

导电聚苯胺/OMMT纳米复合材料的研究

王爱东 宁平 刘丹丹 李红敏

(华南理工大学材料科学与工程学院,广州 510640)

摘要 以十二烷基苯磺酸(DBSA)为掺杂剂和乳化剂,过硫酸铵(APS)为引发剂,采用乳液插层聚合方法制备了导电聚苯胺包覆有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料。探讨OMMT、APS和DBSA用量对复合材料电导率的影响。结果表明,在苯胺、APS、DBSA三者摩尔比为1:1:1.5时,苯胺与OMMT质量比为1:3.5时,复合材料的电导率最高可达0.0571 S/cm。用X射线衍射和傅立叶变换红外光谱对复合材料进行了表征。结果表明,聚苯胺已插层到OMMT层间,且聚苯胺在受限的纳米空间只能以有限层分子存在,很可能是伸展链构象。

关键词 聚苯胺 电导率 纳米复合材料 掺杂 插层

聚苯胺具有较高的电导率,原料便宜,性能稳定,且合成方法简单,掺杂机理清晰及掺杂程度可控制,因而成为当前最有希望获得工业应用的结构型导电聚合物材料之一^[1]。但由于分子链的刚性和链间极性的相互作用使其溶解性极低,几乎不溶于任何有机溶剂,给掺杂态聚苯胺成膜及加工带来了困难,严重妨碍了其在各个领域的大规模推广应用。因此,如何改进聚苯胺的加工性能是促进聚苯胺实用化的关键。方法之一就是通过对聚苯胺复合改性技术来克服其加工性差的缺点^[2],获得具有多功能性的复合材料,拓展它的应用领域。笔者以有机蒙脱土(OMMT)为无机主体,以十二烷基苯磺酸(DBSA)为掺杂剂和乳化剂,过硫酸铵(APS)为引发剂,采用乳液插层聚合方法制备了导电聚苯胺包覆的OMMT纳米复合材料,系统研究了OMMT、DBSA和APS用量对复合材料电导率的影响,并对复合材料的结构进行了表征。作为比较,也制备了DBSA掺杂聚苯胺导电材料。

1 实验部分

1.1 原材料

苯胺:分析纯,广州化学试剂厂;

APS:化学纯,广州化学试剂厂;

DBSA:化学纯,广东中德化工厂;

十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA):分析纯,上海源聚生物科技有限公司;

钠基蒙脱土(Na^+ -MMT):阳离子交换容量(CEC)为100 meq/100 g,广东省南海市非金属矿产公司。

1.2 仪器与设备

四探针测试仪:SDY-1型,广州半导体研究所;

X射线衍射仪(XRD):D/max-1200型,日本理学株式会社;

傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR):Bruker-Vector33型,德国Bruker公司。

1.3 试样制备

(1) OMMT的制备

将一定量的 Na^+ -MMT,分散在一定量的去离子水中,在80℃搅拌2 h,然后加入一定量的HDTMA,剧烈搅拌,水浴中保温12 h后,冷却反应液至室温,静置24 h后减压抽滤,所得沉淀物用去离子水反复洗涤直至用0.1 mol/L的 AgNO_3 溶液检测不到沉淀为止。将所得的乳白色沉淀物在105℃真空干燥48 h,得到OMMT,再将其磨成粉末,放入干燥器中备用。

(2) 导电聚苯胺/OMMT的制备

称取一定量OMMT,加入300 mL去离子水,在80℃水浴中强力搅拌2 h直至悬浮液均匀后,加入一定量经减压蒸馏精制的苯胺和经石油醚提纯的DBSA,继续搅拌2 h形成白色乳液,然后冷却至室温。接着称取一定量的APS溶解于50 mL去离子水,用滴液漏斗逐滴加入乳液中引发聚合,反应6 h,直至乳液变为墨绿色。反应结束后,把制得的乳液在高速离心机上离心破乳沉降,再用去离子水洗涤多次以除去未反应单体、乳化剂、引发剂等杂质,离心沉淀,真空干燥至恒重,研磨成粉末,放入干燥器中备用。采用类似方法合成了DBSA掺杂聚苯胺导电材料。

