

• 研究论文 •

对甲苯磺酸掺杂聚吡咯的合成、表征及其对金属镁的防腐蚀性能研究

李倩倩 黄健涵 刘素琴 关鲁雄 黄可龙*

(中南大学化学化工学院 长沙 410083)

摘要 以对甲苯磺酸为掺杂剂, 三氯化铁为氧化剂, 化学氧化吡咯制备了对甲苯磺酸掺杂聚吡咯. 考察了掺杂剂与氧化剂的用量对掺杂聚吡咯电导率的影响, 得到了高电导率聚吡咯的优化条件, 用 UV, IR 和 SEM 对其结构和形貌进行了表征. 结果表明, $n(\text{对甲苯磺酸}) : n(\text{吡咯}) : n(\text{三氯化铁}) = 0.75 : 1 : 0.5$ 时, 合成的聚吡咯的形貌规则, 电导率达 $42.7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 以聚吡咯为功能成分, 环氧树脂为成膜物质, 得到一种功能膜, 旋涂于金属镁表面, 采用极化曲线和开路电位考察了含有聚吡咯的膜层对金属镁的防腐蚀性能. 结果表明, 含有聚吡咯的膜层对金属镁有很好的防腐蚀性能, 腐蚀电流为 0.0981 A , 腐蚀电位为 -0.88 V , 在膜层与金属镁之间形成了一层钝化膜.

关键词 对甲苯磺酸; 聚吡咯; 掺杂; 电导率; 防腐蚀

Synthesis and Characterization of Polypyrrole Doped by *p*-Tolyl Sulfonic Acid and Its Anticorrosion Property for Magnesium

LI, Qian-Qian HUANG, Jian-Han LIU, Su-Qin GUAN, Lu-Xiong
HUANG, Ke-Long*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract Polypyrrole doped by *p*-tolyl sulfonic acid was chemically synthesized from pyrrole using *p*-tolyl sulfonic acid as a doping agent and ferric chloride as an oxidant. The effect of dosage of the doping agent and the oxidant on the conductivity of doped polypyrrole was investigated, and the optimized conditions were obtained. The molecular structure of the polypyrrole was characterized by UV and IR spectra, and its morphology was studied by SEM. The results indicated that the polypyrrole was regular, and its conductivity reached $42.7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, when the ratio of $n(\text{p-tolyl sulfonic acid}) : n(\text{pyrrole}) : n(\text{ferric chloride}) = 0.75 : 1 : 0.5$. A film containing the polypyrrole was prepared on magnesium surface, and its anticorrosion property was investigated by potentiodynamic polarization curves and open circuit potential. It was found that the polypyrrole showed an excellent anticorrosion property for magnesium, the corrosion current and voltage were measured to be 0.0981 A and -0.88 V , respectively, and a passivation layer was formed between the film and magnesium surface.

Keywords *p*-tolyl sulfonic acid; polypyrrole; doping; conductivity; anticorrosion

聚吡咯是一种典型的导电高分子功能材料, 因其独特的性能而广泛应用在电化学、电极材料、光学、生物技术以及导电材料等方面. 目前, 国内外对聚吡咯和掺杂聚吡咯的合成、结构和性能的研究较多^[1~10], 但是有

关对甲苯磺酸掺杂聚吡咯化学氧化合成及其对金属的防腐蚀性能的研究还没有文献报道.

合成聚吡咯的方法很多, 化学氧化法合成聚吡咯相对简单、易行, 合成的聚吡咯在空气中稳定性好. 以三

* E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

Received July 10, 2007; revised September 4, 2007; accepted November 5, 2007.

国家自然科学基金(No. 20376086)和教育部博士点基金(No. 20030533001)资助项目.

