

# 聚吡咯/还原氧化石墨烯导电填料的制备及应用

张传栋<sup>1</sup> 马江权<sup>1\*</sup> 尹正烨<sup>1</sup> 赵 云<sup>1</sup> 殷云武<sup>2</sup> 薛宝安<sup>2</sup>

(1.江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心,常州大学,常州 213164;

2.江苏超跃化学有限公司,镇江 212310)

**摘 要** 将氧化石墨超声分散,在水合肼的作用下制备了在水相条件下稳定分散的还原氧化石墨烯(RGO);以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,RGO 为掺杂剂,吡咯单体为原料,六水合三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )为引发剂聚合制备聚吡咯/还原氧化石墨烯(PPy/RGO)导电复合材料。利用傅里叶红外光谱、X 射线衍射和透射电子显微镜等手段对复合材料的理化性质进行表征,结果表明线状 PPy 成功聚合在 RGO 表面;热重分析和电导率测试结果显示,复合材料相对于 PPy 具有更高的热稳定性和电导率,电导率可达 14S/cm。将 PPy/RGO 复合材料水性聚氨酯乳液制成复合涂层,考察了涂层的抗静电性能,发现 PPy/RGO 复合材料具有更低的逾渗阈值。

**关键词** 聚吡咯,石墨烯,导电填料,水性聚氨酯

## Preparation of polypyrrole/RGO conductive filler and application

Zhang Chuandong<sup>1</sup> Ma Jiangquan<sup>1</sup> Yin Zhengye<sup>1</sup> Zhao Yun<sup>1</sup> Yin Yunwu<sup>2</sup> Xue Baoan<sup>2</sup>

(1.Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center,Changzhou University,Changzhou 213164;2.Jiangsu Beyond Chemicals Co.,Ltd.,Zhenjiang 212310)

**Abstract** The colloidal form of graphene (RGO) was subsequently prepared by ultrasonic dispersed graphite oxide in the presence of hydrazine hydrate.Polypyrrole/RGO(PPy/RGO) compound material was successfully prepared via in-situ chemical oxidative polymerization of pyrrole monomers by using hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as template agent,RGO as dopant,pyrrole as material and iron(Ⅲ) chloride hexahydrate as polymerization initiator.The physical and chemical property of composite were characterized by fourier transform infrared (FT-IR),X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM).The results indicated that PPy nanowires were successfully polymerized on the surface of RGO.Moreover,thermal gravimetric analysis (TGA) indicated that PPy/RGO composites had more superior thermal stability than pure PPy.The variation of electrical conductivity showed substantial increment.The electric conductivity of composite prepared under the optimum conditions was about 14 S/cm.Waterborne polyurethane composite coatings were prepared with PPy/RGO composites as conductive fillers.By investigating the antistatic property of coatings,PPy/RGO composites had a lower percolation threshold.

**Key words** polypyrrole,graphene,conductive filler,waterborne polyurethane

近年来,电子行业和油品储运过程中由于静电积累产生的危害对国民经济和人民财产造成了极大的威胁<sup>[1-2]</sup>,因此抗静电涂料的研制越来越受到重视,其应用范围也越来越广<sup>[3]</sup>。抗静电涂料能够赋予绝缘物质一定的导电性能,使其表面产生的静电荷能快速地疏散掉,从而达到抗静电的目的。

石墨烯具有独特的结构特点和突出的性能,在许多领域都展现了巨大的应用潜力和前景<sup>[4-5]</sup>。但石墨烯难分散、易团聚,难以大规模、低成本生产,在

抗静电涂料领域的应用尚处于起步阶段<sup>[6]</sup>。聚吡咯(PPy)<sup>[7-9]</sup>是一种典型的导电高分子材料,具有电导率高、热稳定性好、抗氧化性强、无毒和易制备等优点,目前已经广泛应用于生物、离子检测和防静电材料等领域。PPy 和石墨烯这两种材料都具备离域大  $\pi$  共轭体系,将这两种材料进行复合,不仅可以改善 PPy 的加工性能,而且吡咯单体会因为  $\pi$ - $\pi$  作用迅速吸附到石墨烯表面<sup>[10]</sup>,同时聚合的吡咯单体,可以有效阻止石墨烯纳米片层之间的堆积,避免石墨

