

聚苯胺在不同防腐应用体系中的应用研究进展

范 欣^{1*}, 范 平², 吴跃焕¹, 李松栋¹, 周 激¹

(1. 太原工业学院化学与化工系, 太原 030008; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要:聚苯胺是一种具有导电性能的新型高分子材料, 将其应用于防腐涂层中可以通过屏蔽和钝化成膜等作用有效延缓金属的腐蚀。本文分析了聚苯胺的性质及防腐机理, 并重点介绍了聚苯胺在不同应用体系中防腐性能的表现。

关键词:聚苯胺; 导电高分子; 防腐涂层; 掺杂; 复合

金属材料是现代国民经济的重要组成部分, 遍及国民经济中的各个部门。金属材料长时间暴露在环境中, 会受到环境介质的化学腐蚀或电化学作用导致金属腐蚀, 造成设备事故以及人员伤亡, 给经济带来巨大的损失。但是金属腐蚀并不能完全抑制, 只能减缓其腐蚀的速度。通过金属材料表面覆盖一层保护介质可以将金属基材与腐蚀介质隔离开来, 并有可能通过电化学的作用减弱金属腐蚀。常见的保护层包括聚合物涂层、金属涂层、无机非金属涂层及有机无机复合涂层等。聚合物涂层中的导电聚合物既能够在金属材料表面形成致密涂膜, 起到机械屏蔽作用, 同时也可以抑制金属材料表面发生的电化学反应, 受到了人们的广泛关注, 其中导电聚苯胺(polyaniline, PANI)具有原料单体易得、易于掺杂、导电性能良好且稳定的优点, 是目前防腐蚀涂层研究的热点之一, 目前主要用于对不锈钢^[1~5]、碳钢^[6~9]、铜^[10~12]、铝^[13~14]等方面的防腐。本文将从聚苯胺的防腐机理及不同聚苯胺应用体系的防腐性能两方面进行阐述。

1 聚苯胺的性质

1.1 聚苯胺的基本结构及性质

聚苯胺是以苯胺单体为原料制得的高分子化合物, 主要的制备方法为化学氧化聚合或电化学聚合方法。与普通的自由基加成聚合反应和缩聚反应不同, 苯胺的聚合反应被认为是一种“非典型的连锁聚合”。由于苯胺单体的氧化电位较高, 苯胺单体氧化生成二聚体(氨基二苯胺, *N,N'*-二苯基或联苯胺)的反应被认为是整个聚合反应的速度控制步骤。二聚体产生后迅速被氧化, 并通过亲电取代再次与苯胺单体反应生成三聚体, 最终形成苯胺聚合物^[15~17]。

对于聚苯胺而言, 随着其组成单元氧化程度的不同, 聚合物整体表现为还原态(Leucoemeraldine)、中间氧化态(Emeraldine)和完全氧化态(Pernigraniline)三种氧化状态。

从聚苯胺的结构式可以看出, 其结构包括了两个单元: 对苯二胺还原结构(苯式)单元和醌二亚胺氧化结构(醌式)单元。分子式中的 y 可以是 0~1 范围内的任意一个数值。当 $y=1$ 结构单元全部为还原结构对苯二胺, 当 $y=0$ 结构单元全部是完全的氧化结构醌二亚胺, 在 $y=0$ 或 1 时聚苯胺都是绝缘体。这是由于还原态聚苯胺中 π 电子被局限在苯环上, 电子不能在整个高分子链上流动; 而完全氧化态聚苯胺中均为醌式结构, 氮原子上没有氢原子。当 $0 < y < 1$ 时, 聚苯胺为“苯式-醌式”的交替结构, 苯环上的 π 电子与醌结构的 π 电子形成长链共轭结构, 电子可以在整个高分子链上流动。

向中间氧化态的聚苯胺中掺杂入质子酸可以几何级数地提升聚苯胺的导电能力, 这是因为 H^+ 离子

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.02.005

收稿: 2014-04-22; 修回: 2014-09-03;

基金项目: 山西省科技攻关项目(20120322007-02);

* 通讯联系人: 范欣, 讲师, 博士, 主要从事涂料等精细化学品开发和涂层亲疏水理论研究; E-mail: fanxintit@163.com; Tel: 0351-3569476.

