

聚苯胺复合材料研究进展

邓建国^{1,2}, 王建华¹, 龙新平¹, 彭宇行²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621900;

2. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川成都 610041)

摘要:综述了聚苯胺/无机物复合材料和聚苯胺/有机高聚物复合材料的合成方法、性能特征, 并展望了聚苯胺复合材料的研究、应用前景。

关键词:聚苯胺; 复合材料; 导电高分子

聚苯胺(PANI)具有电导率高、掺杂态和未掺杂的环境稳定性好、易于合成、单体的成本低等优点, 被认为是最有实际应用前景的导电聚合物之一, 受到了国内外研究人员的广泛关注和研究。但是, 聚苯胺综合力学性能差、不溶于一般的有机溶剂和流变性能不良的缺点使其难于采用传统成型加工方法, 这就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。近年来, 人们为此进行了不懈的努力。水溶性聚苯胺的探索取得了可喜的进展, 由于这一加工问题的解决, 聚苯胺能够很容易地制成定向膜或纤维, 因而成为最具应用开发前景的导电高分子材料。另外, 通过聚苯胺复合改性技术来克服其加工性差, 获得具有多种功能性复合材料、拓展了它的应用领域。本文简要概述了聚苯胺复合改性技术近年来的研究进展情况。根据添加组分的类型不同可分为聚苯胺/无机物复合材料和聚苯胺/有机聚合物复合材料。

1 聚苯胺/无机物复合材料

根据复合材料中无机物的状态将它分为聚苯胺/金属或非金属复合材料和聚苯胺/无机氧化物复合材料两大类。

1.1 聚苯胺/金属或非金属复合材料

钟起铃等^[1]报道了 PANI/Pd 电极可对甲酸进行电催化氧化。该电极不但对甲酸氧化活性高, 而且性能稳定。Pd 微粒与 PANI 中 NH 基团的相互作用使二者对甲酸的氧化具有协同作用。吴伯荣等^[2]合成了 PANI/C 颗粒复合材料, 乙炔黑的加入有利于聚合产率和电导率的提高。该材料具有比纯聚苯胺更高的导电性, 可避免直接掺混所导致的乙炔黑、PANI 颗粒的各自抱团、分解不均匀的现象。Ago 等^[3]通过溶液共混的方法合成了聚苯胺/碳纳米管复合材料, 碳纳米管在基体聚苯胺中分布均匀, 可大大提高其导电性。笔者所在的研究小组^[4,5]通过化学原位聚合的方法合成了聚苯胺均匀包裹碳纳米管的聚苯胺纳米杂化复合材料, 这种复合材料具有很好的导电性和热稳定性, 碳纳米管在聚苯胺中形成的交联网状结构形成了材料新的导电通道, 杂化材料的透射电镜照片和热重分析结果见图 1 和图 2。刘平桂等^[6]将聚苯胺嵌入氧化石墨复合物, 改善了氧化石墨的传导性能。西安科技学院的周安宁等^[7]利用煤的孔结构、分子筛结构和芳香层片结构, 以及煤表面有极性酚羟基的结构特点, 以煤为模板, 在其中引入苯胺单体, 然后引发苯胺原位聚合, 使苯胺在孔隙中穿插聚

作者简介:邓建国, 男, 硕士, 1998 年毕业于中国科学院成都有机化学研究所高分子化学与物理专业, 现主要从事隐身材料、聚氨酯泡沫塑料的研究工作, 发表论文 10 余篇。

合,生成煤和聚苯胺的互穿网络结构。Gill 等^[8]合成了胶态的 PANI/硅纳米复合材料,该复合物具有高的导电性和热稳定性。

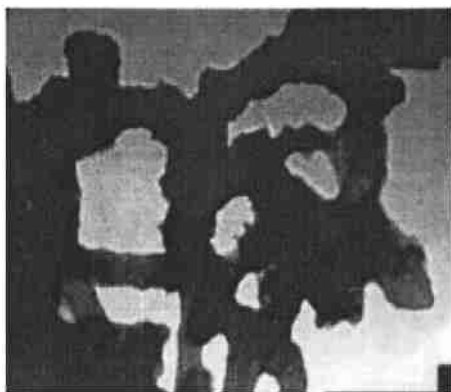


图 1 碳纳米管-聚苯胺杂化材料的电镜照片(100K)

