

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.010

聚苯胺修饰铜网聚酯导电薄膜的性能

连军涛,张煜曼,范香翠,周桂明,胡国祥,崔红艳

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

摘要:首先通过化学氧化法制备了聚苯胺(PANI),并用樟脑磺酸对PANI进行掺杂,在铜网聚酯膜上通过旋涂法制备了PANI修饰导电薄膜;采用傅里叶变换红外光谱仪进行了合成PANI的官能团分析,采用扫描电子显微镜观察了合成PANI及PANI修饰铜网聚酯膜的外貌,采用X射线衍射仪分析了PANI的衍射谱图,最后对PANI在铜网和聚酯膜上的成膜生长机理进行了讨论。

关键词:聚苯胺;铜网聚酯膜;成膜机理

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0049-04

Properties of Copper Mesh Conductive Polyester Film Decorate by Polyaniline

Lian Juntao, Zhang Yuman, Fan Xiangcui, Zhou Guiming, Hu Guoxiang, Cui Hongyan

(Shandong Institute of Non-metallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract: Firstly, polyaniline (PANI) was prepared by chemical oxidation polymerization, and camphor sulfonate was doped on PANI, PANI conductive film was fabricated by spin coating method on copper mesh polyester film. FTIR was used to analyze the functional groups of PANI synthesized, the appearance of PANI and PANI modified copper mesh polyester film was observed by SEM. The diffraction spectrum of PANI was analyzed by X ray diffraction. At last, the film growth mechanism of the PANI on copper mesh and polyester film was discussed.

Keywords: PANI; copper net-polyester film; growing mechanism

智能隐身是伴随着智能材料的发展和装备隐身需求而发展起来的一种新型伪装思路。用导电聚合物电致变色材料作活性材料修饰工作电极,组装电致变色器件是实现智能隐身的一个重要途径。导电聚合物又称导电高分子,是由一些具有共轭 π 键的聚合物经化学或电化学掺杂等手段,使电导率从绝缘体延伸到导体范围的一类高分子材料。随着研究的深入,导电聚合物材料在光电子器件、信息显示、传感器、电磁屏蔽及军事伪装等方面表现出突出的应用前景,尤其是在智能伪装方面,已得到国外许多军事强国重视。

在众多导电聚合物中,聚苯胺(PANI)因其独特的掺杂机理、低密度、高稳定等特点被认为是最具应用前景的导电高分子材料之一,其中电致变色便是重要的应用方向之一^[1-3]。导电PANI的典型特征是其分子结构由苯式结构和醌式结构交替连接而成,当两者进行相互转变时,分子式中化学键出现了较大范围的变化,对光波长的特征吸收峰也随之变化,因此在宏观上表现出电致变色和电致变发射率等特性。以PANI修饰的薄膜电极在电压的改变下

可以实现颜色的可逆变化^[1-2],同时发射率也随之发生相应变化,因而在智能变色窗、显示器、红外隐身材料方面有着广泛的应用^[3-6]。

传统的PANI修饰导电薄膜被广泛应用于电子器件的工作电极,然而其制作方法通常是用镀金的高分子膜作为基底,过程比较复杂,成本较高。笔者以铜网聚酯膜为基底,制备出了PANI修饰的导电薄膜,这样便以聚酯膜为载体将PANI铺展成膜,以铜网为导电网络将PANI薄膜与外部电流相连通,简化了生产流程,在不降低PANI性能特征的前提下降低了PANI导电薄膜电极的制作成本。

1 实验部分

1.1 原材料

苯胺:分析纯,使用前减压蒸馏两次,天津市大茂化学试剂厂;

过硫酸铵:分析纯,国药化学试剂有限公司;

樟脑磺酸:分析纯,江西飞翔化工有限公司;

* 联系人:范香翠,副研究员,主要研究方向为功能材料

收稿日期:2017-01-16

甲酸:分析纯,天津光复科技发展有限公司;
 苯酚:分析纯,国药化学试剂有限公司;
 铜网聚酯膜:山东天诺光电材料有限公司;
 乙醇:分析纯,天津广成化学试剂有限公司;
 去离子水:自制。

1.2 主要设备及仪器

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: FTIR-650 型, 天津港东科技发展股份有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): M-2000 光谱型, 荷兰 FEI 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: X Pert Pro MPD 型, 荷兰帕纳科公司。

