

## Каталитическое действие полианилина в процессе ингибирования коррозии стали

*Н.А. Огурцов, Г.С. Шаповал*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

На основе анализа литературных и собственных экспериментальных данных по использованию полианилина в противокоррозионной защите стали расширены представления о механизме каталитического действия допированного и недопированного полианилина на поверхности металла.

### Введение

В течение многих десятилетий коррозия является одной из ключевых научных проблем, решение которой может сохранить огромные материальные и финансовые ресурсы. Выделим три основных пути ее решения. Первый – изоляция металла полимерными покрытиями, накладывающими диффузионные ограничения на протекание коррозионных процессов; второй – обработка поверхности металла низкомолекулярными веществами, приводящая к пассивированию, ингибированию или образованию на поверхности плотных, нерастворимых пленок; третий – катодная поляризация металла, устраняющая его анодное растворение.

В области практики и теории защиты металлов от коррозии в последнее время появились новые направления. Одно из них – создание и исследование электропроводящих полимеров (ЭПП), ингибирующих коррозию многих металлов, в том числе и железа. Они могут снижать скорость коррозии в  $10^4$  раз [1]. Согласно существующей в настоящее время точке зрения, эти материалы способны заменить широко используемые экологически опасные пигменты пассивирующего типа на основе хроматов и свинца [2, 3]. Более того, на основе этих материалов в Германии уже созданы и нашли применение покрытия для защиты углеродистой стали, используемой на заводах очистки сточных вод, на морских судах и в портовых конструкциях [4]. При этом в ряде случаев возможна замена нержавеющей стали на углеродистую, защищенную ЭПП покрытием [5]. Эти материалы кроме антикоррозионного действия значительно снижают обрастание подводных частей морских судов [6].

В настоящее время отсутствует единая точка зрения на механизм антикоррозионного действия ЭПП. Однако суть большинства из них можно свести к идее образования пассивного слоя за счет ускорения реакций катодных деполяризаторов и окисления металла, что приводит к сдвигу коррозионного потенциала в анодную область и пассивированию поверхности. На наш взгляд, значительно более важной ролью ЭПП является очевидное участие в каталитическом процессе образования пассивного слоя уже при потенциалах чистого

металла. С целью обоснования этой точки зрения необходимо проанализировать опубликованные к настоящему времени экспериментальные данные.

### Коррозия и электропроводящие полимеры

Полимеры, как правило, являются диэлектриками. Для придания им электропроводящих свойств их смешивают с металлическими порошками, сажей. При использовании углеродных наполнителей удается получать материалы с электропроводностью, не превышающей  $10 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  [7]. Н. Shirakawa и соавт. [8] обнаружили рост электропроводности полиацетиленов на 11 порядков при выдержке в парах иода. Данное сообщение вызвало значительный интерес к полимерам, электропроводность которых обусловлена их собственной электронной структурой и не является примесной.

Этот процесс называется процессом допирования. Он отличается от процесса допирования традиционных полупроводников [9]. Если в неорганических полупроводниках допант, создающий дефект кристаллической решетки, вводится в очень незначительном количестве, то в ЭПП его концентрация может превысить 50 %. Допирование в неорганических полупроводниках генерирует дырки в валентной зоне или электроны в зоне проводимости. В ЭПП допирование ведет к образованию дефектов сопряжения полимерной цепи – солитонов, поляронов или биполяронов.

С момента открытия допирования полиацетиленов были предприняты значительные усилия, направленные, с одной стороны, на понимание механизма переноса заряда в этих органических материалах, всестороннее исследование их физико-химических свойств, с другой – на решение многочисленных проблем, возникающих на пути к практическому применению этих новых материалов. К ним, например, относятся низкая стабильность и нетехнологичность [10]. Практически для всех ЭПП характерны неплавкость и нерастворимость в органических растворителях.

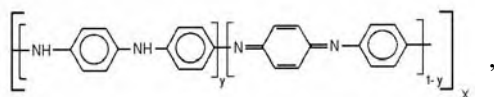
ЭПП можно применять для производства аккумуляторных батарей, токоподводящих покрытий и экранов для защиты от электромагнитного излучения, антистатических упаковок, электронных устройств (диодов, транзисторов, конденсаторов), химических сенсо-

ров, компонентов радиопоглощающих материалов, покрытий и др. [11]. Одним из важных свойств ЭПП является их способность оказывать коррозионно-защитное действие. Первым, кто показал возможность использования ЭПП для защиты от коррозии, был DeVerry [12]. Он установил, что электрохимически полученный полианилин может обеспечивать анодную защиту легированной стали, значительно снижая скорость коррозии в водном растворе кислоты. Исследователи из Космического центра им. Кеннеди и Лос Аламоской национальной лаборатории [13] провели антикоррозионные испытания защитных покрытий на основе полианилина, поли-3-гексилтиофена, поли-3-октилтиофена, поли-3-тиенилметилацетата и поли-3-тиенилэтилацетата и установили, что из названного перечня веществ полианилин является наиболее подходящим. К тому же он привлек внимание исследователей дешевой исходных материалов для его синтеза, растворимостью в некоторых растворителях, хорошим антикоррозионным действием. На мягкой стали с поврежденным покрытием в соленой воде и растворе кислоты после 12 недель испытаний не было обнаружено каких-либо следов коррозии.

