

电磁功能高分子复合物研究进展

曹 渊^{*}, 陶长元, 杜 军, 刘作华
(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要:综述了兼具电、磁性质的高分子复合物的最新研究进展。重点评述了通过原位聚合、电化学沉积、自组装等方法制备电磁功能高分子复合物的过程及形成机制,并对电磁功能高分子复合物的潜在应用作了介绍。

关键词:导电高分子;磁性纳米粒子;复合物

随着有机高分子物质导电性和磁性的发现,人们对具有电磁功能的高分子材料的研究表现出极大的热情。导电高分子^[1]具有结构多样化,类金属电导率($100\sim 105\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$),电磁参量可调和比重轻、易复合加工等特性。纳米磁体^[2]因其小尺寸效应,而表现出与块体磁体不同的现象,如超顺磁性、磁致量子隧道现象等。将无机磁性纳米结构单元与导电聚合物复合所制得的复合物,集聚合物自身的导电性与纳米结构单元的功能性于一体,具有特殊电、磁性能,可望在电磁相互作用、电致变色、传感和驱动技术、非线性光学体系等方面获得广泛的应用,正成为特别引人注目的研究领域^[3]。迄今为止,有关电磁功能高分子复合物研究的总结性报道还很少,本文从其制备方法和应用前景等方面进行了综述。

概述

人们已制备出的兼具电、磁功能的高分子复合物主要为粉(块)体^[4~6]、核-壳式微球^[7~17]、薄膜^[19~28]。粉(块)体多由溶液共混法制备,经过滤干燥后获得;微球通常由乳液共混原位聚合的方法制得,该方法的关键在于对纳米磁性微粒的表面处理;制备薄膜的方法有电化学沉积和逐层自组装等。此外, Wan^[29]等还用“无模板法”合成了含有磁性纳米粒子的聚苯胺纳米管。用于制备电磁功能高分子复合物的导电聚合物主要为聚苯胺^[7~14, 19~22, 29]、聚吡咯^[4~6, 22~27]及聚 3-甲基噻吩^[30]等。这是因为在众多的导电聚合物中,聚苯胺(PANI)与聚吡咯(PPY)具有原料易得,合成简便,耐高温及抗氧化等众多优点,且在不同的掺杂状态下的导电性相差很大,可以是导体或绝缘体。无机磁性结构单元包括 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ^[14, 18, 21, 26]、 Fe_3O_4 ^[4~13, 15~17, 23, 24]、Ni、Co、Fe^[25, 28]等。复合材料的导电性主要来源于导电高分子,磁性则主要由 Fe_3O_4 等磁性无机物产生,无机磁性粒子的尺度、与导电聚合物的结合方式以及在复合物中的含量,对复合材料的性能会产生较大的影响。

1 电磁功能高分子复合的制备

1.1 原位聚合法

原位聚合法制备电磁功能高分子复合物,首先要制备出纳米磁性粒子,再往含有磁性粒子的溶液中加入苯胺、吡咯等单体及引发剂等,使其在纳米磁性粒子表面原位聚合,形成以磁性纳米粒子为核,导电高分子为壳的微球。其结构可用图 1 表示^[8]。由于纳米粒子粒径小,表面能大,极易发生团聚,因此,如何防止磁性纳米粒子的团聚,提高纳米粒子在聚合物中的分散能力,增加纳米粒子与聚合物的界面结合力,非常关键,为此人们采取了各种措施,对纳米粒子的表面进行改性。

表 1 电磁功能高分子复合物的分类、组成及制备方法
Table 1 Classification, composition and preparation method for electro-magnetic composites

类型	组成		制备方法	文献
	导电聚物	磁性结构单元		
粉体	PPy	Fe ₃ O ₄	原位聚合	[4~6]
微球	PANI	Fe ₃ O ₄	原位聚合	[7~13]
	PANI	γ-Fe ₂ O ₃	修饰-再掺杂	[14]
	PPy	Fe ₃ O ₄	原位聚合	[15~17]
	PPy	γ-Fe ₂ O ₃	原位聚合	[18]
薄膜	PANI	ferrofluid	原位聚合	[19]
	PANI	MnZn ferrite	溶液共混旋涂成膜	[20]
	PANI	γ-Fe ₂ O ₃	原位聚合	[21]
	PANI	LiPF ₆	掺杂	[22]
	PANI	Fe ₃ O ₄	逐层自组装	[23]
	PPy	Fe ₃ O ₄	阳极氧化	[24]
	PPy	Fe、Co、Ni	电化学沉积	[25]
	PPy	γ-Fe ₂ O ₃	电化学沉积	[26]
	PPy	Mn _{0.68} Zn _{0.25} Fe _{2.07} O ₃	紫外辐射促进原位聚合	[27]
	MF-4SK	Fe、Co、Ni、Mn、Cr	离子交换	[28]
纳米管	PANI	Fe ₃ O ₄	自组装	[29]

