

## 研究简报

## 含双噻唑基聚合物的合成及电流变性能研究

宋欣荣<sup>1,2</sup>, 林原斌<sup>1</sup>

(1 湘潭大学高分子材料研究所, 湘潭 411105)

(2. 湖南工程学院化学化工系, 湘潭 411104)

**摘要:**采用 2,2'-二氨基-4,4'-双噻唑与联苯胺合成一种含有双噻唑基的共轭聚合物,通过红外、扫描电镜、热重分析等测试了该物质的结构及热稳定性等,并通过将聚合物分别分散在硅油和溴代二苯甲烷中制备电流变体,测试其电流变性能。结果表明:含双噻唑基的共轭聚合物作为电流变体的分散相表现出了良好的电流变性能,同时发现分散相和分散介质的密度相近时有利于电流变性能的提高。

**关键词:**合成; 共轭聚合物; 双噻唑基; 电流变性能

## 引言

电流变学作为流变学的一大分支,近年来因其研究对象——电流变体(ERF)具有奇特的物理现象,即由具有较高介电常数的颗粒分散在低介电常数的基础液体中组成的电流变体在外加电场的作用下,其表观粘度能在瞬间(毫秒级)急剧增大,同时伴随屈服应力及弹性模量等显著增加,在极端情况下液体甚至发生固化;一旦撤去外加电场,体系又迅速恢复到液体状态。并且电流变体在外电场的作用下由液态向固态的转变是可逆的、连续的。因电流变体具有智能材料的特点,已在国内外成为研究热点,具有广泛的应用前景。目前,电流变体的研究主要集中在电流变材料的制备<sup>[1~5]</sup>、电流变性能与电流变体组成及外界条件关系研究<sup>[6~9]</sup>、电流变机理探讨及应用情况研究<sup>[10,11]</sup>等。高分子化合物材料因其具有大 $\pi$ 键共轭型的电子结构、有较适当的电导率、与分散介质相适应的密度等特点,在电流变体中作为分散相颗粒表现出了较强的电流变特征。用含双噻唑基配合物进行磁流变的研究已有报道<sup>[12]</sup>,尚未见有用含双噻唑基化合物进行电流变性能的报道。本文研究了含双噻唑基共轭聚合物的合成、表征及电流变性能。

## 1 实验部分

## 1.1 聚合物的合成及表征

在一个装配有球形冷凝管和搅拌器的三口瓶中加入 0.02 mol 2,2'-二氨基-4,4'-双噻唑、定量的联苯胺和乙二醛,以 2 M HCl 作催化剂,在水浴中加热搅拌 6h。反应生成的棕色沉淀依次用蒸馏水、乙醇、乙醚洗涤,在 55℃真空干燥 48h。

产物的组成通过付里叶红外光谱检测,发现在 3570~3240 $\text{cm}^{-1}$ 有一宽峰,此为-NH 的伸缩振动峰;在 3220~2500 $\text{cm}^{-1}$ 的宽峰为 Ar-H 的伸缩振动峰;在 1615 $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收是由于 C=C、C=N 双键的伸缩振动峰;880 $\text{cm}^{-1}$ 、821 $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收是由于苯环上 1,2,4 位上有 3 个取代基;在 1524 $\text{cm}^{-1}$ 、1437 $\text{cm}^{-1}$ 、1302 $\text{cm}^{-1}$ 、1211 $\text{cm}^{-1}$ 、1098 $\text{cm}^{-1}$ 和 1033 $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收证明了双噻唑环<sup>[14]</sup>的存在。实验测得聚合物

**基金项目:**湖南省教育厅资助课题(01C448);

**作者简介:**宋欣荣(1955—),男,教授,主要从事功能高分子材料的合成与研究;

E-mail: songxinrong@vip.sina.com

粒子的表观密度值为  $1.57\times10^3\text{ kg/m}^3$ 。

通过 S-570 扫描电镜测定了聚合物粒子的表面形貌,由图 1 可见,聚合物粒子表面形貌呈不规则状,颗粒的平均直径在  $20\sim30\text{ }\mu\text{m}$  之间。

