

力学与防腐性能协同增强的聚吡咯改性芳纶纤维/环氧复合涂料

李艳茹¹ 李晓峰¹ 卢云飞² 张泰华¹ 常雪婷¹ 安燕¹

1 上海海事大学 海洋科学与工程学院 上海 201306

2 武汉第二船舶设计研究所 武汉 430064

摘要 采用原位聚合法在芳纶纤维(AF)表面沉积了聚吡咯(PPy)包覆层,成功制备出 PPy/AF 复合纤维。通过调控该复合纤维在环氧树脂(EP)中的质量分数,制备了一系列 PPy/AF/EP 复合涂层。利用扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪等对复合纤维的形貌与化学结构进行了表征。通过拉伸测试与电化学测试,系统研究了复合材料的力学性能及在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀防护行为。结果表明,当改性纤维的添加量为 2.0%时,复合涂层的拉伸强度由纯环氧树脂涂层的 39.6 MPa 提高至 55.68 MPa,增幅达 40.61%。在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 168 h 后,复合涂层的低频阻抗模值($|Z|_{0.01\text{ Hz}}$)仍保持在 $6.3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$,较纯环氧树脂涂层提升了约 4 个数量级。上述结果证实,PPy 改性纤维的引入可同时增强环氧涂层的力学性能与耐腐蚀性能,在多功能防护涂层领域展现出良好的应用潜力。

关键词 芳纶纤维,聚吡咯,力学性能,防腐

Polypyrrole-Modified Aramid Fiber/Epoxy Composite Coating with Synergistically Enhanced Mechanical and Anti-Corrosion Properties

LI Yanru¹, LI Xiaofeng¹, LU Yunfei², ZHANG Taihua¹, CHANG Xueting¹, AN Yan¹

1 College of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306

2 Wuhan Second Ship Design & Research Institute, Wuhan 430064

Correspondent: LI Xiaofeng, E-mail: xfli@shmtu.edu.cn

CHANG Xueting, E-mail: xtchang@shmtu.edu.cn

Supported by Shanghai Engineering Technology Research Centre of Deep Offshore Material (19DZ2253100)

ABSTRACT Polypyrrole (PPy) particulates was deposited on the surface of aramid fibers (AF) by *in-situ* polymerization method to obtain PPy covered AF composite fibers (PPy/AF). Then a series of PPy/AF/EP composite coatings were then fabricated by adjusting the mass fraction of the modified fibers in the epoxy resin. The morphology and chemical structure of the composite fibers were characterized by scanning electron

¹资助项目 上海市深远海洋装备材料工程技术中心(19DZ2253100)

作者简介 李艳茹,1997年生,硕士生

通讯作者 李晓峰,E-mail: xfli@shmtu.edu.cn,研究方向为船舶与海洋工程材料

常雪婷,E-mail: xtchang@shmtu.edu.cn,研究方向为海工与船舶用钢研发与应用

microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy. The mechanical properties and protectiveness the coatings in 3.5 wt.% NaCl solution were systematically investigated *via* tensile tests and electrochemical measurements. The results showed that for composite coating with modified fibers of 2.0% PPy0.5/AF, the tensile strength of the composite coating increased from 39.6 MPa to 55.68 MPa, corresponding to a 40.61% enhancement. After immersion in 3.5 wt.% NaCl solution for 168 h, the low-frequency impedance modulus ($|Z|_{0.01\text{ Hz}}$) of the composite coating remained at $6.3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which was approximately four orders of magnitude higher than that of the pure epoxy coating. The above results indicate that the incorporation of Ppy-modified aramid fibers can simultaneously enhance the mechanical properties and corrosion resistance of the epoxy coatings, demonstrating great potential for applications in the field of multifunctional protective coatings.

KEYWORDS aramid fiber, polypyrrole, mechanical properties, anticorrosion

腐蚀本质上是金属在环境因素作用下发生的一种破坏性电化学过程, 最终将导致材料失效。为有效延缓或阻遏这一过程, 最为普遍的策略是在金属基材表面施加防护涂层^[1,2]。其中, 环氧类涂料因其优异的力学强度、良好的附着力及卓越的耐化学介质性能而备受青睐^[3,4]。它能在金属表面形成一道致密的物理屏障, 有效阻隔水、氧气及其它腐蚀性介质的渗透, 从而显著提升金属基材的耐腐蚀性能。然而, 环氧涂层在固化过程中易产生微孔和裂纹等结构缺陷, 削弱其屏蔽完整性, 为腐蚀介质的渗透提供通道, 从而缩短金属基材的服役寿命^[5,6]。向涂层体系中添加高性能纤维有望改善这一缺陷。这是因为在外力作用下, 应力可通过基体传递至纤维表面, 从而显著提升复合材料的力学性能。芳纶纤维(AF)以其高模量、阻燃性和耐腐蚀性等优异特性, 成为高性能纤维的代表^[7-9]。然而, 由于芳纶纤维具有较高的结晶度, 表面光滑且呈现化学惰性, 与树脂基体之间的界面结合能力较弱, 导致应力难以由基体有效传递至纤维, 从而在一定程度上制约了芳纶纤维在涂料体系中的应用^[10]。迄今为止, 已有不少学者采取多种方法对芳纶纤维改性^[11-15]。如 Jia 等^[16]通过 γ 射线辐照芳纶纤维, 并使用氢氧化钠和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷对芳纶纤维进行处理, 从而改善芳纶纤维与环氧树脂的界面结合性能。改性后纤维的拉伸强度由原来 4.877 GPa 提升到 4.905 GPa, 界面剪切强度由原来的 36.33 MPa 提升到 54.87 MPa。Ding 等^[17]通过在芳纶表面合成二氧化硅以改善芳纶纤维在环氧树脂中的分散性。与未改性芳纶纤维相比, 包覆的芳纶纤维可使树脂复合材料的拉伸强度从 58.5 MPa 增加到 89.7 MPa。尽管在环氧涂层体系中引入改性芳纶纤维能够显著提升涂层的强度和韧性, 但其耐蚀性能往往难以同步达到较高水平。因此, 有必要继续改进芳纶纤维的功能化, 使其在有效增强基体力学性能的同时赋予涂层优良的防腐能力, 实现力学增强与抗腐蚀一体化。

导电聚合物因兼具电化学活性和缓蚀效果, 在金属腐蚀防护领域受到广泛关注^[18-21]。普遍认为导电聚合物可通过调控金属表面电位, 使其保持钝化, 提供类似阳极保护, 并与涂层

