

文章编号: 1006-3471(2004)02-0222-07

# 苯胺共聚物/环氧共混体系防腐蚀行为的研究

王青武, 王庚超\*

(华东理工大学材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 以苯胺与邻甲氧基苯胺为单体, 采用水溶液化学氧化聚合法合成了聚苯胺、苯胺共聚物及聚邻甲氧基苯胺, 并对其性能与结构进行了测试、表征。实验表明: 随着邻甲氧基苯胺含量的增加, 聚合物的溶解性能有明显的改善, 其氧化程度随之降低; 以上三种聚合物均对马口铁表现出良好的防腐蚀性, 其防腐蚀能力随氧化程度降低而降低; 苯胺共聚物/环氧混合体系对马口铁也表现出优异的抗腐蚀性。

**关键词:** 腐蚀; 聚苯胺; 聚邻甲氧基苯胺; 环氧

**中图分类号:** TG 174.4

**文献标识码:** A

聚苯胺以其原料价廉、良好的环境稳定性、较高的电导率、独特的化学和电化学性能等优点, 在许多科技领域内都呈现出广阔的应用前景<sup>[1~3]</sup>。自从 DeBerry<sup>[4]</sup>发现电化学聚合聚苯胺能使不锈钢表面钝化而防腐以来, 引起了人们的广泛关注<sup>[5~10]</sup>。研究表明: 聚苯胺对金属基质的确具有良好的抗腐蚀作用, 其防护效果取决于聚苯胺的类型(本征态和掺杂态)和腐蚀介质(酸性、中性甚至碱性), 而其防腐蚀机理则由于聚苯胺能使金属表面钝化形成一层致密的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  氧化物膜<sup>[9,10]</sup>。

然而, 由于聚苯胺的溶解加工性差, 极大地限制了其应用推广。研究者也为此尝试了许多方法, 以期改善聚苯胺的溶解性能, 诸如大分子质子酸掺杂诱导溶解<sup>[11]</sup>、乳液聚合<sup>[12]</sup>、与可溶聚合物进行接枝共聚及模板胶束聚合等。而其中又以采用环取代苯胺与苯胺进行共聚能较为显著地改善聚苯胺的溶解性能。本文以苯胺和邻甲氧基苯胺为单体, 采用水溶液化学氧化聚合法合成了苯胺、邻甲氧基苯胺的均聚物和共聚物, 并应用电化学方法分别研究了这几种聚合物以及苯胺共聚物/环氧混合体系对马口铁的防腐蚀行为。

## 1 实验部分

### 1.1 聚苯胺、苯胺共聚物及聚邻甲氧基苯胺的合成

采用水溶液化学氧化聚合法<sup>[13]</sup>: 将苯胺、邻甲氧基苯胺以及两者按一定比例配搭分别加入到  $\text{pH}=0.5$  的盐酸溶液中, 搅拌均匀后, 滴加过硫酸铵水溶液, 于 5 ℃ 下聚合 24 h, 经过滤、

收稿日期: 2003-09-18, 修订日期: 2003-12-29

\* 通讯联系人, Tel: (86-21) 64253527, E-mail: gengchaow @ecust.edu.cn

上海市科委纳米技术专项基金 (0352nm052)

洗涤、干燥后得到掺杂态聚合物。将掺杂态聚合物经 10 % 的氨水反掺杂 24 h, 洗涤、烘干, 依次得到本征态聚苯胺 (PAn)、聚邻甲氧基苯胺 (PoAs) 及苯胺共聚物 (P(An-co-oAs))。

## 1.2 腐蚀试样的制备

裁制马口铁样片 (面积 2 cm × 2 cm), 经 600 # 砂纸打磨后, 用丙酮或乙醇清洗除杂, 晾干备用。

将本征态的聚苯胺、苯胺共聚物及聚邻甲氧基苯胺分别溶于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 过滤后的溶液各自浇铸在马口铁样片上, 置于 60 °C 下干燥 24 h。涂膜厚度控制在 20 μm 左右。对比样品采用裸露马口铁样片。