Rupali^[19]采用乳液聚合法制备出 Fe₂O₃/聚吡咯复合材料，他们对 Fe₂O₃ 粒子表面没有进行任何处理，而只是通过机械搅拌直接聚合吡咯单体。由于铁系氧化物在溶液中极易聚集，普通机械搅拌对其分散效果不佳^[32]，此外，采用共混的方法来合成，其结构有不确定性，因而其性能也具有不确定性。为了解决这个问题，Butterworth^[5,6]曾在磁性粒子的表面涂覆一层 SiO₂，用它作为核而在其表面聚合吡咯单体。由于 SiO₂ 的溶胶分散性能好，因此用这种方法制备的纳米复合材料在无机粒子分散方面要优于 Rupali 等制备的材料。但是 Butterworth 得到的这种复合材料的电导率远低于纯聚吡咯，其饱和磁强度也较低，只有 6.5emu·g⁻¹；而且 SiO₂ 涂层越厚，尽管其分散稳定性越好，但电性能及磁性能越差。

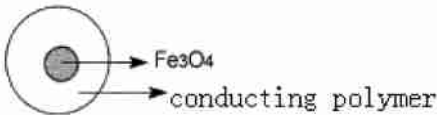


图 1 Fe₃O₄/导电聚合物复合微球结构示意图
Figure 1 Structure of Fe₃O₄/conducting polymer nanoparticle

Deng 等^[7~10]用沉淀氧化法合成了粒径为 20~30nm 的 Fe₃O₄ 磁流体，微球的粒径分布均匀。然后将经表面活性剂性或偶联剂处理后的磁流体加入装有冷凝管、氮气出入口的三颈瓶中，按配方加入适量水、表面活性剂混合均匀，超声分散后加入单体苯胺，适当时间后，加入引发剂引发聚合。用这种方法制得的 Fe₃O₄-聚吡咯纳米微球，粒径为 30~40nm，粒径分布较为均匀，且具有核壳式结构，聚吡咯为壳层材料，厚度约为 10~20nm。微球同时具有导电性和磁性能。在优化的实验条件下，可得到饱和磁化强度为 2314emu·g⁻¹，矫顽力为 4512Oe 的磁性微球。微球的导电性随着微球中 Fe₃O₄ 磁流体含量的增加而下降，微球的磁性能则随着 Fe₃O₄ 含量的增加而增大。他们还研究了磁流体和聚吡咯之间的相互作用。提出其作用机理是 Fe 与基体 PPY 中的 N 原子有配位键的生成(见图 2^[10])，从而增加了复合物的热稳定性。

Chen 等^[15]用 FeCl₃ 溶液处理 Fe₃O₄ 纳米粒子，使其表面吸附 Fe³⁺ 后带正电荷，既防止了纳米粒子团聚，又成为 PPy 聚合的反应中心，Fe₃O₄ 纳米粒子被包裹在 PPy 链中，形成的 Fe₃O₄/PPy 复合微球比没用 FeCl₃ 处理时更稳定，复合物中 Fe 含量为 20.7% 时，导电率达到 13.6S·cm⁻¹，高于纯的聚吡咯电导率 (3.48S·cm⁻¹)，饱和磁化率为 6.89~16.98emu/g，也随 Fe 含量增加而增加，矫顽力 H_c=5~12Oe，可用作

软磁材料。值得注意的是,他们制得的复合物,其导电性随不导电的 Fe_3O_4 含量增加而增大,与 Rupali 等的结果一致,但与 Deng 等^[7~10]报道的导电纳米复合物的电导率随着体系中导电部分含量的增加而升高的结论相悖。Chen 将这种效应归因于复合粒子的形貌和导电聚合物对绝缘粒子的完全包裹。在该复合物中, Fe_3O_4 粒子分散均匀,聚合物链以 Fe_3O_4 粒子表面为增长点,提高了复合材料的致密性。致密性提高,聚合物粒界间的作用力得到明显的提高,最终导致宏观电导率的增大。在导电聚合物的含量相对较低的情况下,包覆型复合材料的导电性在很大程度上取决于材料中无机纳米粒子的分散状况。如果纳米粒子分散不好,则材料的电导率会随着材料中无机纳米粒子成分的增大而减小。