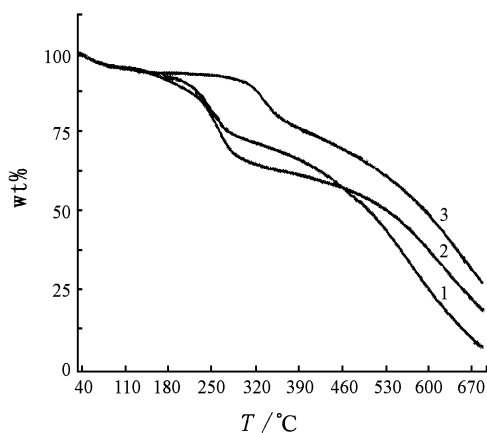


图 2 碳纳米管-聚苯胺杂化材料的 TG 图
1—聚苯胺;2—1%碳纳米管;3—4%碳纳米管

1.2 聚苯胺/无机化合物复合材料

Biswas 等^[9]和吴秋菊等^[10]均报道了用插层聚合的方法合成了高导电率聚苯胺/蒙脱土复合材料。聚苯胺分子链嵌入层状蒙脱土的片层之中,其结构示意图见图 3。采用离子交换/化学聚合的方法合成的聚苯胺/膨润土纳米复合材料可大大提高该材料的导电性,该材料可望作为电池的电极材料和传感器的电极修饰材料^[11]。中科院北京化学所万梅香等^[12,13]采用溶液共混法、共混共沉淀法合成出了同时具有磁性和导电性的聚苯胺/ Fe_3O_4 复合材料,但 Fe_3O_4 微粒在聚苯胺基体中的分布难于控制,电导率较低,饱和磁化强度小,矫顽力 $H_c \approx 0$ 。近来也有聚苯胺/ Fe_2O_3 纳米复合膜的研究报道^[14]。笔者所在的研究小组^[15]合成了以纳米 Fe_3O_4 微粒为核,导电聚苯胺为壳的具有核壳结构的聚苯胺/ Fe_3O_4 纳米复合材料,该材料同时具有导电性和磁性能,有望在电磁波吸收、电磁屏蔽、以及电显示方面得到实际的应用。其他的聚苯胺功能复合物如聚苯胺/ CuO ^[16]、PANI/ CuCl_2 ^[17]、PANI/ V_2O_5 ^[18]、PANI/ CdS ^[19]等均有报道。

2 聚苯胺/有机聚合物复合材料

聚苯胺/有机聚合物复合材料的合成方法大致有共聚法、共混法和表面吸附聚合法三种。下面分别对这三种合成方法的研究情况作一介绍。

2.1 共聚法

张广平等^[20]将聚苯胺与酰氯封端的聚对苯二甲酰对苯二胺(ClCO-PPTA-COCl)进行缩聚合成了 A-B-A 型嵌段共聚物,此方法也可用来测定聚苯胺的分子量。封伟等^[21]以染料、均苯四酸酐及聚苯胺为原料,通过缩聚反应获得了聚苯胺/感光染料嵌段共聚的光电导聚苯胺复合材料,该聚合物具有较好的溶解性能和成膜能力,电导率达 10^{-1} S/cm ,热稳定性较聚苯胺提高 100°C 左右。Leuanger 等^[22]报道了苯胺与苯硫醚单嵌段聚合物的合成方法及与纯聚苯硫醚和聚苯胺性能的比较结果。Isao 等^[23]将苯胺与环氧乙烷共聚得到了具有较高导电性和力学性能的聚合物薄膜。

南军义等^[24]采用核壳乳液聚合方法合成了以甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸和丙烯酸丁酯三元共聚物为核,聚苯胺为壳的导电高分子复合物,该复合物在环己酮、四氢呋喃等普通有机溶剂中有好的溶解性。用共聚改性的方法虽然可以在一定程度上改善聚苯胺的力学性能和加工性能,但同时使聚合物的导电性能下降,改善的效果并不明显,报道的研究成果也较少。

