

聚吡咯/云母导电复合材料的研究

张 明 王圣武

(南京鸿瑞塑料制品有限公司,南京 211178)

摘要 采用原位聚合的方法制备了聚吡咯(PPy)/云母导电复合材料,并采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)与1,5-萘二磺酸(1,5-NDA)改性剂对复合材料进行改性。利用透射电子显微镜(TEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪、四探针电导率测试仪分别对复合材料的形貌、结构及导电性能进行测试分析。结果表明,利用改性剂改性后复合材料的电导率有了明显的提高,其中1,5-NDA改性的PPy/云母复合材料的电导率最高,可达4 S/cm。

关键词 聚吡咯 云母 导电复合材料 电导率

云母是层状硅酸盐矿物的总称,具有绝缘、透明、耐热、耐腐蚀、易分割并富有弹性等特性,广泛用于电机、电器、电子、无线电和家用电器等领域,在国民经济和国防建设中具有重要的作用。云母是一种具有片状结构、廉价的无机材料,可用于多种树脂的填充改性。聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)等导电聚合物具有良好的导电性能,而云母的片状结构可以有效制约导电聚合物分子链的交联,减少分子间的相互作用。因而,两者的协同作用可显著提高导电复合材料的导电性能。与PANI相比,PPy更为环境友好,且具有聚合电位低、电导率高、稳定性好等优点^[1-2]。导电聚合物和无机材料在分子水平上的复合,使它们能最大程度地发挥各自的优势,因而成为近几年各国研究的热点,但迄今为止,国内外关于导电聚合物/云母复合材料的报道较少。因而笔者采用原位聚合法制备了PPy/云母导电复合材料,并采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)与1,5-萘二磺酸(1,5-NDA)改性剂对导电复合材料进行改性,对导电复合材料的形貌、结构及导电性能进行了测试分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

吡咯:德国Aldrich公司;

云母:15 μm ,自制;

过硫酸铵、CTAB:化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

PVP:化学纯,南京化学试剂有限公司;

1,5-NDA:化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备、仪器

电子天平:FA2004型,上海衡平仪器仪表厂;

微量进样器:上海光正医疗仪器公司;

磁力搅拌机:85-1型,上海志威电器有限公司;

超声波清洗器:KQ2200型,昆山市超生仪器公司;

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):JSM-5610型,日本电子公司。

1.3 试样制备

(1) PPy/云母复合材料的制备

将0.1 g的云母粉加入20 mL去离子水中,搅拌20 min后再超声分散10 min,然后将70 μL (1 mmol)的吡咯利用微量进样器加入上述悬浮液中搅拌20 min。将1 mmol过硫酸铵加入5 mL水中得到过硫酸铵的水溶液。把过硫酸铵的水溶液加入上述体系中,将反应溶液在搅拌下反应3 h后过滤并烘干,得到黑色PPy/云母复合材料粉末。

(2) 改性PPy/云母复合材料的制备

将0.01 mmol的CTAB、PVP和1 mmol的1,5-NDA加入20 mL的水中,溶解后加入0.1 g云母粉,超声分散10 min后,搅拌过夜后加入70 μL (1 mmol)吡咯,搅拌20 min后加入1 mmol过硫酸铵,反应3 h后过滤,用水反复清洗后干燥。

1.4 性能测试

FTIR测试:采用KBr压片法,分辨率为4 cm^{-1} ;

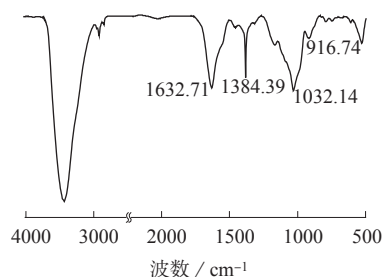
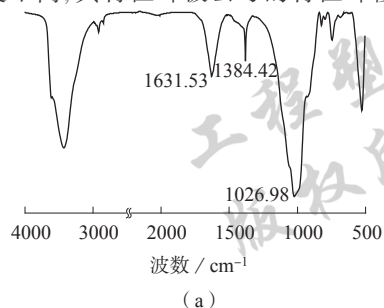
TEM观察:将待测试样加入水中制成悬浮液,然后滴到铜网上,将铜网置于红外灯下烘干,然后用TEM观察并拍照;