屏蔽效应协同提高耐蚀性能^[22-24]。在众多导电聚合物中,聚吡咯(PPy)因其合成工艺简便、化学稳定性良好以及一定的生物相容性,广泛用于制备金属防腐涂层^[25]。大量研究表明,PPy基涂层及其复合体系能够有效阻滞腐蚀介质向金属/涂层界面的迁移,并维持金属基体处于较正电位或钝化状态,从而显著提升钢铁等金属材料的耐蚀寿命^[26-31]。

因此,本研究设计并制备了聚吡咯改性芳纶纤维(PPy/AF)增强的环氧复合涂层,系统地表征了PPy/AF的化学结构与表面形貌,通过拉伸试验与电化学测量,探究了PPy/AF的引入对环氧涂层力学性能与腐蚀防护行为的增强机理,以期开发高性能多功能防护涂层提供新的思路。

1 实验方法

1.1 实验材料

采用山东聚芳新材料股份有限公司的AF。国药化工重剂有限公司的盐酸(36%~38%,质量分数,下同)、NaOH(AR)、丙酮(AR)与硝酸(65%~68%)。上海麦克林生化有限公司的吡咯(Py,纯度≥99%)、过硫酸铵(APS,纯度≥98.5%)、乙酸乙酯(EA)和聚醚胺(PEA),和山东优索化工科技有限公司的环氧树脂。

1.2 PPy/AF 材料制备

首先进行预处理:将对芳纶纤维浸没在丙酮溶液中,超声振荡3 h,除去表面油污和施胶剂;继而置于65℃的NaOH(10%)溶液中浸泡5 h,并用去离子水洗涤为中性;最后放入80℃的硝酸溶液中氧化处理0.5 h,去离子水洗涤烘干备用。

以PPy0.5/AF为例。将AF和Py按质量比为1:0.5置入1 M HCl溶液中,冰浴条件下搅拌4 h后,缓慢滴入含有与吡咯等摩尔APS的HCl混合溶液。滴加完毕后在冰水浴条件下原位聚合17 h,洗涤、干燥后得到PPy0.5/AF。为了研究吡咯与纤维不同比例下的聚合情况,制备了芳纶纤维与吡咯质量比为1:0.3、1:0.5和1:1的样品,分别记为PPy0.3/AF、PPy0.5/AF和PPy1/AF。在不添加芳纶纤维的情况下,用同样的方法制备了盐酸掺杂的聚吡咯,命名为PPy。

1.3 涂层制备

以复合材料含量为2.0%为例:在40 g环氧树脂、聚醚胺和乙酸乙酯中加入2.0%的PPy0.5/AF填料,控制搅拌速度为500 r/min,搅拌1 h,刮涂形成涂层,记为2%PPy/AF/EP。采用相同方法制备了含量分别为1%和3%的复合涂层,记为1%PPy/AF/EP和3%PPy/AF/EP。同时,制备添加1%未改性芳纶纤维的环氧树脂涂层和纯环氧树脂涂层,分别记为1%AF/EP和EP。

1.4 测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Gemini 300)观察芳纶纤维和复合材料微观形貌。采用傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, Thermo Scientific Nicolet iS20)分析芳纶纤维复合材料的表面的化学成分和波段变化。采用热重分析仪(TG309)对材料的热学性能进行测试。采用接触角测量仪(FCA2000A)测量样品表面的润湿特性。按GB/T 1040.2-2022塑料拉伸性能的测

定第 2 部分：模塑和挤塑塑料的试验条件制备哑铃型标准试样，在万能拉伸试验机(HY0580)上以 10 mm/min 的拉伸速率对复合涂层的力学性能进行测试。采用电化学工作站(Gamry Interface1010E)，通过三电极体系对复合涂层的耐腐蚀性进行表征，该涂层制备于马口铁基材上，厚度约为 250 μm 。按 GB/T 9286-2021 色漆和清漆划格试验对各涂层样品的附着力进行测试。按 GB/T 6742-2007 色漆和清漆弯曲试验(圆柱轴)评价各涂层样品的柔韧性。

2 结果与讨论

2.1 PPy/AF 复合材料的微观形貌与结构分析

图 1 为芳纶纤维改性前后的表面形貌对比图。改性前芳纶纤维表面光滑有褶皱且存在残留胶(图 1a)。使用丙酮溶液去除表面杂质，通过碱性溶液处理，可增加纤维表面粗糙度和含氧基团。在酸性条件下进一步水热处理，芳纶纤维表面发生了局部水解和氧化，纤维表面产生更多含氧基团，这些含氧基团可诱导吡咯的沉积与聚合。将纤维分散到吡咯/盐酸混合溶液中，以过硫酸铵为氧化剂，引发吡咯聚合。宏观上，经吡咯原位聚合后的芳纶纤维，颜色由初始的淡黄色逐步转变为黑色，直观反映了聚吡咯(PPy)在纤维表面的生成。微观层面，通过扫描电子显微镜观察发现，当芳纶纤维与吡咯质量比为 1:0.3 时，纤维表面仅存在少量黑色聚吡咯颗粒，且该颗粒呈球形纳米尺度，呈零散、不均匀的分布状态，未完整包覆芳纶纤维的表面(图 1b)。当芳纶纤维与吡咯质量比为 1:0.5 时，由于聚吡咯分子链之间相互作用导致其以球形纳米颗粒的形式均匀且紧密地包覆在芳纶纤维表面，形成聚吡咯层(图 1c)。随着吡咯比例的增加，聚吡咯颗粒在芳纶纤维表面进一步聚集，形成不均匀层状结构(图 1d)。