Благодаря каким физико-химическим свойствам ЭПП оказывают антикоррозионное действие? Безусловно, одним из них являются их редокс-свойства. Так, стандартный электродный потенциал полианилина ( $E_0 = 0,431$  В отн. н. к. с.) [14] расположен между стандартными электродными потенциалами меди и серебра. Поэтому непористое покрытие из полианилина электрохимически эквивалентно таковому из медно-серебряного сплава. Другим свойством, на наш взгляд, является каталитическая редокс-активность, благодаря которой становится возможной пассивация стали в присутствии такого активного депассиватора, как хлорид-анион.

#### Полианилин и методы получения антикоррозионных покрытий на его основе

Структура полианилина представляет собой чередующиеся фенилендиаминные и хинондииминные звенья:



где  $0 \leq y \leq 1$  [15]. Экспериментально достаточно легко получить три основные формы полианилина: лейкоэмеральдин ( $y = 1$ ), эмеральдин ( $y = 0,5$ ), пернигралин ( $y = 0$ ) [16]. Электропроводящую форму полианилина можно получить окислением лейкоэмеральдина [17]. Уникальность полианилина среди ЭПП проявляется в возможности допирования кислотами Брэнстеда. Установлено [18], что при обработке водным раствором кислоты с  $pH \geq 4$  эмеральдиновое основание становится электрическим проводником. Протонирование

иминных атомов азота эмеральдинового основания приводит к реорганизации электронной структуры без изменения общего количества электронов в полимерной цепи с образованием поляронного металла [19, 20].

Долгое время полианилин, как и другие ЭПП, считали технологически трудно перерабатываемым полимером благодаря его ароматической природе, межцепным водородным связям и эффективной делокализации заряда [21]. Однако в конце 80-х годов была открыта растворимость недопированной формы (эмеральдиновое основание) в N-метилпирролидоне [22]. Через несколько лет обнаружили растворимость полианилина, допированного некоторыми функционализированными сульфокислотами в обычных, широко применяемых органических растворителях [23].

Эти открытия проложили дорогу к практическому использованию уникальных свойств полианилина, в том числе его антикоррозионных свойств. Если на первых этапах исследований последних были доступны покрытия, полученные только электрохимическим способом [12, 24–27], то позже преобладали исследования на покрытиях, содержащих более предпочтительный, с практической точки зрения, химически синтезированный полианилин.

В данных исследованиях использовали растворимость недопированного полианилина в N-метилпирролидоне, или так называемую допантиндуцированную растворимость [23] допированного полимера. В настоящее время коммерчески доступный растворимый полианилин известен под торговой маркой Panda® [5] и раствора в органическом растворителе XICP-OS [28], поставляемые фирмой “Монсанто” (Monsanto Company, Ink., USA).

Особо выделим применение высокодисперсной не растворимой формы электропроводящего полианилина, известной под торговыми марками Versicon® (Allied-Signal, Ink., USA) и Ormecon® (Ormecon Chemie GmbH, Germany).

#### Механизм протекторного действия полианилина

В защитные покрытия полианилин можно вводить как в допированной (протонированной), так и в недопированной формах. Несмотря на общность химических реакций, лежащих в основе защитного действия последних, в механизме их действия существуют некоторые принципиальные отличия, которые будут рассмотрены ниже.

Согласно данным работы [29], можно выделить три фазы антикоррозионного действия покрытий на основе протонированного полианилина. Первая – пассивация поверхности металла, вторая – активная антикоррозионная защита с участием допированной формы полианилина, третья – переход к барьерной защите покрытия после необратимого перехода протонированной формы полианилина в непротонированную.

Методом сканирующей электронной микроскопии было показано, что первой фазой пассивации является

травление поверхности железа [30]. После этого поверхность покрывается слоем оксида железа. Причем его толщина может достигать 1 мкм. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии свидетельствует, что пассивирующий оксидный слой состоит в основном из  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , покрытый с внешней стороны  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [1, 31]. Эти данные были подтверждены в работе [32]. Методом фурье-ИК-спектроскопии [29] обнаружено образование  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  во время первой фазы антикоррозионного действия полианилина. Во время активной защиты протонированным полианилином наблюдали только стабильные оксиды, такие, как  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . После активной протекторной фазы доминировал нестабильный оксид  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

Нанесение полианилинового покрытия на поверхность стали сопровождалось, как правило, сдвигом коррозионного потенциала металла в анодную область. Например, после нанесения от 5 до 20 слоев дисперсии полианилина (Versicon) на поверхность стали [30] коррозионный потенциал в растворе хлорида натрия сдвигался на 100–200 мВ. Для самых лучших образцов сдвиг достигал 800 мВ. Слой недопированного полианилина, отлитый из раствора N-метилпирролидона, толщиной 55–110 мкм сдвигал коррозионный потенциал стали в растворе хлорида натрия на 100 мВ [33]. Согласно данным работы [34], коррозионный потенциал таких же образцов сдвигался на 1,65 В в анодную область в 3,5 %-м растворе хлористого натрия и на 0,25 В в 0,1 М растворе соляной кислоты. Эпоксидный слой толщиной 200 мкм, в состав которого вводили полианилин, допированный камфорсульфокислотой, вызывал сдвиг на 600 мВ как в соляно-кислом растворе, так и в растворе хлорида натрия [32]. Для защитного полианилинового слоя с нарушением сплошности (отверстие диаметром 1,2–1,5 мм) сдвиг коррозионного потенциала в растворах хлорида натрия и соляной кислоты практически отсутствовал [1, 35]. Однако при этом все же наблюдалось значительное снижение тока коррозии. Заметим также, что в отличие от результатов, полученных авторами работы [1], нами было обнаружено [35] различие в поведении допированной и недопированной форм полианилина. Образцы стали, покрытые допированным полианилином, показали снижение скорости коррозии только в растворе соляной кислоты. Образцы со слоем недопированного полианилина продемонстрировали снижение тока коррозии только в растворах хлорида натрия.

