

聚苯胺防腐涂料的研究进展*

王杨勇 强军锋 井新利

(西安交通大学环境与化学工程学院 西安 710049)

文 摘 介绍了 PANI 在金属腐蚀防护领域的研究、应用及其不同防腐机理,综述了影响 PANI 涂层防腐性能的多因素,包括不同使用方法、介质以及漆膜自身的物理组合等的影响。

关键词 聚苯胺,防腐,涂料

Development of Polyaniline Coating for Corrosion Protection

Wang Yangyong Qiang Junfeng Jing Xinli

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University Xi'an 710049)

Abstract Polyaniline (PANI) is one of the intrinsically conducting polymers with specific properties and corrosion protection for metals is one of its important application domains. In this paper, we present some recent development and applications of PANI's corrosion protection for metals and its corresponding mechanisms, and review factors influencing its corrosion protection performance including processing methods, the medium, the physical construction of the coating and so on.

Key words Polyaniline, Corrosion protection, Coating

1 引言

金属腐蚀给国民经济带来巨大的损失,由腐蚀引起的破坏事例遍及所有使用金属的场合。据统计,每年由于腐蚀而报废的金属设备和材料相当于金属年产量的 1/3^[1],造成的损失非常巨大;为此,人们采用多种手段,如给金属表面重复涂敷普通有机涂料、含有重金属缓蚀剂的涂料等。但涂层本身的缺陷和破坏,难以作为物理阻隔层完全阻止氧气、氢离子等对金属的腐蚀;并且重金属对环境有破坏作用,其应用受到严格的限制。因此,开发更有效、环境友好的缓蚀剂,一直是人们孜孜以求的目标。近年来导电聚合物的迅速发展,给这一问题的解决

带来了新的转机。

一般认为,导电聚合物促使金属和聚合物界面上形成钝化层,从而减缓腐蚀,使金属得以保护^[2]。在各种导电聚合物中,聚苯胺(PANI)因其原料易得、合成简单等诸多优点,已成为最有应用前途的导电高分子之一^[3]。PANI防腐性能的研究最早开始于 PANI 的电化学合成,DeBerry^[4,5]等研究了 PANI 在 410# 和 430# 不锈钢上的防腐行为,发现不锈钢表面先是形成少量氧化物,随着循环次数的增加,苯胺逐渐在氧化物外侧聚合,即使少量 PANI 的存在,也能抑制氧化物的溶解和还原,使金属处于钝化状态。但后来的研究发现,电化学聚合 PANI 在电极

收稿日期:2001-10-22

*国家自然科学基金资助项目:59903005

王杨勇,1977年出生,硕士研究生,主要从事聚苯胺及其应用研究工作

宇航材料工艺 2002年 第4期

上的形态取决于电极材料,比如在中碳钢上,电化学阳极氧化形成的 PANI 及其衍生物是一种多孔、疏松的薄膜,因此中碳钢表面电化学聚合 PANI 基本上没有防腐作用^[6]。再者,若从实用角度考虑,对大多数应用场合,电化学聚合方法不大现实。因此,人们将目标转向化学氧化合成 PANI,然后通过各种途径制成防腐涂层。

2 PANI 的结构与性能

PANI 的结构式最早由 MacDiarmid 等给出,见图

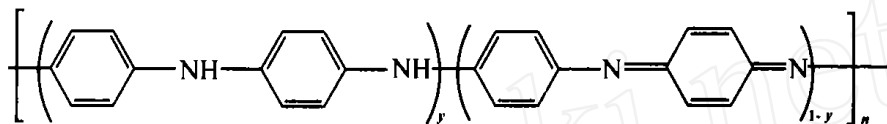
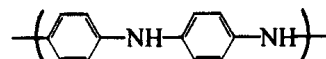


图 1 PANI 的分子结构

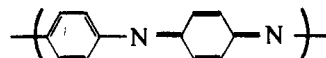
Fig. 1 PANI's molecular structure

PANI 的化学氧化聚合过程比较简单,很适合大规模工业化生产。在一般的氧化聚合条件下,得到的 PANI 是中间氧化态的盐 (ES)。PANI 的结构和物理化学性能强烈地依赖于合成方法和条件,因此通常用不同的合成和掺杂方法来获得具有新的物理化

学性能^[7],其中包括还原单元



和氧化单元



依两单元所占比例不同,PANI 可有三种极端形式。即全还原态 ($y = 1$,简称 LEB)、全氧化态 ($y = 0$,简称 PNB)和中间氧化态 ($y = 0.5$,简称 EB),各态之间可以相互转化。