2.2 共混法

近年来人们用聚合物共混改性的方法来改善聚苯胺综合力学性能较差的缺点,合成出了许多性能优异的复合材料。共混法有机械共混法和溶液共混法。由于聚苯胺难溶不熔,难于与其他物质进行简单的机械共混和溶液共混,故这方面研究报道较少。笔者将在高聚物乳液中现场聚合苯胺单体而合成的聚苯胺复合物的方法也归入溶液共混加以介绍。该法是将苯胺单体在聚合物胶乳中进行氧化聚合后生成聚苯胺复合材料。这种方法只有在稳定的胶乳体系中才有可能获得性能均一的复合材料。

2.2.1 机械共混法 Wesstling 等^[25]用机械共混法合成了 PANI/PVC、PANI/PET、PANI/PMMA 等复合材料,研究了它们的电导率随温度变化,结果表明其导电机理主要属海-岛模型。以十二烷基苯磺酸(DBSA)掺杂 PANI 后与其它聚合物机械共混合成的复合材料如 PANI/PVC、PANI/HIPS、PANI/PS、PANI/HDPE 和 PANI/PP 等的逾渗域值在 5% 左右,但这些复合物的最高电导率只能达到 10^{-1}S/cm ,远低于用吸附聚合方法合成的聚苯胺复合物的电导率。Vawlim^[26]用机械共混法合成了聚苯胺/丁腈橡胶导电复合物,该复合材料的导电性随着聚苯胺含量的增加而增大,但其硬度和脆性也相应增加,难于有实际的应用。

2.2.2 溶液共混法 李晓常等^[27]研究了聚苯胺与聚苯甲酰胺共混行为,并绘制出了共混的三元相图,见图 4。含有 20% 聚苯甲酰胺的复合材料的拉伸强度可增加 2~3 倍,其电导率可达 7.5S/cm ,二组分存在着明显的微观相分离。Rafil 等^[28]用溶液共混的方法合成了聚苯胺/尼龙 6 和聚苯胺/尼龙 12 的复合物。国内有人用樟脑磺酸(CSA)掺杂的聚苯胺溶于 4/6 间甲苯酚和氯仿的混合溶剂中,采用溶液共混的方法合成出了 PANI/PA66、PANI/PA1010、PANI/PA11、PANI/PA12 等多种导电复合膜,它们的最大阈值为 2.3% (wt),PANI 在聚酰胺基体中以纤维束状态分布。陈贻炽等^[29]采用吸附聚合法合成了 PANI/SIS (苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物)复合物,当 An/SIS 的投料比为 0.2g/1.0g 时,制得的复合膜电导率可达 7.5S/cm ,其电导率随基体 SIS 交联程度的增加而降低。他们还用此法合成了 PANI/聚(丙烯酸丁酯-苯乙烯-丙烯酸羟乙酯)导电复合物^[30],PANI/(SBS-LPB)导电橡胶^[31]等。马永梅等^[32]报道了聚苯胺/SBS 导电

