

# 仿贻贝粘附蛋白聚合物的合成及其防腐机理研究

杨名亮<sup>1,3</sup>, 吴建华<sup>1,2,3</sup>, 李至秦<sup>3</sup>, 苏雅丽<sup>3</sup>, 方大庆<sup>3</sup>, 郑添水<sup>3</sup>

(1.哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001; 2.海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 山东 青岛 266101; 3.厦门双瑞船舶涂料有限公司, 福建 厦门 361101)

**摘要:** **目的** 合成水性含多巴胺功能基团的仿贻贝粘附蛋白聚合物 (PHEA-DOPA), 研究在水性环氧涂层中的腐蚀防护机理。**方法** 通过聚琥珀酰亚胺与乙醇胺和多巴胺的连续氨解反应, 成功制备了 PHEA-DOPA 粘附聚合物, 并用红外光谱 (FTIR) 仪、核磁 (<sup>1</sup>H NMR) 共振波谱仪和紫外-可见分光光度计对其结构进行了表征。通过电化学阻抗谱 (EIS)、扫描电子显微镜 (SEM)、石英晶体微天平 (QCM-D) 和拉曼光谱, 对含有 PHEA-DOPA 的水性环氧涂层在碳钢表面的防护性能与机理进行了研究。**结果** 红外光谱、核磁光谱和紫外-可见光谱结果表明, 成功合成了 PHEA-DOPA 聚合物。EIS 和 SEM 结果表明, PHEA-DOPA 的加入能够明显提高涂层的防护性能。QCM-D 和拉曼光谱结果表明 PHEA-DOPA 的防腐机理为: PHEA-DOPA 结构中的 DOPA 基团与 Fe 离子有较强的吸附络合作用, 并在碳钢表面和涂层内部反应生成不溶性的 [Fe(DOPA)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 络合物, 可抑制铁的溶解过程, 提高涂层的致密性。**结论** PHEA-DOPA 粘附聚合物的加入能够明显提高涂层的防护性能。

**关键词:** 仿贻贝粘附蛋白; 粘附聚合物; 合成; 缓蚀剂; 环氧涂层

**中图分类号:** TQ630.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)08-0211-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.029

## Synthesis and Inhibition Mechanism of Mussel-inspired Adhesive Polymers in Waterborne Coatings on Carbon Steel

YANG Ming-liang<sup>1,3</sup>, WU Jian-hua<sup>1,2,3</sup>, LI Zhi-qin<sup>3</sup>, SU Ya-li<sup>3</sup>, FANG Da-qing<sup>3</sup>, ZHENG Tian-shui<sup>3</sup>

(1.School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2.State Key Laboratory for marine Corrosion and Protection, Qingdao 266101, China;

3.Xiamen Sunrui Ship Coating Co., Ltd, Xiamen 361101, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study corrosion prevention mechanism of synthesized waterborne PHEA-DOPA containing dopamine pendant functional groups in waterborne epoxy anticorrosive coatings. A PHEA-DOPA adhesive polymer was successfully prepared based upon continuous aminolysis reactions among polysuccinimide, ethanolamine and dopamine. Structure of this adhesive polymer was characterized by FTIR, <sup>1</sup>H NMR and UV-Vis spectrophotometer. Furthermore, protective properties and mechanism of the waterborne epoxy coating containing PHEA-DOPA were investigated by EIS, scanning electron microscope (SEM), quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (QCM-D) and Raman microspectroscopy. The results of FTIR, <sup>1</sup>H NMR and UV-Vis measurements demonstrated that the PHEA-DOPA polymer was successfully synthesized. The EIS

收稿日期: 2018-04-16; 修订日期: 2018-05-14

Received: 2018-04-16; Revised: 2018-05-14

基金项目: “十二五”科技支撑计划项目 (2014BAE12B01); 中国-瑞典联合研发项目 (OS2014GR0462)

**Fund:** Supported by the “12th Five-year” Science and Technology Support Program (2014BAE12B01) and a Swedish-Chinese Collaboration Project (OS2014GR0462)

作者简介: 杨名亮 (1984—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为涂层腐蚀与防护。

**Biography:** YANG Ming-liang (1984—), Male, Doctoral candidate, Research focus: corrosion protection of coatings.

and SEM results indicated that the addition of PHEA-DOPA could significantly improve protection properties of waterborne epoxy coatings. The evidences of QCM-D and Raman microspectroscopy demonstrated that the DOPA group in PHEA-DOPA structure had strong adsorptive complex effects on  $\text{Fe}^{3+}$ , and could generate in soluble  $[\text{Fe}(\text{DOPA})_3]^{3+}$  complexes on the surface of carbon steel and inside the coatings, which inhibited dissolution process of Fe and improved coating density. Addition of PHEA-DOPA adhesive polymer can significantly improve protective properties of waterborne coatings.

**KEY WORDS:** PHEA-DOPA; adhesive polymer; synthesis; inhibitor; waterborne epoxy coating

金属材料(如钢铁)因具有优异的机械性能和加工性能,在国民经济各领域有着广泛的应用。但金属材料很容易与环境中的腐蚀介质相互作用,发生反应,产生腐蚀,致使其结构强度下降,从而降低材料的使用寿命,并造成巨大的经济损失,同时还会带来巨大的安全隐患或安全事故。目前,常采用涂层防护方法对金属材料进行防腐处理,其中缓蚀剂能起到较好的抑制作用,可极大地延长钢材的使用寿命。但是随着环保法规的日益严格,很多传统缓蚀剂的使用受到限制,所以开发新型环保缓蚀剂已迫在眉睫。相关研究表明<sup>[1-5]</sup>,贻贝粘附蛋白(Mefp)是海洋贻贝足丝中能够牢固地粘附在岩石和船底等表面上的主要成分,可在潮湿环境中与多种基材之间发生吸附,在产生吸附的过程中,多巴(DOPA)起主要作用,而邻苯二酚基团是DOPA的主要组分,具有高亲合力和化学多功能性,能够与表面金属离子产生络合反应生成钝化膜,有一定的防腐效果,且该粘附蛋白环保无毒,这些特性使其在防腐涂料缓蚀剂领域有着不可限量的潜在使用价值。

目前,制备贻贝粘附蛋白的方法主要有从贻贝中提取和基因工程(克隆)两种方法,但因其制备工艺复杂、产量低、价格昂贵等缺点,严重制约其应用和发展,产量远远不能满足市场需求<sup>[6-13]</sup>。受到贻贝粘附蛋白结构带来的特殊性能的启发,基于分子仿生学原理,通过化学合成手段合成具有贻贝粘附蛋白特殊功能的仿贻贝粘附蛋白高分子材料。该方法的原材料易得,合成工艺简单,产品价格便宜,易于实现工业化生产和应用,是未来更好利用此类功能材料的最好方式。

