

# 磺化聚苯胺改性钙基膨润土复合材料的 微结构及性能研究

裴 锋<sup>1</sup> 蒋 磊<sup>2</sup> 刘 欣<sup>1</sup> 李多生<sup>2\*</sup> 田 旭<sup>1</sup> 张 宇<sup>1</sup>  
刘光明<sup>2</sup> 刘志雷<sup>2</sup> 黄健航<sup>2</sup>

(1. 国网江西省电力科学研究院, 南昌 330096; 2. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

**摘 要** 膨润土具有良好的物理性能和化学稳定性, 具有广泛的用途, 被誉为“万能石”, 一些学者尝试将其运用于电力行业, 但因其电阻率较大而不适用。而制备出一种低电阻率的磺化聚苯胺 (SPAN) 改性钙基膨润土复合材料, 使其在电力领域运用成为可能。采用插层聚合法制备导电 SPAN-钙基膨润土复合材料, 并通过正交法优化苯胺 (An) 加入量、反应时间、反应温度 3 个制备工艺参数。利用扫描电子显微镜 (SEM)、红外光谱 (FT-IR)、X 射线衍射 (XRD)、四点探针对钙基膨润土和 SPAN-钙基膨润土复合材料进行微结构组织和性能表征。制备 SPAN-钙基膨润土复合材料的最佳工艺方案为: An 加入质量分数为 50%, 反应时间为 16h, 反应温度为 0℃。反应时间对复合材料的性能影响较为显著。与钙基膨润土相比, SPAN-钙基膨润土复合材料的微观组织更均匀, 晶面间距较大, 电阻率下降了 5 个数量级, 测得电阻率是 1Ω·mm。

**关键词** 复合材料, SPAN, 钙基膨润土, 电阻率

## Study on microstructure and performance of calcium matrix bentonite modified by sulfonated polyaniline

Pei Feng<sup>1</sup> Jiang Lei<sup>2</sup> Liu Xin<sup>1</sup> Li Duosheng<sup>2</sup> Tian Xu<sup>1</sup> Zhang Yu<sup>1</sup>  
Liu Guangming<sup>2</sup> Liu Zhilei<sup>2</sup> Huang Jianhang<sup>2</sup>

(1. Jiangxi Electric Power Research Institute, Nanchang 330096;  
2. School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063)

**Abstract** Bentonite, known as “Universal Stone”, has been widely used in manufacturing industries due to its good physical properties and chemical stability. An attempt to apply it in the power industry by some scholars is not work because of its big resistivity. A kind of low resistivity material namely sulfonated polyaniline (SPAN) modified calcium based bentonite composite material was prepared, which make it possible to be used in the power sector. Calcium matrix bentonite composites modified by conductive sulfonated polyaniline (SPAN) were synthesized by intercalated polymerization technology, meantime, the orthogonal method was also applied to optimize some parameters as mass fraction of aniline (An), reaction time and reaction temperature. The microstructure and mechanical properties of calcium matrix bentonite and calcium matrix bentonite composites modified by SPAN were investigated by scanning electron microscope (SEM), infrared spectrum (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and four-point probe respectively. The results showed that the optimum technological process was that polyaniline 50% (wt), the reaction time 16h and the reaction temperature 0℃. Reaction time has more significant impact on the performance of the composites than that of other parameters. Compared with the calcium matrix bentonite, the microstructure of calcium matrix bentonite composites modified by SPAN was more homogeneous, interplanar spacing was larger, the resistivity dropped five orders of magnitude, and resistivity was only 1Ω·mm.

**Key words** composite, SPAN, calcium matrix bentonite, resistivity

基金项目: 国网江西省电力科学院资助项目 (SGTYHT/14-JS-190)

