

# 还原态聚苯胺的制备及其防腐性能研究

王治安, 刘素琴, 黄健涵, 黄可龙\*, 李倩倩

中南大学 化学化工学院, 长沙 410083

**摘要:**化学合成得到了还原态聚苯胺,用紫外可见光光谱和红外光谱对其结构进行了表征.以还原态聚苯胺为功能成分,环氧树脂为成膜物质,按一定配方涂覆于不锈钢表面,验证了还原态聚苯胺膜层对不锈钢的防腐性能.结果表明,还原态聚苯胺不导电,但有较好的防腐能力.

**关键词:**化学合成;还原态聚苯胺;防腐;环氧树脂

**中图分类号:**0625.6, 0646.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2007)03-0200-03

## SYNTHESIS AND ANTICORROSION PROPERTY OF LEUCOEMERALDINE

WANG Zhi-an, LIU Su-qin, HUANG Jian-han, HUANG Ke-long, LI Qian-qian

College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083

**Abstract:** Leucoemeraldine (LE) was chemically synthesized from emeraldine (EB). Its molecular structure was characterized by UV-visible and FT-IR spectra. A coating consisted of Leucoemeraldine and epoxy resin (EP) was prepared on the stainless steel surface, and its anticorrosion properties were investigated by the open circuit potential and potentiodynamic polarization curves. The results indicated that the coating containing Leucoemeraldine showed better anticorrosion property than that containing Emeraldine.

**Keywords:** chemical synthesis; leucoemeraldine (LE); anticorrosion; epoxy resin (EP)

自从 DeBerry<sup>[1]</sup>报道了聚苯胺对金属铁有防腐作用以来,已有大量的研究报道了聚苯胺的分子结构和防腐机理,开发聚苯胺防腐蚀涂料已成为防腐涂料研究领域新的热点之一<sup>[2~4]</sup>.根据聚苯胺的氧化程度,聚苯胺存在三种极端形式,即还原态聚苯胺(Leucoemeraldine, LE)、本征态聚苯胺(Emeraldine, EB)和氧化态聚苯胺(Pernigraniline, PB).本征态聚苯胺分子结构中,既有还原单元(苯式结构),又有氧化单元(醌式结构),且苯式结构与醌式结构大致比例为3:1;氧化态聚苯胺分子结构中全为醌式结构,不存在苯式结构;而还原态聚苯胺分子结构中不存在醌式结构<sup>[5]</sup>.到目前为止,还没有还原态聚苯胺的化学合成及其防腐性能的报道.为此,本文制备了还原态聚苯胺,并考察了它对不锈钢表面的防腐性能.

## 1 实验方法

### 1.1 仪器与试剂

Shimadzu UV-240 型紫外可见光谱仪, Micdlet60sxbftib 傅立叶转换红外光谱仪, FX-1 型四探针仪, 电化学工作站(上

海辰华仪器公司, CHI660b), 电化学测试系统(武汉金世科技术有限公司, CS300UA), KYKY-2800 型电子扫描显微镜.

苯胺, 分析纯, 减压蒸馏后使用. E-44 环氧树脂由江西赣西化工厂提供(EP, 环氧值: 0.41 ~ 0.47 当量/100 g). 浓盐酸, 过硫酸铵, 氨水, N, N-二甲基甲酰胺和异丙醇等均为化学纯试剂. N-甲基吡咯烷酮, 三乙烯四胺, 正丁醇和邻苯二甲酸二丁酯等均为分析纯试剂.

### 1.2 还原态聚苯胺的合成

在氮气氛围下, 向装有 25.60 ml 浓盐酸和 331.20 ml 蒸馏水的三口烧瓶中加入 24.01 g 苯胺, 搅拌均匀. 将 45.03 g 过硫酸铵配成 50.00 ml 溶液后, 缓慢滴加到反应液中, 25 °C 下恒温反应, 过硫酸铵滴完后继续反应 10 h, 反应过程中保持溶液的 pH 值约为 1.50. 反应结束后, 将反应物倒出, 抽滤, 用蒸馏水洗至中性. 产物置于 400.00 ml 10% 氨水中除无机酸 6 h, 过滤, 用蒸馏水洗至中性, 再用少量无水乙醇洗涤, 真空干燥 48 h, 得本征态聚苯胺.