将苯胺共聚物以 0.10 质量分数与环氧树脂及低分子聚酰胺固化剂混合, 搅拌均匀后浇铸在马口铁样片上, 制成共混涂层样片 (p(An-co-oAs)/epoxy), 并于其上再涂覆一层环氧涂料面漆, 制成复合涂层样片 (p(An-co-oAs)/epoxy + top-coated epoxy)。但对比的样品 (马口铁样片) 只涂环氧涂料。所有样片均置于 60 °C 下固化 24 h。涂膜厚度控制在 80 μm 左右, 复合涂层厚度约为 150 μm。为了加快腐蚀试验进程, 所有样片均在暴露面积的中央钻一直径约 0.5 mm 的孔洞, 使马口铁表面暴露出来。

## 1.3 表征与测试

1) 溶解性 将过量本征态聚苯胺、苯胺共聚物及聚邻甲氧基苯胺加入到 NMP 中, 搅拌 24 h 后, 离心分离后得到聚合物的 NMP 溶液。取  $w_1$  (g) 该溶液, 置于 70 °C 真空烘箱中真空干燥 48 h, 称重为  $w_2$  (g)。则其溶解性以所得聚合物溶液浓度表征:

$$C = w_2 / w_1 \times 100 \%$$

2) 特性粘度 将本征态聚合物溶于质量分数为 0.98 的浓硫酸中, 配成浓度为 0.1 g · dL<sup>-1</sup> 的溶液, 用乌氏粘度计于 25 °C 下测其特性粘度 ( )。

3) UV-Vis 光谱分析 用 Varian Cary 500 scan NIR Spectrophotometer (美国) 测试。

4) FTIR 光谱分析 用 Nicolet Magna-IR550 傅立叶变换红外光谱仪测试, 试样为 KBr 压片。

5) 电化学腐蚀测试 动电位扫描极化用 ZF 系列测试仪 (正方电子公司) 测试。三电极电化学池, 以样片为工作电极, 对电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。腐蚀介质为未除氧的 5 % NaCl 溶液或 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 溶液, 实验于室温下进行, 扫描范围  $E_{\text{corr}}$  (vs. SCE) ± 300 mV, 扫速 20 mV · min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚苯胺、苯胺共聚物及聚邻甲氧基苯胺的表征

表 1 列出 PAn、P(An-co-oAs) 及 PoAs 的饱和溶解度及其粘度。可以看出, 随着邻甲氧基苯胺含量的增加, 聚合物的溶解度增加而粘度却降低, 表明邻甲氧基苯胺的引入有利于共聚物溶解度的改善。此乃由于 -OCH<sub>3</sub> 的空间位阻效应, 破坏了聚合物链的规整度, 进而削弱聚合物分子内或分子间作用力, 使得共聚物的溶解性得以提高。

表 1 聚苯胺、苯胺共聚物及聚邻甲氧基苯胺的饱和溶解度和粘度

Tab. 1 Saturated concentration and intrinsic viscosity of polyaniline, P(An-co-oAs) and polyanisidine

Sample	An cont. / %	Saturated concentration / %, (NMP as solvent)	Intrinsic viscosity/ dL · g <sup>-1</sup>
PAn	100	0.72	1.4550
P(An-co-oAs)-85/15	85	1.01	1.2008
P(An-co-oAs)-70/30	70	2.21	0.6879
P(An-co-oAs)-50/50	50	3.12	0.4205
PoAs	0	5.32	0.4756

图 1 示出本征态聚苯胺、苯胺共聚物及聚邻甲氧基苯胺的紫外光谱. 可以看出, 3 种本征态聚合物在 320 ~ 330 nm 和 620 ~ 640 nm 处均出现 2 个吸收峰, 分别归属于苯式结构的  $\pi$  电子跃迁和醌式结构的  $\pi$  电子跃迁. 其次, 随着邻甲氧基苯胺的引入, 对应醌式结构 (620 ~ 640 nm) 与苯式结构 (320 ~ 330 nm) 的两吸收峰之比逐渐减弱, 表明聚苯胺的氧化程度最高, 聚邻甲氧基苯胺的氧化程度最低, 共聚物的氧化程度介于两者之间.