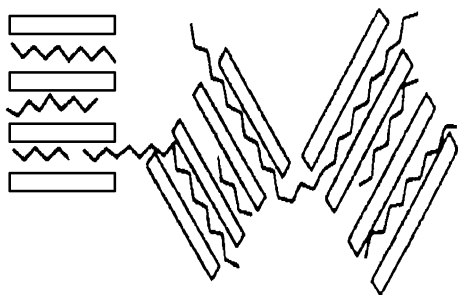


图3 聚苯胺/蒙脱土复合材料结构示意图

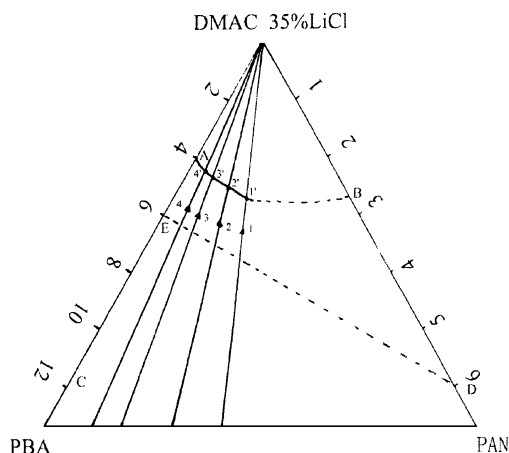


图4 聚苯胺与聚苯甲酰胺在二甲基乙酰胺三元基混相图

复合材料的合成及性能,这种复合材料可热成型和溶液成型,在 PANI 质量分数低于 30% 时,复合材料是典型的热塑性弹性体特征,其断裂伸长率大于 600%,永久变形小于 50%。有人报道了 PANI/PVC、PANI/PMMA 复合物薄膜具有三阶非线性光学效应^[33]。汪雨明等^[34]在离聚体聚(甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-丙烯酸钠)P(MMA-BA-AA-Na)胶乳中引发聚合苯胺单体,合成了易加工成型的聚苯胺导电复合物,该材料导电率为 12.5S/cm,拉伸强度为 4.0MPa。研究表明离聚体中存在离子微区,具有物理作用,可改进复合物力学性能。

3 吸附聚合法

该方法是将苯胺单体吸附在非导电聚合物基材上,通过引发聚合苯胺单体在基材表面形成导电薄膜,从而获得功能性聚苯胺复合材料,复合材料的力学性能及热学性能主要由基材性能决定,这就为根据实际需要合成出具有不同热、力学性能的聚苯胺复合材料提供了可能。Gregory^[35]以尼龙 6、尼龙 66 或涤纶的纤维纺织品为基材,将苯胺单体吸附在其表面,并通过一定的方法使苯胺在其表面发生氧化聚合,形成了结构致密的导电膜,制得了导电性能良好的复合材料。国内有人以聚酰胺(PA6)纤维为基材,将其置于苯胺和 HCl 的气相中,合成了 PANI/PA6 复合导电纤维,其导电率达 10^{-1} S/cm。有人同样以 PA6 为膜基,用电化学引发聚合的方法合成了具有优良的导电性 PANI/PA6 复合膜,其电导率可达 908S/cm,抗张强度达 1.39×10^4 Pa,断裂伸长达 6.7%^[36]。刘皓等^[37]采用化学氧化现场吸附聚合法合成了具有较好导电性、力学性能及热稳定性的 PANI/维尼纶导电复合纤维。PANI/PVC 原位复合材料的导电率达 0.233S/cm,PANI 在 PVC 基材中分布均匀。即使 PANI 含量较少时也能形成导电通路^[38]。PANI/PVA 导电复合膜不但具有高的电导率(5.8S/cm),而且具有良好的机械性能(拉伸强度 13Mpa,断裂伸长率为 110%),该膜具有与 PANI 相同的电化活性^[39]。PANI/PE 导电复合膜则具有较好的导电性,同时具有透光性、耐磨、耐拉伸等特点,这种复合材料在抗静电领域有着潜在的应用价值^[40]。

4 展望

聚苯胺复合改性的原始出发点是为了克服其加工性能差,但通过此途径还可获得具有多种功能性复合材料,从而拓展了其应用领域,这些功能材料可广泛应用于导电材料、电池、电显示、静电屏蔽、微波吸收等领域。近年来,以聚苯胺为主体的功能复合材料受到了化学及材料学界的广泛关注和研究,取得了可喜的进展。功能性的聚苯胺复合材料,尤其是聚苯胺纳米复合材料具有许多新异的功能,将是下一阶段聚苯胺复合材料研究的重点。可以相信,许多具有特殊功能的聚苯胺复合材料将会开发出来,在实际应用中得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] 钟起玲,吴文,李五湖,等.物理化学学报,1994,10(9):813.
- [2] 吴伯荣,田艳红,马志亲,等.高分子材料科学与工程,1996,12(4):41.
- [3] Ago H, Petritsch K, Shaffer S P, et al. Adv Mater, 1999, 11(15):1281.
- [4] 邓建国,王建华,彭宇行,等.功能材料,2001,增刊,1673.
- [5] Deng J G, Ding X B, Peng Y X. Chinese Chemical Letter, 2001, 12(11):1037.
- [6] 刘平桂,龚克成.高分子学报,2000,(4):492.
- [7] 汪小芹,廖晓兰,周安宁,等.2001,30(1):4.
- [8] Gill M, John M, Steven P, et al. J Chem Soc. Chem Commun, 1992, 109.

