

紫外光固化十二烷基苯磺酸掺杂的 纳米聚苯胺/环氧丙烯酸树脂 互穿网络导电复合膜的制备及性能

郑 鑫¹ 母 章¹ 谭晓明²

(1.新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局地球物理化学探矿大队,昌吉 831100;
2.荆楚理工学院,荆门 448000)

摘 要 采用原位乳液聚合法合成了十二烷基苯磺酸掺杂的纳米聚苯胺/环氧丙烯酸树脂(PNAI-DBSA/EA)混合物,加入活性稀释剂、引发剂等搅拌混合均匀后,在紫外光照下固化形成纳米 PNAI-DBSA/EA 互穿网络导电复合膜。通过凝胶含量和电导率的测定,研究了活性稀释剂、引发剂、光照时间和 PANI-DBSA 含量等因素对复合膜性能的影响。结果表明:在 PANI-DBSA 含量为 15%(wt,质量分数,下同)、引发剂 2,4,6-二苯基氧化膦为 4%,固化时间为 40s,活性稀释剂乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯为 50%时,导电膜凝胶含量达 91.8%,导电率为 8×10^{-6} S/m。

关键词 聚苯胺,环氧丙烯酸树脂,互穿网络,光固化,导电

Preparation and property of UV-curable PANI-DBSA/EA interpenetrating network conductive composite membrane

Zheng Xin¹ Mu Zhang¹ Tan Xiaoming²

(1.Department of Geophysical and Geochemical Exploration, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Xinjiang Uygur Autonomous Region, Changji 831100;
2.Jingchu University of Technology, Jingmen 448000)

Abstract The nano-polyaniline/epoxy acrylate (PANI-DBSA/EA) mixture was synthesized by in-situ emulsion polymerization. Then it was added that diluted crosslinking monomer and initiating agent with stirring until well-distributed. At last, PANI-DBSA/EA interpenetrating networks conductive film was prepared through UV curing. The influence of crosslinking monomer, initiator, cure time and PANI-DBSA to the film's gel content and conductivity was investigated. The results showed that the gel content of film reached 91.8% and the conductivity was 8×10^{-6} S/m when the content of PANI-DBSA was 15wt%, the initiating agent dosage of TPO was 4wt%, the content of crosslinking monomer EO-TMPTA was 50wt% and the curing time was 40s.

Key words polyaniline, epoxy acrylate (EA), interpenetrating network, UV-curing, electric conduction

紫外光(UV)固化聚合物导电涂料作为新型功能复合材料,具有传导电流及排除累积电荷的作用,广泛应用于塑料、橡胶和合成纤维等材料的防静电及电磁屏蔽,其研究和应用也逐渐受到人们的关注^[1-2]。

采用原位乳液聚合法制备纳米聚苯胺(PANI)粒子不仅具有反应条件容易控制, PANI 链结构规整性好、结晶度高、粒径均匀和导电率高等优点,还可以使粒子具有更好的相容性和分散性^[3]。Jeon 等^[4]利用原位乳液聚合法制备出了 PANI-聚碳酸酯(PANI-PC)导电聚合物复合材料,由于 PANI 与

PC 间氢键的存在使得 PANI 的导电能力和 PC 的玻璃化温度都增加。Chang 等^[5]以十二烷基苯磺酸(DBSA)为表面活性剂、过硫酸钾(KPS)为引发剂,采用原位乳液聚合法制备出了 PANI-蒙脱土(PANI-MMT)纳米复合材料。Xie 等^[6]利用原位乳液聚合法制备了 PANI-苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(PANI-SBS)复合材料,当 PANI 含量低于 12%(wt,质量分数,下同)时,复合物像一个热塑性弹性体,具有较高的弹性和较低的永久形变。Siddhanta 等^[7]采用光聚合和原位聚合法分别合成了被聚电解

质包裹的 PANI-聚 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸 (PANI-PAMPS) 和 PANI-聚丙烯酰胺 (PANI-PAAm) 两种导电半互穿网络水凝胶。Rupali 等^[8]将苯胺加入到酸化的聚乙烯醇(PVA)溶液中原位聚合, 甲醛作为交联剂, 干燥形成 PANI-PVA 导电半互穿网络复合膜。Soares 等^[9]采用原位乳液聚合制备出了 PANI-环氧树脂 (PANI-EP) 导电粘接剂, PANI 形貌较规则, 其导电率高于物理混合法所制样品。