Tang 等^[21]用溶液共混原位聚合,制备了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PAn}$ 复合膜,是迄今为止所有报道中性能最好的导电高分子磁性纳米复合物。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在复合物中含量为 20.8%、47.5% 时电导率仍分别可达 $180\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $80\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量为 0 的纯聚合物的电导率为 $237\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$),是所有研究中最高的。他们的具体做法是,将经阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸(DBSA)或 ω -甲氧基-2 聚(氧化乙烯)磷酸酯(PEOPA)处理的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10nm)与有机酸掺杂的聚苯胺如 PAn-PEOPA, PAn-DBSA, PAn-CSA 的 NMP、氯仿、间-甲苯酚等溶液混合,然后浇膜,可以得到各种 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量的 PAn 纳米复合材料。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -DBSA/PAn-CSA 膜被发现具有明显的磁化率和饱和磁化强度[300K 时 $25\text{emu/g } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 5K 时 $40\text{emu/g } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$]。Tang 方法的关键之处是对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的表面处理,阴离子表面活性剂对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的处理不仅改进了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的表面性质,使之在聚苯胺的溶液中更好地分散,而且可以对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 起保护作用,免除掺杂酸对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的影响。

1.2 修饰-再掺杂法

在材料设计二元协同理论^[33]的指导下,Yang 等^[14]提出用“修饰-再掺杂法”制备导电聚苯胺与 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒复合物,即先采用微乳液法合成由掺杂态聚苯胺(如 PAn-DBSA)修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒复合物的有机溶液,然后使所得复合物参与乳液聚合法进行的单体的再聚合(如再掺杂),结果得到液相复合物,该复合物呈现超顺磁性和半导体的导电性,并具有较好的透明性。

1.3 电化学沉积法

Ko 等^[20]用阴极电化学沉积法制备出 PPy-NiFe (矫顽力为 $H_c < 90\text{Oe}$) 和 PPy-CoMnP (矫顽力为 $H_c > 1085\text{Oe}$) 复合膜,分别呈现出软、硬磁性。其磁性可通过掺杂金属种类和沉积量进行调控。他们先在喷金的硅片上电化学氧化聚合吡咯,形成 PPy-DS 膜,再以此膜为基体网络作阴极,电化学氧化沉积 Co、Ni、Fe 等磁性金属及合金,得到 PPy-NiFe 和 PPy-CoMnP 复合膜。

Xue 等^[24]用阳极氧化技术制备出 $\text{PPy}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合膜。该复合膜矫顽力 $H_c \leq 30\text{Oe}$,具有优异的环境稳定性,尤其耐酸。他们采用三电极电解池,以铂片和 Ag/AgCl 电极作对电极和参比电极,含 0.1M 吡咯单体的对甲苯磺酸溶液为电解液,用恒电流法,让吡咯在不锈钢片上电化学聚合形成 PPy 膜,然后以 $\text{pH}=7$ 的 FeSO_4 溶液(0.03M)为电解液,在工作电极上进一步沉积 Fe_3O_4 ,把覆盖有 $\text{PPy}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 膜的不锈钢片作工作电极,再次电化学沉积 PPy,最终得到“三明治”结构的 $\text{PPy}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PPy}$ 复合膜。这种方法也可用来制备多层膜。

1.4 自组装法

自组装是由法国科学家 Decher 等在 1991 年提出的一种基于静电相互作用制备超薄膜的方法。靠带正、负电荷的分子在基片上交替吸附成膜,其成膜驱动力是库仑力或称静电相互作用,自组装技术简便易行,无须特殊装置,通常以水为溶剂,具有沉积过程和膜结构分子级控制的优点。可以利用连续沉积不同组分,制备膜层间二维甚至三维有序的结构,实现膜的光、电、磁等功能,还可模拟生物膜,因此,近年来受

