

SDBS掺杂聚苯胺的溶解性和防腐蚀性研究

Solubility and Corrosion Protection of SDBS Doped Polyaniline

刘长久 刘勇平 张丽静 卢艳芳 王国强

Liu Changjiu Liu Yongping Zhang Lijing Lu Yanfang Wang Guoqiang

(桂林工学院材料与化学工程系 桂林市建干路 12号 541004)

(Department of Material and Chemical Engineering, Guilin Institute of
Technology, 12 Jianganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 用化学氧化聚合法合成易溶于有机溶剂的十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 掺杂聚苯胺, 研究反应温度对聚苯胺溶解性、SDBS和浓盐酸用量对聚苯胺溶解性和防腐蚀性的影响, 并通过塔菲尔曲线研究聚苯胺对 A3钢防腐蚀性能的影响。结果发现, 反应温度为 10°C 制备的聚苯胺在各有机溶液中的溶解性最大; SDBS与苯胺的质量比为 2: 1 时, 合成的聚苯胺具有较大的溶解性和防腐蚀性; 浓盐酸用量为 10 ml 时, 能够获得有较大溶解性的聚苯胺, 浓盐酸用量对聚苯胺的防腐蚀性影响不大; 聚苯胺涂层能使钢铁自然腐蚀电位正移 150 mV, 钢铁腐蚀电流密度由 10^{-7} A/cm² 变到 10^{-8} A/cm², 提高了钢铁的防腐蚀性。

关键词 聚苯胺 十二烷基苯磺酸钠 腐蚀性 溶解性

中图分类号 O632.7

Abstract The polyaniline (PAN) with high solubility doped with SDBS was synthesized by using chemical oxidation. The effects of polymerization conditions on the solubility of PAN in organic solvents and corrosion protection on 3A steel were studied. The effects of polyaniline on corrosivity of 3A steel are also studied according to the Tafle curve. It showed that the polyaniline synthesized under 10°C has the strongest solubility in various kinds of organic solution; the polyaniline synthesized when the quality proportion of SDBS and aniline is 2: 1 has stronger corrosivity and solubility; and the polyaniline synthesized with 10 ml of dense hydrochloric acid has the stronger solubility, but the quantity of the dense hydrochloric acid has a little effect on the corrosivity of polyaniline. The polyaniline coating may change the corrosion potential of steel from 150 mV to positive direction, and changed the corrosion current density from 10^{-7} A/cm² to 10^{-8} A/cm². The antiseptic ability of steel has improved by coating with PAN.

Key words polyaniline, SDBS, corrosion, solubility

聚苯胺由于单体价格低廉, 制备方法简单, 导电性能优良且稳定性好而倍受人们的关注, 被认为是最有发展前景的一种导电聚合物。关于其合成、结构、性能与应用, 人们已做了大量的研究工作, 并取得了一系列重要的成果。近年来, 聚苯胺作为一种优良的防腐材料正逐渐受到重视, 防腐蚀性能正在成为导电聚苯胺最有希望的应用领域^[1,2], 但是由于其分子链的强刚性和分子链间的强相互作用, 聚苯胺的溶解性极差, 限制了它在防腐领域的广泛应用^[3]。因此, 解决聚苯胺的溶解性问题成为当前各国竞相研究的热门。本文在前人的研究基础上^[4~6], 合成时用十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 掺杂增大聚苯胺链与有机溶剂的

亲和性, 从而解决聚苯胺在有机溶剂中难溶的问题, 同时我们还讨论了不同合成条件对聚苯胺溶解性的影响, 并对其防腐蚀性进行测定, 结果表明聚苯胺是一种很有发展前景的防腐蚀涂料。

1 实验部分

1.1 原料及主要仪器

苯胺 (分析纯)、过硫酸铵 (分析纯)、浓盐酸 (化学纯)、十二烷基苯磺酸钠 (化学纯)、二甲苯 (分析纯)、三氯甲烷 (分析纯)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 分析纯)、PS-168 电化学测量系统 (北京中腐防蚀科技发展公司)、WSTO-1 型红外线快速干燥器 (江苏通用科学仪器厂)、低温恒温槽 (上海天平仪器厂)。

1.2 聚苯胺的制备

称取一定量的十二烷基苯磺酸钠,加入盛有 200 ml 蒸馏水的三颈烧瓶中,搅拌至全溶,然后称取定量苯胺加入十二烷基苯磺酸钠溶液中,混合均匀后溶液呈乳白色,用移液管量取一定量浓盐酸,置入瓶内,控制温度一定 (0°C 、 10°C 、 20°C 、 40°C),把溶有 10 g 过硫酸铵的 50 ml 水溶液逐滴加入三颈瓶中,40 min 内滴加完毕,继续反应 4 h,反应体系逐渐由乳白色转变为浅绿色,再变至墨绿色。反应完毕,产物用真空泵抽滤,并用蒸馏水反复洗涤产物,烘干,充分研磨,得到十二烷基苯磺酸钠掺杂的聚苯胺,备用。