1.3 试样制备

(1) PANI 的制备。

在 1 mol/L 的盐酸中加入苯胺单体, 加入 0.5 mL 苯酚, 搅拌均匀。再用 1 mol/L 的盐酸溶液配置 0.15 mol/L 过硫酸铵溶液, 在 2 h 内逐滴加入其中, 持续搅拌, 控制反应温度为 0℃, 反应时间为 8 h。反应结束后, 过滤反应液得到墨绿色粉末, 将粉末浸泡在 2 mol/L 的氨水溶液中 24 h, 过滤, 用去离子水冲洗三遍, 得到黑色粉末, 在烘箱中 80℃ 烘烤 6 h, 得到本征 PANI 粉末。

(2) PANI 的掺杂及溶解。

将制备好的 PANI 与樟脑磺酸按照摩尔比 2:1 的比例加入到玛瑙研钵中, 加入少量甲酸使两者成糊状, 研磨使其混合均匀, 而后将糊状物溶于甲酸中, 超声震荡使其充分溶解, 过滤掉不溶物, 即得掺杂态 PANI 的溶液。

(3) PANI 修饰薄膜电极的制备。

将铜网聚酯膜用乙醇超声清洗一遍, 再用去离子水超声清洗一遍, 烘干后放于真空旋涂机上, 用滴管在铜网聚酯膜上滴加上述溶液, 尽量使其在上面铺展开来, 控制旋涂机转速为 1200 r/min, 时间 90 s, 使得掺杂 PANI 溶液旋涂成膜。

1.4 性能测试

红外光谱测试: 采用溴化钾压片进行测试;

表面形貌分析: 取分析试样, 喷金, 置于 SEM 下观察表面形貌;

XRD 分析: 取合成粉末状产物, 采用 XRD 仪测试衍射特征峰。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

采用 FTIR 仪对制备产物进行官能团分析,

结果如图 1 所示。图中 1580 cm^{-1} 和 1490 cm^{-1} 两峰分别是醌式结构 ($\text{N}=\text{Q}=\text{N}$) 和苯式结构 ($\text{N}=\text{B}=\text{N}$) 的特征吸收峰, 由此可知该物质中具有苯式结构和醌式结构的交替, 具备 PANI 的典型特征, 再结合 1160 cm^{-1} 及 825 cm^{-1} 处苯环的特征振动吸收峰可知该物质为 PANI, 表 1 为 PANI 的特征吸收峰及其对应的结构。

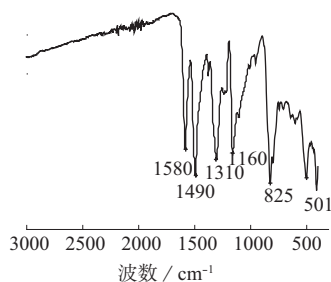


图 1 PANI 的 FTIR 谱图

表 1 PANI 的红外光谱吸收峰及对应结构振动模式

吸收峰位置 / cm^{-1}	对应结构及振动模式
1580	醌式结构 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$
1490	苯式结构 $\text{N}=\text{B}=\text{N}$
1310	C—N 振动
1160	苯环的面内振动
825	苯环的面外振动
501	苯环的弯曲振动

2.2 PANI 粉末形貌分析

图 2 是合成 PANI 时反应产物的 SEM 照片。由图 2 可看出, 产物主体为整体结构分布均匀、尺寸为 2~4 μm 的小球, 在微米小球表面分布几十到几百纳米的微小凸起, 因此判断本实验获得的 PANI 为微纳米复合结构。微纳米尺寸结构有利于对于产物进行较均匀的化学掺杂, 从而获得以 PANI 为功能材料制备电致变色导电薄膜电极的前提条件。

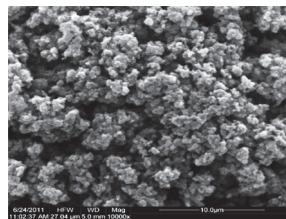


图 2 PANI 粉末的 SEM 照片

2.3 XRD 分析

图 3 是本征态 PANI 的 XRD 图。分析图谱, 在 $2\theta=10.2^\circ, 18.1^\circ, 20.9^\circ, 25.1^\circ$ 处出现了较强的衍射峰, 其中 $2\theta=20.9^\circ$ 和 25.1° 的衍射峰是 PANI 的两个特征衍射峰^[7-8], 分别归属于平行于 PANI 链和垂直于 PANI 链的排列, 因此得到的 PANI 粉末有一定