氯化铁为氧化剂合成得到的聚吡咯不仅形貌规则、尺寸小,而且电导率高^[5,10].在此,我们以对甲苯磺酸为掺杂剂,三氯化铁为氧化剂,化学氧化吡咯制备了聚吡咯.考察了掺杂剂、氧化剂和吡咯的浓度对聚吡咯电导率的影响;以优化条件下合成的聚吡咯为功能成分,环氧树脂为成膜物质,机械共混,制备了均一涂料^[11,12],旋涂于金属镁表面,研究了含有聚吡咯的膜层对金属镁的腐蚀电化学行为,探讨了其对金属镁的保护性能,为聚吡咯的进一步应用提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

紫外可见光谱仪(Shimadzu UV-240 型);傅立叶变换红外光谱仪(MICDLEF60SXBFTIB 型);四探针仪(SDY-4 型);扫描显微镜(KYKY-2800 型);电化学测试系统(武汉金世科技有限公司,CS300UA).

吡咯(Py)经减压蒸馏于 0~4 °C 保存待用;三氯化铁(FeCl_3)和对甲苯磺酸(TSA)等均为分析纯试剂;E-44 环氧树脂由江西赣西化工厂提供(EP,环氧值:0.41~0.47 当量/100 g).

1.2 实验步骤

在 500 mL 的三颈烧瓶中加入一定量的吡咯和二次蒸馏水,充分搅拌.得到均匀乳液,加入对甲苯磺酸,控制转速搅拌混合液.待吡咯与对甲苯磺酸混合均匀后向反应体系中逐滴加入三氯化铁,0 °C 下反应 24 h.用甲醇和蒸馏水反复淋洗,60 °C 下真空干燥 12 h,得到对甲苯磺酸掺杂聚吡咯(PPy).

1.3 聚吡咯的结构表征与性能检测

将聚吡咯溶解于二次蒸馏水中,用紫外可见光谱仪测定其紫外光谱(UV);采用溴化钾压片后,用傅立叶变换红外光谱仪测定聚吡咯在 400~4000 cm^{-1} 波数范围的红外光谱(IR);将聚吡咯压片喷金后,用电子扫描显微镜作样品的 SEM 图;将聚吡咯粉末用 DY-30 台式电动压片机压片,得到直径 10 mm、厚度约 1 mm 的圆片,用四探针测试试样的电导率;采用三电极(工作电极为镁电极或涂有各种膜层的镁电极,参比电极为甘汞电极,辅助电极为铂电极)体系,测量电极系统的 Tafel 极化曲线(动电位扫描,扫描速率 1 mV/s)和开路电位(OCP).

2 结果与讨论

2.1 掺杂剂用量对聚吡咯电导率的影响

研究发现,掺杂剂的用量与氧化剂的用量对合成的

聚吡咯的电导率影响很大.因此,本文从掺杂剂对甲苯磺酸的浓度以及氧化剂 FeCl_3 的浓度两方面考察合成条件对合成的聚吡咯电导率的影响.图 1 是固定吡咯的浓度为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,设定 $n(\text{吡咯}):n(\text{FeCl}_3)=1:0.5$,掺杂不同浓度的对甲苯磺酸,得到聚吡咯的电导率变化曲线.图 1 表明,随着对甲苯磺酸浓度的增加,聚吡咯的电导率先上升后下降,说明过量的对甲苯磺酸掺杂不利于聚吡咯电导率的升高.这可能是因为过量质子酸掺杂形成了一些有缺陷结构的聚吡咯^[13],而这种缺陷结构的存在导致聚吡咯的电导率降低.当对甲苯磺酸浓度为 0.075 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,聚吡咯的电导率最高.