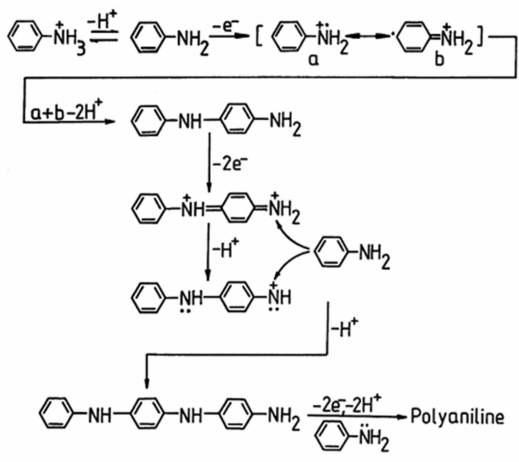


图 1 苯胺聚合机理^[16]

Figure 1 Mechanism of aniline polymerization^[16]

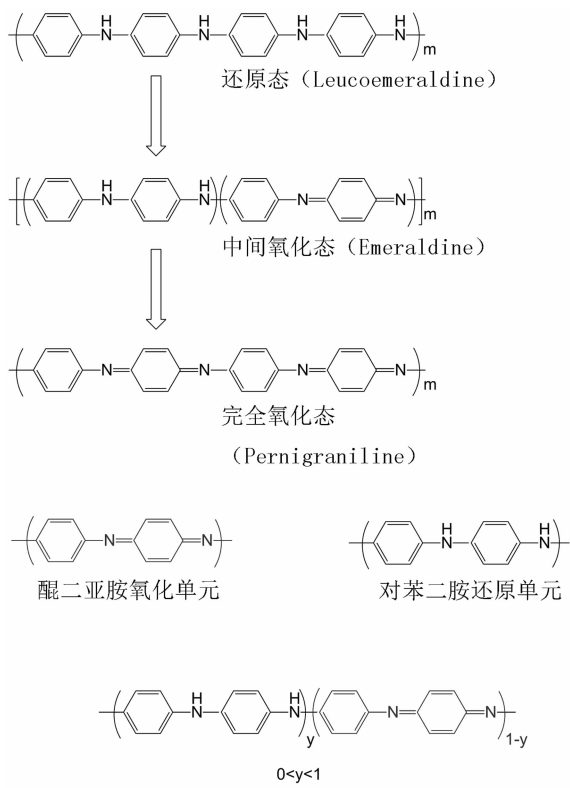


图 2 聚苯胺的分子结构

Figure 2 The molecular structure of polyaniline

的掺杂使得 N 原子带上正电荷,并且使所带电荷不均匀地分布到整个共轭长度范围内,即产生了足够数量的载流子和分子链内的导电通道。常用的掺杂剂质子酸有盐酸、硫酸、高氯酸、氢氟酸等无机小分子酸和十二烷基苯磺酸、樟脑磺酸、对磺基水杨酸等有机质子酸(大分子酸)等。

1.2 聚苯胺的防腐机理

自 DeBerry^[18]第一次提出聚苯胺具有防腐性以来,人们对聚苯胺的防腐机理进行了大量研究,发现其防腐性能主要是通过以下两个方面发挥作用的。

(1) 屏蔽作用

聚合物涂层均具有屏蔽保护的作用,涂覆于金属表面可以使其与腐蚀介质隔开,同时形成一层致密的保护膜,阻止了氧气、水及腐蚀性离子与基材的接触。因此,聚合物涂层的厚度和致密程度对于其屏蔽防腐性能的发挥具有重要影响。Beck 等^[19]认为涂层厚度对其缓蚀作用的影响较为明显,并利用电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)研究了电化学聚合形成的 PANI 膜厚对腐蚀速率的影响。结果表明当膜厚度在 1~100nm 时,其缓蚀作用并不明显,而当膜厚超过 1 μ m 后才能观察到明显的缓蚀作用。Merouf 等^[20]则研究了涂层致密度对缓蚀作用的影响。他们将 PANI 加入到环氧富锌底漆中,发现聚苯胺与环氧树脂发生了交联反应,减小了涂层空隙度,提高了涂层致密性,从而为金属材料提供了良好的屏蔽作用。

(2) 钝化成膜作用

聚苯胺涂于金属材料表面后,可以在金属与聚苯胺界面会形成一层致密的氧化层,使金属处于钝化状态,导致腐蚀电位升高从而起到保护作用。Wessling 等^[21]结合金属的腐蚀电位考查了 PANI 对金属的防腐蚀性能,发现当金属的腐蚀电位升高时,金属发生钝化,腐蚀速率降低;而当 PANI 涂层厚度从 0.3 μ m 增大至 1.5 μ m 时,金属的腐蚀电位随之升高,当涂膜厚度达到 1.5 μ m 时,其腐蚀电位大于 0mV。将金属表面的聚苯胺除去后,金属表面具有一层亮灰色、无光泽、有斑点的氧化金属保护层,从而防止了金属腐蚀的发生。Lu 等^[22]利用 X 射线衍射(XPS)分析了由 HCl 掺杂的聚苯胺在低碳钢上生成的钝化层的主要成分,证明该钝化层主要是由 γ -Fe₂O₃ 组成,其外层主要为 Fe₃O₄。Patrick 等^[23]利用扫描参比微电极技术(Scanning Reference Electrode Technique, SRET)研究了 PANI 在碳钢表面的防腐作用,发现对比环氧体系,聚苯胺中的掺杂剂阴离子可以与碳钢表面的 Fe⁺ 生成不溶性的盐,从而钝化涂层微孔缺陷所暴露出的碳钢表面,从而对涂膜缺陷部位同样产生防腐效果。同时,他们发现磷酸盐掺杂的 PANI 防腐效果要优于硫酸盐掺杂的 PANI。

