

建筑用化学品

氨基化氧化石墨烯/磺化聚苯胺的制备 及在水性环氧防腐涂料的应用

陈虹雨, 于倩倩, 杨建军*, 吴庆云, 吴明元, 张建安, 刘久逸
(安徽大学 化学化工学院 安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室 安徽 合肥 230601)

摘要: 以氯磺酸、苯胺和过硫酸铵为主要原料合成磺化聚苯胺 (SPANI), 用聚乙烯亚胺 (PEI) 还原氧化石墨烯 (GO), 合成氨基化氧化石墨烯复合材料 (PG)。利用 GO 上活性位点, 将 SPANI 与 PG 结合, 制备了氨基化氧化石墨烯/磺化聚苯胺复合材料 (SPG)。将 SPG 与水性环氧树脂共混制备了水性环氧防腐涂料。通过 FTIR、XRD 对 SPG 复合材料结构进行了表征。通过盐雾、电化学等实验对水性环氧涂层的防腐性能进行测定, 并分析了涂层的物理性能。结果表明, PEI 上的氨基成功与 GO 结合, SPANI 成功增加了 PG 的层间距。添加 2% SPG (以环氧树脂和水性环氧固化剂总质量为基准, 下同) 的水性环氧防腐涂层具有最优的耐腐蚀性, 缓蚀效率可达 99.19%, 与纯水性环氧树脂 (EP) 相比, 腐蚀电流密度从 1080 nA/cm² 减小至 307 nA/cm², 腐蚀电压从 -0.840 mV 升高至 -0.347 mV。

关键词: 磺化聚苯胺; 氧化石墨烯; 水性环氧树脂; 防腐; 建筑用化学品

中图分类号: TQ637; TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 04-0837-08

Preparation of amino-functionalized graphene oxide/sulfonated polyaniline and its application in waterborne epoxy anticorrosive coatings

CHEN Hongyu, YU Qianqian, YANG Jianjun*, WU Qingyun,
WU Mingyuan, ZHANG Jian'an, LIU Jiuyi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Engineering Laboratory of High Performance Waterborne Polymer Materials of Anhui Province, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China)

Abstract: Sulfonated polyaniline (SPANI) was synthesized from chlorosulfonic acid, aniline and ammonium persulfate. Amino-functionalized graphene oxide composite (PG) was obtained by reduction graphene oxide (GO) with polyethyleneimine (PEI). Amino-functionalized graphene oxide/sulfonated polyaniline composite (SPG) was prepared by combining SPANI with PG using the active site on GO. The waterborne epoxy anticorrosive coating was prepared by blending SPG with waterborne epoxy resin. The structure of SPG was characterized by FTIR and XRD. The corrosion resistance of waterborne epoxy coating was measured by salt spray and electrochemical experiments, and the physical properties of the coating were analyzed. The results showed that the amino group on PEI successfully combined with GO, and SPANI successfully increased the layer spacing of PG. The waterborne epoxy anticorrosive coating with 2% SPG (based on the total mass of epoxy resin and waterborne epoxy curing agent, the same below) had the best corrosion resistance. The corrosion inhibition efficiency could reach 99.19%. Compared with those of pure waterborne epoxy resin (EP), the corrosion current density decreased from 1080 nA/cm² to 307 nA/cm², and the corrosion voltage increased from -0.840 mV to -0.347 mV.

Key words: sulfonated polyaniline; graphene oxide; waterborne epoxy resin; anticorrosion; building chemicals

收稿日期: 2021-08-02; 定用日期: 2021-11-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210781

基金项目: 2019 年国家自然科学基金项目 (51973001)、安徽省 2017 年度科技计划重点项目 (1704a0902018)

作者简介: 陈虹雨 (1997—), 女, 硕士生。联系人: 杨建军 (1960—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: andayjj@163.com。

碳钢因具有高的强度和硬度等优异性能,使其几乎能应用于整个工业领域。然而,碳钢的严重腐蚀带来了众多的安全隐患和经济损失^[1-2]。目前,针对腐蚀防护的研究受到了广泛的关注。其中,金属基体改性、表面涂层保护和局部阴极保护等方法被不断地应用于延缓碳钢腐蚀。

石墨烯具有独特的二维单层结构和大比表面积、高导电性等性能,因而备受关注。研究证明,石墨烯涂层可以降低铜的腐蚀^[3-7]。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的衍生物,为含有大量的含氧官能团的片层状结构^[8-9],具有独特光学、热学和机械特性^[10-11]。GO丰富的含氧官能团可以作为各种电活性物质进行化学修饰和功能化的有效场所^[12-13]。聚苯胺(PANI)是重要的共轭导电聚合物之一,稳定性和导电性均较优异^[14-15],近年来,对GO/PANI复合材料的研究较多。YEH等^[16]合成了一种聚苯胺和石墨烯复合的新型防腐涂层,其中,官能化后的石墨烯片能更好的分散,延长气体接触涂层的扩散途径。但是,石墨烯片的分散性不能满足更高的防腐要求。JAFARI等^[17]在铜电极上合成了GO/PANI纳米复合膜,电化学测试结果表明,在聚苯胺/氧化石墨烯存在下,腐蚀电位向阳极区域移动,显著提高了铜基体的耐腐蚀性能。但GO分散性差的问题未被完美解决。

