

# 掺杂型聚苯胺导电防腐涂料的制备与研究

勾雪功, 喻兰英, 李新跃, 徐红, 罗宏, 李明田

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:**以苯胺为单体,过硫酸铵为氧化剂,通过化学氧化法合成聚苯胺,并以其为导电填料,以环氧树脂为成膜物,制备出一种电导率在0.04-0.05 S/cm范围内的新型导电防腐涂料。讨论了氧化剂的用量、盐酸的浓度、反应时间和反应温度等对聚苯胺涂料导电性的影响以及在盐雾、酸性、碱性和油水条件下,其腐蚀情况和电导率的变化。结果表明:实验最佳制备条件为:氧化剂与苯胺的摩尔比1:1,反应温度小于5℃,反应时间4 h,盐酸浓度为2 mol/L,聚苯胺的质量分数为15%~20%;除碱性条件外,导电聚苯胺防腐涂料在油水、盐雾和酸性条件下均具有良好的导电性和防腐性能。

**关键词:**掺杂;导电聚苯胺;电导率;防腐涂料

**中图分类号:**TQ630.3

**文献标志码:**A

## 引言

由于金属腐蚀过程的吉布斯自由能 $\Delta G < 0$ ,因此腐蚀是一个自发的过程。据统计,世界上的金属材料及其产品因为腐蚀而遭受着每年1/3的巨大损失<sup>[1]</sup>,而每年世界上因为金属腐蚀造成的直接经济损失更是占GDP的4%左右<sup>[2]</sup>。为此人们采用不同的方法来降低金属的腐蚀,其中含Pb、Cr、Zn等防锈颜料和防腐涂料被广泛用于防腐领域,但Pb、Cr、Zn等重金属离子污染环境严重,有的还具有致癌作用,随着绿色环保的提倡以及资源的紧缺,这些会逐渐减少使用。因此寻求一种安全、无毒、实用的金属防腐涂料已经成为防腐领域的新趋势。聚苯胺因其具有原料易得,合成方法简单,无污染以及质量轻、化学稳定性高、环境稳定性好、结构多样性和独特的掺杂机制、电导率相对高和可逆的氧化还原特性等,被公认为当今导电聚合物中最具有商业代表性、最有大规模工业化应用前景的导电高分子材料<sup>[3,4]</sup>。有望成为新一代环境可接受的防腐涂料。虽然国内对聚苯胺作为导电高分子以及影响因素的文献也有报道,但

对专一研究各因素对聚苯胺防腐涂料的电导率以及不同环境条件下耐腐蚀情况及电导率比较的报告比较少见。因此本文重点研究了各因素对制备导电聚苯胺防腐涂料的导电率的影响以及不同环境下耐腐蚀状况及电导率的变化。

## 1 实验

### 1.1 实验原料和仪器

苯胺、过硫酸铵、盐酸、丙酮、无水乙醇、环氧树脂、聚酰胺树脂、十二烷基苯磺酸、聚丙烯酸钠、猴王涂料油漆流平剂、聚二甲基硅氧烷等均为分析纯。

JJ-1精密增力电动搅拌机,江阴市保利科研器械有限公司;DF-II集热式数显磁力搅拌器,山东菏泽市祥龙电子科技有限公司;DZF-6020真空干燥箱,上海琅玕实验设备有限公司;KT7070万能表,科泰仪器;毫安表c19-mA,贵州永恒精密仪表有限公司;150-300V伏特表,桂林电表厂;SK8200LHC超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司;AK-Y001盐雾耐腐蚀试验机,青岛翊泰仪表有限公司。

收稿日期:2014-07-04

基金项目:材料腐蚀与防护四川省重点实验室基金项目(2013CL08)

