

聚苯胺包覆镍纤维的制备及电性能研究

杨 莹¹ 熊国宣^{1,2*} 姚伟林¹ 黄海清^{1,2}

(1.东华理工大学化学生物与材料科学学院,南昌 330013;
2.东华理工大学放射性地质与勘探技术国防重点学科实验室,南昌 330013)

摘 要 镍纤维经预处理后,采用化学氧化法对其进行包覆改性,制备聚苯胺包覆改性镍纤维,以改善镍纤维的电性能。主要探究了掺杂剂种类、浓度、镍纤维长径比以及搅拌速率等因素对聚苯胺包覆镍纤维效果的影响,利用核磁共振、能谱仪和扫描电镜对产物进行元素和形貌分析,采用四探针电阻率测试仪测试聚苯胺包覆镍纤维的电性能。结果表明:以 0.1mol/L 盐酸为掺杂剂,将长径比为 8mm 的镍纤维在 0~5℃ 下以 60r/min 的转速聚合得到聚苯胺包覆镍纤维材料,其包覆层致密均匀,且得到最大的电导率,其值为 $2.62 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 。

关键词 镍纤维、聚苯胺、包覆、电导率

Preparation and electrical property of polyaniline-coated nickel fiber

Yang Ying¹ Xiong Guoxuan^{1,2} Yao Weilin¹ Huang Haiqing^{1,2}

(1.School of Chemistry,Biology and Materials Science,East China University of Technology,
Nanchang 330013;2.Key Laboratory of Radioactive Geology and Exploration Technology
Fundamental Science for National Defense,East China University of Technology ,Nanchang 330013)

Abstract After pretreatment,nickel fibers were modified by chemical oxidation,to prepare polyaniline (PANI)-coated modified nickel fibers for improving the electrical properties of nickel fibers.The effect of dopant type and concentration,stirring rate,and length to diameter ratio of nickel fibers on fiber were investigated.The elements and morphologies of fibers were analyzed by NMR,EDS and SEM.The electrical properties were tested by RTS-8 four-probe resistivity tester.The results showed that the coating of PANI-coated nickel fibers were dense and uniform when the length to diameter ratio was 8mm,0.1mol/L HCl used as dopant,and stirring speed was 60r/min at 0~5℃.The maximum conductivity of $2.62 \times 10^3 \text{ S/cm}$ was obtained.

Key words nickel fiber,polyaniline (PANI),coating,conductivity

镍纤维作为一种金属纤维功能材料,具备防腐、耐热、电磁性能优异等特性,在军工、高科技领域以及冶金、化工、电子技术等方面应用广泛^[1-2]。但在作为水泥基复合材料的导电介质方面,由于镍纤维的疏水性及水泥基复合材料的高粘性使镍纤维在水泥基复合材料中的分散性差,从而影响水泥基复合材料的电性能及电磁屏蔽性能^[3-4]。为提高镍纤维的分散性,改善其电性能,采用具有良好电性能及优异环境稳定性的高分子导电材料聚苯胺^[5-8]作为镍纤维的包覆层^[9],对镍纤维改性,来提升镍纤维的导电性能及其分散性。喻冬秀等^[10]就利用聚苯胺对短碳纤维包覆改性,用作涂膜的填料,检测得到材料的电磁屏蔽性能在 50MHz~2GHz 范围内达到

17dB;Zhou 等^[11]在电化学方面利用原位聚合法合成聚苯胺包裹气相生长碳纤维(PUVGCF/S)复合材料,经过聚苯胺改性的微球在结构上缩短了电子和离子传输途径,为放电/充电过程中的体积膨胀提供了机械支撑,进一步增强了电极的导电性,说明聚苯胺对提升碳纤维电性能具有优异的特性。而目前的研究发现就聚苯胺对镍纤维改性方面还鲜有报道。

本实验以苯胺单体为原料,在 0~5℃^[12],采用化学氧化法对镍纤维进行包覆改性。研究了掺杂剂种类、浓度、包覆时间、搅拌速率和镍纤维长径比等因素对聚苯胺包覆镍纤维包覆效果和电性能的影响,利用扫描电镜观察样品形貌变化、四探针电阻率

基金项目:国家自然科学基金(51462001);江西省教育厅科技计划项目(GJJ50583)