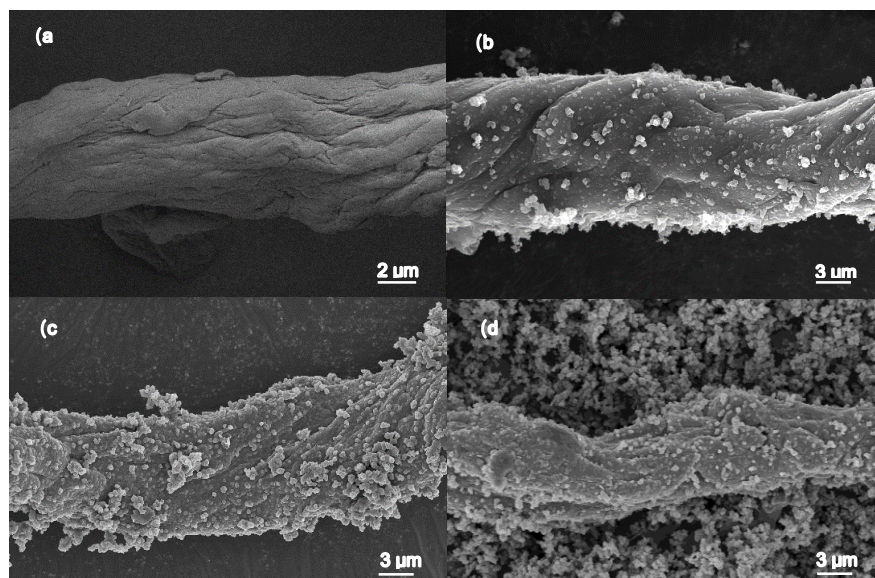


图 1 AF, PPy0.3/AF, PPy0.5/AF 和 PPy1/AF 的表面形貌图

Fig.1 Surface morphologies of (a) AF, (b) PPy0.3/AF, (c) PPy0.5/AF, and (d) PPy1/AF

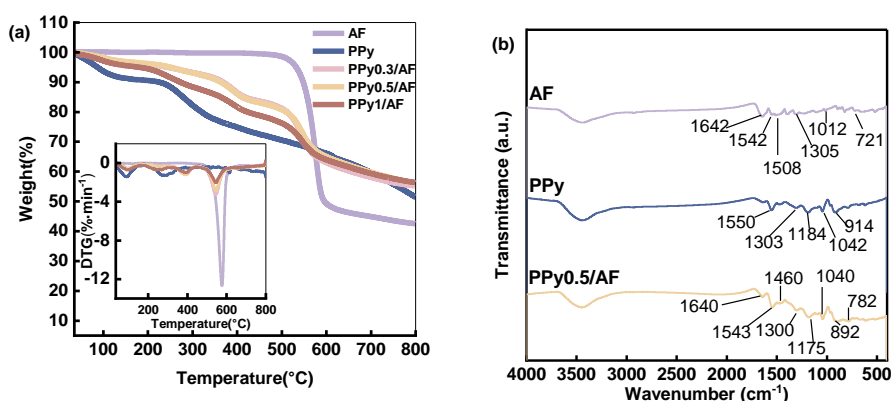


图 2 芳纶纤维改性前后的热重曲线和微分热重曲线及傅里叶变换红外光谱

Fig.2 TG and DTG curves of AF, PPy, PPy0.3/AF, PPy0.5/AF, and PPy1/AF (a), and FTIR spectra of AF, PPy, and PPy0.5/AF(b)

图 2a 为芳纶纤维、聚吡咯及不同比例 PPy/AF 复合材料在 35-800°C 的热重 (TG) 与微分热重曲线。

当温度在 35-100°C 区间, PPy0.5/AF 复合材料出现小幅质量下降, 这主要是材料中吸附水分的蒸发所致。在 100-400°C 区间, 复合材料质量缓慢降低, 源于少量小分子掺杂剂的脱除。相较于纯 PPy, 该阶段复合材料失重更轻微, 说明其热稳定性更优。约 545°C 时, 曲线失重速率达到峰值, 复合材料质量急剧下降。这一现象源于芳纶纤维内部氢键断裂、分子间作用力减弱及分子链裂解。与未改性的芳纶纤维相比, 复合材料的最大失重速率温度略有提前, 这是因为 PPy 的存在一定程度上降低了材料的热降解温度。600-800°C 高温区间, PPy0.5/AF 复合材料质量仅小幅下降并逐渐趋于稳定。这是由于材料前期结构已发生破坏, 在高温下芳纶纤维发生了一定程度的交联反应, 形成稳定残炭。此外, 当芳纶纤维与吡咯单体质量比为 1:0.3 时, 差别较小。而质量比为 1:1 时, 相同温度区间内样品失重更为显著, 这一结果与 SEM 表征结论一致。

聚吡咯的均匀聚合有助于增强芳纶纤维与环氧树脂的结合力, 但过量的聚吡咯会导致其聚集, 反而损害涂层防护性能。基于 SEM 与热重分析结果, 芳纶与吡咯质量比 1:0.5 为最优, 故本研究选定这一质量比的复合材料进行后续表征测试与涂层制备。

图2b 为芳纶纤维与复合材料的 FTIR 光谱, 表征 AF、PPy 与 PPy0.5/AF 的化学结构。与 AF 的 FTIR 光谱相比, PPy0.5/AF 复合材料在 1642 cm^{-1} (C=O 伸缩振动) 和 1543 cm^{-1} (N-H 弯曲振动) 处的特征吸收峰均得以保留, 且后者强度有所增加。这表明芳纶纤维的酰胺键等主体化学结构在包覆过程中未被破坏, 而 1543 cm^{-1} 处峰的增强可能与聚吡咯和芳纶纤维表面的相互作用有关。PPy0.5/AF 的 FTIR 光谱中出现了聚吡咯的系列特征峰, 其中 1460 cm^{-1} 处的吸收峰归属于吡咯环的 C=C 伸缩振动, 1300 与 1175 cm^{-1} 处的峰分别归属于 C-N 面内弯曲和不对称伸缩振动; 而在 1040 与 892 cm^{-1} 处出现的峰则对应 C-H 的面外变形振动, 这些特征峰共同证实了聚吡咯在芳纶纤维表面的成功复合。

2.2 PPy/AF/EP 复合涂层性能

2.2.1 复合涂层拉伸测试

图 3 的力学性能测试结果表明，聚吡咯改性可显著提升芳纶纤维（AF）对环氧涂层的增强效率。当添加量均为 1% 时，PPy0.5/AF 复合涂层抗拉强度的提升幅度（29.92%）远超纯 AF（9.87%）。值得注意的是，当 PPy0.5/AF 添加量为 2% 时，性能达到最佳，抗拉强度与弹性模量分别较纯环氧树脂提高了 40.61% 和 74.12%。初步证明适宜的聚吡咯包覆能有效改善纤维与树脂的界面结合，从而大幅提升复合材料的力学性能。

