

溶液共混制备 ABS/PANI 导电复合材料的研究

贺热氏 刘维锦

(华南理工大学材料学院, 广州 510640)

摘要 采用溶液共混分散聚苯胺(PANI), 并用凝固浴去除溶剂制备了电学性能优良的(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)/PANI 导电复合材料。研究了溶剂用量、温度、PANI 含量等因素对 PANI 分散性及导电复合材料电导率的影响, 比较了溶液共混与机械共混的分散效果。偏光显微镜观测结果表明, 溶液共混具有很好的分散能力, PANI 的分散效果依赖其溶解率; 电导率测试分析得出 PANI 在 ABS 中的逾渗阈值约为 0.5%。

关键词 聚苯胺 ABS 溶液共混 导电复合材料

ABS 树脂具有优良的力学性能, 在各种电器、电子元件中广泛应用, 由于其本身体积电阻率在 $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 故在使用中需加入导电材料来降低电阻率。聚苯胺(PANI)是具有优良电性能和环境稳定性的导电高分子材料, 可采用传统方法如将功能质子酸与 PANI 掺杂后的机械共混法^[1]、现场吸附聚合法^[2]、将苯胺与苯胺衍生物单体共聚的共聚法^[3]、制备导电乳胶体的乳液共混法^[4]来加工, 可提高 PANI 的可溶性和加工性能, 但在应用过程中仍存在 PANI 添加量大、在树脂中分散不均、电导率低、乳胶体产率低及后处理复杂等问题。

笔者采用 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作溶剂, 用溶液共混分散 PANI 及独特的凝固浴去除溶剂制备了导电复合材料, 研究了不同 PANI 含量对导电复合材料电导率的影响, 采用偏光显微镜观察了导电复合材料的形态结构。

1 实验部分

1.1 原材料

苯胺: 化学纯, 上海化学试剂有限公司;

过硫酸铵: 化学纯, 上海凌峰化学试剂厂;

盐酸: 化学纯, 广州东红化工厂;

十二烷基苯磺酸(DBSA): 工业级, 上海南威化工有限公司;

NMP: 工业级, 南京金龙化工厂;

ABS: PA757, 台湾奇美公司;

氨水: 化学纯, 广州东红化工厂。

1.2 仪器与设备

粉末压片机: 769YP-24B 型, 天津市科器高新技术公司;

四探针测试仪: SDY-4 型, 广州市半导体研究所;

高绝缘漏电流测试仪: RP2680 型, 北京瑞普电

子仪器厂;

偏光显微镜: Nikon YS2 型, 日本 Nikon 公司。

1.3 试样制备

以苯胺、过硫酸铵和盐酸为原料, 采用化学氧化制备盐酸掺杂态 PANI, 使用氨水处理后, 用 DBSA 进行功能质子化处理^[5,6], 干燥; 将一定量的 ABS 投入盛有一定量 NMP 的三口瓶中, 搅拌至 ABS 完全溶解; 然后将一定量溶解于 NMP 中的 PANI 加入三口瓶中混合搅拌 3 h, 通入凝固浴中去除溶剂, 放入烘箱彻底干燥后, 热压成型得 10 cm 的 ABS/PANI 导电复合材料。采用粉末压片机将 PANI 粉末压制成为 17.8 mm 的圆片。

1.4 性能测试

(1) 电导率测试

PANI 电导率测试 用四探针测试仪按标准四探针法进行测定;

ABS/PANI 导电复合材料电导率测试 体积电阻率小于 $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 时, 采用四探针测试仪测试; 当体积电阻率大于 $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 时, 使用高绝缘漏电流测试仪测定体积电阻率, 然后按下式换算:

$$\text{体积电导率} = 1 / \text{体积电阻率}$$

(2) PANI 的分散性

用偏光显微镜观察 PANI 在 ABS 中的分散性。

2 结果与讨论

2.1 溶剂溶解能力对 PANI 在 ABS 中分散性的影响

(1) 温度对溶解率的影响

表 1 为 PANI 在不同温度下的溶解率。从表 1 可以看出, NMP 对 PANI 的溶解能力随温度升高而增大, 且在 75℃ 以上溶液颜色发生变化。随温度升

表 1 PANI 在不同温度下的溶解率

温度 /℃	PANI 用量 / g	NMP 用量 /g	溶解率 /%	溶液颜色
25	0.25	25	34.40	墨绿
35	0.25	25	31.71	墨绿
45	0.25	25	38.13	墨绿
55	0.25	25	41.08	墨绿
65	0.25	25	44.22	墨绿
75	0.25	25	48.50	蓝黑
85	0.25	25	51.04	蓝黑
95	0.25	25	56.32	蓝黑

高,NMP 与 PANI 之间作用增强,使 PANI 的溶解率增大。当温度达到 75℃时,NMP 使部分掺杂在 PA-NI 分子链上的 DBSA 脱除,致使分子链结构中共轭结构长度变短,溶液颜色由墨绿色变成蓝黑色。