Из приведенных выше результатов потенциодинамических исследований видно, что сдвиг потенциала коррозии является переменной величиной и зависит как от условий получения, так и от составов покрытия и коррозионно-активной среды. Отсюда видно, что сдвиг потенциала в анодную область является не причиной пассивирования поверхности стали, а ее следствием. Участие полианилина в процессах, протекающих при электрохимической коррозии, приводит к образованию плотного защитного оксидного слоя. Согласно

данным работы [36], степень протекторной защиты при этом значительно зависит как от толщины оксидного слоя на границе раздела металл–полимер, так и от толщины слоя последнего.

Какую роль выполняет полианилин в этих реакциях? Согласно исследованиям В. Wessling [30], он является катализатором окисления металла. В своих экспериментах автор наблюдал, как в присутствии воды полианилин превращался из зеленой формы (соль эмеральдина) в желтую (лейкоэмеральдин) [37]. Обратная реакция окисления с участием кислорода приводила к регенерации исходного протонированного эмеральдина. В нейтральной среде происходило также образование непротонированной голубой формы. В дегазированном растворе также наблюдался процесс реокисления лейкоэмеральдина с образованием газа на поверхности пленки, предположительно водорода. Реакции, приводящие к пассивации металла, были суммированы В. Wessling в реакционной схеме [5, 37], приведенной на рис. 1.

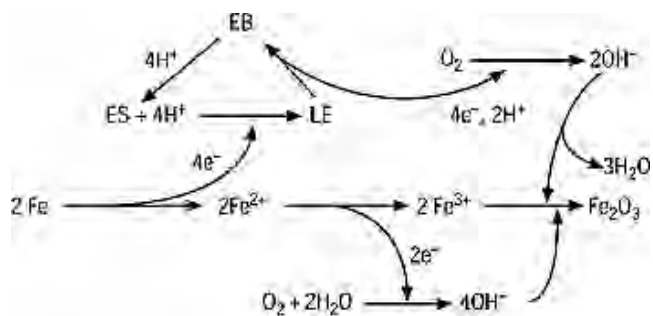


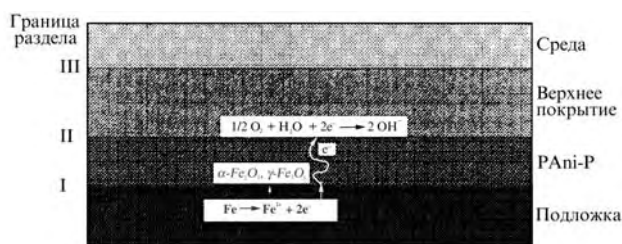
Рис. 1. Схема функционирования полианилина как редокс-катализатора образования пассивного слоя (по [5, 37]): ES – соль эмеральдинового основания, LE – лейкоэмеральдиновое основание, EB – эмеральдиновое основание

Логично предположить, что каталитическое действие полианилина проявляется благодаря образованию поверхностного комплекса Fe–полианилин. Впервые его образование было доказано методом фотоионизационной масс-спектрологии [38]. Позже Р. Kinlen и соавт. [28] привели электрохимическое доказательство образования этого комплекса. Смесь протонированного полианилина (Versicon) с порошком железа на стеклоуглеродном электроде демонстрировал сдвиг потенциала окисления лейкоэмеральдина в эмеральдин на 250 мВ в анодную область.

Согласно точке зрения авторов работ [28, 39], ключом к успеху покрытий на основе ЭПП является их нечувствительность к точечным дефектам (pin hole) и небольшим царапинам. Способность полианилина пассивировать поверхность металла в точечных дефектах покрытий была проиллюстрирована в работе [39] методом сканирования электрода. В ней было показано, что стальные пластины, покрытые композитным слоем допированного полианилина и поливинилбутираля, проявляют анодную активность в точечных де-

фектах покрытия и катодную активность на поверхности электропроводящего полимерного композита при погружении в водопроводную воду. Со временем гальваническая активность точечных дефектов уменьшалась. Для двухслойного покрытия, образованного электропроводящим композитом и верхним эпоксидным слоем, авторы наблюдали как анодные, так и катодные точечные дефекты. Причем их активность и поведение зависели от типа допанта. Для полианилина, допированного аминотриметиленфосфоновой кислотой, наблюдали снижение активности дефектов во времени. Для полианилина, допированного сульфоновыми кислотами, кроме снижения активности отдельных дефектов наблюдали также смену катодно-анодной активности.

В механизме протекторной защиты покрытий на основе полианилина определенную роль, по-видимому, играет возможность переноса заряда от металлической поверхности к поверхности покрытия. На это обращали внимание авторы работ [28, 29, 36]. Данный процесс необходимо учитывать при разработке антикоррозионных покрытий. Перемещение реакций катодной деполяризации с границы раздела металл-покрытие на поверхность защитного покрытия или границу электропроводящего праймера и верхнего покрытия (рис. 2) приводит к уменьшению диффузии воды и ионов к поверхности металла, постепенному увеличению градиента концентрации кислорода и ограничению электрохимической активности поверхности металла. Эти процессы положительно влияют на срок действия покрытия, поскольку предотвращают обычные пути его деструкции за счет подщелачивания и отслаивания на катодных участках.