芳纶纤维的引入之所以能显著改善环氧树脂基复合材料的力学性能，是因为分散于树脂中的芳纶纤维可填充环氧固化时形成的微观缺陷，在外部载荷下可以引导应力沿纤维传递、重新分布，避免应力贯穿涂层，进而提升材料拉伸强度。但纯芳纶纤维结晶度高且表面光滑，与环氧基体的界面相容性较差，仅能靠较弱的范德华力结合，界面结合强度不足。因此受力时易出现界面脱粘或纤维拔出现象，限制了纤维增强效应的充分发挥，对力学性能的提升较为有限。而聚吡咯改性芳纶纤维后，通过原位聚合在纤维表面形成粗糙包覆层。树脂浸渍过程中，其可渗入包覆层微孔以提升界面结合力，同时聚吡咯分子链与环氧树脂可形成氢键及更强的范德华力，显著优化界面相互作用，减少复合材料内部孔隙与裂纹。但填料含量超过临界值时，易发生团聚，引发应力集中并引入结构缺陷，导致复合材料力学性能下降。

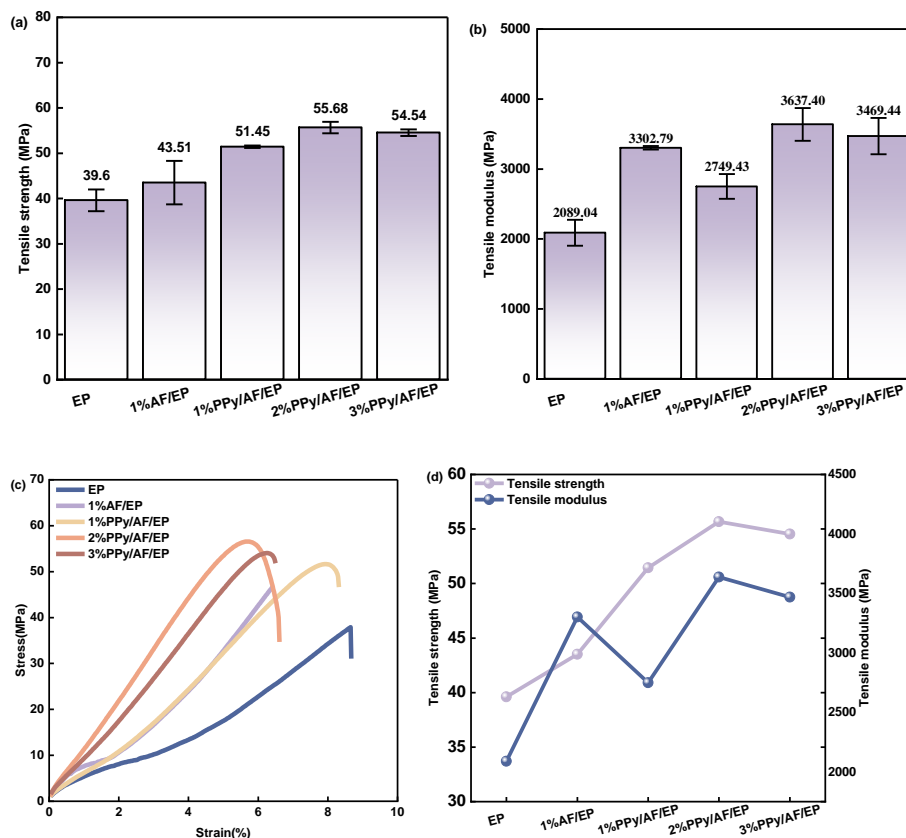


图 3 涂层的拉伸强度，拉伸模量，拉伸强度与拉伸模量的折线图与应力-应变曲线

Fig.3 Mechanical properties of all samples: (a) tensile strength, (b) tensile modulus, (c) plot of tensile strength and modulus, and (d) stress-strain curves

2.2.2 复合涂层附着力与柔韧性测试

图 4 为涂层附着力和柔韧性测试结果。涂料的附着力是评估涂层使用寿命的重要指标，附着力不足易引发涂层-基体界面剥离失效，进而加速局部腐蚀进程。通过网格测试进行评估涂层的附着力。纯环氧树脂及芳纶纤维增强涂层均未出现网格区域脱落现象，且含聚吡咯改性填料的涂层展现出更优的界面完整性，切割边缘完全平滑，评估等级为 0。此外，经 2 mm 轴径 180°弯曲测试后，涂层表面无开裂或剥落，展现出卓越柔韧性。

该复合材料所展现的优异性能主要源于以下两方面：一是聚吡咯分子链中的极性基团能够与金属基材表面形成配位键等强化学相互作用，从而增强涂层与基材之间的界面附着力。二是经聚吡咯包覆处理的芳纶纤维在环氧树脂中能够实现更均匀的分散，有效减少了因纤维团聚引起的局部应力集中。同时，聚吡咯在纤维与树脂之间构筑了一个具有过渡性质的界面层。

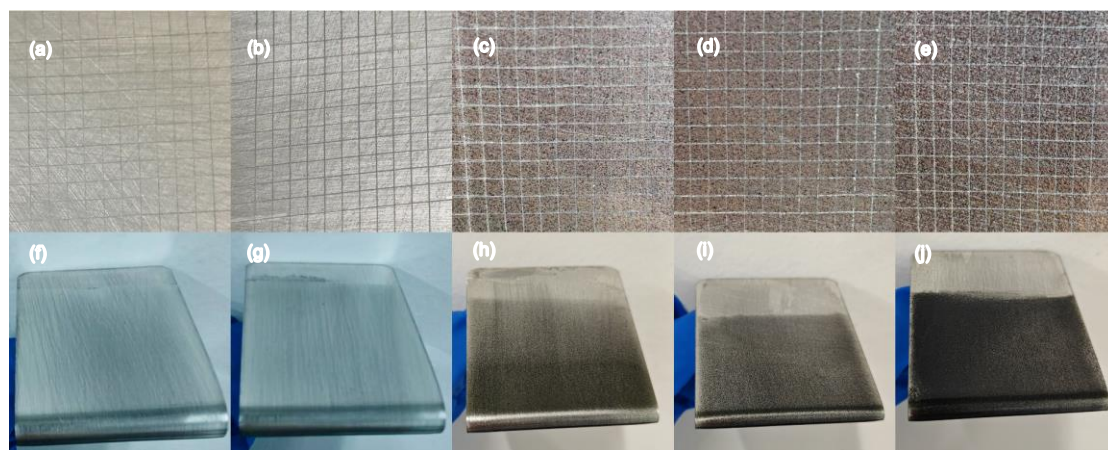


图 4 涂层的附着力测试与柔韧性测试图

Fig.4 Adhesion and flexibility tests of the coating: (a, f) EP, (b, g) 1%AF/EP, (c, h) 1%PPy/AF/EP, (d, i) 2%PPy/AF/EP, and (e, j) 3%PPy/AF/EP