基金项目:镇江市工业支撑项目(GY2014037)

作者简介:张传栋(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为功能性材料的开发与应用。

联系人:马江权(1969-),教授。

烯片层之间的团聚。

虽然研究者对 PPy/还原氧化石墨烯(PPy/RGO)的复合进行了大量的研究,但大多数都集中在超级电容器方面的应用,对 PPy/RGO 在抗静电涂料方面的应用却鲜有报道。本研究以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,六水合三氯化铁为引发剂制备了线状 PPy/RGO 复合材料。同时把制备的复合材料运用到水性聚氨酯涂料上,考察涂层的抗静电性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氧化石墨烯(GO),自制<sup>[11]</sup>;水合肼( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,分析纯),上海永丰化学试剂有限公司;吡咯单体( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ,分析纯,使用前蒸馏提纯),阿拉丁试剂有限公司;六水合三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NBr}$ ,分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;水性聚氨酯乳液、消泡剂、流平剂、分散剂,浙江信越精细化工有限公司,乳液固含量 30%。

四探针测试仪(SZT-2A 型),苏州同创电子有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,PROTEGE 460 型),美国 Nicolet 公司;X 射线衍射仪(XRD,D/Max 2500PC 型,Cu 靶, $\lambda = 0.154056\text{nm}$ ,扫描速率为  $6^\circ/\text{min}$ ,扫描范围  $5 \sim 80^\circ$ ),日本 Rigaku 公司;热重分析仪(TG,SDTQ600 型),美国 TA 公司;透射电子显微镜(TEM,JEM-2010 型),日本电子株式会社;拉曼光谱仪(Horiba Jobin Avon 型),法国 Horiba 公司;高电阻测试仪(Agilent 4339B 型),美国安捷伦科技公司,在室温下测定涂在玻璃板上的涂膜的表面电阻率。

### 1.2 RGO 的制备

称取 0.4g GO 倾入三口烧瓶中,加入 400mL 去离子水,超声振荡 30min。滴入氨水调节  $\text{pH} = 8 \sim 9$ ,移至磁力加热搅拌器中加热并继续搅拌,加入 0.35g 水合肼,加热升温至  $95^\circ\text{C}$  回流 90min,反应结束后移出油浴锅降温至室温进行抽滤,用去离子水和乙醇反复洗涤,得到 RGO,密封保存待用;取部分 RGO 在  $50^\circ\text{C}$  下干燥 24h,研磨后用于表征。

### 1.3 PPy/RGO 复合材料的制备

将 CTAB 溶解于 150mL 1mol/L 盐酸溶液中,CTAB 与吡咯单体的摩尔比为 1:4;加入 0.03g RGO,超声分散 30min;将烧瓶移入  $0^\circ\text{C}$  的低温恒温槽内,待体系降温至  $0^\circ\text{C}$  后,加入 1mL 吡咯单体,强

力搅拌 10min,再准确称取 3.9037g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,用 1mol/L 盐酸配制成 50mL 溶液,用恒压漏斗缓慢滴加;在  $0^\circ\text{C}$  下反应 9h,产物经抽滤,洗涤, $50^\circ\text{C}$  干燥 12h,得到的黑色固体即为 PPy/RGO 复合材料。在此条件下制备的复合材料电导率约为  $14\text{S}/\text{cm}$ 。

### 1.4 水性聚氨酯抗静电涂料及涂层的制备

以 PPy/RGO 复合材料为导电填料制备抗静电涂料。称取一定量填料,再加入 10g 水性聚氨酯乳液和适量消泡剂、流平剂和超声分散剂混合研磨,使用高速分散机使其分散均匀,最后再加入适量消泡剂,低速搅拌均匀后,涂覆于表面处理干净的玻璃板上,制备成填料量为  $x\%$  的涂层,室温干燥 7d 后测试。 $x\%$  为填料与水性聚氨酯的质量比( $x = 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