本研究采用原位乳液聚合法制备了纳米 PANI-DBSA 导电粒子, 并将其均匀分散在光活性环氧丙烯酸树脂(EA)中, 再在紫外光作用下聚合形成具有互穿网络结构的 PANI-DBSA/EA 导电复合膜, 考察其导电性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 试剂

苯胺; 二甲苯; 过硫酸铵; 环氧丙烯酸树脂; 十二烷基苯磺酸; 丙酮; 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173); 2,4,6-二苯基氧化膦(TPO); 1-羟基环己基苯基酮(184); 2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉-1-丙酮(907); 丙烯酸羟乙酯(HEA); 三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA); 己二酸二丙烯酸酯(HDDA); 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(EO-TMPTA); 双季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA); 环氧丙烯酸树脂(EA)。

1.2 PANI-DBSA/EA 的制备

取 9g DBSA 和水置于三口烧瓶中, 加入 4g 二甲苯和 16g EA 混合溶液, 搅拌均匀后加入 1.87g 苯胺单体, 再将 5.48g 过硫酸铵的水溶液逐步滴加到体系中, 体系由乳白色逐渐转变为蓝色, 继续搅拌, 冰水浴反应 6h 后停止, 即得到墨绿色纳米 PANI-DBSA/EA 混合物。用蒸馏水洗涤, 抽滤, 恒温(60℃)真空干燥至恒重, 得到 PANI-DBSA/EA 混合物。

1.3 PANI-DBSA/EA 复合膜的制备

取一定量 PANI-DBSA/EA 混合物, 加入光引发剂、稀释性单体等物质混合均匀。混合物在干净的玻璃板上成膜, 溶剂挥发后, 置于紫外灯(1kW 高压汞灯, 波长 365nm)下光固化。膜厚控制在 0.1mm 左右。

1.4 PANI-DBSA/EA 复合膜凝胶含量的测定

准确称取一定量的复合膜(m_1 , g), 用 200 目微孔钢丝网包好。用丙酮作溶剂, 在索氏提取装置中

(60℃)回流, 抽提 8h; 抽提过的试样放入恒温(60℃)真空烘箱中, 干燥至恒重(m_2 , g)。试样的凝胶含量按式 1 计算。

$$\text{凝胶含量} = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.5 PANI-DBSA/EA 复合膜导电率的测定

把制备好的样品切成 1cm×1cm 的块状, 并测试其厚度, 采用兆欧计测定导电膜的电阻, 按照式 2—式 3 计算相应的电导率。

$$\rho = R \frac{S}{D} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

式中, ρ 为 PANI-DBSA/EA 复合膜电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$; σ 为 PANI-DBSA/EA 复合膜电导率, S/m; R 为 PANI-DBSA/EA 复合膜电阻, Ω ; D 为 PANI-DBSA/EA 复合膜的厚度, m; S 为 PANI-DBSA/EA 复合膜的面积, m^2 。

2 结果与讨论

2.1 引发剂种类对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响

分别选用 TPO、907、184、和 1173 等 4 种裂解型自由基紫外光引发剂作为 PANI-DBSA/EA 复合膜的光引发剂, 考察这 4 种光引发剂对 PANI-DBSA/EA 复合膜固化效果的影响, 结果见表 1。

表 1 光引发剂种类对 PANI-DBSA/EA 复合膜固化效果的影响

引发剂种类	TPO	907	184	1173
凝胶含量/%	83	80	78	75

注: PANI-DBSA/EA 复合膜的组成: PANI-DBSA/EA 15%, 引发剂 2%, TPGDA 50%, 光照时间 40s。

由表可知, 4 种引发剂中 TPO 的引发效果最好, 907、184 和 1173 的效果相对要差一些。

纳米 PANI-DBSA 是一种墨绿色的颗粒, 预聚体是一个深色光固化体系。双自由基型引发剂的引发效果主要受两方面因素的影响: 引发剂的溶解分散性和吸收峰与光源波长的匹配性。引发剂的溶解分散性越好、吸收峰与光源的波长越匹配, 引发效果越好。

这 4 种光引发剂中 1173 为液态, 可与预聚体、交联剂有很好的相容性, 能均匀分散在体系中, 但其吸收峰与光源的匹配不好, 而 907、184 和 1173 在 365nm 左右几乎没有吸收。TPO 为固态, 在树脂中的溶解性相对要差一些, 可以通过先溶解在稀释性

单体中进行预分散加以解决^[10]。因此以下实验选择 TPO 进行。

2.2 TPO 用量对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响

在 PANI-DBSA 含量 15%, 稀释性单体 TPGDA 含量 50%, 光照时间 40s 的条件下, 考察 TPO 用量对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响, 结果见图 1。

