

Синергизм действия полианилина и допанта в защите низкоуглеродистой стали от коррозии

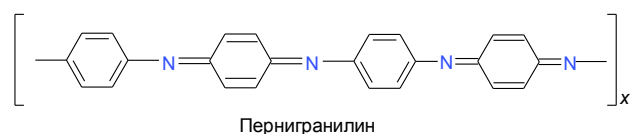
Н.А. Огурцов

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел.: (044) 559-70-63

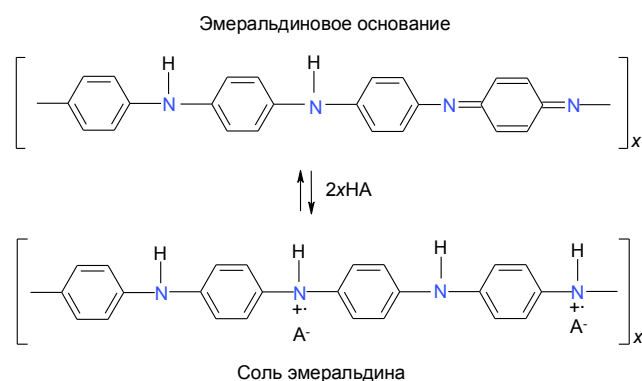
Изучены антикоррозионные свойства покрытий поливинилбутираль – полианилин, допированного рядом карбоновых кислот, на низкоуглеродистой стали. Показано, что каталитическая редокс-активность полианилина, приводящая к образованию оксидного слоя, может быть значительно усилена ингибиторными свойствами допанта.

Одним из наиболее распространенных методов защиты металлов от коррозии является использование полимерных и лакокрасочных покрытий [1,2]. При этом барьерный механизм защиты, как правило, усиливают действием антикоррозионных пигментов, находящихся в покрытии [3]. Одним из наиболее эффективных антикоррозионных пигментов является хромат стронция. Однако, являясь токсичным, он представляет угрозу для здоровья людей и способствует загрязнению окружающей среды, поэтому в последнее десятилетие большое внимание уделяется разработке “экологически дружественных” пигментов [4].

Перспективной альтернативой хроматным антикоррозионным пигментам являются электропроводящие полимеры, в частности полианилин (ПАНИ) [5]. Для него известны три стабильные редокс-формы [6]: полностью восстановленная форма – лейкоэмеральдин (ЛЭ), полностью окисленная – пернигранилин и промежуточная – эмеральдиновое основание (ЭО):



При протонировании ЭО образуется электропроводящая форма ПАНИ – соль эмеральдина (СЭ). Этот процесс называют кислотным допированием:



Простота и дешевизна получения, стабильность в условиях окружающей среды [7], высокая антикоррозионная способность защиты стали и других металлов привлекают большой интерес к ПАНИ [8–15].

В настоящее время отсутствует единая точка зрения на механизм антикоррозионного действия ПАНИ. Однако, безусловно, большое значение в защитном действии ПАНИ имеет его редокс-активность, приводящая к образованию плотного оксидного слоя и пассивации металла [16, 17]. Участие ПАНИ в этом процессе имеет каталитическую природу [18] и изменяет механизм окисления железа. В противоположность рыхлым гидратированным оксидам переменного состава, не препятствующим углублению процесса коррозии [1], в этом случае образуется слой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с высокими защитными свойствами.

Определенную роль в защите играет также перенос заряда от металлической поверхности на границу покрытия, содержащего допированную (электропроводящую) форму ПАНИ [17, 19]. Это приводит к переносу катодных реакций с границы раздела металл/покрытие на внешнюю поверхность и к предотвращению процесса катодного отслаивания. В некоторых случаях недопированный ПАНИ оказывается более эффективным по сравнению с допированными формами ПАНИ [20], что связывают с более высоким сопротивлением ионной диффузии покрытий с ЭО.

Более подробно особенности механизма антикоррозионного действия ПАНИ рассмотрены в обзорах [21–23].