1.4 测试与表征

电导率测试:由标准的四探针法测定。

XRD 测试: 测试条件为 Cu 辐射, 管电压/管电流为 30 kV/30 mA, 扫描速度为 $2^{\circ}/\text{min}$ 。

FT-IR 测试: 将粉末状样品与溴化钾共磨压片, 采用 FT-IR 仪对聚苯胺、导电聚苯胺/OMMT 进行红外光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 OMMT 用量对复合材料电导率影响

固定其它反应条件不变, 研究 OMMT 用量对复合材料电导率的影响, 试验结果见图 1。

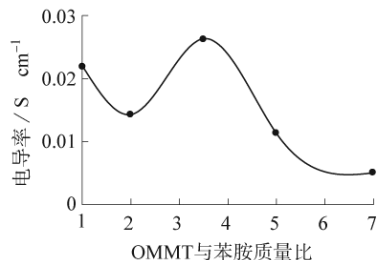


图1 OMMT与苯胺质量比对纳米复合材料电导率的影响

由图1可以看出, 在 OMMT 用量很少时, 复合材料电导率随 OMMT 含量的增加而减小, 但是当 OMMT 与苯胺质量比超过 2 : 1 时, 复合材料电导率反而随着 OMMT 含量的增加而增大, 当 OMMT 与苯胺质量比为 3.5 : 1 时, 复合材料的电导率达到极大值 0.0263 S/cm , 之后电导率逐渐下降。从此现象可以推论, OMMT 对复合材料的电导率有双重作用。一方面, 适量的 OMMT 片层在聚苯胺分子链中均匀分散, 可起到使聚苯胺分子链规整排布的作用, 形成均匀包覆结构, 有利于电子在分子链上及链间的传输, 从而提高复合材料的电导率^[3,4]; 另一方面, 绝缘态的 OMMT 削弱了 DBSA 的有效掺杂和减弱了聚苯胺分子链间的相互作用, 限制了电荷的有效离域^[3,6], 以至于电导率下降, 这在 OMMT 量多或量少时就会很明显体现出来, 而且起主导作用。由此可见, 必须选择合适的 OMMT 用量, 才能得到尽可能高电导率的聚苯胺/OMMT 复合材料。

2.2 引发剂 APS 用量对复合材料电导率的影响

固定其它反应条件不变, 研究引发剂 APS 用量对电导率的影响, 试验结果如图 2 所示。

由图2可见, 随着 APS 用量的增大, 复合材料的电导率不断增大, 而当 APS 与苯胺的摩尔比超过 1 之后, 电导率反而开始下降。APS 用量太少时, 制得的聚苯胺大分子聚合度低, 产物中缺乏长的导电通道, 电导率很低; APS 用量太大时, 反应体系中活性中心过多, 不利于生成高分子量和规整性好的聚

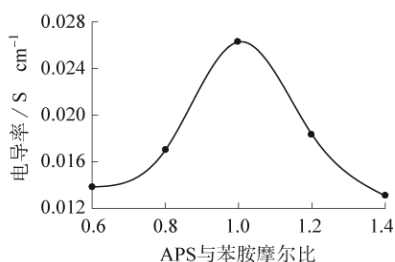


图2 APS与苯胺摩尔比对纳米复合材料电导率的影响

苯胺大分子, 致使电导率降低。可见要制得较高电导率的聚苯胺复合材料, 必须选择合适的引发剂用量。

2.3 DBSA 用量对复合材料电导率的影响

为了研究 DBSA 用量对聚苯胺复合材料电导率的影响, 取一定量的苯胺, 选择 OMMT 与苯胺的质量比为 3.5 : 1, APS 与苯胺的摩尔比为 1 : 1, 改变 DBSA 的用量进行一系列试验, 测试制得的复合材料的电导率, 结果见图 3。

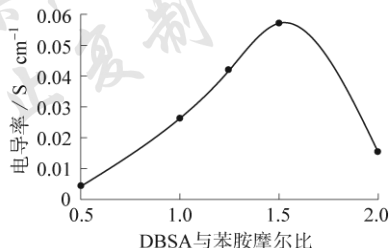


图3 DBSA与苯胺摩尔比对纳米复合材料电导率的影响

由图3可见, 随着 DBSA 用量的增大, 复合材料的电导率不断增大, 当 DBSA 与苯胺的摩尔比为 1.5 时达到最大 0.0571 S/cm , 之后电导率开始下降。说明在该条件下, 聚苯胺的掺杂已达到最大程度, 过量的 DBSA 会阻断聚苯胺分子间形成的导电通道, 使产物的电导率降低。