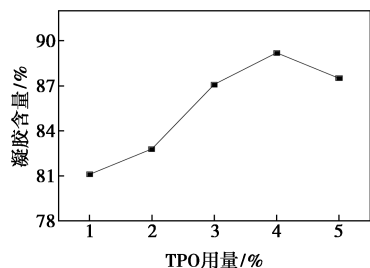


图 1 TPO 用量对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响

由图可知, 随着 TPO 用量的增加, 凝胶含量先增大后减小, 当 TPO 用量达到 4% 时, 凝胶含量达到最大值, 这是因为 TPO 的吸收波长较宽, 在可见光区仍有吸收, 所以适用于有色体系的固化。

当 TPO 用量不足时, 产生的活性中心较少, 导致产生的自由基较少, 又受氧阻聚影响, 固化速率较慢。随着 TPO 用量的增加, 体系中产生大量的活性自由基, 固化速率急剧增大, 但是 TPO 用量过多, 光固化过程中过多的自由基来不及扩散参与引发反应而发生了自身偶合。过多的活性自由基反而会引起双基终止, 使链增长反应过快而终止, 因此凝胶含量反而会降低。

在深色涂层中, 引发剂浓度过高, 涂层表面的光引发剂吸收了大部分紫外光, 底层固化速率降低, 同样会导致固化度的下降, 较多的引发剂会产生一些游离基碎片, 影响膜的性能。

2.3 光照时间对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响

在 PANI-DBSA 含量 15%, 稀释性单体 TPGDA 含量 50%, TPO 用量 4% 的条件下, 考察光照时间对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响, 结果见图 2。

由图可知, 随着光照时间的增加, PANI-DBSA/EA 复合膜的电导率依次减小, 而凝胶含量逐渐增大。

在固化过程中, 高压汞灯会产生大量的热, 使固化体系温度快速增加, 因为温度对 PANI-DBSA 的导电性有一定的影响, 升高温度使其少量掺杂的

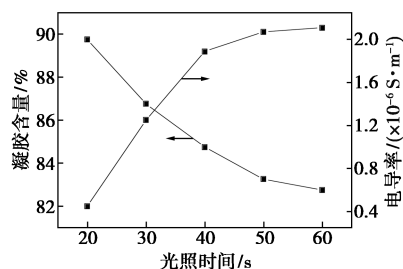


图 2 光照时间对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响

DBSA 发生脱离, 同时会破坏 PANI-DBSA 分子链的导电共轭结构, 所以高温引起分子结构上的变化^[11], 最终导致电导率减小。由图还可知, 在辐照前 40s, PANI-DBSA/EA 复合膜的凝胶含量增加的比较剧烈, 40s 之后凝胶含量增加程度变得缓慢。这是因为光照时间越长, PANI-DBSA/EA 复合膜的交联度越高, 所以凝胶含量随着固化时间的增加而增大。

2.4 PANI-DBSA 含量对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响

在稀释性单体 TPGDA 含量 50%, TPO 用量 4%, 光照时间 40s 的条件下, 考察 PANI-DBSA 含量对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响, 结果见图 3。由图可知, 随着 PANI-DBSA 含量的增大, PANI-DBSA/EA 复合膜的凝胶含量逐渐减小。

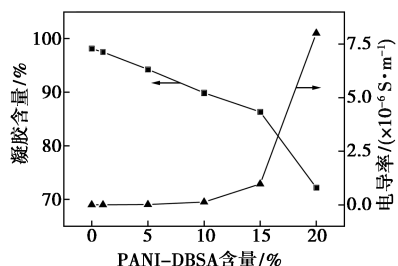


图 3 PANI-DBSA 含量对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响

在有色固化体系中, 固化时间、引发剂用量和稀释单体用量一定时, 预聚物表面受到光照会先发生聚合, 表层会先发生较密的固化交联, 而 PANI-DBSA 含量越多, 导致体系颜色越深, 紫外光越难照射到体系内部, 表面形成完整的互穿网络, 而复合膜内部的网络交联度会随着体系颜色加深而降低, 所以凝胶含量持续降低。

由图还可知, 随着 PANI-DBSA 含量的增大, PANI-DBSA/EA 复合膜的电导率逐步增大, 在 PANI-DBSA 含量为 15% 时, 电导率达 $8 \times 10^{-6} \text{ S/m}$, 随后再增加体系中 PANI-DBSA 含量, 导电率