基于此,本研究将易水解且环保的添加剂氯磺酸应用于PANI中,在水溶液中制备出可稳定分散的磺化聚苯胺(SPANI),磺化聚苯胺带有磺酸基团,磺酸基团是一个强水溶性基团,可使磺化后的聚苯胺均匀分散在水性环氧树脂中,增强防腐性能;聚乙烯亚胺(PEI)是一种弱碱性脂肪族聚合物,利用其氨基基团与GO表面的羧基、环氧基反应来还原GO,并使GO表面接枝大量氨基基团,氨基基团亲水性强,合成的氨基化氧化石墨烯(PG)能更好地分散在水中;再以PG、SPANI、环氧树脂和水性环氧固化剂制备出氨基化氧化石墨烯/磺化聚苯胺水性环氧复合防腐涂料(SPG/EP)。以期将该水性环氧复合涂层用于钢铁基材表面,增强其长效耐腐蚀性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环氧树脂 E-51 (环氧当量 184 g/mol)、水性环氧固化剂 628,工业级,无锡钱广化工原料有限公

司;石墨粉(C)、聚乙烯亚胺(PEI),化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;苯胺、过硫酸铵、氯磺酸、1,2-二氯乙烷、水合肼、硝酸钠、高锰酸钾、双氧水(H₂O₂,质量分数30%)、氯化钠,化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;浓硫酸(质量分数98%)、磷酸、无水乙醇,化学纯,上海国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

Nexus-870傅里叶变换红外光谱仪,美国Nicolet公司;Smartlab X射线晶体衍射仪,日本株式会社;S-4800型扫描电子显微镜,日本Hitachi公司;DSA10-MK2接触角测量仪,德国Kruss公司;QHQP铅笔硬度计,深圳速德瑞科技有限公司;LX-60盐雾实验机,上海魅宇仪器科技有限公司;CHI660E电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