图 1 为 RGO、PPy 和 PPy/RGO 复合材料的 FT-IR 谱图。由图 1 曲线(a)可知,RGO 各个吸收峰都较弱,说明水合肼对 RGO 有很好的还原效果。在图 1 曲线(b)和(c)中, $3420\text{cm}^{-1}$  处为 N—H 键的伸缩振动吸收峰, $1556$  和  $1455\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于吡咯环的非对称伸缩振动和对称伸缩振动, $1314\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于 C—N 键的伸缩振动, $1044\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于 C—H 键的面内弯曲振动, $906$  和  $782\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于吡咯环 C—H 键的面外弯曲振动,在  $1172\text{cm}^{-1}$  处有一个较强的吸收峰是 PPy 掺杂态的特征峰,这些都与文献所述一致<sup>[12-13]</sup>;  $2926\text{cm}^{-1}$  附近出现的两个峰分别为甲基和亚甲基的特征吸收峰,这说明 CTAB 已经成功进入 PPy 的长链中,起到了掺杂作用。上述特征峰均可以在复合材料的曲线上找到,说明吡咯单体与 RGO 复合成功,但复合材料的吸收峰均出现不同程度的红移,这是由于 RGO 的量子效应和小尺寸效应所致<sup>[14]</sup>。

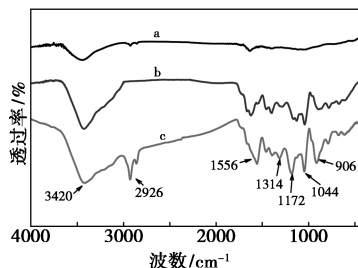


图1 RGO(a)、PPy(b)和 PPy/RGO(c)的 FT-IR 谱图

## 2.2 XRD 分析

图 2 为 RGO、PPy 和 PPy/RGO 复合材料的 XRD 谱图。由图 2 曲线(a)可知,在  $2\theta=23.86^\circ$  附近有一个较宽的特征衍射峰,这与 RGO 的特征衍射峰位置完全吻合,通过水合肼的还原,氧化基团消失后晶体重新堆砌导致层间距变大,且没有其他衍射峰的出现,说明 RGO 已经被还原了;从图 2 曲线(b)可知,在  $2\theta=25^\circ$  附近出现了一个较宽的衍射峰,表明 PPy 的有序程度很低。与 PPy 相比,PPy/RGO 复合材料的 XRD 谱图中[图 2 曲线(c)]衍射峰位置基本没变,说明 PPy 与 RGO 的复合并没有改变各自的晶体结构,PPy 以非晶态的形式存在于 RGO 表面。

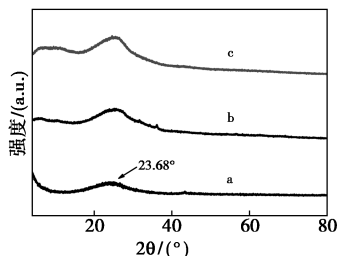


图 2 RGO(a)、PPy(b)和 PPy/RGO(c)的 XRD 谱图

## 2.3 拉曼光谱分析

图 3 为 GO、RGO 和 PPy/RGO 复合材料的拉曼光谱图。由图可知,3 个样品均在  $1340$  和  $1590\text{cm}^{-1}$  附近出现了一个吸收峰,对应于碳材料的两个特征能带:D 带与 G 带。从图 3 曲线(a)可以看出,GO 的 D 峰强度稍高于 G 峰,通过拟合得到强度比  $I_D:I_G=1.01$ ;从图 3 曲线(b)可以看出,经过水合肼的还原,D 峰强度明显增强,  $I_D:I_G=1.16$ ,说明制备的 RGO 无序程度较大,应该是还原过程中含氧官能团的消失使得石墨烯片尺寸变小造成的;而图 3 曲线(c)中,复合材料的  $I_D:I_G=1.18$ ,峰强度比的增加代表复合过程中活性缺陷的增加。吸收峰位置略微偏移,与 PPy 对 RGO 片的包覆有关。