急剧增大。

复合膜导电是因为 PANI-DBSA 粒子之间相互接触形成导电网络,随着体系中的固含量增大,PANI-DBSA 粒子彼此接触形成一种导电网络,这种网络使载流子从分子链的一端“流动”到另一端,从而使原本绝缘的体系变成电导体。在体系中导电粒子含量较少时,复合膜中导电通路形成不完全,载流子的流动受阻,所以电导率较小。随着 PANI-DBSA 粒子增多,导电物质接触更充分,形成了导电网络,使复合膜电导率增大。

由于 PANI-DBSA 含量增加,体系中的深色粒子增多,所以 PANI-DBSA/EA 复合膜的颜色加深,其透光率数据见表 2。由表可知,随着 PANI-DBSA/EA 复合膜中 PANI-DBSA 含量增加,其透光率越来越小。

表 2 PANI-DBSA 含量对 PANI-DBSA/EA 复合膜透光率的影响

PANI-DBSA/%	0	1	5	10	15	20
透光率/%	90.5	71.4	30.6	7.0	2.6	0.5

2.5 稀释剂种类及用量对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响

活性稀释剂在光固化涂料中起着十分重要的作用,不仅可以参与固化反应,还可以调节预聚物的黏度,直接影响涂膜的性能^[12]。

在稀释性单体含量 50%,TPO 用量 4%,光照时间 40s 的条件下,考察稀释剂种类对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响,结果见表 3。

表 3 稀释剂种类对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响

稀释单体	HEA	TPGDA	HDDA	EO-TMPTA	DPHA
凝胶含量/%	89.2	90.9	82.4	91.8	91.4

由表可知,凝胶含量最高的是 EO-TMPTA。HEA 虽然黏度较小,但是只有一个能参与反应的活性基团,对于多官能度的活性稀释单体 DPHA 来说,虽然双键密度较大,但是其黏度较大,会使 PANI-DBSA 分散不均匀,在含有 PANI-DBSA 的深色体系中,较大的双键密度会使膜表面快速固化,影响复合膜的深层固化度。而 EO-TMPTA 是经乙氧基化改性后的三官能度活性稀释单体,其黏度较小,双键密度较大,易发生聚合反应,使体系固化更均匀,故转化率高。因此选用在 PANI-DBSA 含量 15%,TPO 用量 4%,光照时间 40s 的条件下,考察 EO-TMPTA 用量对 PANI-DBSA/EA 复合膜性

能的影响,结果见图 4。

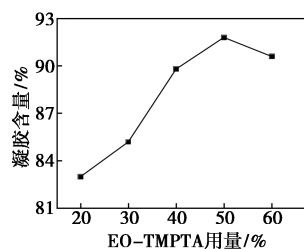


图 4 EO-TMPTA 用量对 PANI-DBSA/EA 复合膜性能的影响

由图可知,随着 EO-TMPTA 用量增加,PANI-DBSA/EA 复合膜的凝胶含量先增大后减小。在 EO-TMPTA 用量为 50% 时,PANI-DBSA/EA 复合膜的凝胶含量达到最大,91.8%。

3 结论

(1)PANI-DBSA/EA 与活性稀释单体、引发剂混合均匀后,在紫外光照下,制备了 PANI-DBSA/EA 复合膜。

(2)PANI-DBSA/EA 复合膜的感光性能与引发剂用量和固化时间密切相关。引发剂 TPO 的引发效果最好,当 TPO 用量为 4%,固化时间 40s,EO-TMPTA 为活性稀释单体制备的 PANI-DBSA/EA 复合膜凝胶含量最大,为 91.8%。随 PANI-DBSA 用量的增加,PANI-DBSA/EA 复合膜的电导率逐渐增大。

参考文献

- [1] Ishihara Y, Hirai T, Sakurai C, et al. Applications of the particle ordering technique for conductive anti reflection films[J]. Thin Solid Films, 2002, 411(1): 50-55.
- [2] 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.
- [3] Srinivasan P, Amalraj J. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway[J]. Prog Polym Sci, 2008, 33(7): 732-758.
- [4] Jeon B H, Kim S, Choi M H, et al. Synthesis and characterization of polyaniline-polycarbonate composites prepared by an emulsion polymerization[J]. Synth Met, 1999, 104(2): 95-100.
- [5] Chang Kungchin, Lai Meichun, Peng Chihwei, et al. Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na⁺-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets[J]. Electrochim Acta, 2006, 51(26): 5645-5653.

(下转第 91 页)