**Рис. 2.** Схематическое представление механизма протекторного действия полианилинового праймера в фазе активной антикоррозионной защиты (по [29])

Антикоррозионные испытания покрытий на основе полианилина (испытания в нейтральных солевых растворах и в атмосферных условиях) сопровождаются переходом зеленой допированной формы полианилина в голубую недопированную форму [29]. Этот переход необратимый, так как уменьшение pH среды не приводит к репротонированию полианилина. На начальном этапе перехода покрытие все еще оказывает защитное действие. Однако позже начинаются отслаивание и образование коррозионных пятен, причем всегда на голубых участках покрытия.

Защитные покрытия на основе недопированного полианилина в ряде случаев более эффективны по сравнению с таковыми на основе допированного полианилина. Исследование механизма защитного действия недопированной формы полимера показало, что подобно действию допированной формы на поверхности металла образуется тонкий защитный слой  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , покрытый с внешней стороны  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [1, 36, 40]. При этом степень защиты значительно зависит от толщины данного слоя. В механизмах действия двух форм полианилина существенным отличием является значительно более низкая проницаемость электролитов через пленку недопированного полианилина и лакокрасочных покрытий на его основе [41, 42]. Так, сопротивление пор пленок недопированного полианилина, найденное методом электрохимической импедансной спектроскопии, равнялось  $2 \cdot 10^8$  Ом, для пленок полианилина, допированного толуолсульфокислотой –  $2 \cdot 10^6$  Ом. В основе этого различия лежат глубокие изменения электронной структуры полимера, происходящие в процессе допирования, в результате чего полимерная цепь полианилина приобретает положительные заряды – до одного заряда на димер, и которые компенсируются анионами допанта. Такая полиэлектролитная природа допированного полимера приводит к гидрофиллизации поверхности полианилина и облегчает доступ электролитов из окружающей среды в объем пленки.

Рассмотрим более подробно возможность каталитического действия полианилина на процесс образования защитной оксидной пленки на поверхности железа. Согласно современной теории пассивного состояния металлов [43–45], гетерогенное зарождение зародышей оксида и их дальнейший рост относят к основным процессам возникновения пассивирующего слоя. Теория исходит из идеи К. Феттера [46] о стационарном кислородном обмене между оксидом и диссоциирующими молекулами воды в плотной части двойного электрического слоя, согласно уравнению:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$ .

Механизм образования оксида на границе с металлом включает в себя переход последнего из его собственной решетки в окисную, последующий ионный перенос через пассивирующий слой и переход ионов металла в раствор. Вакансии решетки металла затем преобразуются в кислородные вакансии, в которые встраиваются ионы кислорода.

Анализ приведенных выше литературных данных свидетельствует о том, что в контакте с полианилином железо способно переходить в пассивное состояние при потенциалах значительно более низких (особенно в кислой среде), чем таковые активации  $E_a$  и пассивации  $E_p$  поляризационных кривых чистого металла. Это наводит на мысль о том, что механизм образования оксидного слоя в этом случае отличается от обычного и включает в себя стадию каталитического восстановления кислорода.

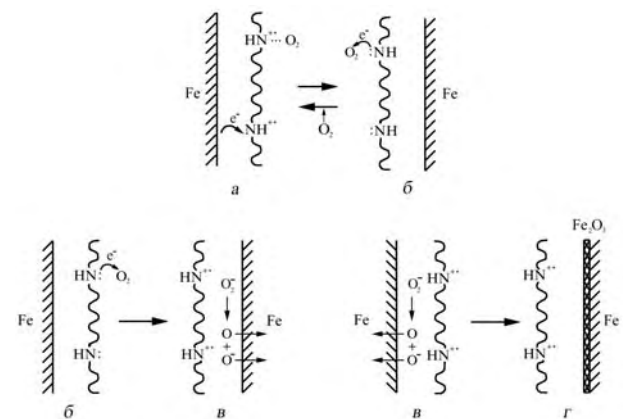
Для проявления каталитической функции у полианилина имеются все необходимые предпосылки. Как известно, в окислительном катализе участвуют центры, выполняющие несколько функций [47]. Одной из них является обеспечение кислородного обмена – адсорбция, перевод его в активную форму и последующее удаление в качестве составной части продуктов реакции. Вторая функция центров состоит в обеспечении электронного обмена. Третьей функцией является связывание реагентов и промежуточных соединений.

Согласно литературным данным [48], полианилин обратимо адсорбирует кислород. Более того, методом ЭПР показано, что, с одной стороны, неспаренный электрон полярона (P), расположенного в полимерной цепи полианилина, взаимодействует с кислородными  $2p_{\pi}^*$  электронами с образованием непрочного комплекса  $O_2-P$  [49]. С другой – полианилин способен к обратимому окислительно-восстановительному переходу между лейкоэмеральдиновой и эмеральдиновой формами. В реакции восстановления эмеральдина участвует железо, о чем свидетельствует травление поверхности стали при контакте с полианилином. Образовавшийся лейкоэмеральдин затем окисляется кислородом воздуха до эмеральдина [50]. С нашей точки зрения, наиболее вероятным продуктом восстановления кислорода, участвующего в образовании оксида, является надперекисный анион  $O_2^-$ . Это согласуется с литературными данными, в соответствии с которыми полианилин катализирует образование  $O_2^-$  при электрохимическом восстановлении кислорода на полианилине в физиологическом растворе [51].