2 不同的聚苯胺防腐体系及其性能

2.1 不同质子酸掺杂的聚苯胺体系

Olad 等^[24]利用乳液聚合合法将聚苯胺与十二烷基苯磺酸钠(SDBS)掺杂在一起,由于 SDBS 为一种表面活性剂,又为磺酸盐,其在聚合过程中可以既作为掺杂剂又充当软模板剂。实验证明 SDBS 掺杂聚苯胺粒子涂覆的板材在 1mol/L 的 HCl 溶液、1mol/L 的 H₂SO₄ 溶液、3.5% NaCl 溶液中的防腐蚀效果均优于未掺杂的 PANI,同时其在 3.5% 的 NaCl 水溶液的抗腐蚀性优于其在 HCl、H₂SO₄ 溶液中的表现。邓俊英等^[25]选用羧甲基壳聚糖(CM-CTS)为掺杂酸,通过改变掺杂酸与苯胺单体的比例合成出空心微米小球,实现了 PANI 形态从纳米纤维向空心微球的转变;并采用电化学交流阻抗技术和动电位极化方法研究了 CM-CTS:ANI 比例为 0.5 时所制得的空心微米 PANI 小球在不同浓度的 HCl 溶液中对碳钢的缓蚀作用,证明在 0.5mol/L 的盐酸溶液中,PANI 的加入量为 40mg/L 时,其对碳钢的缓蚀效率可以高达 91.6~92.3%。Elkais 等^[26]将苯磺酸钠掺杂的聚苯胺应用在低碳钢,考查了试样在 3% 的 NaCl 溶液中、湿度为 2.5% 的撒哈拉沙漠环境中以及贝尔格莱德市中心的腐蚀效果,如图 3 所示。结果证明,苯磺酸钠掺杂的聚苯胺起到了明显的防腐蚀效果,同时表明苯磺酸钠掺杂聚苯胺在低碳钢上的保护效果随试样所处环境的不同有所差异。

2.2 不同树脂复合的聚苯胺体系

由于聚苯胺具有 π -共轭的高分子链结构,较强的链间相互作用致使聚苯胺不溶不熔,加工性较差。因此,在涂料应用中聚苯胺多与其它树脂进行共混复合,可以提高其成膜能力和与基材的粘接性能。

环氧树脂因其具有良好的附着力、较好的成膜性、耐化学品性能和耐摩擦等优点,是目前防腐涂料常用树脂基体。高焕方等^[27]在环氧树脂中分别加入了质量分数为 0~10% 的本征态聚苯胺,发现随着涂层

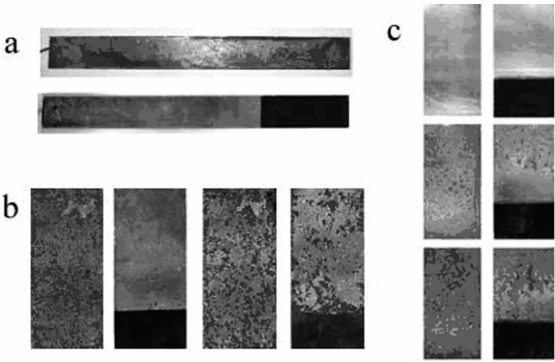


图 3 a. 3%NaCl 溶液中浸泡 10h 在低碳钢上未涂涂层和聚苯胺-苯磺酸钠涂层对比;b. 在 2.5%的撒哈拉沙中放置五天(左)和十天(右)在低碳钢上未涂涂层和聚苯胺-苯磺酸钠涂层对比;c. 贝尔格莱德市中心的大气的腐蚀效果暴露 1d、15d、45d 在低碳钢上未涂涂层和聚苯胺-苯磺酸钠涂层对比^[26]

Figure 3 a. Comparison of the images of bare mild steel and mild steel with partial PANI-benzoate coatings after a 10-hour exposure to 3% NaCl at the corrosion potential; b. Images of mild steel and mild steel partially covered with polyaniline after a five-day (left) and ten-day (right) exposure to wet (2.5%) Sahara sand; c. Images of the mild steel samples after one-day (top), 15-day (middle) and 45-day (bottom) exposure to atmospheric corrosion in Belgrade downtown. Left: bare mild steel, right: mild steel-PANI-benzoates^[26]

