

聚苯胺/膨润土/水性叔氟乳液 复合防腐涂层的研究

杨超¹ 王云普¹ 刘汉功¹ 郭金山² 高祥虎¹ (1. 省部共建生态环境高分子材料教育部重点实验室; 西北师范大学高分子研究所, 甘肃 兰州 730070; 2. 兰州大学化学化工学院 730000)

摘 要: 采用水性叔氟乳液为成膜物质, 制得聚苯胺/膨润土/水性叔氟乳液复合涂层材料。电化学阻抗谱和塔菲尔曲线测试结果表明: 其具有较高的阻抗和腐蚀电位(-0.20 V)以及最低的腐蚀电流密度($10^{-10.5}$ A/cm²), 通过扫描电镜照片也发现复合涂层在低碳钢表面形成致密的膜层, 从而具有良好的防腐蚀效果。

关键词: 聚苯胺; 膨润土; 叔氟乳液; 防腐涂层

中图分类号: TQ 630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-1696(2008)01-0012-04

0 前言

导电高分子的研究可以追溯到20世纪60年代^[1]。而导电高分子在防腐领域的应用研究则是近十几年的事。1985年De Berry发现, 在酸性介质中用电化学法合成的聚苯胺膜能使不锈钢表面活性钝化而防腐, 引起了人们的关注, 从此在腐蚀防护领域开始了导电高分子膜层的应用研究。聚苯胺在导电聚合物中是一个既古老又年轻的共轭芳香杂环聚合物, 它除具有其它芳香杂环聚合物所共有的特点, 如抗氧化性和热稳定性之外, 还兼有独特的掺杂行为和良好的电化学可逆性, 再加上原料易得、合成方法简单, 被认为是目前最有希望得到应用的导电聚合物^[2-4]。膨润土是一种天然的水合铝硅酸盐矿物, 具有八面体铝层夹于四面体二氧化硅夹心薄片结构, 薄片表面的净负电荷使它们能够吸引Na⁺或Ca²⁺、Mg²⁺等正离子。这些阳离子易被其他有机或无机阳离子交换, 因此经常用

来对高聚物进行改性, 特别是在防腐领域, 有很强的应用^[5,6]。水性涂料与溶剂型涂料相比, 其最大的优点是大大降低了有机溶剂的用量或基本上消除了有机溶剂的存在, 对环境友好。水性涂料还具有生产施工安全、不燃、无毒性、无异味等特点, 近年来成为涂料研究的热点^[7]。水性氟碳树脂既是一种环保型涂料, 又具有比一般涂料更优异的耐候性、耐久性、耐化学药品性、防腐性、绝缘性、非粘附性及耐沾污性等性能, 是集高、新、特为一体的涂料新品种^[8]。因此, 本文制备了一种聚苯胺/膨润土/水性叔氟乳液三元复合防腐涂层材料, 并通过电化学分析仪、SEM等分析手段对其进行了初步的探讨。

1 实验部分

1.1 试剂及原料

苯胺(AR), 天津市科密欧化学试剂厂; 十二烷基苯磺酸DBSA(AR), 上海三友试剂厂; 无水乙醇(AR), 天津市化学试剂二厂; 过硫酸铵(AR), 天津大华化学试剂厂; 盐酸(AR), 白银化学试剂厂; NaCl(AR), 天津市化学试剂六厂; 乙醇(AR), 天津市大茂化学试剂厂; 膨润土原矿粉(MMT), 取自新疆托克逊; 水性叔氟乳液(实验室自制), 其扫描电镜照片及性能指标分别见图1及表1。

[收稿日期] 2007-11-20

[作者简介] 杨超, 男, 在读硕士, 2004年毕业于兰州大学化学化工学院, 现就读于西北师范大学生态环境高分子材料教育部重点实验室高分子专业, 主要研究方向: 涂料、涂料助剂及不对称催化; 王云普, 男, 教授, 功能高分子专业博士生导师, 全国劳动模范。日本早稻田大学理工学部高级访问学者, 国家级有突出贡献中青年专家。

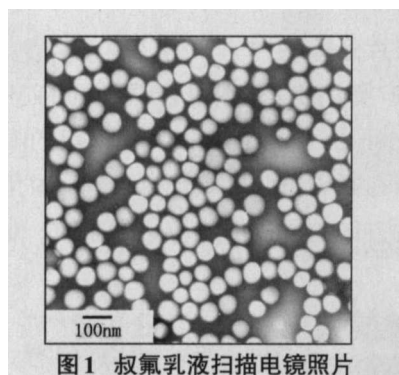


图1 叔氟乳液扫描电镜照片

表1 水性叔氟乳液性能指标

检测项目	性能指标
外观	乳白色带蓝光乳液
乳液成膜性	室温成膜透明,无缩孔缩边,不发粘
固含量/%	40±2
pH	7.5~8.0
最低成膜温度/K	285
平均粒径/nm	80
粘度 NDJ-8S/(mPa·s)	300
机械稳定性	通过(8 000 r·min ⁻¹ , 10 min)无破乳现象
化学稳定性	通过 Ca ²⁺ 稳定性测试