1.3 性能测定

1.3.1 溶解性测定

称取 1 g 聚苯胺粉体,加入 100 ml 有机溶剂中,室温下搅拌 24 h,真空抽滤,将不溶物取出,烘干,称重,计算饱和液浓度。

1.3.2 防腐性测定

将 A3 钢分别用粗砂、细砂打磨之后,用丙酮溶液除去表面油质,取出晾干,在其表面平铺一层聚苯胺的 N-甲基吡咯烷酮饱和液,在红外线快速干燥器烘 2h,溶剂挥发, A3 钢上得到一层聚苯胺膜,然后取 1 个盛有 3.5% NaCl 溶液的干燥器密封,使密闭的干燥器中形成饱和蒸汽,再将涂有聚苯胺薄膜的 A3 钢浸入 NaCl 溶液,然后放在干燥器的隔板上,观察并记录钢体表面出现锈斑的时间,以出现锈斑的天数来评价合成聚苯胺涂料对 A3 钢的防腐蚀性。

1.3.3 塔菲尔曲线法测腐蚀电流

按 1.3.2 制得涂覆有聚苯胺膜的 A3 钢,在 3.5% NaCl 溶液中用 PS-168 电化学测量系统测定其塔菲尔曲线。采用三电极体系,即研究电极:涂有聚苯胺的 A3 钢或 A3 钢;参比电极:饱和甘汞电极;辅助电极:铂电极。扫描速度 1 mv/s。

2 结果与分析

2.1 反应温度对聚苯胺溶解性的影响

取苯胺 5 g 十二烷基苯磺酸钠 10 g 浓盐酸 10 ml,按 1.2 制备方法,只改变反应温度,得到不同温度下生成的聚苯胺,然后将所得聚苯胺粉体分别溶于二甲苯、三氯甲烷、N-甲基吡咯烷酮中所得的溶解性数据如表 1 所示。

从表 1 中可以看出,控制反应温度为 10°C 制备的聚苯胺在各有机溶液中的溶解性最大;且聚苯胺在 N-甲基吡咯烷酮有机溶剂中的溶解性比在二甲苯、三氯甲烷中要好。原因可能是 N-甲基吡咯烷酮属强极性有机溶剂,能增大聚苯胺溶解性。

表 1 反应温度对聚苯胺溶解性的影响

Table 1 Effects of reaction temperature on solubility of polyaniline

温度 Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	二甲苯 Xylene (g/L)	三氯甲烷 Chloroform (g/L)	N-甲基吡咯烷酮 N-Methyl Pyrrolidone (g/L)
0	3.8	3.1	7.1
10	4.8	4.1	8.4
20	4.0	3.5	7.5
40	3.1	2.4	6.3

2.2 十二烷基苯磺酸钠用量对聚苯胺溶解性和防腐性的影响

控制反应温度为 10°C ,浓盐酸、苯胺用量分别为 10 ml、5 g,只改变十二烷基苯磺酸钠的用量,测定制备出的聚苯胺在 N-甲基吡咯烷酮中的溶解性和防锈天数结果如表 2 所示。

表 2 SDBS 的用量对聚苯胺在 N-甲基吡咯烷酮溶解性和防腐性的影响

Table 2 Effects of SDBS amount on solubility and corrosion protection of polyaniline in N-Methyl pyrrolidone

SDBS 与苯胺的 质量比 Mass ratio between SDBS and aniline	饱和液浓度 Concentration of saturated solution (g/L)	防腐蚀天数 Antirust days (d)
3:4	5.1	6
1:1	6.1	7
2:1	8.4	10
3:1	7.3	10

从表 2 可以看出十二烷基苯磺酸钠用量过小,合成的聚苯胺其溶解性和防腐性都较差;当十二烷基苯磺酸钠与苯胺的质量比为 2:1 时,所合成的聚苯胺具有较大的溶解性和防腐性;而十二烷基苯磺酸钠与苯胺的质量比为 3:1 时,产物的溶解性下降,但防腐性能并没有降低,原因可能是十二烷基苯磺酸钠本身是一种缓蚀剂,可能会吸附在金属表面形成缓蚀效应,具有一定防腐作用,但是用量过多时十二烷基苯磺酸钠本身在反应液中难溶,所以停留在产物中很难用蒸馏水洗净,降低了产物的纯度,同时使得钢铁表面形成聚苯胺膜与金属的结合性不好,容易脱落。

2.3 浓盐酸用量对聚苯胺溶解性和防腐性的影响

控制反应温度为 10°C ,苯胺和十二烷基苯磺酸钠的用量分别为 5 g 和 10 g,只改变浓盐酸的用量,测定合成的聚苯胺在 N-甲基吡咯烷酮中的溶解性和防腐性能结果见表 3。

从表 3 看出,浓盐酸用量低于 10 ml 时,溶解度

变化较大,而达到一定浓盐酸用量后对合成聚苯胺的溶解性影响较小。说明当浓盐酸用量为 10 ml 时,能够获得有较大溶解性的聚苯胺。盐酸的用量对合成聚苯胺的防腐蚀性能影响不是很大,盐酸用量过少时,合成聚苯胺的导电性较低^[5],其防腐蚀性能也略有降低。