在氮气保护下,控制升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,加热温度范围为  $0\sim700^\circ\text{C}$ ,使用 WRT-3 热重分析仪测定了聚合物粒子的热稳定性,结果如图 2 所示。结果表明:所合成的聚合物在  $310^\circ\text{C}$  开始分解,说明这种物质在  $310^\circ\text{C}$  前是较稳定的。

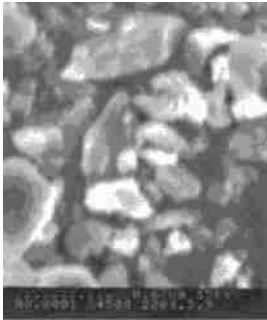


图 1 聚合物的 SEM 图

Figure 1 Scanning electron microscopy photo of the polymer

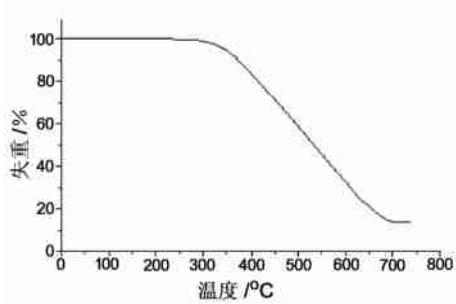


图 2 聚合物的 TG 曲线

Figure 2 Thermogravimetry curves of the polymer

1.2 电流变性能测定

聚合物粒子通过研磨、过筛后按 10% 和 15% 的质量分率分别称取作为分散相,分别用溴代二苯甲烷和硅油作为分散介质,将其在研钵中研磨均匀后,其电流变性能在北京理工大学实验室应用 HAAKE 公司 RV20 型电流变仪测试,结果如图 3~8 所示。

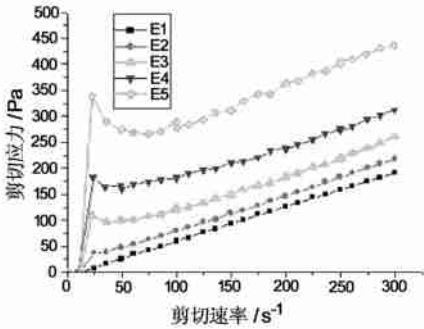


图 3 不同电场下 10% 聚合物在硅油中剪切应力随剪切速率的变化曲线  
( $E_1=0, E_2=1.8, E_3=2.2, E_4=3.2, E_5=4.2\text{ kV/mm}$ )

Figure 3 Variation of shear stress with shear rate for 10 wt% polymer in silicone oil at different electric field strength ( $E_1=0, E_2=1.8, E_3=2.2, E_4=3.2, E_5=4.2\text{ kV/mm}$ )

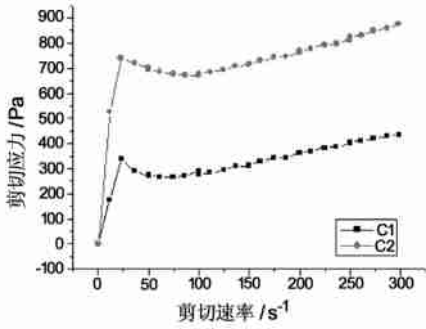


图 4 不同分散相浓度在硅油中剪切应力随剪切速率的变化曲线  
( $C_1=10\text{ }\%(\text{wt}), C_2=15\text{ }\%(\text{wt})$ )

Figure 4 Variation of shear stress with shear rate for the polymer in silicone oil ( $C_1=10\text{ }\%(\text{wt}), C_2=15\text{ }\%(\text{wt})$ )

实验还对电流变体进行了导电性、稳定性和漏电流密度等的测试,结果表明,用此聚合物作分散相分别在溴代二苯甲烷和硅油中制备的电流变体经静置 48 h 后,其流体的力学性能下降约 10%;漏电流密度在所用电场强度范围内近似为零;当电场频率为  $10^4\text{ Hz}$  时,聚合物粒子分散在溴代二苯甲烷、硅油中组成的电流变体其电导率分别为  $3.6\times10^{-9}\text{ S/m}$ 、 $5.1\times10^{-9}\text{ S/m}$ 。从测试结果看,该聚合物材料可以满足其作为电流变体分散相材料的基本要求。