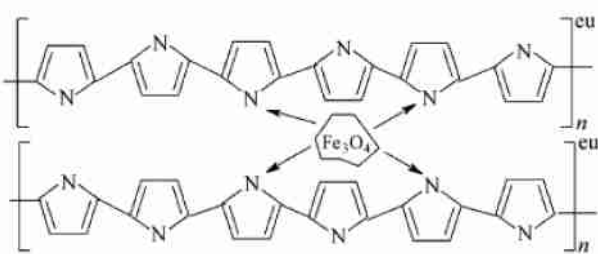


图 2 Fe_3O_4 和聚吡咯链的作用机制

Figure 2 Mechanism of interaction of Fe_3O_4 and PPY chain

到广泛的重视。

Kim 等^[23]用逐层自组合法制备出 PPy-Fe₃O₄ 电磁复合膜。把经过预处理的表面带负电荷的硅片或玻璃片,依次浸入(1)吡咯、*p*-甲苯磺酸和 FeCl₃ 的混合溶液;(2)分散有 Co_{0.67}Zn_{0.33}Fe₃O₄ 纳米粒子(直径约为 9nm)的乳液;(3)聚苯乙烯磺酸钠(PPS)溶液;控制浸入的次序和浸渍时间,便可在基材表面得到不同组成的 PPy/PPS/Ferrite 复合膜。他们得到的含六层 PPy 和两层 Fe₃O₄ 的复合膜电导率达到 0.18S·cm⁻¹,同时表现出磁滞现象。

Wan 的研究小组^[29]用自组合法制备出平均直径为 80~100nm 的 PANI-NSA/Fe₃O₄ 复合纳米棒和纳米管,电导率为 10⁻²S·cm⁻¹,表现出超顺磁性,电、磁性能可以通过改变复合物中 Fe₃O₄ 含量加以调整。制备过程为:将苯胺、Fe₃O₄ 与 β-萘磺酸(NSA)混合于去离子水中,超声波搅拌成乳液,然后加入 (NH₄)₂S₂O₈ 作氧化剂,继续超声波搅拌,经放置、洗涤、干燥后得绿黑色复合物。他们还对复合纳米管的形成机制作了分析,由于苯胺的疏水性和 NSA 中 -SO₃H 基团的亲水性,在混合溶液中形成了以 NSA 为“头”、Fe₃O₄/PANI “核-壳”微球为“尾”的胶囊,为降低表面能,这些胶囊进而排列成纳米管,如中间填充有苯胺,则成为纳米棒。(如图 3 所示^[29])

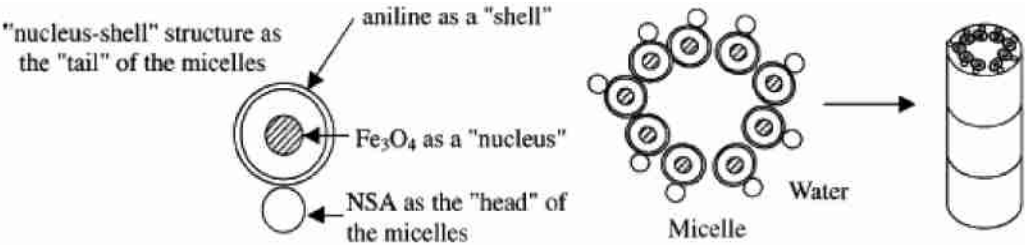


图 3 PANI-NSA/Fe₃O₄ 纳米管的形成过程
Figure 3 Formation mechanism for PANI-NSA/Fe₃O₄

2 电磁功能高分子复合材料的应用前景

电磁功能高分子复合材料可制成电、磁双损型轻质、宽带微波吸收剂,这在航天、电磁屏蔽和隐身材料等方面有重要用途。Pant 等^[19]将聚苯胺和含有粒径为 2~10nm 的 Fe₃O₄ 磁流体混合于聚乙烯醇(PVA)水溶液中,超声搅拌,使之混均匀,再利用旋涂技术,在加磁场和不加磁场两种条件下,分别在玻璃基片上形成复合膜。他们对复合膜的吸波性能作了研究,Fe₃O₄ 含量增加,微波(24.5GHz)吸收特性提高,成膜时外加磁场也有助于提高复合膜的吸波性能,实验的最佳值为 1.35dB,通过进一步研究,有望在隐身材料中获得应用。

3 结束语

(1)各种制备电磁功能高分子复合物的方法,大都还处于实验室研究阶段,如何利用这些方法成批生产具有实用价值的材料,有待进一步深入研究;

(2)如前所述,不同的研究者关于 Fe₃O₄ 含量对复合物导电性的影响,得出了完全相反的结论,表明人们对导电高分子与无机磁性微粒之间的相互作用机制的认识还不深,这方面的研究工作还应当加强;

(3)许多研究者试图通过改变无机磁性粒子在复合物中的含量,来达到提高其性能,结果并不明显。可否通过改变无机磁性粒子的粒度,及其在高分子链中排列的有序性,来增强复合物的性能,并达到性能可控的目的。

参考文献: ©1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

[1] John D Stenger-Smith · Prog polym Sci, 1998, 23, 57.