化学合成仿贻贝粘附蛋白聚合物缓蚀剂的关键是找到环保无毒且含有活泼基团的聚合物,把DOPA功能结构成功引入到聚合物结构上。而聚琥珀酰亚胺(PSI)具有良好的生物可降解性和相容性,是公认的环保无毒高分子材料<sup>[14-18]</sup>,其分子结构中含有活泼的五元杂环,可以很容易地被氨基开环生成含有侧链的聚天冬酰胺,已被广泛用作药物载体,是理想的用来改性的聚合物。因此,本文利用含有DOPA结构的多巴胺(DOP)上的氨基与PSI中五元环的氨解反应特性,把DOPA结构成功引入到聚合物中,合成出具有与贻贝粘附蛋白类似结构的仿贻贝粘附蛋白高分子化合物,并对其在水性环氧涂层中的防腐性能及防腐机理进行了研究,目前相关研究还鲜有报道。

## 1 实验

### 1.1 原材料

原材料主要包括:氨水、马来酸酐(MA)、盐酸多巴胺(DOP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),均为分析纯,由西亚试剂生产;乙醇胺(EA)、亚硫酸钠、丙酮,均为分析纯,由西陇化工股份有限公司生产;6520 水性环氧树脂、8537 水性环氧固化剂,均为工业级,由美国迈图有限公司生产;Q235 碳钢,工业级,由厦门丰得盛金属有限公司生产。

### 1.2 多巴改性聚琥珀酰亚胺聚合物(PHEA-DOPA)的合成

向烧瓶中依次加入 200 mL 去离子水、98 g 马来酸酐,升温搅拌溶解,并以一定速率滴加 35 g 氨水溶液,加料完毕后,升温至 90 °C,搅拌反应 30 min,保持温度不变,减压下蒸干水分,得到白色固体。向盛有白色固体前驱物的反应器中通入  $\text{N}_2$ ,升温至 200 °C,在减压条件下聚合反应 4 h,得到棕黄色脆性固体聚琥珀酰亚胺(PSI)<sup>[19]</sup>。

将 97 g PSI 预聚体溶于 300 mL DMF 中,逐渐滴入 18.3 g 乙醇胺单体,在 25 °C 下反应 4 h,然后通氮气保护,并加入 0.16 g 硫代硫酸钠和 7.7 g 多巴胺(DOP)单体,在 90 °C 下反应 4 h,再置于一定量的冷丙酮中进行沉淀,过滤,真空干燥,得到多巴改性聚琥珀酰亚胺聚合物(PHEA-DOPA),见图 1。

### 1.3 涂层制备

将 1 cm<sup>2</sup> Q235 碳钢试样(成分以质量分数计: C 0.22%, P 0.01%, Si 0.25%, Cr 0.01%, Mn 0.32%, S 0.05%, Fe 99.14%)依次用 150、400、600、1500 目水磨砂纸打磨,用丙酮擦拭,  $\text{N}_2$  吹干后待用。

向水性环氧树脂(AR555)中分别加入 5%(质量百分比)的 PHEA 和 PHEA-DOPA,然后加入水性环氧固化剂(8537)搅拌均匀,分别涂覆(有气喷涂)于制备好的 Q235 碳钢试样上,置于室温条件下干燥 7 d,分别得到含 PHEA 和 PHEA-DOPA 的水性环氧涂层,分别用 PHEA 和 PHEA-DOPA 表示。按照相同条件制备水性环氧清漆空白对比试样,用 EP 表示。三种水性环氧涂层的干膜厚度为(60±5) μm。

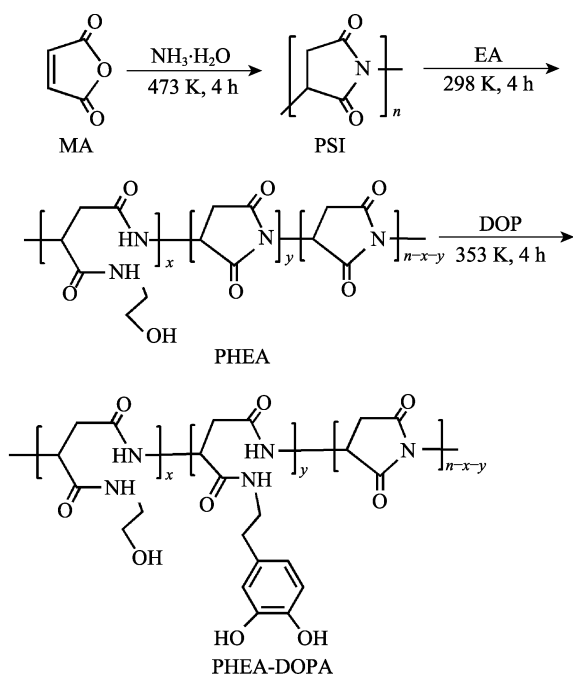


图 1 PHEA-DOPA 聚合物合成反应方程式

Fig.1 Reaction equation for PHEA-DOPA polymer synthesis

## 1.4 测试方法

### 1.4.1 红外光谱测试

称取 1 mg 纯化树脂与干燥好的 200 g 溴化钾于玛瑙研钵中, 在红外灯下充分研磨, 然后将样品放入压片磨具中进行压片, 取出样品压片放在红外光谱仪(美国, Nicolet IR10)上进行扫描, 即可得到树脂的红外吸收光谱。

### 1.4.2 核磁共振测试

首先将极微量的 PSI、PHEA 和 PHEA-DOPA 树脂加入到核磁管内, 在 PSI 管内加入大约 10 mL 的二甲基亚砜(DMSO), PHEA 和 PHEA-DOPA 管内各加入 10 mL D<sub>2</sub>O, 充分震荡使样品充分溶解, 而后采用 400 MHz 核磁共振波谱仪(瑞士, AVANCE AV 400)进行测试。

### 1.4.3 紫外可见光谱测试

采用紫外-可见分光光度计(美国, Cary 5000)进行测试。首先将 PSI 粉末溶解在 DMF 溶剂中, PHEA 和 PHEA-DOPA 分别溶解于去离子水中, 三种样品的质量浓度均为 1 mg/mL, 作为待测样品。然后将待测样品置于 1 cm 比色皿中, 其中 PSI 采用 DMF 作为参比液, PHEA 和 PHEA-DOPA 采用去离子水作为参比液, 在 25 °C 条件下进行扫描, 扫描波长范围为 200~500 nm。

