

聚苯胺耐蚀性能的研究

Research on Anticorrosive Property of Polyaniline

胡钦¹, 李羽烟², 陈秉辉¹

(1 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005; 2 上海羽唐实业有限公司, 上海 200333)

摘要:利用化学氧化聚合合法合成了分散性好的本征态聚苯胺(EB), 然后用 SEM(扫描电子显微镜)、UV-Vis(紫外可见分光光度计)、FT-IR(傅里叶变换红外光谱分析仪)、XRD(X 射线衍射仪)、TG(热重分析仪)等表征测试手段对样品进行了分析研究。同时利用盐雾实验和电化学测试监测了本征态聚苯胺对有机涂层耐蚀性能的影响。结果表明:此方法合成的本征态聚苯胺在 0.8%(质量分数)的添加量时即能使有机涂层的耐蚀性能得到极大的提高。

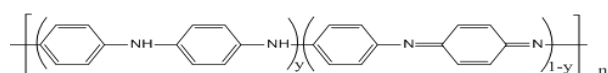
关键词:聚苯胺; 防腐有机涂层; 耐蚀性能

0 引言

聚苯胺(PANI)自 1984 年被美国宾夕法尼亚大学的化学家 Macdiarmid 等重新开发以来^[1], 由于有着良好的热稳定性、化学稳定性和电化学可逆性, 优良的电磁微波吸收性能, 原料易得、合成方法简便, 还具有独特的掺杂性质, 因此成为研究进展最快的高分子材料之一。自 Deberry^[2]发现聚苯胺对不锈钢具有防护作用至今, 已有大量的研究报道了聚苯胺的防腐机理和防腐效果。Mcandrew^[3]等人的研究表明, 本征态的聚苯胺具有良好的防腐性能, 而导电的掺杂态聚苯胺则在防腐方面没有效果。井新利^[4]等人发现分散在环氧树脂中的本征态聚苯胺(EB)保持了氧化-还原可逆的特性, 能够使冷轧钢钝化, 从而起到很好的防腐效果。虽然该材料的防腐性能已得到广泛认可, 但其较差的可加工性能和可分散性能, 制约了其在有机涂层防腐领域的应用。

Macdiarmid 等人将聚苯胺的化学结构式表示如式(1)

所示。



式(1)

聚苯胺可以看成苯二胺和醌二亚胺的共聚物, 其中 y 值表示聚苯胺的氧化还原程度, 不同的聚苯胺对应不同的结构。完全还原性($y=0$)和完全氧化性($y=1$)都没有导电性。当 $y=0.5$ 时, 聚苯胺为典型的苯二胺和醌二亚胺的交替结构, 是本征态的聚苯胺, 可以用质子酸来掺杂, 得到导电态的聚苯胺。

关于聚苯胺的防腐机理, 也有大量的文献进行了报道。现在大家比较认可的有以下 3 种。

(1) 屏蔽作用。Wessling.B^[5]等人通过电化学测试发现, 随着聚苯胺涂层的厚度增加, 其铁基的耐蚀性能变好, 将其原因归结为聚苯胺的屏蔽作用。然而, 大量的实验表明, 聚苯胺涂层表现的不仅仅是屏蔽作用, 因为在涂层表面人为地引入缺陷时, 涂层仍然具有良好的防护效果。

(2) 缓蚀作用。大量的研究报道表明, 苯胺和聚苯胺在金属表面有很强的吸附性能, 这种吸附有可能促进涂层在铁基表面的附着力, 从而有助于聚苯胺涂料对金属的缓蚀防腐。

(3) 阳极保护作用。已有大量的研究结果证明聚苯胺对金属的防腐主要起的是阳极保护作用。聚苯胺的氧化还原弥补了金属溶解所消耗的电荷, 从而稳定了金属钝化状态的电位, 减小了金属的腐蚀溶解速率。并且此过程中, 聚苯胺可逆的氧化还原性决定了它能在金属腐蚀过程中起到长久的保护效果。Kinlen^[6]等人提出, 聚合物的电化学行为是对基体金属进行阳极保护的的根本原因。

1 聚苯胺的制备

1.1 主要原料

质子酸(盐酸)、过硫酸铵、苯胺、氨水。

1.2 主要仪器设备

BS42SS 电子分析天平：赛多利斯科学仪器有限公司；DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器：巩义市予华仪器有限责任公司；DZF-6030A 真空干燥箱：上海一恒科技有限公司；SHB- 循环式多用真空泵：郑州长城科工贸有限公司；RTS-9 双电测四探针测试仪：广州四探针科技有限公司。