中 PANI 含量的增加,涂层的防腐蚀性能出现了先增大后减小的趋势,当 PANI 含量为 5.0% 时具有最佳的防腐蚀性能。通过扫描电镜(SEM)观察可知,加入量为 5.0% 聚苯胺可以在树脂中均匀分散;加入量较少时,聚苯胺的分散分布较为稀疏,而加入量较多时,则会引起团聚,导致涂层表面产生更多的微孔,进而导致涂层防腐蚀性能下降。Kalendová 等^[28]合成了磷酸掺杂的 PANI,与环氧树脂混合后考查了其机械性能、涂膜硬度及抗腐蚀等性能,发现加入体积分数为 15% 的 PANI 时涂层的防腐性能最佳。侯文鹏等^[29]合成了盐酸及不同量高氯酸掺杂的 PANI,以环氧树脂为成膜物质,两者共混后在 Q235 碳钢基体上制备了 PANI/环氧复合涂层,研究了其在 3.5% NaCl 溶液中的防腐蚀性能。结果表明 PANI 掺杂了 0.005mol/L 高氯酸时涂层的耐腐蚀能力最强,在溶液中浸泡 720h 后仍然具有较高的 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 值,腐蚀电位比纯环氧涂层提高了 0.1V,腐蚀电流密度降低了两个数量级。这主要是由于高氯酸浓度较低时,可以得到直径在 60~100nm、长度在 500nm 至几个微米之间的形貌较好的聚苯胺纤维,其与环氧树脂共混后涂层表面缺陷较少。张春等^[30]将 23.4g 有机磷酸(乙二醇单甲醚磷酸酯和乙二醇单甲醚磷酸二酯混合物,OP)与 93g PANI 掺杂,得到 PANI-OP 粉末。随后将不同量的 PANI-OP 加入到水性环氧树脂中,并在 3.5% NaCl 溶液中(pH=6.1)浸泡 90d 后考察了其防腐性能。结果表明当涂层中 PANI-OP 含量为 0.1% 时,低碳钢表面出现的锈点较小,而当 PANI-OP 加入的质量分数从 0.1% 增加至 3.0% 时,粒子之间的团聚增加,涂层变得疏松多孔,致密性下降,使得涂层出现布满锈点的状态。黄健涵等^[31]以对甲苯磺酸(TSA)掺杂合成本征态 PANI,对比了 TSA 掺杂 PANI/羟基丙烯酸树脂共混涂层、PANI/羟基丙烯酸树脂共混涂层以及 TSA 掺杂 PANI/环氧树脂共混涂层三者在镁质基材上的防腐效果。通过实验对比可知,TSA-PANI 与羟基丙烯酸树脂混合涂料显示了更好的防腐能力,该涂层涂覆的镁质基材在 3.5%NaCl 中的腐蚀电位约为-0.20V(镁的初始腐蚀电位为-1.77V),保持了约 16d;同时通过 SEM 观察可知掺杂 PANI 在羟基丙烯酸树脂中分散较为均匀,膜层较致密。Grgur 等^[32]将苯磺酸钠与 PANI 掺杂后与环氧树脂共混,与单纯的环氧树脂对比二者在低碳钢上的防腐蚀能力。结果发现二者在 3% NaCl 溶液中和 0.1mol/L H₂SO₄ 溶液中的防腐蚀机理有所不同:在 3% NaCl 溶液中由于 PANI 的屏蔽效应和其掺杂与去掺杂反应,首先发生阴极反应 $[\text{PANI}^{\text{y}+}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)_y]_n$ 会得电子发生去掺杂反应得到(PANI)_n,随后(PANI)_n跟溶液中的 Cl⁻ 再次发生掺杂阳极反应得到 $[\text{PANI}^{\text{y}+}\text{Cl}_y^-]_n$,在这个过程中防止了铁的阳极腐蚀反应,使得其防腐蚀效果更好。而在 0.1mol/L 的 H₂SO₄ 中,则是由于 PANI 的质子

化效应,使得基材周围溶液中的 H^+ 浓度降低,从而减缓了腐蚀速率。

该体系主要是考察了合成后的聚苯胺与树脂共混后的涂膜性能,根据屏蔽效应当共混后的膜致密性较好,无明显缺陷时,其对 O_2 、 H_2O 阻碍作用越强,故其防腐蚀效果越好。

2.3 无机矿物掺杂苯胺体系

在聚合物中掺杂无机物质,可以使复合材料在具备二者性能的同时表现出更为出色的协同性能,而对于聚苯胺而言将蒙脱土、沸石、二氧化硅等无机矿物复合到 PANI 中可以有效提高涂层的防腐蚀效果。