作者简介:勾雪功(1987-),男,河南周口人,硕士生,主要从事腐蚀与防护方面的研究,(E-mail)812196843@qq.com

## 1.2 掺杂型聚苯胺的制备

将经过减压蒸馏的一定量苯胺加入 HCl 溶液中,配成盐酸-苯胺混合溶液;控制溶液温度,将过硫酸铵溶液缓慢滴加到盐酸-苯胺混合溶液中,搅拌反应一段时间后,对反应混合物进行减压抽滤,用蒸馏水、无水乙醇洗涤至滤液无色,然后在 200 mL 不同浓度的 HCl 溶液中浸泡 2 h 进行 HCl 掺杂,之后抽干后取出。将其放入表面皿中盖好,放入温度为 40 ℃、真空度为 -90 kPa 的真空干燥箱中恒温干燥 24 h。

## 1.3 聚苯胺导电防腐涂料的制备

采用共混法制备聚苯胺防腐涂料,将所得聚苯胺与涂料成膜物质环氧树脂在助剂作用下进行共混加工,制得聚苯胺导电防腐涂料。步骤如下:

(1) 将环氧树脂与丙酮按 20:3 的比例混合后,用磁力搅拌器搅拌均匀,配制成 A 组分。

(2) 称取 0.25 g、0.5 g、0.75 g、1.0 g、1.5 g、2 g 和 2.5 g 经盐酸掺杂过之后的聚苯胺粉体加入适量的丙酮后,再将质量分数为 15% 的固化剂聚酰胺树脂加入到聚苯胺-丙酮混合体系中,在常温下搅拌均匀,配制成 B 组分。

(3) 将 A、B 组分及助剂按一定量比例混合。常温下进行超声波分散 2 h,制得聚苯胺含量分别为 0(空白对照)、5%、10%、15%、20%、30%、40%、50% 八种不同的导电防腐涂料;将不同聚苯胺含量的导电涂料分别均匀的涂覆在用金相砂纸处理过的 45 钢(规格为 50 mm × 25 mm × 2 mm)表面,在温度为 40 ℃,真空度为 -90 kPa 真空干燥箱中干燥 24 h。

## 1.4 性能测试

### 1.4.1 不同聚合工艺下涂层电导率测定

使用 DH1718D-2 双路跟踪稳压稳流电源,选择合适的电流量程,用万能表进行校正,利用伏特表和毫安表测量不同聚苯胺导电防腐涂料层的电阻值。用涂层测厚仪测量并记录不同聚合工艺下(如:氧化剂的用量、反应时间、反应温度、盐酸的浓度、聚苯胺含量等)聚苯胺导电防腐涂料试样的涂层厚度。计算涂层的电阻率  $\rho$ ,  $\rho = R \cdot d$ , 单位为欧·米 ( $\Omega \cdot m$ ), 式中:  $d$  为涂层的厚度,单位为米 (m);  $R$  为万能表上显示的电阻,单位为欧 ( $\Omega$ ); 电导率 ( $\kappa$ ) 即为电阻率的倒数,单位以西门子每米 ( $S/m$ )。

### 1.4.2 涂层的附着力测试

用刀片在样本表面划 10 × 10 个 1 mm × 1 mm 小网格,每一条划线应深及油漆的底层;用毛刷将测试区域的碎片刷干净;用粘附力 350 - 400 g/cm<sup>2</sup> 的胶带(3M

600 号胶纸)牢牢粘住被测试小网格,并用橡皮擦用力擦拭胶带,以加大胶带与被测区域的接触面积及力度;用手抓住胶带一端,在垂直方向迅速扯下胶纸,同一位置进行 2 次相同试验,进行附着力测试的实验。

### 1.4.3 涂层耐腐蚀测试

选取物化性质最好的一批导电聚苯胺防腐试样,在涂层表面划出一道痕迹。使其在不同的腐蚀介质中浸泡一段时间(分别为 0.5 天,1 天,2 天,4 天,8 天,10 天,20 天,30 天)后,观察试样腐蚀情况和涂层导电性的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各种反应条件对聚苯胺涂层电导率的影响