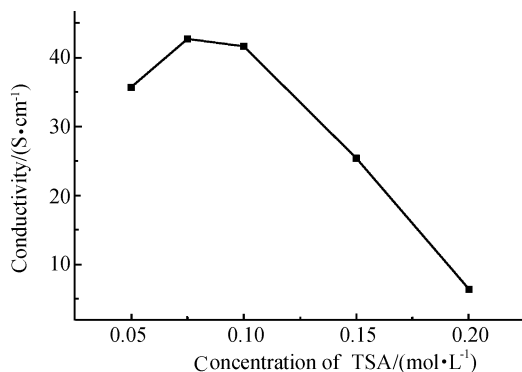


图 1 聚吡咯的电导率与甲苯磺酸浓度的关系

Figure 1 The relationship of the conductivity of PPy with the concentration of TSA

2.2 氧化剂用量对聚吡咯电导率的影响

固定吡咯的浓度为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,对甲苯磺酸的浓度为 0.075 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,滴加不同浓度的 FeCl_3 制备得到的聚吡咯的电导率变化曲线如图 2 所示.从图 2 可以看出,随着 FeCl_3 浓度的增加,聚吡咯的电导率先升高后降低.这可能是因为随着氧化剂浓度的升高,聚吡咯的共轭程度先增长后变短,吡咯的过度氧化不利于聚吡咯共轭链的形成^[14]. FeCl_3 的浓度为 0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,电导率最

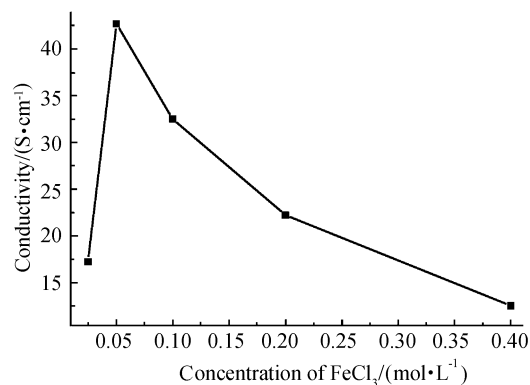


图 2 聚吡咯的电导率与 FeCl_3 浓度的关系

Figure 2 The relationship of the conductivity of PPy with the concentration of FeCl_3

高, 为 $42.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 由此说明 $n(\text{对甲苯磺酸}):n(\text{吡咯}):n(\text{FeCl}_3)=0.75:1:0.5$ 时, 合成的聚吡咯电导率最高.

2.3 聚吡咯的 UV 光谱

在上述优化条件下合成了对甲苯磺酸掺杂聚吡咯, 检测其 UV 光谱, 如图 3 所示. 图 3 表明, 在 200, 220 和 271 nm 处都呈现了聚吡咯的特征吸收峰. 200 nm 处的吸收峰是吡咯环的 N 原子与吡咯环 C 原子的 $n-\sigma^*$ 吸收, 220 nm 处的吸收峰来源于掺杂的对甲苯磺酸的苯环的 $\pi-\pi^*$ 吸收, 271 nm 处的吸收峰是吡咯环的 $\pi-\pi^*$ 吸收^[15], 由此说明对甲苯磺酸对聚吡咯的掺杂是成功的.

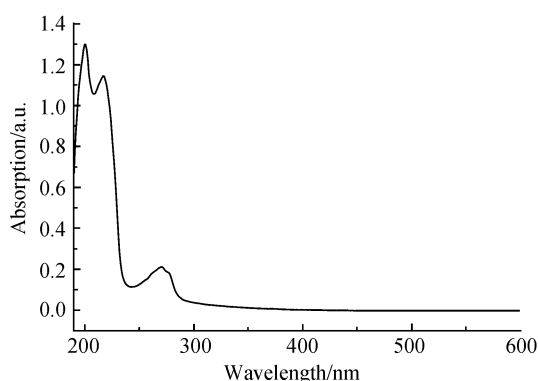


图 3 对甲苯磺酸掺杂聚吡咯的紫外光谱图

Figure 3 UV spectrum of polypyrrole doped by *p*-tolyl sulfonic acid

2.4 聚吡咯的 IR 光谱

图 4 是合成的聚吡咯的红外光谱图. 可以看出, 3430.2 cm^{-1} 处的吸收峰是 N—H 键的伸缩振动, 2922.5 和 2851.1 cm^{-1} 处的振动峰来源于掺杂的对甲苯磺酸的甲基 C—H 键的伸缩振动, 1038.4 cm^{-1} 处的吸收峰是磺酸基的特征吸收峰; 1605.5 , 1545.1 和 1400.7 cm^{-1} 处的吸收峰是吡咯环和苯环的 C=C 键的特征吸收峰, 740.7