(2) NMP 用量对 PANI 溶解率的影响

表 2 列出 NMP 用量与 PANI 溶解率的关系。由表 2 可见,在 NMP 用量很少时,PANI 的溶解率随 NMP 用量的增加而有一定提高,当 NMP 达一定量时,PANI 的溶解率基本保持在同一水平,若 NMP 用量再增加时而 PANI 的溶解率不再提高。由表 2 还可看出,PANI 的溶解率与 NMP 用量无关,而与其功能质子化处理有关。这是由 PANI 本身结构决定的,因为本征态 PANI 不能溶解,只有被有效掺杂的部分才能溶解。在 NMP 用量很少时,溶液浓度饱和,尚有部分可溶的 PANI 未溶解,在 NMP 用量增加时,未溶解的继续溶解,故溶解率略有增大。

表 2 溶剂用量与 PANI 溶解率的关系

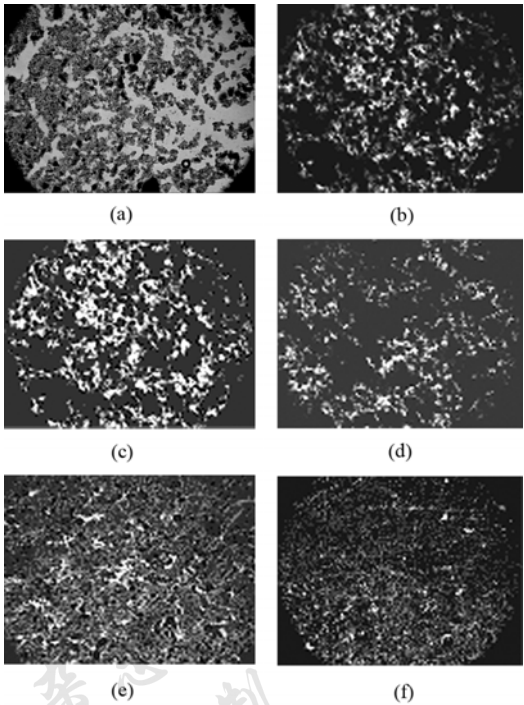
NMP 用量 /g	PANI 用 量 /g	溶解 量 /g	溶解 率 /%	PANI 用 量 /g	溶解 量 /g	溶解 率 /%
5	0.25	0.084	33.43	0.25	0.084	33.43
10	0.25	0.102	40.52	0.50	0.189	37.70
15	0.25	0.111	44.20	0.75	0.319	42.49
20	0.25	0.112	44.80	1.00	0.453	45.31
25	0.25	0.116	46.28	1.25	0.575	45.99
30	0.25	0.111	44.28	1.50	0.681	45.41
35	0.25	0.112	44.96	1.75	0.759	43.37
40	0.25	0.119	47.48	2.00	0.935	46.75

(3) 温度对 PANI 分散性的影响

图 1 为不同温度下所制导电复合材料的偏光显微镜照片。比较图 1a ~图 1f 发现,温度越高,PANI 在 ABS 中分散越均匀,颗粒越细小。结合表 1 可知,温度决定 PANI 的溶解率大小,从而影响 PANI 在 ABS 中的分散性,因为在高温溶解率大时,PANI 多以分子链形式分散,故分散均匀、颗粒变小;在低温时 PANI 多以溶胀体形式分散,因而分散性差。

2.2 温度对导电复合材料电导率的影响

图 2 为 PANI 质量分数为 5% 时温度对导电复



a—25℃; b—35℃; c—45℃; d—55℃; e—65℃; f—75℃

图 1 不同温度下所制导电复合材料的偏光显微镜照片

合材料电导率的影响。由图 2 可见,随着温度的升高,PANI 分散性的增强,导电复合材料的电导率提高;当温度超过 75℃时,PANI 的分子链结构发生变化,因 DBSA 的脱除而导致材料的电导率迅速降低。

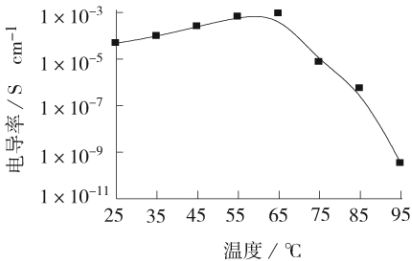


图 2 温度对导电复合材料电导率的影响

2.3 PANI 含量对导电复合材料电导率的影响

图 3 为 PANI 含量与导电复合材料电导率的关系图。从图 3 可看出,导电复合材料的电导率随 PANI 含量的增加而提高,但在不同阶段增加速率不一样,在质量分数为 0 ~0.4% 时,材料的电导率增加很少;在质量分数为 0.4% ~5% 时,导电复合材料的电导率随 PANI 含量的增加而迅速提高,由 $1 \times 10^{-13} \text{ S/cm}$ 增至 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$;当其质量分数超过 10% 后,材料的电导率增加速率趋缓,在 PANI 的质量分数达到 40% 时,导电复合材料的电导率达 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$,接近纯 PANI 的电导率。