学性能的 PANI。据文献[8]报道,用樟脑磺酸(CSA)作为掺杂剂,得到的掺杂态薄膜电导率可达 300 S/cm。图 2 为 PANI 的掺杂—脱掺杂过程(其中 A^- 为阴离子如 Cl^- 、 ClO_4^-)。

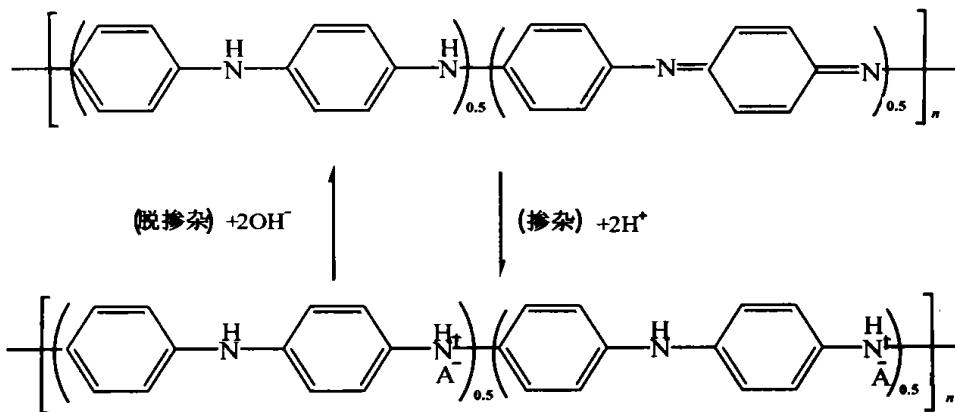


图 2 PANI 的掺杂—脱掺杂过程

Fig. 2 PANI's doping - dedoping process

3 PANI 的防腐性能与防腐机理

自从 DeBerry 首次指出 PANI 有防腐性能以来^[4],人们已经研究了 PANI 对多种金属,如冷轧

钢^[9~11]、低碳钢^[12~16]、铝^[17,18]、铜^[19,20]等的防腐作用。PANI 涂层的制备方法有三种:一是电化学沉积,该方法受操作工艺的限制,很难大规模应用;二

是涂敷 PANI 的溶液,使溶液挥发形成涂层,但由于 PANI 较差的溶解性也受到一定限制;三是 PANI 与常规聚合物(如 PMMA 等)共混,涂敷在金属表面。研究表明,这些涂层使腐蚀电位显著上升,腐蚀电流显著下降,从而可能减缓金属的腐蚀速率。我们在普通环氧树脂涂层中引入 0.4% (质量分数,下同)的 EB,研究了这种涂层对 A3 钢的防腐效果,图 3 和图 4 是在 3.0% NaCl 溶液和 0.1 M HCl 溶液中所得到的 Tafel 曲线。