的结晶性,且该粉末由晶相和无定形相组成,而无定形相主要是由 PANI 二次成核时的大量缺陷造成的。这是因为:在聚合初期,苯胺单体首先生成二聚体,随后分子链逐渐增长,经过伸展折叠形成具有一定体积的晶核,晶核的大小取决于 PANI 晶核表面自由能和溶液的体系自由能的平衡条件;晶核形成后,苯胺单体在晶核表面进行二次成核,成核机理由均相成核转变为非均相成核,由于晶核表面分子链间的相互作用和热运动的影响,分子链增长的有序性受到干扰,分子链的弯曲折叠造成晶体点缺陷,整条分子链的错位会引起晶体的线缺陷甚至面缺陷,从而造成 PANI 结晶度下降^[9-12],晶体内部缺陷增多。

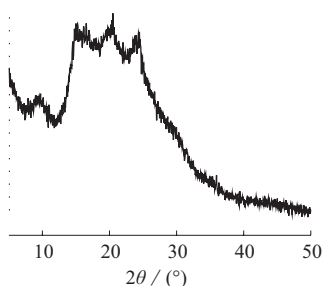


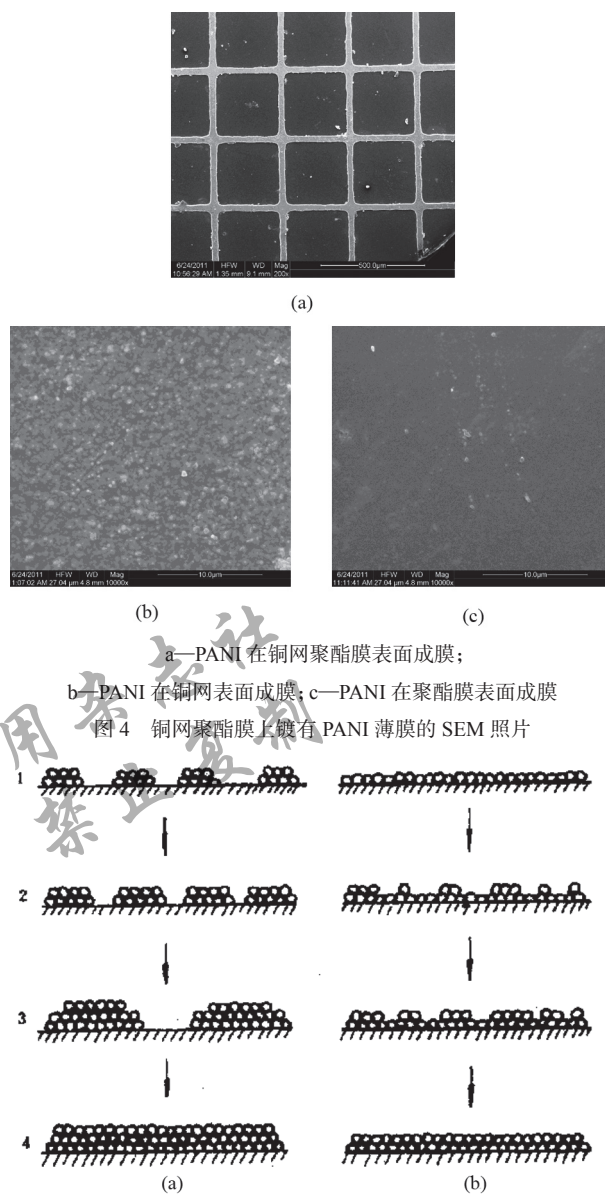
图3 PANI 的 XRD 谱图

2.4 PANI 修饰铜网聚酯膜表面形貌分析

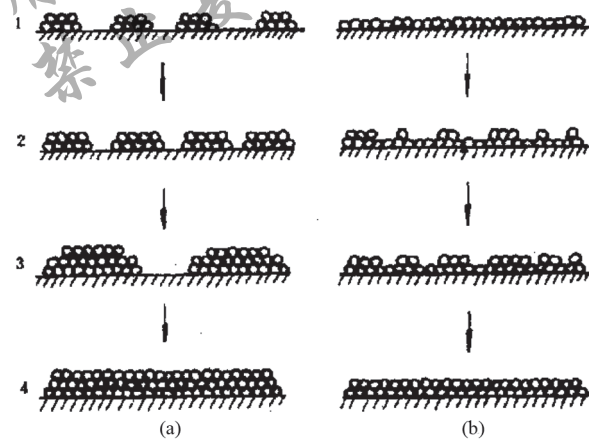
铜网聚酯膜是聚酯膜表面有一层网栅状铜网。研究选取边长约 300 μm 正方形网格铜网聚酯膜进行 PANI 薄膜修饰研究,其中铜网作为导电介质与外部电源相连接,可保证 PANI 薄膜能够均匀通过电流,同时 300 μm 的尺寸也可保证 PANI 薄膜的均匀性。