#### 2.1.1 氧化剂用量对涂层电导率的影响

控制反应的温度小于 5 ℃,反应时间 4 h,盐酸浓度为 2 mol/L,分别以过硫酸铵/苯胺摩尔之比为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 进行反应,所得的导电聚苯胺被制成涂料后涂覆于 45 钢试样表面,固化干燥后分别测其电导率,结果如图 1 所示。可以看出,聚苯胺涂层电导率开始时随过硫酸铵用量的增大而增大;当过硫酸铵/胺的摩尔比为 1:1 时,盐酸掺杂型聚苯胺导电膜的电导率达最大 0.052 S/cm,而 1:1 的比值也与理论上认为聚苯胺的电导率达到最大是氧化剂和苯胺的摩尔比 1.25:1 相接近<sup>[5]</sup>;当氧化剂用量再增大时,电导率反而下降。这是因为当过硫酸铵进一步增加时,反应体系中的电位达到了苯胺聚合时所生成的氧化态物质所需的电位。随着氧化剂浓度的增加,聚苯胺产物中的过氧化程度也增加<sup>[6]</sup>,从而使电导率下降。

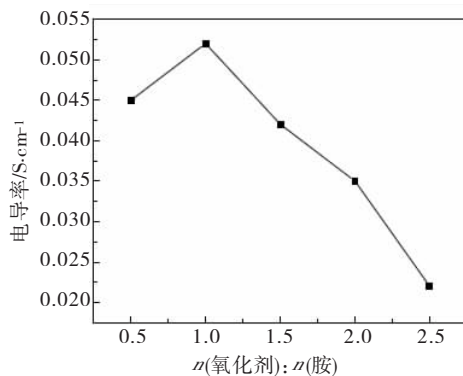


图 1 氧化剂用量对涂层电导率的影响

#### 2.1.2 反应时间对涂层电导率的影响

按上述方法,控制过硫酸铵/苯胺的摩尔比 1:1,其他条件不变,只改变反应的时间,让该反应分别在 2 h、3 h、4 h、5 h 和 6 h 的时间下进行,最后测其电导率,其

结果如图2所示,可以看出:反应时间较短时,涂料的电导率低,随着反应时间的延长,电导率也随之升高,但反应时间过长,电导率反而略有下降。这是因为当反应时间较短时,聚苯胺得不到很好的聚合和良好的掺杂,导致电导率较低;而反应时间过长则可能是生成了不溶性的聚苯胺,原料中的导电组分含量降低,电导率下降。但当反应时间控制在4 h左右时,聚苯胺的聚合和掺杂都比较充分,涂料的电导率也最高。由此得出,反应的最佳时间应该在4 h左右。

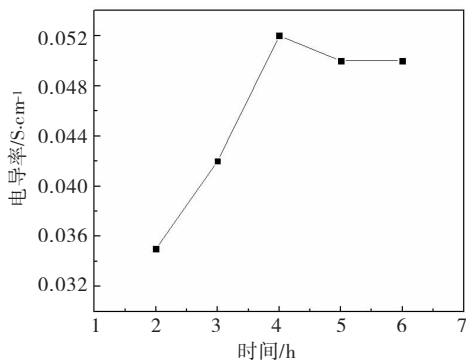


图2 反应时间对涂层电导率的影响

### 2.1.3 反应温度对涂层电导率的影响

控制过硫酸铵/苯胺的摩尔比为1:1,反应时间4 h,其他条件不变,只改变反应的温度,让该反应分别在不同温度(<5 °C、10 °C、20 °C、40 °C、50 °C、60 °C)下进行。最后测其电导率,结果见表1。由表1可知:温度对涂料电导率的影响明显,随着温度的升高,涂料涂层的电导率逐渐下降。涂料颜色也由低温时的墨绿色变为较高温度时的蓝绿色及灰绿色。主要原因是,温度升高,聚合速率加快导致聚苯胺粒子生成的速度加快,也容易产生副产物,从而改变了聚苯胺内部结构,进而影响了性能,导致电导率下降<sup>[5]</sup>。