图 5 为纯环氧树脂及其复合涂层在 35-800°C 范围内的热重 (TG) 与微分热重 (DTG) 曲线，用以分析芳纶纤维对涂层热稳定性的影响。结果表明，所有样品均保持类似的降解趋势，但芳纶纤维的加入显著推迟了降解过程。纯环氧树脂涂层约在 300°C 时开始发生显著质量损失，这主要归因于其分子主链中醚键的断裂。相比之下，添加芳纶纤维后，涂层的初始分解温度提升至约 322°C，提高了 22°C，这源于芳纶纤维本身刚性芳环/酰胺结构所带来的高热稳定性。

从 DTG 曲线进一步看出，纯环氧树脂的最大失重速率出现在 368°C 左右，而添加 2% PPy0.5/AF 的复合涂层将该温度提高至 373°C。同时，该涂层在初始分解温度上也表现出同步提升。所有改性纤维复合涂层的热稳定性均优于纯环氧树脂，且其初始分解温度均高于 200°C，完全满足常规防腐涂料对耐热性能的基本要求。

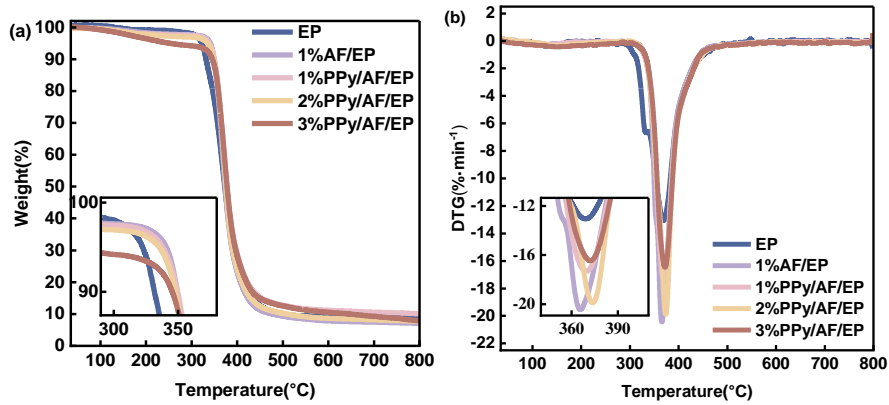


图 5 涂层的热重与微分热重曲线

Fig.5 TG(a) and DTG (b) curves of all coatings

2.2.3 复合涂层润湿性测试

图 6 为环氧树脂涂层和复合涂层接触角的测量结果。通过接触角测试可表征涂层表面润湿特性，表明聚吡咯与芳纶纤维对环氧树脂基涂层润湿行为的影响。根据 Young 润湿理论，接触角 θ 与表面润湿性呈负相关： θ 值越小表明表面能越高、润湿性越强，而 θ 值增大则反映疏水性提升。实验数据显示，纯 EP 涂层的接触角为 52.26° ，这与其固化过程中形成的缺陷有关。当引入芳纶纤维后，接触角提高至 59.42° ，表明 AF 的加入通过表面物理形貌降低了体系表面能。在 EP 基体中添加聚吡咯芳纶复合材料后，接触角呈现显著上升趋势。当 PPy0.5/AF 添加量为 2.0% 时，接触角达到峰值 74.47° ，相较于纯 EP 涂层提升 42.50%。结合 SEM 表征分析，该现象可归因于聚吡咯在 AF 表面构建的纳米球状粗糙结构，从而提升表面疏水性。当 PPy0.5/AF 添加量超过 2.0% 后，接触角出现反常下降，这可能是由于过量填料引发的团聚效应破坏了表面均匀性。从腐蚀防护角度分析，接触角的显著增大表明涂层表面润湿性降低，这种疏水特性的增强可能通过抑制电解液渗透而提升涂层的长效防护性能。

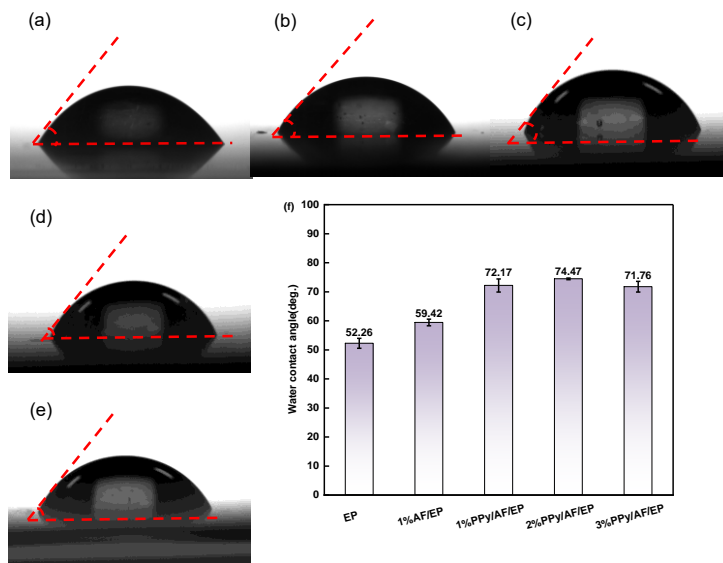


图 6 涂层与水的接触角

Fig.6 Water contact angles of all samples (a) EP, (b) 1%AF/EP, (c) 1%PPy/AF/EP, (d) 2%PPy/AF/EP, and (e) 3%PPy/AF/EP

2.3 PPy/AF/EP 复合涂层的防腐性能分析

图 7 与 8 分别为单纯的和含不同比例芳纶的环氧树脂涂层的 Bode 图和 Nyquist 图。低频阻抗模量($|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$)是评估涂层耐蚀性的一个重要参数, 其值越高, 涂层的防护效果越好。经过 168h 的浸泡后, 与单纯的和添加未改性芳纶的环氧涂层相比, 所有 PPy/AF 复合涂层的低频阻抗模量均明显更高, 其中以添加 2.0% PPy/AF 的涂层为最高, 表明其具备优异的防护性能。

