

## 聚苯胺在防銹塗料中的防銹研究

張恒壽\*、葉啟聰

### The Anti-corrosion Effect of Polyaniline in Coating

Herng-Show Chang\*, Chi-Tsung Yeh

#### 摘要

本研究對聚苯胺進行水性分散液的製備試驗，並搭配樹脂配製塗料，採行一道塗覆與第二道樹脂封止塗覆兩種方式，進行塗膜防銹性能評估試驗，以了解聚苯胺在防銹塗料中的防銹能力與可行性。

所取得聚苯胺粉體的粒徑大於  $4.5 \mu\text{m}$ ，並非理論上理想的對象(粒徑小於  $0.1 \mu\text{m}$ )。然而所配製的水性塗料在電鍍鋅鋼板上的塗膜實驗中，經鹽霧試驗仍有正面的結果：(1) 隨聚苯胺用量增加，防銹效果會有較佳的現象，顯示樹脂塗膜中的聚苯胺粒子確實有防銹功能。(2) 具有第二道封止塗覆的防銹效果會更好，可能是對聚苯胺產生封止效果或是膜厚阻絕層(barrier) (3) 防銹能力隨膜厚增加而增加，應是膜厚阻絕層(barrier) 因素所佔成分較大。

關鍵詞：聚苯胺；防銹性。

#### ABSTRACT

The water-borne coatings were prepared by mixing the polyaniline aqueous dispersion with latex. One coat method and the additional resin sealing method were used to prepare the coating sample, which were examined by salt spray test to study the anti-corrosion ability of polyaniline within the coating.

In spite of the particle size of polyaniline powder used are larger than  $4.5 \mu\text{m}$ , it is not a ideal theoretical particle size ( $<0.1 \mu\text{m}$ ), the performance of the coating on electrogalvanized steel show positive results in the salt spray test : (1) the anti-corrosion performance increase with the amount of polyaniline, show the polyaniline within resin coating do have the anti-corrosion ability; (2) better anti-corrosion effect resulted in the additional resin sealing method may be owing to the sealing effect or barrier effect; (3) the anti-corrosion performance will increase with the coating thickness, which should be caused by barrier effect.

Keywords: Polyaniline; Anti-corrosion.

## 1. 前言

Zipperling Kessler & Co. 與 GeoTech 分別推出含有聚苯胺水性懸浮分散液的防銹塗料，並宣稱具有相當優異的防銹性能<sup>[1,2]</sup>。因而引發我們的興趣，嘗試了解市售聚苯胺粉體在塗料中的防銹能力。

關於聚苯胺的防銹原理<sup>[3-6]</sup>，Zipperling 公司研究人員於 1993 年提出聚苯胺在金屬表面處理的防銹機構理論。聚苯胺塗膜與金屬(鐵)表面之間產生的雙重保護機制 (dual protective mechanism) 作用，即腐蝕電位飄移 (corrosion potential shift; ennobling) 以及氧化鐵鈍化膜的形成 (passivation)，而提供顯著的防銹效果。根據 R. Elsenbaumer et al. 的研究，在實驗室中量測腐蝕速率可降低達一萬分之一。

Zipperling 公司並提出具有商業價值的聚苯胺防銹塗料必須符合的條件<sup>[1]</sup>：

- \* 塗料需含有分散良好的聚苯胺，最大粒徑約70至100 nm之間。
- \* 必須能導電 (塗膜不導電將沒有 ennobling 和 passivation 的效果)。
- \* 聚苯胺塗膜必須良好的附著於金屬表面，尤其在腐蝕環境中。
- \* 塗料必須表現出金屬性質以將金屬表面貴金屬化 (to enoble)。
- \* 在整個底漆塗層 (primer volume) 中須都能提供化學活性。
- \* 底漆與完整塗料系統需具有化學及機械的安定性，介面黏著處也需要。
- \* 針對不同的應用及技術都需調整設計完整的塗料系統，因為單獨聚苯胺底漆本身在所有的應用場合中不一定會有最佳的性能表現。