作者简介:杨莹(1992-),女,硕士研究生,主要从事功能材料的研究。

联系人:熊国宣(1964-),男,教授,主要从事功能材料的研究。

仪测试镍纤维包覆改性后的电阻率。

1 实验部分

1.1 材料与设备

镍纤维(直径 $8\mu\text{m}$),西部金属材料股份有限公司;苯胺、六偏磷酸钠 $[(\text{NaPO}_3)_6]$ 、过硫酸铵(APS),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;HCl、 H_3PO_4 、对甲苯磺酸(PTS)、十二烷基磺酸钠(SDS)、聚乙烯醇(PVA),均为分析纯。

增力数显电动搅拌器(JJ-1型),常州市人和仪器厂公司;电子天平(CPA2245型),赛多利斯科学仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(WGL-65B型),天津市泰斯特仪器有限公司;真空抽滤机(SHZ-DⅢ型),广州市蓝垠机械设备有限公司;四探针电阻率测试仪(RTS-8型),广州四探针科技有限公司。

1.2 镍纤维预处理

取定量的镍纤维,在沸水中搅拌加热 30min,用 0.3%(wt,质量分数,下同)的六偏磷酸钠溶液超声分散 20min,超声后用蒸馏水清洗 3—5 次,备用。

1.3 聚苯胺包覆镍纤维

分别配制 A、B 两种溶液,A 溶液为 100mL 蒸馏水加入 0.01mol/L 盐酸和 0.025mol 苯胺单体,B 溶液是用 50mL 盐酸溶解与苯胺相同浓度的过硫酸铵 1.15g;将预处理备用的镍纤维浸泡在 A 溶液中,在一定温度的水浴中搅拌,并缓慢将 B 溶液加入到 A 溶液当中,使用电子温度计控制溶液温度在 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 的冰水浴中搅拌若干小时,反应结束后用蒸馏水清洗 3—5 遍,在 60°C 鼓风干燥箱中烘干 24h。

1.4 性能测试表征

利用核磁共振仪(^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR, AV-600 型,德国 Bruker 公司)及能谱仪(EDS, 牛津 Inca Energy X-Max20 型,上海禹重有限公司)对聚合物的结构及元素组成进行表征分析;用四探针导电仪(RTS-8 型,广州四探针科技有限公司)对经过压片的样品测量其电阻率;利用扫描电子显微镜(SEM, FEI Nova Nano SEM 450 型,上海禹重有限公司)表征聚苯胺包覆镍纤维的形貌状态。

2 结果与讨论

2.1 EDS 分析

聚苯胺包覆改性镍纤维前后的 EDS 谱图见图 1。由图可知,聚苯胺包覆改性前后的镍纤维表面所含元素种类及含量有差异。包覆后的镍纤维表面出现碳和氧元素且含量明显得到大幅度提升,碳、氮元

素的增加表示经处理的镍纤维表面聚集了新的物质;氧元素来源于镍纤维表面的胶状保护层及改性处理的镍纤维表面部分被氧化的成分,对镍纤维改性前进行除胶预处理可以除去表面的氧化膜,降低氧元素的含量。

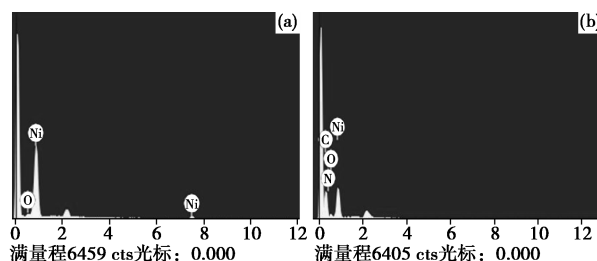


图1 聚苯胺包覆改性镍纤维前后的 EDS 谱图
[(a)包覆改性前;(b)包覆改性后]

2.2 NMR 分析

聚苯胺的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱图见图 2。由图 2(a)可知,化学位移(δ)分别在 7.44~7.45 之间及 7.37 处出现了聚苯胺链结构醌二亚胺和苯二胺单元氢的化学位移特征峰;与本征态聚苯胺相比,由于掺杂态聚苯胺发生了链内的电子跃迁,从而产生了共振结构,导致本征态聚苯胺中重复单元醌苯结构 H 原子在掺杂后化学位移发生了变化,苯环上电子云密度降低,化学位移向低场移动,醌环上电子云密度升高,化学位移向高场移动,发生了苯环向醌环的电子转移^[13-14]。