1.3 制备流程

本文主要采用化学氧化法来制备聚苯胺，其主要合成流程如图 1 所示。

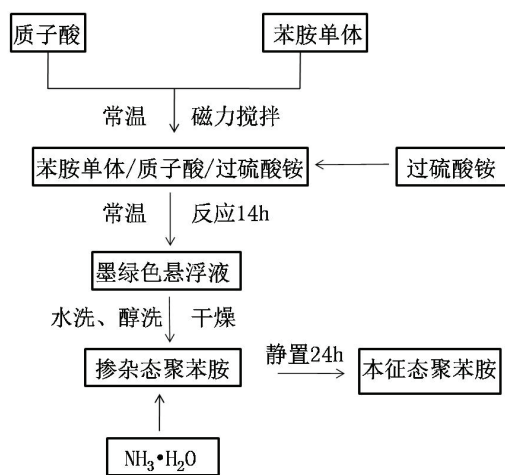


图 1 聚苯胺的合成流程

其中质子酸既是掺杂剂，同时又能提供合成聚苯胺的酸性环境。得到的掺杂态聚苯胺具有导电性，其导电率在 7~10 s/cm。而将该掺杂态的聚苯胺浸泡在 10% 的氨水中 24 h，即可得到本征态聚苯胺。

2 聚苯胺的表征

2.1 SEM 的表征及分析

图 2 是样品的 SEM 图。

通过图 2 可以看到，在溶液中用化学氧化法聚合得到的聚苯胺是无定形态，但从图中还是可以看到合成的聚苯胺颗粒大小比较均一。

2.2 UV-Vis 的表征及分析

将所得的掺杂态聚苯胺和本征态聚苯胺溶于 *N*-甲基

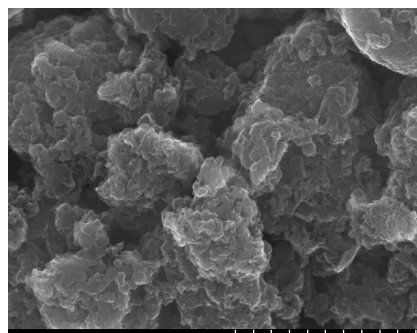


图 2 聚苯胺的 SEM 表征图

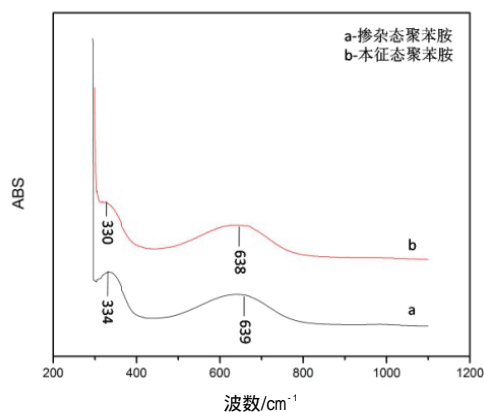


图 3 聚苯胺的 UV-Vis 表征

吡咯烷酮后，测试其紫外可见光谱(图 3)。从图 3 可以看到，无论是掺杂态还是本征态，均有类似的特征峰出现，说明该方法合成的聚苯胺能溶于 *N*-甲基吡咯烷酮。对于本征态而言，330 cm⁻¹ 处的吸收峰表示的是苯环上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁，638 cm⁻¹ 处则表示的是醌环上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁。有醌环说明有聚苯胺生成。

2.3 TG 的表征及分析

样品的热重分析结果见图 4。

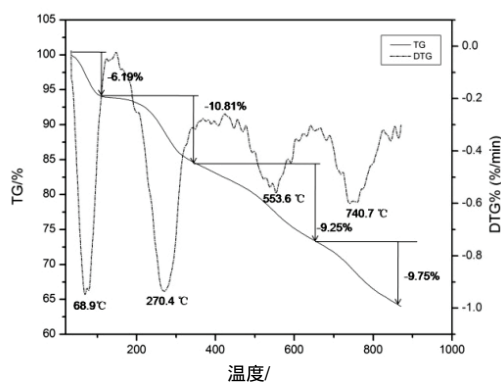


图 4 聚苯胺的 TG 表征

该热重检测是在 N_2 的氛围下进行的。50~100 内的质量损失是因为水蒸发;在 200~350 是掺杂剂等小分子脱出;在 350 开始,聚苯胺开始热分解;升至 640 后,失重加快,PANI 的结构破坏;直至 900 时,总的质量损失为 36%。说明此方法合成的聚苯胺样品在 N_2 保护下的热稳定性较好。

3 聚苯胺对有机涂层耐蚀性能的影响

3.1 盐雾试验

盐雾试验是用盐雾设备(如盐雾箱)提供人工模拟盐雾环境来考察所测样品耐蚀性能的一种试验方法。本实验采用的是 5% 的 NaCl 水溶液作为喷雾用的溶液,将其 pH 值调在中性范围内(6~7),温度控制在 35 。

