

PA6/聚苯胺复合材料的研制

王圣武 张 明

(南京鸿瑞塑料制品有限公司,南京 211178)

摘要 通过共混、原位聚合方法制备尼龙(PA)6/聚苯胺(PANI)复合材料,并利用不同的改性剂改性PA6/PANI复合材料。结果表明,改性复合材料中PANI的微观结构为纳米结构。当采用复合改性剂十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)、1,5-萘二磺酸(1,5-NDA)改性PA6/PANI复合材料时,PANI的分散性最好,且具有较均一的纳米球结构。与未改性PA6/PANI复合材料相比,CTAB-1,5-NDA改性复合材料的电导率有显著提高,当PANI质量分数分别为20%、40%时,复合材料的室温电导率分别可达 $4.64 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 和 0.13 S/cm ,该复合材料在电极材料方面具有广阔的开发和应用前景。

关键词 尼龙6 聚苯胺 复合材料 改性 电导率

尼龙(PA)分子主链中重复出现的酰胺基团是一个带极性的基团,基团上的氢能与另一个酰胺基团链段上的羰基结合形成牢固的氢键,使结构发生结晶化,从而使PA具有良好的力学性能、耐油性、耐溶剂性等。聚苯胺(PANI)具有原料价廉易得、独特的掺杂性、电导率较高、易于制备的优点,同时还具有良好的环境稳定性,是近年来颇受关注的导电高分子材料^[1-4]。但PANI具有难溶、难熔特点,加工性能差,这使其应用受到限制。将PANI与PA6复合,可赋予PA6良好的抗静电性能,并可同时改善了PANI的加工性能。笔者主要通过共混、原位聚合法制备了PA6/PANI导电复合材料,并利用表面活性剂、掺杂剂对复合材料进行改性,研究了复合材料中PANI的微/纳米结构的形成以及不同含量PANI对复合材料电导率的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6:广州新惠美达锦纶股份有限公司;

苯胺:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

1,5-萘二磺酸(1,5-NDA):化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

聚乙烯吡咯烷酮(PVP):化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

过硫酸铵(APS):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

十二烷基苯磺酸钠(DBSNa):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

十六烷基三甲基溴化胺(CTAB):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙醇:分析纯,纯度95%,国药集团化学试剂有

限公司。

1.2 仪器与设备

磁力搅拌器:85-1型,上海志威电器有限公司;

电子分析天平:FA2004型,上海衡平仪器仪表厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum One型,美国Perkin Elmer公司;

透射电子显微镜(TEM):SM-5610型,日本电子株式会社;

四探针测试仪:RTS-8X型,广州四探针科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) PA6/PANI共混复合材料的制备

在15℃条件下,用微量进样器取180 μL苯胺单体边搅拌边加入装有40 mL去离子水的圆底烧瓶中,搅拌10 min后,加入2 mmol(0.46 g)APS(将APS溶于5 mL蒸馏水中,待溶解后直接倒入),反应12 h,得黑色悬浮液,过滤,用去离子水反复清洗,干燥后得导电PANI粉末。

将0.84 g PA6与不同质量的导电PANI粉末混合均匀,制得PANI的质量分数分别为10%、20%、30%、40%、50%的PA6/PANI共混复合材料。

(2) 原位聚合制备PA6/PANI复合材料

在15℃条件下,将0.84 g PA6粉末加入到20 mL去离子水中,充分搅拌30 min后,利用微量进样器取90 μL(1 mmol)苯胺单体边搅拌边加入圆底烧瓶中,搅拌20 min后,加入1 mmol(0.23 g)APS,反

应 12 h,得黑色悬浮液,过滤,用去离子水反复清洗,干燥后制得 PANI 质量分数为 10% 的 PA6/PANI 复合材料。采用同样工艺制备 PANI 质量分数分别为 20%、30%、40%、50% 的 PA6/PANI 复合材料。

