http://pmse.scu.edu.cn

植酸/聚间苯二胺修饰纳米SiO_2制备水性环氧复合涂层及其防腐性能

黄小庆，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：以溶胶凝胶法制备了γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷（KH560）改性SiO_2（f-SiO_2）；将间苯二胺（mPD）原位聚合制备的聚间苯二胺（PmPD）共价接枝在f-SiO_2表面，制得（PmPD-SiO_2）；最后，通过分子间作用力将植酸（PA）与PmPD-SiO_2结合制得PA/PmPD-SiO_2复合材料，用于制备水性环氧复合涂层。采用红外光谱、热失重分析和X射线光电子能谱表征了产物结构，通过扫描电镜、电化学和盐雾试验对涂层的防腐性能进行分析。结果表明，当添加质量分数为0.5%的PA/PmPD-SiO_2时，涂层附着力0级、铅笔硬度3H、耐冲击45 kg·cm，缓蚀效率为97.2%，耐腐蚀性最佳；腐蚀电流密度较纯水性环氧树脂（WEP）涂层缩小了36倍，低频阻抗模量较纯WEP涂层提升了2个数量级。

关键词：纳米SiO_2；植酸；聚间苯二胺；水性环氧树脂；金属腐蚀
中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）01-0034-11

金属腐蚀无处不在，因金属腐蚀带来的巨大经济损失和安全隐患一直是世界各国关注的核心问题，目前用来提高金属耐蚀性的防护手段有金属合金化、阳极保护、阴极保护和涂层保护[1]等。其中，聚合物涂层具有适用范围广、防腐效果显著和材料成本低等特点，应用最为广泛。常见的聚合物涂层有聚氨酯、丙烯酸酯和环氧树脂等[2-4]。

环氧树脂因其高度交联的刚性节段和大分子结构[5]，在金属表面表现出良好的附着力和优异的耐蚀性。溶剂型环氧树脂在固化过程中会排放大量的挥发性有机化合物（VOCs），严重影响生态环境。随着人们对环境保护的日益重视，水性环氧树脂（WEP）逐渐取代溶剂型环氧树脂，但WEP中的大量亲水侧基和固化时产生的孔隙会加速腐蚀介质的渗透，影响涂层的防腐效果。二氧化硅（SiO_2）作为一种常见的纳米填料，具有热稳定性和耐化学性[6]，可与金属表面络合形成金属—O—Si键，增强两者之间的交联密度，但SiO_2的高表面能使其在涂层中易团聚沉降，需对其分散性进行改善。Jia等将不同摩尔比的原硅酸四乙酯（TEOS）与γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷（KH560）加入环氧树脂中，制备了SiO_2环氧涂层，当摩尔比为1:2时，涂层的防腐性能最为优异[7]。聚间苯二胺（PmPD）具有多孔结构、环境友好和机械稳定等特点[8]，在防腐涂层中，PmPD通过提供正电荷增强离子电阻，能阻止H_3O^+迁移到阴极区域，抑制金属腐蚀反应。Zhang等通过π-π作用制备的聚间苯二胺封装石墨烯，与环氧树脂良好相容，电化学测试表明聚间苯二胺为涂层提供了长久的耐蚀性[9]。植酸（PA）是一种广泛存在于植物种子和谷物中的物质，具有6个磷酸基团，带负电，与金属离子有强螯合能力，可以在金属表面形成保护膜，常用做防腐涂层中的缓蚀剂。

基于此，本文选择PmPD作为连接PA与环氧基改性纳米SiO_2（f-SiO_2）的桥梁，利用PmPD的导电性和PA的强螯合能力在金属表面形成保护层，并且f-SiO_2的链状结构使其与聚合物基体有

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0264
收稿日期：2023-03-10
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51973001）；安徽省科技计划重点项目（1704a0902018）
通讯联系人：杨建军，主要从事水基高分子材料研究，E-mail：andayjj@163.com

更好的相容性。f-SiO_2通过开环反应与PmPD接枝，再将PA与PmPD-SiO_2通过静电吸引和氢键作用制得PA/PmPD-SiO_2复合材料，将添加该复合材料的水性环氧涂料应用于金属基材表面，以期能增强涂层的附着力和耐腐蚀性。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

水性环氧树脂F0704、水性环氧固化剂F0705：均为工业级，深圳吉田化工有限公司；TEOS、KH560、间苯二胺（mPD）、PA：均为分析纯，上海阿拉丁科技股份有限公司；丙酮、氯化钠：均为分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；无水乙醇、氢氧化铵、过硫酸铵（APS）：均为分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司；去离子水：实验室自制。

傅里叶变换红外光谱仪：Nexus-870，美国Nicolet仪器公司；同步热分析仪：STA449F3，德国耐驰仪器制造有限公司；X射线光电子能谱仪：Escalab-250，美国Thermo-VG Scientific公司；扫描电子显微镜：Regulus-8230，日本Hitachi公司；铅笔硬度计：QHQ，深圳速德瑞科技有限公司；接触角测试仪：DSA10-MK2，德国KRUSS公司；冲击实验机：KX-DB-501，上海魅宇仪器科技有限公司；附着力测试仪：QFH，上海魅宇仪器科技有限公司；电化学工作站：CHI660E，上海辰华仪器有限公司；盐雾试验机：LX-60，上海魅宇仪器科技有限公司。

1.2　植酸/聚间苯二胺修饰纳米SiO_2复合材料的制备

1.2.1　f-SiO_2的制备：采用溶胶凝胶法制备f-SiO_2。将2.6 g TEOS，60 mL无水乙醇和20 mL去离子水加入三颈烧瓶，磁力搅拌下80 ℃预热30 min，用$NH_3 \cdot H_2O$调节pH到8，50 ℃反应12 h。将0.568 g KH560加入上述硅溶胶中，55 ℃磁力搅拌6 h，用去离子水、无水乙醇洗涤离心数次，将白色产物在100 ℃真空干燥12 h，得到f-SiO_2。

1.2.2　PmPD-SiO_2的制备：将0.5 g mPD添加到50 mL（0.6 mol/L）的$NH_3 \cdot H_2O$溶液中，超声处理30 min；将1.582 g APS与20 mL去离子水混合搅拌20 min，制备引发剂溶液。在冰水浴搅拌下将引发剂溶液滴加至mPD分散液中，30 ℃反应6 h，将悬浮液离心，去离子水和无水乙醇反复洗涤，除去未

