

水性聚苯胺微乳液及其防腐涂料研究

黄美荣, 杨海军, 李新贵

(同济大学材料学院混凝土材料研究实验室材料化学研究所, 上海 200092)

摘要:利用改进的新型微乳液聚合法合成了聚苯胺水性微乳液, 该微乳液不经破乳可直接应用于金属防腐涂料。将其与环氧树脂的共混乳液作为底漆、与环氧树脂面漆复合后, 可制备出性能优良的水性金属防腐涂料。该复合涂层能将裸露钢板的平衡开路电位提高 235mV 左右, 在自来水中至少可浸泡 3 个月不起泡、不生锈, 是一种环境友好型绿色涂料。

关键词:聚苯胺; 水性涂料; 防腐涂料

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

水性涂料具有无色、无味、无毒、低粘度、快干、透明感强、高固含量、无有机挥发物、成本低、来源广、可用水稀释和清洗、对操作要求相对较宽等特点, 这是其它溶剂型涂料所不具备的。近年来, 由于人们对环境保护的日益关注, 许多国家相继颁发了有关控制挥发性有机化合物(VOC)的法令, 环保法规不断强化, 促使涂料工业加速向 4 个方向发展, 即水性涂料、粉末涂料、高固体分涂料和辐射固化涂料, 其中由于溶剂价格的上涨以及环境保护法规的限制使得以水作溶剂的水性涂料成为涂料发展的一个热点。^[1]

聚苯胺作为一种导电高分子材料, 由于原料便宜、合成简便及抗氧化性能、防腐性能优良等特点, 在许多方面有着广泛的应用前景。目前国外已经研究并开发出多种聚苯胺防腐涂料, 并已商业化, 如 CORRPASSIVTM、ORMECONTM、VersiconTM 和 CorepairTM 等^[2~9]。但是这些产品都是溶剂型涂料, 在使用时由于溶剂的挥发会污染环境。本文将自行合成的聚苯胺水性微乳液直接与环氧树脂共混复合, 试图在不使用任何有机溶剂的前提下配制出水性防腐涂料, 并从两个途径考察了对金属的防腐能力。

1 试验部分

收稿日期: 2004-08-30

作者简介: 黄美荣, 女, 1963 年生, 教授, 主要从事功能高分子材料研究。

1.1 试验原料

苯胺: 分析纯; 十二烷基硫酸钠(SDS): 化学纯; 过硫酸铵(APS): 分析纯; 十二烷基苯磺酸(DBSA): 化学纯; 618 环氧树脂(EP); 固化剂: C-2 环氧树脂固化剂。其它试剂均为市售产品, 使用前未经任何处理。

1.2 聚苯胺水性微乳液的制备方法

将一定量的乳化剂 SDS 和氧化剂 APS 加入到一定量的酸性水溶液反应介质中, 搅拌 1h 左右, 配制成乳化剂与氧化剂的混合溶液。取一定量的苯胺单体配成相应的酸性水溶液, 将其按照不同的比例分两批滴加到上述混合溶液中, 两批之间的间隔时间约为 1h, 滴速保持在 1 滴/min。滴毕, 在 20℃ 搅拌反应 24h, 即得聚苯胺水性微乳液。将该乳液用丙酮破乳、洗涤数遍后再用去离子水清洗, 即得聚苯胺颗粒粉末。

1.3 聚苯胺微乳液及颗粒粉末的表征

将一定量的聚苯胺微乳液按 1:10 用去离子水稀释后, 在 25℃ 用乌氏粘度计(0.6~0.7mm)测量其流出时间, 以表征微乳液的相对粘度。将一定量的聚苯胺颗粒粉末溶解在浓硫酸中, 利用 0.6~0.7mm 的乌氏粘度计在 25℃ 下测量其特征粘度。将一定量的聚苯胺颗粒粉压制成一定厚度的圆片,