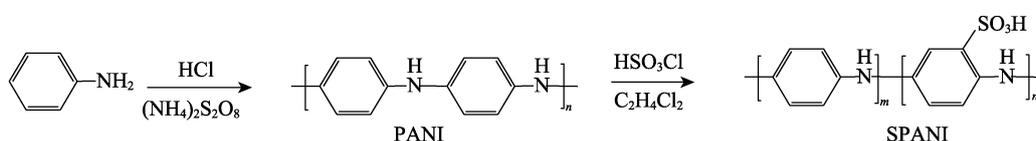
1.2 氨基化 GO/磺化聚苯胺改性水性环氧防腐涂料的制备

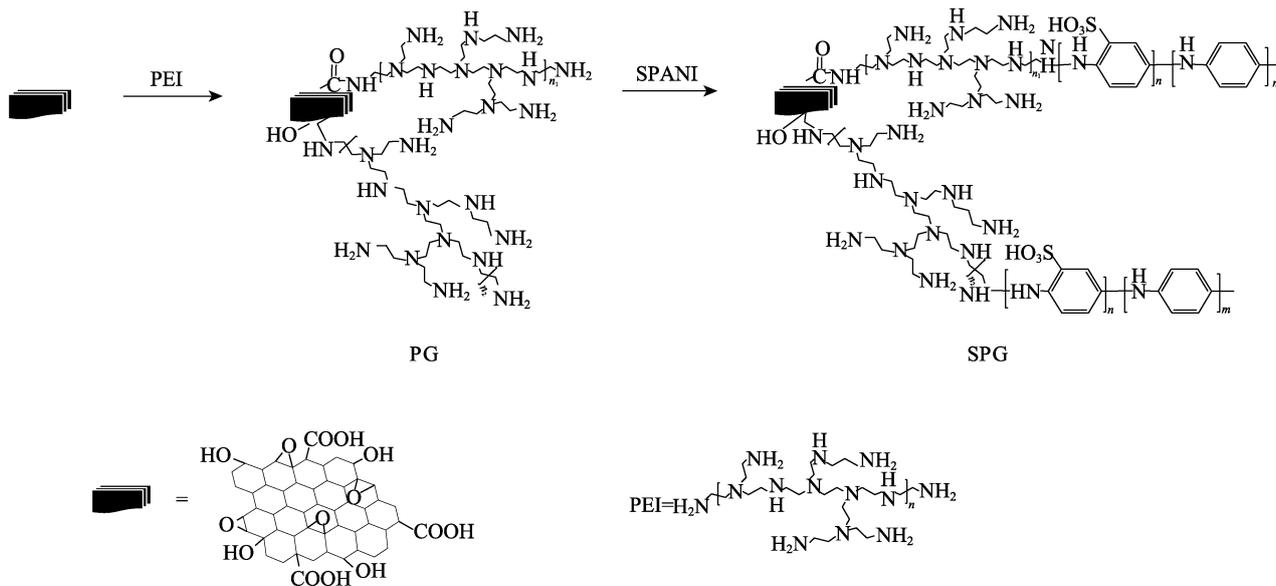
1.2.1 磺化聚苯胺(SPANI)的制备

称量 9.3 g (1 mol) 苯胺溶于 100 mL 1 mol/L 的盐酸中, 28.6 g (1 mol) 过硫酸铵溶于 80 mL 水中。将两种溶液搅拌混匀后放置冰箱冷却至 0 °C, 移至三口烧瓶, 在 -5 °C 搅拌 12 h 后, 经过滤、水洗和 50 °C 真空烘干, 研磨, 得到聚苯胺(PANI)粉末。将 2 g PANI 溶于 50 mL 1,2-二氯乙烷中, 加热至 80 °C, 超声分散; 取 3.63 g 氯磺酸溶于 5 mL 1,2-二氯乙烷中分散均匀后, 将其逐滴滴入 PANI 的 1,2-二氯乙烷溶液中, 在 75~80 °C 反应 5 h 后, 对产物进行抽滤, 用水洗涤, 40 °C 真空烘干, 研磨, 得 7 g 墨绿色 SPANI 粉末。

1.2.2 氨基化氧化石墨烯/聚苯胺(PG/PANI)和氨基化氧化石墨烯/磺化聚苯胺(SPG)的制备

采用改进的 Hummers 法^[18]制备 GO。取 0.1 g GO 超声分散于 100 mL 去离子水中, 制得 1 g/L 的 GO 水分散液; 再取 0.5 g PEI 超声分散于 50 mL 水中, 得到 10 g/L 的 PEI 水溶液; 将 PEI 水溶液滴加入 GO 水分散液中, 搅拌 24 h 后经离心, 水洗, 35 °C 真空烘干, 即得 PG 固体产品。分别取 0.1 g PANI 和 0.1 g SPANI 溶于 20 mL 5 g/L 的 PG 水分散液中, 超声 2 h 后, 分别加入 1 mL 水合肼, 在 90~95 °C 下反应 12 h, 40 °C 真空烘干, 研磨后得约 0.1 g 黑色 PG/PANI 粉末和 0.1 g 黑色 SPG 粉末。合成路线如下所示。





1.2.3 SPG 水性环氧复合防腐涂料 (SPG/EP) 的制备

称量 SPG 固体粉末分散于去离子水中, 制备 10 g/L 的 SPG 水分散液。按表 1 配方将不同质量的填料 [不加填料、2% (以水性环氧树脂与水性环氧固化剂质量总和为基准, 下同) GO、2% PG、2% PG/PANI、1% SPG、2% SPG、3% SPG] 加入 1.5 g E-51 水性环氧树脂中, 搅拌分散 30 min 后, 再加入 4.5 g 水性环氧固化剂, 搅拌 10 min, 超声 1 h, 旋转蒸发器除去过量溶剂, 得到水性环氧防腐涂料, 分别命名为 EP、GO/EP、PG/EP、PANI/PG-EP、SPG/EP-1、SPG/EP-2、SPG/EP-3。

表 1 水性环氧涂料的配方

Table 1 Formula of waterborne epoxy coating

样品	环氧树脂/g	固化剂/g	填料/g	水/g
EP	1.5	4.5	0	0
GO/EP	1.5	4.5	0.122	12.2
PG/EP	1.5	4.5	0.122	12.2
PANI/PG-EP	1.5	4.5	0.122	12.2
SPG/EP-1	1.5	4.5	0.061	6.1
SPG/EP-2	1.5	4.5	0.122	12.2
SPG/EP-3	1.5	4.5	0.186	18.6

采用 Q235 钢作为涂层的基底材料, 用涂布器将混合物涂布在预处理 (预处理方法为先用 400 目砂纸粗打磨 Q235 钢材, 再分别用 800 和 1200 目砂纸依次细打磨) 后的 Q235 钢材上, 控制涂膜厚度约为 100 μm, 放置 70 °C 真空烘箱中固化, 用于防腐性能测试。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 红外光谱分析

采用 KBr 压片法对 GO、PG、SPANI、SPG 进行制样, 使用傅里叶变换红外光谱仪进行 FTIR 测

试, 分辨率 2 cm⁻¹。

1.3.2 X 射线晶体衍射测试

采用 X 射线晶体衍射仪, 将 GO、SPANI、SPG 在 -35 °C 下冷冻干燥研磨后均匀平铺于载玻片凹槽中, 观察样品的结晶晶型。设置参数为 Cu K_α, λ=0.15406 nm, 扫描范围 6°~90°, 步宽: 0.02°, 扫描速度 4 (°)/min。

1.3.3 分散性测试

将 0.1 g 样品超声分散在 10 mL 水中, 静置 30 d, 观察是否会出现沉淀, 若无沉淀出现, 则说明分散性良好。

1.3.4 扫描电子显微镜 (SEM) 测试

将胶膜样品粘到导电胶带上并喷涂 Au 层 10 s, 观察其微观形貌。

1.3.5 溶解性测试

称量定量的 PG、PG/PANI 和 SPG 固体超声分散于去离子水中, 在高速离心机 10000 r/min 下离心 10 min 后, 收集离心管底部残留的固体, 将其 40 °C 真空烘干称量, 从而计算 SPG 的溶解性。

$$S/\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: S 为溶解性, %; m₀ 为测试前样品质量, g; m₁ 为测试后样品质量, g。

