

聚苯胺/醋酸丁酸纤维素导电复合膜制备研究

覃杏珍 潘 旭 黄爱民 胡华宇* 黄祖强 伍 娟 张燕娟 沈 芳 杨 梅

(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘 要 以机械活化固相法制备的醋酸丁酸纤维素(CAB)为基底,充分溶解后与苯胺均匀混合,以过硫酸铵为氧化剂,盐酸为掺杂剂,采用原位聚合法制得聚苯胺(PANI)/CAB(PANI/CAB)导电复合膜。探讨苯胺加入量、过硫酸铵与苯胺摩尔配合比、盐酸浓度以及反应时间对导电复合膜导电性能的影响,研究结果表明:CAB用量 0.5g,苯胺单体加入量 1.25g,过硫酸铵与苯胺摩尔配合比为 1:1,盐酸浓度 1.5mol/L,反应时间 11h 条件下,制得的 PANI/CAB 导电复合膜的导电性最好,电导率达到 0.255S/cm。

关键词 机械活化,聚苯胺,醋酸丁酸纤维素,导电复合膜

Study on the preparation of polyaniline/cellulose acetate butyrate conductive composite film

Qin Xingzhen Pan Xu Huang Aimin Hu Huayu Huang Zuqiang Wu Juan
Zhang Yanjuan Shen Fang Yang Mei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract Cellulose acetate butyrate (CAB) prepared by mechanical activation-assisted solid phase synthesis was used as substrate, which was dissolved in acetone and uniformly mixed with aniline, and then polyaniline (PANI)/CAB (PANI/CAB) conductive composite films were prepared by in-situ polymerization with ammonium persulphate (APS) as oxidizing agent and HCl as doping agent. The effects of aniline dosage, molar ratio of APS and aniline, HCl concentration, and reaction time on the conductivity of PANI/CAB were investigated. The results showed that under the conditions of fixed CAB dosage 0.5g, aniline dosage 1.25g, molar ratio of APS and aniline 1:1, HCl concentration 1.5mol/L, reaction time 11h, the electroconductivity of PANI/CAB was best, with the conductivity of 0.255S/cm.

Key words mechanical activation, polyaniline, cellulose acetate butyrate, conductive composite film

聚苯胺(PANI)具有大共轭双键结构,分子内外存在强烈的相互作用力,这些因素使得 PANI 难溶难熔,不利于加工成型,极大限制了 PANI 作为导电高分子材料的应用^[1-4]。因此,将难以熔融加工的导电聚合物与某种基底聚合物采用物理或化学方法进行复合,制备出具有一定导电功能的多相复合材料,已成为导电复合材料的研究重点。

近年来,以纤维素为基底的导电聚合物复合材料,受到人们的广泛关注和研究^[5-7]。但纤维素不溶于普通溶剂,无热塑性,故较难直接进行熔融加工^[8]。酯化纤维素可有效改善纤维素机械性能,其中,醋酸丁酸纤维素(CAB)由于丁酰基的引入,纤维素链的运动能力及膜材料的自由体积能够得到有

效提高,具有良好的耐水、耐候和耐寒性,适用于制作高透明度复合膜。本课题组前期对机械活化固相法制备纤维素混合酸酯的工艺进行了系统研究,并采用机械活化固相法制备了不同取代度的系列 CAB^[9-11]。机械活化固相法具有工艺简单、操作便捷和无溶剂污染等优点,该法制备的 CAB 具有分子量低、黏度低的特点,在大多数有机溶剂中均具有优良的溶解性。

本研究以机械活化固相法制备的 CAB 为基底,将其充分溶解于丙酮溶液,再与苯胺均匀混合,然后以过硫酸铵为氧化剂,盐酸为掺杂剂,采用原位聚合法制备 PANI/CAB 导电复合膜,考察不同反应条件对复合膜电导率的影响,并进行表征分析,以期为高

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51463003,201666005);广西教育厅项目(YB2014015);广西自然科学基金项目(2013GXNSFDA019004,2014GXNSFBA118057);南宁市科学研究与技术开发项目(20155345)