Также есть сведения о том, что в защитном механизме могут принимать участие также анион-допанты, компенсирующие положительный заряд полимерной цепи электропроводящей формы ПАНИ [23–28]. Причем разницу в эффективности защиты обычно связывают с образованием слоя нерастворимой соли в результате взаимодействия допанта и ионов железа, образующихся в анодном процессе [23, 26, 27]. Он выполняет функцию дополнительного физического барьера диффузии агрессивных ионов, вызывающих коррозию. В этом случае ПАНИ рассматривают как интеллектуальный резервуар анионов, освобождающий допант в момент активизации коррозионного процесса в результате гальванического спаривания ПАНИ с металлом, приводящего к восстановлению ПАНИ до ЛЭ [27, 28]. В наибольшей степени коррозионно-защитное действие исследовано для ПАНИ, допированного соляной, серной, фосфорной, сульфоновыми и фосфоновыми кислотами [23]. Антикоррозионные свойства ПАНИ, допированного многими другими кислотами, такими, например, как карбоновые кислоты, остаются практически не исследованными.

Целью настоящей работы было изучить влияние таких допантных кислот, как фталевая (ФК), галловая (ГК), лимонная (ЛК), малеиновая (МК) и щавелевая (ЩК) на антикоррозионные свойства ПАНИ. Выбор указанных кислот обусловлен их явно выраженными ингибиторными свойствами в процессе коррозии железа [29]. Это дает основание надеяться на получение синергизма пассивирующего действия ПАНИ и ингибиторных свойств указанных кислот. Антикоррозионные свойства ПАНИ, допированного данными кислотами, сравнивали со свойствами ПАНИ, допированного серной кислотой, и ЭО.

Материалы и методы исследований

В работе использовали анилин (ч.), который перед применением ректифицировали под вакуумом в среде аргона и хранили в темной посуде с шлифованными пробками в среде аргона в холодильнике. КСl (х.ч.) предварительно дважды перекристаллизовывали. Все остальные реактивы и растворители, соответствующие квалификации х.ч. или ч.д.а., использовали без дополнительной очистки.

ПАНИ, допированный H_2SO_4 , ЛК, МК или ЩК, синтезировали методом окислительной полимеризации анилина персульфатом аммония в кислом растворе [6]. Для этого 0,03 моль кислоты растворяли в 70 мл дистиллированной воды при перемешивании на магнитной мешалке. К раствору добавляли 0,547 мл (0,006 моль) анилина и перемешивали до полного растворения соли анилина. Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до 0 °С, при перемешивании по каплям приливали охлажденный раствор 1,54 г (0,00675 моль) персульфата аммония в 10 мл дис-

тиллированной воды. Смесь оставляли на 24 ч в холодильнике при температуре 3–5 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывали, последовательно промывали 300 мл 0,375 М раствора использованной при синтезе кислоты, 20 мл дистиллированной воды и 100 мл этанола. Отмытый осадок сушили в вакууме до постоянной массы.

ПАНИ, допированный ФК и ГК, получали методом редопирования [6]. Для этого сначала синтезировали ЭО. К 3 г ПАНИ, допированного серной кислотой, приливали 400 мл 3 %-го водного раствора аммиака. Смесь перемешивали в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали, промывали 2 л дистиллированной воды, 100 мл этанола и сушили в вакууме до постоянной массы. Затем 0,5 г порошка ЭО (1,4 ммоль) смешивали с раствором 5,5 ммольей ФК или ГК в 15 мл этанола и оставляли на 3 сут. После этого смесь отфильтровывали, промывали 100 мл этанола и сушили в вакууме до постоянной массы. Степень протонирования ЭО ФК и ГК оценивали из привеса образцов. Найдено, что они равны 37 и 30 % теоретического для ПАНИ–ФК и ПАНИ–ГК соответственно (из расчета 2 моль кислоты на тетрамер при полном допировании ПАНИ).

В работе использовали покрытия поливинилбутираль (ПВБ, Pioloform® BR 18, Wacker Polymer Systems, Germany) – ПАНИ (ПВБ : ПАНИ = 80 : 20 мас. доля). Для их получения смесь хорошо растертого в агатовой ступке ПАНИ и ПВБ в метилэтилкетоне наносили на подготовленную поверхность торца электрода из низкоуглеродистой стали (Ст3, $S = 2,1 \text{ мм}^2$) и сушили 24 ч на воздухе. Толщина покрытия составляла 25–30 мкм. Таким же образом получали покрытия с несвязанными карбоновыми кислотами (КК, КК : ПВБ = 92 : 8 мас. доля).

Антикоррозионные свойства покрытий исследовали методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в однокамерной трехэлектродной ячейке. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую пластину, электродом сравнения служил насыщенный электрод $Ag/AgCl$. Потенциодинамические кривые снимали со скоростью 5 мВ/с, из них определяли потенциалы (E_k) и токи (i_k) коррозии, после чего рассчитывали коэффициенты торможения коррозии (γ). Результаты усредняли по трем или больше параллельным экспериментам. Свойства покрытий изучали в водных растворах 3,5 мас. % NaCl и 0,1н HCl. Перед проведением измерений покрытия выдерживали в указанных растворах до установления стационарного потенциала. Все электрохимические исследования проводили при комнатной температуре на потенциостате ELPAN EP-21 (Польша).