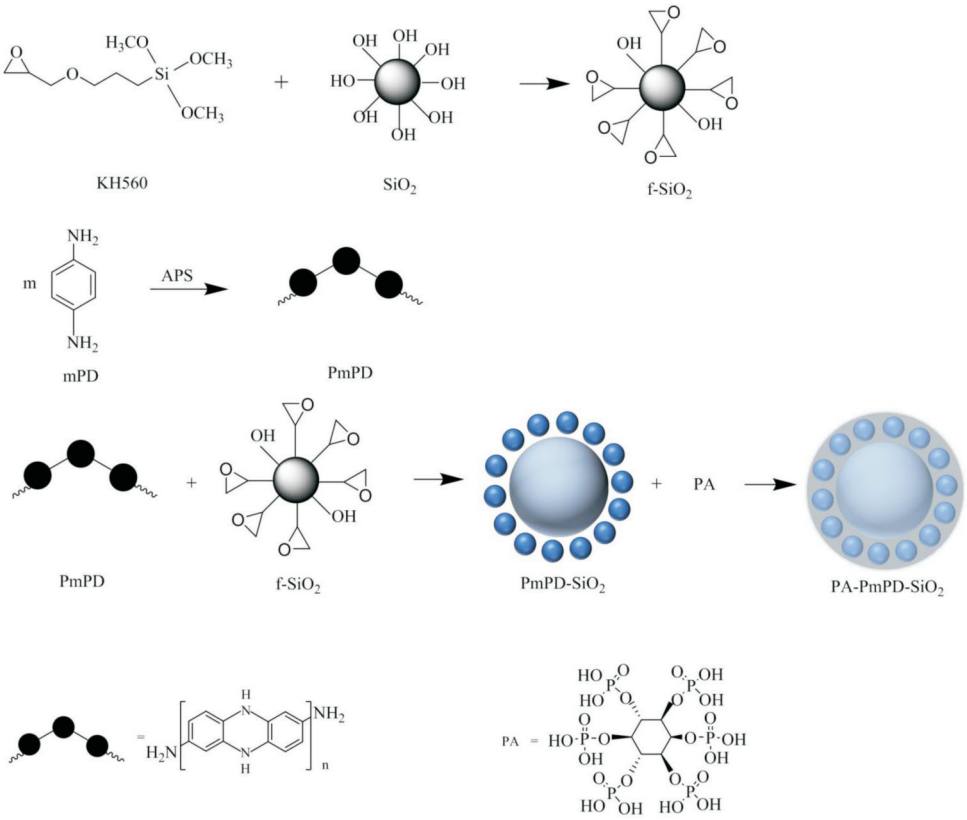


Fig. 1　Synthesis route of PA/PmPD-SiO_2 composites

反应的低聚物，所得棕黑色产物在70 ℃干燥8 h，得到PmPD。

将0.2 g f-SiO_2溶于50 mL丙酮中，超声处理30 min，形成均匀分散液；称取0.25 g PmPD分散于20 mL丙酮，将含PmPD的丙酮溶液加入f-SiO_2分散液中，80 ℃磁力搅拌反应10 h；去离子水洗涤离心数次，70 ℃干燥得到PmPD-SiO_2。

1.2.3 PA/PmPD-SiO_2的制备：取0.3 g PmPD-SiO_2分散至50 mL去离子水中，在搅拌下加入1.5 mL PA，超声处理15 min后在70 ℃磁力搅拌下反应8 h；去离子水洗涤至上清液呈中性，60 ℃下干燥得到PA/PmPD-SiO_2。合成路线如Fig.1所示。

1.3 PA/PmPD-SiO_2改性水性环氧涂料的制备

称取一定量的PA/PmPD-SiO_2分散于去离子水中，制备30 mg/mL的PA/PmPD-SiO_2水分散液，按Tab.1配方将不同质量的填料（0.5% PmPD-SiO_2，0.3% PA/PmPD-SiO_2，0.5% PA/PmPD-SiO_2和0.7% PA/PmPD-SiO_2，此含量是指填料占WEP和固化剂总质量的质量分数）加入4 g F0704型水性环氧树脂中，超声处理30 min，再加入2 g F0705型水性环氧固化剂，高速分散机搅拌20 min，旋转蒸发除去过量溶剂，即得水性环氧复合涂料，分别命名为PDNS-WEP，PPDNS-WEP3，PPDNS-WEP5和PPDNS-WEP7。按照上述方法还制备了纯WEP涂料作为对照组，记为WEP。采用砂纸对Q235钢板进行预处理，将制备的环氧复合涂料用线棒涂布器涂覆在处理好的Q235钢板上，涂膜厚度约为100 μm，于70 ℃烘箱中干燥固化。

1.4 测试与表征

1.4.1 红外光谱（FT-IR）分析：采用溴化钾（KBr）压片法对f-SiO_2，PmPD，PmPD-SiO_2和PA/PmPD-SiO_2样品制样，并用红外光谱仪进行透射光谱分析。分辨率2 cm^{-1}，测试范围500~4000 cm^{-1}。

1.4.2 热失重分析：利用同步热分析仪对干燥后的f-SiO_2，PmPD-SiO_2和PA/PmPD-SiO_2样品进行热失重分析。控制升温速度为20 ℃/min，在N_2条件下，测试温度范围为30~800 ℃。

1.4.3 X射线光电子能谱（XPS）分析：采用XPS对f-SiO_2，PmPD-SiO_2和PA/PmPD-SiO_2样品表面元素的化学结合状态进行分析。

1.4.4 扫描电子显微镜（SEM）分析：利用液氮对涂层样品进行脆断，将脆断后的样品黏附到导电胶带上，并喷涂Au层10 s，利用超高分辨扫描电子显微镜（加速电压为15 kV）观察脆断面微观形貌。

1.4.5 水接触角分析：采用表面平整的涂膜进行水接触角测试，每个涂膜测试3次，取其中间值。

1.4.6 涂层性能分析：涂膜的耐冲击强度、铅笔硬度以及附着力分别按照国标GB/T 1732-1993，GB/T 6739-1996和GB/T 9286-1998进行测试。涂膜的吸水率是将固定质量的涂膜在去离子水中浸泡24 h后，取出分别称量其质量，吸水率根据式(1)进行计算

$$Q=\frac{M-m}{M} \tag{1}$$

式中：Q——吸水率，%；M——吸水后涂膜样品的质量，g；m——吸水前涂膜样品的质量，g。

1.4.7 电化学性能测试：电化学测试采用三电极系统在质量分数3.5% NaCl溶液中测试涂层的电化学阻抗谱（EIS）和动电位极化曲线。将涂有涂层样品的马口铁作为工作电极（测试面积1 cm^2，背面用油溶性重防腐环氧树脂封装），饱和甘汞电极作为参比电极、铂电极作为对电级，采用电化学工作站进行测试，并通过Zsimp Win软件拟合分析相关数据。