作者简介: 裴锋 (1978-), 男, 高级工程师, 主要从事电网设备腐蚀及防护、动力电池等的研究。

联系人: 李多生 (1972-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为新型材料腐蚀及防护等。

钙基膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的天然矿物,蒙脱石是层状硅酸盐矿物晶体,层间易吸附  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子,而这些阳离子可与无机离子、有机分子、有机阳离子型物质进行交换,这个特性为膨润土进行有机改性提供了依据<sup>[1-4]</sup>。导电聚苯胺(PAn)是一种典型的导电聚合物,因其具有多样化的结构、较低的电阻率、独特的掺杂机制、优异的物理性能、良好的环境稳定性、原料廉价易得及合成方法简便等优点而成为最具有应用前景的导电高分子材料之一<sup>[5-7]</sup>。但由于其不溶性和在不同酸碱环境下导电性不同的特性,限制了它的大规模生产和应用<sup>[8-12]</sup>。近年来,随着有机/无机复合材料研究的不断深入,使导电磺化聚苯胺(SPAN)/无机物复合材料的研究愈来愈受到人们的关注,许多研究者做了大量的工作<sup>[13-15]</sup>,使 SPAN-膨润土复合材料作为新型导电材料成为可能。SPAN 在酸碱环境中都具有良好的导电性,但其与无机物结合能力较差;膨润土具有独特的层状结构、良好的机械性、化学稳定性,并具有离子交换和嵌入性能,但层间的物质只有部分具有电化学活性,因此降低了其导电性能<sup>[16-19]</sup>。接地网的接地电阻是反映地网工作情况的基本指标,而许多地区往往由于土壤电阻率过大使接地电阻过高,难以保证电网的接地装置安全运行,而造成重大的电力事故,甚至危及人们生命财产安全<sup>[20-22]</sup>。SPAN-钙基膨润土复合材料同时具有良好的导电性、易与无机物结合及膨润土的离子交换性能等特点,在接地网周围添加含有导电性好的 SPAN-钙基膨润土复合材料的降阻剂能很好地降低接地电阻。同时,SPAN-钙基膨润土复合材料在高性能电池的电极材料、电化学传感材料及分子器件等方面有广阔的应用前景<sup>[16,23]</sup>。

本研究采用插层聚合的方法,在 HCl 的酸性环境下,苯胺(An)单体和间氨基苯磺酸(MA)单体分散在钙基膨润土悬浮液中,通过离子交换,An 单体和间氨基苯磺酸单体进入钙基膨润土层间。然后向悬浮液中加入氧化剂,使 An 和间氨基苯磺酸在钙基膨润土层间聚合成 SPAN,从而制备出 SPAN-钙基膨润土复合材料,并开展微结构组织和性能表征研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

An( $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ ),上海展云化工有限公司;MA

( $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$ ),济南子安化工有限公司;过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ ,上海实验试剂有限公司;HCl,西陇化工股份有限公司;钙基膨润土,河南巩义市元亨净水材料厂公司。

### 1.2 钙基膨润土的预处理

称取粒径为 300 目的钙基膨润土,放入干燥箱中,在  $105^\circ\text{C}$  温度下干燥 2h,然后放在干燥器中冷却后备用。

### 1.3 SPAN-钙基膨润土复合材料的制备

配制 2mol/L 的 HCl 溶液和 0.5mol/L 的过硫酸铵溶液备用。称取一定量 MA 放入 HCl 溶液中,超声波振动 30min,称取定量的钙基膨润土,加入三口瓶中,再加入定量的 An,调节好反应温度和机械搅拌速度,搅拌 30min 后缓慢加入过硫酸铵溶液,并控制  $n(\text{An}):n(\text{MA}):n(\text{HCl}):n[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]=4:3:3:4$ ,在机械搅拌下,反应一定时间,体系呈墨绿色,停止实验。将得到的墨绿色混合物倒入 G4 漏斗中抽滤,用去离子水洗涤,直至滤液成无色。将洗涤后的粉末于  $60^\circ\text{C}$  下干燥 8h,得到 SPAN-钙基膨润土复合材料。

### 1.4 表征与检测

电阻率的测定:取一定量 SPAN-钙基膨润土复合材料,在 20MPa 的压力下冷压成型后用 SB120/2 型四点探针测量其电阻率。

扫描电子显微镜(SEM)测试:粉末样品真空镀金后,采用日本 QUANTA200 型扫描电镜观察样品的形貌和结构,并拍摄电镜照片。

红外光谱(FT-IR)检测:KBr 压片,用日本岛津 FTIR-650 型红外光谱仪测定。

X 射线衍射:将待测粉末置于试片凹槽中并压实,利用德国 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪对待测粉末进行物相分析。实验条件为铜靶,步进扫描,工作电压 40kV,工作电流 40mA。