图 2 为本征态聚苯胺、苯胺共聚物及聚邻甲氧基苯胺的红外光谱. 由图可见, 3 种本征态聚合物在 1590 cm<sup>-1</sup>、1490 cm<sup>-1</sup> 处均出现了红外吸收峰, 分别对应于醌环上 C=C 伸缩振动、苯环上 C=C 伸缩振动. 这两个峰的强度之比代表了聚合物的氧化程度的大小. 图 2 同时表明, 聚合物的氧化程度随着邻甲氧基苯胺含量的增加而呈现减弱的趋势. 这与 UV-Vis 谱图给出的结果是一致的.

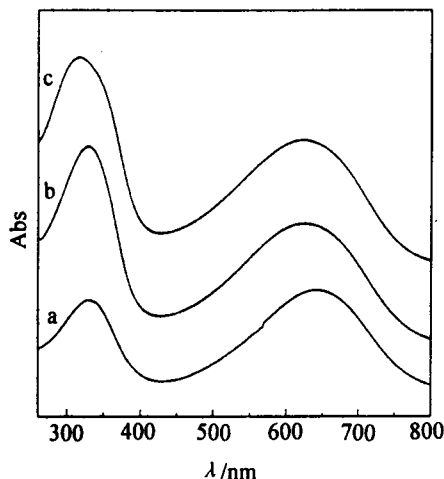


图 1 本征态聚苯胺(a)、苯胺共聚物(b)及聚邻甲氧基苯胺(c)的紫外光谱图

Fig. 1 The UV-vis spectra of PAn (a), P(An-co-oAs-70/30) (b), PoAs (c)

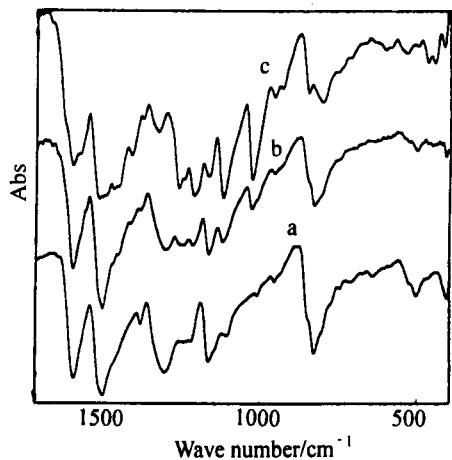


图 2 本征态聚苯胺(a)、苯胺共聚物(b)及聚邻甲氧基苯胺(c)的红外光谱图

Fig. 2 The FTIR spectra of PAn (a), P(An-co-oAs-70/30) (b), PoAs (c)

## 2.2 聚苯胺、苯胺共聚物及聚邻甲氧基苯胺的电化学腐蚀行为

图3和图4分别示出空白样片、各自分别涂有本征态聚苯胺、苯胺共聚物及聚邻甲氧基苯胺的马口铁样片在  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  和  $5\% \text{ NaCl}$  溶液中的 Tafel 腐蚀曲线. 表2列出了以上各样片的腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 和腐蚀电流 ( $I_{\text{corr}}$ ). 可以看出, 当聚苯胺、苯胺共聚物及聚邻甲氧基苯胺涂覆于马口铁表面后, 较之空白试样, 马口铁的腐蚀电位升高了, 其腐蚀电流大幅下降, 这是由于聚苯胺及其衍生物涂膜使马口铁表面发生钝化形成致密的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  钝化膜所致<sup>[9,10]</sup>. 表2示明, 涂有聚苯胺的样片, 其腐蚀电位升高程度最大, 腐蚀电流最低, 这是因为聚苯胺的氧化程度最高, 易在铁的表面形成致密氧化膜; 涂有聚邻甲氧基苯胺的样片, 其腐蚀电位升高程度最小, 腐蚀电流最大, 这与聚邻甲氧基苯胺的氧化程度相对应; 共聚物的氧化程度介于二者之间, 故其腐蚀电位、腐蚀电流也居于二者中间.

