

聚苯胺/橡胶复合材料的制备及应用进展

张婕妤¹ 郑鹏轩¹ 田晓菡¹ 刘晓民² 李廷希¹

(1.山东科技大学材料科学与工程学院,青岛 266590;
2.山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心,青岛 266500)

摘 要 聚苯胺因具有特殊的光学和电学性质受到广泛关注,也困难加工的特性在生产上受到制约。橡胶是具有特殊力学性能的聚合物材料,聚苯胺/橡胶复合材料在改善聚苯胺可加工性的同时,还拓宽了橡胶类材料的应用范围。介绍了导电聚合物聚苯胺/橡胶复合材料的制备方法以及聚苯胺/橡胶复合材料在电磁屏蔽材料、防腐材料等领域研究进展并对其发展前景进行了展望。

关键词 聚苯胺,橡胶,复合材料,研究进展

Research progress on preparation and application of polyaniline/rubber composite

Zhang Jieyu¹ Zheng Pengxuan¹ Tian Xiaohan¹ Liu Xiaomin² Li Tingxi¹

(1.College of Material Science and Engineering,Shandong University of Science and Technology,
Qingdao 266590;2.Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Inspection and
Quarantine Technology Center,Qingdao 266500)

Abstract Polyaniline has received extensive attention due to its special optical and electrical properties, and it is also restricted in its production due to its difficult-to-process properties. Rubber is a type of polymer material with special mechanical properties. Polyaniline/rubber composites also improve the processability of polyaniline and broaden the application of rubber materials. The preparation methods of conductive polymer polyaniline/rubber composites and the research progress of polyaniline/rubber composites in electromagnetic shielding materials and anticorrosive materials were introduced and the development prospects were prospected.

Key words polyaniline, rubber, composite, research progress

聚苯胺(PANI)是一种结构性导电聚合物材料,分子中含有共轭 π 键,其特点是加工性差,因此应用受到限制^[1-3]。研究发现,PANI/橡胶复合材料不仅可以改善 PANI 的加工性,而且可以改善橡胶材料的力学性能、抗氧化性和抗辐射等性能。目前 PANI/橡胶导电复合材料在传感器、导电橡胶条、防静电和抗电磁屏蔽材料等领域均有应用。

1 PANI 概述

目前导电高分子材料已成为材料科学研究中极其重要的组成部分。1987 年 Macdiarmid 等^[4]提出了导电高聚物 PANI 的模型,即将 PANI 看作苯二胺和醌二亚胺的共聚物,从此之后学者对 PANI 结构和性能的研究日益深入。

PANI 因具有优异的导电性能和特殊的掺杂机理——质子酸掺杂受到国内外研究者的广泛关注,又因为其原料价格便宜、合成方法简便、耐高温性及抗氧化性优良等而成为材料学科领域研究的热点^[5-9]。目前,PANI 在导电纤维、电磁屏蔽、微波吸收材料、金属防腐涂料以及纳米新材料等领域均取得可喜成绩,PANI 的应用成为当前材料科学研究的热门课题。

然而,PANI 也存在许多缺点,如机械性能较差、流变性不好以及难溶于一般的有机溶剂等,这使得 PANI 的成型加工和推广应用受到一定程度的制约。因此研究人员着手对 PANI 进行复合改性,旨在改善 PANI 的溶解性和加工性,获得具有多种功能的复合材料,从而拓宽 PANI 的应用领域。

基金项目:2016 年国家级大学生创新创业训练计划项目资助(201610424078)

作者简介:张婕妤(1994-),女,硕士研究生,从事功能高分子材料研究工作。

2 PANI/橡胶复合材料的制备方法

2.1 机械共混法

机械共混法是将 PANI 和橡胶直接在炼胶机中共混,从而获得复合材料。共混过程中,要高度重视 PANI 在橡胶中的分散性,因为分散性决定复合材料能否具有良好的力学性能。曾幸荣等^[10]采用电化学法制备了粉末状 PANI,通过开炼机将粉末状 PANI 与丁腈橡胶(NBR)共混,制备出 PANI/NBR 复合材料。研究表明,PANI 在 NBR 中的分散性良好,且 PANI 对 NBR 起到了一定的补强作用。机械共混法虽然较为简便,但能耗较大,操作条件也较差,制备的产品质量也不稳定。

2.2 原位聚合法

原位聚合法是将苯胺单体加入橡胶基体中,使苯胺单体在橡胶基体中发生聚合,获得 PANI/橡胶复合材料。原位聚合法是目前制备 PANI/橡胶复合膜的常用方法。陈贻炽等^[11]采用原位聚合法,在苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)与液体聚丁二烯(LPB)的交联橡胶基体中合成了 PANI,制备出具有单面导电特性的复合膜,该复合膜的电导率随着苯胺含量的增大而升高。刘皓等^[12]将苯胺单体加入丁苯吡胶乳中进行氧化聚合,得到 PANI/丁苯吡胶乳复合材料,用该材料制备了复合膜并对复合膜的性质进行了研究。结果表明,当 PANI/丁苯吡胶乳复合材料中 PANI 质量分数为 50%时,复合膜的电导率可达 $5 \times 10^2 \text{ S/m}$,且贮存 28d 后,其电导率未发生明显变化。

2.3 电化学聚合法

电化学聚合法主要是以含有导电填料的硫化胶为工作电极,用恒电流法或恒电位法合成 PANI/橡胶复合材料。Mori 等^[13]在含有导电炭黑的三元乙丙橡胶(EPDM)硫化胶电极上,通过电化学聚合法合成 PANI,得到 PANI/EPDM 硫化胶电极。研究发现:PANI/EPDM 硫化胶电极膜密度较低,且 PANI 在硫化胶电极上有较强的粘合力;与 PANI 铂电极相比,PANI/EPDM 硫化胶电极具有更强的充放电能力和更长的循环寿命。

