

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.008

聚吡咯 / 纳米 ZnO 复合材料制备及其防腐性能研究^{*}

王发龙¹, 郑燕升^{1,2}, 莫春燕¹, 胡传波¹, 莫倩¹

(1. 广西科技大学生物与化学工程学院, 广西柳州 545006; 2. 广西科技大学鹿山学院, 广西柳州 545616)

摘要: 在纳米 ZnO 粒子存在的情况下, 以吡咯单体为原料, 对甲苯磺酸为掺杂剂, 三氯化铁为氧化剂, 采用化学氧化法制备了聚吡咯 (PPy) / 纳米 ZnO 复合物。采用扫描电子显微镜、紫外可见分光光度计和傅立叶变换红外光谱仪对复合物进行形貌观察和结构表征。分别以 PPy 和 PPy / 纳米 ZnO 复合物为填料, 加入到聚氨酯 (PUR) 涂层中, 再涂覆于碳钢片表面, 之后浸泡在 3.5% NaCl 溶液中, 通过开路电位、极化曲线和交流阻抗研究涂层的防腐性能。结果表明, 含有 PPy / 纳米 ZnO 复合物的 PUR 涂层耐腐蚀效果优于 PUR / PPy 涂层。

关键词: 聚吡咯; 复合材料; 纳米粒子; 交流阻抗

中图分类号: TQ317.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)01-0035-04

Preparation of Polypyrrole / Nano-ZnO Composite and Study of Its Anticorrosive Performance

Wang Falong¹, Zheng Yansheng^{1,2}, Mo Chunyan¹, Hu Chuanbo¹, Mo Qian¹

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China;

2. Lushan College of Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545616, China)

Abstract: In the presence of nano-ZnO, with pyrrole monomer as raw materials, p-toluenesulfonic acid as dopant, iron trichloride as oxidant, polypyrrole / nano-ZnO composite was prepared by chemical oxidation polymerization. The morphology and structure of polypyrrole / nano-ZnO composite was characterized by scanning electron microscopy, UV-vis spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. The carbon steel was coated by polyurethane with adding polypyrrole and polypyrrole / nano-ZnO as filler respectively, and was soaked in mass fraction of 3.5% NaCl solution. The anticorrosive performance of the coating was researched with open circuit potential, polarization curves and alternating current impedance. The results indicate that the anticorrosive performance of polypyrrole / nano-ZnO₂ composite coating is optimum, followed by polyurethane / polypyrrole composite coating.

Keywords: polypyrrole; composite; nanoparticle; alternating current impedance

金属腐蚀是全球性的问题^[1], 它不仅造成资源的浪费, 也严重影响了人类的生活^[2]。因此, 研发环境友好型防腐材料, 必然成为防腐领域的趋势, 而聚合物基防腐材料是使用最广泛的新型技术。

聚吡咯 (PPy) 具有大共轭 π 键结构, 具备导电率高、稳定性好和氧化电位低、安全无毒以及合成工艺简单等优点, 自上世纪 90 年代开始, 已成为金属防腐领域中研究的重点之一。但是 PPy 难溶、延展性差, 为了实现商业化应用, 将 PPy 与纳米粒子复合, 制备的复合材料不仅具有高导电性能, 同时改善了延展性能, 还赋予其纳米粒子以特殊性能^[3-4]。

笔者以 FeCl₃ 为氧化剂, 在纳米粒子 ZnO 存在的情况下, 以化学氧化聚合法制备 PPy / 纳米 ZnO 核-壳结构的复合物, 将复合物分散在聚氨酯 (PUR) 中制备复合涂层, 再涂覆在碳钢片表面, 通过

电化学测试, 研究 PPy / ZnO 复合材料的防腐性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

吡咯: 分析纯, 萨恩化学技术 (上海) 有限公司;

FeCl₃: 分析纯, 台山市粤侨试剂塑料有限公司;

对甲苯磺酸: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

NaCl、丙酮: 分析纯, 西陇化工股份有限公司;

甲醇: 分析纯, 广州化学试剂厂;

无水乙醇: 分析纯, 成都科龙化工试剂厂;

纳米 ZnO: 粒径 50 nm, 天津市致远化学试剂

^{*} 广西教育厅科研项目 (2014GXNSA013134)