表1 反应温度对涂层颜色及电导率的影响

温度/°C	0-5	10	20	40	50	60
颜色	墨绿	墨绿	墨绿	蓝绿	蓝绿	灰绿
电导率/s·cm <sup>-1</sup>	0.052	0.050	0.047	0.044	0.042	0.032

### 2.1.4 盐酸的浓度对涂层电导率的影响

按上述方法,控制反应温度小于5 °C,其他条件不变,只改变盐酸的浓度,分别用不同浓度的盐酸(0 mol/L、0.5 mol/L、1.0 mol/L、2.0 mol/L、3.0 mol/L、4.0 mol/L)对滤饼进行掺杂,最后测其电导率,其结果如图3所示。可以看出,当C<sub>HCl</sub>小于1.0 mol/L时,涂料涂层的电导率增加得很快,可能是因为随着酸浓度在体系中的增加,体系中的H<sup>+</sup>量增加,掺杂到聚苯胺亚胺氮原子上的数目也相应增加,因此,为了维持电中性,进入到聚苯胺链

上的阴离子数目增加,从而导致了产物的电导率增大;当C<sub>HCl</sub>为2.0 mol/L时电导率达到最大值0.052 s/cm;再增加C<sub>HCl</sub>为3 mol/L,涂料涂层的电导率略有下降,但趋于稳定;但当C<sub>HCl</sub>继续增大至4 mol/L时,电导率下降明显,这是因为酸性太强时,会使聚苯胺达到更多的氧化,从而破坏了聚苯胺内在的结构,使其电导率下降;另一个可能原因是酸的浓度高,会促进聚苯胺的水解。聚苯胺的分子量与反应的酸度有密切的关系,这说明苯胺的氧化聚合是聚合和水解相互竞争的结果<sup>[7-8]</sup>。因此,本实验所选择的C<sub>HCl</sub>为2 mol/L。

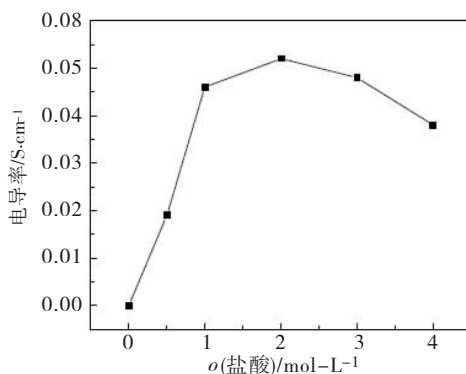


图3 盐酸的浓度对涂层电导率的影响

## 2.2 聚苯胺含量对导电涂层和涂膜物理性能的影响

### 2.2.1 聚苯胺含量对涂层电导率的影响

固定其他条件不变,选取2.0 mol/L盐酸掺杂的聚苯胺粉体,改变聚苯胺质量分数,制得聚苯胺含量不同的导电涂料并分别涂覆于45钢上,干燥后,测其电导率,其结果如图4所示。从图4中可以看出:在没有加入聚苯胺或含量很少时涂层电导率很小,当聚苯胺含量小于15%时,涂层的电导率随着掺杂型聚苯胺的质量分数的增加而呈线性增加。这是因为当聚苯胺增加到一定量时,处于分散状态的导电粒子间的距离越来越小,导电填料彼此接触形成一种导电无限网链,从而使原来绝缘的涂料变成导体,涂层的电导率随其填料用量的增大而增大。因此,即使增加少量的聚苯胺粉末,涂膜的电导率也迅速增加。当聚苯胺超过20%时,聚苯胺的加入对电导率的影响就逐渐减小,电导率增加不明显;当聚苯胺含量高于30%,导电涂层中的导电物质网状结构已经形成,更多的导电填料的加入并不会显著地增加涂料中的导电通路,因此电导率增加趋势减缓<sup>[9]</sup>。因此,在此导电防腐涂料中加入的掺杂型聚苯胺含量以15%~30%为宜。