将合成的 1.01 g 本征态聚苯胺溶于 40.00 ml N, N-二甲基甲酰胺中, 加入 20.00 ml 苯胺, 反应 8 h. 用 80.00 ml 异丙醇重结晶, 过滤, 真空干燥 24 h, 得还原态聚苯胺.

### 1.3 还原态聚苯胺膜层的制备

将 0.52 g 还原态聚苯胺溶于 20.00 ml 三乙烯四胺中得到混合固化剂. 取 8.01 g 环氧树脂, 依次加入 2.23 g 正丁醇

收稿日期: 2006-01-11 初稿; 2006-10-31 修改稿

基金项目: 湖南杰出青年基金(06BB002)

作者简介: 王治安(1982-), 男, 硕士研究生. 研究方向为高分子材料

\* Tel: 0731-8879850 E-mail: Klhuang@mail.csu.edu.cn

和 1.86 g 邻苯二甲酸二丁酯, 搅拌 2 h, 混合均匀后加入 10.00 ml 混合固化剂, 充分搅拌, 制得还原态聚苯胺膜层, 涂刷于丙酮处理过的不锈钢表面, 红外灯下烘烤 12 h, 备用。

#### 1.4 表征与测试

以 N-甲基吡咯烷酮为标准溶液, 测定样品在 N-甲基吡咯烷酮溶液中的紫外可见光谱; 用 KBr 压片的方法测定样品的红外光谱。

用 FX-1 型四探针仪测本征态和还原态聚苯胺的电导率。采用三电极体系(工作电极为涂有膜层的不锈钢电极, 参比电极为甘汞电极, 辅助电极为铂电极)测量开路电位(OCP)和 Tafel 极化曲线(动电位扫描, 扫描速率 1 mV/s)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 还原态聚苯胺的结构确证

图 1 中 a 线为还原态聚苯胺在 N-甲基吡咯烷酮溶液中的紫外可见光谱图。与本征态聚苯胺(图 1 中 b 线)比较, 还原态聚苯胺仅在 330 nm 处有一强吸收峰。330 nm 处的吸收峰为聚苯胺链中苯环的  $\pi-\pi^*$  跃迁<sup>[5]</sup>。在本征态聚苯胺的紫外可见光谱图中, 610 nm 处的吸收峰表示醌环的存在<sup>[5]</sup>。还原态聚苯胺的紫外可见光谱图中没有代表醌环的吸收峰, 说明苯胺很好地还原了本征态聚苯胺。

图 2 中 a 线为还原态聚苯胺的红外光谱图。与本征态聚苯胺(b 线)比较, 波数分别为  $1605\text{ cm}^{-1}$  和  $1160\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰强度明显减弱。 $1605\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰代表醌环的 C=C 拉伸振动,  $1160\text{ cm}^{-1}$  处是醌环的特征吸收峰<sup>[5,6]</sup>。还原态聚苯胺的红外光谱图中代表醌环的吸收峰强度变弱, 说明本征态聚苯胺还原很彻底。

### 2.2 还原态聚苯胺的电导率

四探针技术测试结果表明, 还原态聚苯胺的电导率为  $0.00\text{ S/cm}$ , 是不导电的。同时, 测量得到本征态聚苯胺的电导率为  $0.11\text{ S/cm}$ 。本征态聚苯胺链中有苯式结构和醌式结构, 有利于电荷离域; 还原态聚苯胺链中只有苯式结构, 电荷难离域。

### 2.3 还原态聚苯胺膜层的电子扫描显微镜(SEM)

图 3 是以还原态聚苯胺为功能成分, 环氧树脂为成膜物质, 混合涂覆于不锈钢表面后测得的膜层电子扫描显微镜

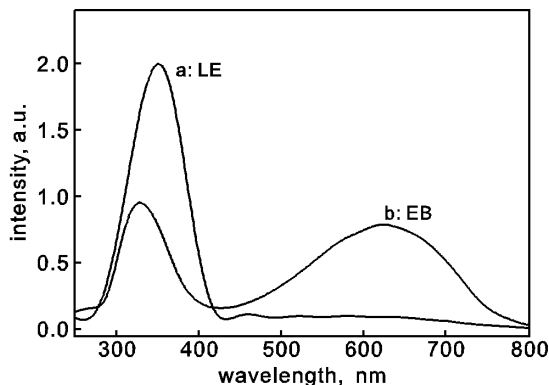


Fig. 1 UV-vis spectra of Leucoemeraldine (LE, a) and Emeraldine (EB, b)