Образовавшийся надперекисный анион диффундирует на поверхность металла. Предположительно можно представить и дальнейшее развитие процесса по механизму, подобному таковому образования окислов металлов [52]. Последний включает в себя три различные последовательные этапа – хемосорбцию, внедрение кислорода из хемосорбированного слоя в приповерхностный слой, образование оксида. Можно предположить, что участие аниона облегчает стадию внедрения, поскольку после присоединения электрона к кислороду молекула приобретает отрицательный заряд, связь O–O ослабляется, что облегчает диссоциацию молекулы.

На основании вышеизложенного можно предположить схему катализа полианилином образования протекторного оксидного слоя с участием кислорода (рис. 3). Этот механизм включает в себя отличные от известного механизма стадии [44, 45]. Однако после образования такого слоя механизм защитного действия может не отличаться от известного. В частности, обладая полупроводниковыми свойствами, он задает межфазный потенциал, который, как показано в работе [45], зависит от концентраций молекул воды и ионов водорода в двойном электрическом слое, с одной стороны, и от концентрации вакансий кислорода на поверхности пассивного оксидного слоя, с другой. Имен-

но поэтому его образование ведет к изменению коррозионного потенциала [30, 32–34].



**Рис. 3.** Схема каталитического образования пассивного оксидного слоя: а – образование комплекса полианилин-кислород, восстановление эмеральдиновой формы полианилина; б – окисление лейкоэмеральдина и образование надперекисного аниона; в – хемосорбция надперекисного аниона, его диссоциация, стадия внедрения атома и иона кислорода в приповерхностный слой металла; г – формирование пассивного оксидного слоя

В процессе образования оксидного слоя важную роль, очевидно, играет и комплекс железа с полианилином. Можно сделать следующие предположения относительно природы связи в этом комплексе. Для металлов d-группы, в том числе и железа, характерно образование комплексов с разнообразными молекулами. Для комплексов металлов с низкой степенью окисления, в том числе нульвалентной, стабилизация становится возможной, когда у лиганда наряду с неподеленными парами электронов имеются также и свободные орбитали. Иминная группа  $-N=C<$  недопированного полианилина может образовывать с железом  $\sigma$ -связь за счет неподеленной пары электронов азота и  $\pi$ -связь, предоставляя свободную разрыхляющую р<sub>z</sub>-орбиталь для заполненных d<sub>π</sub>-орбиталей металла. Протонированный эмеральдин может образовать комплекс за счет дативной связи, возникающей в результате оттягивания электронов с d<sub>π</sub>-орбиталей металла на орбитали полярона, наполовину заполненные или разрыхленные.

Относительно роли комплекса железа с полианилином в каталитическом образовании оксидного слоя можно сделать несколько предположений. Во-первых, он может принимать участие в каталитическом образовании надперекисного аниона или других кислородсодержащих частиц, участвующих в реакции образования оксида. Во-вторых, образование таких комплексов на поверхности металла, особенно анодных участках, препятствует адсорбции таких сильных депассиваторов, как хлорид-ионы. В третьих, полимерную цепь допированного полианилина можно рассматривать как молекулярный проводник, в котором движение поляронов эквивалентно таковому электронов в

противоположном направлении. Поэтому комплекс на поверхности металла может играть роль эмиттера электронов, которые используются для частичного восстановления кислорода.

#### Факторы, влияющие на протекторную эффективность полианилина и его композитов

Несмотря на достаточно большое количество работ, дающих положительную оценку перспективности коррозионной защиты стали ЭПП, в том числе полианилином, имеются также и критические высказывания. Добавление ЭПП в состав обычных лакокрасочных покрытий не гарантирует их эффективного функционирования. Об этом, например, могут свидетельствовать результаты работы [2]. Авторами показано, что полианилин марок Panda® и Versicon® в смеси с обычными лакокрасочными покрытиями не проявляет существенной антикоррозионной защиты. В некоторых случаях наблюдается даже ее снижение по сравнению со стандартом. Использование же полианилина в качестве грунтовки с тремя различного типа верхними покрытиями показало значительное улучшение противокоррозионной защиты стали. Это свидетельствует о том, что ЭПП не функционируют как обычные пигменты, применяемые в антикоррозионных лакокрасочных материалах.

Эффективность защиты полианилина зависит от типов пленкообразующих, используемых для получения покрытий. Так, Р. Kinlen и соавт. [28] были испытаны двухслойные покрытия с грунтовками, в состав которых вводили полианилин. Результаты испытаний в течение 1000 ч в соляном тумане показали значительное ухудшение защиты покрытий с грунтовками на основе полианилина, фенолоформальдегидной и акриловой смол и полиуретановым верхним слоем по сравнению со стандартами. В то же время покрытия с грунтовками на основе полианилина, алкидной смолы и эпоксидным верхним слоем продемонстрировали результаты, эквивалентные покрытию с неорганической грунтовкой, наполненной цинком.

Эффективность защиты двухслойных покрытий зависит от природы верхнего слоя [53]. Полианилиновый праймер CORPASSIV® с верхним эпоксидным слоем оказывает защитное действие, которое превосходит таковое аналогичного покрытия с цинковым праймером, в растворе хлорида натрия. При исследовании CORPASSIV® с верхним акриловым покрытием были получены неудовлетворительные результаты.