TGA/TG 检测:采用 WRT-3P 热失重分析仪,在氮气保护下,以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率,温度范围  $20\sim 850^\circ\text{C}$ ,对粉末样品进行热失重测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成工艺对 SPAN-钙基膨润土复合材料电阻率的影响

影响 SPAN-钙基膨润土复合材料电阻率的因素主要有:An 加入量(An 与钙基膨润土总质量之比)、反应温度、反应时间。利用正交法,以电阻率为

指标,从而确定最佳合成工艺方案。

因素水平如表 1 所示,选择 An 加入量、反应时间、反应温度 3 个因素水平,来研究对 SPAN-钙基膨润土复合材料电阻率的影响。

表 1 因素水平

| 水平 | An 加入量/(%) (A) | 反应时间/h (B) | 反应温度/℃ (C) |
|----|----------------|------------|------------|
| 1  | 30             | 12         | 0          |
| 2  | 50             | 14         | 20         |
| 3  | 70             | 16         | 40         |

选用 L9(3<sup>3</sup>) 正交表,选用不同水平 An 加入量、反应时间、反应温度,进行 9 组实验,并用四点探针来测量电阻率,测得结果如表 2 所示。

表 2 实验方案及实验结果

| 编号 | 因素 A | 因素 B | 因素 C | 电阻率/(Ω·mm) |
|----|------|------|------|------------|
| 1  | 1    | 1    | 1    | 26.3       |
| 2  | 1    | 2    | 2    | 35         |
| 3  | 1    | 3    | 3    | 13.5       |
| 4  | 2    | 1    | 2    | 20.1       |
| 5  | 2    | 2    | 3    | 25         |
| 6  | 2    | 3    | 1    | 3.6        |
| 7  | 3    | 1    | 2    | 21.4       |
| 8  | 3    | 2    | 3    | 39         |
| 9  | 3    | 3    | 1    | 5.6        |

表 3 为正交设计的直观分析计算结果。由表 3 可见,各因素对 SPAN-钙基膨润土电阻率的影响次序为:B>A>C,即反应时间是主要的影响因素,其次为 An 加入量,影响最小的为反应温度。

表 3 计算结果

|          | 因素 A  | 因素 B  | 因素 C  |
|----------|-------|-------|-------|
| $k_{1j}$ | 74.8  | 67.8  | 56.9  |
| $k_{2j}$ | 48.7  | 99    | 60    |
| $k_{3j}$ | 66    | 22.7  | 72.6  |
| $K_{1j}$ | 24.93 | 22.6  | 18.97 |
| $K_{2j}$ | 16.2  | 33    | 20    |
| $K_{3j}$ | 22    | 7.57  | 24.2  |
| R        | 8.7   | 25.43 | 5.23  |

注: $k_{1j}$  为设计变量 1 的第 j 水平对应值的和; $K_{1j}=k_{1j}/3$ ;  $k_{2j}$ 、 $k_{3j}$ 、 $K_{2j}$ 、 $K_{3j}$ ,同理;R 值为极差值,其值越大,影响程度越大。