联系人: 王发龙, 硕士, 主要从事有机 / 无机复合材料研究

收稿日期: 2014-10-28

有限公司;

双组分铜粉导电胶:武汉双键开姆密封材料有限公司;

去离子水:自制。

1.2 主要仪器及设备

精密增力电动搅拌器:JJ-1型,常州国华电器有限公司;

循环水式真空泵:SHZ-D(Ⅲ)型,河南巩义市予华仪器有限公司;

全自动新型鼓风干燥箱:ZFD-A5040型,上海智城分析仪器制造有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N型,日本HITACHI公司;

紫外可见分光光度计:UV-2102PC型,尤尼柯(上海)仪器有限公司;

X射线衍射仪:DX-2007型,上海精密仪器仪表有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet380型,美国Thermo Fisher公司;

电化学测试仪:CHI660D型,上海辰华仪器有限公司。

1.3 PPy/纳米ZnO复合物的制备

吡咯减压蒸馏后,于0~4℃保存待用。量取6.92 mL吡咯于烧杯中,加入50 mL蒸馏水搅拌均匀乳液。量取12.90 g对甲苯磺酸溶解于50 mL蒸馏水中,搅拌溶解。将上述两种溶液混合均匀后,加入适量纳米ZnO,超声分散15 min。再将混合溶液加入500 mL三颈烧瓶中,0℃条件下磁力搅拌10 min。将8.11 g FeCl₃溶解于50 mL蒸馏水中,待充分溶解后逐滴加入混合液中,大约滴加1.5 h后,于冰浴条件下持续5 h。反应结束后,真空抽滤,先用甲醇洗涤2~3次,再用去离子水洗涤2~3次,于60℃干燥12 h。

1.4 试样的处理和涂层的制备

碳钢试样为成膜基体,用金刚砂纸将其表面打磨成镜面。把碳钢试样浸泡于适量的丙酮和乙醇的混合溶液中,在超声30 min后,用去离子水淋洗3~4次,于室温下干燥待用。用铜粉导电胶在碳钢试样上端接上银丝线,置于干燥箱中于60℃下干燥12 h,使导电胶凝固,以确保银丝线焊接牢固。

取PPy/纳米ZnO复合物0.1 g,加入PUR 5.0 g和固化剂10.0 g,超声分散15 min,保证分散均匀,得到PUR/PPy/纳米ZnO涂层。以同样的

方法制备PUR/PPy涂层,待复合涂层呈现粘稠状时,涂刷于碳钢表面。

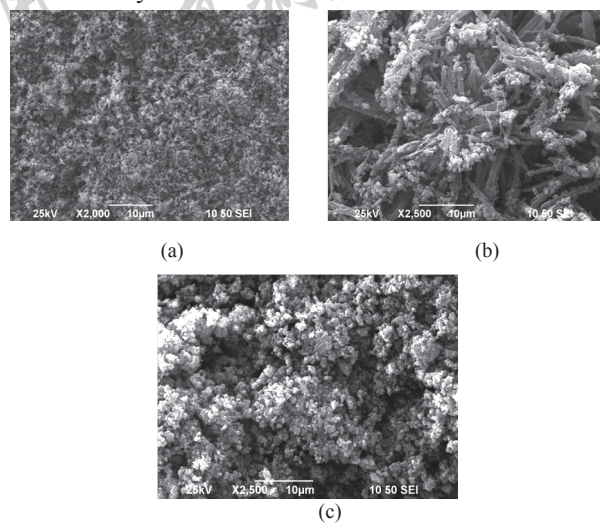
1.5 性能测试

采用SEM对制备PPy和PPy/纳米ZnO复合物进行形貌观察;分别将其溶解于蒸馏水中,用紫外可见分光光度计测定其紫外光谱;采用溴化钾压片法,用FTIR仪测定其红外光谱;采用三电极体系,以饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,碳钢片为工作电极,研究涂层在质量浓度为3.5% NaCl溶液的电化学行为。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