在此評估研究中，對目前取得市售聚苯胺進行水性分散液的製備試驗，並以不同樹脂配比較配方製塗料進行塗膜性能評估試驗，以了解聚苯胺在防銹塗料中的防銹能力與可行性。

## 2. 實驗方法

實驗中所使用的聚苯胺粉體為鐮鉑鋰科技公司提供。配製塗料用的樹脂乳液有自行合成的酸性壓克力樹脂乳液 (P1) 與長興化工提供的改質壓克力樹脂乳液 (6133) 兩種。界面活性劑為 Polyoxyethylene Nonyl Phenyl Ether，中日合成化學。試驗用鋼板採用中鋼公司的冷軋鋼板與電鍍鋅鋼板。

製備聚苯胺水性分散液：秤 10 g 聚苯胺粉體，加入 90g 的 0.11wt% 界面活性劑溶液中，攪拌分散，然後以超音波震盪 20 分鐘。將分散液以滴管取一至二滴稀釋於 2 ml 水中，然後以 0.45  $\mu$ m filter 過濾。結果原先綠色透明分散液變成無色液體，且過濾液經 Capillary Hydrodynamic Fractionation (CHDF) 粒徑分析儀分析並無信號顯示，即分散粒子的粒徑大於 0.45  $\mu$ m。聚苯胺分散液在目視下，並無顆粒現象被觀察到，顯示分散相當均勻。雖然在靜置2天後有沉澱分層，但攪拌後仍可均勻分散，且無顆粒現象。因此採用此分散液繼續後續的塗料配製及其塗膜防銹性能觀察。

塗料配製的成份包括有聚苯胺水性分散液、樹脂乳液、以及硝酸溶液，配製過程中不斷的攪拌。塗膜製作時，第一道塗覆，以滴管吸取所配製的塗料滴於已清潔處理過的鋼片上，再以 5 號數塗覆棒壓緊拖過整個鋼片表面，然後將此試片置於定溫 110°C 的烘箱中放置 50 秒後取出。有些試驗為兩道塗覆，是在第一道塗膜上再以樹脂乳液進行第二道塗覆，第二道塗覆採 3 號塗覆棒，烘烤溫度及時間與第一道相同。

所得試片進行塗膜性能評估試驗。塗膜膜厚以 elcometer 測定。導電度根據 JIS C 2552，以層間阻抗儀測定層間電阻。防銹性採用鹽水噴霧試驗方法評估，JIS Z2371。

## 3. 結果與討論

根據 Wessling 的研究<sup>[3-5]</sup> 結果歸納，聚苯胺作為防銹塗料要發揮其防銹功能需要符合下列幾項條件：

- (1) 聚苯胺 (PAN) 粒徑最好小於 100 nm。

- (2) 聚苯胺與主體樹脂 (matrix resin) 需要有適當比例，以具有較佳的導電性質。而聚苯胺粒子的臨界體積濃度 (critical concentration) 約為 1 % 附近。
- (3) 塗膜中需保持為酸性環境，以維持聚苯胺處於安定金屬態(綠色)。

對於上述條件中，粒徑方面，我們所獲得市售聚苯胺的粒徑大於  $4.5 \mu\text{m}$ ，並不符合 Wessling 的論點，但我們仍進行試驗以了解相關現象。對於第 2 點，嘗試以酸性亞克力樹脂乳液作為主體樹脂，以不同搭配比例來檢視最後塗膜的導電性與防銹性能。而針對維持聚苯胺層的酸性環境條件，在製作塗膜時進行單層塗覆與第二層樹脂封止塗覆兩種方式，以作觀察比較。

首先，在冷軋鋼板底材上進行塗膜試驗比較，配方與試驗結果如表 1 與表 2 所示。表 1 與表 2 的主要差異在表 2 的第一層塗料中有多加硝酸成分，此為試圖增加第一層塗膜中的酸性以及與底材間的反應。實驗結果顯示不到 24 小時時間皆已全面嚴重生鏽。