2.4 XRD 分析

OMMT、聚苯胺/OMMT 的 XRD 图及分析数据如图 4、表 1 所示。由表 1 可知, 聚苯胺/OMMT 复合材料的层间距较 OMMT 增大了 3.0298 nm , 这正是由聚苯胺分子插入 OMMT 层间所致。这表明, 聚苯胺在受限的纳米空间只能以有限层分子存在, 聚苯胺分子很可能是伸展链构象, 这样的结构有利于电子在分子链上的传输, 这正是引入适量的 OMMT 可以提高材料电导率的原因。

表1 OMMT和聚苯胺/OMMT 复合材料 XRD 数据

样品	2 θ / (°)	层间距 / nm
OMMT	4.780	1.8471
聚苯胺/OMMT	1.810	4.8769

2.5 FT-IR 分析

聚苯胺和聚苯胺/OMMT 的 FT-IR 光谱分别如图 5、图 6 所示。

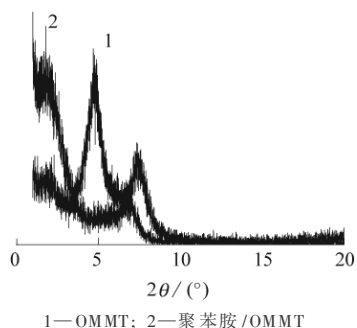


图 4 OMMT 和 聚苯胺/OMMT 复合材料 XRD 图谱

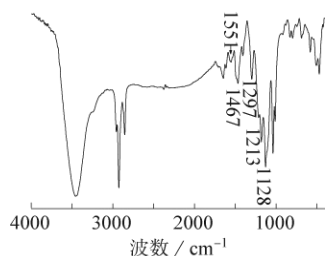


图 5 聚苯胺的 FT-IR 谱图

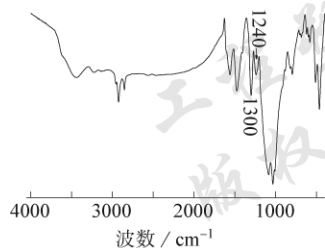


图 6 聚苯胺/OMMT 复合材料的 FT-IR 谱图

图 5 中 1551、1467、1128 cm^{-1} 处的峰分别对应于苯醌环的骨架振动, 苯环的骨架振动和醌环上的 C—H 弯曲振动, 而 1297、1213 cm^{-1} 处的峰为 C—N 伸缩振动吸收峰。与图 5 相比, 图 6 中的 C—N 伸缩振动峰(1300、1240 cm^{-1}) 向高频方向发生偏移, 可能存在两个方面的原因: 一方面, OMMT 的引入削弱了 DBSA 的有效掺杂^[7], 使 DBSA 的掺杂引起的 C—N 伸缩振动频率下降减少; 另一方面, 聚苯胺分子与 OMMT 形成了较强的物理相互作用, 使吸收峰蓝移^[8,9]。这些结果说明聚苯胺已插层到 OMMT 层间, 并形成强烈相互作用, 这对聚苯胺的应用是很有

利的。

3 结论

(1) 以 DBSA 为掺杂剂和乳化剂, APS 为引发剂, 采用乳液插层聚合方法制得了聚苯胺/OMMT 导电纳米复合材料。较为适宜的配比是苯胺 : APS : DBSA = 1 : 1 : 1.5 (摩尔比), 苯胺与 OMMT 质量比为 1 : 3.5。

(2) 通过对 OMMT 及聚苯胺/OMMT 的 XRD 和 FT-IR 的分析, 发现 OMMT 对复合材料电导率有双重作用。一方面, OMMT 片层在聚苯胺链中均匀分散, 可起到使聚苯胺链规整排布的作用, 有利于电子在分子链上及链间的传输, 从而提高复合材料的电导率; 另一方面, 绝缘态的 OMMT 削弱了 DBSA 的有效掺杂和减弱聚苯胺分子链间相互作用, 限制了电荷的有效离域, 以至于电导率下降。