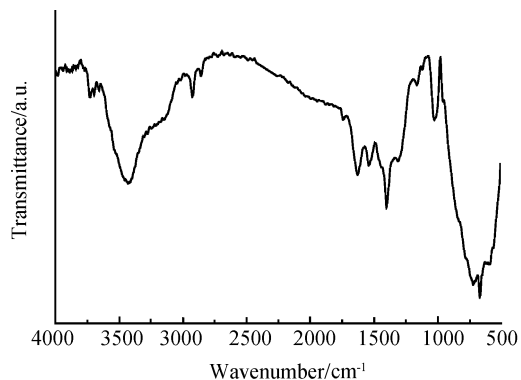


图 4 对甲苯磺酸掺杂的聚吡咯的红外光谱图

Figure 4 IR spectrum of polypyrrole doped by *p*-tolyl sulfonic acid

cm^{-1} 处是吡咯环上 C—H 键面内弯曲变形振动和苯环对位取代振动的结果^[16,17].

2.5 聚吡咯的 SEM 图

图 5 中(a)和(b)是在优化条件下得到的不同放大倍率的聚吡咯的扫描电镜图. 可以看出, 得到的聚吡咯形貌规则, 呈珊瑚状, 尺寸约 100 nm, 测得其电导率为 $42.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

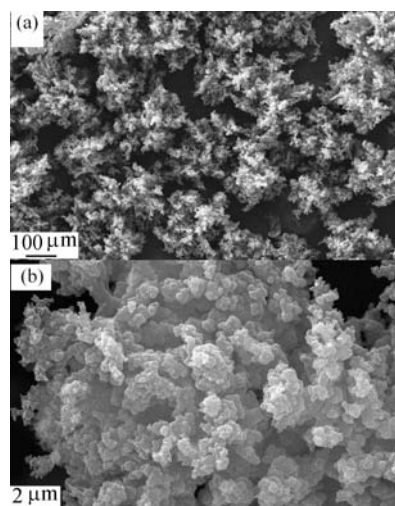


图 5 聚吡咯的扫描电镜图

Figure 5 SEM images of polypyrrole

2.6 聚吡咯膜层对金属镁的 Tafel 曲线

将合成的聚吡咯在三乙烯四胺中超声 0.5 h, 得到均匀分散的体系. 将这种混合物加入到环氧树脂中, 搅拌均匀, 得到均一的涂料, 旋涂于金属镁片上, 自然晾干. 图 6 分别是镁、环氧树脂涂覆的镁以及含有聚吡咯与环氧树脂涂覆的镁电极在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线. 由图 6 分析得到的腐蚀电流、腐蚀电位和腐蚀速率结果见表 1. 从图 6 和表 1 可以看出, 仅涂有环氧树脂膜层(曲线 B)的电极比镁(曲线 A)的腐蚀电位仅升高了 200 mV, 这是由于环氧树脂对金属镁有一定的物理保护作用. 含有聚吡咯的膜层(曲线 C)比涂有环氧树脂膜层(曲线 B)的腐蚀电位升高了 650 mV, 腐蚀速率是涂环氧树脂膜层的五分之一, 说明聚吡咯可极大地增强金属镁的耐腐蚀性.