### 1.4.4 电化学阻抗谱(EIS)测试

采用 PGSTAT302 电化学工作站, 在开路电位下进行 EIS 测试, 测试时选用经典的三电极测量体系。其中, 1 cm<sup>2</sup> 制备好的 EP、PHEA 和 PHEA-DOPA 涂

层试样分别作为工作电极, 对电极为铂片, 参比电极为 Ag/AgCl(饱和 KCl)。阻抗测试频率范围为 10<sup>5</sup>~10<sup>-2</sup> Hz, 扰动为 20 mV 的正弦波, 测试溶液为 3.5% NaCl 溶液。为防止外界电磁干扰, 测试均在 Faraday 屏蔽箱里进行, 测试温度为 25 °C。测试结束后, 用商业软件 ZsimpWin 对所测得的结果进行解析, 得到各电化学参量。

### 1.4.5 拉曼光谱测试

EIS 测试结束后, 去除表面涂层, 并将试样基材放入乙醇中超声处理 2 min, 取出后用 N<sub>2</sub> 吹干, 并对表面进行拉曼光谱测试(美国, i-Raman plus)。拉曼光谱激发光源的波长为 785 nm, 扫描范围为 300~3000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率小于 912 nm, 激光功率为 300 MW, 测试数据通过 BWSpec 软件进行分析。

### 1.4.6 SEM 测试

EIS 测试结束后, 去除表面涂层, 并将试样基材放入乙醇中超声处理 2 min, 取出后用 N<sub>2</sub> 吹干, 然后在试样表面进行喷金处理, 而后对碳钢表面采用扫描电子显微镜(荷兰, Phenom Pure+)进行扫描。

### 1.4.7 QCM-D 测试

采用耗散型石英晶体微天平(瑞典, QCM-D E1)对 PHEA-DOPA 与 Fe<sup>3+</sup> 的吸附络合过程进行测试。首先在空气介质中进行测定, 使系统的  $\Delta f$  和  $\Delta D$  达到稳定, 然后通入去离子水, 待  $\Delta f$  和  $\Delta D$  稳定后, 以 50  $\mu$ L/s 的进样速率向系统中通入 0.1 g/L 的 PHEA-DOPA 水溶液, 一段时间后以 50  $\mu$ L/s 的速度通入 50  $\mu$ mol/L FeCl<sub>3</sub> 溶液(切换进样溶液时应先关掉蠕动泵, 否则会使空气进入测试系统影响测试结果), 待吸附稳定。整个测试过程在室温 25 °C 下进行, 每隔 0.5 s 测定一次  $\Delta f$  和  $\Delta D$  值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂结构

#### 2.1.1 红外表征

图 2 为 PSI、PHEA 和 PHEA-DOPA 的红外光谱。PSI 红外图谱中, 1715 cm<sup>-1</sup> 峰为酰亚胺五元环的特征吸收峰, 说明成功合成了 PSI 聚合物。在 PSI 中引入 EA 进行开环反应后, 制备出 PHEA 聚合物, 其红外图谱中多了 1649 cm<sup>-1</sup>(酰胺 I 带)、1540 cm<sup>-1</sup>(酰胺 II 带)的峰, 同时 PSI 中的 1715 cm<sup>-1</sup> 特征峰仍然存在, 但是强度减弱, 表明 EA 成功接到 PSI 侧链上, 合成了 PHEA 聚合物。在 PHEA 聚合物中添加多巴胺单体进行反应后, 生成的聚合物的红外图谱中出现苯环的 1649 cm<sup>-1</sup>(宽峰)、1540 cm<sup>-1</sup> 特征吸收峰, 说明 DOPA 结构中苯环的引入, 新出现的 1291 cm<sup>-1</sup> 和 1394 cm<sup>-1</sup> 为苯环上酚羟基的特征峰, 这与文献报道一致<sup>[20-24]</sup>。

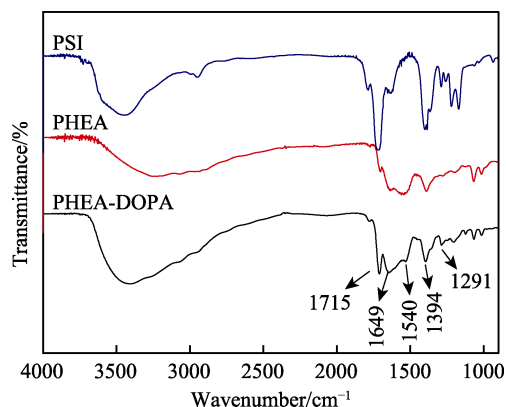


图2 三种聚合物红外光谱图  
Fig.2 FT-IR absorption spectroscopy of three polymers

### 2.1.2 核磁表征

图3为PSI、PHEA和PHEA-DOPA结构的<sup>1</sup>H-NMR谱图。PSI以DMSO为测试溶剂，PHEA和PHEA-DOPA以D<sub>2</sub>O为测试溶剂。图3中三种聚合物在相对位移 $\delta=2.6\sim 2.9$ 处均出现聚合物主链上d氢的化学位移峰。而PHEA-DOPA谱图中，在 $\delta=3.0\sim 3.4$ 处为h、e的化学位移峰，在 $\delta=3.5\sim 3.9$ 处为g、f的化学位移峰，更重要的是在 $\delta=6.6\sim 6.9$ 处出现3个多巴胺苯环a、b和c上的氢的特征化学位移峰，而在其他两个聚合物谱图中没有出现，这说明邻苯二酚基团成功引入到主链结构中，数据和文献一致<sup>[20, 25-26]</sup>，表明合成了目标结构。

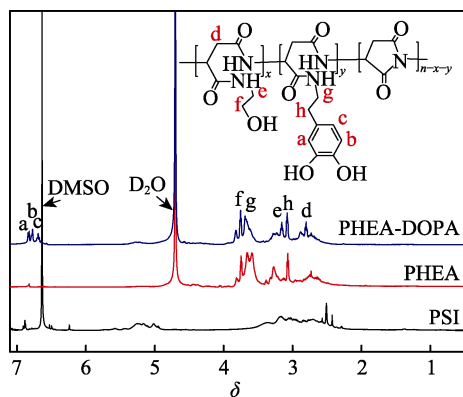


图3 三种聚合物的核磁共振谱  
Fig.3 <sup>1</sup>H-NMR absorption spectroscopy of three polymers