(3) 改性 PA6/PANI 复合材料的制备
在 15℃ 条件下,将 0.84 g PA6 粉末加入 20 mL 1,5-NDA 的去离子溶液中,充分搅拌 30 min 后,利用微量进样器取 90 μL (1 mmol) 苯胺单体边搅拌边加入圆底烧瓶中,搅拌 20 min 后,加入 1 mmol (0.23 g) APS,反应过夜,得黑色悬浮液,过滤,用去离子水反复清洗,干燥后制得 1,5-NDA 改性的 PANI 质量分数为 10% 的 PA6/PANI 复合材料。采用同样工艺制备不同改性剂 (PVP、DBSNa、CTAB-1,5-NDA) 改性不同 PANI 质量分数的 PA6/PANI 复合材料。

1.4 性能表征

FTIR 测试: 试样采用 KBr 压片,分辨率为 4 cm⁻¹。

TEM 分析: 将试样溶于水中所形成的悬浮液滴一滴到铜网上,将铜网置于红外灯下烤干,然后用 TEM 观察。

采用四电极法测定电导率,圆片试样的直径为 12.7 mm,其成型压力为 20 MPa。

2 结果与讨论

2.1 不同 PANI 含量的共混与原位聚合 PA6/PANI 复合材料的室温电导率

表 1 给出了不同 PANI 含量时,共混与原位聚合制备的 PA6/PANI 复合材料的室温电导率。由表 1 可知,随着 PANI 含量的增加,共混 PA6/PANI 复合材料电导率呈上升趋势,其渗流阈值为 30%,此时复合材料的电导率为 1.11 × 10⁻⁴ S/cm。原位聚合 PA6/PANI 复合材料的渗流阈值也为 30%,复合材料的电导率可达 1.40 × 10⁻³ S/cm。原位聚合复合材料达到渗流阈值时的电导率比共混 PA6/PANI 复合材料高一个数量级,这可能是原位聚合时 PANI 可以在 PA6 基体中更均匀分散的原因。

制备工艺	PANI 质量分数 / %				
	10	20	30	40	50
共混		3.33 × 10 ⁻⁷	1.11 × 10 ⁻⁴	5.38 × 10 ⁻⁴	1.28 × 10 ⁻³
原位聚合 (未改性)	8.45 × 10 ⁻⁵	2.30 × 10 ⁻⁴	1.40 × 10 ⁻³	2.03 × 10 ⁻³	7.78 × 10 ⁻³

2.2 共混与原位聚合 PA6/PANI 复合材料的微观形貌

图 1 为 PANI 质量分数为 30% 时,共混与原位

聚合 PA6/PANI 复合材料的 TEM 照片。由图 1 可见,原位聚合 PA6/PANI 复合材料为较大尺寸的块状颗粒 (PA6) 与颗粒状 PANI 组成的复合结构,其中颗粒状 PANI 分散较为均一。共混 PA6/PANI 复合材料中颗粒状 PANI 与 PA6 呈无规分布,不利于复合材料电导率的提高。

