

# 高分子柔性电极的制备与保护能力测定

杜爱玲\* 张鹤鸣 张明宗

(山东工业大学化工系, 济南 250061)

马士德

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

**摘要** 应用乙烯基共聚物加导电填料制备可任意改变形状的柔性电极,对电极的电阻进行了测定.并在几种溶液中,以柔性电极为辅助阳极,对碳钢进行外加电流的阴极保护,测定了柔性电极的保护能力.

**关键词** 柔性电极,阴极保护,聚合物

阴极保护是一种防止或减缓材料电化学腐蚀的有效方法,在许多介质中发生的各种形式的全面或局部腐蚀,都可以使用阴极保护的方法<sup>[1]</sup>.近年来,阴极保护在各类工程上的应用越来越受到人们的重视,发展很快.但在化工系统的各类管线、设备等结构件的保护中,通常遇到以下两个问题:一是由于被保护件的结构复杂,难以合理均匀的布置阳极,导致系统电流分布不均匀,使结构件中隐蔽的部位不能得到有效的保护.为此,需要一种可方便的任意改变形状的阳极材料.二是常用的阳极材料一般为石墨或合金.石墨材料耐蚀性好,但加工性能差,而合金材料在许多化学介质中腐蚀速度很快.基于以上原因,我们试图研制一种加工、变形、耐蚀性俱佳的阳极材料.并将目光投向高分子材料.

导电高分子材料应用发展迅速,1977年报道了搀杂聚乙炔的研究结果<sup>[2]</sup>,随后聚对苯撑、聚吡咯、聚噻吩等相继问世.但这些研究主要是针对半导体特性,预期的应用领域是电子、电信等行业<sup>[3]</sup>,而作为电极材料的应用则鲜见报道.

本文介绍由作者试制的一种耐蚀、易成型、可任意改变形状的高分子电极,并对其在腐蚀介质中的保护能力进行初步测定,期望以此为开端,对于阴极保护的阳极材料进行研究.

## 1 柔性电极的制备

### 1.1 导电聚合物配方的优化

所研制的导电高分子材料仅限于复合型导电高分子材料范围.主要从高分子物质、导电填料和改善综合性能的添加剂三方面来优化材料配方,以材料的导电率及其均匀性和制成加芯电极后的机械性能能否满足要求作为选择配方、调整制备工艺的依据.

本文 1999-01-10 收到,1999-04-20 收到修改稿;

\* 通讯联系人

可供选择的聚合物很多,如高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯等等,我们选用了两类乙烯基物质的共聚物,按不同的比例在四种共聚物中反复实验选定其中之一。

导电填料用石墨和碳黑.石墨的含量分为三个水平,每个水平加入不同量的复合添加剂.碳黑的加入量也分为四个水平,各加入不同量的添加剂.表 1 列出每一水平导电填料加入量性能较好的一种。

表 1 不同导电填料配方量的材料导电率

Tab. 1 The electric conductivity of materials under different amount of conductive filling compound

Snmple number	Type of conductive filling (level)	Additive level	Electric conductivity/ $\text{Scm}^{-1}$
S-1-2	graphite (1)	2	/ *
S-2-2	graphite (2)	2	$1.83 \times 10^{-4}$
S-3-2	graphite (3)	2	$6.51 \times 10^{-4}$
T-1-2	carbon black (1)	2	$1.65 \times 10^{-3}$
T-2-3	carbon black (2)	3	$4.64 \times 10^{-3}$
T-3-3	carbon black (3)	3	$1.01 \times 10^{-2}$
T-4-3	carbon black (4)	3	$4.44 \times 10^{-2}$

注:石墨的加入量: 水平 1) 6.3 % 水平 2) 16.3 % 水平 3) 21 %

碳黑的加入量: 水平 1) 6.3 % 水平 2) 13.1 % 水平 3) 18.8 % 水平 4) 23.0 %

添加剂的加入量: 水平 1) 11.1 % 水平 2) 23.0 % 水平 3) 34.5 % 水平 4) 46.0 %

\*:工艺性能差,无法测电阻

经以上优化后,确定电极的导电聚合物材料配方为:乙烯基共聚物:碳黑 = 1 0.15 ~ 0.4, 添加剂适量,添加剂的主要成分有邻苯二酸二甲酯、邻苯二甲二异丁酯、邻苯二甲酸二戊酯等(可按不同条件选用不同增塑剂)。

## 1.2 聚合物与导电填料的混合

采用两步混合的方法,使聚合物与导电材料充分混合均匀.混合温度在  $T_m + 15 \sim T_m + 30$  之间( $T_m$  为聚合物熔点).第一步混合后,冷却至  $T_m$  以下,粉碎,再进行第二步粉碎.多次混合可获得相对低电阻的聚合物。