图1为纳米ZnO, PPy, PPy/纳米ZnO复合物的SEM图。通过图像对比可以看出,图1a为大小均匀颗粒,图1b为不规则的形状团聚体,且具有一定空隙。而加入纳米ZnO粒子的PPy复合物,明显缩小了PPy间的空隙,且可以看到其表面有一层薄膜,证明PPy/纳米ZnO复合物形成^[5]。



a—纳米ZnO; b—PPy; c—PPy/纳米ZnO复合物

图1 纳米ZnO, PPy及PPy/纳米ZnO复合物的SEM照片

2.2 紫外-可见光谱分析

图2为PPy与PPy/ZnO复合物的紫外-可见光谱图。

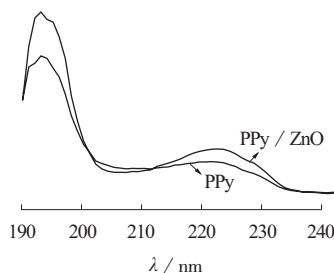


图2 PPy及PPy/纳米ZnO复合物的紫外-可见光谱

从图 2 可以看出, PPy 和 PPy/ZnO 复合物的特征吸收峰极为相似。它们分别在 192, 193 nm 处各有一条强吸收峰, 在 221, 222 nm 处各有一条宽且弱的吸收峰。这两种峰分别源于 PPy 的吡咯环 N 原子与 C 原子的 $n-\sigma^*$ 吸收, 以及对甲苯磺酸的苯环 $\pi-\pi^*$ 吸收^[6]。虽然两物质的特征吸收峰峰形相似, 但是 PPy/ZnO 复合物的吸收强度较强, 可能是加入纳米 ZnO 粒子使 PPy 和纳米粒子相互作用, 影响了 PPy 分子链的共轭程度。

2.3 FTIR 分析

图 3 为 PPy 及 PPy/纳米 ZnO 复合物的 FTIR 谱图。从图 3 可以看出, PPy 的特征吸收峰在波数为 3454 cm^{-1} 处为 N—H 键的伸缩振动, 1550 cm^{-1} 处为吡咯环 C=C 键伸缩振动, 933 cm^{-1} 为吡咯环面外 C—H 弯曲振动, 780 cm^{-1} 处为吡咯环面内 C—H 弯曲振动。另外在 1033 cm^{-1} 和 1446 cm^{-1} 处为掺杂的对甲苯磺酸的磺酸基和苯环的 C=C 键的吸收峰^[7-9]。PPy/纳米 ZnO 复合物在波数 $3432, 1543, 1433, 1028, 920, 758, 550\text{ cm}^{-1}$ 处存在特征吸收峰, 与 PPy 的曲线相比有轻微移动, 说明 PPy 与纳米 ZnO 粒子间可能存在类似氢键的相互作用。纳米 ZnO 粒子的吸收峰一般出现在 $300\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内, PPy/纳米 ZnO 复合物在 550 cm^{-1} 处存在吸收峰, 而 PPy 曲线中并未出现。

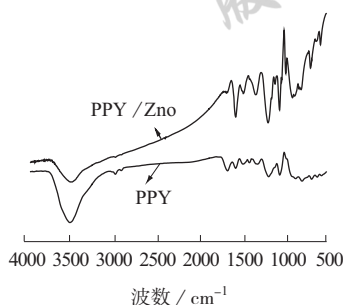
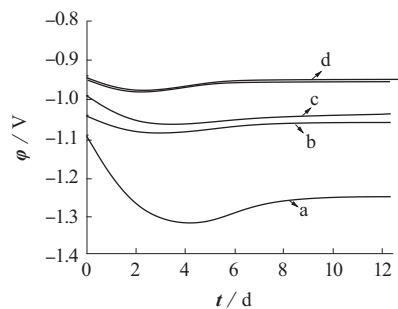


图 3 PPy 及 PPy/纳米 ZnO 复合物的 FTIR 谱图

2.4 开路电位测试

图 4 为分别涂有 PUR/PPy/ZnO, PUR/PPy 和 PUR 涂层的碳钢片、裸钢片浸泡在 3.5% NaCl 溶液中的开路电位与浸泡时间的关系图。在浸泡初期, 4 种碳钢试样的开路电位 (ϕ) 均下降。浸泡时间增加后, 开路电位均缓慢向阳极的方向移动。PUR/PPy/ZnO 涂层碳钢试样的开路电位值最大, 向阳极方向移动明显; 由于纳米 ZnO 粒子的加入, 可以提高涂层对腐蚀液的屏蔽作用, 同时加强 PPy 分子对金属的阳极保护作用, 从而增强耐腐蚀能力^[10-11]。