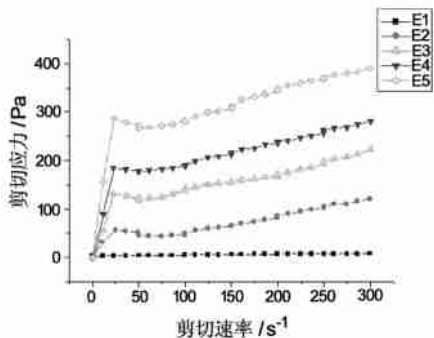


图 5 不同电场下 10%聚合物在溴代二苯甲烷中剪切应力随剪切速率的变化曲线  
( $E_1=0, E_2=1.8, E_3=2.2, E_4=3.2, E_5=4.2$  kV/mm)

Figure 5 Variation of shear stress with shear rate for 10 wt% polymer in bromodiphenylmethane at different electric field strength ( $E_1=0, E_2=1.8, E_3=2.2, E_4=3.2, E_5=4.2$  kV/mm)

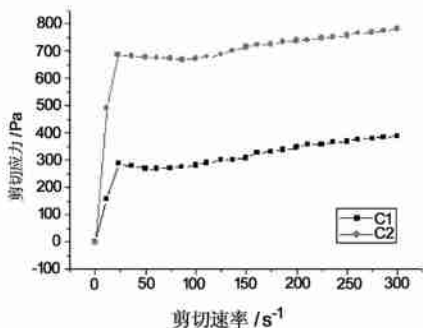


图 6 不同分散相浓度在溴代二苯甲烷中剪切应力随剪切速率的变化曲线  
( $C_1=10\%(\text{wt}), C_2=15\%(\text{wt})$ )

Figure 6 Variation of shear stress with shear rate for the polymer in bromodiphenylmethane ( $C_1=10\%(\text{wt}), C_2=15\%(\text{wt})$ )

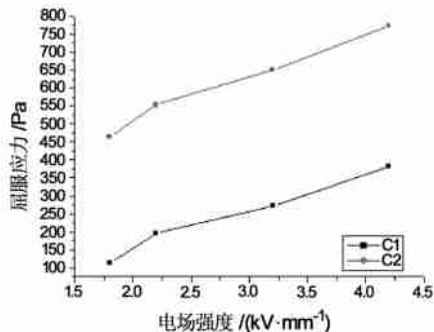


图 7 不同分散相浓度在溴代二苯甲烷中其屈服应力随电场强度变化曲线  
( $C_1=10\%(\text{wt}), C_2=15\%(\text{wt})$ )

Figure 7 Variation of yield stress with electric field strength for polymer in bromodiphenylmethane ( $C_1=10\%(\text{wt}), C_2=15\%(\text{wt})$ )

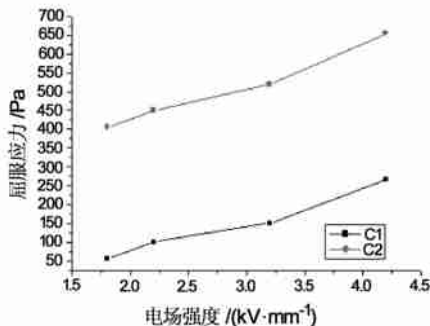


图 8 不同分散相浓度在硅油中其屈服应力随电场强度变化曲线  
( $C_1=10\%(\text{wt}), C_2=15\%(\text{wt})$ )

Figure 8 Variation of yield stress with electric field strength for polymer in silicone oil ( $C_1=10\%(\text{wt}), C_2=15\%(\text{wt})$ )