### 2.1.3 紫外-可见分光光度计表征

在PHEA-DOPA结构中引入邻苯二酚功能基团，没有被氧化时，在紫外280 nm处有明显的吸收峰<sup>[27]</sup>，但是该基团很容易被氧化，所以合成过程需要使用氮气保护，并加入少量还原剂亚硫酸钠进一步防止其被氧化。为证明邻苯二酚基团成功引入到结构中且在合成过程中没有被氧化，对PSI、PHEA和PHEA-DOPA进行紫外吸收光谱测试（图4），结果表明，PSI和PHEA聚合物的谱图中，在280 nm处没有出现特征

吸收峰，而通过反应引入邻苯二酚功能基团后，合成的PHEA-DOPA结构在280 nm处出现了较强的紫外特征吸收峰，表明邻苯二酚基团顺利引入到了主链树脂结构中，并且合成过程中没有被氧化，进一步证明合成了目标结构。

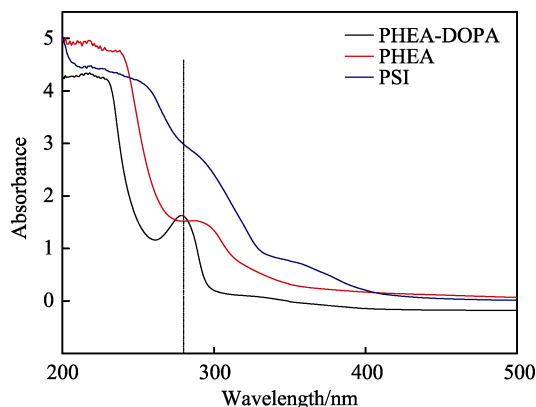


图4 三种聚合物的紫外-可见光谱  
Fig.4 UV-VIS absorption spectroscopy of three polymers

## 2.2 涂层性能表征

### 2.2.1 涂层EIS测试

图5是拟合等效电路图， $R_s$ 表示溶液电阻， $R_{pore}$ 表示涂层电阻， $Q_c$ 表示涂层容抗， $Q_{dl}$ 表示金属腐蚀反应的双电层电容。由于所测得的涂层电容及双电层电容与纯电容有一定偏离，即存在弥散效应，因此在等效电路中，选用常相位角元件 $Q$ 来代替电容 $C$ 。EP和PHEA-DOPA浸泡1 h选用图5a模型进行数据拟合，1 h后选用图5b模型进行数据拟合，PHEA涂层用图5b模型进行数据拟合。

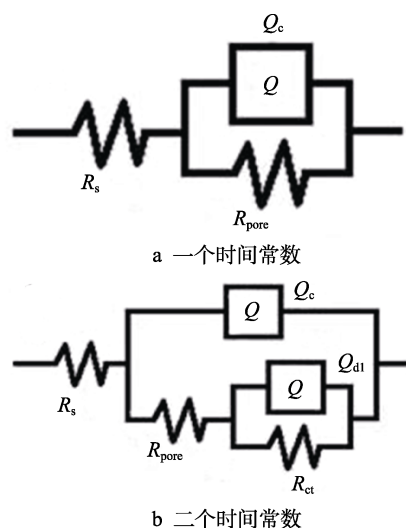


图5 拟合等效电路图

Fig.5 Equivalent circuit diagram used to fit EIS coating data: (a) one time constant and (b) two time constants

由EP涂层的奈奎斯特（图6a）和波特图（图7a）

可知, EP 涂层浸泡 1 h 只有一个时间常数, 说明涂层具有很好的保护作用; 但是之后出现二个时间常数, 说明腐蚀介质已经穿透涂层到达基材界面而发生微观腐蚀, 涂层的阻抗值也随浸泡时间的不同而有不同程度的减小, 说明涂层防护性能随着浸泡时间的延长而逐渐变差<sup>[28-31]</sup>。由 PHEA 涂层的奈奎斯特 (图 6b) 和波特图 (图 7b) 可知, PHEA 涂层浸泡 1 h 即出现二个时间常数, 说明浸泡 1 h 后, PHEA 涂层下的碳钢基材开始出现腐蚀, 主要是由于 PHEA 中引入的一 OH 亲水性强, 添加后使涂层前期的防护性能变差。

由 PHEA-DOPA 涂层的奈奎斯特 (图 6c) 和波

特图 (图 7c) 可知, PHEA-DOPA 涂层浸泡 1 h 时只有一个时间常数, 1 h 后出现两个时间常数, 说明 1 h 后开始出现腐蚀。由涂层拟合电阻数据 (图 8) 可知, 在浸泡 1 h 阶段, PHEA-DOPA 涂层电阻并不比 EP 和 PHEA 的电阻高, 说明 PHEA-DOPA 在浸泡前期基本无明显的腐蚀抑制作用, 但是随着浸泡时间的延长, 涂层阻抗值逐渐增加, 说明涂层逐渐变好, 最后达到  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 比 EP 涂层大 3 个数量级, 比 PHEA 涂层大 2 个数量级。这是因为浸泡前期,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  等腐蚀介质未到达金属界面, 基材没有发生微观腐蚀, 也没有铁离子产生, 无法与涂层中的 PHEA-DOPA