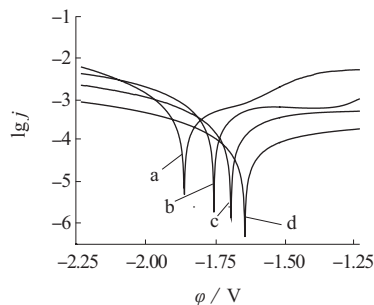


a—裸钢; b—PUR; c—PUR/PPy; d—PUR/PPy/ZnO

图 4 不同碳钢试样的开路电位与浸泡时间的关系

2.5 极化曲线测试

图 5 为分别涂有 PUR/PPy/ZnO, PUR/PPy 和 PUR 涂层的碳钢片、裸钢片浸泡在 3.5% NaCl 溶液中一定时间后的极化曲线。表 1 为直线外推法算得的腐蚀电位即开路电位 (ϕ)、腐蚀电流密度 (j) 以及腐蚀速率 (V)。结合图表分析, 分别含有 PUR/PPy/ZnO, PUR/PPy 和 PUR 涂层的碳钢片与裸钢片对比, 耐腐蚀性能明显提高^[12]。PUR/PPy/ZnO 涂层比裸钢片正移了 210 mV; PUR/PPy 涂层比裸钢片正移了 160 mV; PUR 涂层比裸钢片正移了 100 mV; 腐蚀电流密度与裸钢片相比, 均呈下降趋势。PUR/PPy/ZnO 涂层的腐蚀电位最大, 腐蚀电流密度最小, 故腐蚀速率最小。PPy 可以与纳米 ZnO 相互作用, 增强其对腐蚀介质的屏蔽效应, 并加强 PPy 分子的防腐性能^[13]。



a—裸钢; b—PUR; c—PUR/PPy; d—PUR/PPy/ZnO

图 5 不同碳钢试样的极化曲线

表 1 不同碳钢试样的腐蚀电位、腐蚀电流密度以及腐蚀速率

涂层	ϕ/V	$j/(A \cdot cm^{-2})$	$V/(mm \cdot a^{-1})$
无	-1.86	1.75×10^{-4}	2.05
PUR	-1.76	6.80×10^{-5}	7.96×10^{-1}
PUR/PPy	-1.70	3.80×10^{-5}	4.45×10^{-1}
PUR/PPy/ZnO	-1.65	8.18×10^{-6}	9.57×10^{-2}

2.6 交流阻抗测试

图 6 为分别涂有 PUR/PPy/ZnO, PUR/PPy 和 PUR 涂层的碳钢片与裸钢片浸泡在 3.5% NaCl 溶液中一定时间后的交流阻抗虚部 ($-Z''$) 对交流阻

抗实部 (z') 的 Nyquist 图。

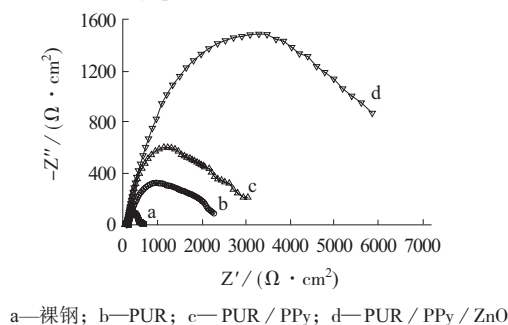


图 6 不同碳钢试样的交流阻抗 Nyquist 图

从图 6 可以发现,各种碳钢试样的容抗弧均呈圆弧状, PUR/PPy/ZnO 涂层的碳钢片的阻抗值和容抗弧半径最大,其次是含 PUR/PPy 涂层的碳钢片,而裸钢片的数值最小。结果表明,在腐蚀液中, PUR/PPy/ZnO 涂层的碳钢片的腐蚀阻力最大,电解质溶液浸入阻碍作用大,其防腐效果最佳;对于无涂层的裸钢片,电解质溶液迅速浸入金属,阻碍作用小,容易被腐蚀; PUR 涂层由于 PUR 本身具有一定防腐性能,故其阻抗值和容抗弧半径大于裸钢片; PPy/PUR 涂层的防腐效果介于 PUR/PPy/ZnO 涂层和 PUR 涂层之间。由此可见,加入纳米 ZnO 粒子后, PPy 与其相互作用,形成致密的结构,使得涂层的黏附力增强^[14-16]。

