

聚苯胺/聚(丙烯酸丁酯-苯乙烯-丙烯酸羟乙酯)导电复合物

陈贻炆^{*1} 左 蕾² 阎廷娟¹ 尹五生¹ 吴锦屏¹ 顾惕人¹

(¹ 北京航空航天大学化学系 北京 100083; ² 北京化工大学应用化学系 北京)

关键词 聚苯胺, 导电复合物, 氧化聚合, 制备

导电聚合物成为当前热门课题, 主要在于它有重大的应用价值. 聚苯胺(PAn)是研究得最多的导电聚合物之一, 是因为它具有良好的热稳定性和化学稳定性. 此外, PAn 易于用化学法或电化学法合成, 其单体的成本低. 但与其它导电聚合物一样, PAn 也难以加工成型, 若与各种易加工的其它聚合物如 PMMA、PE、尼龙-6 等共混可改善 PAn 的加工性^[1~3]. 在合成了一些导电高分子复合物^[4~7]的基础上, 我们以易加工的聚(丙烯酸丁酯-苯乙烯-丙烯酸羟乙酯)[P(BSH)] 共聚物为基体, 在其乳液中通过氧化聚合法生成 PAn, 研究了主要反应条件对复合膜性能的影响.

主要原料: 苯胺(An), CP, 北京化工厂; 苯乙烯(St), CP; 丙烯酸丁酯(BA)和丙烯酸羟乙酯(HEA), 均为聚合级, 东方化工厂, 以上试剂用前均减压蒸馏; 原硅酸乙酯(TEOS), CP; OP-10, CP; 十二烷基苯磺酸(DBSA), CP, 用旋转式蒸发器纯化; 其它试剂均为 AR 级.

将 50.0 g BA、40.0 g St、10.0 g HEA、0.3 g DBSA、0.4 g OP-10、0.6 g 过硫酸铵和 200 mL 纯水室温预乳化 30 min 得反应液 1. 再将 0.3 g 亚硫酸氢钠溶于 40 mL 纯水得反应液 2. 在 60 °C 水浴和不断搅拌下, 于 2 h 内同时滴加完反应液 1 和 2. 在 60 °C 下继续搅拌 4 h. 最后升温至 90 °C 并反应 40 min. 冷却至室温, 用 10% NaCl 溶液破乳, 水洗至无 Cl⁻, 60 °C 下真空干燥即得 P(BSH).

称取 1.0 g P(BSH)溶于 20 mL THF, 加入 TEOS, 回流加热 1 h. 冷却至室温, 加入 (NH₄)₂S₂O₈、甲磺酸, 分别加入 2 mL 纯水和 An、1 mL 冰醋酸和 0.06 g Span-60. 25 ± 1 °C 下搅拌反应 2 h. 在玻璃模具中浇膜, 风干后的膜厚约 0.2 mm. 揭下风干后的膜置于纯水中浸泡 12 h 以溶去膜表面杂质, 取出用滤纸吸干, 夹于两块玻璃板间于 60 °C 下真空干燥, 最后取出置于干燥器中备用.

在室温下(25 °C)用标准的四探针法测定复合膜的电导率.

力学性能的测试按 GB528-82 的标准试验方法, 在 Instron 1186 型静态试验机上测复合膜的拉伸强度和扯断伸长率. 温度 23 ± 1 °C, 湿度 83 %, 拉伸速率 250 mm/min.

测定无 P(BSH)基体时合成 PAn 的比浓对数粘度(η_{inh}), 在 25 °C 下, 用乌氏粘度计测定 PAn 在 98 %浓硫酸中质量分数为 0.1 %时的粘度.

结果与讨论

在制备导电复合膜之前, 先加入 TEOS 使 P(BSH)基体交联, 从而可使 PAn 有可能与交联基体形成稳定的半互穿网络结构. 不同的 TEOS 加入量对复合膜性能的影响见表 1. 从表 1 可见,

复合膜的电导率和扯断伸长率都随交联剂用量的增大而减小, 但拉伸强度随之增大. 原因是柔性基体 P(BSH)的交联度随交联剂用量的增大而增大, 基体中的自由体积却随之减小, 致使进入交联基体中的刚性 PAn 分子也随之减少, 所以复合膜的电导率随之降低. 但其力学性能主要是基体的贡献, 所以它的拉伸强度随交联度的增大而增大, 扯断伸长率的变化则相反.

表 1 TEOS 用量对复合膜性能的影响

$m[\text{TEOS}]/m[\text{P(BSH)}]$	导电率/($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%
0.1/1.0	50	2.1	403
0.3/1.0	10	3.7	350
0.5/1.0	7	4.0	200
0.8/1.0	2	4.5	87

复合膜的制备条件为 An, 0.4 g; $m[\text{An}]/m[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]=1/2.5$; $m(\text{An})/m(\text{甲烷磺酸})=1/2$.

苯胺用量的影响见表 2. 当 $m[\text{An}]/m[\text{P(BSH)}]$ 从 0.1/1.0 增大到 0.2/1.0 时, 复合膜的电导率从 5×10^{-2} 剧增至 8 S/m; 进一步增加 An 用量, 复合膜的电导率升高幅度不大. 由此可推测当 $m[\text{An}]/m[\text{P(BSH)}]=0.2/1.0$ 时的 $W(\text{PAn})=6.7\%$ 可能是复合物中形成导电网络的最低阈值. PAn 含量低于此阈值(如 3.4%)时, 则由于不能形成完整的导电网络结构, 复合膜电导率很低; 而达到此阈值后再继续增大 PAn 含量, 由于导电网络已经形成, 所以复合膜的电导率升高幅度不太大. 此外, 从表 2 还可知, 基体 P(BSH)的力学性能却随 PAn 含量的增大而显著变差. 是由于刚性 PAn 分子不但不能在复合物中起增强作用, 反而因破坏 P(BSH)分子的柔相结构而使复合膜的力学性能变差.

表 2 An 用量对复合膜性能的影响^a

$m[\text{An}]/m[\text{P(BSH)}]$	PAn 含量 ^b /%	电导率/($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%
0	0	3×10^{-7}	5.4	658
0.1/1.0	3.4	5×10^{-2}	3.9	510
0.2/1.0	6.7	8	3.3	550
0.4/1.0	10.3	50	2.1	403
0.8/1.0	19.1	200	0.9	120
1.0/1.0	22.5	240	0.7	60

a. 复合膜的制备条件为 TEOS, 0.1 g 其它条件同表 1.

b. X 射线光电子能谱分析方法见文献[7].

氧化剂用量的影响见表 3. 随着氧化剂用量的增大, PAn 的比浓粘度和复合膜的电导率都先增大后减小, 都在 $m[\text{An}]/m[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]=1/2.5$ 时达最大. 复合膜的力学性能则变化不大. 可能是由于当氧化剂用量太小时(如 $m[\text{An}]/m[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]=1/1$), 一方面由于 PAn 分子量较低(η_{inh} 只有 0.56 dL/g), 另一方面由于 PAn 被氧化成“褪色翠绿亚胺”(下式 a), 它几乎不导电; 进一步增加氧化剂用量至 $m[\text{An}]/m[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]=1/2.5$, 则 An 被氧化

表 3 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量对复合膜性能的影响^{a)}

$m[\text{An}]/m[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$	PAn 的 $\eta_{\text{inh}}/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	电导率/($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%
1/1	0.56	3×10^{-3}	3.5	450
1/2	1.25	35	2.7	360
1/2.5	1.52	50	2.1	403
1/4	1.38	12	3.0	310

a) TEOS, 0.1 g; 其它制备条件同表 1.

