

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.027

聚吡咯复合材料研究进展*

郑燕升^{1,2},王发龙¹,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:介绍了聚吡咯(PPy)防腐机理,从PPy/无机化合物纳米复合材料、PPy/金属单质纳米复合材料、PPy/有机化合物复合材料三个方面综述了PPy复合材料的最新研究进展,并介绍了其在金属防腐领域的应用。对PPy复合材料的研究前景进行了展望。

关键词:聚吡咯; 复合材料; 金属; 防腐

中图分类号: TB37 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0116-04

Research Progress of Polypyrrole Composites

Zheng Yansheng^{1,2}, Wang Falong¹, 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: The polypyrrole(PPy) anticorrosive mechanism was introduced, the latest research progress of PPy composites from PPy/inorganic nanocomposites, PPy/metal nanocomposites, PPy/organic compound composites three aspects was summarized. The application of PPy nanocomposites in metal corrosion was introduced. The future of PPy composites was prospected.

Keywords: polypyrrole; composites; metal; corrosion prevention

导电高聚物作为一种新型复合材料,它的导电性介于半导体和金属之间,甚至可与金属媲美。自上世纪90年代以来,导电高聚物已成为防腐领域技术上的研究方向,自从美国 Los Alamos National Laboratory 和德国 BASF 公司将其成功地应用到火箭发射架后,更加刺激了导电高聚物作为新型防腐材料的研制与开发。

在导电高分子材料中,聚吡咯(PPy)具有大共轭 π 键结构,具备稳定性好、导电率高和氧化电位低以及合成工艺简单、安全无毒等优点,其应用领域不仅涉及传统的导电、光电材料、聚合物电池等领域^[1-4],而且在防腐领域也显示出广阔的应用前景^[5]。笔者着重从PPy复合材料的金属防腐领域进行综述。

1 PPy防腐机理

PPy导电膜层具有导电性、环境稳定性以及可逆的氧化还原性等物理与化学性能,它能有效地把金属腐蚀限制在膜基界面上,从而改变金属的腐蚀电位,使金属表面活性钝化进而起到防腐的效果。由于PPy膜对金属可产生钝化和屏蔽作用,故能提高金属基体表面的腐蚀电位,降低其腐蚀速率。

PPy的防腐机理是许多研究者的重点研究方向,其主要包括4个方面:(1)屏蔽作用。将PPy涂层覆盖在金属的表面,可有效阻止腐蚀性物质与其接触,从而起到屏蔽的作用。有

机物涂层对金属的防腐作用,通常是通过普通的机械屏蔽作用来实现的,同样PPy膜也能够为金属提供一定程度的机械屏蔽作用;(2)钝化作用。导电聚合物涂层的膜层电位低于金属,从而阻止了电化学过程的进行,降低了金属的腐蚀速率。聚合物较金属更易被氧化,当形成的氧化物难溶时,其防腐性能就更好;(3)阳极保护作用。高分子导电聚合物在金属的表面发生反应,使得导电聚合物比金属的氧化电位更高。金属表面与高分子反应形成的钝化层,改变了金属表面的氧化电位,形成阻挡层,导电聚合物这种以阳极形式来保护金属的方式,称为阳极保护作用。PPy涂层具有阳极保护作用主要的原因是:在一定环境中电解液到达金属表面时,涂层与金属之间产生电偶效应,进而释放出掺杂阴离子发生还原反应,促使金属表面发生氧化反应而形成钝化层^[6];(4)缓蚀剂作用。研究发现,吡咯及其吡咯衍生物均具有一定的缓蚀作用。L. E. Stupnisek等^[7]研究了吡咯衍生物对碳钢片的HCl溶液的缓蚀性能,发现吡咯单体和聚合物膜均具有良好的金属缓蚀作用。近年来的研究发现,PPy膜涂层中掺杂的阴离子同样具有良好的金属缓蚀效果。当涂有PPy薄膜的金属浸泡到腐蚀的环境中后,PPy释放出的掺杂阴离子聚

* 广西教育厅科研项目(2014GXNSA013134)