1.4.8 涂层耐盐雾性测试：将制得的水性环氧涂料涂覆在打磨后的Q235钢板上，并进行画“×”处

Tab. 1 Formulation of waterborne epoxy composite coatings

Sample	*m*(WEP)/g	*m*(Curing agent)/g	*m*(Filler)/g	*m*(H_2O)/g
WEP	4	2	0	0
PDNS-WEP	4	2	0.03	1
PPDNS-WEP3	4	2	0.018	0.6
PPDNS-WEP5	4	2	0.03	1
PPDNS-WEP7	4	2	0.042	1.4

理，再置于盐雾试验箱中进行盐雾老化实验。以质量分数5%的NaCl溶液作为喷雾溶液，喷雾箱温度应保持在35 ℃上下，采用连续性喷雾方式。

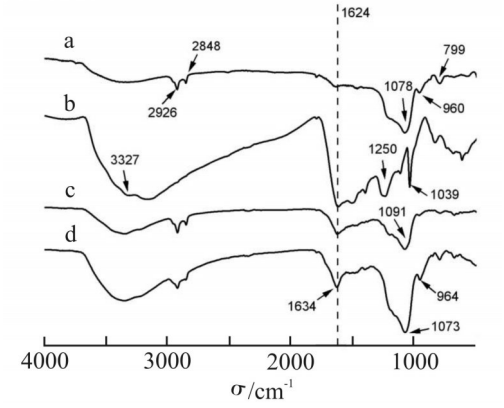


Fig. 2 FT-IR spectra of (a)f-SiO_2, (b)PmPD, (c)PmPD-SiO_2 and (d) PA/PmPD-SiO_2

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

如Fig.2(a)所示，在1078 cm^{-1}和799 cm^{-1}处出现SiO_2中Si—O—Si反对称伸缩振动峰和Si—O对称伸缩振动峰，960 cm^{-1}处出现环氧基中C—O—C的特征吸收峰，2926 cm^{-1}和2848 cm^{-1}处出现亚甲基的伸缩振动峰，表明成功制备出f-SiO_2。如Fig.2(b)所示，PmPD的典型峰出现在3327 cm^{-1}（仲胺基的N—H伸缩振动）、1039 cm^{-1}（C—N的伸缩振动），1624 cm^{-1}（醌亚胺的C—C伸缩振动）和1250 cm^{-1}（芳香胺的C—N伸缩振动）[10]。如Fig.2(c)所示，用PmPD修饰后，2926 cm^{-1}和2848 cm^{-1}处亚甲基的伸缩振动峰和1624 cm^{-1}处醌亚胺的C—C伸缩振动峰保持不变，960 cm^{-1}处的环氧基中C—O—C的特征吸收峰明显减弱，表明PmPD成功接枝到二氧化硅表面。如Fig.2(d)所示，出现的新峰分别是1634 cm^{-1}处的P—O—H特征吸收峰、1073 cm^{-1}处的P=O特征吸收峰和964 cm^{-1}处的P—O—C特征吸收峰[11]，表明PA/PmPD-SiO_2的成功合成。

2.2 热失重分析

Fig.3是f-SiO_2，PmPD-SiO_2和PA/PmPD-SiO_2的热失重曲线。由式(2)可得，f-SiO_2的失重率为8.8%，PmPD-SiO_2的失重率为7.6%。PA/PmPD-SiO_2的失重率为10.7%。f-SiO_2，PmPD-SiO_2和PA/PmPD-SiO_2在130 ℃的失重归因于样品表面吸附水分的蒸发，PA/PmPD-SiO_2较高的质量损失可归因于PA的亲水结构。在170~330 ℃间f-SiO_2的失重可能是表面含氧基团的热分解；在280~400 ℃间PmPD-SiO_2的失重可归因为氨基和PmPD链中苯/醌类单元的热分解[12]。与PmPD-SiO_2相比，PA/PmPD-SiO_2的质量损失有一定程度的增加，可能是PA分子高温下的热分解，进一步证明PA/PmPD-SiO_2复合材料的成功合成。

$$\text{Mass} = M' - M \tag{2}$$

式中：M'——材料的起始质量分数，%；M——材料材料在800 ℃时的质量分数，%。

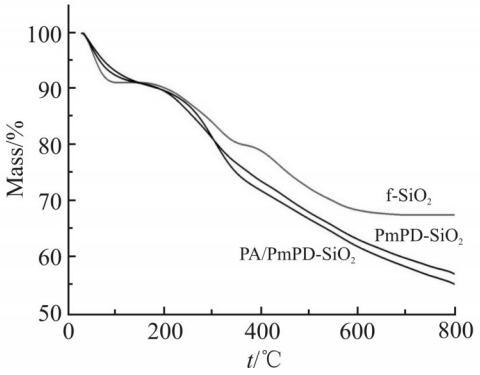


Fig. 3 Thermogravimetric curves of f-SiO_2, PmPD-SiO_2 and PA/PmPD-SiO_2

2.3 XPS分析

Fig.4显示了f-SiO_2，PmPD-SiO_2和PA/PmPD-SiO_2的全范围XPS谱，f-SiO_2和PmPD-SiO_2的C1s谱，PA/PmPD-SiO_2的O1s和N1s谱。如Fig.4(a)所示，f-SiO_2含有C，O，Si元素；PmPD-SiO_2含有C，N，O，Si元素；PA/PmPD-SiO_2含有C，N，O，Si，P元素，且O1s峰明显增强，初步表明复合材料的合成。如Fig.4(b)所示，f-SiO_2可以拟合到284.8 eV (C—C)，286.3 eV（C—O—C）；如Fig.4(c)所示，PmPD修饰后，C—O—C的含量减少，出现新组分峰285.9 eV（C—N）和286.7 eV（C—O—H），表明f-SiO_2发生开环反应，PmPD接枝到f-SiO_2表面；如Fig.4(d)所示，PA/PmPD-SiO_2的O1s谱除了531.6 eV（C—O）外，还出现了531.8 eV（P—O）和533.1 eV（P=O）[13]，源自PA分子的P—O和P=O表明PA/PmPD-SiO_2的成功制备；如Fig.4(e)所示，PA/PmPD-SiO_2的N1s谱可以拟合到N—C（398.9 eV），NH_2（399.6 eV）和NH_3^+（400.4eV），证明部分—NH_2基团成功转变为NH_3^+，通过静电吸引和氢键作用与PA结合，形成PA/PmPD-SiO_2。