作者简介:覃杏珍(1982-),女,博士,副教授,主要从事天然高分子改性及功能材料制备。

联系人:胡华宇(1972-),男,教授,主要研究方向为淀粉及纤维化学。

分子导电复合材料的制备及电导率调控提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原料

纤维素(聚合度 $DP=1000$),湖北祥泰纤维素有限公司。苯胺(分析纯),天津市大茂化学试剂厂,在使用前进行减压蒸馏处理;过硫酸铵(分析纯),广东汕头西陇化工厂;盐酸、丙酮,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;CAB 按参考文献[11-12]实验室制备。

1.2 PANI/CAB 导电复合膜的制备

称取 0.5g CAB 充分搅拌溶解于丙酮溶剂中,加入一定量的苯胺溶液超声混合均匀。用流延法制备苯胺/CAB 薄膜,并贴于玻璃板上风干后,将干燥的薄膜裁剪 $5\text{cm} \times 10\text{cm}$, (厚 0.1mm) 后浸没于一定量的过硫酸铵/盐酸溶液中,密封置于 3°C 冰箱中低温原位聚合反应一定时间(t_R)后,将制得的膜经蒸馏水反复洗涤至洗涤水 pH 呈中性后, 55°C 烘干至恒重,即制得 PANI/CAB 导电复合膜。

1.3 样品测试

1.3.1 电导率测试

采用霍尔效应测试仪(Hall8800 型, SWIN 公司)对样品进行电导率测试,将样品裁剪成 $1.2\text{cm} \times 1.2\text{cm}$ (厚 0.1mm) 的正方形,用探针分别夹住样品四个角,插入霍尔效应测试仪。

样品两端的电位差值的霍尔电势(U)的表达式见式(1)。

$$U = K \cdot I \cdot (B/d) \quad (1)$$

式中, K 为霍尔系数, m^3/C ; I 为电流, A; B 为外加磁场(洛伦兹力 Lorentz)的磁感应强度, T; d 为样品的厚度, mm。

1.3.2 FT-IR、SEM 测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS10 型, 美国 Thermo Scientific 公司)对样品进行测试, KBr 压片, 扫描波长为 $500 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ 。采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6701F 型, 日本电子株式会社)观察样品表面形貌, 样品表面进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 苯胺加入量对电导率的影响

由于基底具有电绝缘性能, 因此复合膜的电导率由苯胺聚合而成的 PANI 控制, 所以苯胺加入量

是影响复合膜导电性的一个重要因素^[13]。固定 CAB 用量为 0.5g, 过硫酸铵与苯胺的摩尔配合比为 1:1, 盐酸浓度 1.5mol/L , 反应时间 11h 条件下, 不同苯胺加入量对 PANI/CAB 导电复合膜电导率的影响见图 1。从图可以看出, 当苯胺加入量从 0.75g 逐渐上升到 1.25g 时, PANI/CAB 导电复合膜的电导率呈逐渐上升态势, 苯胺加入量为 1.25g 时, 电导率最大达到 0.255S/cm ; 此后随着苯胺加入量的继续增加, PANI/CAB 导电复合膜的电导率呈下降并趋于平缓态势。复合材料导电行为的理论模型有多种, 其中渗流理论比较普遍, 即导电通道的形成需要一定量的导电组分, 即渗流阈值^[14]。当达到渗流阈值时, 导电网络基本形成; 而超过渗流阈值时, 过量的导电聚合物会发生暴聚, 不利于控制反应, 从而会导致复合膜电导率下降。同时, 当体系中 PANI 含量过高时, 作为基底的 CAB 不能完全负载 PANI, 部分 PANI 从体系中游离出来, 也会导致电导率的降低。