参考文献

- 1 Su S J, Kuranoto N. Synthesis of processable polyaniline complexed with anionic surfactant and its conducting blends in aqueous and organic system. *Synthetic Metals*, 2000, 108: 121
- 2 Gill M, Mykytiuk J, Armes S P, et al. Novel colloidal polyaniline-silica composites. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992.
- 3 Jia W, Segal E, Kornmandel D, et al. Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposites: Synthesis and characterization. *Synthetic Metals*, 2002, 128: 115
- 4 Wu Q, Xue Z, Qi Z, et al. Synthesis and characterization of PANI/clay nanocomposite with extended chain conformation of polyaniline. *Polymer*, 2000, 41: 2029
- 5 Kim B H, Jung J H, Kim J W, et al. Effect of dopant and clay on nanocomposites of polyaniline (PAN) intercalated into Na^+ -montmorillonite (Na^+ -MMT). *Synthetic Metals*, 2001, 121: 1311
- 6 Kim B H, Jung J H, Kim J W, et al. Physical characterization of polyaniline - Na^+ -montmorillonite nanocomposite intercalated by emulsion polymerization. *Synthetic Metals*, 2001, 117: 115
- 7 Kim B H, Jung J H, Hong S H, et al. Nanocomposite of polyaniline and Na^+ -montmorillonite clay. *Macromolecules*, 2002, 35: 1419
- 8 Lee D, Lee S H, Char K, et al. Expansion distribution of basal spacing of the silicate layers in polyaniline / Na^+ -montmorillonite. *Macromolecular Rapid Communications*, 2002, 21: 1136
- 9 Lee D, Char K, Lee S W, et al. Structural changes of polyaniline / montmorillonite nanocomposites and their effects on physical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13: 2942

STUDY ON CONDUCTIVE POLYANILINE/OMMT NANOCOMPOSITES

Wang Aidong, Ning Ping, Liu Dandan, Li Hongmin

(College of Material Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT Conductive polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) encapsulating organophilic montmorillonite (OMMT) nanocomposites were synthesized using emulsion intercalated polymerization method. DBSA was used for both dopant and emulsifier and

APS was used as initiator during the polymerization. The effects of content of OMMT, APS and DBSA on the conductivity of nanocomposites were studied. The highest conductivity was 0.0571 S/cm when the molar ratio of aniline, APS and DBSA was 1 :1 :1.5 and the weight ratio of aniline and OMMT was 1 :3. 5. The composites were characterized by X-ray diffraction and FT-IR. The results indicated that polyaniline was intercalated into the layers of OMMT, the limited layers of polyaniline was formed and polyaniline was probably a single chain with extended-chain conformation owing to the confined room in the nanometer layers.