图 4 是用 SEM 观察到的 PANI 在铜网聚酯膜表面成膜状态,其中图 4a 是 PANI 在铜网聚酯膜表面成膜的全貌,成膜分为两部分,一部分在铜网表面成膜(亮度较高的网格),一部分在聚酯膜基底上成膜(相对亮度较低);图 4b 为 PANI 在铜网表面成膜,膜表面比较粗糙,有一层致密的凸起,凸起尺寸大约几百纳米,类似于图 2 中观察 PANI 粉末的形貌;图 4c 为 PANI 在聚酯膜表面成膜,在聚酯膜表面成膜非常均匀, PANI 层与聚酯膜结合紧密,形成一层光滑致密的薄膜,但在膜的表层有少量杂质,分析杂质可能为 PANI 的颗粒。

PANI 在铜和聚酯膜表面的成膜过程如图 5 所示。在铜基表面, PANI 的成膜过程符合 3D 模型,铜基表面经过预处理后表面不含有机基团,对于 PANI 没有吸附作用, PANI 分子链游离在溶剂中,当旋涂时,溶剂大量挥发, PANI 分子链以球状在铜



a—PANI 在铜网聚酯膜表面成膜;
b—PANI 在铜网表面成膜; c—PANI 在聚酯膜表面成膜
图4 铜网聚酯膜上膜有 PANI 薄膜的 SEM 照片



a—在铜表面 PANI 成膜过程; b—在聚酯膜表面 PANI 成膜过程

图5 PANI 在铜和聚酯膜表面的成膜过程示意图

表面成核,这些微球形成了二次成核中心,当溶液中的 PANI 以这些中心二次成核时,在平行于基体方向与垂直于基体方向的成膜速率相近,因而 PANI 分子以微球为中心在基体表面扩展,直至微球的边缘交错重叠形成膜层,最终形成颗粒状、较为疏松的薄膜^[13-15],成膜过程如图 5a 所示。

在聚酯膜表面, PANI 的成膜过程符合 2D 模型,聚酯膜的预处理使得其表面附着有大量的—OH,掺杂 PANI 中带有 H^+ ,在电荷作用下 PANI 分子链吸附在聚酯膜表面,由于空间位阻的影响,这些长分子链采取垂直于基底表面的方式进行排列,形成刷子状的单分子层薄膜形貌,这层单分子层覆盖住了聚

酯膜的表面形成了二次成核中心。旋涂过程中溶剂大量挥发,溶剂中的 PANI 的分子链以二次成核中心为基,大量析出,由于平行于基底方向的成核中心非常密集,因而在平行方向的成膜速率要远远大于垂直方向的成膜速率, PANI 在平行于基底方向上大量铺展,形成致密均匀光滑的 PANI 薄膜^[16-18],成膜过程如图 5b 所示。