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同电场强度对电流变性能的影响

由图 3、图 5 可见,在 20℃时,分散相颗粒浓度为 10%(wt)的电流变体在无外加电场(零电场)影响时,剪切应力随剪切速率增大呈近似直线变化,表现为牛顿流体行为。有外电场存在时,电流变体随剪切速率增大其剪切应力值先是出现一较大值,后略有下降,随之又继续缓慢升高;随外加电场强度继续增大,剪切应力值随剪切速率的增大,而按低电场时表现出的变化规律相应升高;电场强度越大,电流变体表现出的剪切应力值越高,其表现为 Bingham 塑性流体行为。剪切应力值随剪切速率的变化规律可解释为:在外电场作用下,含有双噻唑基团组成的共轭聚合物粒子间快速形成链状或纤维化结构而使电流变体的剪切应力值骤然升高,但伴随分子间的热运动,又使部分粒子间的链发生断裂,而出现剪切应力值略有下降,随后通过粒子间的电偶极化等作用力又逐渐修复、加强而使电流变体的剪切应力值又缓慢增大。按照 Bingham 模型,剪切应力和剪切速率之间的关系曲线遵循:

$$\tau = \eta\gamma + \tau_y$$

$\tau$  为剪切应力,  $\tau_y$  为屈服应力,  $\eta$  为零电场时电流变液体的粘度,  $\gamma$  为剪切速率。据此作出屈服应力随电场强度的变化值如图 7 和图 8 所示。随电场强度值增大,电流变体的剪切应力和屈服应力值均不同程度

的增高。

## 2.2 不同分散相浓度对电流变性能的影响

由图4、图6、图7和图8可见,相同条件下,随分散相颗粒浓度的增大,其剪切应力或屈服应力值增大。发现在剪切速率为 $300\text{ s}^{-1}$ 时,质量浓度为15%的电流变体比10%的电流变体其剪切应力值增加了1倍左右。说明在电流变体中,随着聚合物粒子浓度的增大,体系中粒子间接触机会增多,由于聚合物分子是通过苯环和双噻唑环形成了大 $\pi$ 键的共轭结构,且结构中又带有富电子原子如:N、S等,其电子云在电场的作用下易发生极化而形成电偶极子,电偶极子之间的相互作用会使固体颗粒沿电场方向排列,形成粒子链状结构;在电场中,粒子链状结构形成的速度快且有规则,它们除了与电场方向一致并连接两电极的链状结构外,还存在链的横向连接和链段,无数条链又形成网<sup>[13]</sup>。体系中分散相浓度越大,聚合物粒子数越多,形成链和网的程度越大,从而提高了其电流变性能。

此外,实验中还发现,在一定的外加电场下,随剪切速率的增大,电流变体的表观粘度也存在剪切变稀的现象,说明其聚合物粒子表现出的电流变特征与悬浮型电流变体的纤维化理论基本吻合<sup>[13]</sup>。

## 2.3 不同分散介质对电流变性能的影响

以零电场时剪切应力值为基准,通过比较图3、图5、图7和图8可见,图5中剪切应力增大的幅度(与零电场时相比较)比图3中大,图7中屈服应力增大的幅度比图8中大。由此可见,相同的聚合物粒子在不同的分散介质中其电流变性能不同。比较图3和图5发现,在相同电场条件下,分散介质为溴代二苯甲烷时,其剪切应力在零电场时值很小趋近于零,随外加电场增大,其剪切应力相应增大,到外加电场为 $4.2\text{ kV/mm}$ 时,剪切速率为 $300\text{ s}^{-1}$ 时其剪切应力为零电场时的数百倍;而以分散介质为硅油时,在零电场时,其剪切应力值较高,但随外加电场的增大,在剪切速率为 $300\text{ s}^{-1}$ 时其剪切应力增大的幅度则只有零电场时的几倍。比较图4、和图6,发现电场强度为 $4.2\text{ kV/mm}$ ,用硅油作分散介质时其剪切应力值比用溴代二苯甲烷作分散介质时大;但从图7和图8可见,用溴代二苯甲烷作分散介质时其屈服应力值比用硅油作分散介质时大。而工程实际应用要求电流变体具有较高的电致屈服应力值而不是单纯的粘性剪切应力值。因此,由前述实验测定知聚合物粒子的表观密度值为 $1.57\times 10^3\text{ kg/m}^3$ ,溴代二苯甲烷、硅油的密度值分别为 $1.45\times 10^3\text{ kg/m}^3$ 、 $0.96\times 10^3\text{ kg/m}^3$ 。上述实验现象表明分散相颗粒和分散介质的密度匹配性好坏是影响ER性能的一个重要因素。

## 3 结论

通过含有双噻唑基共轭聚合物的合成、表征并将其作为电流变体的分散相研究发现:其电流变性能与分散相浓度、电场强度成正比,且分散相密度与分散介质密度相近时组成的电流变体具有良好的电流变性能。

## 参考文献:

[1] Liao Y H, Angelopoulos M, Levon K. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1995, 33, 2725~2729.