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены потенциодинамические кривые ПВБ/ПАНИ покрытий на низкоуглеродистой стали в 3%-х растворах NaCl и 0,1N HCl соответственно. Добавление допированного ПАНИ в состав покры-

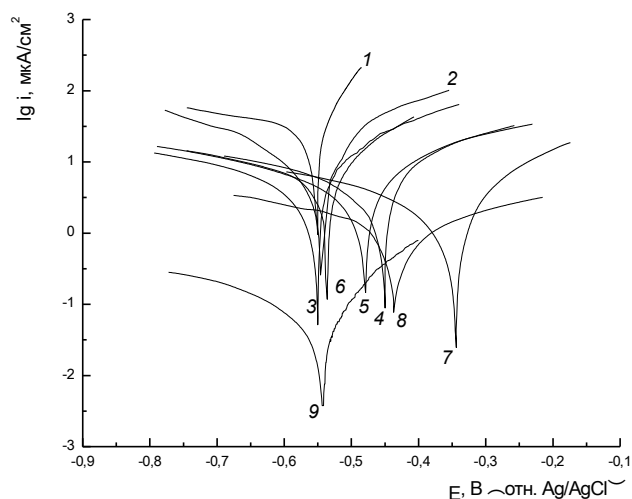


Рис. 1. Потенциодинамические кривые поливинилбутиральных / полианилиновых покрытий на низкоуглеродистой стали в 3 %-м растворе NaCl: 1 – сталь без покрытия; 2 – ПВБ; 3 – ПВБ/ЭО; 4 – ПВБ/ПАНИ–H₂SO₄; 5 – ПВБ/ПАНИ–ФК; 6 – ПВБ/ПАНИ–ГК; 7 – ПВБ/ПАНИ–ЛК; 8 – ПВБ/ПАНИ–МК; 9 – ПВБ/ПАНИ–ЩК

тий сдвигало потенциал коррозии в анодном направлении. Абсолютные значения сдвигов находились в диапазонах от 8 мВ (ПАНИ–ЩК) до 206 мВ (ПАНИ–ЛК) для нейтральной и от 6 мВ (ПАНИ–МК) до 133 мВ (ПАНИ–ФК) для кислой сред. Кроме того, из таблицы видно, что все покрытия, независимо от формы ПАНИ, имеют более высокие коэффициенты торможения коррозии, чем пленки ПВБ. Это указывает на механизм анодного торможения процесса коррозии.

Полученные результаты свидетельствуют, что эффективность защитного действия покрытий на основе ПАНИ, допированного КК использованного ряда, в большинстве случаев превышает действие покрытий на основе ПАНИ–H₂SO₄ и ЕО. Также установлено, что эффективность защиты всех покрытий в кислой среде в несколько раз выше, чем в нейтральной. Коэффициенты торможения коррозии увеличиваются согласно следующим рядам: в нейтральной среде – ПАНИ–ФК < ПАНИ–ГК < ПАНИ–H₂SO₄ < ПАНИ–ЛК < ПАНИ–МК < ПАНИ–ЩК; в кислой среде – ПАНИ–H₂SO₄ < ПАНИ–ЛК < ПАНИ–ГК < ПАНИ–МК < ПАНИ–ФК < ПАНИ–ЩК. Сниженная эффективность ПАНИ–ФК и ПАНИ–ГК в нейтральной среде, возможно, связана со способом получения этих форм ПАНИ и их низкой степенью протонирования (см. Материалы и методы исследований). Максимальную эффективность демонстрируют покрытия на основе ПАНИ–ЩК. Так, в растворе NaCl коэффициент $\gamma_{\text{ПАНИ-ЩК}}$ равен 92, а в растворе HCl он достигает 416, превышая соответствующие значения для ПАНИ–H₂SO₄ в 15 и 37 раз, для ЕО – в 12 и 20 раз.