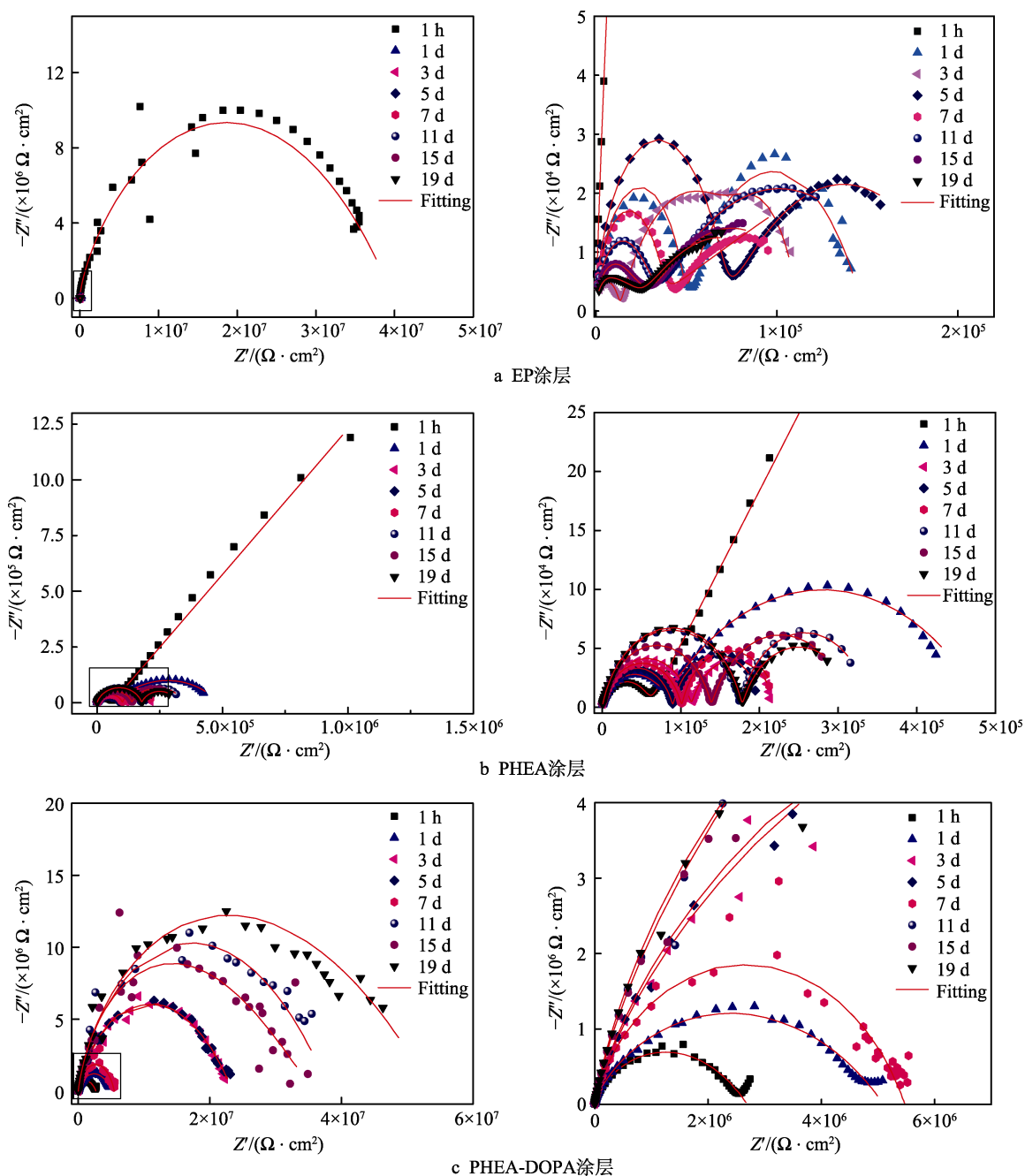


图 6 三种涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的奈奎斯特图  
Fig.6 Nyquist plots of EP coating (a), PHEA coating (b) and PHEA-DOPA coating (c) being immersed in 3.5% NaCl solution for different duration



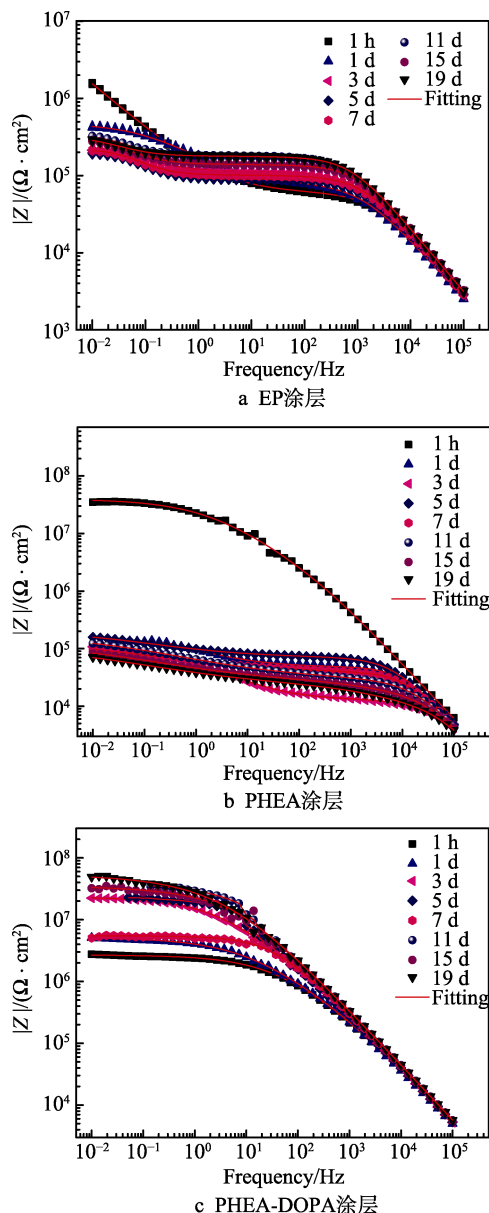


图7 三种涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间的波特图

Fig.7 Bode plots of EP coating (a), PHEA coating (b) and PHEA-DOPA coating (c) being immersed in 3.5% NaCl solution for different duration

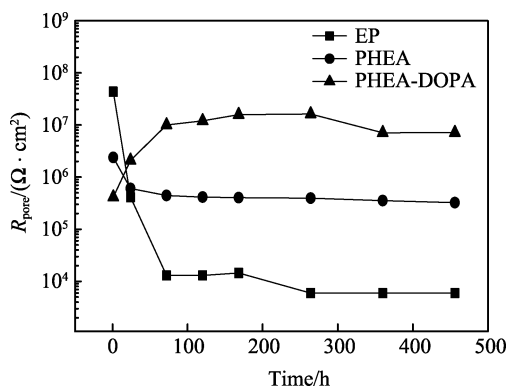


图8 拟合的三种涂层电阻  $R_{\text{pore}}$  随时间的变化  
Fig.8 Variation of coating resistance ( $R_{\text{pore}}$ ) with immersion time of EP, PHEA, and PHEA-DOPA coatings in 3.5% NaCl solution

发生络合反应,从而抑制腐蚀;随着浸泡时间的延长,腐蚀介质通过涂层的微观缺陷到达基材界面,并发生微观腐蚀,从而产生少量的  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  与涂层中 PHEA-DOPA 结构上的 DOPA 基团发生络合反应,在基材上形成络合物膜,从而抑制铁的进一步腐蚀。在涂层中逐渐生成的络合物会填充涂层及涂层/基材界面缺陷,提高涂层的屏蔽性能,从而提高其防护性能。

## 2.2.2 腐蚀形貌

对 EP、PHEA 和 PHEA-DOPA 涂层进行 19 d 的电化学测试,去除涂层后,碳钢表面的腐蚀形貌通过电子显微镜进行表征,如图 9 所示。图 9a 为 EP 涂层在浸泡 19 d 后碳钢表面的形貌,结果表明碳钢表面出现较大且深的腐蚀坑,表面失去金属光泽,说明金属发生了严重腐蚀。而 PHEA 涂层下碳钢表面的腐蚀坑比 EP 涂层下的多,但是腐蚀深度较浅,说明 PHEA 对腐蚀有一定的抑制作用,可能是由于 PHEA 结构中少量氨基的缓蚀作用所致。而 PHEA-DOPA 涂层下碳钢表面基本无明显的腐蚀,结果与 EIS 结果一致,这也进一步证实了添加 PHEA-DOPA 的涂层对碳钢具有更好的防护效果。