1.3.6 接触角测试

采用接触角测量仪测试各胶膜的接触角。

1.3.7 涂膜性能测试

固化膜的涂膜硬度和附着力分别按照 GB/T 6739—1996 和 GB/T 9286—1988 进行测试。

1.3.8 涂膜吸水率测试

室温下, 将称量好的固化膜 (精确至 0.001 g) 于纯水中浸泡 24 h, 再取出分别称重, 吸水率根据下式计算:

$$Q/\% = \frac{m_3 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

式中： Q 为吸水率，%； m_2 为测试前样品质量，g； m_3 为测试后样品质量，g。

1.3.9 电化学测试

电化学测试包括动电位极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS)。以涂有 SPG 改性水性环氧乳液的马口铁作为工作电极 (测试面积 1 cm^2 ，其余部分用油性重防腐环氧树脂封装)，饱和甘汞电极作为参比电极，铂电极作为对电极。采用 CHI660E 电化学工作站进行测试，并通过 ZsimpWin 软件拟合分析 EIS 相关数据。

1.3.10 涂膜耐盐雾性测试

在马口铁表面画“×”处理，然后放于盐雾试验箱中进行盐雾老化测试。以质量分数为 5% 的 NaCl 溶液作为喷雾介质，实验温度维持在 $(35 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ，pH 为 6.7~7.5，采用连续性喷雾方式。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 是 GO、PG、SPANI 和 SPG 的红外光谱图。由图 1c 可见，SPANI 在 $3100 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处出现一个宽峰，对应 N—H、C—N 和苯环上 C—H 的伸缩振动，在 1456 和 1100 cm^{-1} 处也出现了苯环的特征峰， 1581 和 1510 cm^{-1} 处分别出现了醌环和萘环对应的吸收峰^[19]， 1149 cm^{-1} 处吸收峰是 C—N 键伸缩振动引起的。由图 1b、d 可见，SPG 复合材料在 3455 、 1631 和 1100 cm^{-1} 处峰强度是由于 PG 和 SPANI 的叠加所致。由图 1a、d 可见，SPG 在 3455 cm^{-1} 处峰的强度与 GO 接近，在 1631 cm^{-1} 处峰弱于 GO，说明 SPG 复合材料中氧化石墨烯上的醇羟基和羰基数量相对减少，表明 SPANI 的加入去除了部分含氧基团，使得氧化石墨烯具有更完整的结构。

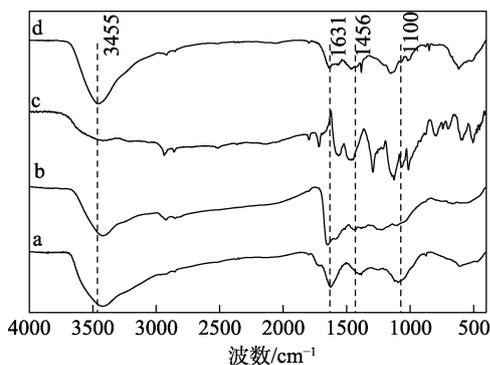


图 1 GO (a)、PG (b)、SPANI (c) 和 SPG (d) 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of GO (a), PG (b), SPANI (c) and SPG (d)

2.2 XRD 分析

图 2 是 GO、SPANI 和 SPG 的 XRD 谱图。由图 2a 可见，GO 在 $2\theta=11.6^\circ$ 处有一个尖峰，在 $40^\circ \sim 45^\circ$ 范围内有一个典型的钝峰，均为氧化石墨烯的特征衍射峰^[20-21]，说明 GO 的成功制备。图 2b 可见，SPANI 在 $2\theta=20.2^\circ$ 和 24.5° 处有磺化聚苯胺的特征峰。图 2c 可见，SPG 复合材料中有 SPANI 的特征峰，并在 $2\theta=9.0^\circ$ 处出现尖锐的峰，此尖锐峰的峰形和 GO 在 $2\theta=11.6^\circ$ 处峰相似，向小角方向稍微移动，说明磺化聚苯胺的加入增大了 GO 的层间距^[22]。XRD 结果表明，制备的 SPG 复合材料与预想产物结构相同。

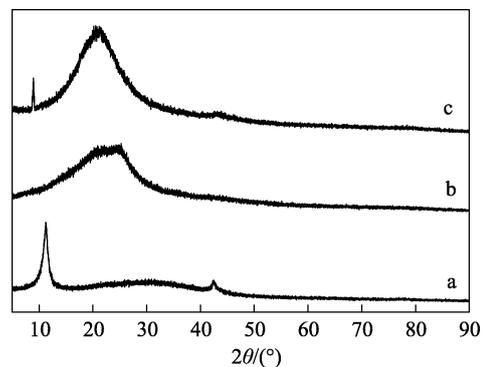


图 2 GO (a)、SPANI (b) 和 SPG (c) 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of GO (a), SPANI (b) and SPG (c)