研究中还测试了该薄膜对铜网的附着力,测试结果表明,薄膜的附着力较低,今后可从实用性角度出发,研究性能优良的导电 PANI 薄膜。

3 结论

(1) 通过化学氧化法制备了 PANI,用樟脑磺酸对 PANI 进行了掺杂。

(2) 用甲酸溶解掺杂的 PANI,并在铜网聚酯膜上通过旋涂法形成 PANI 修饰的铜网聚酯膜,该薄膜因铜网的存在具有导电性,可用于薄膜电极。

(3) 在铜网表面 PANI 薄膜的生长机理符合 3D 模型,成膜为颗粒状,形成较为疏松的薄膜;在聚酯膜表面 PANI 的生长模型为 2D 模型,成膜光滑致密。

(4) PANI 修饰铜网聚酯薄膜的附着力较低,今后需进一步改进。

参考文献

- [1] 陈丽娟,卢彦婷,翁烧煌. 固态聚苯胺电致变色器件的制备和性能[J]. 高等学校化学学报,2009(30):557-562.
Chen Lixian, Lu Yanting, Weng Shaohuang. Preparation and properties of solid state electrochromic devices[J]. Journal of Chemistry in Colleges and Universities, 2009(30):557-562.
- [2] 马利,何艳,田庆军,等. 点阵变色聚苯胺透明膜[J]. 重庆大学学报,2001,24(2):132-134.
Ma Li, He Yan, Tian Qingjun, et al. Dot sensitive polyaniline transparent film[J]. Journal of Chongqing University, 2001, 24(2):132-134.
- [3] 苑同锁. 导电聚合物的合成及其红外反射性能在节能材料中的应用[D]. 成都: 四川大学,2002.
Yuan Tongsu. Synthesis and infrared reflection properties of conductive polymer used in energy-saving materials[D]. Chengdu: Sichuan University, 2002.
- [4] 董丹霞,刘芬,孙冬兰. 聚苯胺电致变色薄膜的制备及性能[J]. 天津科技大学学报,2011,26(4):48-52.
Dong Danxia, Liu Fen, Sun Donglan. Polyaniline electrochromic thin film preparation and properties[J]. Journal of Tianjin University of Science and Technology, 2011, 26(4):48-52.
- [5] 聂玉静,程正载,杨旭宇. 聚苯胺的合成及改性研究现状[J]. 化工新型材料,2010,38(3):19-22.
Nie Yujing, Cheng Zhengzai, Yang Xuyu. Recent progress on synthesis and modification of polyaniline[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(3):19-22.
- [6] 黄惠,许金泉,郭忠诚. 聚苯胺/碳化钨导电复合材料的合成[J]. 功能高分子学报,2009,22(1):30-34.
Huang Hui, Xu Jinqian, Guo Zhongcheng. Synthesis of polyaniline / tungsten carbide conductive composites[J]. Journal of Functional Polymers, 2009, 22(1):30-34.
- [7] 胡景芝,孙东豪,戴礼兴,等. 三氟乙酸掺杂的聚苯胺微/纳米管的制备和表征[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(4):121-123.
Hu Jingzhi, Sun Donghao, Dai Lixing, et al. Preparation and characterization of polyaniline / three doped polyaniline micro / nanotubes[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(4):121-123.
- [8] Pouget J P, Jozefowicz M E, Epstein A J, et al. X-ray structure of polyaniline[J]. Macromolecules, 1991, 24:779-789.
- [9] Hoffman J D, Miller R L. Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: Theory and experiment[J]. Polymer, 1997, 38(13):3 151-3 212.
- [10] Lauritzen J I, Hoffman J D. Theory of formation of polymer crystals with folded chain in dilute solution[J]. Res Natl Bur Stand, 1960, 64A:73-102.
- [11] Massa M V, Dalnoki-Veress K. A novel approach for spectral analysis of monitored power systems[J]. Phys Rev Lett, 2004, 92:255-259.
- [12] Wang Y, Ge S, Rafailovich M, et al. Receiving and transmitting light-like radio waves: Antenna effect in arrays of aligned carbon nanotubes[J]. Macromolecules, 2004, 37(9):3 319-3 327.
- [13] Schonherr H, Frank C W. Ultrathin films of poly(ethylene oxides) on oxidized silicon. I. Spectroscopic characterization of film structure and crystallization kinetics[J]. Macromolecules, 2003, 36(4):1 199-1 208.
- [14] Jeon K, Krishnamoorti R. Morphological behavior of thin liner low-density polyethylene films[J]. Macromolecules, 2008, 41(19):7 131-7 140.
- [15] Hu Z J, Huang H Y, Zhang F J, et al. Thickness-dependent molecular chain and lamellar crystal orientation in ultrathin poly(di-n-hexylsilane) films[J]. Langmuir, 2004, 20(8):3 271-3 277.
- [16] Taguchi K, Miyaji H, Izumi K, et al. Crystal growth of isotactic polystyrene in ultrathin films: Film thickness dependence[J]. J Macromol Sci, Part B: Phys, 2002, B41(4-6):1 033-1 042.
- [17] 任伊锦,马禹. 薄膜高分子结晶形态及其生长机理研究进展[J]. 高分子通报,2010(11):26-32.
Ren Yijin, Ma Yu. Progress on crystalline morphology and growth mechanism of thin film polymer[J]. Polymer Bulletin, 2010(11):26-32.
- [18] 董平,周剑章. 聚苯胺纳米管在阳极氧化铝模板中电聚合的生长机理[J]. 物理化学学报,2004,20(5):454-458.
Dong Ping, Zhou Jianzhang. Growth mechanism of electropolymerization of polyaniline nanotubes in AAO template[J]. Chinese Journal of Physical Chemistry, 2004, 20(5):454-458.