## 2.2.3 PHEA-DOPA 与 $\text{Fe}^{3+}$ 络合性能研究

为了进一步证明 EIS 中分析的正确性,对  $\text{Fe}^{3+}$  与 DOPA 基团的吸附络合可能性及其反应过程进行 QCM-D 即时测试研究<sup>[32-33]</sup>。图 10 为 PHEA-DOPA 吸附及在与  $\text{Fe}^{3+}$  络合成膜过程中频率 ( $\Delta f$ ) 与耗散因子 ( $\Delta D$ ) 随时间的变化关系。频率的变化反映了振动物表面质量的变化,而耗散因子的变化反映了振动物表面吸附聚合物层的相对软硬度的差异<sup>[34-36]</sup>。在去离子水中吸附/脱附趋于稳定后,在 a 时间点将 PHEA-DOPA 溶液注入到检测池中,  $\Delta f$  迅速减小,表明表面吸附质量快速增加,之后出现明显拐点,  $\Delta f$  趋于平缓,表明 PHEA-DOPA 在表面的吸附趋于饱和。而  $\Delta D$  则是先快速增大,而后逐渐趋于稳定,说明吸附结构松软并趋于平衡,可用图 8 中 I 吸附过程解释。

在 b 时间点向检测器通入  $\text{FeCl}_3$  溶液,  $\Delta f$  迅速下降,说明  $\text{Fe}^{3+}$  吸附到表面上,导致质量快速增加,最后  $\Delta f$  趋于稳定,表明  $\text{Fe}^{3+}$  吸附达到饱和。而  $\Delta D$  则是快速下降,然后趋于稳定,说明吸附膜变得更加致密。因为吸附的 PHEA-DOPA 结构中含有大量的 DOPA 基团,其与  $\text{Fe}^{3+}$  具有极强的络合能力,遇到  $\text{Fe}^{3+}$  时会迅速发生络合反应,生成  $[\text{Fe}(\text{DOPA})_3]^{3+}$  络合物,使吸附膜结构变得更加致密,可用图 8 中 II 络合交联过程解释。这一结果表明,在  $\text{Fe}^{3+}$  存在的情况下,  $\text{Fe}^{3+}$  才可以与 DOPA 基团发生络合反应,形成更加致密的络合物膜,同时解释了 EIS 测试中 PHEA-DOPA 在浸泡前期基材无腐蚀时无抑制作用,而在浸泡时间延长的情况下,涂层逐渐起防护作用的原因。

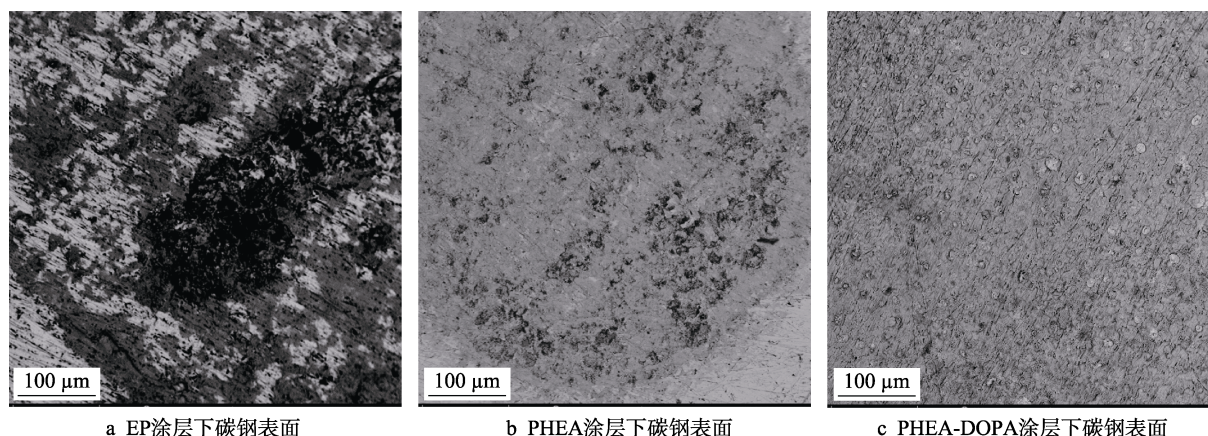


图 9 涂层 EIS 测试后碳钢表面形貌

Fig.9 Surface morphology of carbon steel beneath coatings after EIS test: (a) carbon steel surface beneath EP coating, (b) carbon steel surface beneath PHEA coating and (c) carbon steel surface beneath PHEA-DOPA coating

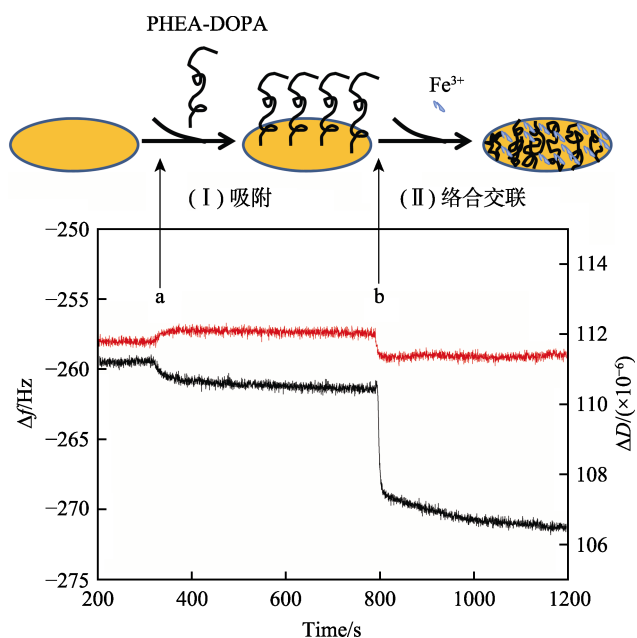
图 10 PHEA-DOPA 吸附及在与  $\text{Fe}^{3+}$  络合成膜过程中  $\Delta f$  与  $\Delta D$  随时间的变化关系

Fig.10 Frequency ( $\Delta f$ ) and dissipation factor ( $\Delta D$ ) variations during film formation of PHEA-DOPA adsorption and  $\text{Fe}^{3+}$  complexation over time