[2] Zhao X P, Yin J B. Chem Mater, 2002, 14, 2258~2263.

[3] Dong P P, Ji Y H, et al. Mat Res Innovat, 2003, 7, 161~166.

[4] Liu Y J, Du H J, Wang D F. Colloids and Surfaces, 2001, 189, 203~210.

[5] Jun J B, Lee C H, Kim J W, et al. Colloid Polym Sci, 2002, 280, 744~750.

[6] See H, Kawai A, Ikazaki F. Colloid Polym Sci, 2002, 280, 24~29.

[7] Kim S G, Kim J K, Jang W H, et al. Polymer, 2001, 42, 5005~5012.

[8] Anna G, Henryk W, Janusz P. Synthetic Metals, 2000, 109, 147~150.

[9] Rajagopal K R, Ruzicka M. Continuum Mech Thermodyn, 2001, 13, 59~78.

[10] Han Y M, Lim S C, Lee H G, et al. Materials and Design, 2004, 24, 53~61.

[11] Noresson V, Ohlson N G. Materials and Design, 2001, 22, 651~658.

[12] Weng J, Jiang L M, Sun W L, et al. Polymer, 2001, 42, 5491~5494.

[13] Tian Y N, Yang P, Li Q S, Zhao C G. Chin J Chem, 1996, 14, 428~432.

[14] Sun W L, Jiang L M, Weng J, et al. Materials Chem and Phys, 2003, 78, 676~683.

## Synthesized and Electrorheological Characteristics of Polymer Containing Bithiazole Group

SONG Xin-rong<sup>1,2</sup>, LIN Yuan-bin<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Polymer Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

<sup>2</sup> Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

**Abstract:** Polymer particles containing bithiazole group were synthesized with 2, 2'-diamino-4, 4'-bithiazole and berzidine. The particles were characterized with FT-IR spectroscopy, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. Electrorheological (ER) fluids were prepared by disperse the polymer into two different media of bromodiphenylmethane and silicone oil respectively. Rheological properties of the ER fluids were measured with a rotational rheometer. Effects of electric field strength, disperse phase concentration and different disperse medium on the ER fluids were measured and discussed. The results showed that ER behaviour was enhanced with an increase in the disperse phase concentration and in the electric field strength. ER behaviour with density match is better than that with density mismatch between disperse phase and disperse medium.

**Key words:** Synthesis; Conjugated polymer; Bithiazole group; ER behaviour

(上接第 69 页)

[16] Woodward I. Langmuir, 2003, 19, 3432.

[17] Wei C, et al. Langmuir, 1999, 15, 3395.

[18] Diem ? , Thomas. J McCarty. Langmuir, 2000, 16, 7777.

[19] Katsuya T. Langmuir, 2003, 19, 10624.

[20] Ball P. Nature, 1999, 400, 507.

[21] Lin F. Adv Mater, 2002, 24, 1857.

[22] Yamashita H. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2003, B 206, 898.

[23] Feng X J, Lin F. J AM SOC, 2004, 126, 62.

[24] Lin F, et al. Angew Chem Int, 2003, 42, 800.

[25] Tao S, et al. Angew Chem Int, 2004, 43, 357.

[26] Feng X J, et al. J AM CHEM SOC, 2004, 126, 62.

## Recent Developments of the Morphology and its Control of Super Hydrophobic Membrane

WANG Qing-jun, CHEN Qing-min\*

(Department of Polymer Science & Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering,

Nanjing University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** This paper gives a review of the recent progresses on the topography of extra hydrophobic surface. Both the chemical content and the morphology play an important role in super hydrophobic. Micro-topography will keep the surface repellent. The extra hydrophobic membranes are created by combining the lowest surface energy fluoro-polymer with surface topographies.

**Key words:** Super hydrophobic membrane; Surface morphology; Low energy surface