利用 UT70A 型数字万用表测量其电导率。将一定量的聚苯胺颗粒粉末置于试样架上,利用 D/max 2550 型 X 射线衍射仪测试其结晶性能。

1.4 聚苯胺水性微乳液防腐性能测试

首先将钢板用锉刀进行机械法除锈,再用 0 号砂纸打磨至表面平整,达到 Si2 级。然后用丙酮对钢板进行除油处理,以提高涂料的附着力。分别用聚苯胺水性微乳液、聚苯胺水性微乳液/EP 混合乳液和环氧树脂乳液为涂料,以不同的复合方式涂刷在钢板上,100℃下烘烤 7 天,待干燥后将钢板浸入自来水中,以铂电极作为参考电极,用 PHS-2C 型数显酸度计测试钢板的开路电位随时间的变化,从而评价其防腐性能。

2 结果与讨论

2.1 基料选择

基料是涂料的主要组成部分,是获得良好力学性能的关键,同时,基料的选择也影响到涂料的物理屏蔽性能从而间接影响涂料的防腐性能。因此,选择合适的基料是制备良好性能涂料的关键所在。在三大通用型热固性树脂(环氧树脂、酚醛树脂和不饱和聚酯树脂)中,环氧树脂以其独特的分子结构(含有环氧基,以及羟基、醚键等活性基团和极性基团)而具有许多优异的性能。同时,它还能被许多的固化剂进行固化,从而可得到各种不同性能的涂料,配方设计非常灵活。在水性涂料中,环氧树脂系涂料具有很高的附着力和耐腐蚀性能,且聚结剂、辅料用量较少,相对安全性较好,它同时兼有溶剂型环氧涂料诸多的优点。水性环氧涂料在 20℃,

75%相对湿度下,一般 2h 就可达到表面指触干;最低固化温度为 0℃;可与水性丙烯酸涂料或溶剂型涂料配套使用;溶剂挥发少,属环境友好型材料。故选用环氧树脂作为涂料的基料,选用能溶于水的固化剂(多胺类)来固化环氧树脂,达到减少使用乳化剂的目的。

而利用环氧树脂制备水性涂料通常有两种方式:(1)对环氧树脂改性,在分子链上接亲水性的基团,制备自乳化环氧树脂。这种方法所制备的乳液非常稳定,但是,由于要对环氧树脂进行改性,因此制备过程复杂,不利于降低成本。(2)利用乳化剂进行乳化制备环氧树脂乳液。这种方法在一定的条件下也能制备稳定的环氧树脂乳液,而且由于采用乳化剂进行乳化,在很多情况下都能实现,便于推广使用。因此,本研究采用水乳化环氧树脂体系。

2.2 聚苯胺水性微乳液选择

将单体分批滴加到氧化剂和乳化剂 SDS 形成的水性微乳液体系中,在不同的酸介质体系中合成出纳米聚苯胺微乳液。微乳液性能及由其破乳后所获得的纳米粒子性能见表 1。可见除了在乙酸溶液中外,在盐酸、磷酸、硫酸和 DBSA 稀水溶液中均可合成出性能稳定的微乳液,放置至少半年不分层,且乳液粘度较低,流动性较好。尤其在盐酸、磷酸情况下,不仅可以制得墨绿色的稳定的聚苯胺微乳液,而且乳液体系相对粘度较低,易于后续的涂料混合加工。相应地,其破乳后获得的纳米聚苯胺的产率、分子量和导电性都较高。因此,由该法合成的纳米聚苯胺有望用于高性能防腐涂料。

表 1 不同的酸介质体系中合成的聚苯胺纳米微乳液

酸种类	聚苯胺微乳液			聚苯胺纳米颗粒		
	颜色	稳定性	相对粘度	产率 /%	特性粘数 /dL·g ⁻¹	导电率 /S·cm ⁻¹
HCl	墨绿色	稳定	1.008	72.24	1.3	0.138
H ₃ PO ₄	墨绿色	稳定	1.007	69.4	1.2	0.056
H ₂ SO ₄	黄绿色	稳定	1.005	44.2	1.1	0.010
DBSA ¹⁾	黄绿色	稳定	1.013	31.2	0.74	0.018
CH ₃ COOH	棕色	稳定	1.011	9.2	0.19	0.001

注 1):DBSA 为十二烷基苯磺酸。

微乳液聚合中,水溶液中的酸作为聚苯胺的掺杂物质,其离解能力将直接影响到聚苯胺分子链的

排列。这样除了对电导率产生影响外,掺杂剂还可能在分子链间起到小分子的增塑作用^[10],进而影响到聚苯胺的结晶性。各种不同酸的微乳液中合成的聚苯胺颗粒 WAXD 图谱见图 1。从图 1 可以看出,这几种酸掺杂所得的聚苯胺的结晶性从大到小依次为:DBSA>H₂SO₄>H₃PO₄>HCl。