联系人: 郑燕升,教授,主要从事有机/无机复合材料的研究

收稿日期: 2014-06-05

集在金属与 PPy 薄膜之间的界面内,从而达到防腐效果。

2 各类 PPy 复合材料

2.1 PPy / 无机化合物纳米复合材料

无机化合物纳米粒子掺杂导电高聚物制备的复合材料,不但解决了导电聚合物的应用性问题,而且还集高分子导电性和纳米颗粒的功能性于一体。这种复合材料应用前景非常广阔,因此有机 / 无机化合物纳米复合材料迅速地成为复合材料领域的重点研究方向之一^[8]。

N. Murillo 等^[9]首先在不同温度及表面活性浓度下采用微乳液法制备出尖晶石铁酸钴 (CoFe_2O_4),然后再将 PPy 包覆在铁酸盐的表面制成 PPy / CoFe_2O_4 纳米复合材料。复合材料中 CoFe_2O_4 纳米粒子大小为 3 ~ 30 nm,当粒径低于 20 nm 时,复合材料表现出超顺磁性。PPy 在其表面形成了一层导电外壳,提高了导电性能。

万梅香等^[10-11]先采用 FeCl_3 或 FeCl_2 的混合物作为原料,制备出纳米级 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 颗粒,再将吡咯单体与其均匀混合,当吡咯单体吸附在 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 纳米粒子表面后,利用 FeCl_3 将吡咯氧化,并以对甲苯磺酸为掺杂剂,经吡咯单体的自组装,将 PPy 聚合于 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 纳米粒子表面,制备得具有电磁性的 PPy / $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 PPy / Fe_3O_4 复合材料。

M. Mallouki 等^[12-13]以侧甲苯磺酸盐为掺杂剂,在 Fe_2O_3 胶体溶液中进行吡咯单体的化学氧化聚合,并在不同温度下制备得 PPy / Fe_2O_3 纳米复合材料。所得复合材料的粒子尺寸为 25 ~ 50 nm,且导电率高达 56.6 S/cm。研究表明,用该复合材料制备的电极具有较大的电容量,且高达 53 A · h/kg,并且稳定性良好,其商业价值极为可观。此外,该研究团队采用同样的方法在离子液体状态下制备了 PPy / Fe_2O_3 纳米复合材料,通过改变其微孔大小和纳米粒子的表面积,使得该复合材料的电荷存贮能力提高到 72 mA · h/g。

K. Boukema 等^[14]采用原位插层聚合法,以过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 为氧化剂,制备了 PPy / 蒙脱土 (MMT) 纳米复合材料。研究发现,复合材料的电导率与 PPy 的含量成正比关系,当 PPy 的质量分数大于 21.4%,电导率趋于最大值 1×10^{-3} S/cm。透射电子显微镜 (TEM) 照片见图 1。

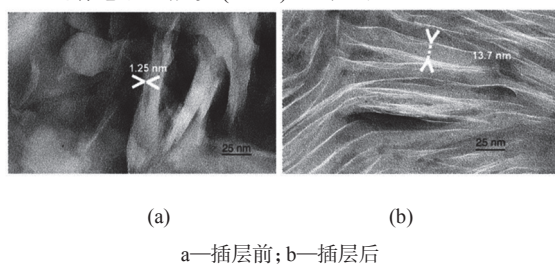


图 1 纳米 MMT 插层前后 PPy 材料 TEM 照片

由图 1 可知,质量分数为 10.8% 的吡咯插层后能使

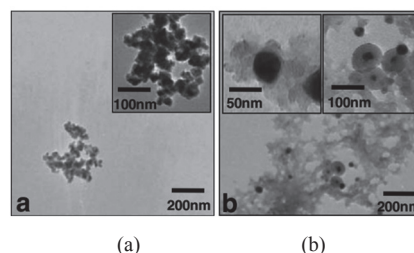
MMT 层间距由 1.25 nm 增大到 13.70 nm, MMT 的结构发生明显的改变,该复合材料的导电能力有较大提升。

2.2 PPy / 金属单质纳米复合材料

金属纳米粒子在空气中很容易被氧化^[15],通过在其表面包覆高聚物,不仅可以有效避免其与空气接触,增强其稳定性,从而保持金属纳米粒子的导电性能,还可以改善高聚物的强度和加工性能。金属纳米粒子具有较大的比表面积以及小尺寸效应等性质,将 PPy 与其共混复合,所制备的复合材料兼具 PPy 和纳米级金属粒子两者的性质,在电磁材料、传感器以及防腐材料等方面有较好的应用前景。