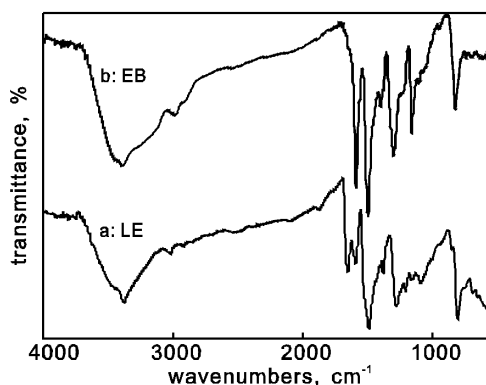


Fig. 2 FT-IR spectra of Leucoemeraldine (LE, a) and Emeraldine (EB, b)

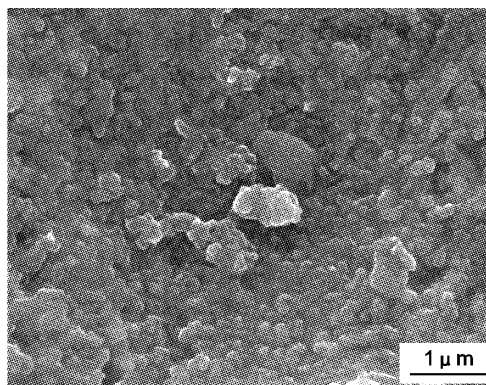


Fig. 3 SEM morphology of Leucoemeraldine

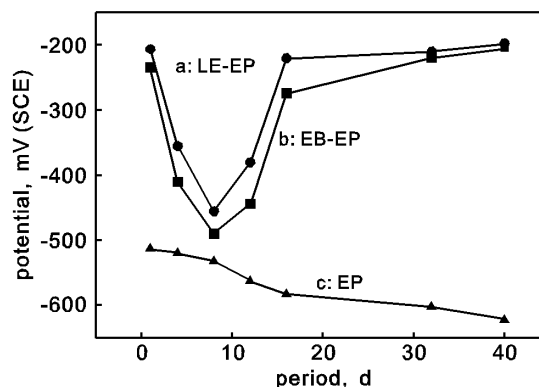


Fig. 4 Variation of open circuit potential versus time for LE-EP (a), EB-EP (b), and EP (c) coated stainless steel exposed in 3.5% NaCl aqueous solution

(SEM)图。可以看出, 还原态聚苯胺在环氧树脂中分散均匀, 膜层成球状结构, 表面有小孔。

### 2.4 还原态聚苯胺膜层的开路电位

图 4 中 a 线反映了还原态聚苯胺膜层的开路电位随着电极在 3.5% NaCl 溶液中浸泡时间的变化关系。该曲线表明, 从浸泡开始到浸泡第 8 天的过程中, 开路电位由浸泡开始的  $-206\text{ mV}$  下降到第 8 天的  $-451\text{ mV}$ ; 随后, 开路电位不断上升, 到浸泡 40 d 后, 开路电位达到  $-197\text{ mV}$ 。这一过程说明在还原态聚苯胺膜层和不锈钢表面之间形成了一层钝

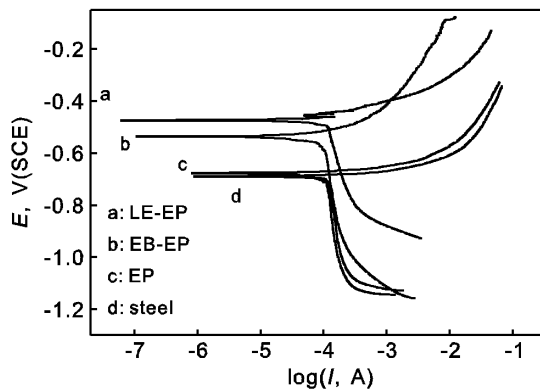


Fig. 5 Tafel curves for stainless steel covered with LE-EP (a), EB-EP (b), EP (c), and bare steel, (d) in 3.5% NaCl aqueous solution