2.3 水分散性分析

分散性是 SPG 复合材料是否能够与水性环氧树脂乳液共混，提高防腐性能的一个重要因素。图 3 是 PG、PG/PANI 和 SPG 在水中分散不同时间的水分散体照片。由图 3 可见，在室温下静置 15 d 时，PG 分散液已有较明显的沉降现象，PG/PANI 分散液才出现沉降现象，SPG 分散液未产生沉降现象。室温下静置 30 d 时，PG、PG/PANI 分散液完全沉降，SPG 分散液未发生沉降。PANI 的导电性和自团聚使 PG/PANI 分散液在 15 d 之后出现沉淀，而 SPG 分散液中 GO 和 SPANI 之间较强的 $\pi-\pi^*$ 相互作用使 SPG 分散液的稳定性提高，故 SPANI 的添加更能提高 PG 的分散性，使 SPG 复合材料的应用更加广泛。

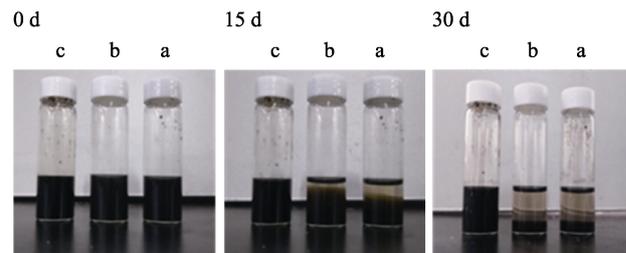


图 3 PG (a)、PG/PANI (b) 和 SPG (c) 在水中分散 15 d 和 30 d 后的水分散体照片

Fig. 3 Photos of PG (a), PG/PANI (b) and SPG (c) aqueous dispersions after 15 and 30 d

2.4 SEM 分析

图4是EP、PANI/PG-EP和SPG/EP-2胶膜的SEM图。由图4a可见, EP胶膜上有较大的孔洞, 这些孔洞会使腐蚀因子快速进入钢材基体, 造成严重腐蚀; 由图4b可见, PANI/PG-EP胶膜上的孔洞变小, 说明PG/PANI的添加能填补孔洞, 但因其分散性较差, 易团聚, 不能完全填补上孔洞; 由图4c可见, SPG/EP-2胶膜几乎没有孔洞的存在, 说明SPG能很好地分散在环氧涂层中, 孔洞的消失能阻碍腐蚀因子的侵入。

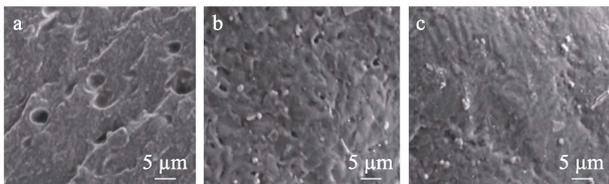


图4 EP (a), PANI/PG-EP (b) 和 SPG/EP-2 (c) 胶膜的SEM图

Fig. 4 SEM images of EP (a), PANI/PG-EP (b) and SPG/EP-2 (c)

2.5 溶解性分析

通过离心法测试SPG复合材料的溶解性, 通过公式(1)计算得到溶解度大小(3组平行实验取平均值)。PG、PG/PANI、SPG的溶解度分别为5.03%、10.63%、15.17%, 说明SPG在水中的溶解性最佳。

2.6 水接触角分析

图5是Q235电极、EP、PANI/PG-EP和SPG/EP-1~3的水接触角图。图5a是裸Q235钢基体, 水接触角仅为69.6°; 图5b中EP的水接触角为84.9°; 图5c为PANI/PG-EP复合涂层, 水接触角为89.5°; 图5d~f为SPG/EP-1~3复合涂层, 水接触角均大于90°。

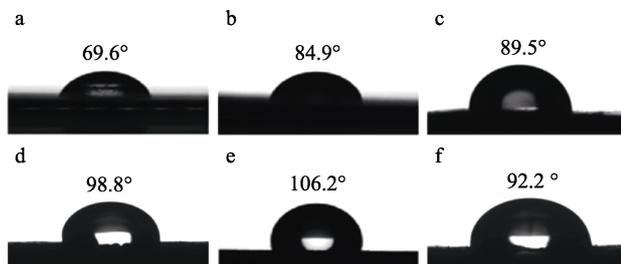


图5 裸Q235电极(a)、EP(b)、PANI/PG-EP(c)和SPG/EP-1~3(d~f)的接触角

Fig. 5 Contact angles of bare Q235 electrode (a), EP (b), PANI/PG-EP (c) and SPG/EP-1~3 (d~f)

上述结果说明, PANI/PG-EP和SPG/EP-1~3复合涂层表面均能增大水接触角, 使其涂层具有疏水性。其中, SPG/EP-2复合涂层的疏水性最优, 更好地避免腐蚀离子的侵蚀, 使腐蚀介质和水分子扩散