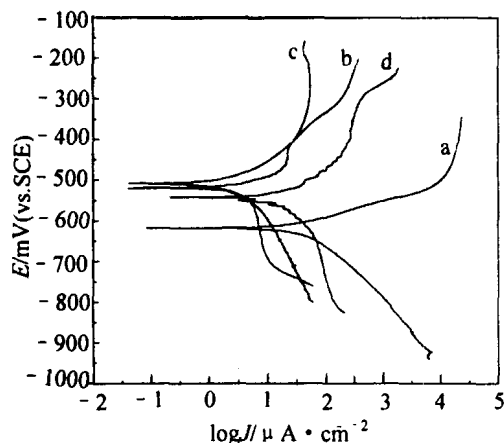


图3 空白(a)和涂覆聚苯胺(b)、苯胺共聚物(c)及聚邻甲氧基苯胺(d)的马口铁样片在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$  溶液中的极化曲线

Fig. 3 Tafel plot of tinned iron uncoated (a) and coated by PAN (b), P(An-co-oAs-70/30) (c), PoAs (d) in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$  aqueous solution

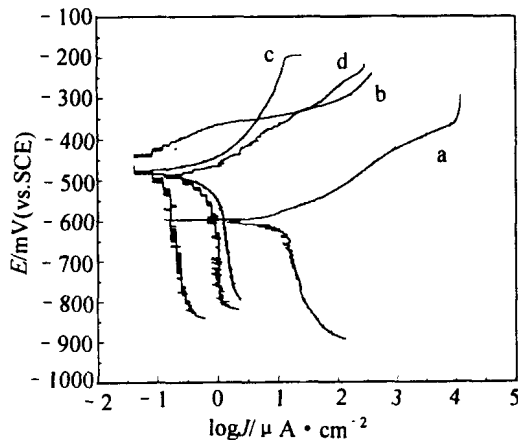


图4 空白(a)和涂覆聚苯胺(b)、苯胺共聚物(c)及聚邻甲氧基苯胺(d)的马口铁样片在  $5\% \text{ NaCl}$  溶液中的极化曲线

Fig. 4 Tafel plot of tinned iron uncoated (a) and coated by PAN (b), P(An-co-oAs-70/30) (c), PoAs (d) in  $5\% \text{ NaCl}$  aqueous solution

表2 空白和涂覆聚苯胺、苯胺共聚物及聚邻甲氧基苯胺的马口铁样片的腐蚀参数

Tab. 2 Corrosion parameters of tinned iron samples uncoated and coated by polyaniline, P(An-co-oAs), polyanisidine

Sample	$0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$		$5\% \text{ NaCl}$	
	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$
uncoated	79.97	- 617	19.75	- 596
PAn	4.14	- 506	0.13	- 459
P(An-co-oAs)	8.33	- 520	0.72	- 479
PoAs	14.75	- 541	0.83	- 490

据表 2,涂覆本征态聚合物涂膜的样片在盐酸溶液中的腐蚀电流比在中性 NaCl 溶液中的要高 1 个数量级以上,这是因为在盐酸溶液中,本征态聚合物发生了掺杂反应,溶液中  $H^+$  通过聚合物膜,渗透到马口铁试样表面,加速了马口铁试样的腐蚀.这也可以从电化学腐蚀测试中聚合物涂膜的颜色变化看出来,即当样片浸入酸性溶液时,其开路电位立即上下波动并很快下降,不久便可见到涂膜的颜色也由蓝黑变绿,这说明该聚合物已发生了掺杂反应.

综合溶解性、原料成本及防腐蚀性能等诸方面的考虑,苯胺/邻甲氧基苯胺共聚物用于金属防腐蚀领域是比较理想的.