Yeh 等^[33]将 PANI 与层状蒙脱土(layered montmorillonite)进行掺杂,证明蒙脱土(MMT)最低加入量为 0.75%(wt)就已优于单纯 PANI 作为防腐蚀涂层时的效果,并且随着蒙脱土加入量的增多其防腐蚀效果有所改善。Olad 等^[34]利用原位乳液聚合法将 PANI 包覆在蒙脱土外层,考查了两种不同蒙脱土掺杂 PANI 后的涂层防腐蚀效果,两种蒙脱土其中一种为有机型蒙脱土(OMMT),另一种为亲水型蒙脱土(Na^+ -MMT),证明经过蒙脱土改性后的苯胺其防腐蚀效果比单纯 PANI 防腐蚀效果好,这主要是由于分散在 PANI 中的纳米层状硅酸盐可以延长腐蚀介质 H^+ 、 O_2 和 OH^- 扩散至基质的时间。在 3.5%的 NaCl 水溶液中 PANI 包覆的亲水型蒙脱土其抗腐蚀性能要好于 PANI 包覆的有机型蒙脱土,而在 1mol/L 的 H_2SO_4 溶液腐蚀环境中, PANI 包覆的有机型蒙脱土被腐蚀的速率要低,这主要是由于亲水型蒙脱土在酸性条件下会发生水解消耗周围环境中的 H^+ 。Zhang 等^[35]利用原位插层聚合法合成了 PANI/OMMT 粉末,并将该粉末能够均匀分散在环氧树脂中。将掺杂了 PANI/OMMT 的环氧树脂涂于 AZ91D 镁合金上,通过 EIS 实验可知该种涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡满 6000h 后其 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 为 $1\text{G}\Omega\cdot\text{cm}^2$,而未加入 OMMT 的浸泡 6000h 后其 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 为 $120\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。他们认为其缓释效果不仅是由于 PANI 在 AZ91D 镁合金上所形成的氧化层,同时也因为 OMMT 的片层结构增加了涂层的屏蔽作用。Chang 等^[36]以聚合法合成了 PANI/ Na^+ -MMT 与 PANI/OMMT,在聚合过程加入十二烷基苯磺酸(dodecylbenzene sulfonic acid, DBSA)进行掺杂,考察了涂层在冷轧钢表面的防腐蚀性能。通过实验证明了其防腐蚀效果来自于 PANI 的氧化还原保护以及 MMT 在复合材料的空间阻碍作用,增加了 O_2 和 H_2O 通过涂层与金属表面接触的路径。通过对复合涂层进行气体渗透率分析,证明 PANI/ Na^+ -MMT 对 O_2 和 H_2O 阻碍效果最好,气体渗透率最高可以下降 79.18%和 29.48%。这主要是由于 Na^+ -MMT 在 PANI 中的分散性好,从而更有效地增加了扩散路径。Chang 等^[37]制备出 PANI 与对氨基苯修饰的石墨烯(ABF-G)杂化材料并将其应用于防腐涂层。随着 ABF-G 加入量的增多其防腐效果越好,当 ABF-G 加入量为 0.5%(wt)时其 E_{corr} 为 -537mV , R_p 为 $135.22\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,优于掺杂同样质量分数的粘土。这主要是由于 ABF-G 更为优异的层状结构改善了其在 PANI 中良好的分散性能,从而有效地阻止 O_2 、 H_2O 等腐蚀介质的侵入,如图 4 所示。Olad 等^[38]将苯胺与沸石混合,苯胺聚合后填充于沸石的孔道中从而获得聚苯胺/沸石复合材料。通过改变沸石的加入量分数来考查其防腐性能,实验结果证明当沸石加入量为 3%时所形成的复合材料在 HCl 、 H_2SO_4 及 NaCl 环境中抗腐蚀的效果最好。这主要是由于沸石中的孔道会给腐蚀物质提供一个扩散通道,而当聚苯胺/沸石复合材料中的孔道被聚苯胺所填充,从而有效地阻止了腐蚀物质的进入。

由上可知,在涂层中加入无机物质并使其在聚苯胺中均匀分散,可以使 O_2 、 H_2O 等腐蚀物质通过涂层的路径变的更为曲折,增加了其通过路径的长度,使得腐蚀物质的腐蚀效率变低,从而达到防腐蚀的作用。

2.4 金属及其氧化物掺杂的聚苯胺体系

将金属物质与聚苯胺进行复合,可以加强聚苯胺的阳极保护作用,这主要是由于加入的金属物质也具有牺牲氧化的作用,与聚苯胺的阳极保护作用相一致,从而促进了其阳极保护作用。由于聚苯胺为 p-type 半导体,可以添加一些 n-type 半导体材料,两者由于导电机理不同,对电流的传导有一定的阻碍作用,因此可以到达更好的防腐蚀效果。

Sathiyarayanan 等^[39]将聚苯胺包裹在 Fe_2O_3 表面,通过实验考查了两者比例为 1:2、1:1、2:1 时苯胺对 Fe_2O_3 的包覆状态,发现当苯胺单体加入量过少时,聚苯胺在 Fe_2O_3 表面覆盖率较低,而当苯胺加入量过大时,其在 Fe_2O_3 包覆层过厚,同时还可能产生二次成核。同时通过 EIS 实验可知, PANI: Fe_2O_3 的