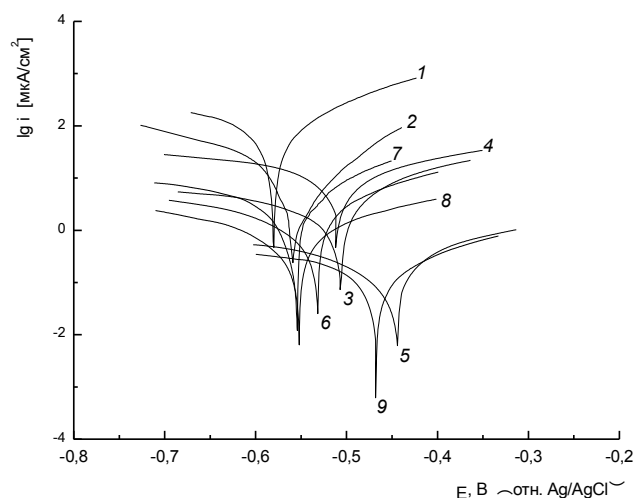


Рис. 2. Потенциодинамические кривые поливинилбутиральных / полианилиновых покрытий на низкоуглеродистой стали в 0,1N растворе HCl: 1 – сталь без покрытия; 2 – ПВБ; 3 – ПВБ/ЭО; 4 – ПВБ/ПАНИ–H₂SO₄; 5 – ПВБ/ПАНИ–ФК; 6 – ПВБ/ПАНИ–ГК; 7 – ПВБ/ПАНИ–ЛК; 8 – ПВБ/ПАНИ–МК; 9 – ПВБ/ПАНИ–ЩК

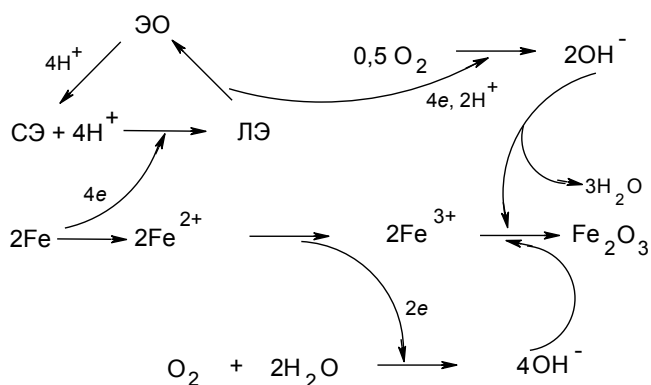
Выбранные КК обладают ингибиторными свойствами в процессе коррозии железа [29], поэтому нами была также оценена эффективность покрытий, содержащих свободные КК в количестве, сопоставимом с имеющимся в покрытиях со связанными кислотами в составе ПАНИ. Коэффициенты γ для них находятся в диапазоне 3,7–4,8 для нейтральной и 5,8–7,7 для кислой сред (таблица). Эти значения существенно выше коэффициента γ для ПВБ (2,9 и 4,1 соответственно), что свидетельствует о заметном ингибировании коррозии стали свободными КК. По величине эти коэффициенты сравнимы с соответствующими коэффициентами для покрытий на основе ПАНИ–H₂SO₄ (6,3 и 11,3 соответственно). Однако, как показано выше, эффективность покрытий на основе солей этих кислот с ЭО в десятки раз выше. Возникает вопрос о причине таких резких изменений.

Очевидно, что значительное усиление эффективности не может быть связано с изменением редокс-свойств ПАНИ, так как редокс-потенциал ПАНИ, допированного карбоновыми кислотами, немного ниже, но близок редокс-потенциалу ПАНИ–H₂SO₄. Некоторое снижение степени протонирования ПАНИ–КК может приводить к уменьшению электропроводности ПАНИ, а также ионной проницаемости покрытий. Однако это не может объяснить резкое изменение антикоррозионных свойств, поскольку покрытия с ЕО по свойствам сравнимы с ПВБ/ПАНИ–H₂SO₄.

Согласно существующим представлениям, ПАНИ является редокс-катализатором образования Fe₂O₃ [12, 18, 22, 30, 31], функционирующим согласно следующей схеме [18]:

Антикоррозионные свойства покрытий поливинилбутираль/полианилин в растворах NaCl и HCl