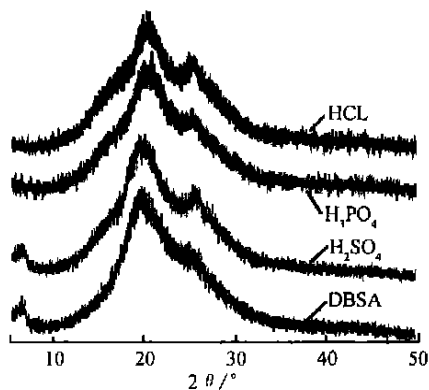


图1 各种不同酸的微乳液中合成的聚苯胺颗粒 WAXD 图谱

可见,DBSA 掺杂所得的聚苯胺的结晶性最好,这主要是由于 DBSA 的增塑作用引起的。众所周知,DBSA 作为一种有机酸,既可以作为掺杂剂,也可以作为乳化剂,虽然其酸性较弱,但是由于其独特的结构,可以参与胶束的形成,与聚苯胺分子链的接触机会较多,非常容易掺杂到分子链中,然后,由于其乳化作用,可以使聚苯胺分子链产生一定程度的规整排列,因此可以提高聚苯胺的结晶性。H₂SO₄ 和 H₃PO₄ 由于其酸根阴离子的空间位阻作用影响了聚苯胺分子链的整齐排列,因此其结晶性不如 DBSA 掺杂的。稀 HCl 与稀 H₂SO₄ 相比由于酸浓度不够,生成的产物不能进行足够的掺杂,因此其结晶性不高。

DBSA 分子量较大,而且较稳定,因此由它所掺杂的聚苯胺也较稳定,不易因为温度变化等不利因素而变化,由其制备的涂料的使用寿命较长,故本文以在 DBSA 水溶液中合成的纳米聚苯胺微乳液为例研究其防腐性能。

2.3 聚苯胺水性涂料的防腐性能

采用开路电位法来衡量涂料的防腐性能。利用达到平衡后的开路电位大小来估计涂料防腐性能的优劣,开路电位高,则防腐性能好。将合成的聚苯胺水性微乳液直接与环氧树脂乳液共混均匀,

用以下几种不同的方式涂刷在钢板上,记录的开路电位随时间的变化见图 2。

方式 1:空白试样,不进行任何涂刷;

方式 2:将聚苯胺水性微乳液直接与环氧树脂乳液共混后涂刷;

方式 3:仅涂刷一层聚苯胺水性微乳液;

方式 4:仅涂刷一层聚环氧树脂乳液;

方式 5:先将聚苯胺水性微乳液直接涂刷,再在其上涂刷一层环氧树脂乳液;