有机涂层采用的是环氧树脂加相应的固化剂来成膜。试验板共 4 块,其中一块聚苯胺的添加量为零,其他 3 块聚苯胺的添加量分别为 0.8%(质量分数,下同)、1.5%和 3.0%。这些金属板上的有机涂层厚度为 25~30 μm 。

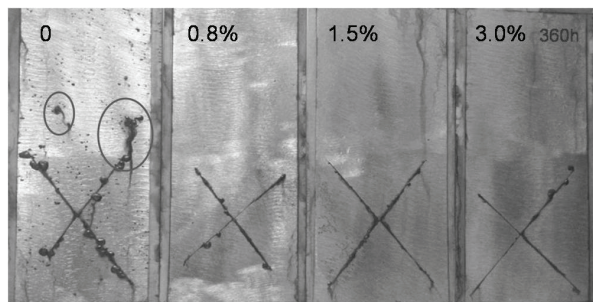


图 5 360 h 后不同 PANI 添加量的有机涂层耐盐雾情况

从图 5 可以看到,360 h 的盐雾试验后,聚苯胺添加量为零的试板上锈泡长大且密集分布,锈斑继续生长,锈迹明显,且板面出现黑色斑点。而聚苯胺添加量在 0.8%、1.5%和 3.0%的板面依旧干净,没有小锈斑出现,只是划痕处有少量小锈泡形成。

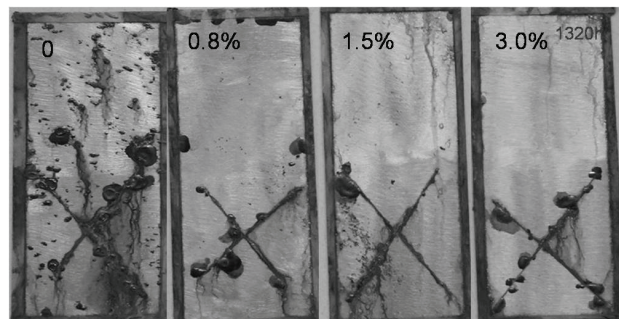


图 6 1320 h 后不同 PANI 添加量的有机涂层耐盐雾情况

根据 GB/T 1766—2008 色漆和清漆涂层老化的评级方

法来评价图 6 中盐雾图片。其中数字 0~5 代表的是锈斑的数量, S0~S5 代表的是锈斑的大小,具体的评级见表 1 和表 2。评级结果是:零加量为 5(S5)级,0.8%加量为 2(S4)级,1.5%加量为 2(S4)级,3.0%加量为 2(S4)级。可以看出添加聚苯胺的有机涂层的防腐性能明显优于零添加量的有机涂层。

表 1 锈点(斑)数量等级

等级	生锈情况	锈(斑)点数量/个
0	无锈点	0
1	很少,几个锈点	5
2	有少量锈点	6~10
3	有中等数量锈点	11~15
4	有较多数量锈点	16~20
5	密集型锈点	>20

表 2 锈点大小等级

等级	锈点大小(最大尺寸)
S0	10 倍放大镜下无可见的锈点
S1	10 倍放大镜下才可见的锈点
S2	正常视力下刚可见的锈点
S3	<0.5 mm 的锈点
S4	0.5~5 mm 的锈点
S5	>5 mm 的锈点(斑)

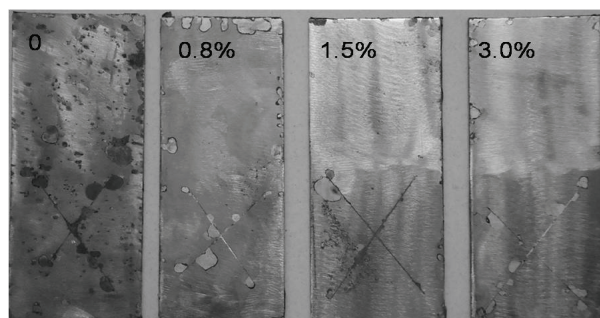


图 7 剥掉有机涂层后的金属板面情况

更令人感兴趣的是,图 7 的试验板在有机涂层剥掉之后,明显可见未添加聚苯胺的板面锈蚀严重,而添加聚苯胺的板除了划叉处有白斑(原锈泡的地方),其他的地方均未腐蚀。

综合盐雾实验可以看到,在有机涂层中添加 0.8% 的聚苯胺就可以起到很好的耐蚀效果。

3.2 电化学测试

根据盐雾试验结果,选择聚苯胺的添加量在 0、0.4%和 0.8%的有机涂层做电化学测试,将这 3 个金属板制成电极,浸泡在 3.5% 的 NaCl 溶液中,定期监测其电化学参数(交