室温电导率测定: 将试样经压片成型后(成型片的直径为 12.7 mm, 压力为 20 MPa), 采用四电极法测定室温电导率。

2 结果与讨论

2.1 PPy/云母复合材料

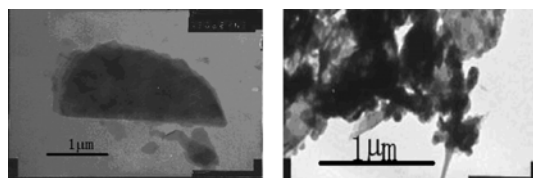
图 1 为云母、PPy/云母复合材料的 FTIR 谱图。由图 1 可以看出, 位于 1631 、 1384 cm^{-1} 附近的峰可归属于云母层中 H_2O 分子的一OH 振动峰, 位于 1026 cm^{-1} 附近的峰归属于云母层 Si—O 的伸缩振动峰。位于 $970\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 区域的峰归属于—OH 及 M—O 的弯曲振动(M 指 Si 或云母中存在的其它金属阳离子)峰^[3]。PPy/云母复合材料包含了云母和 PPy 的部分特征峰, 其中位于 1032 cm^{-1} 处的吸收峰是云母 Si—O 的伸缩振动峰与 PPy 的 C—H 弯曲振动峰共同作用的结果。位于 916 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 PPy 的双极化子状态峰^[4-5]。大部分 PPy 的特征峰在复合材料中并未显示, 可能是 PPy 的聚合度不高, 其特征峰被云母的特征峰覆盖所致。



(a) 云母; (b) PPy/云母复合材料

图 1 云母、PPy/云母复合材料的 FTIR 谱图

云母的电导率太低, 超出四探针电极的测试范围, 为绝缘材料。原位聚合制备的颗粒状 PPy 的电导率为 0.22 S/cm ; PPy/云母复合材料的电导率为 $5\times 10^{-6}\text{ S/cm}$, 较云母有较大幅度的提高, 但与纯 PPy 相比下降幅度较大。图 2 示出云母、PPy/云母复合材料的 TEM 照片。由图 2 可以看出, 云母呈典型的片状叠加结构, 吡咯在云母片上原位聚合后得到的颗粒状 PPy 相互聚集成大块团状, 这种大块团



(a) 云母; (b) PPy/云母复合材料

图 2 云母、PPy/云母复合材料的 TEM 照片

状堆积的 PPy 颗粒不利于复合材料整体导电性能的提高。

2.2 改性 PPy/云母复合材料

为了进一步提高复合材料的导电性能, 笔者采用 CTAB、PVP、1,5-NDA 对 PPy/云母复合材料进行了改性。

(1) CTAB 改性 PPy/云母复合材料

图 3 为 CTAB 改性 PPy/云母复合材料的 FTIR 谱图。从图 3 可以看出, 改性 PPy/云母复合材料谱图包含了云母和 PPy 的特征峰。纯 PPy 特征峰包括位于 1540 、 1450 cm^{-1} 处的对称和不对称环伸缩振动峰^[6], 位于 1040 、 1305 cm^{-1} 处的 C—H 弯曲振动峰和 C—N 伸缩振动峰^[7], 位于 923 cm^{-1} 处的 PPy 双极化子状态峰^[4-5]。与纯 PPy 相比, 改性复合材料中的部分特征峰发生了位移, 归属于 PPy 的特征峰(1540 、 1450 cm^{-1}) 分别蓝移至 1558 、 1478 cm^{-1} 附近, 这可能是由于云母层 O 原子的诱导效应所致。

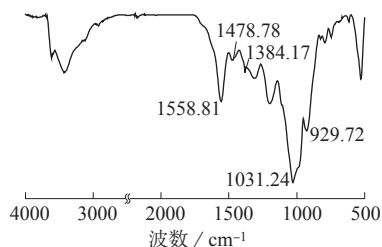


图 3 CTAB 改性 PPy/云母复合材料的 FTIR 谱图

CTAB 改性 PPy/云母复合材料的电导率为 $3.6\times 10^{-2}\text{ S/cm}$, 比未改性复合材料的电导率提高了 4 个数量级。这说明阳离子表面活性剂 CTAB 的加入有利于吡咯在云母片上聚合, 原因可能是 CTAB 阳离子吸附在云母的表面而起到分散稳定的作用。图 4 示出 CTAB 改性 PPy/云母复合材料的 TEM 照片。由图 4 可以看出, PPy 以纳米球状形式较均匀地附着在云母片的表面, 且颗粒与颗粒之间有部分空隙, 但有一部分游离在云母之外。这可能是因为 CTAB 加入后首先吸附在云母片上, 其中带正电一端与云母的含氧基团相吸引, 另外一端长链烷基则伸向云