2.4 SEM分析

如Fig.5(a)所示，纯WEP涂层表面孔隙数量多，且尺寸较大，WEP涂层在固化过程中随着溶剂分子

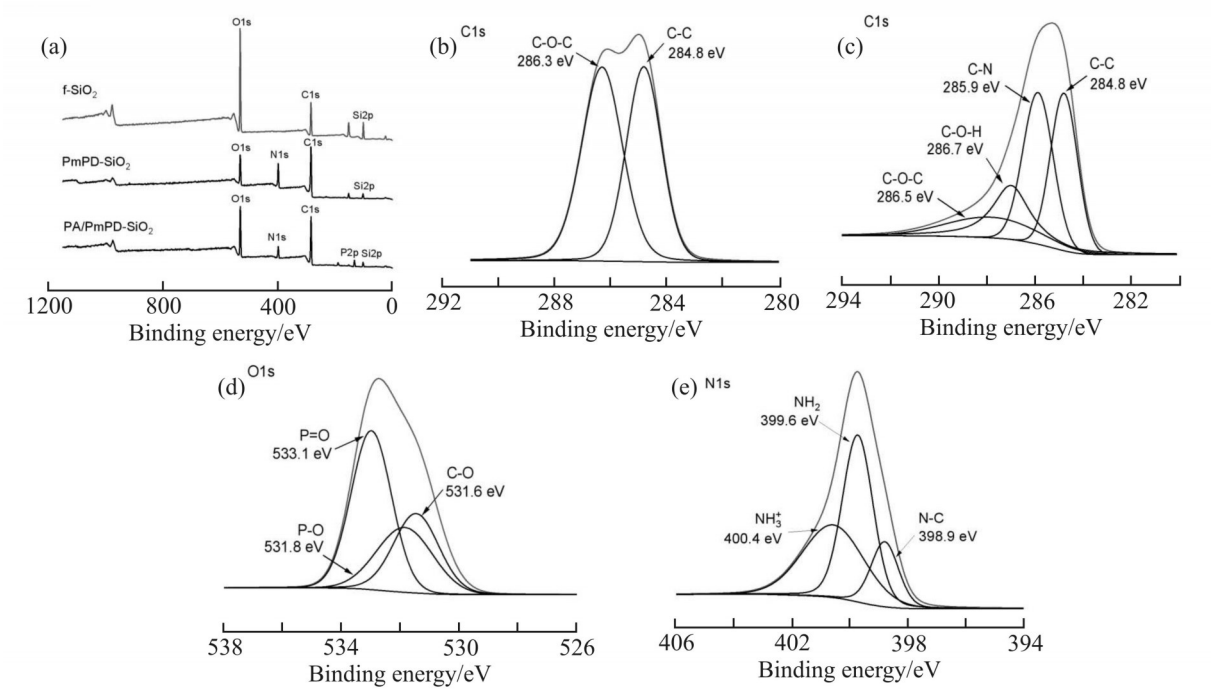


Fig. 4 XPS spectra of (a)f-SiO_2, PmPD-SiO_2 and PA/PmPD-SiO_2; C1s spectra of (b)f-SiO_2 and(c)PmPD-SiO_2; O1s and N1s spectra of (d, e)PA/PmPD-SiO_2

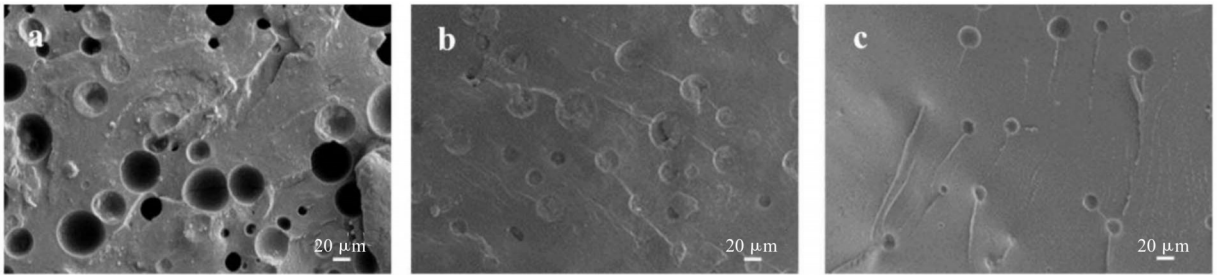


Fig. 5 SEM images of (a)WEP, (b)PDNS-WEP and (c)PPDNS-WEP5

的挥发，易形成孔隙和裂缝，腐蚀介质可以通过这些微孔与金属基材直接接触，导致基材表面锈蚀。如Fig.5(b)所示，PDNS-WEP涂层表面孔隙和裂纹明显减少，大部分孔隙被填补，但涂层表面仍粗糙不均匀，堵孔效果仍需提高。如Fig.5(c)所示，PPDNS-WEP5涂层表面光滑，只有少量孔隙存在，表明PA/PmPD-SiO_2与环氧基体具有良好的相容性，能有效填补孔隙，阻止腐蚀介质的入侵。

2.5 水接触角分析

如Fig.6所示，水性环氧树脂表面有大量亲水基团，水分子极易从微孔中渗透，WEP涂层表现出亲水性，水接触角为64.3°。而PDNS-WEP涂层中因涂层交联密度增大、孔隙数量及尺寸减小，水接触角增大至84°。PPDNS-WEP3，PPDNS-WEP5和PPDNS-WEP7涂层的水接触角，逐渐从80.9°到77°到74.4°，植酸分子易亲水，故随着填料含量的增加，水接触角反而降低，但仍高于WEP涂层。在涂层中添加PA/PmPD-SiO_2复合材料能抑制水分子进入涂层，延缓腐蚀介质的渗透，提高涂层耐蚀性。

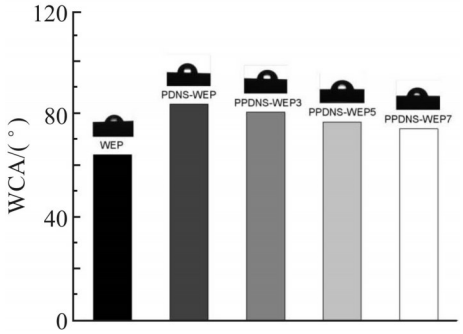


Fig. 6 Water contact angle of WEP, PDNS-WEP, PPDNS-WEP3, PPDNS-WEP5 and PPDNS-WEP7 coatings

Tab. 2 Physical properties of WEP, PDNS-WEP, PPDNS-WEP3, PPDNS-WEP5 and PPDNS-WEP7 coatings

Sample	Adhesion/level	Hardness	Impact resistant/(kg·cm)	Water absorption/%
WEP	1	2H	40	10.73
PDNS-WEP	0	2H	45	6.88
PPDNS-WEP3	0	3H	40	6.01
PPDNS-WEP5	0	3H	45	5.69
PPDNS-WEP7	0	2H	45	5.92