## 2.2.4 拉曼光谱分析

为进一步证明浸泡时涂层下生成  $[\text{Fe}(\text{DOPA})_3]^{3+}$  络合物的直接证据, 在 EIS 测试结束后, 用拉曼光谱分析去除涂层后的碳钢表面。图 11 是 EP、PHEA 和 PHEA-DOPA 涂层试样在电化学测试 19 d 并去除涂层后碳钢表面的拉曼光谱。通过对比可以发现, 涂覆 PHEA-DOPA 涂层的碳钢表面出现新的  $528 \text{ cm}^{-1}$  和  $592 \text{ cm}^{-1}$  特征吸收峰, 该特征吸收峰为 DOPA-Fe 络合物结构中  $\text{Fe}-\text{O}$  的特征吸收峰<sup>[37]</sup>。而在涂覆 EP 和 PHEA 涂层的碳钢表面均未出现  $\text{Fe}-\text{O}$  的特征吸收峰。该测试结果提供了碳钢基材表面生成  $[\text{Fe}(\text{DOPA})_3]^{3+}$  的直接证据, 证实了只有添加 PHEA-DOPA 的涂层, 外界腐蚀介质通过涂层微观缺陷逐渐渗透到碳钢表

面, 引起碳钢表面微观腐蚀而产生一定量的  $\text{Fe}^{3+}$  时,  $\text{Fe}^{3+}$  才能与涂层中的 DOPA 基团发生络合反应, 生成  $[\text{Fe}(\text{DOPA})_3]^{3+}$  络合物, 从而抑制阳极铁的溶解过程<sup>[3]</sup>, 同时能够填充涂层中的微观缺陷, 提高涂层的屏蔽性能, 使得涂层的耐蚀性能提高, 这与 EIS 测试结果吻合。

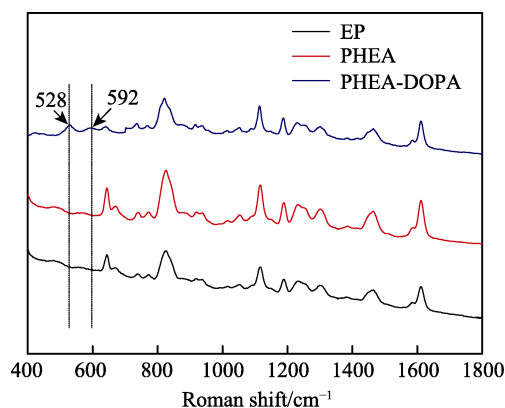


图 11 三种涂层下碳钢表面拉曼光谱

Fig.11 Raman spectroscopy of carbon steel surface beneath three coatings: (a) EP coating, (b) PHEA coating, and (c) PHEA-DOPA coating after EIS test, as well as (d) PHEA-DOPA coating before EIS test

## 3 结论

1) 通过聚琥珀酰亚胺连续氨解反应, 成功合成了含 DOPA 功能基团的水性仿贻贝粘附聚合物 (PHEA-DOPA)。

2) PHEA-DOPA 结构中的 DOPA 基团能够与  $\text{Fe}^{3+}$  发生络合反应, 使吸附膜层变得更加致密。

3) 水性环氧涂层中添加环氧树脂质量 5% 的 PHEA-DOPA, 能够有效提高涂层的防护性能, 主要是因为钢材表面产生的少量  $\text{Fe}^{3+}$  逐渐与涂层中的 DOPA 基团发生络合反应生成  $[\text{Fe}(\text{DOPA})_3]^{3+}$ , 可在碳钢表面抑制金属铁的进一步溶解, 同时络合物能够填