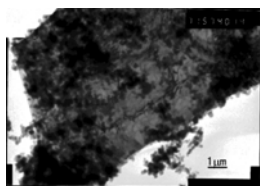


图4 CTAB 改性 PPy/云母复合材料的 TEM 照片

母片外, CTAB 的长链烷基为诱导 PPy 聚合起了很好的作用。

(2) PVP 改性 PPy/云母复合材料

图5为PVP改性PPy/云母复合材料的FTIR谱图。由图5可以看出,谱图中也包含了PPy和云母的特征峰,且位于 1540 、 1450 cm^{-1} 处的PPy的特征峰也发生了位移(蓝移至 1559 、 1473 cm^{-1} 处),同样说明PVP改性后的复合材料中PPy与云母间存在相互作用。此外,云母中Si—O伸缩振动峰由 1027 cm^{-1} 处蓝移至 1037 cm^{-1} 处,这可能是由PVP中的羰基与Si—O的相互作用所致。

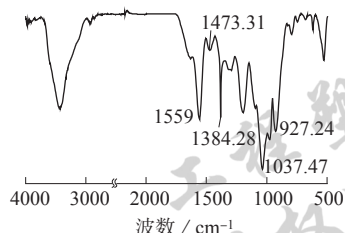


图5 PVP 改性 PPy/云母复合材料的 FTIR 谱图

PVP 改性 PPy/云母复合材料的电导率为 0.33 S/cm , 比 PPy/云母复合材料的电导率提高了 5 个数量级, 已与纯 PPy 相接近。图6是PVP改性PPy/云母复合材料的TEM照片。由图6可以看出,云母片的表面被大量聚集的PPy颗粒(图中深黑色部分)所覆盖,而且还有很多的PPy颗粒分布在云母片的周围,这为复合材料提供了良好的导电通道,从而使复合材料的电导率得到进一步提高。

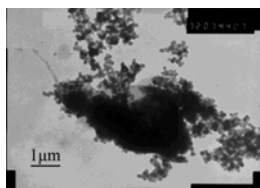


图6 PVP 改性 PPy/云母复合材料的 TEM 照片

(3) 1,5-NDA 改性 PPy/云母复合材料

图7为1,5-NDA改性PPy/云母复合材料的FTIR谱图。由图7可以看出,谱图包含了云母和PPy的特征峰,位于 1540 、 1450 cm^{-1} 处的PPy特征峰也发生了位移(蓝移至 1550 、 1457 cm^{-1} 处),说明1,5-NDA改性后的复合材料中云母与PPy间也存在

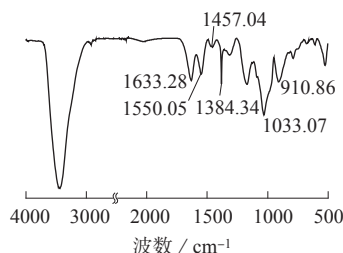


图7 1,5-NDA 改性 PPy/云母复合材料的 FTIR 谱图

相互作用。

值得注意的是,在改性之前复合材料中PPy的两个特征峰(1540 、 1450 cm^{-1})并未出现,而经CTAB和PVP改性后,PPy的两个特征峰出现了,但 1631 cm^{-1} 处的云母特征峰基本消失,这可能是由于CTAB和PVP与云母之间的相互作用相对较弱,有部分的游离PPy单体在水相中聚合为纯PPy(TEM照片可证实),因此纯PPy的存在可能覆盖了云母的特征峰。而经1,5-NDA改性后, 1631 cm^{-1} 处的峰却没有消失,这说明1,5-NDA中的两个磺酸根与云母表面的含氧基团可能形成氢键使其主要吸附在云母片的表面,由于 $-\text{SO}_3^-$ 是PPy聚合的活性点,因此PPy主要在云母片的表面聚合,这可能是 1631 cm^{-1} 处的峰没有消失的原因。