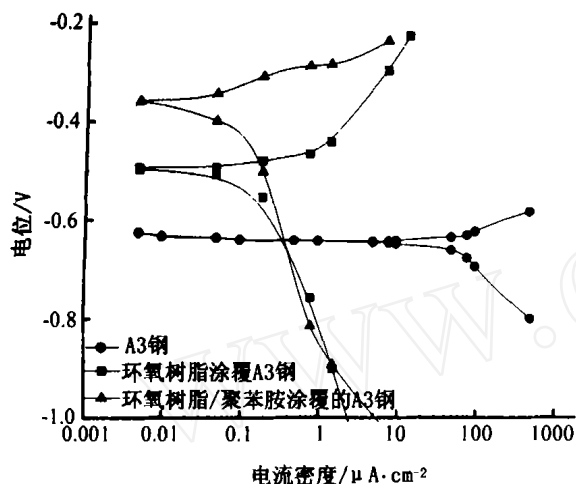


图 3 3.0%NaCl 溶液中不同试样的 Tafel 曲线

Fig. 3 Different coupons' Tafel plots in 3.0wt % NaCl

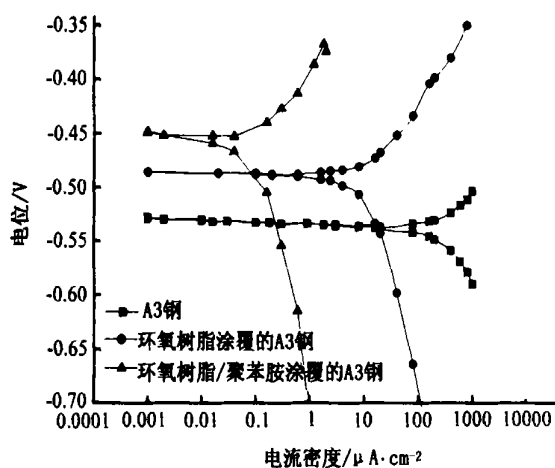


图 4 0.1 M HCl 溶液中不同试样的 Tafel 曲线

Fig. 4 Different coupons' Tafel plots in 0.1M HCl

可以看出,少量 EB 的引入可以大幅度改善涂层的防腐性能,这是传统缓蚀剂所不具备的,这也更易实现大规模工业应用。有研究发现,PANI 涂层对宇航材料工艺 2002 年 第 4 期

宽达 6 mm^[15]的破坏区域仍有防腐效果,即一定尺寸的划伤并不影响 PANI 涂层的防腐效果。扫描开尔文探针(SKP)研究也发现相对于普通涂层,PANI 涂层在 5%的 NaCl 溶液中浸泡 100 h 后,其涂层电位仍然明显高于普通涂层,且 PANI 涂层上的缺陷对涂层电位几乎没有影响,而对同样的缺陷普通涂层则有显著的影响^[21]。

PANI 优异的防腐性能,已被大量研究所证实,对其防腐机理的研究也取得了很大进展,目前主要有以下 3 种观点。

(1) PANI 使金属表面钝化。由于 PANI 的还原电位在 0 V/SCE,而金属如 Fe 的氧化电位为 -0.7 V/SCE,因此 PANI 作为一种中介物质与金属作用,通过与氧的可逆氧化还原反应切断金属与氧的直接联系,在金属表面形成一层致密的氧化膜,即将金属钝化,从而达到防腐目的。X 射线研究发现该氧化膜厚 6.5 nm,主要是处于外层的约 1.5 nm 的 γ - Fe_2O_3 层和靠近纯铁 4 nm 的 Fe_3O_4 层。Wessling^[22]通过扫描电镜研究发现,这种钝化层的形成是一个多步骤过程。首先是一个蚀刻过程,此时几个微米的铁和“杂物”被除去;然后在新形成的铁的表面形成一层很薄的氧化物钝化层。元素分析表明纯铁表面没有氧,新蚀刻的铁表面有一层约 10 nm~20 nm 的氧化物层,含有少量的氧,只有在钝化层中含有大量的氧。

(2) PANI 与金属形成化合物,使电位上升。PANI 的防腐性能,不仅仅是一个简单的钝化层,在 PANI 和铁的界面上发生氧化还原反应,生成一种 Fe-PANI 的化合物;该化合物的氧化电位高于单独 PANI 的氧化电位,以一催化作用推动氧的还原^[23],从而补偿了因铁的溶解而消耗的电荷,将铁的电位稳定在钝化区,可减小金属的溶解速率^[24]。

(3) PANI 在金属表面产生一个电场,该电场的方向与电子传递方向相反,阻碍电子从金属向氧化物物质的传递,相当于一个电子传递的屏障作用^[25],常规涂层如环氧或聚氨酯不能形成这种电场。

4 影响 PANI 防腐性能的因素

4.1 氧气

腐蚀介质中氧气的含量对 PANI 的防腐效果有明显的影 响。Tallman 等^[11]发现,涂有 PANI 的试样在 10%NaCl 溶液中浸泡 4 d 后,得到的阻抗谱图与

在随后通 30 min 氮气后得到的阻抗谱图完全一样;再通 30 min 氧气后,发现涂层的电荷转移电阻有明显的增高;而通入氧气 12 h 后,阻抗图谱与未通氧气前完全一样,浸泡 5 d 后,氧气的影响消失。这表明至少在浸泡的初期,PANI 涂层和氧气之间有一定的相互作用。Posdorfer 等^[19]在通入氮气的情况下,将分散的 PANI 涂敷在铜片上,发现绿色的导电聚苯胺盐并不变色,但将该试样放入空气中仅 20 s,就发现蓝色的非导电性 PANI 盐和一价铜氧化物生成,并且随着时间的延长,Cu₂O 的量呈指数减少到一个恒定值,大约 0.6 nm 厚,而 CuO 的形成则随时间不断地增长;这与没有 PANI 涂层的情况明显不同^[20]。Lu 等^[15]认为 PANI 是被溶解的氧缓慢的氧化从而使得不锈钢表面形成一层钝化膜。为了证实单独 PANI 涂层的有效性,Marcin 等^[26]通过在 PANI 涂层中加入少量铂的微米颗粒,发现铂的加入加速了氧的还原,使还原电流足以平衡钝化电流,从而使得不锈钢的电势永远处于钝化区。