Tab. 3 Polarization parameters of WEP, PDNS-WEP, PPDNS-WEP3, PPDNS-WEP5 and PPDNS-WEP7 coatings immersed in NaCl solution with a mass fraction of 3.5% for 120 h

Sample	E_{corr}/V	i_{corr}/(A·cm^{-2})	η/%
WEP	-0.567	1.07×10^{-4}	——
PDNS-WEP	-0.410	1.32×10^{-5}	87.6
PPDNS-WEP3	-0.289	8.30×10^{-6}	92.2
PPDNS-WEP5	-0.188	2.95×10^{-6}	97.2
PPDNS-WEP7	-0.252	6.08×10^{-6}	94.3

2.6　涂层性能

Tab.2 是 WEP，PDNS- WEP，PPDNS- WEP3，PPDNS-WEP5 和 PPDNS-WEP7 涂层的附着力、硬度、耐冲击和吸水率的测试结果。从 Tab.2 中可知，PDNS- WEP，PPDNS- WEP3，PPDNS- WEP5 和 PPDNS-WEP7 涂层的附着力都为 0 级，填料的加入增强了涂层的交联密度，使涂层与金属基材紧密贴合，无法轻易剥离；PPDNS-WEP3 和 PPDNS-WEP5 涂层的铅笔硬度都为 3H，能有效抵抗外界损伤；PDNS-WEP，PPDNS-WEP5 和 PPDNS-WEP7 涂层的耐冲击效果最佳，确保涂层在受到巨大冲击时仍能保持涂层完整；PPDNS-WEP5 涂层的吸水率最低，阻止腐蚀介质入侵的能力最强。综合来看，PPDNS-WEP5 的物理性能最佳。

2.7　电化学性能

2.7.1　涂层极化曲线(Tafel)：Fig.7 所示为室温下所有涂层样品在质量分数 3.5%的 NaCl 溶液中浸泡 120 h 的极化曲线；Tab.3 是腐蚀电流密度(i_{corr})、腐蚀电位(E_{corr})和防腐效率(η)数据。一般情况下，腐蚀电流密度越低，腐蚀电位越高，涂层的防腐性能越好。本文以 WEP 涂层的防腐效率作为基准，量化了 PDNS- WEP，PPDNS- WEP3，PPDNS- WEP5 和 PPDNS-WEP7 涂层的防腐性能。防腐效率的计算公式如式(3)所示。

$$\eta = \frac{i_{corr}(\mathrm{WEP}) - i_{corr}}{i_{corr}(\mathrm{WEP})} \tag{3}$$

式中：η——防腐效率；i_{corr}(WEP)——纯 WEP 涂层的腐蚀电流密度；i_{corr}——待测样品的腐蚀电流密度。

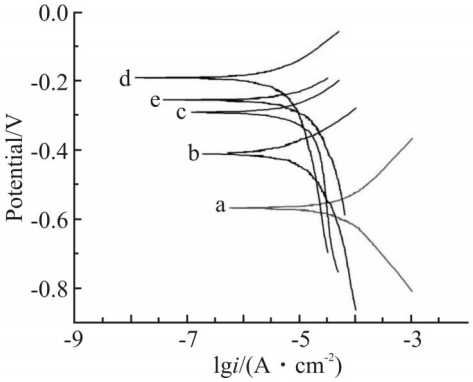
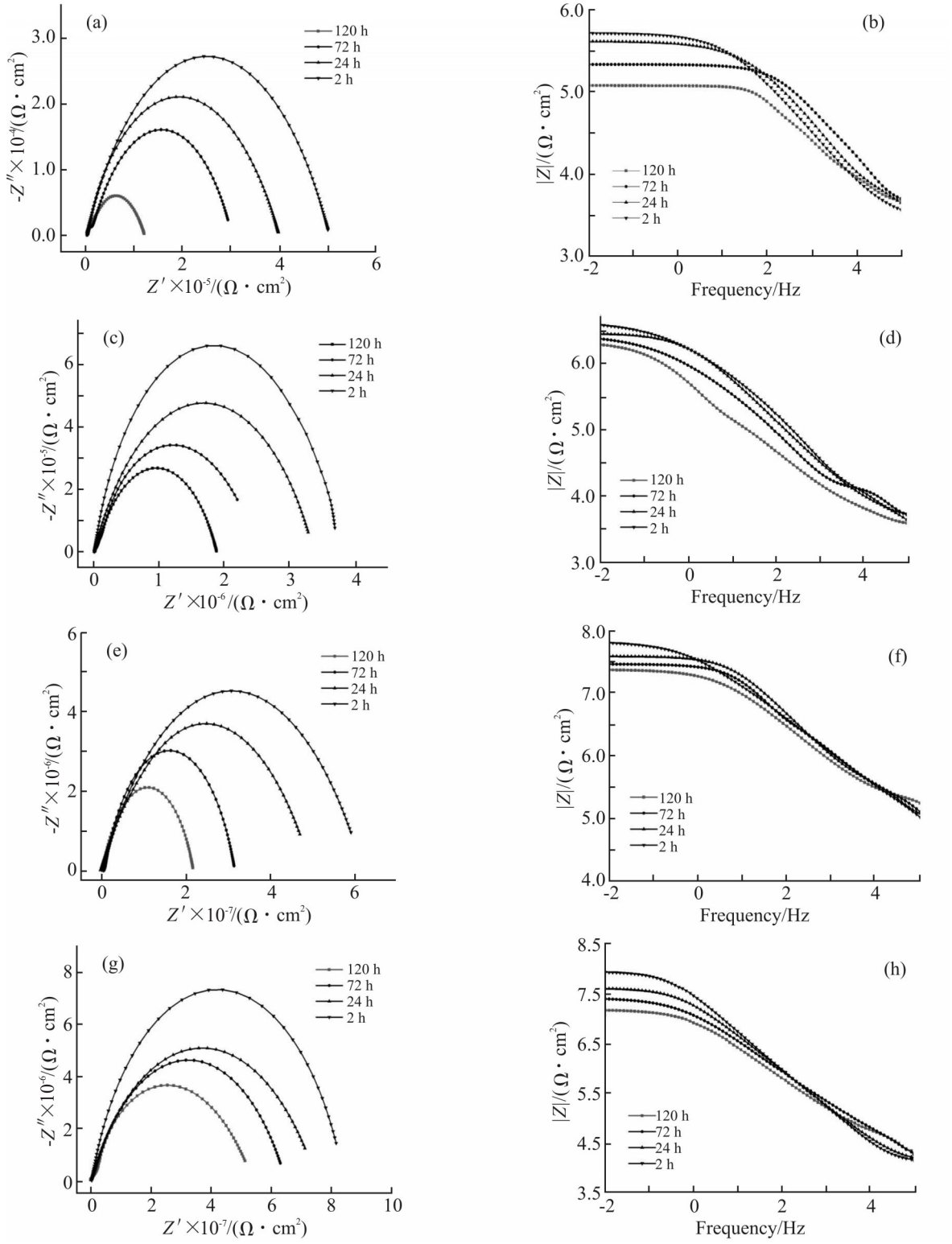