至钢材基体需要更长的时间, 达到更好的防腐效果。

2.7 涂层的物理性能分析

表2是PG/EP、PANI/PG-EP和SPG/EP-1~3涂膜的附着力、硬度和吸水率测试结果。从表2可知, PANI/PG-EP和SPG/EP-1~3涂膜的附着力均为0级, 较难从钢材上剥离; PANI/PG-EP和SPG/EP-1~2的硬度可达2H, 具有抵抗外界碰撞、刮擦等外界损坏的能力; SPG/EP-2涂膜的吸水率从PG/EP的13.26%降低到4.95%, 吸水率降低能提高防腐性能。SPG/EP-3涂膜的物理性能下降是因为当SPG添加量达到一定值时, 填料会在环氧涂层中发生团聚, 分散不均匀。相较于PG/EP涂层, PANI/PG-EP和SPG/EP-1~2涂膜的物理性能均有所提高。其中, PANI/PG-EP涂膜的吸水率明显高于SPG/EP-1~3涂膜, 说明添加SPG后的涂膜防腐效果更佳。

表2 PG/EP、PANI/PG-EP和SPG/EP-1~3复合涂层的物理性能

Table 2 Physical properties of PG/EP, PANI/PG-EP and SPG/EP-1~3 composite coatings

样品	附着力/级	硬度	吸水率/%
PG/EP	1	1H	13.26
PANI/PG-EP	0	2H	9.48
SPG/EP-1	0	2H	6.39
SPG/EP-2	0	2H	4.95
SPG/EP-3	0	1H	5.33

2.8 电化学测试分析

2.8.1 涂层的Tafel表征

图6是EP、GO/EP、PG/EP、PANI/PG-EP和SPG/EP-1~3涂覆的马口铁浸泡在质量分数3.5% NaCl溶液中72h的室温极化曲线; 表3是电化学参数腐蚀电流密度(i_{corr})、腐蚀电压(E_{corr})和缓蚀效率(η , %)数据。表3中的数据是利用CHI660E电化学分析仪软件对阳极曲线和阴极曲线进行拟合, 将得到的两条拟合直线进行外推法使其相交, 交点即为 i_{corr} 和 E_{corr} 。缓蚀效率根据下式计算。

$$\eta / \% = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (3)$$

式中: η 为缓蚀效率, %; i_{corr} 为待测样品的腐蚀电流密度, nA/cm^2 ; i_{corr}^0 为无涂层马口铁的腐蚀电流密度, nA/cm^2 。

从表3可知, 相较于裸Q235钢, EP、GO/EP、PG/EP、PANI/PG-EP和SPG/EP-1~3复合涂层的腐蚀电压逐渐提高, 腐蚀电流密度逐渐降低, 腐蚀效率逐渐提高。相比于EP涂层, SPG/EP-2复合涂层腐蚀电流密度从EP的1080 nA/cm^2 降低到307 nA/cm^2 , 腐蚀电压从EP的-0.840 mV增大到-0.347 mV, 腐

蚀效率可达 99.19%。较低的腐蚀电流密度和较高的腐蚀电压对应着更好的防腐性能, 故 SPG/EP-1~3 复合涂层相对于 PANI/PG-EP 复合涂层防腐性能更好。其中, SPG/EP-2 复合涂层防腐性能最佳。

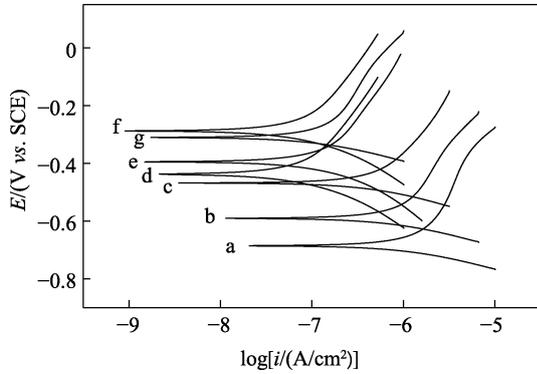


图 6 EP (a)、GO/EP (b)、PG/EP (c)、PANI/PG-EP (d) 和 SPG/EP-1~3 (e-g) 涂覆马口铁的极化曲线
Fig. 6 Polarization curves of EP (a), GO/EP (b), PG/EP (c), PANI/PG-EP (d) and SPG/EP-1~3 (e-g) coated tinplates

表 3 无涂层马口铁、纯 EP、GO/EP、PG/EP、PANI/PG-EP 和 SPG/EP-1~3 涂层马口铁的腐蚀参数

Table 3 Corrosion parameters of bare tinplate, pure EP, GO/EP, PG/EP, PANI/PG-EP and SPG/EP-1~3 coated tinplates

	E_{corr}/mV	$i_{corr}/(nA/cm^2)$	$\eta/\%$
无涂层马口铁	-0.882	37700	—
EP	-0.840	1080	97.10
GO/EP	-0.667	516	98.63
PG/EP	-0.591	465	98.77
PANI/PG-EP	-0.547	396	98.95
SPG/EP-1	-0.412	336	99.12
SPG/EP-2	-0.347	307	99.19
SPG/EP-3	-0.352	310	99.18