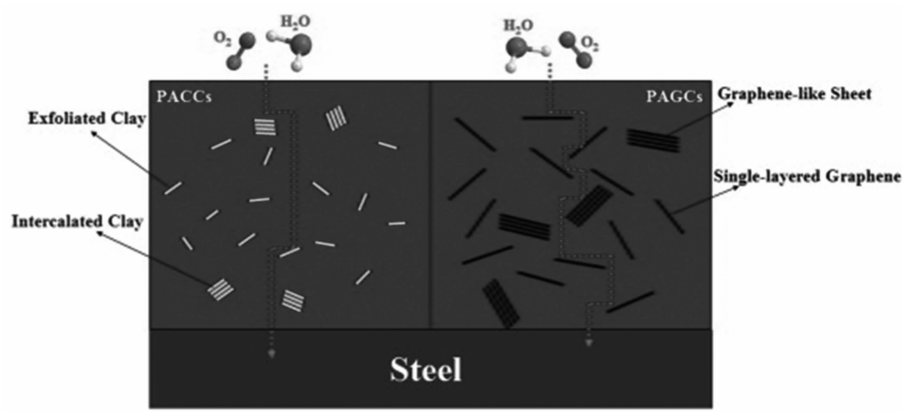


图 4 O₂ 和 H₂O 通过粘土和石墨烯与聚苯胺共混涂层的曲折的路径示意图^[37]

Figure 4 Schematic representation of O₂ and H₂O following a tortuous path through a PACCs and single-layered graphene^[37]

比例为 1:1 时防腐性能最好,在 3% NaCl 水溶液中浸泡 5 天,其阻抗值为 $80.8\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,远远大于其它两种比例的阻抗值。Olad 等^[40]利用 $60\mu\text{m}$ 的 Zn 粉和 35nm 的纳米 Zn 粒子以溶液共混法制备 PANI/Zn 复合粒子,发现当 Zn 的含量逐渐增大时,以两种不同粒径的 Zn 粒子制备出的 PANI/Zn 复合材料导电性和抗腐蚀能力都有所上升,但 PANI/Zn 纳米粒子的抗腐蚀能力要优于与微米级的粒子共混的样品。这主要是由于在铁表面,Zn 充当原电池反应中的牺牲阳极,从而达到防腐的效果。Zn 这种作用类似于 PANI 的电位保护作用,两者具有协同效应。

Radhakrishnan 等^[41]利用原位乳液聚合法合成了纳米级 PANI-TiO₂ 复合材料,并与聚乙烯醇缩丁醛(PVB)共混,发现当 TiO₂ 的含量为 4.18% 时,涂层具有良好的防腐性能。这主要是由于纳米级 PANI-TiO₂ 具有良好的分散效果,能够对腐蚀物质起到物理屏障的作用;将 PANI 包裹在纳米 TiO₂ 上可以增大 PANI 的比表面积,同时由于 PANI 为 *p*-type 半导体,空穴导电对电子的传导具有阻碍作用,而 TiO₂ 为 *n*-type 半导体,电子导电对空穴的传导具有阻碍作用。Mostafaei 等^[42]则考查了另一种 *n*-type 半导体 ZnO 对缓蚀的作用。同样利用原位乳液聚合法将 PANI 包裹在 ZnO 上并与环氧树脂进行掺杂,对比了环氧与 PANI 混合、环氧与 ZnO 混合、环氧与 PANI-ZnO 混合后所制备的涂层在碳钢上的防腐效果及机理。从图 5 中可以看出 PANI-ZnO 复合涂层的防腐效果要明显优于两者单独使用时,这是由于 PANI 为 *p*-type 半导体而 ZnO 为 *n*-type 半导体,其价隙位置的不同阻碍了电子传导。同时由于 Zn^{2+} 的存在,使得 PANI 能够形成紧密的簇结构,增强其抗腐蚀作用。

2.5 具有超疏水效果的聚苯胺涂层

最近有研究者通过纳米铸造(nanocasting)的方法使聚苯胺固化成膜还原了荷叶的表面结构,尝试研究聚苯胺涂层表面物理粗糙结构对防腐效果的作用。

Peng 等^[43]利用荷叶作为模板制备出具有超疏水性能的 PANI 涂层。他们首先将荷叶作为模板在上面覆盖一层聚二甲硅氧烷(PDMS)的预聚体,随着其固化成膜获得了具有荷叶表面结构的 PDMS 模板,随后将聚苯胺覆盖在 PDMS 模板上,还原了具有微纳米粗糙结构的荷叶表面,其制备过程如图 6 所示。实验证明具有粗糙度的 PANI 涂层比平坦的 PANI 涂层具有更好的防腐性能,其腐蚀电位为 -364mV ,较平坦的聚苯乙烯涂层高出 194mV ,其电阻值为 $19.83\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$,高于较平坦的聚苯乙烯涂层 $13.49\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。这主要是由于所制备出的具有超疏水性能的 PANI 能够有效地阻止腐蚀物质的接触从而更好的起到防腐的作用。Chang 等^[44]同样是利用了纳米仿生学原理,利用聚苯胺和多壁纳米碳管制备出具有超疏水效应的 PANI 涂层,其防腐效果又高于单纯具有微纳米粗糙度聚苯胺膜。这主要是由于在 PANI 中加入多壁纳米碳管可以获得一种“赝电容”效应,使其缓蚀性能更好。