### 2.2.2 聚苯胺含量对涂膜物理性能的影响

按照上述方法对不同含量的聚苯胺导电涂层的附

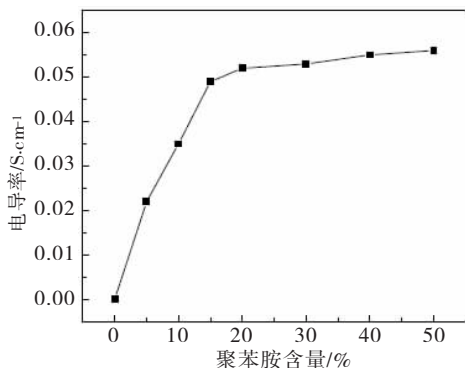


图4 聚苯胺含量对涂层电导率的影响

着力测试情况如图5所示。可以看出,涂层的附着力随着聚苯胺含量的增加逐渐变差。当含量在20%以内时,涂膜的附着力可以达到1-2级;当聚苯胺的含量>30%时,附着力为3-5级,附着力显著下降。随着聚苯胺含量的增加,涂膜的导电性逐渐增大,但涂膜的物理性能却有所下降。而李炎等<sup>[10]</sup>也指出在涂料防腐方面,聚苯胺的含量并不是越高越好,而是有一个最佳值。本实验聚苯胺的含量最佳值在15% - 20%。

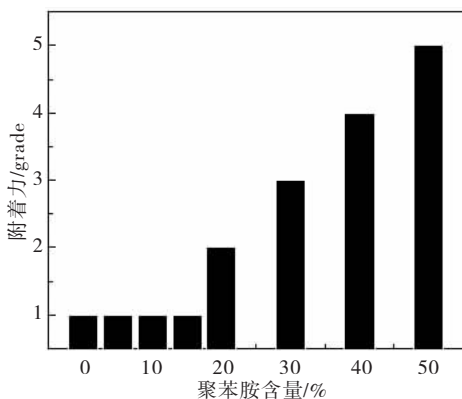


图5 聚苯胺含量对涂膜物理性能的影响

### 2.3 涂层耐腐蚀研究

不同腐蚀介质下电导率变化情况如图6所示。可以看出,聚苯胺导电涂层在盐雾腐蚀情况下,电导率有所下降,但下降趋势不明显。同时划痕附近并无明显变化,附着力良好,除去涂层后发现45钢并未被腐蚀;在酸性条件下,电导率有所下降,并随着时间推移电导率下降越明显,但总体稳定。划痕附近涂层有轻微剥落现象,附着力下降,除去涂层后发现45钢有轻微腐蚀;在碱性条件下,该涂层电导率下降十分明显。划痕附近的涂层变脆并大片脱落,45钢腐蚀严重;在油水条件下,该涂层电导率有所下降,但并不明显。划痕附近并无明显变化,附着力良好,除去涂层后发现45钢并未被腐蚀。碱性条件下涂料的防腐和导电性能极差,这是因为本实

验采用的是共混法制备盐酸掺杂型聚苯胺导电防腐涂料,使用质子酸处理时,质子酸发生离解,生成的H<sup>+</sup>质子转移至聚苯胺分子链上,使亚胺上的氮原子发生质子化反应,生成阳离子自由基。亚胺氮原子所带的正电荷通过共轭作用沿分子链分散到邻近的原子上,从而增加体系的稳定性<sup>[5]</sup>。正是掺杂后电荷在分子链上的迁移或链间跃迁,使聚苯胺呈现高导电性。同时,掺杂成分的阴离子越大,聚苯胺分子链的共轭程度越高,导电性越好。碱性条件下,OH<sup>-</sup>中和了聚苯胺分子链内H<sup>+</sup>,阳离子自由基被破坏,聚苯胺导电性流失,以致涂层的电导率迅速下降。因此,使用此种导电防腐涂料时,应当尽量避免与碱性环境接触。