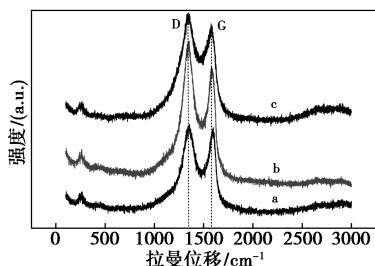


图 3 GO(a)、RGO(b)和 PPy/RGO(c)的拉曼光谱图

## 2.4 TG 分析

RGO、PPy 和 PPy/RGO 复合材料的 TG 曲线见图 4,样品测试条件为  $\text{N}_2$  氛围下,升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。由图可知,样品在  $100^\circ\text{C}$  之前主要是水的蒸发引起的失重;由图 4 曲线(c)可知,在  $200^\circ\text{C}$  之后出现了明显的失重,直至  $750^\circ\text{C}$  完全失重,这是由于 PPy 的热分解引起的;而 PPy/RGO 复合材料的失重曲线(b)一直在 PPy 失重曲线的上方,说明 PPy 与 RGO 的复合大大增加了材料的热稳定性。这是因为复合材料中 PPy 和 RGO 之间的分子间作用力,RGO 的片层结构对纳米 PPy 有一定的阻隔保护作用<sup>[15]</sup>,限制了层间 PPy 的活性,延缓了热分解的进行。

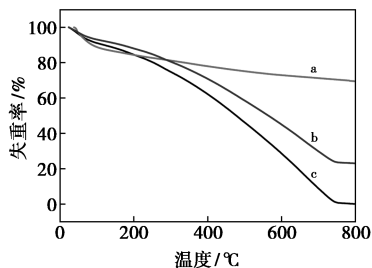


图 4 RGO(a)、RGO/PPy(b)和 PPy(c)的 TG 曲线图

## 2.5 TEM 分析

化学氧化法制备的 RGO 通常是单层或者数层结构,单层 RGO 表面会有一定程度的皱褶,随着 RGO 层数的增加,皱褶程度会越来越小。图 5 为 RGO 和 PPy/RGO 的 TEM 图。从图 5(a)和图 5(b)可以明显看出透明的片层 RGO,且出现了皱褶和卷曲,说明 RGO 层数较少。从图 5(c)和图 5(d)可知,线状的 PPy 均匀分布在 RGO 表面,也有部分聚合物支链延伸到了片层外面,这种结构更有利于

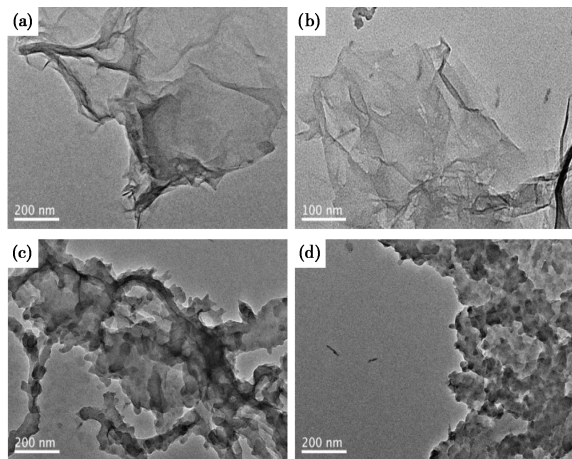


图 5 不同分辨率下 RGO(a、b)和不同位置处 PPy/RGO(c、d)的 TEM 图

[分辨率:(a)200nm;(b)100nm;(c)200nm;(d)200nm]

在涂膜中形成导电网络。

## 2.6 涂层表面电阻率分析

纯水性聚氨酯清漆的表面电阻率为  $10^{14} \Omega/\text{sq}$ , 根据国标 GB 13348—2009 的要求, 抗静电涂层的表面电阻率应为  $10^8 \sim 10^{11} \Omega/\text{sq}$ , 因此必须通过添加导电填料来降低表面电阻率。将制备的复合材料作为导电填料加入到水性聚氨酯中, 考察了复合材料的添加量与涂层的表面电阻率之间的关系, 结果见图 6。由图可知, 随着导电填料量的增加, 涂层的表面电阻率不断下降, 当导电填料量增加到一定数值时, 涂层的表面电阻率发生突降, 该数值称为逾渗阈值, 之后再趋于平缓, 这与导电网络的形成有关。以 PPy/RGO 复合材料添加量与表面电阻率之间的关系图为例, 在添加量小于 2% 时, 涂层的表面电阻率较大, 这是因为涂层中的导电粒子被树脂隔离, 无法形成允许静电电子相互传输的导电网络; 当复合材料添加量大于 2% 后, 涂层中的导电网络和导电通道已基本形成, 其宏观表现就是涂层的表面电阻率发生突降。导电网络形成后, 继续增加复合材料添加量并不会显著提升涂层的表面电阻率, 因此当添加量大于 3% 后, 涂层的表面电阻率呈下降趋势, 但是变化幅度很小。可以明显看出, PPy/RGO 复合材料的逾渗阈值较小, 添加少量的 PPy/RGO 复合材料便可达到抗静电效果, 这与复合材料的 TEM 分析结果一致。