## 2 柔性电极保护能力的测定

按表 1 中 T-4-3 的组分和制备工艺获得电极材料,然后加工成圆柱形加铜芯柔性电极,在腐蚀性溶液中,对碳钢进行阴极保护试验,主要采用失重法和测定柔性电极电阻率的变化对柔性电极的保护能力进行评价.腐蚀性溶液主要选择分析纯  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,浓度均为 15 %.将碳钢置于溶液中,分别测量未加保护和加保护两种情况的失重率,计算保护度;分别测量柔性电极在保护前后的电阻率,分析其在保护过程中的稳定性.通过以上两类测试,评价柔性电极在所选体系中的适用性,并与石墨电极对比.每种介质中,平行试样三个,试验结果见表 2.保护试

验所用的仪器为 SS1797 型可自动跟踪式恒流恒压源. 保护试验前采用 Model 363 型恒位仪对碳钢在各待测溶液中的极化曲线进行了测量,并结合以往资料<sup>[4]</sup>给出的数据选取保护参数. 考虑到整个试验中电极电位将会发生变化,因而采用恒电流方式进行保护. 阳极与阴极的面积之比为 1:8,在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HCl}$  中,保护电流密度经预试验分别确定为  $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$  和  $i_c = 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ .

表 2 柔性电极对碳钢的保护能力

Table. 2 The protective capacity of flexible electrode to carbon steel

Substance	Weight loss before protection/ $\text{gh}^{-1} \text{cm}^{-2}$	Weight loss after protection/ $\text{gh}^{-1} \text{cm}^{-2}$	Protective degree/ %	anode material *	Electric conductivity before protection/ $\text{Scm}^{-1}$	Electric conductivity after protection/ $\text{Scm}^{-1}$
HCl	$6.962 \times 10^{-4}$	$5.790 \times 10^{-4}$	16.83	f. E	$4.44 \times 10^{-2}$	near zero
HCl	$6.962 \times 10^{-4}$	$1.023 \times 10^{-4}$	85.31	G. E		
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$1.479 \times 10^{-4}$	$2.520 \times 10^{-6}$	98.30	f. E	$4.44 \times 10^{-2}$	$2.17 \times 10^{-2}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$1.479 \times 10^{-4}$	$7.007 \times 10^{-6}$	95.30	G. E		

\* :f. E—flexible electrode; G. E—graphitic electrode

由表 2 可见,柔性电极在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中对碳钢有较好的保护效果,但此种电极不适于在  $\text{HCl}$  中对碳钢进行保护. 又因  $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  均为强腐蚀性介质,钢在这两种介质中腐蚀速度快,所以在试验中需要高电流密度,柔性电极的电流密度是参照石墨电极的电流密度设计的<sup>[4]</sup>,对柔性电极来说,是一个相当高的数值 ( $i > 1.0 \text{ mA/cm}^2$ ),这是使柔性电极电导下降的原因之一. 如在较弱腐蚀介质中,柔性电极应当具有更好的保护能力.

### 3 结 论

选用乙烯基共聚物,加入适量碳黑和添加剂,可制得导电性能和韧性良好的柔性加铜芯电极. 本文所研制的柔性电极可用作在低浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中对碳钢实施外加电流阴极保护的阳极,保护效果良好.

### 4 展 望

柔性电极作为一种新型聚合物阳极,具有无机材料无法替代的优点. 对一些结构复杂的构件或在介质具有较弱腐蚀性的情况下进行阴极保护时,应用前景广阔. 但是,目前对其研究还不够深入,仅就复合型聚合物导电材料而言,提高其电导率、稳定性,改善其适用性,都是重要的课题.

# The preparation of flexible polymeric anode and the measurement of its protective ability for cathodic protection

Du Ailing<sup>\*</sup> Zhang Heming Zhang Mingzong

(*Dep. of Chem. Eng., Shandong Univ. of Tech. Jinan 250061*)

Ma Shide

(*Inst. of Oceanology, Chinese Academy of Sci. Qingdao 266071*)

**Abstract** The flexible electrode, whose shape can be changed freely, was made of ethenyl copolymer and conductive component and proper amount of additive for cathodic protection. The resistance of electrode was measured. In low concentration of  $H_2SO_4$ , the flexible electrode can be used as auxiliary anode to protect the carbon steel. The protection ability of the flexible auxiliary anode was measured too.

**Key words** Flexible electrode, Polymeric anode, Cathodic protection

## References

- 1 杨 武, 顾 潘祥, 黎樵桀等. 金属的局部腐蚀. 北京: 化学工业出版社, 1995
- 2 Hideki Sgirakawa, EdwinJ Louis, Alan G MacDiarmid, Chwan K Chiang, Alan J Heeger. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene. J. C. S. Chem. Comm., 1977, 578
- 3 Armand M. Conductive Polymers as Electrode Materials. Journal De Physique, ColloqueC3, Supplément, Tome 44, juin 1983, C3-551
- 4 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用. 北京: 化学工业出版社, 1984, 226