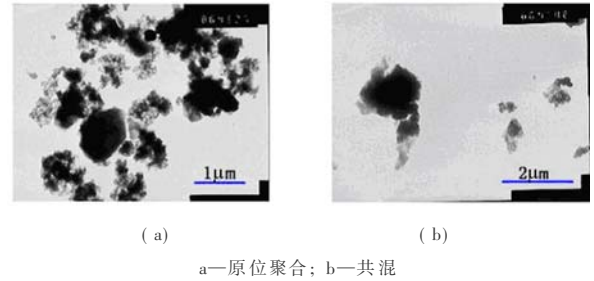


图 1 PA6/PANI 复合材料的 TEM 照片

2.3 共混与原位聚合 PA6/PANI 复合材料的 FTIR 谱图

图 2 分别给出了 PA6、本征态 PANI、原位聚合与共混 PA6/PANI (PANI 质量分数为 30%) 复合材料的 FTIR 谱图。由图 2 可以看出,PA6 的 FTIR 谱图主要由酰胺基和亚甲基的振动吸收峰组成。其强吸收带主要出现在 3 429、2 931、2 861、1 637、1 540、1 462、1 263 和 1 200 cm⁻¹ 几个区域内,其中位于 3 429 cm⁻¹ 附近的峰归属于 N—H 键的伸缩振动吸收峰,位于 2 931 cm⁻¹ 和 2 861 cm⁻¹ 附近的峰归属于—CH₂的伸缩振动吸收峰,位于 1 462 cm⁻¹ 附近的峰归属于—CH₂的弯曲振动吸收峰,位于 1 637、1 540、1 263 cm⁻¹ 和 1 200 cm⁻¹ 附近的峰分别为酰胺基团的第一、第二和第三吸收带^[5]。在 PANI 的谱图中,位于 3 423 cm⁻¹ 附近的峰归属于 N—H 键的伸缩振动吸收峰,位于 1 503 cm⁻¹ 和 1 582 cm⁻¹ 附近的峰分别归属于醌环和苯环的 C=C 伸缩振动峰,位于 1 384 cm⁻¹ 附近的峰归属于与苯环相连的仲胺的伸缩振动,位于 1 300 cm⁻¹ 附近的峰归属于为苯环连接的 C—N 伸缩振动;1 143 cm⁻¹ 附近的峰归属

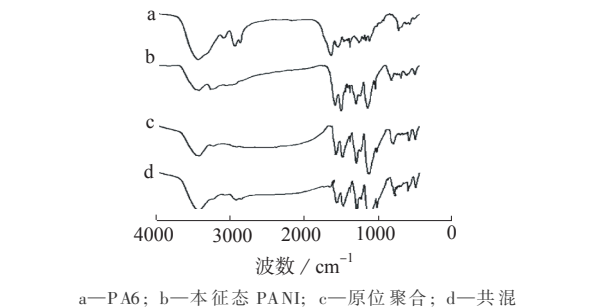


图 2 PA6、PANI、共混与原位聚合 PA6/PANI 复合材料的 FTIR 谱图

于苯醌环的模式振动, 826.13 cm^{-1} 为二取代苯 C—H 面外弯曲振动特征吸收峰^[6]。在复合材料的谱图中, 仍可看到 PANI 的特征吸收峰与部分 PA6 的特征吸收峰, 其中 PA6 特征吸收峰强度减弱。而 PA6 中酰胺基团的特征吸收峰则不明显, 可能是被 PANI 的吸收峰覆盖所致。与纯 PANI 相比, 原位聚合和共混 PA6/PANI 复合材料中 PANI 位于 1582 cm^{-1} 附近的峰位移至 1568 cm^{-1} 和 1562 cm^{-1} 处, 这可能是 PANI 中 $\text{C}=\text{C}$ 与 PA6 酰胺基团中的氧原子之间的诱导效应所致; 此外位于 1503 cm^{-1} 与 1143 cm^{-1} 处的峰位移到 1489 cm^{-1} 、 1484 cm^{-1} 与 1185 、 1124 cm^{-1} 处, 这些峰的位移均说明复合材料中 PANI 与 PA6 存在较强的相互作用。

2.4 不同改性剂改性 PA6/PANI 复合材料的室温电导率

表 2 为不同 PANI 含量时改性 PA6/PANI 复合材料的室温电导率。从表 2 可以看出, 随着 PANI 含量的增加, 不同改性复合材料的电导率均呈上升趋势。PVP 改性复合材料的导电性能不理想, 与未改性 PA6/PANI 复合材料相比, 其电导率下降。而 DBSNa 和 1,5-NDA 改性复合材料的渗流阈值均为 30%, 此时其电导率分别为 1.60×10^{-3} 、 $6.42 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$, 与未改性复合材料相比均有不同程度的提高。利用复合改性剂 CTAB-1,5-NDA 改性的 PA6/PANI 复合材料, 当 PANI 质量分数为 40% 时, PA6/PANI 复合材料电导率可达 0.13 S/cm 。CTAB-1,5-NDA 改性的 PA6/PANI 复合材料的电导率远远大于未改性原位聚合 PA6/PANI 复合材料的电导率, 当 PANI 质量分数为 10% 时, CTAB-1,5-NDA 改性 PA6/PANI 复合材料电导率与原位聚合 PANI 质量分数为 30% 时复合材料的电导率为同一个数量级; 当 PANI 质量分数为 20% 时, CTAB-1,5-NDA 改性 PA6/PANI 复合材料的电导率高于 PANI 质量分数为 50% 时未改性复合材料的电导率, 这对开发具有较高电导率的 PA6/PANI 复合材料有很大