1.2 测试仪器

JEM-100SX型JEOL电子显微镜(日本电子光学公司);SDY-4型四探针测试仪(广州半导体材料研究所);TH2818-Automatic Component Analyzer型自动元件分析仪(常州同惠电子有限公司);JSM-5600LV型JEOL低真空扫描电子显微镜(日本电子光学公司),分辨率3.5 nm。

1.3 聚苯胺/膨润土复合材料的制备

定量称取Na⁺-MMT于三口烧瓶中,加入定量的去离子水并超声分散1 h,以使MMT在去离子水中均匀分散并充分溶胀,然后搅拌并升温至80℃。将十二烷基苯磺酸(DBSA)水溶液,按照与苯胺的摩尔比定量加入新蒸苯胺,充分搅拌,形成均匀的乳液。在N₂保护下,将单体乳液滴入上述Na⁺-MMT水分散液中,维持80℃,搅拌分散插层复合3 h。然后降温至-20℃,向体系中按苯胺单体等摩尔的量滴加过硫酸铵溶液引发聚合。反应5 h后,直接用G4砂芯漏斗抽滤,依次用无水乙醇、去离子水洗涤至滤液无色,再在空气中抽滤1 h。产物在40℃真空干燥48 h,研细得墨绿色粉末。

1.4 聚苯胺/膨润土/水性叔氟乳液复合防腐涂层的制备

称取一定量的聚苯胺/膨润土粉末,加入一定量去离子水,充分搅拌0.5 h,使其溶解分散均匀。向其中加入水性氟碳乳液,按比例加入成膜助剂,充分搅拌均匀乳液。用软毛刷将制得的复合乳液均匀刷涂在干净的5 mm×15 mm钢片表面,室温干燥。干燥后可再刷涂1次,控制膜层厚度在50 μm左右。在60℃烘干2 h后,蜡封,制成电极,固定电极膜层面积1 cm²,在3.5% NaCl溶液和0.1M HCl等腐蚀环境中测定电化学交流阻抗谱和塔菲尔曲线。

1.5 测试表征

电化学阻抗谱(EIS):用TH2818型自动元件分析仪测定。以涂有聚苯胺复合防腐涂层的5 mm×15 mm钢片为工作电极,以铂丝电极为对电极。在20~3×10⁵ Hz频率范围内扫描测得阻抗(|Z|)和相位角(θ),采样点数:100。

塔菲尔曲线(Tafel Plot):用CH1604A型电化学分析仪(上海辰华仪器公司)测定。采用三电极法,以涂有聚苯胺复合防腐涂层的5 mm×15 mm钢片或裸钢片为工作电极,以铂丝电极为对电极,以Ag/AgCl参比电极为参比,起始电压-1.2 V,结束电压+1.2 V。扫描速率0.01 V/s。

TEM照片:采用JEM-100SX型JEOL电子显微镜拍摄。

SEM照片:采用JSM-5600LV型JEOL低真空扫描电子显微镜拍摄,分辨率3.5 nm。

2 结果与讨论

2.1 交流阻抗谱分析

A3钢为碳素结构钢,标准号:GB/T 700,统一数字代号牌号:Q235A。碳含量:0.14%~0.22%,属于低碳钢。阻抗的大小可以直接反映出电解质通过涂层的难易程度,是衡量涂层长期防腐蚀效果的有效数据,阻抗越大,表明电解质通过涂层所需时间越长^[6],则其防腐蚀效果越好。图2为聚苯胺/膨润土/氟碳复合涂层的电化学阻抗谱(EIS),可以看出:聚苯胺/膨润土复合材料在复合涂层中不同的添加量时表现出了一