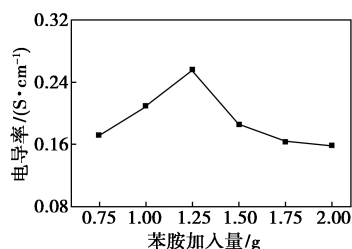


图1 苯胺加入量对 PANI/CAB 导电复合膜电导率的影响

2.2 过硫酸铵与苯胺的摩尔配合比对电导率的影响

氧化剂决定 PANI 所处的氧化状态, 而只有处于半氧化半还原中间价态的 PANI 才能最大程度上进行质子酸掺杂, 达到最大电导率^[15-16]。固定 CAB 用量 0.5g, 苯胺加入量 1.25g, 盐酸浓度 1.5mol/L , 反应时间 11h 条件下, 不同过硫酸铵与苯胺摩尔配合比对 PANI/CAB 导电复合膜电导率的影响见图 2。从图可以看出, 当过硫酸铵与苯胺摩尔配合比从 0.5:1 上升到 1:1 时, PANI/CAB 导电复合膜的电导率呈逐渐上升趋势至最大值, 过硫酸铵与苯胺摩尔配合比为 1:1 条件下, PANI/CAB 导电复合膜电导率最大达到 0.255S/cm ; 此后随着过硫酸铵加入量继续增加, PANI/CAB 导电复合膜的电导率呈下降并趋于平缓趋势。这可能是由于当过硫酸铵含量过低时, 合成的 PANI 导电通道短, 聚合度较低, 因此电导率较低; 随着过硫酸铵加入量的增加, 苯胺聚合反应速度加快, PANI 分子逐渐形成半氧化半还原

中间价态结构,电导率逐步提高并达到最大值;但是当过硫酸铵含量过多时,过量的氧化剂使 PANI 的氧化程度过大甚至部分被完全氧化而失去导电能力,破坏了 PANI 分子链的共轭结构。

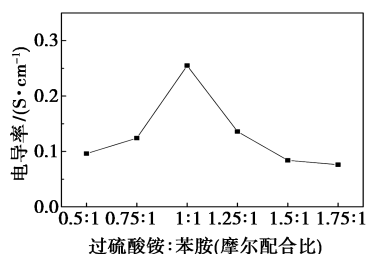


图 2 过硫酸铵与苯胺摩尔配合比对 PANI/CAB 导电复合膜电导率的影响

2.3 盐酸浓度对电导率的影响

盐酸中的质子通过掺杂到 PANI 结构亚胺基中为分子链提供载流子,从而能够降低 PANI 分子的导电能隙,提高电导率。在掺杂过程中,PANI 主链上的电子并未减少或增加,只是质子进入高聚物分子链,吸附在 PANI 上,而使 PANI 本身带正电,对阴离子起到平衡正电荷的作用^[17]。固定 CAB 用量 0.5g,苯胺加入量为 1.25g,过硫酸铵与苯胺摩尔配合比 1:1,反应时间为 11h 条件下,盐酸浓度变化对 PANI/CAB 导电复合膜电导率的影响见图 3。从图可以看出,当盐酸浓度从 0.5mol/L 上升到 1.5mol/L 时,PANI/CAB 导电复合膜的电导率呈逐渐上升趋势,当盐酸浓度为 1.5mol/L 时 PANI/CAB 导电复合膜的电导率最大达到 0.255S/cm;此后随着盐酸浓度的增大,PANI/CAB 导电复合膜的电导率呈下降并趋于平缓趋势。这是由于随着聚合反应的进行,中间态 PANI 逐渐增多,盐酸中的质子以掺杂形式进入 PANI 提高了电导率;但是当反应体系中存在过多的质子时,盐酸会在共聚物芳环上发生取代反应,影响了聚合物的性能。

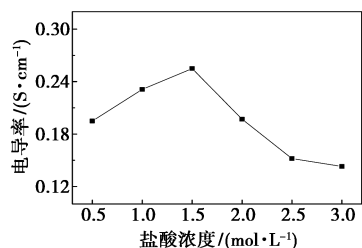


图 3 盐酸浓度对 PANI/CAB 导电复合膜电导率的影响

2.4 反应时间对电导率的影响

固定苯胺加入量 1.25g,过硫酸铵与苯胺摩尔配合比 1:1,盐酸浓度 1.5mol/L 条件下,不同反应

时间对 PANI/CAB 导电复合膜电导率的影响见图 4。从图可以看出,随着反应时间延长,PANI/CAB 导电复合膜的电导率呈先上升后下降趋势,在反应时间 11h 条件下,PANI/CAB 导电复合膜的电导率最大达到 0.255S/cm。反应时间长短与 PANI 在 CAB 基底中生长情况密切相关,随着反应时间增加,苯胺聚合反应进行程度愈完全,PANI 长链结构愈完整^[18],但时间过长,PANI 过量,反而会产生团聚现象,从而导致电导率降低。