Среда	Покрытие	$E_k, В$	$i_k, \text{мкА/см}^2$	γ
3,5 % NaCl	Сталь без покрытия	-0,550	29,5	—
	ПВБ	-0,546	10,2	2,9
	ПВБ/ЭО	-0,550	3,99	7,4
	ПВБ/ПАНИ-H ₂ SO ₄	-0,450	4,7	6,3
	ПВБ/ПАНИ-ФК	-0,479	5,46	5,4
	ПВБ/ПАНИ-ГК	-0,536	5,20	5,7
	ПВБ/ЛК	-0,503	7,94	3,7
	ПВБ/ПАНИ-ЛК	-0,344	2,51	11,8
	ПВБ/МК	-0,530	7,11	7,1
	ПВБ/ПАНИ-МК	-0,437	1,28	23,1
	ПВБ/ЩК	-0,568	6,14	4,8
	ПВБ/ПАНИ-ЩК	-0,542	0,32	92,2
	0,1н HCl	Сталь без покрытия	-0,580	74,8
ПВБ		-0,559	18,2	4,1
ПВБ/ЭО		-0,507	3,57	21,0
ПВБ/ПАНИ-H ₂ SO ₄		-0,512	6,62	11,3
ПВБ/ПАНИ-ФК		-0,445	0,28	267
ПВБ/ПАНИ-ГК		-0,532	1,50	49,9
ПВБ/ЛК		-0,565	12,9	5,8
ПВБ/ПАНИ-ЛК		-0,554	2,94	25,4
ПВБ/МК		-0,571	11,9	6,3
ПВБ/ПАНИ-МК		-0,552	0,75	99,7
ПВБ/ЩК		-0,535	9,71	7,7
ПВБ/ПАНИ-ЩК		-0,468	0,18	416



В этой реакции ПАНИ первоначально окисляет железо, восстанавливаясь до лейкоэмеральдиновой формы. Допирующие анионы при этом освобождаются. Поскольку ЛЭ очень легко окисляется кислородом до ЭО, то при достаточно низком локальном pH происходит регенерация СЭ, в которой положительные заряды цепи компенсируются первоначальными анионами или теми, которые находятся в окружающей среде. Представленная модель может объяснить изменение механизма коррозии при наличии ПАНИ, анодный сдвиг потенциала, возникновение пассивности, усиление эффективности действия покрытий на

основе ПАНИ в кислой среде. Однако она явно не рассматривает участия анионов допанта в процессах, протекающих на поверхности металла. Тем не менее можно полагать, что после освобождения они могут участвовать в нескольких процессах – регенерации исходной соли ЭО, диффузии в объем раствора, солеобразовании и адсорбции на поверхности металла. При рассмотрении коррозионного механизма для нас важны два последних процесса, так как они – основа действия адсорбционных и пассивирующих ингибиторов [32].

Трудно однозначно разделить использованные нами КК на группы по особенностям механизма их действия, поскольку это может сильно зависеть от природы композиционного покрытия, кислотности среды, ее ионного состава и многих других факторов. Однако, учитывая достаточно низкую растворимость оксалата железа и легкость образования фазовых оксалатных слоев на поверхности металла в условиях анодной поляризации стали [33], можно предположить, что ЩК, освобождающаяся при восстановлении ПАНИ-ЩК, действует по механизму пассивации. По адсорбционному механизму, по-видимому, функционирует ЛК. С железом она образует хорошо

растворимые, достаточно прочные комплексы [34], поэтому ее действие скорее можно объяснить адсорбционным взаимодействием с поверхностью металла.

С учетом изложенного выше, можно заключить, что совместное действие двух факторов – редокс-каталитическая активность ПАНИ с образованием оксидной пленки и ингибиторное влияние карбоновой кислоты, освобождающейся в редокс-процессе ПАНИ, осуществляется в одном направлении, создавая фазовые слои, экранирующие поверхность, и энергетический барьер благодаря адсорбционному потенциалу. Такое согласованное действие, существенно превосходящее эффект каждого отдельного фактора и их сумму, свидетельствует об их синергизме. Это взаимодействие может быть использовано для дальнейшего совершенствования и разработки новых антикоррозионных полимерных и лакокрасочных покрытий.