充涂层中的微观缺陷, 阻塞腐蚀介质穿透涂层通道, 从而大大提高涂层的防护性能。

#### 参考文献:

- [1] LEE H, SCHERERN F, MESSERSMITH B. Single-molecule mechanics of mussel adhesion[J]. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 2006, 103(35): 12999-13003.
- [2] WAITE J H. Evidence for a repeating 3,4-dihydroxyphenylalanine and hydroxyproline-containing decapeptide in the adhesive protein of the mussel, *mytilus edulis*[J]. Journal of biological chemistry, 1983, 258(5): 2911-2915.
- [3] HANSEN C, DEXTERS C, WAITE J H. The inhibition of corrosion of S30403 stainless steel by a naturally occurring catecholic polymer[J]. Corrosion science, 1995, 37(9): 1423-1441.
- [4] ZHANG F, PAN J, CLAESON M. Electrochemical and AFM studies of mussel adhesive protein (mefp-1) as corrosion inhibitor for carbon steel[J]. Electrochimica acta, 2011, 56(3): 1636-1645.
- [5] ZHANG F, PAN J, CLAESON M, et al. Electrochemical, atomic force microscopy and infrared reflection absorption spectroscopy studies of pre-formed mussel adhesive protein films on carbon steel for corrosion protection[J]. Thin solid films, 2012, 520(24): 7136-7143.
- [6] WAITE J H, BENEDICT C V. Assay of dihydroxyphenylalanine (Dopa) in invert berate structural proteins[J]. Methods in enzymology, 1984, 107: 397-413.
- [7] YU M, HWANG J, DEMING T J. Role of L-3, 4-dihydroxyphenylalanine in mussel adhesive proteins[J]. American chemical society, 1999, 121: 5825-5826.
- [8] PARDO J, GUTIERRE Z E, SAEZ C, et al. Purification of adhesive proteins from mussels[J]. Protein expression and purification, 1990, 1: 147-150.
- [9] RZEPECKI L M, HANSEN K M, WAITE J H. Characterization of a cystine-rich polyphenolic protein family from the blue mussel *mytilus edulis* L[J]. Biology bulletin, 1992, 183: 123-137.
- [10] RZEPECKI L M, CHIN S S, WAITE J H, et al. Molecular diversity of marine glues: polyphenolic proteins from five mussel species[J]. Molecular marine biology biotechnology, 1991, 1: 78-88.
- [11] 范恒瑞, 高敏, JANSON J C, 等. 混合模式吸附色谱分离纯化贻贝粘蛋白的研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(28): 15484-15486.  
FAN Heng-rui, GAO Min, JANSON J C, et al. Study on the separation and purification of mussel adhesive protein by multimodal chromatography[J]. Journal of anhui agriculture, 2010, 38(28): 15484-15486.
- [12] YOO H Y, SONG Y H, FOO M, et al. Recombinant mussel proximal thread matrix protein promotes osteoblast cell adhesion and proliferation[J]. BMC biotechnology, 2016, 16: 12896.
- [13] SILVERMAN H G, ROBERTO E F. Cloning and expression of recombinant adhesive mefp-2 of the blue mussel, *mytilus edulis*: United States, WO2006031327A2[P]. 2006-03-23.
- [14] MICHAEL S. Polymer degradation[J]. Stability, 1998, 59: 39-45.
- [15] XU W, LI L, YANG W L, et al. Amphiphilic hexylamine modified polysuccinimide: synthesis, characterization, and formation of nanoparticles in aqueous medium[J]. Macromolecular science-pure appl, 2003, 5: 511-523.
- [16] GIAMMON A G, CARLISI B, CAVALLARO G, et al. A new water-soluble synthetic-polymer, alpha, beta-polyasparthydrazide, as potential plasma expander and drug carrier[J]. Controlled release, 1994, 29: 63-72.
- [17] JEONG J H, KANG H S, YANG S R, et al. Polymer micelle-like aggregates of novel amphiphilic biodegradable poly (asparagine) grafted with poly (caprolactone)[J]. Polymer, 2003, 44: 583-591.
- [18] KANG H S, YANG S R, KIM J D, et al. Effects of grafted alkyl groups on aggregation behavior of amphiphilic poly (aspartic acid)[J]. Langmuir, 2001, 17: 7501-7506.
- [19] 杨安文, 曹贵平, 张明华. 聚琥珀酰亚胺的合成及特性黏数的测定[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(3): 4-7.  
YANG An-wen, CAO Gui-ping, ZHANG Ming-hua. Synthesis of polysuccinimide and determination of the intrinsic viscosity[J]. Polymer materials science and engineering, 2010, 26(3): 4-7.
- [20] AN J H, HUYNH N T, JEON Y S, et al. Surface modification using bio-inspired adhesive polymers based on polyaspartamide derivatives[J]. Polymer international, 2011, 60: 1581-1586.
- [21] HWANG D S, MASIC A, PRAJATELISTIA E, et al. Marine hydroid perisarc: A chitin- and melanin-reinforced composite with DOPA—Iron(III) complexes[J]. Acta biomaterialia, 2013, 9: 8110-8117.
- [22] GLASS K, ITO S, WILBY P R, et al. Direct chemical evidence for eumelanin in pigment from the Jurassic period [J]. Proceedings of the national academy of sciences, 2012, 109: 10218-10223.
- [23] BATYA M, SUCIP A, TYLER B J, et al. Investigation of mussel adhesive protein adsorption on polystyrene and poly (octadecyl methacrylate) using angle dependent XPS, ATR-FTIR, and AFM[J]. Journal of colloid and interface science, 1996, 177: 307-315.
- [24] PARKA J Y, KIMA J S, NAMA Y S. Mussel-inspired modification of dextran for protein-resistant coatings of titanium oxide[J]. Carbohydrate polymers, 2013, 97: 753-757.
- [25] JIA M, LI A, MU Y, et al. Synthesis and adhesive property study of polyoxetanes grafted with catechols via Cu(I)-catalyzed click chemistry[J]. Polymer, 2014, 55: 1160-1166.



- [26] 吴俊杰. 仿贻贝粘附蛋白聚合物的功能材料制备与研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.  
WU Jun-jie. Fabrication and investigation of functional materials based on mussel adhesive[D]. Beijing: University of Chinese Academy of sciences, 2013.
- [27] 艾宇飞. 仿贻贝粘附蛋白粘合剂的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.  
AI Yu-fei. Mussel mimetic bioadhesive[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [28] 朱元良, 邱于兵, 郭兴蓬, 等. 中性体系中  $\text{MoO}_4^{2-}$  对碳钢垢下局部腐蚀的抑制作用[J]. 化工学报, 2008, 59(5): 1228-1232.  
ZHU Yuan-liang, QIU Yu-bing, GUO Xing-peng, et al. Effect of  $\text{MoO}_4^{2-}$  on under scale local corrosion of N80 steel in neutral solution[J]. Journal of chemical industry and engineering, 2008, 59(5): 1228-1232.
- [29] WANG Hua. Preparation and corrosion performance of polypyrrole film[J]. China surface engineering, 2015(3): 111-115.
- [30] JIA Y, LIU Z, LIAO Z, et al. Anti-corrosion performance of dodecylbenzenesulfonate acid redoping polyaniline/epoxy-silicone composite coatings[J]. Journal of functional materials, 2016, 46(11): 287-291.
- [31] KANG Jia, LIU Sheng-long, LI Zi-jun, et al. In-situ synthesis of polyaniline/graphene and corrosion resistance of water borne anti corrosive coatings[J]. China surface engineering, 2018(3): 9-16.
- [32] 张奕, 焦延鹏, 周长忍. 基于 QCM-D 的材料表面白蛋白吸附层随时间构象变化研究[J]. 中国生物医学工程学报, 2010, 29(5): 759-764.  
ZHANG Yi, JIAO Yan-peng, ZHOU Chang-ren, et al. Conformation changes with time of protein adsorption layer on materials surface using quartz crystal microbalance with dissipation monitoring(QCM-D)[J]. Chinese journal of biomedical engineering, 2010, 29(5): 759-764.
- [33] 林园, 黄庆荣, 苏朝晖. QCM-D 研究蛋白质与多糖的相互作用[J]. 应用化学, 2010, 27(5): 505-509.  
LIN Yuan, HUANG Qing-rong, SU Chao-hui. Interactions between protein and polysaccharide studied by QCM-D[J]. Chinese journal of applied chemistry, 2010, 27(5): 505-509.
- [34] HOOH F, KASEMOB, NYLANDER T, et al. Variations in coupled water, visco elastic properties, and film thickness of a Mefp-1 protein film during adsorption and cross-linking: A quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, ellipsometry, and surface plasmon resonance study[J]. Analytical chemistry, 2001, 73(24): 5796-5804.
- [35] WANGX W, LIU G M, ZHANG G Z. Conformational behavior of grafted weak polyelectrolyte chains: Effects of counterion condensation and nonelectrostatic anion adsorption[J]. Langmuir, 2011, 27(16): 9895-9901.
- [36] LIU G M, ZHANG G Z. Collapse and swelling of thermally sensitive poly(N-isopropylacrylamide) brushes monitored with a quartz crystal microbalance[J]. Journal of physical chemistry, 2005, 109(2): 743-747.
- [37] ZANG F, BRINCK T, BRANDNERBD, et al. In situ confocal raman micro-spectroscopy and electrochemical studies of mussel adhesive protein and ceria composite film on carbon steel in salt solutions[J]. Electrochimica, 2013, 107: 276-291.