方式 6:在方式 2 的基础上再涂刷一层环氧树脂乳液。

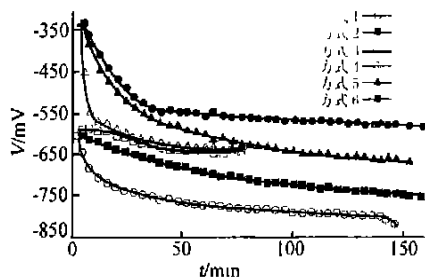


图2 各种涂装方式下的聚苯胺水性涂料在自来水中的开路电位随浸泡时间的变化

从图 2 可看出,无论以何种方式涂装的钢板,其开路电位均比无涂装的裸露钢板高,表明这些涂料对钢板均具有一定的防腐功效。若从起始电位考虑,图 2 中的 6 条开路电位曲线明显可分为两组:无环氧树脂面漆组(即方式 1、2、3)和有环氧树脂面漆组(即方式 4、5、6),且后者的起始开路电位明显高于前者,显示出了环氧树脂原有的防腐能力,它能在最初阶段有效地阻碍腐蚀介质以及腐蚀产物的扩散。然而,随着浸泡时间的延长,腐蚀介质逐渐扩散进入涂层并与钢板接触腐蚀,使得这两组曲线开路电位均逐渐下降并达到某一平衡值,而且起始开路电位高的下降幅度也大。显然,最终的防腐性能应该由平衡开路电位值决定。仅涂刷一层聚苯胺水性微乳液与仅涂刷一层聚环氧树脂乳液具有同样的平衡开路电位值(图 2,方式 3 和 4),说明了两组具有相似的金属防腐能力。而方式 5 的平衡开路电位略低于它们,这主要是由于方式 5 中 PAN 微乳液作底漆时与钢板的附着力差,在腐蚀介质的作用下很容易脱落失效。方式 6 的平衡开路电位最高,可达 -550mV(vs. Pt),与裸露钢板的平衡开路电位 -817mV 相比提高了 235mV,显

示出了最好的防腐性能。这主要有两方面的原因,一方面,在由聚苯胺微乳液和环氧树脂乳液混合而成的底漆中,其中的环氧树脂能有效地提高底漆与钢板的附着力,减少腐蚀介质对钢板的腐蚀作用;而其中的聚苯胺能有效地提供防腐作用。另一方面,覆盖在底漆上的面漆具有一定的屏蔽作用,可阻碍腐蚀介质和腐蚀产物在涂层中扩散,使防腐性能进一步提高。因此,首先用聚苯胺微乳液和环氧树脂乳液的共混乳液涂刷成底漆,然后在其上面覆盖一层环氧树脂面漆,这种涂装方式具有最佳的防腐性能。

表 2 给出了各种涂装方式下的涂料和钢板在

表 2 各种涂装方式下聚苯胺水性涂料的防腐性能

编号	涂装方式	平衡电位 /mV	起泡时间	生锈时间	脱落时间
方式 1	裸露钢板无涂料	-817		60min	
方式 2	PAN+EP	-744	30d	31d	60d
方式 3	PAN	-664		120min	6min
方式 4	EP	-643	>90d	30d	>90d
方式 5	PAN//EP	-635	130min	1d	>90d
方式 6	PAN+EP//EP	-582	>90d	>90d	>90d

3 结论

(1)以 DBSA 为酸性介质通过改进的微乳液聚合合法合成的纳米聚苯胺水性微乳液可以直接用作金属防腐涂料。

(2)以聚苯胺水性微乳液与环氧树脂共混形成的乳液作为底漆、以环氧树脂乳液作为面漆的涂装方式,可以获得最佳的防腐性能,其防腐性能明显优于纯环氧树脂或纯聚苯胺涂层的。

参考文献:

[1] 夏正斌,涂伟萍. 水性金属防护涂料的研究进展[J]. 材料保护, 2003, (4): 5~8.

[2] Ikkala O, Jussila M, Talo A, et al. Corrosion resistant coatings[P]. US Pat.: 6500544, 2002-12-31.

[3] Dewayne K M, Glenn M T, Ralph V R P, et al. Polyaniline coating composition[P]. Eu Pat: 1258513, 2002-11-20.

[4] Geer, Steven K, et al. Method for applying a coating that acts as an electrolytic barrier and a cathode corrosion prevention system[P]. US Pat: 20020195592, 2002-12-

水中的浸泡情况。可以看出,纯聚苯胺微乳液可以将钢板的生锈时间从 60min 提高到 120min,增加了 2 倍,但是由于 PAN 的附着力差,而且其中的乳化剂易于在水中溶解,致使其在浸泡 6min 后涂层就出现了部分溶解脱落现象。为了提高 PAN 微乳液底漆的附着力,我们将 PAN 微乳液与环氧树脂进行共混复合,成功地将生锈时间提高到 31 天,优于纯环氧树脂涂层的性能。再在其上施加一层环氧树脂面漆,防腐性能进一步提高,在自来水中至少浸泡 90 天,既不起泡,也不生锈。因此,所合成的聚苯胺微乳液在水性金属防腐领域具有较大的应用潜力。

26.

[5] Wessling B, Posdorfer J. Corrosion prevention with an or-
ganic metal (polyaniline): corrosion test results[J]. Elec-
trochimica Acta, 1999, 44: 2139~2147.

[6] Posdorfer J, Wessling B. Corrosion protection by the or-
ganic metal polyaniline; results of immersion, Volta po-
tential and impedance studies [J]. Fresenius J Anal
Chem, 2000, 367: 343~345.