3 结论

在冰浴条件下,通过化学氧化法制备得 PPy/纳米 ZnO 复合物,通过 SEM、紫外-可见光谱、FTIR 等表征发现, PPy 包覆在纳米 ZnO 颗粒的表面,形成致密的核-壳结构。将复合物与 PUR 均匀混合所得复合涂层,涂覆于碳钢片表面,采用三电极体系,研究涂层的电化学腐蚀行为。结果发现,含有 PPy/纳米 ZnO 复合物涂层的腐蚀电位为 1.65 V,腐蚀电流密度为 $8.18 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,与含 PPy 的涂层相比电位上升了 50 mV,腐蚀电流密度降低了 $2.982 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。因此, PUR/PPy/ZnO 涂层比 PUR/PPy 涂层具有更好的防腐性能。

参考文献

- [1] Hosseini M G, Sabouri M, Shahrabi T. Corrosion protection of mild steel by polypyrrole phosphate composite coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60(3):178-185.
- [2] Peng C W, Chang K C, Weng C J, et al. Nano-casting technique to prepare polyaniline surface with biomimetic superhydrophobic structures for anticorrosion application[J]. Electrochimica Acta, 2013, 95(15):192-199.
- [3] Boukerma K, Piquemal J Y, Chehimi M M, et al. Synthesis and interfacial properties of montmorillonite / polypyrrole nanocomposites[J]. Polymer, 2006, 47(2):569-576.
- [4] Ren Xiangzhong, Zhao Qi, Liu Jianhong, et al. Preparation of polypyrrole nanoparticles in reverse micelle and its application to glucose biosensor[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008, 8(5):2 643-2 646.
- [5] Deivanayagi S, Ponnuswamy V, Mariappan R, et al. Synthesis and characterization of polypyrrole / TiO₂ composites by chemical oxidative method[J]. Optik International Journal for Light and Electron Optics, 2013, 124(12):1 089-1 091.
- [6] Chougule M A, Dalavi D S, Mali S, et al. Novel method for fabrication of room temperature polypyrrole-ZnO nanocomposite NO₂ sensor[J]. Measurement, 2012, 45(8):1 989-1 996.
- [7] Piewnuan C, Wootthikanokkhan J, Ngaotrakanwiwatt P, et al. Preparation of TiO₂ / (TiO₂-V₂O₅) / polypyrrole nanocomposites and a study on catalytic activities of the hybrid materials under UV / Visible light and in the dark[J]. Suerlattices and Microstructures, 2014, 75:105-117.
- [8] Elyashevich G K, Rosova E Y, Sidorovich A V, et al. The effect of a polypyrrole coating on the thermal stability of microporous polyethylene membranes[J]. European Polymer Journal, 2003, 39(4):647-654.
- [9] Ozoner S K. Poly(glycidyl methacrylate-co-3-thienyl-methylmethacrylate) based working electrodes for hydrogen peroxide biosensing[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2012, 87(1):146-152.
- [10] Rahman S U. Corrosion protection of steel by catalyzed polypyrrole films[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(8-9):3 035-3 042.
- [11] Truong V T, Lai P K, Moore B T, et al. Corrosion protection of magnesium by electroactive polypyrrole / paint coatings[J]. Synthetic Metals, 2000, 110(1):7-15.
- [12] Sheng Nan, Lei Yanhua, Hyonoo Atsushi, et al. Improvement of polypyrrole films for corrosion protection of zinc-coated AZ91D alloy[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(11):1 724-1 734.
- [13] Lei Yanhua, Sheng Nan, Hyonoo Atsushi, et al. Effect of benzotriazole (BTA) addition on Polypyrrole film formation on copper and its corrosion protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(2):339-346.
- [14] Yeganeh M, Saremi M, Rezaeyan H, et al. Corrosion inhibition of steel using mesoporous silica nanocontainers incorporated in the polypyrrole[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(9):1 428-1 435.
- [15] Saremi M, Yeganeh M. Application of mesoporous silica nanocontainers as smart host of corrosion inhibitor in polypyrrole coatings[J]. Corrosion Science, 2014, 86:159-170.
- [16] Zhang T, Zeng C L. Corrosion protection of 1Cr18Ni9Ti stainless steel by polypyrrole coatings in HCl aqueous solution[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(24):4 712-4 727.