Sun Lobo 等^[16]采用微乳液聚合的方法,以 HAuCl_4 作氧化剂,在十二烷基硫酸钠和正戊醇的水溶液中,制备了 PPy / Au 纳米复合材料。研究发现,制得的复合粒子为一个四面体结构,平均边长为 80 ~ 100 nm。复合材料的电导率为 (12.6 ± 0.06) S/cm,可达纯 PPy 的 4 倍。

Y. Kobayashi 等^[17]在十二烷基苯磺酸钠和柠檬酸的水溶液中,先以水合肼为还原剂制备了铜纳米胶体。然后在胶体溶液中以双氧水为氧化剂,采用化学氧化法将吡咯氧化成 PPy 制备了 PPy / Cu 核壳结构的复合材料。用扫描电子显微镜 (SEM),差示扫描量热 (DSC) 仪等对产物进行形貌观察和结构表征,发现 PPy 的包覆厚度为 10 ~ 30 nm,金属纳米粒子的直径为 (27.6 ± 11.1) nm (如图 2)。放置一段时间后,通过 X 射线衍射 (XRD) 测试表明,PPy 包覆的 Cu 纳米粒子未被氧化。



a—Cu 纳米颗粒; b—PPy / Cu 纳米颗粒

图 2 PPy / Cu 及 Cu 纳米粒子的 SEM 照片

安静等^[18]以硝酸银和吡咯为原料,在聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 的水溶液中采用一步法制备 PPy / Ag 纳米复合材料,运用 SEM, XRD 等手段对纳米微球进行了表征,结果发现得到的复合粒子具有棒状结构,且银粒子被包裹在 PPy 中。同时银纳米粒子的晶型结构为面心立方。当吡咯单体与硝酸银的物质的量比为 0.9 : 1,所得复合材料的稳定性最佳。

Wang Shibin 等^[19]在不同温度下采用一步水热反应法合成尺寸均一的 PPy / Ag 纳米粒子。通过 SEM 和 TEM, XRD 仪和拉曼光谱对纳米颗粒的形态和结构进行研究发现,PPy 包覆层厚度约为 20 nm, Ag 粒子直径约为 120 nm (如图 3),反应条件对粒子的大小和形貌都有一定的

影响,同时 PPy 层的包覆阻止了 Ag 纳米粒子的团聚,保持金属粒子的稳定性。

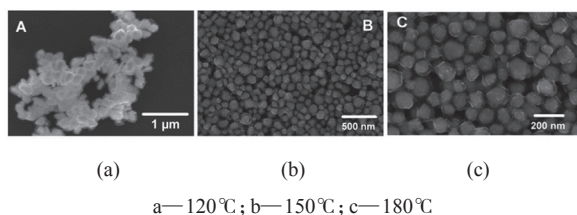


图3 不同温度制备的 PPy/Ag 复合粒子 SEM 照片

2.3 PPy/有机化合物复合材料

PPy 既不溶而又难熔,故其加工生产方面存在很大困难,然而合成它的原料成本又相对较高,更加阻碍了它的工业用途。将吡咯单体与有机化合物进行化学共聚可克服上述困难。共聚是改性高分子的传统方法,它可使高分子链中含有两种及以上的重复单元链,增加复合物中聚合物种类,因此复合物综合了不同单体性能,增加了材料的应用价值。

冷翠婷等^[20]采用原位吸聚合法,以 FeCl_3 为氧化剂,在有机硅聚氨酯乳胶表面制备了 PPy/有机硅聚氨酯乳胶复合材料。研究发现,该复合材料不仅具有有机硅聚氨酯乳胶粒子的力学和物理性质,又具有较好的导电性能。有机硅聚氨酯乳胶中的 Si 与 PPy 产生的协同效应,有利于维持各聚合物间互通导电构型的稳定性,并在有机硅聚氨酯乳胶表面形成连续核壳型导电聚合物,从而明显提高其导电率。