KEYWORDS polyaniline, conductivity, nanocomposite, doping, intercalation

2005 年塑料行业展览会(部分) 一览表

举办时间	展会名称	展会地点
2005 年 2 月 28 日 - 3 月 2 日	2005 第三届中国(上海) 国际聚氨酯工业展览会	上海世贸商城
2005 年 2 月 28 日 - 3 月 3 日	第九届国际橡塑机械及原材料展览会	昆山市科技文化博览中心
2005 年 3 月 1 日 - 4 日	2005 第五届中国太湖国际包装技术与设备展览会	无锡市新体育展览中心
2005 年 3 月 3 日 - 5 日	2005 中国国际塑胶机械及原辅材料(济南) 展览会	济南国际会展中心
2005 年 3 月 3 日 - 5 日	2005 霸州· 文安首届国际机床、模具技术及塑胶工业展览会	北方机床模具城
2005 年 3 月 7 日 - 10 日	2005 第九届中国国际塑胶工业(成都) 展览会	成都国际会议展览中心
2005 年 3 月 9 日 - 12 日	第六届华南国际塑料橡胶工业展览会	深圳市高交会展览中心 D 馆
2005 年 3 月 10 日 - 12 日	2005 中国哈尔滨国际塑料橡胶工业展览会	哈尔滨国际会展体育中心
2005 年 3 月 10 日 - 12 日	第七届中国西部塑胶及包装工业展览会	重庆展览中心
2005 年 3 月 11 日 - 13 日	2005 中国泰州国际机床、模具技术设备及塑胶工业展览会	泰州梅兰芳大剧院展览中心
2005 年 3 月 11 日 - 13 日	第五届温州国际塑料橡胶工业展览会	温州国际会展中心
2005 年 3 月 12 日 - 14 日	2005 年全国塑料门窗行业年会及相关产品展览会	上海市展览中心
2005 年 3 月 15 日 - 17 日	青岛第六届国际塑胶及包装工业展览会	青岛国际会展中心
2005 年 3 月 16 日 - 18 日	第九届中国(成都) 国际印刷包装橡塑工业展览会	四川展览馆
2005 年 3 月 16 日 - 18 日	2005 天津橡塑工业展览会	天津国际展览中心
2005 年 3 月 16 日 - 18 日	2005 中国(广州) 玻璃纤维复合材料展览会	广州花城国际会展中心
2005 年 3 月 18 日 - 20 日	2005 第五届苏南地区国际注塑工业苏州展览会	苏州国际博览中心
2005 年 3 月 22 日 - 24 日	2005 第二届浙江(永康) 机床、模具、塑胶及五金机械设备展览会	永康· 中国科技五金城
2005 年 3 月 22 日 - 25 日	2005 第六届中国 - 常州国际橡塑工业展览会	常州国际展览中心
2005 年 3 月 24 日 - 27 日	ChinaMach2005 中国(宁波) 国际塑胶工业展	宁波国际会展中心
2005 年 3 月 29 日 - 31 日	2005 中国天津国际塑料、塑胶机械及原料展	天津滨海国际会展中心
2005 年 3 月 31 日 - 4 月 2 日	2005 中国武汉工业机械及配套生产设备展览会	武汉国际会展中心
2005 年 4 月 11 日 - 13 日	2005 第三届中国武汉国际塑胶工业展览会	武汉国际会展中心
2005 年 4 月 14 日 - 16 日	第二届中国国际塑胶工业博览会(山东)	烟台国际会展馆
2005 年 4 月 15 日 - 17 日	2005 年第三届长三角(嘉兴) 机械工业装备展览会	嘉兴金鸡百花展览中心
2005 年 4 月 22 日 - 25 日	第二届中国(陈村) 机床及橡塑设备博览会	顺联国际机械博览中心
2005 年 4 月 23 日 - 25 日	2005 第三届国际橡塑工业(无锡) 展览会	无锡展览馆
2005 年 4 月 24 日 - 27 日	第二届中国国际塑料机械博览会	宁波新国际会议展览中心
2005 年 5 月 12 日 - 14 日	2005 浙江国际塑胶及包装工业展览会	杭州和平国际会展中心
2005 年 5 月 23 日 - 26 日	第 12 届华南国际机械及原料展	广州国际会议展览中心
2005 年 5 月 25 日 - 28 日	2005 中国(天津) 国际机械装备博览会	天津国际展览中心
2005 年 5 月 26 日 - 28 日	2005 苏中· 第五届扬州国际机床模具及橡塑工业展览会	扬州国际展览中心
2005 年 5 月 26 日 - 29 日	第 3 届宁海国际模具制造设备暨塑胶工业展览会	宁海 5· 19 广场展厅
2005 年 6 月 21 日 - 24 日	2005 第十九届中国国际塑料橡胶工业展览会	广州国际会议展览中
2005 年 7 月 6 日 - 9 日	2005 苏州国际橡塑胶及包装技术设备展览会	苏州国际博览中心
2005 年 7 月 13 日 - 16 日	2005 第四届中国国际工程塑料工业展览会	上海新国际展览中心
2005 年 7 月 13 日 - 16 日	第八届亚太国际橡塑工业展览会	上海新国际博览中心
2005 年 7 月 13 日 - 16 日	2005 大连国际橡塑工业展览会	大连市世博广场
2005 年 9 月 1 日 - 3 日	2005 第六届中国国际塑料、橡胶工业展览会	北京· 中国国际展览中心
2005 年 10 月 12 日 - 14 日	2005 苏州国际橡塑工业展览会	苏州国际博览中心
2005 年 10 月 16 日 - 19 日	第六届泉州国际橡塑工业模具技术及机床设备(晋江) 展览会	晋江 SM 新国际展览中心