Двухслойные покрытия с полианилиновым праймером и обычным изолирующим слоем обнаруживают синергизм действия [54]. Отслаивание полианилинового покрытия от мягкой стали в растворе соляной кислоты (CORREPAIR® II) происходило на 2-е сутки после начала испытаний. Покрытие без полианилина (CORREPAIR® III) в этом испытании выдерживало 5 сут. Двухслойное покрытие с нижним полианилиновым слоем на 20-е сутки испытаний не выявляло како-

го-либо отслаивания. Исследования методом электрохимической импедансной спектроскопии свидетельствуют о том, что двухслойное покрытие не эквивалентно сумме указанных однослойных покрытий. На графике Найквиста, полученного для двухслойного покрытия, появляется прямая линия с наклоном 45° к реальной оси (рис. 4). Появление импеданса Варбурга свидетельствует о протекании редокс-реакций внутри композитных пленок. Поэтому улучшение коррозионно-защитных свойств не связано с улучшением изоляции металла от воздействия агрессивных компонентов окружающей среды. Импедансная зависимость этого покрытия описывается эквивалентной схемой, включающей компоненту реакции переноса заряда, ограниченную диффузией коррозионных частиц.

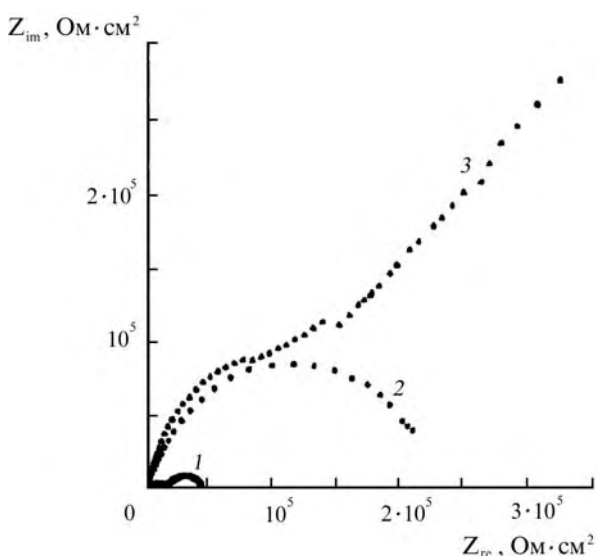


Рис. 4. График Найквиста мягкой стали, покрытой полианилиновым праймером (1), изолирующим покрытием (2), полианилиновым праймером с верхним изолирующим покрытием (3), в 1 М НСl через 6 ч (по[54])

Приведенные выше результаты показывали возможность создания высокоэффективных защитных однослойных покрытий. Например, сталь St 37 с композитным покрытием на основе допированного полианилина и эпоксидной смолы, отвержденной кислотой Льюиса, имеет коррозионный потенциал, значительно сдвинутый в анодную область [32]. Заметим также, что состав с 0,6 % полианилина вызывает сдвиг потенциала на 200 мВ превышающий потенциал, полученный для композита с 0,9 % полианилина. Составу с малым содержанием полианилина отвечают более низкие токи коррозии, чем составу с более высоким содержанием полианилина.

Влияние содержания недопированного полианилина в составе однослойного эпоксидного покрытия на его коррозионно-защитные свойства исследовали в работе [6]. Как видно из таблицы в растворе хлористого натрия только покрытия с низким содержанием полианилина сдвигают потенциал в анодную область и

при этом существенно снижают ток коррозии. В растворе соляной кислоты потенциал коррозии смещается в катодную область. Однако, несмотря на это, ток коррозии значительно снижается. При этом он достигает минимального значения для промежуточных величины концентрации полианилина.

#### Коррозионные параметры мягкой стали с покрытием из эпоксидной смолы, смешанной с эмеральдиновым основанием (ЕВ) (по [6])

ЕВ, %	$E_{I=0}$ , В (отн. к н. э.)	$I_{кор}$ , мкА	$R_n$ , кОм
Мас. доля 3,5 % NaCl			
0	-0,541	0,102	337,8
1,0	-0,387	0,023	1430,0
1,2	-0,358	0,062	769,0
2,0	-0,562	0,034	1872,0
0,1M HCl			
0	-0,574	29,18	9,86
0,4	-0,643	0,307	212,5
1,0	-0,655	0,163	259,1
1,5	-0,613	3,06	30,52

\*Потенциал коррозии. \*\*Ток коррозии. \*\*\*Поляризационное сопротивление. Площадь тестируемого покрытия составляет 10 см<sup>2</sup>.

Как было сказано выше, в антикоррозионной защите можно использовать как допированную, так и недопированную формы полианилина. Относительно соотношения эффективности действия этих форм среди исследователей единодушие отсутствует. Так, исследователи университетов Огайо [40], Дрекслера [55], компании “Эйр Продакс энд Кэмикэлс” (США) [41, 42] считают, что защитное действие недопированной формы полианилина превосходит таковое допированной формы. Группа исследователей из компании “Монсанто” полагает, что электропроводящая форма полианилина и другие ЭПП имеют принципиальное преимущество и являются ключевым звеном развития лакокрасочных материалов [28, 39]. Президент компании “Ормекон” (Германия) [5] считает, что для успешного антикоррозионного применения покрытия, содержащие полианилин, должны обладать металлическими свойствами. Другие исследователи менее категоричны. Например, работы Хельсинского университета [56] и наши исследования [35] показали зависимость эффективности антикоррозионного действия двух форм полианилина от кислотности среды.