注: —表示无缓蚀效率, 此项为对比项。

2.8.2 复合涂层的 EIS 表征

图 7 是 EP、GO/EP、PG/EP、PANI/PG-EP 和 SPG/EP-1~3 涂层浸泡在质量分数 3.5% NaCl 溶液中 96 h 的 Nyquist 图和 Bode 图。Nyquist 曲线电容阻抗半径越大, 腐蚀效率越低。由图 7a Nyquist 曲线可见, EP 涂层的电容阻抗半径最小, GO/EP、PG/EP、PANI/PG-EP 和 SPG/EP-1~3 涂层的电容阻抗半径逐渐增大。其中, SPG/EP-2 涂层的电容阻抗半径最大。由图 7b Bode 曲线可见, EP 具有最低的低频阻抗 $|Z|_{0.01 Hz} = 1.25 \times 10^3 \Omega \cdot cm^2$; GO/EP、PG/EP、PANI/PG-EP 和 SPG/EP-1~3 复合涂层的低频阻抗均有所提高, PANI/PG-EP 复合涂层的低频阻抗提高了约 1 个数量级, SPG/EP-1~3 复合涂层的低频阻抗提高都大于 1 个数量级。其中, SPG/EP-2 复合涂层的

低频阻抗值 $|Z|_{0.01 Hz} = 1.07 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$, 提升了约两个数量级。由图 7c Bode 曲线可见, EP、GO/EP、PG/EP、PANI/PG-EP 涂层均显示了两个半弧, 表明腐蚀介质已经到达钢材表面, 而 SPG/EP-1~3 涂层均只有一个半弧, 表明腐蚀介质远没有到达钢材表面。综上所述, SPG 添加物均能改善 PG 的防腐性能, GO/EP、PG/EP 复合涂层防腐效果不如 PANI/PG-EP 复合涂层, 而 PANI/PG-EP 复合涂层防腐效果不如 SPG/EP-1~3 复合涂层。其中, SPG/EP-2 复合涂层的防腐性能相对来说最优。

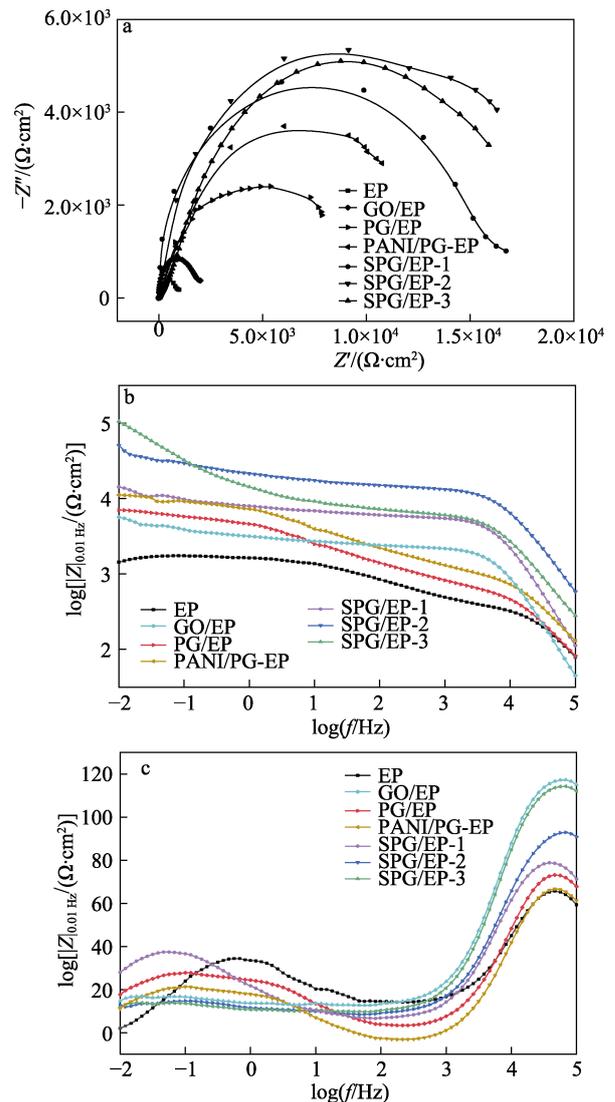


图 7 EP、GO/EP、PG/EP、PANI/PG-EP 和 SPG/EP-1~3 涂层在质量分数 3.5% NaCl 溶液中浸泡 96 h 的 Nyquist 和 Bode 图

Fig. 7 Nyquist and Bode curves of EP, GO/EP, PG/EP, PANI/PG-EP and SPG/EP-1~3 coatings after immersing in mass fraction 3.5% NaCl solution for 96 h

2.9 盐雾测试分析

图 8 是 EP、GO/EP、PG/EP、PANI/PG-EP 和 SPG/EP-1~3 涂覆的马口铁在盐雾实验 3、15 和 30 d

的照片。由图 8 可见, 盐雾处理 30 d 后, EP 涂层划痕周围有大量清晰可见的气泡和腐蚀产物, 这是因为涂层在固化时产生的缺陷(微孔和裂缝), 使其涂层阻隔性能变差, 降低了防腐性能。相比于 EP, 添加 GO 使涂层划痕处腐蚀产物和气泡数量减少,

添加 PG 和 PG/PANI 的涂层表面已无气泡和明显的腐蚀产物, 添加 SPG 的涂层表面无气泡, 腐蚀产物最少。其中, 添加 2% SPG 的涂层, 腐蚀产物最少, 防腐性能最佳。