表 2 不同改性 PA6/PANI 复合材料的室温电导率 S/cm

改性剂	PANI 质量分数/%				
	10	20	30	40	50
无改性剂 ¹⁾	8.45×10^{-5}	2.3×10^{-4}	1.4×10^{-3}	2.03×10^{-3}	7.78×10^{-3}
DBSNa	1.65×10^{-6}	9.52×10^{-6}	1.60×10^{-3}	3.00×10^{-3}	5.74×10^{-3}
PVP		1.52×10^{-8}	7.57×10^{-8}	1.65×10^{-6}	4.00×10^{-5}
1,5-NDA	5.96×10^{-4}	3.64×10^{-3}	6.42×10^{-2}	8.36×10^{-2}	8.45×10^{-2}
CTAB-1,5-NDA	4.52×10^{-3}	4.64×10^{-2}	3.54×10^{-2}	0.13	0.32

注: 1) 复合材料是原位聚合制得的。

作用。
2.5 不同改性剂改性 PA6/PANI 复合材料的微观形貌

图 3 分别示出了由 PVP、DBSNa、1,5-NDA、CTAB-1,5-NDA 改性 PA6/PANI(PANI 质量分数为 30%) 复合材料的 TEM 照片。由图 3 可知, PVP 改性时, PANI 表现为片状与少数无规则颗粒聚集复合结构, 而且出现片状重叠的现象, 说明 PANI 在复合材料中分布不均。DBSNa 改性时, PANI 以纳米线(100 nm 左右) 形式存在。1,5-NDA 改性时, PANI 聚合为纳米短管状结构, 纳米管直径大约在 $40 \sim 50\text{ nm}$ 之间。CTAB-1,5-NDA 改性时, PANI 主要以纳米球状形式存在, 纳米球直径大约为 $30 \sim 50\text{ nm}$ 均一分散。PANI 形成的不同纳米结构有利于提高复合材料的电导率。

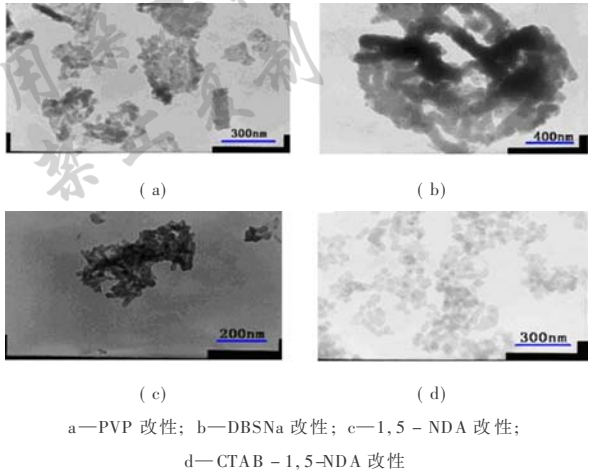
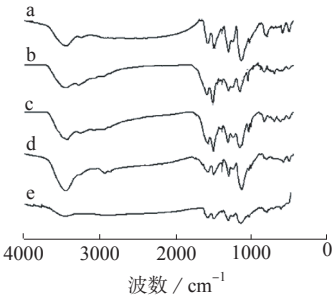