反应时间、An 加入量、反应温度与电阻率关系如图 1—图 3 所示。

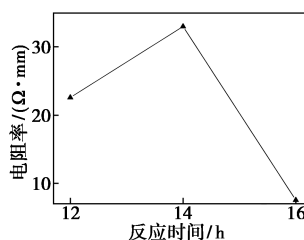


图 1 反应时间对电阻率的影响

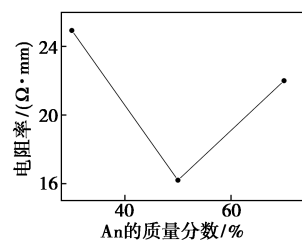


图 2 An 加入量对电阻率的影响

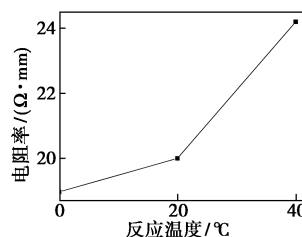


图 3 反应温度对电阻率的影响

SPAN 是高分子导电粒子,它的含量以及聚合链段的规整性直接决定了复合材料的电阻率。由图 1 可知,当反应时间达到 12h 左右,生成部分 SPAN,SPAN-钙基膨润土复合材料体系中形成导电通道,使复合材料的电阻率较低;随着反应时间的延长,分子量分布不均匀,分子结构不规则,从而导致复合材料的电阻率升高;随着反应时间继续延长,分子量分布趋于均匀,分子结构趋于规则,SPAN-钙基膨润土复合材料体系中形成的导电通道更加密集和规则,从而使复合材料的电阻率降到较低的水平。由图 2 分析可知,当 An 含量较低时,复合体系内 SPAN 不能形成很好的导电通道,表现为电阻率较高;随着 An 含量的提高,复合材料的电阻率曲线斜率较大,说明 An 含量对导电通路的形成具有较大的影响,当 An 的质量分数达到 50% 左右时,电阻率最低;An 质量分数继续增大,由于 An 的导电性较差,使得复合材料的电阻率升高,但电阻率曲线斜率较小,故电阻率增大幅度不大。从图 3 得出,温度越低,SPAN-钙基膨润土复合材料生成的链段规整性越好,复合材料的电阻率较低;随着温度的升高,可能会有副反应产物,破坏 SPAN 大分子链的共轭大  $\pi$  键,使 SPAN-钙基膨润土的电阻率升高。结合实际情况,SPAN-钙基膨润土制备的最佳工艺条件为:A2B3C1,即 An 加入量为 50%,反应时间为 16h,反应温度为 0℃。

## 2.2 微观组织分析

图 4 是钙基膨润土、SPAN-钙基膨润土复合材料的 SEM 图。

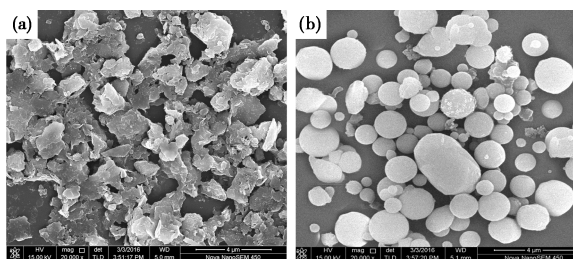


图 4 钙基膨润土(a)与 SPAN-钙基膨润土复合材料(b)的 SEM 图

图 4(a)钙基膨润土呈片状结构,无规则分布,粒径分布很不均匀,无特定形状;图 4(b)SPAN-钙基膨润土除片状结构外,还呈现出规则的颗粒状,粒径分布较为均匀,不同粒径颗粒间相互交联,形成空间立体结构。由图 4 可知,膨润土改性前后片状结构并未发生改变,但形状由不规则变为规则,说明改性前后膨润土的基本结构并没有发生变化,而 SPAN 在改性过程中把膨润土中的部分杂质溶解,从而使其呈现规则形状。颗粒间互相交联形成较为致密且规则的空间结构,进而形成导电通道,且颗粒间较为规则的空隙为膨润土水解出来的离子提供了导电通道,从而使改性后的钙基膨润土的电阻率下降。

### 2.3 红外分析

图 5 是钙基膨润土与 SPAN-钙基膨润土复合材料的红外光谱图。由图 5 发现,改性前后红外光谱峰形基本一致,说明插层改性过程中钙基膨润土基本结构没有明显变化。(a)、(b)两条曲线均出现了典型的钙基膨润土吸收峰。 $3400\text{cm}^{-1}$ 附近较宽的吸收峰属于钙基膨润土层间吸附水的一OH 伸缩振动吸收峰, $1035\text{cm}^{-1}$ 左右宽而长的吸收峰是钙基膨润土晶格中八面体 Si—O—Si 的收缩振动吸收峰,在  $800\text{cm}^{-1}$  附近的吸收带是膨润土八面体层间—OH 的弯曲振动峰, $525\text{cm}^{-1}$  和  $670\text{cm}^{-1}$  处的吸收带分别是 Si—O 和 Al—O 的弯曲振动峰。 $465\text{cm}^{-1}$  处吸收带为 Si—O—Si 弯曲振动吸收峰。

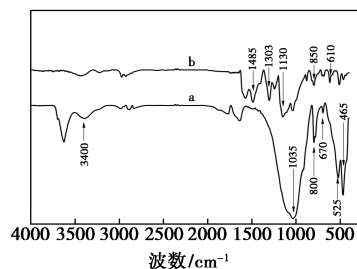


图 5 钙基膨润土(a)与 SPAN-钙基膨润土复合材料(b)的红外光谱图

由图 5(b)可知,SPAN 的特征吸收峰主要是在  $610\text{cm}^{-1}$  附近,对应的是 C—S 键的伸缩振动特征吸收峰;在  $850\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰是因为芳环上取代基团面外弯曲所造成的;在  $1130\text{cm}^{-1}$  附近是 O=S=O 键的伸缩振动特征吸收峰;在  $1303\text{cm}^{-1}$  处的峰为 C—N 键的伸缩振动;在  $1485\text{cm}^{-1}$  处为苯式结构的特征吸收峰。