1,5-NDA 改性 PPy/云母复合材料的电导率为 4 S/cm , 比未改性复合材料提高了 6 个数量级, 比纯 PPy 提高了 1 个数量级。这说明 1,5-NDA 对 PPy/云母复合材料导电性能的提高起着很重要的作用, 以此制备的复合材料在锂离子电池或超级电容器电极材料中有着潜在的应用。图8示出1,5-NDA改性PPy/云母复合材料的TEM照片。由图8可见,PPy以棒状堆积的形式覆盖在云母片上,PPy纳米棒在云母片周围伸出,云母片的尺寸变小,这可能是1,5-NDA的加入使云母片发生了剥离的缘故。1,5-NDA改性PPy/云母复合材料的高电导率可归结为1,5-NDA中磺酸基团的数量,因为两个 $-\text{SO}_3^-$ 比一个 $-\text{SO}_3^-$ 具有更强的亲核性从而可提供更有效的掺杂。

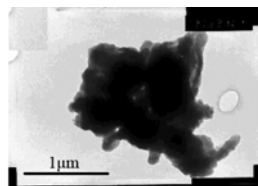


图8 1,5-NDA 改性 PPy/云母复合材料的 TEM 照片

3 结论

(1) 由原位聚合制得的未改性的 PPy/云母复合

材料的电导率为 5×10^{-6} S/cm, 经阳离子表面活性剂 CTAB 和中性表面活性剂 PVP 改性后, 复合材料的电导率可分别提高至 3.6×10^{-2} 、0.33 S/cm, PPy 在云母片表面分布较为均一。

(2) 具有两个磺酸基的 1,5-NDA 改性的 PPy/云母复合材料的电导率可达 4 S/cm, 比纯 PPy 提高了 1 个数量级。PPy 以纳米棒状覆盖在云母片表面。由此制备的高电导率复合材料在锂离子电池或超级电容器电极材料中有着潜在的应用。

参考文献

- [1] Rodrl'guez J, Grande H J, Otero T F. Polypyrroles: From basic research to technological applications[M] // Nalwa H S. Handbook of organic conductive molecules and polymers. Chichester: Wiley, 1997: 415 - 468 .
- [2] Trivedi D C. Polyanilines[M] // Nalwa H S. Handbook of organic conductive molecules and polymers. Chichester: Wiley, 1997: 505

- 572.

- [3] Zhang J P, Wang A Q. Study on superabsorbent composites IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays[J]. Reactive & Functional Polymers, 2007, 67: 737 - 745.
- [4] Liu Y C, Lin Y T. Strategy and characteristics of polypyrrole deposited on silver substrates with silver-containing nanocomplexes[J]. J Phys Chem B, 2003, 107: 11370 - 11375 .
- [5] Chiu W W, Trava -Sejdi ć J, Cooney R P, et al. Spectroscopic and conductivity studies of doping in chemically synthesized poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) [J]. Synthetic Met, 2005, 155: 80 - 88 .
- [6] Cho G, Fung B M, Glatzhofer D T, et al. Preparation and characterization of polypyrrole-coated nanosized novel ceramics[J]. Langmuir, 2001, 17: 456 - 461 .
- [7] Tian B, Zerbi G. Lattice dynamics and vibrational spectra of pristine and doped polypyrrole: Effective conjugation coordinate[J]. J Chem Phys, 1990, 92: 3892 - 3898.

RESEARCH ON POLYPYRROLE/MICA CONDUCTING COMPOSITE

Zhang Ming, Wang Shengwu

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

ABSTRACT Polypyrrole(PPy) /mica conducting composites were prepared by in-situ polymerization. Different modifiers, such as cetyltrimethylammonium bromide(CTAB), polyvinyl-pyrrolidone(PVP), 1,5-naphthalenedisulfonic acid(1,5-NDA) were utilized to modify the composites. The morphology, structure and conductivity of the composites were tested and analyzed by transmission electron microscopy(TEM), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and four-probe conductivity testing instrument. The results showed that the conductivity of the composites was enhanced after the addition of the modifiers. Among these modified PPy/mica composites, 1,5-NDA modified PPy/mica composite had best conductivity and the value was 4 S/cm.

KEYWORDS polypyrrole, mica, conducting composite, conductivity

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225

电话: 0412 - 8935903 传真: 0412 - 8935803