根据逾渗理论分析认为,在 PANI 的质量分数

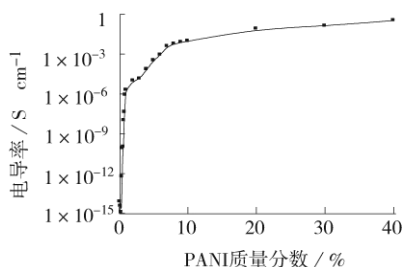
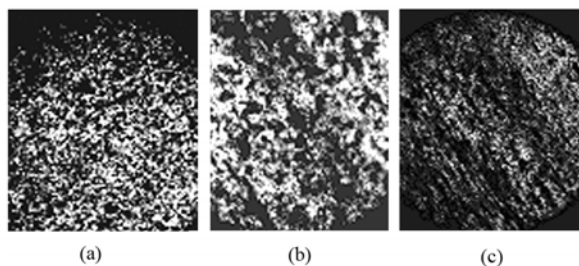


图3 PANI 含量与导电复合材料电导率的关系

为 0 ~0.4% 时, PANI 的含量过低, PANI 很少形成导电通道, 故材料的电导率随 PANI 含量的增加而变化不大; 在 PANI 的质量分数为 0.4% ~3% 时, 由于 PANI 分子链及颗粒之间开始相互接触, 导电通道数目随 PANI 含量的提高而迅速增加, 材料的电导率急剧上升, 其逾渗阈值亦存在于此阶段约为 0.5% (见图 3); 当 PANI 含量达到一定程度时, 导电通道数目趋于饱和, 故导电复合材料的电导率增加速率趋缓。

2.4 溶液法与机械法的分散效果比较

图 4 是采用溶液共混和机械共混 (开炼机、挤出机) 所制导电复合材料的偏光显微镜照片。图 4 a 显示溶液共混制备的导电复合材料中, PANI 颗粒小、边界模糊, 分散很均匀; 而采用开炼机 (图 4 b) 和挤出机 (图 4 c) 机械共混所制的导电复合材料中, PANI 颗粒大, 边界清晰, 主要以集聚体方式存在。这可由不同分散机理来解释: 在机械共混中 PANI 主要依靠流体间的剪切力强制分散, 分散效果依赖剪切力的大小, PANI 颗粒形成明显的塑性拉伸变形特性, 多以集聚体方式存在, 颗粒大、界面清晰, 与 ABS 的相容性较差, 属于物理分散机理; 在溶液共混中, PANI 因溶剂的强作用力而处于溶解和溶胀状态, PANI 分子链得以伸展, 一部分以分子链和线团的形式分散到 ABS 中, 另一部分则以溶胀颗粒的方式分散到 ABS 中, 故 PANI 颗粒小、边界模糊, 与



a—溶液共混; b—开炼机共混; c—挤出机共混

图 4 不同分散法所得导电复合材料的偏光显微镜照片

ABS 相容性好, 属于化学分散机理。

3 结论

(1) 溶液共混法中, 溶解率决定 PANI 的分散效果, 温度升高可促进溶解, 提高 PANI 的分散性和材料的电导率; 在 65℃ 时共混制备的导电复合材料中, PANI 分散均匀, 材料的电导率较高。

(2) 溶液共混法中 PANI 在较低的添加量下能获得较高的电导率, 测得其逾渗阈值约为 0.5%。

(3) 溶液共混法与机械共混法具有不同的分散机理, 溶液共混分散优于机械共混分散。

参考文献

- 1 Paul R K, Pillai C K S. Melt/solution processable conducting polyaniline with novel sulfonic acid dopants and its thermoplastic blends. *Synthetic Metals*, 2000, 114: 27
- 2 汪国杰, 龚克成. 聚苯胺/高岭土导电复合物的制备与表征. *华南理工大学学报*, 2003, 31(2): 4
- 3 马利, 汤琪. 共聚态聚苯胺的合成及性能. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(6): 76
- 4 Gospodinova N, Mokreva P, Tsanov T, et al. A new route to polyaniline composites. *Polymer*, 1997, 38(3): 743
- 5 Van der Sanden M C M. Counter-ion induced processibility of conducting polymers 1, 2, Acid-assisted oxidative doping and solubilization. *Synthetic Metals*, 1997, 87: 137
- 6 Cao Yong, Smith P. Effect of solvent and co-solvents on the processibility of polyaniline: Spectroscopic and diffraction studies. *Synthetic Metals*, 1995, 69: 191

STUDY ON PREPARATION OF ABS /PANI CONDUCTING COMPOSITE BY SOLUTION BLENDING

He Remin, Liu Weijin

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT ABS/polyaniline (PANI) conducting composite with excellent electrical property is prepared by dispersing PANI in organic solvent system and then removing solvent in concreting bath. The effects of factors such as dosage of solvent, temperature and PANI content on the dispersion of PANI and conductivity of composite are studied separately. The dispersing abilities of solution blending and machine blending are compared. The results characterized by polarizing microscope show that PANI disperses uniformly in ABS resin by solution blending and the dispersion of PANI depends on the percent of solute. The results of conductivity testing show that the percolation thresholds of PANI in ABS resin is about 0.5 percent.

KEYWORDS polyaniline, acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer, solution blending, conducting composite