### 2.4 X 射线衍射分析

图 6 为钙基膨润土、SPAN-钙基膨润土复合材料的 XRD 图。衍射角小于  $10^\circ$  范围的第一个衍射峰即表征钙基膨润土  $d_{001}$  晶面的衍射峰,它反映钙基膨润土晶面间距的变化。由图 6 可见,SPAN-钙基膨润土的与钙基膨润土的 X 射线衍射峰形基本一致,说明插层改性过程中钙基膨润土基本结构没有明显变化。钙基膨润土的第一个衍射峰出现在  $2\theta = 6.30^\circ$ ,  $d_{001} = 1.42740\text{nm}$ 。钙基膨润土经磺化聚苯胺改性后,第一个衍射峰出现在  $2\theta = 6.02^\circ$ ,  $d_{001} = 1.46994\text{nm}$ , (001) 晶面的值增大不多。说明 An 单体和 MA 进入到膨润土的层间较少,对应层间的 SPAN 合成量也较少,虽然 SPAN 分子量大,体积也较大,但由于合成量较少,因此面间距增大不多,此时形成了 SPAN-钙基膨润土复合材料。

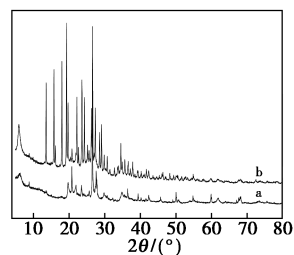


图 6 钙基膨润土(a)与 SPAN-钙基膨润土复合材料(b)的 XRD 图

### 2.5 TG 结果分析

SPAN-钙基膨润土复合材料的 TG 曲线如图 7 所示。从图 7 中发现,复合材料的热分解过程分为 3 个阶段:第一阶段,由初始温度至  $110^\circ\text{C}$ ,主要是复合材料上吸附水和自由水及易挥发物质(如 An 单

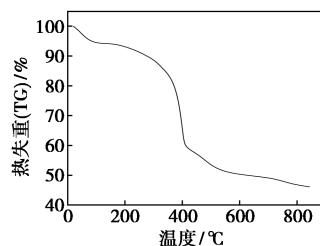


图 7 SPAN-钙基膨润土复合材料的 TG 曲线图

体)的失去,失重率约为 7%;第二阶段,200~420℃,主要是由于 SPAN 的分解,失重率约为 33%,值得注意的是,SPAN 开始分解的温度为 200℃;第三个阶段,400~550℃,主要是复合材料中钙基膨润土的结晶水的挥发,失重率约为 10%。由图 7 分析可知,SPAN 在氮气中分解温度约为 200℃。

### 3 结论

(1)以钙基膨润土为基体,通过插层改性,在层间合成了 SPAN,制备出 SPAN-钙基膨润土复合材料。

(2)正交设计试验研究表明,An 的加入量、反应温度、反应时间 3 个因素都对电阻率有较大影响。其中反应时间对 SPAN-钙基膨润土复合材料的电阻率影响最大,其次为 An 的加入量,最后是反应温度。SPAN-钙基膨润土复合材料制备的最佳工艺条件为:An 加入量 50%,反应温度 0℃,反应时间 16h。所得复合材料电阻率达到  $1\Omega\cdot\text{mm}$ 。

(3)红外光谱分析表明,SPAN-钙基膨润土与钙基膨润土的红外光谱峰形基本一致,说明插层改性过程中钙基膨润土基本结构没有明显变化。SPAN 的特征吸收峰在红外光谱上都可见,足以证明复合体系中含有 SPAN。