[7] Wessling B, Posdorfer J. Nanostructures of the dispersed
organic metal polyaniline responsible for macroscopic effects
in corrosion protection[J]. Synthetic Metals, 1999, 102:
1400~1401.

[8] Wang J G. Polyaniline coatings: anionic membrane nature
and bipolar structures for anticorrosion[J]. Synthetic Met-
als, 2002, 132: 53~56.

[9] Li P, Tan T C, Lee J Y. Corrosion protection of mild
steel by electroactive polyaniline coatings [J]. Synthetic
Metals, 1997, 88: 237~242.

[10] Han M G, Cho S K, Oh S G, et al. Preparation and
characterization of polyaniline nanoparticles synthesized
from DBSA micellar solution[J]. Synthetic metals, 2002,
126: 53~60.

Studies on Waterborne Polyaniline Microlatex and its Coating for Metal Protection

HUANG Mei-rong, YANG Hai-jun, LI Xin-gui

(Institute of Materials Chemistry, Laboratory of Concrete Materials Research, College of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A waterborne polyaniline microlatex is synthesized by a new modified microemulsion polymerization and the resulting microlatex could be applied as a coating for metal protection without further demulsification. A waterborne metal corrosion-resistant coating with good performance has been assembled using a mixture of the polyaniline microlatex with an epoxy emulsion as a prime coating, and a pure epoxy emulsion as a surface coating. The composite coating could enhance the open-circuit potential of a mild steel panel to circa 235mV comparing with that of the bare ones. They have not become blistered or rusted when they are exposed in tap-water for at least 3 months. It is indicated that the polyaniline microlatex is a sort of environmental friend coating.

Keywords: Polyaniline; Waterborne coating; Corrosion-resistant coating

(上接第 15 页)

参考文献:

- [1] Mehmet Esen, Aydin Durmus, Ayla Durmus. Geometric design of solar-aided latent heat store depending on various parameters and phase change materials [J]. Solar Energy, 1998, 62(1): 19~28.
- [2] Kaygusuz K, Ayhan T. Experimental and theoretical investigation of combined solar heat pump system for residential heating [J]. Energy Conversion and Management, 1999, 40: 1377~1396.
- [3] Yagi J, Akiyama T. Storage of thermal energy for effective use of waste heat from industries [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1995, 48: 793~804.
- [4] Amar M Khudhair, Mohammed M Farid. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials [J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45: 263~275.
- [5] Hadjieva M, Stoykov R, Tz Filipova. Composite salt-hydrate concrete system for building energy storage [J]. Renewable Energy, 2000, 19: 111~115.
- [6] 张正国, 文磊, 方晓明. 复合相变储热材料的研究与发展[J]. 化工进展, 2003, 22(5): 462~465.
- [7] 李爱菊, 张仁元, 柯秀芳. $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ 定形复合储热材料的性能研究[J]. 材料开发与应用, 2003, 18(6): 21~23.
- [8] 张东, 周剑敏, 吴科如. 相变储能复合材料及其电力调峰功能分[J]. 华东电力, 2003, 9: 27~30.
- [9] 王福海, 陈溥, 潘熙祥, 等. 硬脂酸及脂肪酸衍生物生产工艺[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1991.

Study on the Long-term Chemical Stability of the Organic/inorganic Phase-changing Composites for Energy Storage

XIAO De-yan, ZHANG Dong, TIAN Sheng-li

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this paper, the long term stability of porous media based phase-changing composites is investigated by means of fourier transformation infrared spectrum analysis (FTIR). The infrared spectra of lauric acid contained in the phase-changing composites that underwent more than one year of phase-changing cycles were tested and analyzed in comparison with those of sodium laurate and pure lauric acid which did not undergo any phase-changing cycle. The results show that all absorption peaks of the functional groups and chemical bonds of lauric acid still exist, which suggests that the chemical structure of lauric acid did not change after such a long time of phase-changing process in porous media. So it is concluded that the lauric acid, as organic phase-changing material, is chemically compatible with the porous media, and the phase-changing composites have long term chemical stability.

Keywords: Phase change materials; Porous medium; Fourier transformation infrared spectrum analysis (FTIR); Chemical stability