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В., *Коррозия и защита от коррозии* Москва, Физматлит, 2002.
2. Akid R., *Handbook of Advanced Materials: Enabling New Designs*, Ed. by Wessel James K., Hoboken, New Jersey, Wiley-Interscience, 2004, 487–542.
3. Яковлев А.Д., *Химия и технология лакокрасочных покрытий*, Ленинград, Химия, 1981.
4. Sinko J., *Prog. Org. Coat.*, 2001, **42** (3–4), 267–282.
5. Sitaram S.P., Stoffer J.O., O’Keefe T.J., *J. Coat. Technol.*, 1977, **69** (866), 65–71.
6. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G., *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28** (12), 1701–1753.
7. Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H., *Prog. Polym. Sci.*, 2009, **34** (8), 783–810.
8. Kalendová A., Vesely D., Stejskal J., *Prog. Org. Coat.*, 2008, **62** (1), 105–116.
9. Rohwerder M., Isik-Uppenkamp S., Amarnath C.A., *Electrochim. Acta*, 2011, **56** (4), 1889–1893.
10. Armelin E., Aleman C., Iribarren J.I., *Prog. Org. Coat.*, 2007, **65** (1), 88–93.
11. Sathiyarayanan S., Syed A. S., Venkatachari G., *Ibid.*, 2009, **65** (1), 152–157.
12. Olad A., Naseri B., *Ibid.*, 2010, **67** (3) 233–238.
13. Oliveira M.A.S., Moraes J.J., Faez R., *Ibid.*, 2009, **65** (3), 348–356.
14. Radhakrishnan S., Sonawane N., Siju C.R., *Ibid.*, 2009, **64** (4), 383–386.
15. Akbarinezhad E., Ebrahimi M., Sharif F., et al., *Prog. Org. Coat.*, 2011, **70** (1), 39–44.
16. Lu W.-K., Elsenbaumer R.L., Wessling B., *Synth. Met.*, 1995, **71** (1–3), 2163–2165.
17. Fahlman M., Jasty S., Epstein A.J., *Ibid.*, 1997, **85** (1–3), 1323–1325.
18. Wessling B., *Ibid.*, 1998, **93** (2), 143–154.
19. Kinlen P.J., Silverman D.C., Jeffreys C.R., *Ibid.*, 1997, **85** (1–3), 1327–1332.
20. McAndrew T.P., *Trends Polym. Sci.*, 1997, **5** (1), 7–12
21. Sitaram S.P., Stoffer O.J., O’Keefe T.J., *J. Coat. Technol.*, 1997, **69** (865), 65–70.
22. Огурцов Н.А., Шаповал Г.С., *Катализ и нефтехимия*, 2001, **9–10**, 5–12.
23. Spinks G.M., Dominis A.J., Wallace G.G., Tallman D.E., *J. Solid State Electrochem.*, 2002, **6** (2), 85–100.
24. Kinlen P.J., Menon V., *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146** (10), 3690–3695.
25. Dominis A.J., Spinks G.M., Wallace G.G., *Prog. Org. Coat.*, 2003, **48** (1), 43–49.
26. De Souza S., Da Silva P.J.E., De Torresi C.S.I., et al., *Electrochim. Solid-State Lett.*, 2001, **4** (8), B27–B30.
27. Da Silva J.E.P., De Torresi S.I.C., Torresi, R.M., *Corros. Sci.*, 2005, **47** (3), 811–822.
28. Torresi R.M., De Souza S., Da Silva J.E.P., De Torresi S.I.C., *Electrochim. Acta.*, 2005, **50** (11), 2213–2218.
29. Алцыбеева А.И., Левин С.З., *Ингибиторы коррозии металлов*, Ленинград, Химия, 1968.
30. Tallman D.E., Pae Y., Biervagen G.P., *Corrosion*, 1999, **55** (8), 779–786.
31. Rout T.K., Jha G., Singh A.K., et al., *Surf. Coat. Tech.*, 2003, **167** (1), 16–24.
32. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф., *Ингибиторы коррозии металлов*, Киев, Техника, 1981.
33. Огурцов Н.А., Шаповал Г.С., *Журн. прикл. химии*, 2006, **79** (4), 614–618.
34. Лурье Ю.Ю., *Справочник по аналитической химии*, Москва, Химия, 1979.

Поступила в редакцию 07.11.2011 г.

Синергізм дії поліаніліну та допанту в захисті низьковуглецевої сталі від корозії

М.О. Огурцов

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел.: (044) 559-70-63*

Вивчено антикорозійні властивості покриттів полівінілбутираль – поліанілін, допованого низькою карбонових кислот, на низьковуглецевій сталі. Показано, що каталітична редокс-активність поліаніліну, що приводить до утворення оксидного шару, може бути значно посилена інгібіторними властивостями допанту.

Synergy of polyaniline and dopant action in corrosion protection of mild steel

N.A. Ogurtsov

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The anticorrosive properties of coatings obtained from polyvinyl butyral and polyaniline doped with carboxylic acids on mild steel have been studied. It has been shown that the redox catalytic activity of polyaniline, which leads to the formation of the oxide layer, can be enhanced by the inhibitory properties of the dopant.