图 7 是固定吡咯的浓度 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 对甲苯磺酸的

表 1 各种膜层对金属镁的防腐蚀数据

Table 1 The anticorrosion data of magnesium covered by different films

| 电极片 | 腐蚀电流/ ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) | 腐蚀电位/V | 腐蚀速率/ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$) |
|--------------|--|--------|--|
| Mg | 0.0315 | —1.73 | 372 |
| EP on Mg | 0.011 | —1.53 | 144.5 |
| PPy+EP on Mg | 0.0981 | —0.88 | 28.9 |

浓度 $0.075 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 滴加 $0.025, 0.05, 0.1, 0.2$ 和 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 , 得到的聚吡咯膜层对金属镁腐蚀速率的影响. 可以看出, 聚吡咯作为一种功能成分, 不同浓度的 FeCl_3 得到的聚吡咯对金属镁的保护效果不一样, 当 TSA, Py 和 FeCl_3 的浓度分别为 $0.075, 0.1$ 和 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 金属镁的腐蚀速率最低, 聚吡咯对金属镁的保护效果最好.

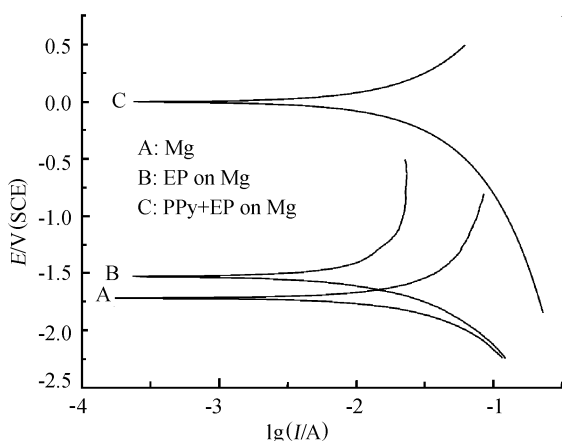


图6 镁、环氧树脂涂覆的镁以及含有聚吡咯涂覆的镁电极在 3.5% NaCl 水溶液中的极化曲线

Figure 6 Tafel curves for Mg, Mg covered by epoxy (EP) resin and Mg covered by PPy+EP in a 3.5% NaCl aqueous solution

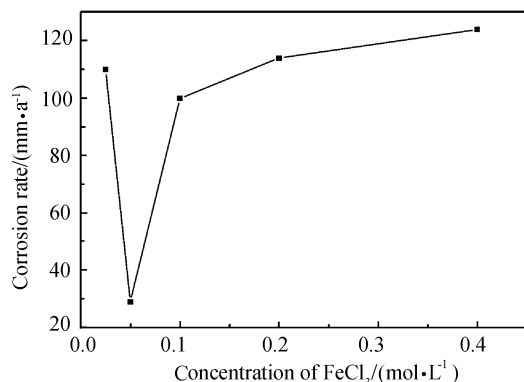


图7 不同浓度 FeCl_3 合成的聚吡咯膜层的镁电极在 3.5% NaCl 水溶液中的腐蚀速率

Figure 7 The corrosion rates of magnesium covered by PPy films synthesized with different concentration of FeCl_3 in a 3.5% NaCl aqueous solution

2.7 聚吡咯膜层对金属镁的开路电位

图8反映了在 3.5% NaCl 溶液中掺杂聚吡咯膜层的开路电位与浸泡时间的关系. 结果表明, 从浸泡开始到浸泡第 4 天的过程中, 开路电位由浸泡开始的一184 mV 下降到第 4 d 的-406 mV; 随后, 开路电位不断上升, 到浸泡 40 d 后, 开路电位达到-154 mV. 这一过程说明在聚吡咯膜层和镁表面之间形成了一层钝化

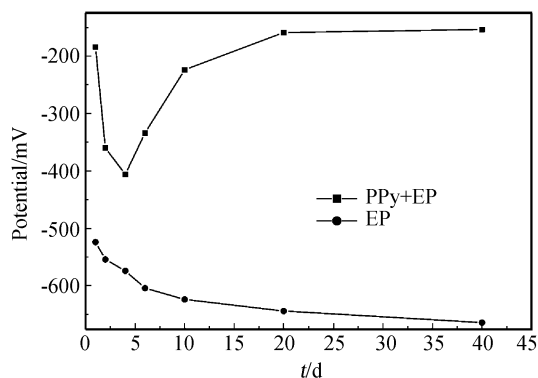


图8 涂有环氧树脂和含有聚吡咯的环氧树脂的镁电极在 3.5%的 NaCl 中的开路电位图

Figure 8 Variation of open circuit potential for PPy+EP and EP coated Mg with exposed period in a 3.5% NaCl aqueous solution