从 Bode 图可以看出, 在浸泡初期, PPy/AF 复合涂层的低频阻抗模值 ($10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$) 即比单纯的环氧涂层 ($3.35 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 高出约一个数量级。经过 168h 浸泡后, 性能差异更为显著: 单纯的环氧涂层与含 1%未改性芳纶的涂层之低频阻抗模值分别降至 1.8×10^5 和 $1.12 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而所有 PPy/AF 涂层的阻抗模值均保持在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上。其中, 2% PPy/AF 涂层的性能最优, 达到 $6.3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。此现象与填料的分散性及涂层完整性相关。当 PPy/AF 含量较低 (1%) 时, 填料不足以有效填补固化过程中形成的微观缺陷, 导致涂层致密性差, 防腐性能受限。然而, 当含量过高 (>2%) 时, 填料易发生团聚, 破坏了涂层的连续性, 同样会引入缺陷, 导致其阻隔性能下降。Nyquist 图与 Bode 图的趋势一致, 含 2.0% PPy/AF 涂层对应的容抗弧半径最大, 印证了其最佳的防腐性能。这应归因于该涂层优异的物理屏蔽作用与聚吡咯的钝化效应协同贡献的结果。

为进一步了解涂层的防腐蚀能力, 使用 ZSimpWin 软件拟合 $R(Q(R(QR)))$ 和 $R(QR)(QR)$ 电路所涉电化学数据。其中 R_s 、 R_c 、 R_{ct} 、 Q_c 、 Q_{dl} 分别表示溶液电阻、涂层电阻、电荷转移电阻、涂层电容、和双电层电容。电荷转移电阻(R_{ct})是其中关键参数之一。 R_{ct} 越大, 电荷转移较为困难, 表明电极表面可能存在抑制电荷传递的屏障, 反应速率较低, 腐蚀防护效果更好。与之相反, R_{ct} 越小, 表示腐蚀速率越高。表 1 可以明显看出随着环氧树脂涂层浸泡时间的增加, 电荷转移电阻逐渐减小。浸泡 168h 后, 单纯环氧树脂涂层的电荷转移电阻降到最小。这可能是腐蚀介质在浸泡过程中沿着涂层的气孔和缝隙扩散到金属表面, 对金属造成了腐蚀。与之相对比, 复合涂层的电荷转移电阻比单纯环氧树脂涂层电荷转移电阻高出四个数量级。

复合涂层耐蚀性的提升主要依赖于物理屏障与电化学保护共同作用。一方面, 经改性处理的芳纶纤维在环氧树脂中分散良好, 能够有效填补树脂固化形成的缺陷, 更有效地阻断腐蚀介质与金属表面的直接接触, 显著延缓介质向基体的渗透。同时, 聚吡咯层增强了纤维与树脂之间的界面结合, 进一步提高了涂层的致密性与抗渗透性。另一方面, 聚吡咯的氧化性可促使金属表面形成致密的钝化层, 从而有效抑制腐蚀过程。上述两种机制协同作用, 有利于提升复合涂层的防护性能。

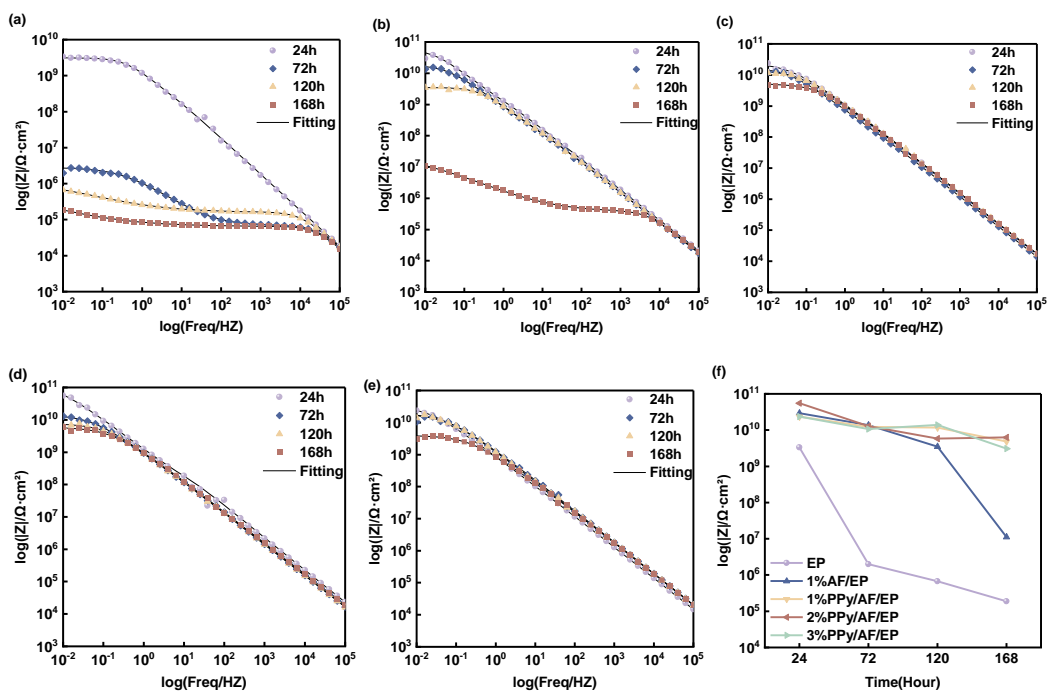


图 7 涂层的 Bode 图和低频模量值变化图

Fig.7 Bode plots and low-frequency modulus evolution: (a) EP, (b) 1%AF/EP, (c) 1%PPy/AF/EP, (d) 2%PPy/AF/EP, (e) 3%PPy/AF/EP, and (f) $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ change diagram of different coatings immersed in 3.5 wt.% NaCl solution for different times

