[J]. 现代涂层与涂装, 2008(2): 21-23.
- [12] 陈丽琼, 李荣先. 纳米银溶胶在抗菌内墙涂层中的应用研究[J]. 新型建筑材料, 2007(10): 34-37.
- [13] 徐远, 谭德新, 程小飞, 等. 酸掺杂聚苯胺合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(11): 69-72.
- [14] 武克忠, 王新东, 邓庚凤, 等. 导电高分子聚苯胺热寿命及变温红外光谱的测定[J]. 北京科技大学学报, 2005, 27(5): 593-595.
- [15] 石南林, 郭雪梅, 敬和民, 等. 一种抗菌材料: 中国, 200510046183.1 [P]. 2005-10-04.
- [19] Li J, Weng R. Preparation of nano- SiO_2 /amino-modified polysiloxane hybrid superhydrophobic coating and thermal-stability characterization[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2014, 29(1): 35-39.
- [20] 王池嘉. 防腐涂层填料的功能化改性及性能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2018.
- [21] 翁佩锦, 吴思武, 郭宝春. 纳米填料的分散以及界面作用对橡胶复合材料动态性能的影响[J]. 科学通报, 2016, 61(31): 3359-3370.
- [22] 买买提江·依米提, 艾买提江·萨伍提, 刘兰, 等. 无机纳米填料/PE 复合体系对 PP 耐候性能的影响[J]. 塑料工业, 2016, 44(6): 102-105.
- [23] 席旻龙, 张幼维. 气相法二氧化硅疏水处理剂用量对液体硅橡胶性能的影响[J]. 有机硅材料, 2017, 31(1): 33-35.
- [24] Huang M, Si Y, Tang X, et al. Gravity driven separation of emulsified oil-water mixtures utilizing in situ polymerized superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(45): 14071.
- [25] 周畅, 陈枫, 谌东中. 无机纳米填料改性聚氨酯研究及其应用进展[J]. 高分子通报, 2015(12): 15-21.
- [26] 王显利, 曲广雷. 荷叶疏水剂对无砂透水混凝土性能的影响研究[J]. 新型建筑材料, 2017(3): 11-15.
- [27] 李玉平, 王亚强, 张平, 等. 新型乳胶漆用疏水剂的研制[J]. 涂料工业, 2004, 34(11): 4-7.
- [28] 李连惠, 郑晨. 我国耐沾污自清洁涂料的发展现状[J]. 涂料技术与文摘, 2014(7): 23-28.
- [29] 鲁俊杰, 严永彬, 张伟成, 等. 外墙用水性超疏水涂料的研制[J]. 新型建筑材料, 2017(11): 10-12.
- [30] 朱传瑾. 耐沾污弹性外墙乳胶漆涂料的研制[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [31] 周建伟, 刘喆, 李春漫, 等. 超疏水涂料的研制及在站场设备上的应用[J]. 油气储运, 2013(12): 1358-1362.
- [32] 张长飞, 祁玲玲, 丁克强, 等. 防覆冰超疏水涂料的研究与进展[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(2): 53-56.
- [33] 高英力, 代凯明, 黄亮, 等. 超疏水-防覆冰技术在公路路面中的研究应用进展[J]. 材料导报, 2017, 31(1): 103-109.
- [34] Zhu L, Xue J, Wang Y, et al. Ice-phobic coatings based on sili-con-oil-infused polydimethylsiloxane[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(10): 4053-4062.
- [35] 汪海燕, 钱怡. 透明超疏水聚乙烯薄膜的制备及性能分析[J]. 包装工程, 2017, 38(9): 91-95.
- [36] Aslanidou D, Karapanagiotis I, Lampakis D. Waterborne superhydrophobic and superoleophobic coatings for the protection of marble and sandstone[J]. Materials, 2018, 11(4): 585.

收稿日期: 2019-01-11

修稿日期: 2020-01-12

(上接第 222 页)

- [19] Li J, Weng R. Preparation of nano- SiO_2 /amino-modified polysiloxane hybrid superhydrophobic coating and thermal-stability characterization[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2014, 29(1): 35-39.
- [20] 王池嘉. 防腐涂层填料的功能化改性及性能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2018.
- [21] 翁佩锦, 吴思武, 郭宝春. 纳米填料的分散以及界面作用对橡胶复合材料动态性能的影响[J]. 科学通报, 2016, 61(31): 3359-3370.
- [22] 买买提江·依米提, 艾买提江·萨伍提, 刘兰, 等. 无机纳米填料/PE 复合体系对 PP 耐候性能的影响[J]. 塑料工业, 2016, 44(6): 102-105.
- [23] 席旻龙, 张幼维. 气相法二氧化硅疏水处理剂用量对液体硅橡胶性能的影响[J]. 有机硅材料, 2017, 31(1): 33-35.
- [24] Huang M, Si Y, Tang X, et al. Gravity driven separation of emulsified oil-water mixtures utilizing in situ polymerized superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(45): 14071.
- [25] 周畅, 陈枫, 谌东中. 无机纳米填料改性聚氨酯研究及其应用进展[J]. 高分子通报, 2015(12): 15-21.
- [26] 王显利, 曲广雷. 荷叶疏水剂对无砂透水混凝土性能的影响研究[J]. 新型建筑材料, 2017(3): 11-15.
- [27] 李玉平, 王亚强, 张平, 等. 新型乳胶漆用疏水剂的研制[J]. 涂料工业, 2004, 34(11): 4-7.
- [28] 李连惠, 郑晨. 我国耐沾污自清洁涂料的发展现状[J]. 涂料技术与文摘, 2014(7): 23-28.
- [29] 鲁俊杰, 严永彬, 张伟成, 等. 外墙用水性超疏水涂料的研制[J]. 新型建筑材料, 2017(11): 10-12.
- [30] 朱传瑾. 耐沾污弹性外墙乳胶漆涂料的研制[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [31] 周建伟, 刘喆, 李春漫, 等. 超疏水涂料的研制及在站场设备上的应用[J]. 油气储运, 2013(12): 1358-1362.
- [32] 张长飞, 祁玲玲, 丁克强, 等. 防覆冰超疏水涂料的研究与进展[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(2): 53-56.
- [33] 高英力, 代凯明, 黄亮, 等. 超疏水-防覆冰技术在公路路面中的研究应用进展[J]. 材料导报, 2017, 31(1): 103-109.
- [34] Zhu L, Xue J, Wang Y, et al. Ice-phobic coatings based on sili-con-oil-infused polydimethylsiloxane[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(10): 4053-4062.
- [35] 汪海燕, 钱怡. 透明超疏水聚乙烯薄膜的制备及性能分析[J]. 包装工程, 2017, 38(9): 91-95.
- [36] Aslanidou D, Karapanagiotis I, Lampakis D. Waterborne superhydrophobic and superoleophobic coatings for the protection of marble and sandstone[J]. Materials, 2018, 11(4): 585.

收稿日期: 2019-01-09

修稿日期: 2019-03-05