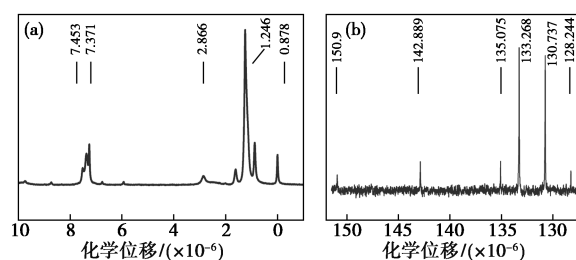


图2 聚苯胺的 ^1H -NMR(a) 和 ^{13}C -NMR(b) 谱图

根据 ^1H -NMR 所确定物质的质子,结合 ^{13}C -NMR 来确定聚合物的官能团。由图 2(b)可知,在 $\delta=128.3\sim 130.7$ 处出现醌二亚胺的 $-\text{C}=\text{N}$ 结构单元; $\delta=128.2, 133.2, 135.2$ 处出现醌二亚胺结构单元上的 $-\text{CH}$ 和 $-\text{C}=\text{C}-$ 结构单元; $\delta=142.8$ 处的官能团是苯二亚胺的 $-\text{CN}$ 结构单元, $\delta=150.9$ 处有苯二亚胺上苯环的 $-\text{CH}$ 官能团存在^[6,15]。综合分析掺杂态聚苯胺的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR,结合本征态聚苯胺标准谱图的官能团归属,确定得到聚合物符合聚苯胺的结构单元,为掺杂态的聚苯胺。

2.3 不同工艺条件对聚苯胺包覆镍纤维材料性能的影响

2.3.1 盐酸浓度

盐酸浓度对聚苯胺包覆镍纤维材料电导率的影响见表 1。由表可知,随着盐酸浓度的增加,聚苯胺包覆镍纤维材料的电导率先增大后减小,C2 的电导率最大,为 $2.34 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 。盐酸的掺杂使试样的电导率较未掺杂的镍纤维整体呈增大的趋势,不同浓度的盐酸为苯胺提供的酸性环境不同,导致合成的聚苯胺电性能差异较大^[10]。

表 1 盐酸浓度对聚苯胺包覆镍纤维材料电导率的影响

样品	浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/ h	电导率/ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
NiF	—	—	—	1.08×10^3
C1	0.05	0~5	5	1.28×10^3
C2	0.10	0~5	5	2.34×10^3
C3	0.50	0~5	5	1.29×10^3
C4	1.00	0~5	5	4.21×10^2
C5	1.50	0~5	5	3.53×10^2

6 种样品的 SEM 图见图 3。由图可知,包覆层的均匀性以盐酸浓度为 0.5 mol/L 时为临界状态,小于这一浓度的包覆层均匀稳定;浓度大于 0.5 mol/L 时,C4 和 C5 的表面被破坏,这是由于高浓度盐酸对镍纤维具有腐蚀作用,因此镍纤维的包覆层凹凸不平,包覆层易脱落,致使包覆效果变差。综上所述,当盐酸浓度为 0.1 mol/L 时,试样包覆层较均匀,提高了聚苯胺包覆镍纤维材料的电性能。