化膜. 比较还原态聚苯胺膜层、本征态聚苯胺膜层和环氧树脂膜层的开路电位随浸泡时间的变化关系, 可以发现, 环氧树脂膜层基本上不能保护不锈钢, 没有在膜层和不锈钢表面之间形成钝化膜. 本征态聚苯胺膜层对不锈钢有保护作用, 但电位更低, 且到达钝化电位的时间更长, 说明还原态聚苯胺膜层比本征态聚苯胺膜层对不锈钢有更好的防腐性能.

### 2.5 还原态聚苯胺膜层的 Tafel 极化曲线

图 5 分别是还原态聚苯胺、本征态聚苯胺、环氧树脂涂覆的不锈钢和不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线. 由极化曲线的 Tafel 区外推, 求得各电极的腐蚀电位和自腐蚀电流. 可以看出, 不锈钢电极的腐蚀电位为  $-0.69$  V, 自腐蚀电流约为  $10^{-6.01}$  A. 仅用成膜物质环氧树脂涂覆的不锈钢的腐蚀电位和自腐蚀电流几乎与不锈钢相同, 说明环氧树脂对不锈钢没有防腐能力. 本征态聚苯胺涂覆的不锈钢的腐蚀电位为  $-0.54$  V, 自腐蚀电流仅为不锈钢的十分之一<sup>[7]</sup>. 由此可见, 聚苯胺的加入提高了不锈钢的腐蚀电位, 降低了自腐蚀电流. 主要是因为聚苯胺可以使不锈钢表面钝化, 腐蚀电位升高. 还原态聚苯胺涂覆的不锈钢的腐蚀电位比本征态聚苯胺涂覆的不锈钢还要高 70 mV, 说明还原态聚苯胺比本

征态聚苯胺具有更好的防腐作用. 这可能是因为在水和氧气的参与下, 还原态聚苯胺比本征态的聚苯胺更容易被氧化, 在不锈钢表面更易形成金属氧化膜<sup>[8,9]</sup>.

### 3 结论

1. 本征态聚苯胺溶解在 N, N - 二甲基甲酰胺中, 被苯肼还原, 可得到还原态聚苯胺.
2. 还原态聚苯胺在保护不锈钢表面的过程中, 使得其腐蚀电位升高, 自腐蚀电流降低, 保护了不锈钢表面, 在膜层与不锈钢表面之间可能形成了一层氧化物钝化膜.
3. 还原态聚苯胺相对本征态聚苯胺, 对不锈钢表面有更好的防腐能力.

### 参考文献:

- [1] W DeBerry. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating [J]. *Electrochemical Society*, 1985, 132:102.
- [2] 王利祥, 王佛松. 导电聚合物聚苯胺的研究进展 [J]. *应用化学*, 1990, 7 (5):1.
- [3] 强敏, 陈林, 陈涛, 等. 聚苯胺-蒙脱土纳米复合材料的耐腐蚀性能 [J]. *腐蚀与防护*, 2005, 5 (26):203.
- [4] 邓宇强, 葛岭梅, 周安宁. 煤基聚苯胺防腐性能的研究 [J]. *腐蚀与防护*, 2004, 8 (25):323.
- [5] E T Kang, K G Neoh, K L Tan. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states [J]. *Progress of Polymer Science*, 1998, 23:277.
- [6] S Sathiyarayanan, S Muthukrishnan, G Venkatachari. Performance of polyaniline pigmented vinyl acrylic coating on steel in aqueous solutions [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 55:5.
- [7] 任乃媛, 王保成. 本征态聚苯胺对 45 钢的腐蚀防护性能 [J]. *材料保护*, 2006, 2:4.
- [8] P J Kinlen, D C Silverman, C R Jeffrey. Corrosion protection using polyaniline coating formulations [J]. *Synthetic Metals*, 1997, 85:1327.
- [9] Z Deng, W H Smyrl, H S White. Stabilization of metal-metal oxide surfaces using electroactive polymer films [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, 136:2152.