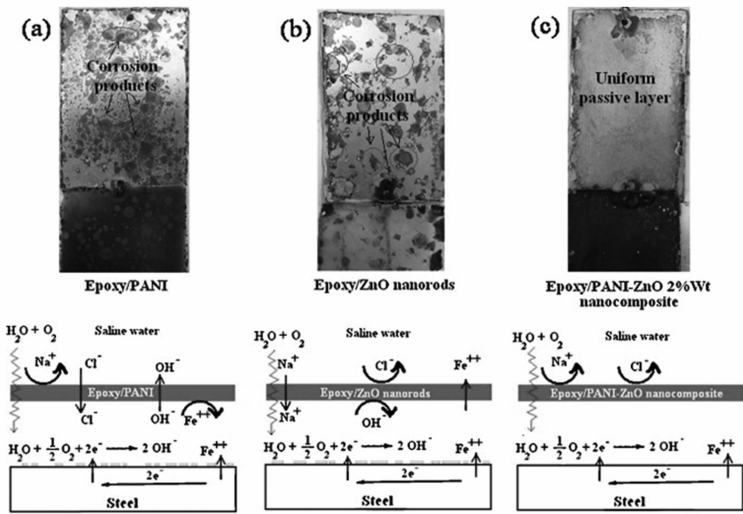


图 5 不同涂层保护碳钢在 3.5% NaCl 浸泡后涂层的变化及防腐蚀机理：

(a) 环氧/聚苯胺；(b) 环氧/ZnO；(c) 环氧/聚苯胺-ZnO^[42]

Figure 5 Scheme of formation of the passive layer at the interface of the substrate and paint film after immersion in 3.5% NaCl,

(a) Epoxy/PANI; (b) Epoxy/ZnO; (c) Epoxy/PANI-ZnO^[42]

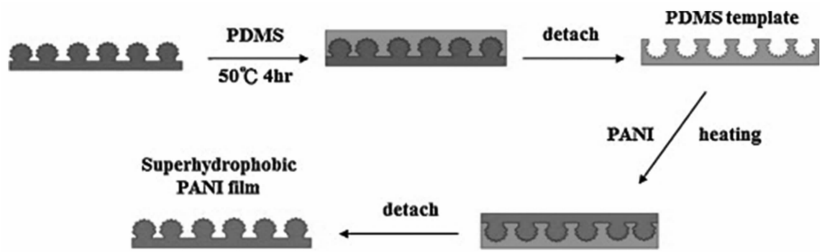


图 6 利用纳米铸造技术制备具有仿生疏水性聚苯胺膜的过程^[43]

Figure 6 Scheme for preparing the biomimetic superhydrophobic PANI film by using the nanocasting technique^[43]

3 展望

聚苯胺作为一种原料易得、易于制备和价格低廉的导电高分子材料,在防腐蚀涂料的产业化应用中具有可观前景。但是聚苯胺本身结构的多样性和较差的可加工性又使得其性能稳定性、成膜性能、附着力以及在树脂中的分散性能受到了影响。如何对聚苯胺进行化学或者物理改性使其涂膜和加工性能得到改善是目前研究的重点之一。另外,将金属和无机矿物等新材料引入聚苯胺中进行复合,以进一步提高其防腐蚀作用,也是目前和将来一段时间内研究的热点方面。

参考文献：

[1] Shabani-Nooshabadi M, Ghoreishi S M, Jafari Y, Kashanizadeh N. J Polym Res, 2014, 21(4): 1~10.
[2] Rashid M, Sabir S, Rahim A A, Waware U. J Appl Chem, 2014(2014): 1~6.
[3] Navarchian A H, Joulazadeh M, Karimi F. Prog Org Coat, 2014, 77(2): 347~353.
[4] Piromrueen P, Kongparakul S, Prasassarakich P. Prog Org Coat, 2014, 77(3): 691~700.
[5] Hu J, Gan M, Ma L, Li Z, Yan J, Zhang J. Surf Coat Tech, 2014, 240(0): 55~62.
[6] 胡传波, 郑燕升, 青勇权, 王勇, 莫倩. 塑料工业, 2014, 42(1): 86~90.
[7] Xing C, Zhang Z, Yu L, Waterhouse G I, Zhang L. Prog Org Coat, 2014, 77(2): 354~360.
[8] Pour-Ali S, Dehghanian C, Kosari A. Corros Sci, 2014, 85(0): 204~214.