Fig. 7 Polarization curves of (a)WEP, (b)PDNS-WEP, (c)PPDNS-WEP3, (d)PPDNS-WEP5 and (e)PPDNS-WEP7 coatings immersed in NaCl solution with a mass fraction of 3.5% for 120 h

WEP 涂层的腐蚀电流密度为 1.07×10^{-4} A/cm^2，PDNS- WEP，PPDNS- WEP3，PPDNS- WEP5 和 PPDNS-WEP7 涂层的腐蚀电流密度较之都有明显降低。其中，PPDNS-WEP5 涂层的腐蚀电流密度最低，为 2.95×10^{-6} A/cm^2，较 WEP 涂层缩小了 36 倍；腐蚀电位比其他涂层更正，较 WEP 涂层提高了 0.379


(a)
120 h
72 h
24 h
2 h
-Z″×10⁻⁴/(Ω · cm²)
Z′×10⁻⁵/(Ω · cm²)
(b)
|Z|/(Ω · cm²)
Frequency/Hz
(c)
-Z″×10⁻⁵/(Ω · cm²)
Z′×10⁻⁶/(Ω · cm²)
(d)
(e)
-Z″×10⁻⁶/(Ω · cm²)
Z′×10⁻⁷/(Ω · cm²)
(f)
(g)
(h)

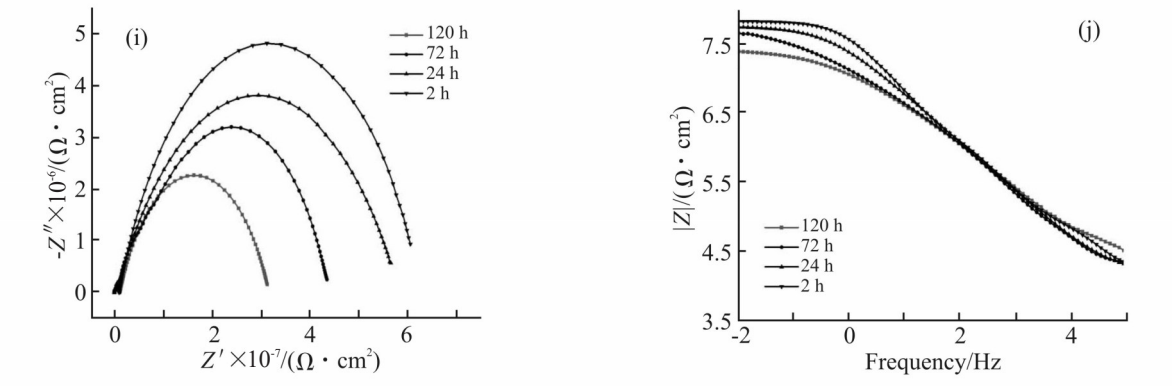


Fig. 8 Nyquist and Bode curves of (a,b)WEP, (c,d)PDNS-WEP, (e,f)PPDNS-WEP3, (g,h)PPDNS-WEP5 and (i,j) PPDNS-WEP7 coatings in NaCl solution with a mass fraction of 3.5%

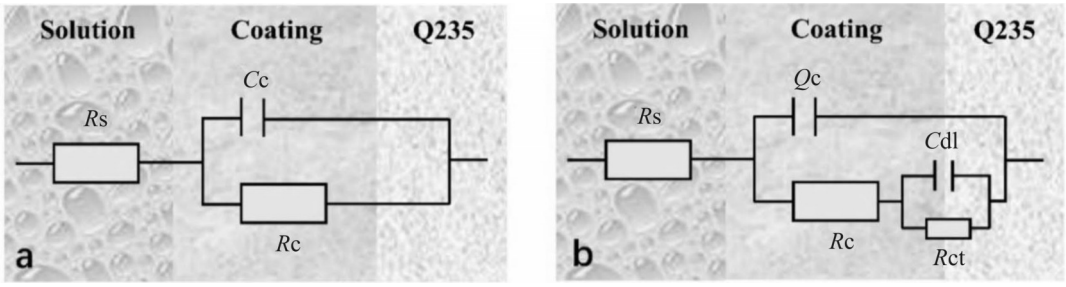


Fig. 9 Equivalent circuit model of coating corrosion mechanism

V；防腐效率最高，为97.2%，过高或过低浓度的PA/PmPD-SiO_2会对涂层的防腐性能造成不利影响。较高的腐蚀电位和较低的腐蚀电流密度表明PA/PmPD-SiO_2具有一定的防腐效果。

2.7.2 涂层电化学阻抗谱：采用电化学阻抗谱技术来评估涂层的防护能力。Fig.8显示的是所有涂层样品在质量分数3.5%的NaCl溶液中浸泡不同时间的Nyquist和Bode曲线，通常以Nyquist曲线中电容环半径和Bode曲线中低频阻抗模量作为评估涂层防腐性能的依据[14]。从曲线中可以看出，PPDNS-WEP5涂层的初始低频阻抗模量（$|Z|_{0.01\ Hz}$）为$8.38\times10^7\ \Omega\cdot cm^2$，PDNS-WEP涂层的$|Z|_{0.01\ Hz}$为$3.76\times10^6\ \Omega\cdot cm^2$，WEP涂层的$|Z|_{0.01\ Hz}$为$5.01\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$，表明添加PA/PmPD-$SiO_2$和PmPD-$SiO_2$填料都可以显著提高涂层的阻隔性能。在添加相同质量分数的填料时，PPDNS-WEP5涂层的$|Z|_{0.01\ Hz}$较PDNS-WEP涂层的$|Z|_{0.01\ Hz}$提升了约1.5个数量级，表明PPDNS-WEP5涂层具有最好的防腐性能，这主要是因为PA与金属螯合，在金属表面形成单分子膜，有利于涂层防腐性能的增强。