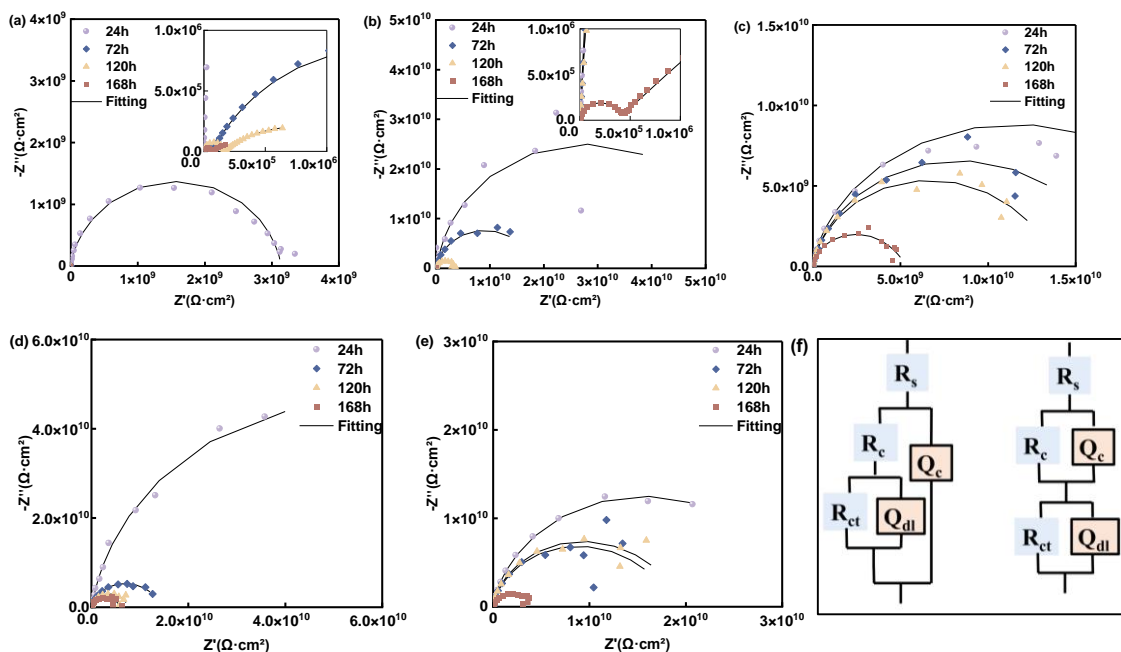


图 8 涂层的 Nyquist 图和等效电路图

Fig.8 EIS Nyquist curves and equivalent electric circuit models of all samples (a) EP, (b) 1%AF/EP, (c) 1%PPy/AF/EP, (d) 2%PPy/AF/EP, (e) 3%PPy/AF/EP, (f) Equivalent electric circuit models

表 1 EP、1% AF/EP 和 2% PPy/AF/EP 涂层在 3.5%NaCl 溶液中得到的电化学拟合参数

Table 1 Fitted impedance data for EP, 1%AF/EP and 2%PPy/AF/EP in the 3.5 wt.%NaCl solution

Samples	Time(h)	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{c-Y_0}(\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{S}^n)$	$R_c(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl-Y_0}(\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{S}^n)$	$R_{ct}(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
EP	24	9.27×10^2	8.70×10^{-11}	6.77×10^8	8.67×10^{-11}	2.47×10^9
EP	72	1.00×10^{-2}	1.42×10^{-6}	6.93×10^4	2.20×10^{-7}	2.73×10^6
EP	120	1.00×10^{-2}	1.38×10^{-10}	1.59×10^7	3.73×10^{-6}	1.16×10^6
EP	168	1.00×10^2	1.54×10^{-10}	6.46×10^4	2.00×10^{-5}	7.18×10^5
1%AF/EP	24	2.75×10^{-2}	1.09×10^{-10}	3.67×10^9	5.34×10^{-12}	5.20×10^{10}
1%AF/EP	72	1.00×10^{-2}	1.39×10^{-10}	4.27×10^8	9.24×10^{-11}	1.78×10^{10}
1%AF/EP	120	1.00×10^{-2}	1.39×10^{-10}	4.34×10^{10}	7.52×10^{-11}	3.07×10^9
1%AF/EP	168	3.47×10^1	1.17×10^{-10}	3.86×10^5	2.55×10^{-7}	2.37×10^7
2%PPy/AF/EP	24	6.42×10^2	6.93×10^{-11}	4.07×10^8	8.47×10^{-11}	1.09×10^{11}
2%PPy/AF/EP	72	1.11×10^{-2}	1.36×10^{-10}	1.09×10^{10}	8.58×10^{-11}	1.48×10^{10}
2%PPy/AF/EP	120	5.82×10^{-2}	1.54×10^{-10}	1.10×10^{10}	1.01×10^{-10}	6.50×10^9
2%PPy/AF/EP	168	1.60×10^3	1.48×10^{-10}	1.53×10^9	1.64×10^{-9}	4.43×10^9

3 结论

(1)原位聚合方法的确可令聚吡咯 (PPy) 生成在、并包覆芳纶纤维 (AF) 表面, 制得 PPy/AF 复合材料。

(2)PPy/AF 作为功能填料, 掺入环氧树脂可显著提升涂层的综合性能, 后者的机械强度、附着力、柔韧性、热稳定性及疏水性等均得以增强。

(3)添加有 2% PPy/AF 的环氧基复合涂层 (2%PPy/AF/EP) 呈现最优的性能: 其拉伸强度提升了 40.61%、在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 168 小时后, 其低频阻抗模值仍高达 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 优于单纯的环氧涂层达四个数量级。该涂层同时兼有优异的力学性能与防护能力, 可有效延长金属基体的服役寿命。

参 考 文 献

- [1] Cao J Y, Zhao Y, Liu Y S, et al. Preparation and protective performance of superhydrophobic modified basalt/epoxy coatings [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2024, 44: 1476–1484
(曹京宜, 赵伊, 刘岩硕等. 超疏水改性玄武岩/环氧涂层的制备及防护性能研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2024, 44: 1476–1484).
- [2] Zhang H, Bao M Y, Xu C, et al. Modified organic coating with polypyrrole and ZIF-67 decorated graphene oxide fillers for sustainable corrosion protection[J]. Appl. Surf. Sci., 2026, 715: 164553.
- [3] Chen L J, Chao L W, Zhao J M. Preparation of $\text{CeO}_2@Zr\text{-MOF}$ composites and their effect on corrosion protectiveness of epoxy coatings on galvanized steel plate [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2025, 45: 664–674.
(陈丽娟, 晁刘伟, 赵景茂. $\text{CeO}_2@Zr\text{-MOF}$ 复合材料的制备及其对环氧涂层保护性能的提升作用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2025, 45: 664–674.)
- [4] Zhu Q S, Huang Y X, Li Y L, et al. Aluminum dihydric tripolyphosphate/polypyrrole-functionalized graphene oxide waterborne epoxy composite coatings for impermeability and corrosion protection performance of metals[J]. Adv. Compos. Hybrid Mater., 2021, 4: 780–792.