4.2 面漆

和普通防腐涂料相同,面漆对 PANI 底漆的防腐效果有增强作用,选择适当的面漆对发挥 PANI 涂层的防腐作用至关重要。Li 等^[27]认为单独的 PANI 涂层 Correpair 多孔,自由质子很容易透过继而溶解钝化层,这一溶解速率大于 PANI 的钝化速率,因此,单独的 PANI 涂层不具有防腐效果;而单独的面漆 Correpair 则是一典型的非透过性绝缘体,其防腐性能因涂层缺陷大大降低;但当同时使用底漆和面漆时,则具有最佳的防腐效果,阻抗谱表明涂层中有氧化还原反应发生;当在 PANI 涂层上简单地涂敷一层面漆后,其阻抗谱呈一绝缘体的特征,与上述阻抗谱不同。因此作者猜测面漆并不是通过隔离来防止腐蚀反应的发生,而是通过延长腐蚀物质的扩散路径来降低金属/聚合物界面上的腐蚀速率。Posdorfer 等^[28]通过电化学阻抗谱(EIS)、SKP 以及伏安法等,研究了不同面漆对含有 PANI 的底漆(CORRPASSIVTM涂层)的剥离速率、腐蚀速率及腐蚀电流和电位的影响,发现双组分环氧树脂面漆和 CORRPASSIVTM底漆涂层体系的防腐性能优于丙烯酸树脂面漆和富锌底漆涂层体系的防腐性能。另外,盐雾实验和 EIS 研究也发现^[21],对于相同的底漆 CORRPASSIVTM,双组分环氧树脂面漆的防腐性能

优于双组分丙烯酸树脂面漆和单组分丙烯酸树脂面漆,也优于双组分环氧树脂面漆和富锌底漆涂层体系的防腐性能。

4.3 腐蚀环境与不同的 PANI

不同的 PANI(氧化程度、掺杂水平),在不同的腐蚀环境中,表现出不同的行为。对低碳钢的腐蚀研究发现^[15],在 0.1 M HCl 中,掺杂态 PANI 具有明显的防腐效果;56 d 之后,纯环氧涂层与本征态 PANI 涂层的腐蚀速率分别为掺杂态 PANI 涂层的 41 倍和 7 倍;而在 3.5 %NaCl 溶液中,本征态 PANI 的防腐效果优于掺杂态。

Pud 等^[14]研究了本征态和不同掺杂剂如樟脑磺酸、十二烷基苯磺酸等掺杂 PANI 的防腐效果,并比较了不同掺杂过程对结果的影响,除了上述相似结果外,还发现将制备好的未掺杂 PANI 涂层掺杂后,其效果明显好于直接制备的掺杂态 PANI 涂层;这是由于在 PANI 涂层的掺杂过程中,涂层的性能发生了一些改变,从而使得整个涂层腐蚀电流的改变。此外,Talo 等^[12]还研究了 PANI 环氧共混物涂层在酸、碱及中性腐蚀介质中的防腐性能,也发现防腐效果与 PANI 的形态及腐蚀环境有密切关系,并指出在酸性介质中,掺杂剂的选择十分重要。但也有报道认为掺杂态和本征态 PANI 的防腐性能相当^[29,30]。

4.4 基底的表面处理

进行良好的表面处理也是提高 PANI 涂层防腐性能的重要措施之一。Fahlman 等^[9]通过对不同价态铁的结合能的研究发现,如果先将冷轧钢上的氧化物除去,再涂敷 PANI 底漆,则具有显著的防腐效果。Araujo 等^[16]认为未掺杂 PANI 不具有本质上的防腐性能,并将其原因归为两点:一是 PANI 薄膜的多孔性,这可以通过增加涂层的厚度或者涂刷面漆的办法来解决;二是这种涂层对基底的附着力很差,因此,即使覆盖面漆也不能提高其防腐性能。Yasuda 等^[31]通过提高涂层对基底的附着力,显著改善了防腐性能。

5 前景与展望

PANI 防腐涂料具有独特的抗划伤和抗点蚀性能,使其成为一种前景广阔的并特别适合于海洋和航天等严酷条件下的新型金属腐蚀防护涂料。1991 年,美国的洛斯阿拉莫斯国家实验室(LANL)及美国