表 3 浓盐酸用量对聚苯胺溶解性和防腐蚀性的影响

Table 3 Effects of HCl amount on solubility and corrosion protection of polyaniline

浓 HCl 用量 Amount of HCl (ml)	饱和液浓度 Concentration of saturated solution (g/L)	防腐蚀天数 Antirust days (d)
7	7.6	8
10	8.4	10
13	8.2	9
16	8.0	9

2.4 塔费尔曲线

从测得的塔费尔曲线(图 1)可看出 A3 钢上涂有聚苯胺后自然腐蚀电位向正方向移动了 150 mV,

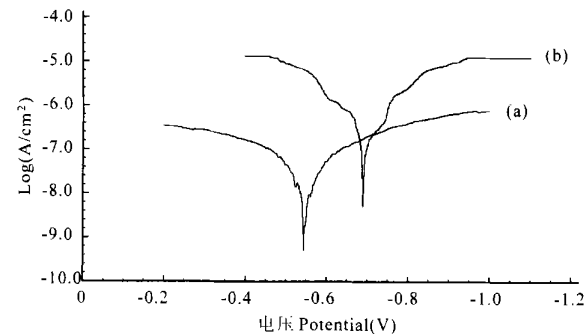


图 1 A3 钢的塔费尔曲线

Fig. 1 Tafle curve on A3 steel

(a) 涂覆有聚苯胺 (b) 没有涂覆聚苯胺
(a) PAn coating (b) Without PAn coating

而腐蚀电流密度从 10^{-7} A/cm^2 变到 10^{-8} A/cm^2 , 原因可能是金属表面涂覆一层聚苯胺膜, 阻碍电解质溶

液和 O_2 扩散到金属表面, 使得腐蚀电位提高, 腐蚀电流变小; 另外, 聚苯胺具有一定的氧化还原能力, 涂覆到金属表面后可能会与金属反应, 在其表面形成一种很薄的氧化膜, 使得腐蚀速率降低^[1,5]。

3 结束语

通过十二烷基苯磺酸钠掺杂合成易溶于有机溶剂的聚苯胺, 研究合成条件对所合成聚苯胺在有机溶剂中溶解性和对 A3 钢防腐蚀性能的影响, 并通过塔费尔曲线的研究, 得出聚苯胺涂层能使钢铁自然腐蚀电位正移 150 mV, 钢铁腐蚀电流密度由 10^{-7} A/cm^2 变到 10^{-8} A/cm^2 , 提高了钢铁的防腐蚀性能。其腐蚀的机理有待进一步深入研究。

参考文献

- 张金勇, 李季, 王献红等. 聚苯胺在防腐领域的应用. 功能高分子学报, 1999, 12(3): 350~356.
- 黄可龙, 刘建生, 刘素琴等. 磺基水杨酸掺杂聚苯胺. 功能材料, 2000, 31: 551~553.
- Geoffrey M, Spinks, Dominis J et al. Electroactive conducting polymers for corrosion control Part 2. Ferrous metals. J Solid State Electrochem, 2002, 6: 85~100.
- 薛志坚, 漆宗能, 王佛松. 聚苯胺水基胶体分散液及其复合物的研究 - I 制备、表征及复合物的表现形貌、力学性能. 高分子学报, 1997, 4: 439~444.
- Santos J R, Mattoso L H C, Motheo A J et al. Investigation of corrosion of protection of steel by polyaniline films. Electrochimica Acta, 1998, 43: 309~313.
- 刘学习, 曾幸荣, 杨伟等. 聚苯乙烯磺酸掺杂聚苯胺的合成. 功能高分子学报, 2002, 15(1): 72~76.

(责任编辑: 邓大玉 曾蔚茹)

欢迎订阅 2004 年《广西科学》

《广西科学》是广西科学院、广西科学技术协会主办, 广西科技厅、广西教育厅协办的自然科学综合性学术期刊, 主要反映自然科学各领域研究前沿的科研和高新技术成果。主要刊登自然科学各领域中高水平的学术论文和重要科研实验报告; 具有创造性的科研成果、新理论和高新技术的应用基础理论、论辩性的争鸣文稿和重要著作的评语。读者对象是从事自然科学研究、开发的科技工作者, 大专院校师生, 教科文卫管理人员以及有关部门的专业技术干部和管理干部。

《广西科学》为季刊, A4 开本, 80 页; 国内定价(含邮资): 每期 6 元, 全年 24 元; 国外定价: 每期 6 美元, 全年 24 美元。欢迎广大读者订阅。订阅《广西科学》请将书款汇到: 广西南宁市星湖路 32 号, 广西科学编辑部; 收款人: 邓大玉; 邮编: 530022; 电话: (0771) 5311061 (转帐 开户名: 广西科学编辑部; 开户行: 工行南宁市星湖路分理处; 帐号: 2102103109249070269)。