(4)X 射线衍射结果表明,SPAN-钙基膨润土的(001)晶面值增大,说明 SPAN 成功插入到钙基膨润土层间。

(5)TG 图分析表明,SPAN 在氮气中分解温度大约为 200℃,SPAN-钙基膨润土层间有 SPAN 合成。

### 参考文献

- [1] 莫晓余.改性膨润土吸附去除冶炼废水中的重金属[D].湘潭:湘潭大学,2013.
- [2] 陈文娟.改性膨润土对水中有机污染物和重金属的吸附研究[D].上海:东华理工大学,2013.
- [3] 慕波,王齐华,简令奇,等.尼龙 66/蒙脱土纳米复合材料的结构和热学性能[J].机械工程材料,2006,30(8):66-68,72.
- [4] Olu-Owolabi B I,Unuabonah E I.Kinetic and thermodynamics of the removal of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution by sulphate and phosphate-modified Bentonite clay[J].Journal of Hazardous Materials,2010,184(1):731-738.
- [5] Wu Y,Chen Y X,Yan J,et al.Fabrication of conductive gelatin methacrylate-polyaniline hydrogels[J].Acta Biomaterialia,2016,33:122-130.
- [6] Pan T J,Zuo X W,Wang T,et al.Electrodeposited conductive polypyrrole/polyaniline composite film for the corrosion protection of copper bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells[J].Journal of Power Sources,2016,302:180-188.
- [7] 刘翠仙,余雅国,常云珍,等.电致变色型导电聚苯胺固态超级电容器的构建与性能研究[J].高分子学报,2016,3:352-359.
- [8] 林有铨,钟新仙,黄寒星,等.不同磺酸掺杂聚苯胺的制备及在超级电容器中的应用[J].物理化学学报,2016,32(2):474-480.
- [9] 宋晔,吕惠玲,胡颂伟,等.聚苯胺在高 pH 值溶液中的电化学活性[J].化学学报,2013,71(7):999-1006.
- [10] 谷亚新,翟玉春,刘运学,等.聚苯胺/膨润土导电性功能填料的研制[J].新型建筑材料,2008,4:31-33.
- [11] 李小慧,潘钢梁.聚丙烯/有机蒙脱土纳米复合材料的电子束辐照改性[J].机械工程材料,2006,30(9):67-69.
- [12] Aleksandra Janošević Ležaića, Danica Bajuk-Bogdanovićb, Marija Radoičićc,et al.Influence of synthetic conditions on the structure and electrical properties of nanofibrous polyanilines and their nanofibrous carbonized forms[J].Synthetic Metals,2016,214:35-44.
- [13] Morsi R E,Khamis E A,Al-sabagh A M.Polyaniline nanotubes: facile synthesis electrochemical quantum chemical characteristics and corrosion inhibition efficiency[J].Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2016,60:573-581.
- [14] 张江茹,王湘,戚桂村,等.珊瑚状表面形貌聚苯胺亚微米颗粒的制备与表征[J].高分子学报,2016,2:149-154.
- [15] 贾艺凡,刘朝辉,廖梓珩,等.不同质子酸二次掺杂聚苯胺的导电性能[J].机械工程材料,2016,40(1):71-74,92.
- [16] 李斌,柯强,彭晓峰.水溶性磺化聚苯胺的合成研究[J].广州化工,2011,39(5):4-5.
- [17] 袁野.磺化聚苯胺的合成及其电流变性能研究[D].湘潭:湘潭大学,2013.
- [18] Moussa M A,Rehim M H A,Khairi S A,et al.Electrical investigations of polyaniline/sulfonated polystyrene composites using broadband dielectric spectroscopy[J].Synthetic Metals,2015,209:34-40.
- [19] Bhadra S,Chattopadhyay S,Singha N K,et al.Improvement of conductivity of electrochemically synthesized polyaniline[J].Journal of Applied Polymer Science,2012,108(1):57-64.
- [20] 杜鹏,刘欣,邵友彬,等.酸性土壤中接地网牺牲阳极阴极保护法研究[J].表面技术,2015,44(10):111-116.
- [21] 向晓汉,李科,姚正军.聚四氟乙烯与蒙脱土填充聚苯硫醚复合材料的摩擦磨损性能[J].机械工程材料,2007,31(10):48-50.
- [22] 李月强,杜翠薇,冯皓,等.接地极的土壤腐蚀[J].环境试验,2010,28(1):15-18.
- [23] 李嘉博,胡晓东,李光磊,等.碳纳米管/磺化聚苯胺复合材料的制备[J].当代化工,2011,38(4):340-343,346.

收稿日期:2017-07-17