Важными характеристиками лакокрасочных покрытий, влияющих на эффективность антикоррозионного действия, являются их проницаемость по воде, адгезия к субстрату, катодное отслаивание. Комплексные испытания двухслойных покрытий, содержащих полианилин, были осуществлены Т. Schauer и соавт. [29]. Для этого были использованы праймер фирмы “Ормекон” (Pani-P) и три верхних эпоксидных покрытия различного состава: из органо-растворимых (EP),

водо-растворимых (EP1) и водо-растворимых со смазывающими добавками (EP2) эпоксидных смол. Установлено, что проницаемость по воде Pani-P и EP1 составляет приблизительно 2 г/(м<sup>2</sup>·ч), EP – 0,15; EP2 – 5,5 г/(м<sup>2</sup>·ч). Адгезионные испытания показали, что верхние слои EP и EP1 улучшают адгезию полианилинового праймера к субстрату. Для покрытия Pani-P/EP2 наблюдали адгезионный разрыв на межслоевой границе раздела. Испытания катодного отслаивания осуществляли на образцах с надрезом в покрытии длиной 3 см и шириной 1 мм в 0,5 М NaCl с катодной поляризацией при –1,05 В (отн. к н. э.). Из результатов испытаний, приведенных на рис. 5, видно, что катодный ток зависит от состава верхнего покрытия. Катодный ток для этих покрытий можно расположить в следующий ряд: EP2 > EP1 > EP, из которого видно, что лучшие барьерные свойства верхнего слоя соответствуют покрытиям с большей устойчивостью к катодному отслаиванию. Дополнительные адгезионные испытания после 24 ч катодной поляризации показали хорошие результаты для покрытия с верхним слоем из EP. При использовании покрытий EP1 и EP2 наблюдали межслойное расслаивание.

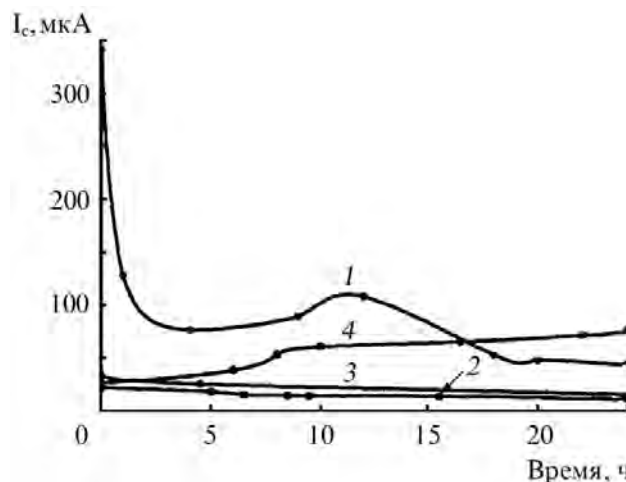


Рис. 5. Зависимость катодного тока от времени при тестировании на катодное отслаивание полианилинового праймера Pani-P (1), полианилинового праймера с верхним покрытием EP (2), полианилинового праймера с верхним покрытием EP1 (3), полианилинового праймера с верхним покрытием EP2 (4) ([29])

Таким образом, анализ литературных и собственных экспериментальных данных по использованию ЭПП, в частности полианилина, в противокоррозионной защите стали позволил нам расширить представления о каталитических процессах и реакциях переноса заряда, которые наблюдаются при взаимодействии полианилина как с защищаемым металлом, так и компонентами агрессивной среды. В целом эти представления могут быть использованы при создании ингибированных покрытий нефте- и газопроводов Украины.