然而將表 2 的塗料配方在電鍍鋅鋼板上塗覆，其防銹試驗結果卻大幅提昇，可達到 168 小時 (7 天) 無白銹產生，如表 3 所示。比較表 2 與表 3 的差異，除了底材不同外，塗膜的顏色有明顯的差異。在冷軋鋼板底材上所呈現的是微黃色，即聚苯胺已不處於導電金屬態；而電鍍鋅鋼板上則呈現微綠色，塗膜中的聚苯胺仍處於導電態；這也說明了表 1 與表 2 中的塗膜沒有防銹能力的原因。此現象顯示不同的底材對塗料的適合性有相當大的差異，若能調整塗料配方使得在冷軋鋼板底材上的塗膜仍保有導電金屬態的聚苯胺，應該就能呈現其防蝕能力。

表 3 中顯示防銹性會隨著聚苯胺分散液用量增加而增加，並且在達到 20% 以上時有較佳的防銹效果，此顯示樹脂塗膜中的聚苯胺粒子確實有防銹功能。另外，經過第二道封止塗覆的防銹效果更好，是封止效果或是增加塗膜厚度的膜厚阻絕層 (barrier) 效果所致，目前無法辨認。

表 4 的試驗與表 3 類似，其目的在於比較第一層塗膜厚度的影響。表 4 中的防銹實驗結果較令人意外，全面性較表 3 的結果差，可能是鹽霧試驗機條件異常或換機所致。但其結果仍顯示防銹能力隨膜厚增加而增加，同時經過第二道封止塗覆的效果也較佳，此情形應是膜厚阻絕層 (barrier) 因素所佔成分較大。

## 4. 結論

在本嘗試試驗中採用鐮鉑鋰科技的聚苯胺粉體進行防銹塗料配製與評估，其中市售的聚苯胺粉體粒徑大於  $4.5 \mu\text{m}$ ，並不是理論上理想的對象。然而所配製的水性塗料在電鍍鋅鋼板上的塗膜實驗中，獲得一些結果為：

- (1) 隨聚苯胺分散液用量增加，防銹效果會有較佳的現象，顯示樹脂塗膜中的聚苯胺粒子確實有防銹功能。
- (2) 具有第二道封止塗覆的防銹效果會更好，是封止效果或是膜厚阻絕層 (barrier) 效果所致，目前無法辨認。
- (3) 防銹能力隨膜厚增加而增加，此情形應是膜厚阻絕層 (barrier) 因素所佔成分較大。

以此嘗試試驗結果，初步證實文獻中所報導聚苯胺具有防銹功能。但是很遺憾的未能評估粒徑 100 nm 以下的聚苯胺分散液的表現；往後將尋求粒徑 100 nm 以下的聚苯胺分散液進行防蝕塗料研究，或許會有令人驚異的防蝕表現。

另外，針對不同底材，塗料塗膜與底材之間的搭配或反應，應與塗膜性能有相當大的關聯，含聚苯胺分散液的塗料配方設計應該是一極為重要的課題。

## 參考文獻

1. <http://www.ormecon.de/Products/PAni/passivation.en.html>, Technical information of Zipperling Kessler & Co., "PASSIVATION of

conventional metals with ORMECON (a polyaniline)"

2. <http://www.catize.com/products.html>, Technical information of Geo Tech., "CATIZE® COATING SYSTEM, Unprecedented Protection"
3. B. Wessling (Zipperling Kessler) PCT/EP 94/02023, priority June 1993; in the meantime issued in several countries, e.g. Japan JP-P 2536817; cf. also: B. Wessling, Adv. Mater., 6 (1994) 226
4. W. K. Lu, R. L. Elsenbaumer, and B. Wessling, Synth. Met., 71 (1995) pp. 2163-2166.
5. B. Wessling, Materials & Corrosion, 47 (1996) pp. 439-445.