- [5] Zhang Y F, Die J C, Li F, et al. Polypyrrole-Modified molybdenum disulfide nanocomposite epoxy coating inhibits corrosion of mild steel[J]. *Coatings*, 2023, 13: 1046.
- [6] Zhu Q S, Li E, Liu X H, et al. Epoxy coating with in-situ synthesis of polypyrrole functionalized graphene oxide for enhanced anticorrosive performance[J]. *Prog. Org. Coat.*, 2020, 140: 105488.
- [7] Zhao Y, Li X, Shen J N, et al. The potential of Kevlar aramid nanofiber composite membranes[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8: 7548–7568.
- [8] Qiu G D, Wang B, Hu Y Q, et al. A method for electrodepositing Aramid III nanofibers on copper electrodes[J]. *Mater. Lett.*, 2023, 340: 134137.
- [9] Kong X Y, Geng X, Geng S N, et al. Antibacterial para-aramid fiber loaded with in situ generated silver nanoparticles[J]. *Surf. Interfaces*, 2022, 30: 101922.
- [10] He S, Sun G X, Cheng X D, et al. Nanoporous SiO₂ grafted aramid fibers with low thermal conductivity[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2017, 146: 91–98.
- [11] Lin G Y, Wang H, Yu B Q, et al. Combined treatments of fiber surface etching/silane-coupling for enhanced mechanical strength of aramid fiber-reinforced rubber blends[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2020, 255: 123486.
- [12] Jung J, Sodano H A, High strength epoxy nanocomposites reinforced by epoxy functionalized aramid nanofibers[J]. *Polymer*, 2020, 195: 122438.
- [13] Song J X, Xie Q, Lu X Q, et al. Enhanced performance of aramid/epoxy composites by silane coupling treatment of fillers[J]. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2023, 30: 911–919
- [14] Xie F, Xing L X, Liu L, et al. Surface ammonification of the mutual-irradiated aramid fibers in 1,4-dichlorobutane for improving interfacial properties with epoxy resin[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, 134: 44924.
- [15] Zeng L, Liu X Q, Chen X G, et al. Surface modification of aramid fibres with graphene oxide for interface improvement in composites[J]. *Appl. Compos. Mater.*, 2018, 25: 843–852.
- [16] Jia C Y, Zhang R Z, Yuan C C, et al. Surface modification of aramid fibers by amino functionalized silane grafting to improve interfacial property of aramid fibers reinforced composite[J]. *Polym. Compos.*, 2020, 41: 2046–2053.
- [17] Ding H Q, Kong H J, Sun H, et al. Improving aramid pulp dispersion in epoxy resin via the in situ preparation of SiO₂ on an aramid pulp surface[J]. *Polym. Compos.*, 2020, 41: 1683–1693.
- [18] Kharat B M, Vyavahare S A, Shirpure Y, et al. Synthesis and characterization of polypyrrole-fly-ash-adenosine composite reinforced epoxy coating for anticorrosive applications [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2023, 140(46): 54685.
- [19] Ren S C, Sun H B, Meng F D, et al. Polyoxometalate-polypyrrole synergism: a new approach to boost oxide film formation for fabricating self-passivating organic coatings[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2025, 699: 163183.
- [20] Kahvazi Zadeh M, Yeganeh M, Tavakoli Shoushtari M, et al. Corrosion performance of polypyrrole-coated metals: a review of perspectives and recent advances[J]. *Synth. Met.*, 2021, 274: 116723.
- [21] Yang Z X, Liu B G, Yuwen C, et al. Preparation and performance studies of modified graphene oxide/polyaniline composite anticorrosive coatings[J]. *Prog. Org. Coat.*, 2024, 197: 108855.
- [22] Xu H B, Zhang Y X, A Review on Conducting Polymers and nanopolymer composite coatings for steel corrosion protection[J]. *Coatings*, 2019, 9: 807.
- [23] Riaz U, Ashraf S M, Ahmad S, High performance corrosion protective DGEBA/polypyrrole composite coatings[J]. *Prog. Org. Coat.*, 2007, 59: 138–145.

- [24] Jin Y J, Chen Z H, Yang W Z, et al. Research progress on preparation and modification technology of conductive polymer corrosive protection coatings [J]. *Acta Mater. Compos. Sin.*, 2023, 40: 710–725.
(金义杰, 陈智豪, 杨文忠等. 导电聚合物腐蚀防护涂层的制备与改性技术研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40: 710–725.)
- [25] Rajkumar R, Vedhi C, Study of the corrosion protection efficiency of polypyrrole/metal oxide nanocomposites as additives in anticorrosion coating[J]. *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2020, 67: 305–312.
- [26] Lu L, Hou W P, Guan S Y, et al. Green route to prepare polypyrrole and the anticorrosion property of polypyrrole–epoxy composite coating on Q235 steel [J]. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, 2013, 32: 617–623.
(路亮, 侯文鹏, 关士友等. 聚吡咯的绿色制备及其环氧树脂复合涂层对 Q235 钢的防腐性能 [J]. *化工进展*, 2013, 32: 617–623.)
- [27] Li D D, Zhang Y H, Li Y F, et al. Preparation of polypyrrole-polyaniline/graphene/silica composite film and its anti-corrosion properties [J]. *Guangdong Chem. Ind.*, 2024, 51: 17–20+10.
(李东东, 张永合, 李芸菲等. 聚吡咯-苯胺/石墨烯/二氧化硅复合薄膜的制备及其防腐性能研究 [J]. *广东化工*, 2024, 51(12): 17–20+10.)
- [28] Wang F L, Zheng Y S, Mo C Y, et al. Preparation of polypyrrole / nano-ZnO composite and study of its anticorrosive performance [J]. *Eng. Plast. Appl.*, 2015, 43: 35–38.
(王发龙, 郑燕升, 莫春燕等. 聚吡咯/纳米 ZnO 复合材料制备及其防腐性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2015, 43: 35–38.)
- [29] Mirzaee M, Kianpour E, Rashidi A, et al. Construction of a high-performance anti-corrosion epoxy coating in the presence of poly(aniline-co-pyrrole) nanospheres[J]. *React. Funct. Polym.*, 2024, 194: 105794.
- [30] Marashi-Najafi F, Khalil-Allafi J, Mahdavi S, Superior multifunctional polypyrrole anticorrosion coating modified by polydopamine decorated barium titanate nanoparticles on NiTi shape memory alloys[J]. *J. Mater. Res. Technol.*, 2023, 26: 6823–6841.
- [31] Lu F S, Liu C Q, Chen Z H, et al. Polypyrrole-functionalized boron nitride nanosheets for high-performance anti-corrosion composite coating[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2021, 420: 127273.