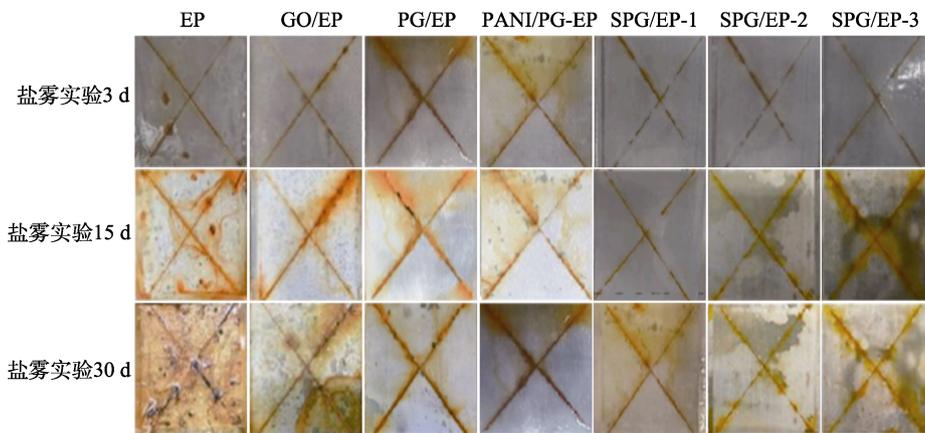


图 8 EP、GO/EP、PG/EP、PANI/PG-EP 和 SPG/EP-1~3 涂覆的马口铁在盐雾实验 3、15 和 30 d 的照片

Fig. 8 Photographs of EP, GO/EP, PG/EP, PANI/PG-EP and SPG/EP-1~3 coated tinsplates after salt spray test for 3, 15 and 30 d

2.10 防腐机理

SPG 复合材料能稳定分散达 30 d 且溶解性较好, 是因为将 PEI 功能化修饰在 GO 片层结构上, 削弱了 GO 中片层之间存在范德华力而引起团聚的现象, 且 PEI 的添加使 SPANI 存在于弱碱条件下, 使其稳定性和抗降解性增强^[23], 故 SPG 复合材料能较好地填补 EP 在固化过程中形成的缺陷(微孔或裂缝), 达到较好的防腐效果。SPG 复合材料防腐涂层疏水性有所提高是因为 SPANI 自身稳定性和导电性较优异, 能使金属失活, 可帮助 EP 涂层在钢表面的均匀形成, 且具有磺酸基团, 水溶性很强^[24], 能均匀分散在水性环氧树脂中, 疏水性的提高可减少钢材与腐蚀介质之间的接触, 增强防腐性能。电化学和盐雾测试表明, SPG 复合材料防腐涂层的防腐性能有显著提高, 因为 PG 和 SPANI 之间存在较强的 π - π^* 相互作用, 使 SPG 复合材料处于稳定状态, 且 PG 表面的活性位点与 SPANI 表面的功能磺酸基团具有协同作用, 有利于 PG 在溶剂中的分散, 能形成物理屏障有效阻止电解质的侵入。

3 结论

(1) 通过 FTIR 和 XRD 表征证明 SPANI 和 PG 成功复合, 且 XRD 结果表明, 磺化聚苯胺的加入可增大 PG 的层间距。

(2) 通过水分散性、溶解度和水接触角测试表明, PG/PANI 材料静置 30 d 会发生沉降现象, 溶解度为 10.63%, 接触角为 89.5°; 而 SPG 复合材料不会出现沉降, 溶解度可达 15.17%, 水接触角为 106.2°。

(3) 添加 2% SPG 的复合涂层, Nyquist 曲线显示出较大的阻抗半径, 腐蚀效率可达 99.19%, 与 PANI/PG-EP 涂层相比, SPG/EP-2 涂层的低频阻抗值为 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}} = 1.07 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 提高了约 1 个数量级; 腐蚀电流密度从 396 nA/cm² 减小至 307 nA/cm²; 腐蚀电压从 -0.547 mV 升高至 -0.347 mV。

(4) 添加 2% SPG 的水性环氧涂层在盐雾实验中保持 30 d 无气泡, 轻微生锈, 且该涂层具有极佳的物理性能(附着力 0 级、铅笔硬度 2H、吸水率 4.95%)。综上可知, 磺化后的复合涂层的防腐性能有所提高。其中, 添加 2% SPG 的水性环氧涂层耐腐蚀性和理化性能最优, 使钢构涂层可以达到长期防腐的效果。

(5) 研究结果表明, 添加的纳米材料在涂层中的分散性对防腐性有至关重要的影响。未来可继续对纳米材料分散性进行研究, 也可从涂层的附着力、导电性等方向研究水性环氧涂层的防腐性能。

参考文献:

- [1] OLAJIRE A A. Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 269: 572-606.
- [2] RODRIGUES R, STÉPHANE G, GANCE J, *et al.* Reinforced concrete structures: A review of corrosion mechanisms and advances in electrical methods for corrosion monitoring[J]. Construction and Building Materials, 2021, 269: 121240.
- [3] GEIM A K. Graphene: Status and prospects[J]. Science, 2018, 324(5934): 1530-1534.
- [4] WU J, PISULA W, KLAUS M. Graphenes as potential material for electronics[J]. Chemical Reviews, 2017, 107(3): 718-747.