### 2.3 苯胺共聚物/环氧共混体系的电化学腐蚀行为

图 5 和图 6 分别示出涂覆苯胺共聚物/环氧共混涂层、复合涂层的马口铁样片和涂覆纯环氧的对比样片在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$  和  $5\% \text{ NaCl}$  溶液中的 Tafel 腐蚀曲线.表 3 列出以上各样片的腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 和腐蚀电流 ( $I_{\text{corr}}$ ).显然,相对于涂覆纯环氧的对比样片,涂覆苯胺共聚物/环氧共混涂层样片的腐蚀电位正移了,且在酸性溶液中其腐蚀电流降低了近一半;中性溶液中几乎下降了 1 个数量级,防腐蚀能力明显提高.这是因为苯胺共聚物的存在使得马口铁表面发生钝化.特别是在共混涂层上方再涂一层环氧面漆形成复合涂层后,由于环氧面漆的物理阻隔作用,限制了腐蚀因子的渗透途径,防腐蚀能力进一步增强,因而样片的腐蚀电位更高,腐蚀电流降低了 1~2 数量级,表现出优异的防腐蚀效果.

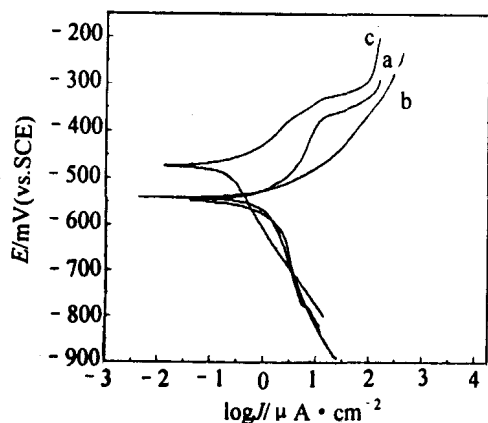


图 5 涂覆纯环氧(a)、苯胺共聚物/环氧共混涂层(b)及复合涂层(c)的马口铁样片在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$  溶液中的极化曲线

Fig. 5 Tafel plot of tinned iron coated by epoxy (a), P (An-co-oAs)/epoxy (b), P (An-co-oAs)/epoxy + topcoated epoxy (c) in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$  aqueous solution

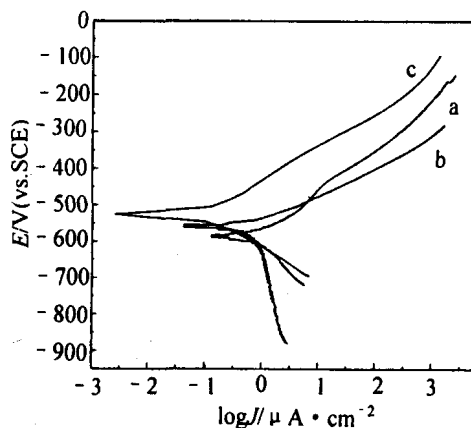


图 6 涂覆纯环氧(a)、苯胺共聚物/环氧共混涂层(b)及复合涂层(c)的马口铁样片在  $5\% \text{ NaCl}$  溶液中的极化曲线

Fig. 6 Tafel plot of tinned iron coated by epoxy (a), P (An-co-oAs)/epoxy (b), P (An-co-oAs)/epoxy + topcoated epoxy (c) in  $5\% \text{ NaCl}$  aqueous solution

表 3 涂覆纯环氧、苯胺共聚物/环氧共混涂层及复合涂层的马口铁样片的腐蚀参数

Tab. 3 Corrosion parameters of tined iron samples coated by epoxy, P(An-co-oAs)/epoxy, P(An-co-oAs)/epoxy + topcoated epoxy

Sample	0.1 mol L <sup>-1</sup> HCl		5 %NaCl	
	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$
epoxy	2.56	- 547	4.39	- 581
P(An-co-oAs)/epoxy	1.20	- 540	0.89	- 557
P(An-co-oAs)/epoxy + topcoated epoxy	0.15	- 474	0.06	- 526

以上测试完成后,观察样片的表面,可以看到,纯环氧对比样片的孔洞处出现锈蚀,而共混涂层和复合涂层的孔洞处均光亮如新,没有锈蚀发生,进一步证实了苯胺共聚物的防腐蚀能力。