定的规律,随着聚苯胺/膨润土复合材料在复合涂层中含量的增加,复合涂层的阻抗增大,而且比单独使用叔氟涂层有所提高,当DBSA-PANI/MMT的含量达到5%时,复合涂层的阻抗达到最大,说明此浓度时复合涂层具有最好的防腐蚀效果。为了进一步证明我们的推断,测量了其复合涂层的塔菲尔曲线(图3),可以看出:随着DBSA-PANI/MMT含量的增加,腐蚀电位正移,腐蚀电流下降。当聚苯胺/膨润土复合材料的添加量超过5%时,变化趋势变得相反,而且Tafel曲线也因膨润土含量的相应增加而有所波动。从塔菲尔曲线得出:DBSA-PANI/MMT含量达到5%时,腐蚀电位最大,为-0.20 V,比单独涂覆叔氟乳液防腐蚀效果要好,腐蚀电位正移了300 mV,腐蚀电流从 $10^{-8.2}$ A/cm²降到了 $10^{-10.5}$ A/cm²,说明复合涂层对A3钢起到了保护作用。这主要是由于叔碳酸乙烯酯 α -碳原子上3个烷基的位阻效应,使得分子之间不能紧密地排列,柔韧性较大,并且聚苯胺/膨润土复合材料的加入使得复合涂层在低碳钢表面形成致密的膜层,因此防腐蚀性能提高。

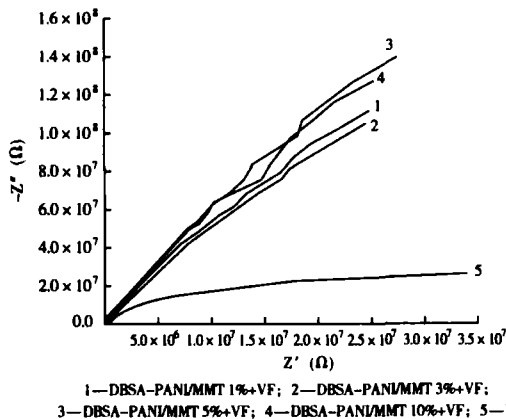


图2 聚苯胺/膨润土/氟碳复合涂层的电化学阻抗谱

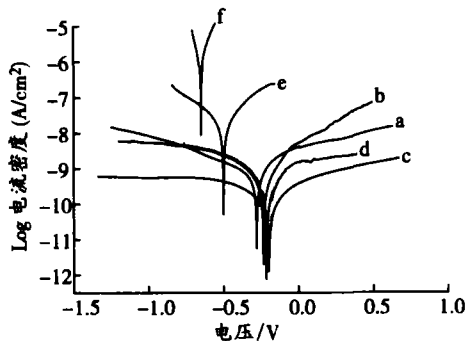


图3 涂层的Tafel曲线

2.2 电镜照片分析

聚苯胺/膨润土/氟碳复合材料的TEM照片见图4。从图4中可见:0.3~1.4 μm大小不等的膨润土片层随机地分布在氟碳树脂乳胶粒子中间,固化成膜后在膜层的厚度方向上可以形成较大的阻抗,使得防腐蚀性能提高。

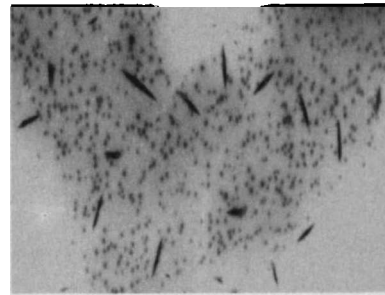
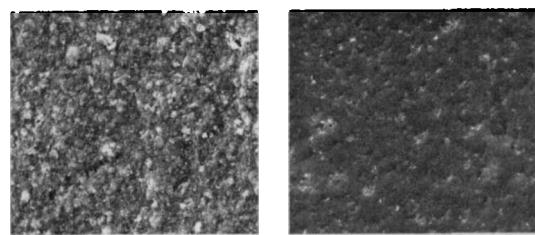


图4 聚苯胺/膨润土/氟碳复合材料的TEM照片(×7 200倍)

图5(a)中为聚苯胺/膨润土复合涂层的扫描电镜照片,从中可以看到不平整的表面和很多大的孔洞,使得水分子、O₂分子及其它离子易于穿过涂层到达金属表面,而引起金属的腐蚀^[9],严重影响了聚苯胺涂层防腐蚀作用的发挥。而在图5(b)中,聚苯胺/膨润土/水性氟碳树脂复合涂层材料在低碳钢表面形成了致密的膜层,有效地阻挡了水分子、O₂分子等环境腐蚀介质对膜下金属的侵蚀,从而表现出良好的防腐蚀效果。



(a) 聚苯胺/膨润土 (b) 聚苯胺/膨润土/水性氟碳树脂

图5 聚苯胺/膨润土及聚苯胺/膨润土/氟碳复合涂层的SEM照片(×600倍)