图 3 改性 PA6/PANI 复合材料的 TEM 照片

2.6 不同改性剂改性 PA6/PANI 复合材料的 FTIR 谱图

图 4 给出了分别由 PVP、DBSNa、1,5-NDA、CTAB-1,5-NDA 改性的 PA6/PANI(PANI 质量分数为 30%) 复合材料的 FTIR 谱图。由图 4 可知, 改



a—原位聚合(无改性剂); b—PVP 改性; c—DBSNa 改性;
d—1,5-NDA 改性; e—CTAB-1,5-NDA 改性

图 4 不同改性剂改性 PA6/PANI 复合材料 FTIR 谱图

性后的复合材料与未改性原位聚合 PA6/PANI 复合材料的 FTIR 谱图相似,除了 PVP 改性复合材料中位于 1568 cm^{-1} 附近的峰蓝移到 1583 cm^{-1} 处外,其它改性复合材料的特征峰没有明显位移,说明改性剂的加入对复合材料的结构并没有产生较大的影响。

3 结论

通过共混与原位聚合法制备 PA6/PANI 复合材料,并利用 PVP、DBSNa、1,5-NDA、CTAB-1,5-NDA 对 PA6/PANI 复合材料进行改性,改性 PA6/PANI 复合材料中 PANI 为纳米结构(纳米球、纳米短管、纳米线),其中 CTAB-1,5-NDA 改性 PA6/PANI 复合材料中的 PANI 的分散性最好,且具有较均一的纳米球结构。CTAB-1,5-NDA 改性复合材料的电导率显著提高,当 PANI 质量分数为 20%、40% 时,室温电导率分别达 $4.64 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ 、 0.13 S/cm ,该复合材料在电极材料方面具有广阔的开发和应用前景。

景。

参考文献

[1] Li Xinggui, Huang Meirong, Feng Wei, et al. Facile synthesis of highly soluble copolymers and submicrometer particles from ethylaniline with anisidine and sulfoanisidine[J] . Polymer, 2004, 45 (1) : 101 - 115.

[2] Park C B, Suh N P. Filamentary extrusion of microcellular polymers using a rapid decompressive element[J] . Polym Eng Sci, 1996, 36 (1) : 34 - 48.

[3] Travers J P, Genoud F, Menardo C, et al. Polyaniline: A material still under discussion[J] . Synthetic Metals, 1990, 35(1 - 2) : 159 - 168.

[4] Yang C Y, Cao Y, Paul S, et al. Morphology of conductive, solution-processed blends of polyaniline and poly(methyl methacrylate) [J] . Synthetic Metals, 1993, 53: 293 - 301.

[5] 刘涛,于忠勇,徐鹏,尼龙 6/锌中和乙烯-丙烯酸共混物的性能研究[J] . 塑料, 2007, 36(6) : 29 - 31.

[6] 李元勋,刘颖力,张怀武,等. 聚苯胺钡铁纳米复合材料的制备、表征及性能[J] . 高等化学学报, 2008, 29(3) : 640 - 644.

DEVELOPMENT OF PA6/POLYANILINE COMPOSITES

Wang Shengwu, Zhang Ming

(Nanjing Hongrui Plastic Products Co. Ltd., Nanjing 211178, China)

ABSTRACT Polyamide(PA) 6/polyaniline(PANI) composites are synthesized by blending and in situ polymerization methods. Different modifiers, such as polyvinylpyrrolidone(PVP) , sodium dodecylbenzenesulfonate(DBSNa) , 1,5-naphthalene disulfonic acid (1,5-NDA) , and cetyltrimethylamine bromide(CTAB) -1,5-NDA are used to prepare modified PA6/PANI composites by in situ chemical oxidation polymerization. The experimental results show that the microstructure of PANI in composites is nanostructure(nano-sphere, short nanotubes and nanowires) . PANI with homogenous nanosphere structure provides the best dispersity in CTAB-1,5-NDA modified composites. Among all the modified composites, compared with the unmodified composites, the electrical conductivity of CTAB-1,5-NDA modified composites is highly increased. The electrical conductivity of the composites can achieve $4.64 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ and 0.13 S/cm when the weight content of PANI reaches 20% and 40% , respectively. The composites have wide development and application prospect in electrode material.

KEYWORDS nylon 6, polyaniline, composite, modification, electrical conductivity

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No_____

读者姓名_____单位_____邮政编码_____

通讯地址_____电话_____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页_____

广告中有关_____的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031