收到日期：2003年7月25日

修訂日期：2003年10月7日

接受日期：2003年10月21日

表1. 聚苯胺塗料配方與塗膜性能（底材：冷軋鋼板）

Table 1. The polyaniline aqueous composition and the performance of the coating. (Cold-rolled steel plate)

試驗編號	A01	A02	A03	B01	B02	B03
第一道塗覆						
PAN分散液(g)	10	3	1	10	3	1
樹脂乳液(g)	20	20	20	20	20	20
樹脂乳液編號	P1	P1	P1	P1	P1	P1
第二道塗覆						
樹脂乳液編號	--	--	--	6133	6133	6133
塗膜光澤	略有光澤，似有條紋					
塗膜顏色	微黃	微黃	微黃	微黃	微黃	微黃
膜厚， $\mu\text{m}$	0.9	0.9	0.95	1.3	1.4	1.7
層間阻抗電流(A)	0.78	0.7	0.62	0.4	0.45	0.4
鹽霧試驗，20h	全面嚴重生鏽					

表2. 聚苯胺塗料配方與塗膜性能（底材：冷軋鋼板）

Table 2. The polyaniline aqueous composition and the performance of the coating. (Cold-rolled steel plate)

試驗編號	A11	A12	A13	B11	B12	B13
第一道塗覆						
PAN分散液(g)	10	6	2	10	6	2
N-1(g)	1	1	1	1	1	1
樹脂乳液(g)	19	23	27	19	23	27
樹脂乳液編號	P1	P1	P1	P1	P1	P1
第二道塗覆						
樹脂乳液編號	--	--	--	6133	6133	6133
塗膜光澤	亮	亮	亮	亮	亮	亮
塗膜顏色	微黃	微黃	微黃	微黃	微黃	微黃
膜厚， $\mu\text{m}$	1.1	1.4	1.0	1.4	1.7	1.6
層間阻抗電流(A)	0.37	0.33	0.40	0.30	0.28	0.28
鹽霧試驗，24h	全面嚴重生鏽					

表3. 聚苯胺塗料配方與塗膜性能（底材：電鍍鋅鋼板）

Table 3. The polyaniline aqueous composition and the performance of the coating. (Electroplated steel plate)

試驗編號	A21	A22	A23	B21	B22	B23
第一道塗覆						
PAN 分散液 (g)	10	6	2	10	6	2
N-1 (g)	1	1	1	1	1	1
樹脂乳液 (g)	19	23	27	19	23	27
樹脂乳液編號	P1	P1	P1	P1	P1	P1
第二道塗覆						
樹脂乳液編號	--	--	--	6133	6133	6133
塗膜光澤	亮	亮	亮	亮	亮	亮
塗膜顏色	微綠	微綠	微綠	微綠	微綠	微綠
膜厚, $\mu\text{m}$	0.98	1.1	1.1	1.3	1.4	1.8
層間阻抗電流(A)	0.65	0.70	0.68	0.44	0.5	0.5
鹽霧試驗, 72h	0	0	20%	0	0	0
鹽霧試驗, 120h	0	0	25%	0	0	0
鹽霧試驗, 168h	3%	5%	50%	0	0	5%
鹽霧試驗, 240h	20%	15%	70%	30%	30%	50%
鹽霧試驗, 264h	50%	30%	95%	50%	50%	70%

表4. 聚苯胺塗料配方與塗膜性能（底材：電鍍鋅鋼板）

Table 4. The polyaniline aqueous composition and the performance of the coating. (Electroplated steel plate)

試驗編號	A31	A32	A33	B31	B32	B33
第一道塗覆						
塗覆棒	#3	#5	#9	#3	#5	#9
PAN 分散液 (g)	8	8	8	8	8	8
N-1 (g)	1	1	1	1	1	1
樹脂乳液 (g)	21	21	21	21	21	21
樹脂乳液編號	P1	P1	P1	P1	P1	P1
第二道塗覆						
樹脂乳液編號	--	--	--	6133	6133	6133
塗膜光澤	亮	亮	亮	亮	亮	亮
塗膜顏色	微綠	微綠	微綠	微綠	微綠	微綠
膜厚, $\mu\text{m}$	0.53	0.87	1.8	0.7	1.3	2.1
層間阻抗電流(A)	0.72	0.60	0.27	0.63	0.49	0.19
鹽霧試驗, 75h	60%	0%	0%	0%	0%	0%
鹽霧試驗, 99h	90%	20%	0%	30%	5%	0%
鹽霧試驗, 123h	95%	50%	30%	70%	40%	20%
鹽霧試驗, 147h	100%	90%	60%	90%	80%	50%