- [9] Akbarinezhad E. J Supercrit Fluid, 2014, 94(0): 8~16.
- [10] Duran B, Turhan M C, Bereket G, Sarac A S. Electrochim Acta, 2009, 55(1): 104~112.
- [11] Ozyilmaz A T, Tüken T, Yazici B, Erbil M. Prog Org Coat, 2005, 52(2): 92~97.
- [12] Shabani-Nooshabadi M, Mollahoseiny M, Jafari Y. Surf Interface Anal, 2014, 46(7): 472~479.
- [13] Hosseini M, Jafari M, Najjar R. Surf Coat Tech, 2011, 206(2): 280~286.
- [14] Wang J. Synthesis and properties of polyimide/organo clay and polyimide/polyaniline-modified clay nanocomposites; University of Cincinnati, 2010.
- [15] Wei Y, Jang G W, Chan C C, Hsueh K F, Hariharan R, Patel S A, Whitecar C K. J Phys Chem, 1990, 94(19): 7716~7721.
- [16] Wei Y, Tang X, Sun Y, Focke W W. J Polym Sci Pol Chem, 1989, 27(7): 2385~2396.
- [17] Wei Y, Hariharan R, Patel S A. Macromolecules, 1990, 23(3): 758~764.
- [18] Deberry D W. J Electrochem soc, 1985, 132(5): 1022~1026.
- [19] Beck F, Haase V, Schrötz M. Polyheteroaromatic layers on commodity metals (CIPL) - passivation, corrosion protection; proceedings of the AIP Conference Proceedings, F, 1996.
- [20] Meroufel A, Deslouis C, Touzain S. Electrochim Acta, 2008, 53(5): 2331~2338.
- [21] Wessling B. Adv Mater, 1994, 6(3): 226~228.
- [22] Lu W K, Elsenbaumer R L, Wessling B. Synthetic Met, 1995, 71(1/3): 2163~2166.
- [23] Kinlen P J, Menon V, Ding Y. J Electrochem Soc, 1999, 146(10): 3690~3695.
- [24] Olad A, Ramazani Z. Int J Polym Mater, 2012, 61(12): 949~962.
- [25] 邓俊英, 李伟华, 吴茂涛, 赵霞, 侯保荣. 高分子学报, 2010, 5(015): 587~593.
- [26] Elkais A R, Gvozdenović M M, Jugović B Z, Grgur B N. Prog Org Coat, 2013, 76(4): 670~676.
- [27] 高焕方, 张胜涛, 刘建平, 刘超, 彭超. 材料保护, 2009, 42(2): 61~63.
- [28] Kalendová A, Veselý D, Stejskal J. Prog Org Coat, 2008, 62(1): 105~116.
- [29] 侯文鹏, 葛子义, 赵文元. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(002): 121~126.
- [30] 张春, 张红明, 李应平, 李季, 王献红. 应用化学, 2012, 29(5): 504~509.
- [31] 黄健涵, 王治安, 李倩倩, 黄可龙, 刘素琴. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(4): 283~285.
- [32] Grgur B, Gvozdenovic M, Mišković-Stankovic V, Kačarević-Popovich Z. Prog Org Coat, 2006, 56(2): 214~219.
- [33] Yeh J, Liou, Lai C, Wu P. Chem Mater, 2001, 13(3): 1131~1136.
- [34] Olad A, Rashidzadeh A. Prog Org Coat, 2008, 62(3): 293~298.
- [35] Zhang Y, Shao Y, Zhang T, Meng G, Wang F. Prog Org Coat, 2013, 76(5): 804~811.
- [36] Chang K, Lai M, Peng C, Chen Y, Yeh J, Lin C, Yang J. Electrochim Acta, 2006, 51(26): 5645~5653.
- [37] Chang C, Huang T, Peng C, Yeh T, Lu H, Hung W, Weng C, Yang T, Yeh J. Carbon, 2012, 5044~5051.
- [38] Olad A, Naseri B. Prog Org Coat, 2010, 67(3): 233~238.
- [39] Sathiyarayanan S, Azim S S, Venkatachari G. Synthetic Met, 2007, 157(18): 751~757.
- [40] Olad A, Barati M, Shirmohammadi H. Prog Org Coat, 2011, 72(4): 599~604.
- [41] Radhakrishnan S, Siju C, Mahanta D, Patil S, Madras G. Electrochim Acta, 2009, 54(4): 1249~1254.
- [42] Mostafaei A, Nasirpour F. Prog Org Coat, 2013, 77(1): 146~159.
- [43] Peng C, Chang K, Weng C, Lai M, Hsu C, Hsu S, Hsu Y, Hung W, Wei Y, Yeh J, et al. Electrochimica Acta, 2013, 95(15): 192~199.
- [44] Chang C, Weng C, Chien C, Chuang T, Lee T, Yeh J, Wei Y. J Mater Chem A, 2013, 1(46): 14719~14728.

Review of Polyaniline in Different Anti-Corrosive Systems

FAN Xin^{1*}, FAN Ping², WU Yue-huan¹, LI Song-dong¹, ZHOU Ji¹

(1. *Department of Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;*

2. *College of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)*

Abstract: Polyaniline is one type of conductive polymeric materials, which could effectively postpone the corrosion of metal substrate by means of barrier and passivation effects when applied in anti-corrosive coatings. In this article, the fundamental characteristics of polyaniline materials and their anti-corrosive mechanisms were introduced, and the performances of different polyaniline application systems were reviewed.

Key words: Polyaniline; Conductive polymer; Anti-corrosive; Dope; Composite