- [2] Peng Y, Shan T H, Ashworth B, et al. Appl Phys Lett, 2003, 83, 2.
- [3] Haruma K. Prog Polym Sci, 2000, 25, 1171.
- [4] Komilla S, Annapoorni S, Tandon R P, et al. Synth Met, 2002, 126, 137.
- [5] Butterworth M D, Ames S P, Chem A W. Soc Chem Commun, 1994, 2129.
- [6] Butterworth M D, Bell S A, Ames S P, et al. J Colloid Interface Sci, 1996, 183(1), 91.
- [7] Deng J G, He C L, Peng Y X, et al. Synth Met, 2003, 139, 295.
- [8] Deng J G, Ding X B, Zhang W C, et al. Polymer, 2002, 43, 2179.
- [9] Deng J G, Peng Y X, He C L, et al. Polym Int, 2003, 52(7), 1182.
- [10] 邓建国, 贺传兰, 龙新平, 等. 高分子学报, 2003, 3, 393.
- [11] Wan M X, Li W G. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35(11), 2129.
- [12] Wan M X, Li J C. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36(15), 2799.
- [13] Juan C A, Silvia E J. Physica B, 2004, 354, 224.
- [14] Yang Q L, Zhai J, Feng L, et al. Synth Met, 2003, 135—136, 819.
- [15] Chen A H, Wang H Q, Zhao B, et al. Synth Met, 2003, 139, 411.
- [16] Chen W, Li X W, Xue G, et al. Appl Surf Sci, 2003, 218, 215.
- [17] Rupali G, Amitabha D. Eur Polym J, 1999, 35, 1985.
- [18] Kiko S, Philip B, Leonard S, et al. Mater Lett, 2004, 58, 3136.
- [19] Pant R P, Dhawan S K, Kataria N D, et al. J Magn Magn Mater, 2002, 252, 16.
- [20] Kazantseva N E, VilWakov J, Kresalek V, et al. J Magn Magn Mater, 2004, 269, 30.
- [21] Tang B Z, Geng Y H, Sun Q H, et al. Pure Appl Chem, 2000, 72(1—2), 157.
- [22] Joo J, Song H G, Jeong C K, et al. Synth Met, 1999, 98, 215.
- [23] Kim H S, Sohn B H, Lee W, et al. Thin Solid Films, 2002, 19, 173.
- [24] Feng Y, Gi X, Jin C, et al. Synth Met, 2001, 123, 17.
- [25] Koa J M, Parka D Y, Myung N V, et al. Synth Met, 2002, 128, 47.
- [26] Jarjays O, Fries P H, Bidan C. Synth Met, 1995, 68(1—3), 343.
- [27] Poddar P, Wilson J L, Srikanth H, et al. Nanotechnology, 2004, 15, S570.
- [28] Yoon M, Kim Y, Kim Y M, et al. J Magn Magn Mater, 2004, 272—276, e1259.
- [29] Zhang Z M, Wan M X. Synth Met, 2003, 123, 205.
- [30] Kawai S T, Okaza K, Mizobuchi H, et al. Synth Met, 1997, 86(1—3), 2333.
- [31] Kryszewski M, Jeszka J K. Synth Met, 1998, 94(1), 99.
- [32] Jiang L, Wang R, Yang B, et al. Pure Appl Chem, 2000, 72, 73.

Advancement on Electrical-magnetic Polymer Composites

CAO Yuan, TAO Chang-yuan, DU Jun, LIU Zuo-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: This paper reviews the preparation and application of electrical-magnetic properties polymer composites. Three methods, in situ polymerization, electrodeposite and self-assembly are emphatically introduced, mainly from the preparation process and the growing mechanism of the materials. Also the potential application of electrical-magnetic properties polymer composites is presented.

Key words: Conducting polymer; Magnetic nanoparticles; Composite