国家宇航局(NASA)报道了导电态 PANI 对低碳钢防腐作用^[30]。美国国家宇航局的肯尼迪航天发射中心地处腐蚀严重的滨海地区,那里空气潮湿,盐雾腐蚀严重,而且每次火箭发射都将产生多达 13 t 的高温 HCl 气体,严重影响发射架和其它设施使用寿命。他们发现,将 PANI 涂在火箭发射塔的内壁,可避免高温酸雾对发射塔的腐蚀,效果非常好。近年来, PANI 在防腐方面应用受到世界各国科学家和工业界的关注,如德国 Ormecon 公司在广泛、深入的理论研究的基础上,于 1996 年推出了他们的商业产品——CORPASSIV™系列 PANI 防腐材料^[32]。最近,肯尼迪航天发射中心和 GeoTech 公司签约,授权 GeoTech 生产商品名为 Catize™ 的 PANI 防腐涂料^[33]。PANI 防腐产品的商业价值由此可见一斑。

国内研究 PANI 防腐性能的单位主要有中国科学院长春应用化学研究所^[34]、洛阳船舶材料研究所^[35]和西安交通大学等,并取得显著进展。我们认为未来的主要发展方向为:

(1) PANI 直接分散于常规涂料体系,使其具有良好的防腐效果;

(2) 发挥 PANI 优异的热稳定性、化学稳定性等,制备在某些苛刻条件下的防腐涂层,如在航天航空、海洋领域的应用;

(3) 替代目前一些对环保不利的有毒缓蚀剂,开发 PANI 绿色环保防腐涂料。

参考文献

- 1 黄永昌. 金属腐蚀与防护原理. 上海交通大学出版社,1989:1,2
- 2 Kinlen P J, Silverman D C. Monsanto Intein Report. No. MSL. 13430, 1994
- 3 MacDiarmid A G. Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?. Synthetic Metals, 1997; 84: 27 ~ 34
- 4 DeBerry D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steel with electroactive coating. Journal of the Electrochemical Society, 1985; 132(5): 1 022 ~ 1 026
- 5 DeBerry D W, Qudar H eds. Fundamental aspects of corrosion protection by surface modification. Proceedings - The Electrochemical Society, 1984; 84(3): 308 ~ 322
- 6 Tiocr-Nagels G, Winand R, Weymeersch A et al. Electron conducting organic coating of mild steel by electropolymerization. Journal of applied electrochemistry, 1992; 22: 756 ~ 764
- 7 朱道本,王佛松. 有机固体. 上海科学技术出版社,宇航材料工艺 2002 年 第 4 期

1999:91 ~ 97

- 8 Cao Y, Smith P, Heeger A J. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. Synthetic Metals, 1992; 48: 91 ~ 97
- 9 Fahlman M, Jasty S, Epstein A J. Corrosion protection of iron/ steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study. Synthetic Metals, 1997; 85: 1 323 ~ 1 326
- 10 Wei Y, Wang J G, Jia X R et al. Electrochemical studies of corrosion inhibiting effect of polyaniline coatings. Polymeric Material Science and Engineering, 1995; 72: 563 ~ 564
- 11 Tallman D E, Pae Y, Bierwagen G P. Conducting polymers and corrosion: polyaniline on steel. Corrosion Science Section, 1999; 55(8): 779 ~ 786
- 12 Talo A, Forsen O, Yasaari S. Corrosion protective polyaniline epoxy blend coating on mild steel. Synthetic Metals, 1999; 102: 1 394 ~ 1 395
- 13 Talo A, Passiniemi P, Forsen O et al. Polyaniline/ epoxy coating with good anti-corrosion properties. Synthetic Metals, 1997; 85: 1 333 ~ 1 334
- 14 Pud A A, Shapoval G S, Kamarchik P et al. Electrochemical behavior of mild steel coated by polyaniline doped with organic sulfonic acids. Synthetic. Metals, 1999; 107: 111 ~ 115
- 15 Lu W K, Elsebaumer R L, Wessling B. Corrosion protection of mild steel by coating containing polyaniline. Synthetic Metals, 1995; 71: 2 163 ~ 2 166
- 16 Araujo W S, Margarit I C P et al. Undoped polyaniline anticorrosive properties. Electrochimica Acta., 2001; 46: 1 307 ~ 1 312
- 17 Epstein A J, Smallfield J A O et al. Corrosion protection of aluminum and aluminum alloys by polyanilines: a potentiodynamic and photoelectron spectroscopy study. Synthetic Metals, 1999; 102: 1 374 ~ 1 376
- 18 Tallman D E, Pae Y, Bierwagen G P. Conducting polymers and corrosion: Part 2-polyaniline on aluminum alloys. Corrosion science section, 2000; 56(4): 401 ~ 410
- 19 Ladebusch H, Strunskus T et al. Chemical interaction at copper/ polyaniline interfaces. Synthetic Metals, 2001; 121: 1 317 ~ 1 318
- 20 Posdorfer J, Wessling B. Oxidation of copper in the presence of the organic metal polyaniline. Synthetic Metals, 2001; 119: 363 ~ 364
- 21 Wessling B, Posdorfer J. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results. Electrochimica Acta., 1999; 44: 2 139 ~ 2 147
- 22 Wessling B. Passivation of metals by coating with

polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes. *Advanced Materials*, 1994; 6: 226 ~ 228

23 Kinlen P J, Silverman D C, Jeffreys C R. Corrosion protection using polyaniline coating formulations. *Synthetic Metals*, 1997; 85: 1 327 ~ 1 332

24 Deng Z, Smyrl W H, White H S. Stabilization of metal-metal oxide surfaces using electroactive polymer films. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989; 136: 2 152 ~ 2 157

25 Jain F C, Rosato J J et al. Formation of an active electic barrier at Al/ semiconductor interface: a novel approach in corrosion prevention. *Corrosion*, 1986; 42: 700 ~ 707

26 Marcin A M, Mariusz T G et al. Evaluation of polyaniline films containing traces of dispersed platinum for protection of stainless steel against corrosion. *Electrochimica Acta*, 1999; 44: 2 157 ~ 2 163

27 Li P, Tan T, Lee J Y. Corrosion protection of mild steel by electroactive polyaniline coatings. *Synthetic Metals*, 1997; 88: 237 ~ 242

28 Pbsdorfer J, Wessling B. Corrosion protection by the or-

ganic metal polyaniline: results of immersion, Volta potential and impedance studies. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2000; 367: 343 ~ 345

29 Wroblewski D A, Benicewicz B C. Stabilization of polyaniline solutions. *Polymer Preprints*, 1994; 35: 267 ~ 268

30 Wroblewski D A, Benicewicz B C, Thompson K G et al. Corrosion resistant coatings from conducting polyaniline. *Polymer Preprints*, 1994; 35: 265 ~ 266

31 Yasuda H, Yu Q S, Chen M. Interfacial factors in corrosion protection: an EIS study of model systems. *Progress in organic coatings*, 2001; 41: 273 ~ 279

32 Zipperling Kessler & Co. Web site ([www. Zipperling. de](http://www.Zipperling.de))

33 GeoTech Chemical Co. Web site ([www. Catize. com](http://www.Catize.com))

34 Wang X H, Li J, Zhang J Y et al. Polyaniline as marine antifouling and corrosion-prevention agent. *Synthetic Metals*, 1999; 102: 1 377 ~ 1 380

35 孙祖信, 彭志强. 导电高分子材料聚苯胺及其开发前景. *材料开发与应用*, 1995; 10(1): 20 ~ 22

(编辑 任涛)

架空电力线路爆炸压接技术

本成果利用爆炸作用原理和金属爆炸加工理论,专门研制出用于爆接电力线接头的爆炸压接装置(爆压弹)。电力工人只要将导线插入弹内并引爆,便获得高质量的线路接头。本成果适合专业化生产,简化操作程序,提高施工效率,减轻劳动强度,提高电力线接头连接质量。

该成果将军工技术应用于民品,研制出多种型号数十种规格的结构设计,形成常用系列。

接头压接质量达到“爆炸压接施工工艺规程”的各项指标。接头拉断力不低于本体强度的95%,接头电阻不高于长导线的电阻,疲劳振动3000万次无损坏,接头表面光滑平直,钢股、铝股均无损坏。本技术国内首创,水平先进。

在高压、超高压输电工程建设中,架空电力线连接质量是关系全部线路运行安全的关键之一。以33万伏线路为例,平均每百公里有接头约2000个,每个接头都涉及输电线路,影响整个供电电网的安全。本成果解决了电力建设中一个较大的技术难题,对提高输电线路质量,确保城市或工业区长期、安全、稳定的电力供应具有重要意义。经济、社会效益显著。

· 李连清 ·