流阻抗和极化曲线)随时间的变化情况。

3.2.1 交流阻抗(EIS)的测试

选取了 24 h、168 h、288 h 和 408 h 为监测点,测量其交流阻抗。选择合适的等效电路,用软件拟合得到交流阻抗值,如图 8 所示。

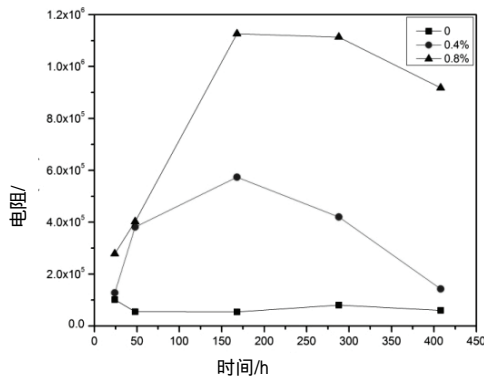


图 8 不同聚苯胺添加量的有机涂层的交流阻抗值随时间的变化

从图 8 可以看到,0.8%添加量的金属板交流阻抗值一直大于 0.4%添加量的,并且远大于零添加量的。反应了耐蚀效果好坏。

3.2.2 腐蚀电流的测试

测量极化曲线,并由此得到的腐蚀电流值如图 9。

从图 9 可以看出 0.8%添加量的金属板的腐蚀电流一直小于 0.4%添加量的,且远小于零添加量的。同时可以看出,聚苯胺的添加量为 0.8%时,所测的金属板腐蚀电流一直处于较小值,直到 300 h 后,才有略微增大。根据腐蚀电流越小有机涂层耐蚀性能越好的规律来判断得出,0.8%添加量的涂层耐蚀效果明显好于 0.4%添加量的,且远好于零添加量的。

4 结语

添加本方法所合成出的聚苯胺可以极大地提高有机涂层的耐蚀性能。盐雾试验结果表明,添加少量的聚苯胺

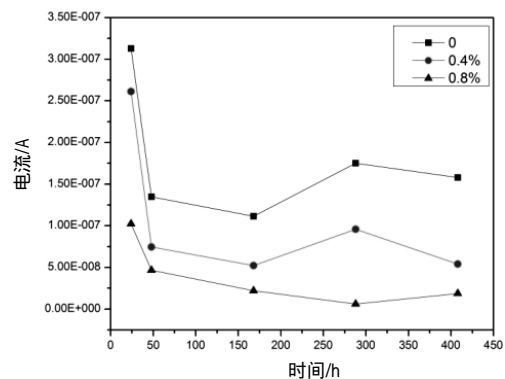


图 9 不同聚苯胺添加量的有机涂层的腐蚀电流值随时间的变化

(0.8%)即可有明显的缓蚀作用,且在盐雾试验结束时,添加聚苯胺的板面基本没有生锈。电化学测试结果也证明聚苯胺添加量为 0.8%时,有机涂层耐蚀性能大大提高。

参考文献

- [1] MACDIARMID A G, CHIANG J C, HALPERN M. Arsenic pentafluoride-doped polyacetylene:chemical composition of the dopant species[J]. Polym Prep, 1984(25): 248.
- [2] DEBERRY D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steel with electroactive coating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132(5): 1022-1026.
- [3] MACANDREWS T P. Corrosion prevention with electrically conductive polymers[J]. Trends in Polymers, 1977, 5(1): 7-12.
- [4] 井新利,王杨勇,强军锋. 本征态聚苯胺的防腐性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(5): 301-305.
- [5] WESSLING B. Passivation of metals by coating with polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes[J]. Advanced Materials, 1994, 6(3): 226-228.
- [6] KINLEN P J, SILVERMAN D C, JEFFERYS C R. Corrosion protection using polyaniline coating formulations[J]. Synthetic Metal, 1997, 85(1-3): 1327-1332.

塑料涂料与涂装培训班(2013)即将举办

秉承《涂料工业》杂志和中国化工学会涂料涂装专委会组织技术培训的优良师资和培训模式,结合塑料行业涂料涂装的特殊特点,主办方将于 2013 年 12 月在杭州举办“塑料涂料与涂装培训班”。培训班得到 AFCONA、BYK、江苏柏鹤、江苏润泰等企业协办支持,光固化协会专家、化工学会涂料涂装专委会等行业组织、长虹模塑等涂装用户的专家参与授课。

培训通知内容及老师介绍可见: <http://www.asiacoat.com/expo/plstraining2013sp.asp>。

学员报名正在进行中,先报名先选座位。欢迎电询: 0519-83976386 83299375 83299526