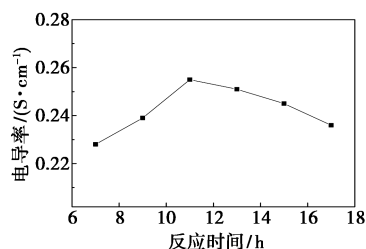


图 4 反应时间对 PANI/CAB 导电复合膜电导率的影响

2.5 FT-IR 分析

PANI、CAB 和 PANI/CAB 导电复合膜的 FT-IR 谱图见图 5。从图可以看出,在 1568 和 1488cm⁻¹ 处分别为 PANI 中的 N=B=N(醌型)和 N—A—N(苯型)结构的伸缩振动吸收峰,1305cm⁻¹ 处为苯环中 C—N 的伸缩振动吸收峰,1111cm⁻¹ 处为掺杂 PANI 中醌环上的 C—H 弯曲振动峰,820cm⁻¹ 处为苯环中对位取代的 C—H 弯曲振动吸收峰^[19];由 CAB 的谱线可以看到,在 1735cm⁻¹ 处为羰基 C=O 的伸缩振动吸收峰,1366cm⁻¹ 处为甲基对称面内变形振动吸收峰,1217、1160cm⁻¹ 处为 C—O—C 的反对称伸缩振动吸收峰,1015cm⁻¹ 处为 C—O—C 的对称伸缩振动吸收峰^[20];从 CAB/PANI 的谱线可以看出,在 1148cm⁻¹ 处的特征吸收峰,应是 PANI 中 1111cm⁻¹ 处 C—H 弯曲振动峰以及 CAB 中 1160cm⁻¹ 处 C—O—C 反对称伸缩振动吸收峰两者间由于相互耦合作用形成的新的特征峰,其余部分特征峰仅是细微的迁移,说明 PANI/CAB 导电复合

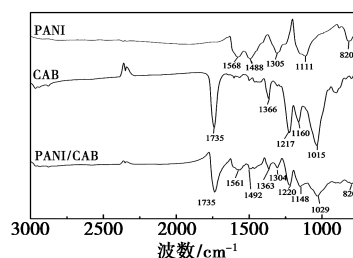


图 5 PANI、CAB 和 PANI/CAB 导电复合膜的 FT-IR 谱图

膜中 PANI 与 CAB 分子链之间具有一定强度的相互作用,同时由于原有的特征峰没有消失以及并不产生新的吸收峰,表明制得的 PANI/CAB 导电复合膜是一个两相复合物。

2.6 SEM 分析

PANI/CAB 导电复合膜的 SEM 图见图 6。从图可以看出,PANI/CAB 导电复合膜的孔洞较少,较致密。这可能是由于空洞内的苯胺聚合得到高分子长链的 PANI 将孔洞进行填充,使得 PANI/CAB 导电复合膜内部形成相互贯穿的两相连续结构。同时在表面上出现分布不均匀的团聚颗粒,使得膜表面变得略微粗糙。

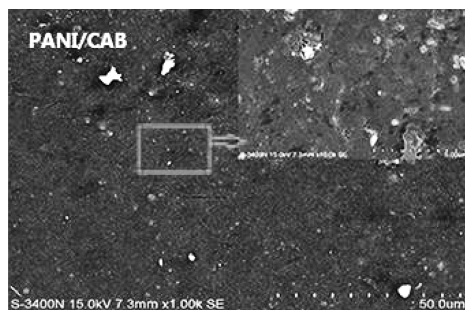


图6 PANI/CAB 导电复合膜的 SEM 图

3 结论

以机械活化固相法制得的 CAB 为基底,以过硫酸铵为氧化剂,盐酸为掺杂剂,采用原位聚合法在基底表面成功聚合 PANI,制得 PANI/CAB 导电复合膜。在 CAB 用量 0.5g,苯胺加入量为 1.25g,过硫酸铵与苯胺摩尔配合比为 1:1,盐酸浓度为 1.5mol/L,反应时间为 11h 条件下,制得的 PANI/CAB 导电复合膜电导率为 0.255S/cm,具有较好的导电性。该导电复合膜具有两相连续结构、合成方法简单、材质均匀、导电性可控,同时赋予纤维素酯化产物一定的导电能力。