随着浸泡时间的延长，WEP涂层和PDNS-WEP涂层的阻抗模量均有明显降低，这表明随着浸泡时间的增长，腐蚀介质穿透涂层到达金属基材表面，涂层的保护能力下降。浸泡120 h后，WEP涂层和PDNS-WEP涂层的阻抗模量分别降至$1.18\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$和$1.93\times10^6\ \Omega\cdot cm^2$，而PPDNS-WEP涂层在整个浸泡过程中，阻抗模量始终高于WEP涂层和PDNS-WEP涂层，表现出对金属基体的长期防腐性能。但过高和过低浓度PA/PmPD-SiO_2的添加，反而会抑制涂层的防腐性能，低浓度PA/PmPD-SiO_2的添加，孔隙填补率并不理想，腐蚀介质仍可通过这些孔隙直接接触金属基材；而过高浓度PA/PmPD-SiO_2的添加，会导致纳米材料在涂层表面团聚，分散不均，降低涂层的防腐效率，浸泡120 h后，PPDNS-WEP5涂层的阻抗模量为$5.06\times10^7\ \Omega\cdot cm^2$，高于PPDNS-WEP3涂层（$2.14\times10^7\ \Omega\cdot cm^2$）和PPDNS-WEP7涂层（$3.17\times10^7\ \Omega\cdot cm^2$）。在浸泡120 h后，所有PPDNS-WEP涂层的阻抗模量仍高于10^7，表明PA/PmPD-SiO_2具有良好的腐蚀抑制性。

如Fig.9所示，采用电化学等效电路模型（EEC）

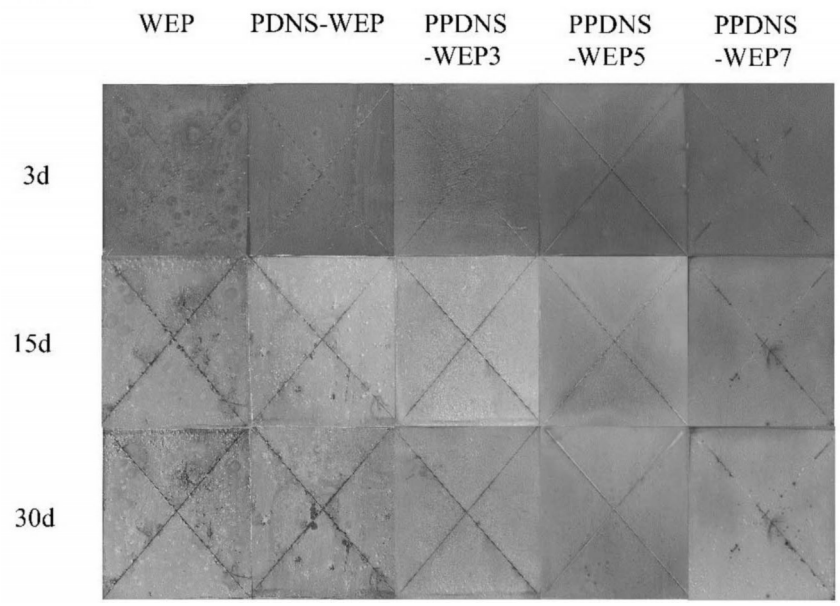


Fig. 10 Photographs of WEP, PDNS-WEP, PPDNS-WEP3, PPDNS-WEP5 and PPDNS-WEP7 coated tinplate after soaking in electrolyte solution for different time

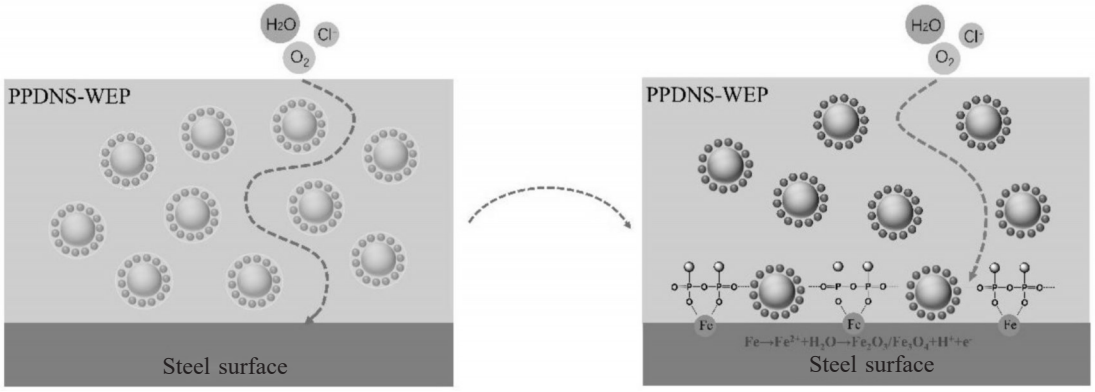


Fig. 11 Schematic diagram of the corrosion protection mechanism of PPDNS-WEP coating

模拟涂层的腐蚀机制。在等效电路中，R_s为电解质溶液电阻，R_c为涂层电阻，R_{ct}为涂层的电荷转移电阻；C_c和C_{dl}为相位元件，当其指数(n)接近1时代表涂层电容和涂层与金属之间的双层电容；Q_c是一个恒定相位元件，表示涂层电容[15]。涂层腐蚀过程的划分可以以腐蚀因子的渗透程度为依据。在浸泡初期，腐蚀介质尚未穿透涂层，与金属基材无直接接触，涂层腐蚀机制对应于Fig.9(a)；浸泡一段时间后，腐蚀介质穿透涂层，涂层的阻隔作用失效，此时涂层腐蚀机制对应于Fig.9(b)。

2.8 盐雾实验

如Fig.10是分别涂有WEP，PDNS-WEP，PPDNS-WEP3，PPDNS-WEP5和PPDNS-WEP7涂层的马口铁在电解质溶液中浸泡不同时间后的照片。盐雾实验15 d后，WEP涂层划痕周围出现大量腐蚀产物，表面出现密集气泡，表明涂层的阻隔性能和附着力差，不能阻止腐蚀介质的渗透；盐雾实验30 d后，涂层表面遍布气泡和锈蚀痕迹。PDNS-WEP涂层在盐雾实验30 d后划痕周围腐蚀产物和气泡较WEP涂层减少，涂层的阻隔性能和附着力得到改善。PPDNS-WEP3，PPDNS-WEP5和PPDNS-WEP7涂层划痕周围没有明显的锈蚀痕迹和气泡，其中，PPDNS-WEP5涂层表面光滑，锈蚀痕迹最少，耐腐蚀性能最为优异；且随着浸泡时间延长到30 d，PPDNS-WEP5涂层表面无明显变化，PPDNS-WEP5涂层能实现长期防腐。