- [9] Mukul B, Suprakas S R. J Appl Polym Sci, 2000, 77, 2948.
- [10] 吴秋菊, 薛志坚, 漆宗能, 等. 高分子学报, 1999, 5, 551.
- [11] 蒋殿录, 翁永良, 童汝亭. 物理化学学报, 1999, 15(1), 69.
- [12] Wan M X, Li W G. J Appl Polym Sci, 1997, 73, 2129.
- [13] Wan M X, Li J G. Synth Metals, 1999, 101(1~3), 844.
- [14] Tang B Z, Geng Y H, Jacky W Y L, et al. Chem Mater, 1999, (11), 1581.
- [15] 邓建国, 王建华, 彭宇行, 等. 2001年全国高分子学术论文报告会论文集, 郑州大学出版社, f25.
- [16] Huang C L, Richard E, Matijevic E. J Colloid and Interface Sci, 1995, 170, 275.
- [17] Masayoshi H, Daisuke I, Toshikazu H. Macromolecules, 1996, 29, 8277.
- [18] Wu C G, Degroot D C, Marcy H O, et al. Chem Mater, 1996, (8), 1992.
- [19] Dhanabalan A, Talwar S S, Contractor A Q. J Mater Sci Lett, 1999, 18, 603.
- [20] 张广平, 毕先同. 高分子学报, 1994, (1), 55.
- [21] 封伟, 韦玮, 吴洪才. 功能材料, 1999, 30(3), 317.
- [22] Jorg L, Wang C S, Thomas S G, et al. Macromolecules, 1998, (31), 1720.
- [23] Isao Y, Takuma Y, Takakazu Y. J Appl Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39, 3137.
- [24] 南军义, 林薇薇, 田永辉. 功能高分子学报, 2000, 13(3), 297.
- [25] Kaiser A B, Subramaniam C K, Wessling M, et al. Synth Met, 1995, 69, 197.
- [26] Vallim M R, Felisberti M I, Paoli M A, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 75, 677.
- [27] 李晓常, 李萍, 薛敏钊, 等. 功能高分子学报, 1994, 7(3), 271.
- [28] Rafil A B, Alan R H, Paul G R. Macromolecules, 1999, 32, 4706.
- [29] 陈贻炽, 尹五生, 李永明, 等. 功能高分子学报, 1998, (2), 24.
- [30] 陈贻炽, 左蕾, 阎廷娟, 等. 应用化学, 1999, 16(1), 92.
- [31] 陈贻炽, 尹五生, 张书香, 等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1), 77.
- [32] 马永梅, 王向阳, 过俊石, 等. 合成橡胶工业, 1997, 20(1), 29.
- [33] 欧阳萌, 龚克成, 莫党, 等. 高分子学报, 1995, (2), 246.
- [34] 汪雨明, 蔡映, 过俊石, 等. 高分子科学与工程, 1996, 12(1), 35.
- [35] Gregory R V, Kimbrell N C, Kuhn H H. Polym Prepr, 1998, 30(1), 165.
- [36] 肖诗铁, 黄怡, 田海明. 功能高分子学报, 1998, 11(2), 257.
- [37] 刘皓, 李兴致, 勾学平, 等. 高分子材料科学与工程, 1994, (6), 22.
- [38] 曾幸荣, 潘莉芳, 张淳, 等. 高分子材料科学与工程, 1996, (5), 53.
- [39] 刘皓, 谢洪泉. 高分子学报, 1995, (6), 693.
- [40] 万景华, 王行方, 黄红军, 等. 功能材料, 1996, 27(4), 320.

The Study Development of Polyaniline Composite

DENG Jiao-guo^{1,2}, WANG Jian-hua¹, LONG Xin-ping¹, PENG Yu-xing²

(1. The Institute of Chemical Materials, CAEP, Sichuan Mianyang 621900, China;

2. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: The preparation methods, properties of polyaniline/inorganic materials composites and polyaniline/polymer composites are summarized. Some suggestions concerning the development of polyaniline composites are given out.

Key words: Polyaniline; Composite; Conductive composite