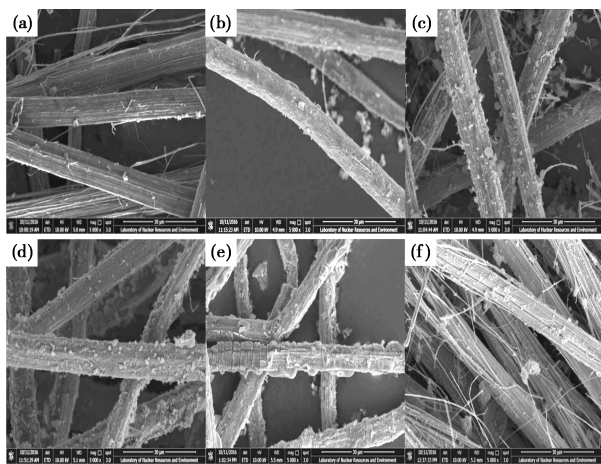


图 3 NiF(a)、C1(b)、C2(c)、C3(d)、C4(e)和 C5(f)的 SEM 图

2.3.2 掺杂剂种类

掺杂剂种类对聚苯胺包覆镍纤维材料电导率的

影响见表 2。不同的掺杂酸均使聚苯胺包覆镍纤维材料的电导率相对呈增加的趋势,掺杂酸的加入赋予了聚苯胺电性能,是影响聚苯胺电导率的重要因素^[7],由表可知,不同掺杂剂合成的聚苯胺作为包覆层,制备聚苯胺包覆镍纤维材料的电导率存在一定差异,无机 H_3PO_4 和 HCL 做掺杂酸时,试样的电导率较大。不同种类掺杂剂合成聚苯胺包覆镍纤维材料的 SEM 图见图 4。由图可知,掺杂后的试样表面均有大量聚苯胺聚集,且包覆层的均匀性良好。结合电导率的变化, HCL 为聚苯胺包覆镍纤维材料的最佳掺杂剂。

表 2 掺杂剂种类对聚苯胺包覆镍纤维材料电导率的影响

样品	浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/ h	电导率/ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
NiF	—	—	—	1.08×10^3
NiF- H_3PO_4	0.1	0~5	5	1.78×10^3
NiF-HCL	0.1	0~5	5	2.32×10^3
NiF-PTS	0.1	0~5	5	1.13×10^3
NiF-PVA	0.1	0~5	5	2.11×10^3
NiF-SDS	0.1	0~5	5	2.03×10^3

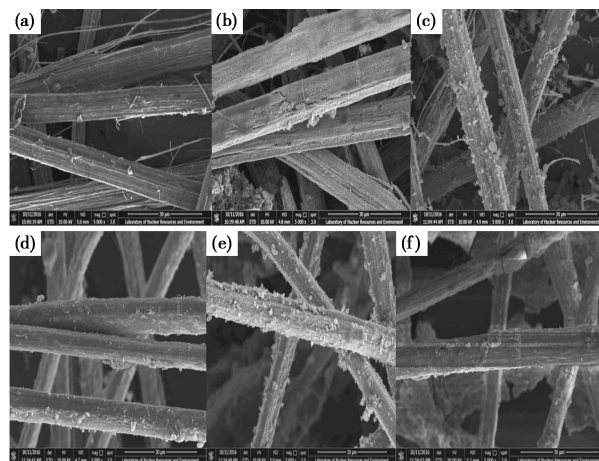


图 4 NiF(a)、NiF- H_3PO_4 (b)、NiF-HCL(c)、NiF-PTS(d)、NiF-PVA(e)和 NiF-SDS(f)的 SEM 图

2.3.3 搅拌速率

在掺杂剂为 HCL ,浓度为 0.1 mol/L 的情况下,考察搅拌速率对聚苯胺包覆镍纤维材料电导率的影响,结果见表 3。由表可知,不同搅拌速率条件下聚苯胺包覆镍纤维材料的电性能存在差异,随着转速的增加,聚苯胺包覆镍纤维材料的电性能逐渐降低。转速对镍纤维的分散性及包覆层与镍纤维之间的包覆强度具有一定的影响。不同转速致使镍纤维在聚苯胺溶液中的分散性有一定区别,分散性较好的镍

纤维形成良好的导电网络,团聚的镍纤维之间导电通路很难形成。不同搅拌速率下聚苯胺包覆镍纤维的 SEM 图见图 5。由图可知,60r/min 转速下试样具有均匀质密的包覆层,同时镍纤维的分散性较好;随着转速增加,在 150r/min 的转速下得到的试样包覆层发生了严重脱落,破坏了镍纤维的表面,导致其表面凹凸粗糙。综上所述,选择最佳搅拌速率为 60r/min。

表 3 搅拌速率对聚苯胺包覆镍纤维材料电导率的影响

转速/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/ h	电导率/ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
NiF	—	—	—	1.08×10^3
60	0.1	0~5	5	2.30×10^3
90	0.1	0~5	5	2.13×10^3
150	0.1	0~5	5	9.71×10^2