2.9 防腐机理

如Fig.11所示为PPDNS-WEP涂层的腐蚀防护

机制示意图。对PPDNS-WEP涂层的防腐机理做出推断，PPDNS-WEP涂层的阻隔性能主要来自2个方面：一方面，SiO_2与金属基材建立Fe—O—Si键，增加复合涂层的交联密度，延长腐蚀介质的渗透路径；另一方面，PmPD和PA分别在金属表面形成钝化层和单分子保护膜，阻止电解质溶液在界面上的传输和腐蚀介质的侵入。凭借PA/PmPD-SiO_2复合材料的高交联密度和强缓蚀效果，PPDNS-WEP涂层成为保护金属基材的致密涂层。

3　结论

通过静电吸引和氢键作用将聚间苯二胺改性SiO_2与PA结合，制备了PA/PmPD-SiO_2复合材料，将其作为填料添加到水性环氧树脂中，制备出水性环氧防腐涂料，对其防腐性能进行探究。结论如下：

（1）FT-IR、XPS、热重等分析表明了PA/PmPD-SiO_2复合材料的成功制备。SEM观察到PPDNS-WEP5涂层表面平滑、孔隙少，致密性最好。

（2）接触角和涂层性能测试表明PPDNS-WEP涂层的疏水性、抗冲击性和附着力较纯WEP涂层有明显提升。其中，PPDNS-WEP5涂层附着力0级、铅笔硬度3H、耐冲击45 kg·cm、吸水率为5.69%，涂层综合性能最佳。

（3）电化学测试结果表明，PPDNS-WEP5涂层缓蚀效率为97.2%，耐腐蚀性最佳；从Bode曲线中可以看出，在电解质溶液中浸泡120 h后，涂层的低频阻抗模量仍高于10^7，该涂层具有长期高效防腐性能，PPDNS-WEP5涂层在盐雾试验中保持30 d未出现明显变化也能证明该结论。

参考文献：

[1] Touja J, Louvain N, Stievano L, *et al*. An overview on protecting metal anodes with alloy-type coating[J]. Batteries & Supercaps, 2021, 4: 1252-1266.

[2] Ha Z M, Lei L, Zhou M Y, *et al*. Bio-based waterborne polyurethane coatings with high transparency, antismudge and anticorrosive properties[J]. Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 7427-7441.

[3] Feng L J, Xing R W, Wei Q Y, *et al*. Improvement in corrosion protective performance of polyacrylate coating based on corrosion inhibitors microcapsules[J]. Materials Letters, 2023, 331: 133514.

[4] Dong H Y, Zhan Y Q, Chen Y W, *et al*. Fabrication of hydrophobic and enhanced anticorrosion performance of epoxy coating through the synergy of functionalized graphene oxide and nano-silica binary fillers[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 664: 131086.

[5] Dong M, Zhang H, Tzounis L, *et al*. Multifunctional epoxy nanocomposites reinforced by two- dimensional materials: a review[J]. Carbon, 2021, 185: 57-81.

[6] Xia Y Q, He Y, Chen C L, *et al*. MoS_2 nanosheets modified SiO_2 to enhance the anticorrosive and mechanical performance of epoxy coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 132: 316-327.

[7] Jia Z Z, Hong R Y. Anticorrosive and photocatalytic properties research of epoxy-silica organic–inorganic coating[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 622: 126647.

[8] Wang X D, Li Y, Dai T T, *et al*. Preparation of pectin/poly (m-phenylenediamine) microsphere and its application for Pb^{2+} removal[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 260: 117811.

[9] Zhang J, Zheng Y Y. Poly(m-phenylenediamine) encapsulated graphene for enhancing corrosion protection performance of epoxy coatings[J]. Nanotechnology, 2021, 33(7): 075705.

[10] Kheyrabadi F B, Zare E N. Antimicrobial nanocomposite adsorbent based on poly (meta-phenylenediamine) for remediation of lead (II) from water medium[J]. Scientific Reports, 2022, 12: 1-14.

[11] Xiong C S, Li W H, Jin Z Q, *et al*. Preparation of phytic acid conversion coating and corrosion protection performances for steel in chlorinated simulated concrete pore solution[J]. Corrosion Science, 2018, 139: 275-288.

[12] Kheyrabadi F B, Zare E N. Antimicrobial nanocomposite adsorbent based on poly(meta-phenylenediamine) for Remediation of lead (II) from water medium[J]. Scientific Reports, 2022, 12: 4632.

[13] Zhao Y, He Y, Yan S M, *et al*. Eco-friendly design of α-zirconium phosphate modified by phytic acid for reinforcing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 656: 130472.

[14] 陈虹雨, 杨建军, 吴庆云,等. POSS-NH_2/多巴胺共修饰氧化石墨烯制备水性环氧复合涂层及其耐腐蚀性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(10): 31-39.
Chen H Y, Yang J J, Wu Q Y, *et al*. POSS-NH_2/dopamine co-modified graphene oxide to prepare waterborne epoxy composite coating and its corrosion resistance[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(10): 31-39.

[15] Ma Y Q, Wang H C, He X L, *et al*. Green construction of melamine phytate nanosheets for enhancing anti- corrosive performance of water- borne epoxy coatings[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57: 4820-4833.

Preparation of Phytic Acid/Polym-Phenylenediamine Modified Nano-SiO_2 and Corrosion Resistance in Waterborne Epoxy Coatings

Xiaoqing Huang, Jianjun Yang, Qingyun Wu, Mingyuan Wu , Jian'an Zhang, Jiuyi Liu
(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University and Anhui Water-Based Polymer Materials High Performance Engineering Laboratory, Hefei 230601, China*)

ABSTRACT: γ-Glycidoxypropyltrimethoxy silane (KH560) modified SiO_2(f-SiO_2) was prepared by sol-gel method. Polym-phenylenediamine (PmPD) prepared by in-situ polymerization of m-phenylenediamine (mPD) was covalently grafted on the surface of f-SiO_2 to obtain PmPD-SiO_2; finally, the combination of phytic acid (PA) and PmPD-SiO_2 by intermolecular force to obtain the PA/PmPD-SiO_2 composite was applied for the preparation of waterborne epoxy coatings. The structure of the products was characterized by Fourier-transformed infrared spectrum, thermal gravimetric analyzer and X-ray photoelectron spectroscopy. The anti-corrosion performance of the coatings was analyzed by scanning electron microscopy, water contact angle, electrochemical and salt spray experiment. The results show that when the mass fraction of 0.5% PA/PmPD-SiO_2 is added, the coating adhesion is grade 0, the pencil hardness is 3H, the impact resistance is 45 kg·cm, the corrosion inhibition efficiency is 97.2%, and the corrosion resistance is the best. The corrosion current density is reduced by 36 times compared with the pure waterborne epoxy (WEP) coating, and the low-frequency impedance modulus is increased by 2 orders of magnitude.

Keywords: nano SiO_2; phytic acid; polym-phenylenediamine; waterborne epoxy; metal corrosion