3 结语

实验结果表明:叔氟乳液中添加聚苯胺/膨润土复合材料所得复合涂层的防腐蚀性能比单独使用叔氟乳液有较大的提高,当聚苯胺/膨润土复合材料的含量达到5%时防腐蚀效果最好,聚苯胺/膨润土复合材

聚氨酯涂料的耐磨实验探索

陆文明 王李军 张荣伟 陆梦南 (中国化工建设总公司常州涂料化工研究院 213016)

摘要: 考察了几种聚氨酯清漆及色漆的耐磨性, 以及填料对漆膜耐磨性的影响。

关键词: 聚酯树脂; 丙烯酸树脂; 聚氨酯涂料; 耐磨

中图分类号: TQ 630.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-1696(2008)01-0015-04

0 前言

磨损是日常生活中常见的现象。一般而言, 高速的摩擦都会导致一定程度的磨损, 比如汽轮机和发动机的叶轮, 直升机的螺旋桨, 发电机的叶片等等。为了减轻磨损, 涂装耐磨涂料是一种简便的选择。本文考察了部分聚氨酯涂料的耐磨性。

1 实验部分

1.1 原材料

聚酯树脂: PE-8、PE-16, 常州涂料化工研究院; D651, 德国拜耳。

丙烯酸树脂: A-507、A-4270, 常州涂料化工研

[收稿日期] 2007-11-26

究院; A870, 德国拜耳。

粉料: 钛白 R702, 美国杜邦; 纳米二氧化硅 R-9200, 纳米氧化铝 Aerioxide Alu C, 上海海逸科贸有限公司; 气相二氧化硅 AS-200, 沈阳化工股份有限公司。

多异氰酸酯固化剂: N3390、N75、Z4470, 德国拜耳。

甲苯二异氰酸酯(TDI)-三羟甲基丙烷(TMP)加成物 L50, 常州市亚克利涂料树脂有限公司。

溶剂: 醋酸丁酯、丙二醇甲醚醋酸酯、甲基异丁基酮。

1.2 实验设备及仪器

Phoenix III 型砂磨分散机, 上海赛杰化工设备有限公司; JM-IV 型磨耗仪, 上海现代环境工程技术有限公司; FA 2004 电子天平, 上海天平仪器厂。

料在涂层厚度方向上的高阻抗与聚苯胺的缓蚀阳极保护作用相结合, 此时, 聚苯胺/膨润土/氟碳复合涂层具有较高的阻抗和腐蚀电位(-0.20 V)及最低的腐蚀电流密度($10^{-10.5}$ A/cm²)。该复合涂层有效地阻挡了环境腐蚀介质对膜下金属的侵蚀, 从而表现出良好的防腐蚀效果。

参考文献

- 1 John D., Stenger S. Intrinsically Electrically Conducting Polymers: Synthesis, Characterization, and Their Application. *Progr. Polym. Sci.*, 1998(23): 57-59
- 2 Ida Mav, Majda Z. Synthesis and NMR Characterization of a Novel Polyaniline Derivative the Copolymer of 2-methoxyaniline and 3-aminobenzeneulfonic Acid. *Polymer Bulletin*, 2000(45): 61-68
- 3 Nureddin Colak, Balhar Sokmen. Doping of Chemically Synthesized

Polyaniline. *Designed Monomers and Polymers*, 2000, 3(2): 181-189

- 4 M. Bee, D.Djurado, J.Combet. Dynamics of Flexible Counter-ions in Conducting Polyaniline: A Quasielasticneutron-scattering Study. *Appl. Phys. A*, 2002, 74(Suppl.): S402-S404
- 5 王利平, 王云普, 顾生玖. 镍基蒙脱土/聚苯胺纳米复合材料的制备与表征[J]. *化学研究与应用*, 2006, 18(1): 49-52
- 6 强敏, 陈涛, 姚瑞平. 聚苯胺-蒙脱土纳米复合材料防腐蚀性能的研究[J]. *材料保护*, 2003, 36(7): 25-27
- 7 杨超, 王云普, 郭金山. 环境友好型叔胺超长余辉涂料的研究[J]. *现代涂料与涂装*, 2007(8): 24-29
- 8 杨超, 王云普, 郭金山. 环境友好型氟碳导电涂料的研究[J]. *涂料工业*, 2007(1): 1-5
- 9 Keqiang Ding, Zhenbin Jia, Wenshi Ma. Polyaniline and Polyaniline-Thiokol Rubber Composite Coatings for the Corrosion Protection of Mild Steel. *Materials Chemistry and Physics*, 2002(76): 137-142

CONTENTS

Influence Factors of Minimum Film Forming Temperature of Styrene-acrylate Emulsion

.....PENG Er-ying, WANG Ping-hua, LI Feng-yan, et al(1)

Abstract: The styrene-acrylate emulsion was prepared by compound emulsifier and pre-emulsified core/shell emulsion polymerization technology. The effects of (colloidal) particle size, morphology, emulsifier and core-shell structure composition on the minimum film forming temperature and the glass transition temperature of polymer were discussed.