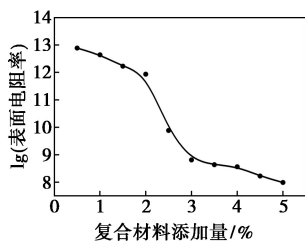


图 6 复合材料添加量对涂层表面电阻率的影响

## 3 结论

(1) 以 CTAB 为软模板, 用 RGO 掺杂制备出 PPy/RGO 复合材料, 结果表明线状 PPy 成功在 RGO 表面聚合, 且复合材料具有良好的导电性和热稳定性。

(2) CTAB 的加入不仅改变了 PPy 的形貌, 使其形成规则的线状结构, 而且还起到了掺杂作用, 有利于电荷在聚合物链间转移, 线状结构的 PPy 更容易形成导电通道, 具有较低的逾渗阈值。因此, 涂层

在 PPy/RGO 复合材料添加量很小的情况下仍然可以获得很好的抗静电性能, 具有良好的应用前景。

## 参考文献

- [1] 刘世念, 王群昌, 苏伟, 等. 导电涂料的研究现状及发展趋势[J]. 材料保护, 2014, 47(S1): 153-156.
- [2] 陈志平, 黄孙息, 白小庆, 等. 抗静电聚酰亚胺薄膜材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2015, 48(5): 6-9.
- [3] 李昕, 郭建喜. 导电涂料的作用机理及应用[J]. 天津化工, 2011, 25(3): 12-16.
- [4] Pham V H, Cuong T V, Hur S H, et al. Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating[J]. Carbon, 2010, 48(7): 1945-1951.
- [5] Yu Y H, Lin Y Y, Lin C H, et al. High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties[J]. Polymer Chemistry, 2013, 5(2): 535-550.
- [6] 蔡文曦, 盛鑫鑫, 张心亚, 等. 石墨烯在功能涂料中的应用概述[J]. 涂料工业, 2014, 44(10): 74-79.
- [7] Bhat N V, Shaikh Y B. Synthesis and structural investigation of conductive composites from cellophane and polypyrrole[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 53(2): 187-191.
- [8] Wang L X, Li X G, Yang Y L. Preparation, properties and applications of polypyrroles[J]. Reactive & Functional Polymers, 2001, 47: 125-139.
- [9] 李永舫. 导电聚吡咯的研究[J]. 高分子通报, 1996(3): 51-57.
- [10] Zhang J, Zhao X S. Conducting polymers directly coated on reduced graphene oxide sheets as high-performance supercapacitor electrodes[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(9): 5420-5426.
- [11] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [12] Zhong Wenbin, Liu Shoumei, Chen Xianhong, et al. High-yield synthesis of superhydrophilic polypyrrole nanowire networks[J]. Macromolecules, 2006, 39(9): 3224-3230.
- [13] 马国富, 牟晶晶, 张稚国, 等. 聚吡咯/海藻酸钠纳米球的制备及其应用于高性能超级电容器[J]. 物理化学学报, 2013, 29(11): 2385-2391.
- [14] Wang H, Liang Y, Li Y, et al. Co<sub>1-x</sub>S-graphene hybrid: a high-performance metal chalcogenide electrocatalyst for oxygen reduction[J]. Angewandte Chemie, 2011, 123(46): 11161-11164.
- [15] Mo Z, Sun Y, Chen H, et al. Preparation and characterization of a PMMA/Ce(OH)<sub>3</sub>·Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphite nanosheet composite[J]. Polymer, 2005, 46(26): 12670-12676.