刘建华等^[21]以过硫酸铵 (APS) 为氧化剂, β -萘磺酸 (β -NSA) 为掺杂剂,用化学氧化法合成了 PPy/聚苯胺复合材料。采用 SEM, XRD 等方法研究其形貌和结构,结果表明,PPy/聚苯胺微管直径为 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$, 长度为 $4 \sim 8 \mu\text{m}$ 。进一步研究表明,当吡咯/苯胺投入比为 1:3、苯胺加入速度为 1 滴/min、APS 滴加速度为 0.5 滴/min、 β -NSA 浓度为 0.6 mol/L 时,制备的复合材料稳定性最佳。

林生岭等^[22]以对甲基苯磺酸钠为掺杂剂,过硫酸铵为氧化剂制备了 PPy/聚乙烯醇 (PVAL) 复合材料。研究发现复合材料形貌规整,且颗粒为纳米级。PVAL 的改性和对甲基苯磺酸钠的掺杂对复合材料电导率的提高具有重要作用,经循环伏安测试表明,复合材料具有较好的电化学性能。

P. O. Walaiporn 等^[23]以 FeCl_3 为氧化剂,采用原位化学聚合法 PPy 沉积到聚乳酸 (PLA) 表面,制备了 PPy/PLA 复合材料。PLA 的表面用等离子体处理后,会促使含氧基团的形成,进一步增加 PLA 的亲水性,使 PPy 和 PLA 的复合效果更好。研究发现 PPy 和 FeCl_3 的浓度、聚合反应的时间均对复合材料的导电性有一定的影响。

3 PPy 复合材料在金属防腐蚀方面的应用

一般由于含水介质或非水介质存在,金属材料容易受

到电化学或化学作用,从而氧化转变成新相,此过程为金属腐蚀过程^[24]。研究者认为,如果在金属的表面涂高分子导电聚合物膜,可以提高金属的腐蚀电位,达到缓解金属腐蚀的作用,研究发现 PPy 可以达到这一效果。PPy 复合材料涂层与无机膜层相对比,具有均匀性好、与基体结合强度高、抗点蚀能力强等明显优势,故 PPy 在防腐蚀领域的应用价值非常大。

PPy 具有氧化还原性,它可以在氧化还原状态间进行一系列的可逆转换,可以与金属的表面发生反应,因此它可作为金属防腐涂层,并且经研究证明,PPy 属于金属防腐的环境友好性防腐涂层^[25]。由于 PPy 在众多领域均表现出良好的防腐效果,很多学者都对其进行了深入研究^[26-28]。

路亮等^[29]以环氧树脂为成膜物质,以 $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 为氧化体系,采用化学氧化法制备了 PPy/环氧树脂复合材料涂层,并研究了涂层在 NaCl 溶液中的防腐性能。研究表明,合成的 PPy 为尺寸均一的纳米微球,并提高了复合涂层的腐蚀电位,降低了腐蚀电流,并且 PPy 质量分数为 0.6% 时,其防腐性能最佳。

冯宜绥等^[30]以 FeCl_3 为氧化剂,在水溶液中通过原位化学氧化法制备了片状 PPy/蛭石导电复合材料,对材料进行分析 and 表征。结果表明,该复合材料的电导率高达 50 S/cm ,并且具有较好的热稳定性。PPy 包覆在蛭石表面,材料呈现蛭石特殊的片层结构,这对于用作导电防腐材料十分有利。

4 结语

PPy 具有优良的防腐性能,但也存在经济成本高、不易溶解、加工性能不理想等缺点,这使得用纯 PPy 直接作为防腐材料存在较大的困难。因此可以考虑将无机纳米粒子或高聚物与 PPy 复合,或将复合材料再与常规涂料共混,然后涂覆在金属表面,以此实现商业价值最大化。

PPy 复合材料是近年来出现的新型材料,它不仅保留了 PPy 多种优良性能,同时性能得到了改善,成本也得到了降低。随着 PPy 复合材料研究的不断深入,其综合性能日渐改善,在金属防腐领域有重大突破,在其它各领域的应用也有较大发展,应用前景更加广泛,但对于 PPy 复合材料的研究还有待完善,未来可能将主要集中在以下几点: (1) 深入研究 PPy 以及 PPy 复合型材料的制备方法; (2) 研究 PPy 复合材料的最佳优化工艺条件; (3) 拓宽 PPy 复合材料的应用领域; (4) 开发环境友好型 PPy 复合材料,减少环境污染。总之,如何使 PPy 复合材料更多功能化、更经济环保的研究是一个长期的过程,相信在针对 PPy 复合材料的研究进程中,必将寻找到新的突破点,并成功将其应用于日常生活各领域中。