Keywords: styrene-acrylate emulsion ; minimum film-forming temperature; influence factor

Development of Castor Oil and Acrylate Modified Waterborne Polyurethane Emulsion

.....HU Guo-wen(4)

Abstract: The waterborne polyurethane-acrylate complex emulsion modified by methyl methacrylate(MMA) and butyl acrylate(BA)copolymer were synthesized by using 1,4-butanediol(BDO), dimethylolpropionic(DMPA)and ethylenediamine (EDA) as chain extenders, castor oil(C.O.) as inner-crosslinking agent. The influences of the interrelated material on the properties of complex emulsion were studied.

Keywords: waterborne polyurethane; inner-crosslinking agent; castor oil; inner-plasticizer; complex emulsion

Study on the Intumescent Fire Retardant System of the Fire Retardant Coatings

.....XU Qian-wei, XI Jing, WANG Guo-jian(8)

Abstract: The intumescent fire retardant system include the catalyst ammonia polyphosphate (APP), carbon source dipentaerythritol (DPER) and blowing agent melamine (MEL). Self-crosslinking silicone-acrylate emulsion was used as polymer matrix resin in the fire retardant coatings. The effects of DPER on the water resistant of coatings and on the structure of the charring lalyer were investigated.

Keywords: fire retardant coatings; thermogravimetric analysis; azodicarbonamide

Study on the Polyaniline/Montmorillonite/Waterborne Fluorocarbon Resin Composite Anticorrosion Coatings

.....YANG Chao, WANG Yun-pu, LIU Han-gong, et al(12)

Abstract: Composite anticorrosion coatings of PANI/MMT/waterborne fluorocarbon resin(FC)were prepared. The composite coatings had good anticorrosion effect.

Keywords: polyaniline; montmorillonite; waterborne fluorocarbon resin; anticorrosion coatings

Study on the Abrasion Resistance of Polyurethane Coatings

.....LU Wen-ming, WANG Li-jun, ZHANG Rong-wei, et al(15)

Application of Organic Treating Agent RJT-S in Zirconium-aluminum Coated Rutile TiO₂

.....ZENG Rui(19)

Research Progress of Doping Polyaniline

.....DU Xin-sheng, MA Li(22)

Abstract: The character and conductive mechanism of polyaniline (PAn) were reviewed from the aspects of the doping method. The feature of physical doping and protonic acid doping were introduced in detail.

Keywords: polyaniline; doping; ion implantation; protonic acid

Application of Organic Pigment in Coatings Industry and Its Progress

.....ZHAO Jin-bang(26)

The Influence Factors on the Finish Effectiveness of Deep Color Board

.....ZENG Min-ming; HUANG Zhi-yong; LIN Jian-hui(31)

Abstract: The factors that effect wood paints' finishing effectiveness on deep color boards were briefly introduced. The choice and application of fillers, additives, matting powder, solvents in wood paints were discussed.

Keywords: deep color board; filler; matting powder; solvent

Study on a Novel Zinc Rich Primer for Low Surface Treatment

.....JI Wen, GAO Yun(35)

Abstract: Through added rust converting agent and stabilizer, a new zinc rich primer for low surface treatment was gained. The product can be widely used in the field of common anti-corrosion or heavy anti-corrosion due to its advantages, such as low cost, low surface treatment, easy application and high performance.

Keywords: titanium phosphide powder; zinc rich primer; anti-corrosion coatings

Determination of Toluene Diisocyanate (TDI) Trimer Content in Polyisocyanate Curing Agent

by Partial Least Square Method.....WANG Cheng-yun, TANG Li-chun, FAN Xiu-rong(38)

Abstract: The IR spectra of polyisocyanate curing agent with different content of TDI trimer was measured and analyzed. The content of TDI trimer content in polyisocyanate curing agent was determined by partial least square method. This method was reliable, simple and rapid.

Keywords: TDI trimer; partial least square method; isocyanate

Editor: YU Jian-feng

Publisher: Shanghai Coatings Co.Ltd., Shanghai Research Institute of Paint and Coatings

Add: No.345 Yunling Road, East Shanghai

Zipcode: 200062

Http://www.shcoatings.com

Tel: (021) 52820086 52802348 x 16 52808959 Fax: (021) 52808959

E-mail: shtl@shcoating.com