## Литература

1. Lu W.-K., Elsenbaumer R.L., Wessling B., *Synth. Met.*, 1995, **71** (1–3), 2163.
2. Sitaram S.P., Stoffer O.J., Okeefe T.J., *J. Coat. Technol.*, 1977, **69** (866), 65.
3. He J., Gelling V.J., Tallman D.E., *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147** (10), 3667.
4. Wessling B., *Chem. Innovation*, 2001, **31** (1), 34.
5. Wessling B., *Synth. Met.*, 1998, **93** (2), 143.
6. Wang X.H., Li J., Zhang J.Y. et al., *Ibit.*, 1999, **102** (1–3), 1377.
7. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З., *Электропроводящие полимерные композиции*, Москва, Химия, 1984.
8. Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977 (4), 578.
9. MacDiarmid A.G., Mammone R.J., Krawczyk J.R. et al., *Mol. Cryst. And Liquid Cryst.*, 1984, **105** (1–4), 89.
10. Maiti S., *Ind. J. Chem.*, 1994, **33A** (6), 524.
11. Miller J.S., *Adv. Mater.*, 1993, **5** (9), 671
12. DeBerry D.W., *J. Electrochem. Soc.*, 1985, **132** (5), 1022.
13. Thompson K.G., Bryan C.J., Benicewicz B.C. et al., *Report LA-UR-92-360, Los Alamos National Laboratory*, Los Alamos, 1991.
14. Huang W.-S., MacDiarmid A.G., Epstein A.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, (11), 1784.
15. Asturias G.E., MacDiarmid A.G., *Synth. Met.*, 1989, **29** (1), E157.
16. MacDiarmid A.G., Chiang J.-C., Richter A.F. et al., *Ibit.*, 1987, **18** (1–3), 285.
17. Ray A., Asturias G.E., Kersner D.L., *Ibit.*, 1989, **29** (1), E141.
18. Chiang J.-C., MacDiarmid A.G., *Ibit.*, 1986, **13** (1–3), 193.
19. Ginder J.M., Richter A.F., MacDiarmid A.G. et al., *Solid State Commun.*, 1987, **63** (2), 97.
20. Epstein A.J., Ginder J.M., Zuo F. et al., *Synth. Met.*, 1987, **18** (1–3), 303.
21. Vikki T., Pietila L.O., Osterholm H., *Macromolecules*, 1996, **29** (8), 2945.
22. Angelopoulos M., Asturias G.E., Ermer S.P. et al., *Mol. Cryst. and Liquid Cryst.*, 1988, **160**, 151.
23. Cao Y., Smith P., Heeger A.G., *Synth. Met.*, 1992, **48** (1), 91.
24. Trochnagels G., Winand R., Weymeersch A. et al., *J. Appl. Electrochem.*, 1992, **22** (8), 756.
25. Camalet J.L., Lacroix J.C., Aeiyaeh S. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **416** (1/2), 179.
26. Sazou D., Georgolios C., *J. Ibit*, 1997, **429** (1/2), 81.
27. Bernard M.C., Hugotlegoff A., Joiret S. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146** (3), 995.
28. Kinlen P.J., Silverman D.C., Jeffreys C.R., *Synth. Met.*, 1997, **85** (1–3), 1327.
29. Schauer T., Joos A., Dulog L. et al., *Progr. Org. Coat.*, 1998, **33** (1), 20.
30. Wessling B., *Adv. Mater.*, 1994, **6** (3), 226.
31. Wessling B., *Synth. Met.*, 1997, **85** (1–3), 1313.
32. Talo A., Passiniemi P., Forsen O. et al., *Ibit* 1997, **85** (1–3), 1333.
33. Santos J.R., Mattoso L.H., Motheo A.J., *Electrochim. Acta*, 1998, **43** (3/4), 309.
34. Mirmohseni A., Oladegaragoze A., *Synth. Met.*, 2000, **114** (2), 105.
35. Pud A.A., Shapoval G.S., Kamarchik P. et al., *Ibit.*, 1999, **107** (2), 111.
36. Fahlman M., Jasty S., Epstein A.J., *Synth. Met.*, 1997, **85** (1–3), 1323.
37. Wessling B., *Congress Papers of 4th Nunberg Congress, 7-9 April 1997*, 25.
38. Sauerland V., Schindler R.N., *Synth. Met.*, 1996, **82** (3), 193.
39. Kinlen P.J., Menon V., Ding Y., *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146** (10), 3690.
40. Jasty S., Epstein A.J., *Proc. Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Mater.: Sci. Eng.*, 1995, **72**, 565.
41. McAndrew T.P., Miller S.A., Gilicinski A.G. et al., *Ibit.*, 1996, **74**, 204.
42. McAndrew T.P., *Trends Polym. Sci.*, 1997, **5** (1), 7.
43. Попов Ю.А., Алексеев Ю.В., *Электрохимия*, 1985, **21** (4), 499.
44. Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М., *Там же*, 1997, **33** (5), 509.
45. Попов Ю.А., Сидоренко С.Н., Давыдов А.Д., *Там же*, 1997, **33** (5), 577.
46. Феттер К., *Электрохимическая кинетика*, Москва, Химия, 1967.
47. Моррисон С., *Химическая физика поверхности твердого тела*, Москва, Мир, 1980.
48. Aasmundtveit K., Genoud F., Hous E. et al., *Synth. Met.*, 1995, **69** (1–3), 193.
49. Kang Y.S., Lee H.J., Namgoong J. et al., *Polymer*, 1999, **40** (9), 2209.
50. Yano J., Terayama K., Yamasaki S. et al., *Electrochim. Acta*, 1998, **44** (2/3), 309.
51. Kawashima N., Takamatsu M., Morita K., *Coll. Surfaces B – Biointerfaces*, 1998, **11**, 297.
52. Робертс М., Макки Ч., *Химия поверхности раздела металл–газ*, Москва, Мир, 1981.
53. Wessling B., Posdorfer J., *Electrochim. Acta*, 1999, **44** (12), 2139.
54. Li P., Tan T.C., Lee J.Y., *Synth. Met.*, 1997, **88** (3), 237.
55. Wei Y., Wang J.G., Jia X.R. et al., *Polymer*, 1995, **36** (23), 4535.
56. Talo A., Forsen O., Ylasaari S., *Synth. Met.*, 1999, **102** (1–3), 1394.



## **Каталітична дія поліаніліну в процесі інгібування корозії сталі**

*М.О. Огурцов, Г.С. Шаповал*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

З аналізу літературних джерел та особистих експериментальних даних з використання поліаніліну в протикорозійному захисті сталі розвинено уявлення щодо механізму каталітичної дії допованого та недопованого поліаніліну на поверхні металу.

## **Catalytic effect of polyaniline for anticorrosion protection of mild steel**

*N.A. Ogurtsov, G.S. Shapoval*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Conceptions of catalytic mechanism of anticorrosion protection of mild steel by doped and undoped polyaniline have been extended on the basis of the literature and own experimental data.

## **Виробникам і спеціалістам у галузях екології, вторинної переробки пластмас та радіаційної медицини**

Відділ електрохімії органічних сполук Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України пропонує для впровадження наступні розробки:

1. Спосіб хімічної переробки відпрацьованої ПЕТ тари на етиленгліколь, терефталеву кислоту та її солі.
2. Експрес-метод і прилад для визначення стійкості плівкових ізоляційних матеріалів до катодного відшарування .
3. Сенсорний електропровідний матеріал, чутливий до основних та кислих газів.
4. Експрес-метод оцінки ефективності антиоксидантів та радіопротекторів.

*Телефон: 559-70-63*