### 3 结 论

1) 苯胺与邻甲氧基苯胺共聚可以显著地改善聚苯胺的溶解性能,而聚合物的氧化程度随着邻甲氧基苯胺含量的增加而降低。

2) 聚苯胺、苯胺共聚物及聚邻甲氧基苯胺在酸性和中性溶液中对马口铁均有良好的防腐蚀作用,但其抗蚀能力与聚合物的氧化程度有关,氧化程度最高的聚苯胺抗蚀能力最强,氧化程度最低的聚邻甲氧基苯胺抗蚀能力最弱,苯胺共聚物的抗蚀能力居中。

3) 苯胺共聚物/环氧共混体系对马口铁也表现出良好的防腐蚀性能。若于其上再涂覆一层环氧涂料面漆,则所得的复合涂层具有更强的防腐蚀能力。

## Study of Anti-corrosion Property on Poly(An-co-oAs)/Epoxy

WANG Qing-wu, WANG Geng-chao \*

(School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory for

Ultrafine Materials of Ministry of Education,

East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** polyaniline, polyanisidine and their copolymer poly(An-co-oAs) were synthesized via the solution chemical oxidative polymerization of aniline and anisidine in an acidic aqueous medium, and their properties and structure were characterized. The electrochemical method were applied to evaluate the corrosion behavior of tined iron uncoated or coated by polyaniline, poly(An-o-oAs), polyanisidine and poly(An-co-oAs)/epoxy blend in acid or saline aqueous solution. The result showed that with the increase of anisidine content, the solubility of polymers is im-

proved apparently but their oxidation extent decreases accordingly. It is also founded that polyaniline, poly(An-co-oAs) and polyanisidine all have good anti-corrosion properties, and their anti-corrosion capacity is weakened with decrease of the their oxidation extent, and that poly(An-co-oAs)/epoxy blend coatings has excellent corrosion inhibition ability.

**Key words:** Corrosion, Polyaniline, Polyanisidine, Epoxy

## References:

- [1] Mirmohseni A, Price W E, Wallace G G. Electrochemically controlled transport of small charged organic molecules across conducting polymer membranes[J]. J. Membr. Sci., 1995, 100(3):239 ~ 248.
- [2] Wallace G G, Smyth M R, Zhao H. Conducting electroactive polymer-based biosensors[J]. Trends in Anal. Chem., 1999, 18(4):245 ~ 251.
- [3] Yonezawa S, Kanarnura K, Takehara Z I. Effects of the solvent for the electropolymerization of aniline on discharge and charge characteristics of polyaniline[J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142(10):3 309 ~ 3 313.
- [4] DeBerry D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless with electroactive coating[J]. J. Electrochem. Soc., 1985, 132(5):1 022 ~ 1 026.
- [5] Kilmartin P A, Trier L, Wright G A. Corrosion inhibition of polyaniline and poly( $\sigma$ -methoxyaniline) on stainless steels[J]. Synth. Met., 2002, 131(1 ~ 3):99 ~ 109.
- [6] Wessling B. Passivation of metals by coating with polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes[J]. Adv. Mater., 1994, 6(3):226 ~ 228.
- [7] Talo A, Passiniemi P, Forsen O, Ylasaari S. Polyaniline/epoxy coatings with good anticorrosion properties[J]. Synth. Met., 1997, 85(1 ~ 3):1333 - 1334.
- [8] Tallman D E, Pae Y, Bierwagen G P. Conducting polymers and corrosion: polyaniline on steel[J]. Corr., 1999, 55(8):779 ~ 786.
- [9] Lu W K, Elsenbaumer R L, Wessling B. Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline[J]. Synth. Met., 1995, 71(1 ~ 3):2 163 ~ 2 166.
- [10] Fahlman M, Jasty S, Epstein A J. Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study[J]. Synth. Met., 1997, 85(1 ~ 3):1 323 ~ 1 326.
- [11] Cao Y, Smith P, Heeger A J. Cornter-ion induced processibility of conducting polyaniline[J]. Synth. Met., 1993, 57(1):3 514 ~ 3 519.
- [12] Osterholm J E, Cao Y, Klavetter F, et al. Emulsion polymerization of aniline[J]. Polym., 1994, 35(13):2 902 ~ 2 906.
- [13] Cao Y, Andriatta A, Heeger A J, et al. Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline[J]. polym., 1989, 30(12):2 305 ~ 2 311.