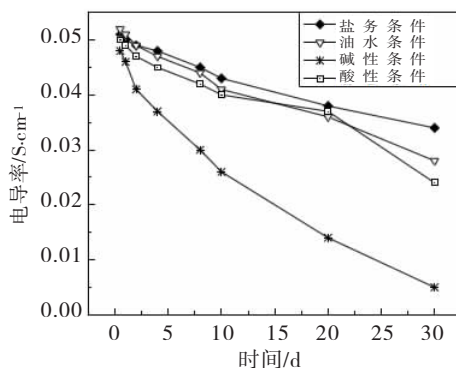


图6 不同的腐蚀介质中涂层导电性变化

### 3 结论

(1) 实验制备出了一种物化性质良好的,电导率为0.04 - 0.05 s·cm<sup>-1</sup>的导电聚苯胺防腐涂料。

(2) 制备此导电涂料的最佳工艺条件:过硫酸铵与苯胺的摩尔比为1:1;聚合反应的温度为小于5℃;聚合反应时间为4h;掺杂盐酸的浓度为2 mol/L;涂层聚苯胺的质量分数为15% - 20%。

(3) 除碱性条件外,导电聚苯胺防腐涂料在油水、盐雾和酸性条件下均具有较好的导电性和防腐性能。

### 参考文献:

- [1] 方瑞萍, 陕绍云, 李星, 等. 聚苯胺防腐涂料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(5): 19-21.
- [2] 李应平, 王献红, 李季, 等. 聚苯胺—新一代环境友好防腐材料[J]. 中国材料进展, 2011, 30(8): 17-23.
- [3] Sambhu B, Dipak K, Nikhil K S, et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline [J]. Progress in Polymer Science, 2009(34): 783-810.

- [4] 张静,冯玉坤,万小梅,等.导电聚苯胺的制备及其在防腐涂料中的应用[J].现代涂料与涂装,2011,14(3):12-14.
- [5] 黄惠,郭忠诚.导电聚苯胺的制备及应用[M].北京:科学出版社,2010.
- [6] 段好伟,栾华丽,晋传贵,等.导电聚苯胺的合成及对电磁屏蔽涂料屏蔽效能的影响[J].功能材料,2009,26(1):39-41,48.
- [7] 刘轩瑞.盐酸掺杂聚苯胺的制备及性能研究与学习[J].长春理工大学学报,2012,7(3):205-207.
- [8] 吴保安,陈德茂,刘奇,等.盐酸掺杂态聚苯胺的合成、表征及电化学性能研究[J].功能材料,2012(43):249-252.
- [9] Hasan F, Tom V G, Bart Van der Bruggen. Preparation and characterization of a conductive polyaniline/polysulfone film and evaluation of the effect of co-solvent[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(10):3234-3243.
- [10] 李炎,刘方方,卜小峰,等.聚苯胺固含量对涂料防腐性能的影响[J].中国涂料,2014,29(2):53-56.

## Preparation and Study of Doped Polyaniline Conductive Anti-corrosion Coatings

GOU Xuegong, YU Lanying, LI Xinyue, XU Hong, LUO Hong, LI Mingtian

(School of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** Polyaniline were prepared by chemical oxidative method, with aniline as monomer and ammonium persulfate as oxidizing agent, and therefore a kind of novel corrosion resistant and conductive paint with conductivity of 0.04 S/cm ~ 0.05 S/cm was obtained with the PANI as conducting filler and epoxy resin as film-forming material. The effect of reaction conditions on the conductivity was discussed including the molar ratio of oxidant to aniline, the acidity, reaction temperature and time as well as in the salt spray, acid, alkaline and oil-water conditions, the changes of polyaniline coating's corrosion and conductivity. The results show that: the optimal reaction conditions are the ratio of oxidant and aniline is 1:1, the reaction temperature is less than 5 °C, the reaction time is 4 h, the concentration of HCl is 2 mol/L and the weight percent of PANI ranges from 15% to 20%; In addition to alkaline condition, the conductive polyaniline anti-corrosion coatings have good conductivity and corrosion resistance.

**Key words:** doping; conducting polyaniline; conductivity; anticorrosion coatings