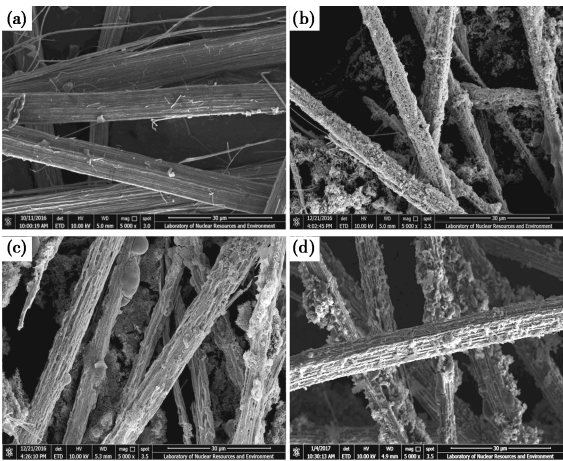


图 5 不同搅拌速率下聚苯胺包覆镍纤维的 SEM 图
[(a)NiF;(b)60r/min;(c)90r/min;(d)150r/min]

2.3.4 镍纤维长径比

在掺杂剂为 HCl,浓度为 0.1mol/L,搅拌速率为 60r/min 的情况下,考察纤维长径比对聚苯胺包覆镍纤维材料电导率的影响,结果见表 4。由表可知,随着镍纤维长径比的增加,电导率先增大后减小,较未包覆镍纤维整体呈增大的趋势。由于 2mm

表 4 纤维长径比对聚苯胺包覆镍纤维材料电导率的影响

样品	镍纤维长径比/ mm	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/ h	电导率/ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
NiF	—	—	—	1.08×10^3
1#	2	0~5	5	9.13×10^2
2#	6	0~5	5	2.36×10^3
3#	8	0~5	5	2.62×10^3
4#	10	0~5	5	1.82×10^3

镍纤维相比于 6mm、8mm 和 10mm 镍纤维不易桥连形成导电通路,所以试样电导率相对较差;而长径比为 10mm 的镍纤维由于长度过长,在机械搅拌的作用下容易团聚,导致分散性降低,包覆层均匀性较差,电导率也有所下降。

在不同长径比下得到聚苯胺包覆镍纤维的 SEM 图见图 6。由图可知,镍纤维长径比为 2mm、6mm 和 8mm 时聚苯胺包覆镍纤维材料表面的包覆层均匀质密;当镍纤维的长径比增加至 10mm 时,包覆层明显的脱落,同时镍纤维发生断裂现象。综上所述,镍纤维长径比为 8mm 的试样表面包覆层均匀稳定,同时该长径比有利于纤维桥接形成导电网络,提高了聚苯胺包覆镍纤维材料的电性能,试样具有最大的电导率,其最大值为 $2.62\times10^3\text{S/cm}$,比未包覆的镍纤维电导率提升了 $1.54\times10^3\text{S/cm}$ 。

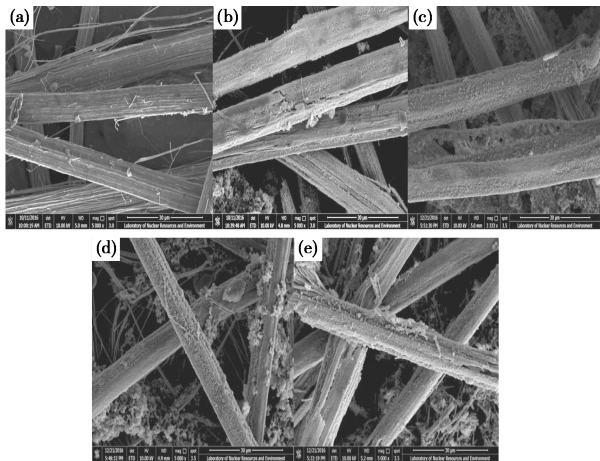


图 6 在不同长径比下得到聚苯胺包覆镍纤维的 SEM 图
[(a)NiF;(b)1#;(c)2#;(d)3#;(e)4#]

3 结论

(1)将合成的聚合物利用核磁、EDS 进行结构和元素分析,结果表明:该聚合物含有大量的碳、氮元素,同时具有聚苯胺结构的特征吸收峰,根据这些特殊位置的吸收峰和元素组成确定镍纤维表面的包覆层为聚苯胺。

(2)最佳的工艺条件:反应温度 0~5 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1mol/L 盐酸作掺杂剂、长径比为 8mm 的镍纤维在 60r/min 的转速下搅拌,制得聚苯胺包覆镍纤维材料的包覆层均匀稳定。

(3)镍纤维长径比对聚苯胺包覆镍纤维的电导率有一定的影响,保证其他工艺条件不变,电导率随长径比的增加先增后减,当长径比为 8mm 时所制

(下转第 139 页)