参考文献

- [1] Niu Fangfang, et al. Chinese Journal of Materials Research, 2011, 25(1):99-104.
- [2] Yu Xie, et al. Synthetic Metals, 2012, 162(7-8):677-681.
- [3] Rincon M E, et al. Synthrtic Metals, 2011, 139(1):63-68.
- [4] Murillo N, et al. Nanotechnology, 2010, 15(4):5 322-5 327.
- [5] David W D. Journal of The Electrochemical Society, 1985, 132(5):1 022-1 026.
- [6] Beck F, et al. Electrochimica Acta, 1994, 39(2):229-234.
- [7] Stupnisek L E, et al. British Corrosion Journal, 1993, 28(1):74-76.
- [8] He Ximin, et al. Sensors and Actua-tors B: Chemical, 2006, 115(1): 488-493.
- [9] Murillo N, et al. Nanotechnolgy, 2006, 15(4):5 322-5 327.
- [10] Wan Meixiang, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48(2):320-326.
- [11] Wan Meixiang, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47(17):4 446-4 453.
- [12] Mallouki M. Journal Solid State Electrochemisty, 2007, 11(3):398-406.
- [13] Mallouki M, et al. Electrochimica Acta, 2009, 54(11):2 992-2 997.
- [14] Boukema K, et al. Polymer, 2006, 47(2):569-576.
- [15] 陈爱华. 银-聚吡咯纳米复合材料的制备、表征和性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2005.
- Chen Aihua. The Fabrication / Characterization and Properties of Silver-Polypyrrole Nanocomposties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005.
- [16] Sun Libo, et al. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2012(397): 8-11.
- [17] Kobayashi Y, et al. Colloid Polymer Science, 2009, 287(7):877-880.
- [18] 安静,等. 河北科技大学学报, 2010, 31(5):409-411.
- An Jing, et al. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2010, 31(5):409-411.
- [19] Wang Shibin, et al. Materials Chemiistry and Physics, 2007, 102(2-3):255-259.
- [20] 冷翠婷,等. 材料研究学报, 2012, 26(5):533-537.
- Leng Cuiting, et al. Chinese Journal of Materials Research, 2012, 26(5):533-537.
- [21] 刘建华,等. 复合材料学报, 2006, 23(1):75-79.
- Liu Jianhua, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1):75-79.
- [22] 林生岭,等. 化工新型材料, 2011, 39(7):31-34.
- Lin Shengling, et al. New Chemical Materials, 2011, 39(7):31-34.
- [23] Walaiporn P O, et al. Journal of Metals Materials and Minerals, 2010, 20(3):81-85.
- [24] 张玉萍. 物理与工程, 2003, 13(6):25-28.
- Zhang Yuping. Physics and Engineering, 2003, 13(6):25-28.
- [25] Le H N, et al. Electrochimica Acta, 2001, 46(26):4 259-4 272.
- [26] Su Wencheng, et al. Synthetic Metals, 2000, 114(3):225-234.
- [27] Herrasti P, et al. Applied Surface Science, 2001, 172(3-4):276-284.
- [28] Rohwerder M, et al. Electrochimica Acta, 2007, 53(3):1 300-1 313.
- [29] 路亮,等. 化工进展, 2013, 32(3):617-618.
- Lu Liang, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(3):617-618.
- [30] 冯宜绥,等. 现代涂料与涂装, 2010, 13(8):37-40.
- Feng Yisui, et al. Modern Paint and Finishing, 2010, 13(8):37-40.

优惠销售 2000 ~ 2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2013 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 14 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订购。

1. 2000 ~ 2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 380 元 / 套。

2. 2000 ~ 2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 260 元 / 盘。本光盘除收录上述 14 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2 700 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市田庄东路 3 号杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>