膜^[18,19]. 比较环氧树脂膜层的开路电位随浸泡时间的变化关系, 可以发现, 环氧树脂膜层不能很好地保护金属镁.

3 结论

吡咯在 0°C 下用对甲苯磺酸掺杂, 三氯化铁氧化, 当 $n(\text{对甲苯磺酸}):n(\text{吡咯}):n(\text{三氯化铁})=0.75:1:0.5$, 反应时间 24 h, 可制备形状规则的珊瑚状聚吡咯, 电导率高达 $42.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 以对甲苯磺酸掺杂聚吡咯为功能成分的功能膜层可增强金属镁耐腐蚀性, 腐蚀电流为 0.0981 A , 腐蚀电位为 -0.88 V .

References

- Murugendrappa, M. V.; Ameen, P.; Ambika, M. V. N. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, 459, 371.
- Dai, T. Y.; Yang, X. M.; Lu, Y. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 3142.
- He, C.; Yang, C. H.; Li, Y. F. *Synth. Met.* **2003**, 139, 539.
- Tamm, J.; Raudsepp, T.; Marandi, M.; Tamm, T. *Synth. Met.* **2007**, 157, 66.
- Wang, L. X.; Li, X. G.; Yang, Y. L. *React. Funct. Polym.* **2001**, 47, 125.
- Li, X. G.; Wei, F.; Huang, M. R.; Xie, Y. B. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 5829.
- Yang, H. Y.; Jiang, W.; Lu, Y. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 1439.
- Tang, L. H.; Zhu, Y. H.; Yang, X. L.; Li, C. Z. *Anal. Chim. Acta* **2007**, 597, 145.
- Li, X. G.; Huang, M. R.; Zhu, M. F.; Chen, Y. M. *Polymer* **2004**, 45, 385.
- Li, X. G.; Huang, M. R.; Wang, L. X.; Zhu, M. F.; Menner, A.; Springer, J. *Synth. Met.* **2001**, 123, 435.
- Chen, X. B. *Eng. Plast. Appl.* **1993**, 21, 50 (in Chinese). (陈祥宝, 工程塑料与应用, **1993**, 21, 50.)
- Li, Y. F. *Chin. Polym. Bull.* **2005**, (4), 51 (in Chinese).

- (李永舫, 高分子通报, **2005**, (4), 51.)
- 13 Li, Y. F. *Electrochemistry* **2004**, 10, 369 (in Chinese).
(李永舫, 电化学, **2004**, 10, 369.)
- 14 Appel, G.; Schmeißer, D.; Bauer, J.; Bauer, M.; Egelhaaf, H. J.; Oelkrug, D. *Synth. Met.* **1999**, 99, 69.
- 15 Lamprakopoulos, S.; Yfantis, D.; Yfantis, A.; Schmeisser, D.; Anastassopoulou, J.; Theophanides, T. *Synth. Met.* **2004**, 144, 229.
- 16 Münstedt, H. *Polymer* **1986**, 27, 899.
- 17 Depaoli, M. A.; Waltaman, R. J. *Polym. Sci. Chem. Ed.* **1985**, 23, 1687.
- 18 Azim, S. S.; Sathiyarayanan, S.; Venkatachari, G. *Prog. Org. Coat.* **2006**, 56, 154.
- 19 Sathiyarayanan, S.; Muthukrishnan, S.; Venkatachari, G.; Trivedi, D. C. *Prog. Org. Coat.* **2005**, 53, 297.

(A0707101 ZHU, H. F.)