参考文献

- [1] 杨逢时,张琼,李国斌,等.复合型导电高分子材料的研究进展[J].化工新型材料,2013,41(12):1-3.
- [2] 左桂兰.电磁屏蔽聚苯胺纳米纤维的电化学制备[J].化工新型材料,2013,41(1):64-66.
- [3] 孙立波.导电聚合物复合材料的制备与表征[D].济南:山东大学,2014.
- [4] 强曠鹏,王杏娟.导电聚苯胺纳米纤维及其复合薄膜的制备与研究[J].化工新型材料,2013,41(12):76-78.
- [5] 覃杏珍,胡华宇,黄爱民,等.纤维素基导电功能材料研究进展[J].大众科技,2012,14(10):64-65.

- [6] Mo Z L,Zhao Z L,Chen H,et al.Heterogeneous preparation of cellulose-polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties[J].Carbohydrate Polymers,2009,75(4):660-664.
- [7] Hu W L,Chen S Y,Yang Z H,et al.Flexible electrically conductive nanocomposite membrane based on bacterial cellulose and polyaniline[J].The Journal of Physical Chemistry B,2011,115(26):8453-8457.
- [8] 张俐娜.天然高分子科学与材料[M].北京:科学出版社,2007,6-98.
- [9] Huang Z Q,Tan Y F,Zhang Y J,et al.Direct production of cellulose laurate by mechanical activation-strengthened solid phase synthesis[J].Bioresource Technology,2012,118:624-627.
- [10] Zhang Y J,Li Q,Su J M,et al.A green and efficient technology for the degradation of cellulosic materials:structure changes and enhanced enzymatic hydrolysis of natural cellulose pretreated by synergistic interaction of mechanical activation and metal salt[J].Bioresource Technology,2015,177:176-181.
- [11] 黄爱民,黄祖强,张燕娟,等.机械活化强化法制备醋酸丁酸纤维素或醋酸丙酸纤维素:中国,201310612978.9[P].2016-03-23.
- [12] Zhao X H,Zhang Y J,Hu H Y,et al.Effect of mechanical activation on structure changes and reactivity in further chemical modification of lignin[J].International Journal of Biological Macromolecules,2016,91:1081-1089.
- [13] Qiu L,Shao Z,Yang M,et al.Electrospun carboxymethyl cellulose acetate butyrate (CMCAB) nanofiber for high rate lithium-ion battery[J].Carbohydrate Polymers,2013,96(1):240-245.
- [14] 杨建高,刘成岑,施凯.渗流理论在复合型导电高分子材料研究中的应用[J].化工中间体,2006(2):13-17.
- [15] Tang J H,Ma L,Tian N,et al.Synthesis and electromagnetic properties of PANI/PVP/CIP core-shell composites[J].Materials Science and Engineering B,2014,186:26-32.
- [16] Kang E T,Neoh K G,Tan K L.Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states[J].Progress in Polymer Science,1998,23(2):277-324.
- [17] Molina P J,Esteves M F,Fernandez S J,et al.Polyaniline coated conducting fabrics, chemical and electrochemical characterization[J].European Polymer Journal,2011,47:2003-2015.
- [18] 邵国俊.可加工性导电聚苯胺的制备与性质[D].济南:山东大学,2014.
- [19] Borsoi C, Zattera A J, Ferreira C A. Effect of cellulose nanowhiskers functionalization with polyaniline for epoxy coatings[J].Applied Surface Science,2016,364:124-132.
- [20] Chavan V,Kalsi P C,Nadkarni V S,et al.Determination of track registration efficiency and radiation chemical yield for loss of ester bonds due to gamma rays in cellulose acetate butyrate (CAB) nuclear track detector[J].Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry,2010,286:181-183.

收稿日期:2016-12-09

修稿日期:2017-12-11