2.4 其他合成方法

除了上述制备方法外,制备 PANI/橡胶复合材料方法还包括吸附聚合法、溶液共混法等^[14]。制备 PANI/橡胶复合材料时,要根据实际情况选择最适合的合成方法。Luan 等^[15]通过简便的浸泡法,成功制备出拉伸性能高且电阻可调的多孔弹性体

PANI/NBR 复合材料。具体制备过程如下:将 NBR 和聚氨酯(PU)海绵循环浸入 PANI 溶液中,使 PU 海绵充分吸收 PANI 溶液。结果表明,PANI 的质量分数随着浸入循环次数的增加而增加,导致 PANI/NBR 复合材料电阻逐渐减小。经过 7 次浸渍循环,在应变 210%条件下,PANI/NBR 复合材料的应变电阻仅为 190%,断裂伸长率高达 250%。采用该制备方法可以较为方便地调节可拉伸导体的电阻和拉伸性能。

3 PANI/橡胶复合材料的应用

3.1 PANI 导电硫化胶

常用的导电橡胶填料主要有炭系(炭黑和碳纤维)和金属系(金、银和铜粉末等)2 种^[16]。随着科技的进步,人们使用导电聚合物代替导电填料,制备出新型导电硫化胶,这些聚合物中研究最早且最多的就是 PANI。

陈骁等^[17]采用溶液法合成了盐酸掺杂的 PANI 粉末,经盐酸掺杂后,PANI 的电导率维持在较高水平。将 PANI 粉末分别与天然橡胶(NR)和 NBR 共混,制备了 PANI/NR 和 PANI/NBR 复合材料,并对 2 种复合材料的电性能和力学性能进行了研究。研究表明,虽然 PANI/NBR 复合材料的电导率没有明显的变化,但其力学性能显著提高,表明 PANI 的加入不但没有降低 NBR 的力学性能,而且还对 NBR 起到一定的补强作用。这是因为 NBR 分子的极性与 PANI 分子极性接近,二者相容性较好。而 PANI/NR 复合材料电导率明显提高,PANI 用量为 50 份时,PANI/NR 复合材料的电导率最高,达到 $1 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$,但其力学性能明显下降。这是因为极性 PANI 分子与非极性 NR 分子的相容性差,且 NR 属于自补强橡胶,PANI 的加入破坏了 NR 的自补强性,并且降低了 NR 的拉伸强度。

周静^[18]采用十二烷基苯磺酸和盐酸共掺杂制备了导电 PANI,并采用硬脂酸对氧化铈(CeO_2)粉末进行了表面改性。以氯化聚乙烯橡胶为基体,通过机械共混法制备了 CeO_2 /PANI/氯化聚乙烯导电橡胶复合材料,并对复合材料的导电性能和力学性能进行了研究。研究发现,当 PANI 用量为 6 份时,复合材料的电导率最大,可达到 $9.2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。同时,复合材料的硬度、拉伸强度也因为 PANI 的添加而有所提高。

潘勇军等^[19]采用原位聚合法,在含有天然橡胶磺酸钠基离聚体(NIR)的溶液中氧化聚合苯胺,制

备了具有半互穿网络结构的 PANI/NIR 复合材料。结果表明,添加 PANI 后,复合材料的电导率比未添加 PANI 的电导率提高了 18 倍,其物理机械性能也得到明显提高,拉伸强度和最大伸长率均随着 PANI 添加量的增加而提高。

Galiani 等^[20]采用乳液聚合法,在 NR 和十二烷基苯磺酸中聚合苯胺单体,得到复合材料并对其微观结构进行了表征。结果表明,所制复合材料的电导率提高了 14 个数量级。

3.2 电磁屏蔽材料

在电气化飞速发展的现代社会,各种先进的家用电器给人们的生活带来了极大的便利。随着电子产品使用量的增加,电磁污染问题也日益严重,严重威胁人类的身体健康,因此,研究电磁屏蔽材料迫在眉睫。在导电高聚物 PANI 的研究中,出现了许多有关 PANI/橡胶电磁屏蔽复合材料的报道^[21]。

Yong^[22]以对苯二酚作为相容剂,通过机械共混法制备了热塑性硫化胶(TPV),TPV 由 NR、聚丙烯(PP)和十二烷基苯磺酸掺杂的聚苯胺(PANI,DBSA)制备而成。研究发现:NR、PP 和 PANI,DBSA 之间的相容性相当高;PANI,DBSA 颗粒均匀地分散在 NR 和 PP 两相之间,改善了 PANI 在橡胶基体中的分散性和可加工性,使 TPV 不但具有优异的物理机械性能,而且兼具良好的电磁干扰屏蔽效能。TPV 的柔韧性可以通过调节 PANI,DBSA 的含量调节,TPV 可以反复回收加工,其力学性能和电磁干扰屏蔽效能不会发生改变。

刘永海等^[23]以掺杂态 PANI 粉末为导电填料,将 PANI 粉末与液体硅橡胶按质量比 1:1 在混炼机中混合,制备了铸态硅橡胶/PANI 复合材料并对复合材料的电性能和电磁屏蔽效能进行了测试。测试结果表明:导电 PANI 颗粒在硅橡胶基体中分散性良好,形成了完整的导电网络;与原橡胶相比,复合材料的体积电阻率下降了 13 个数量级。随着复合材料导电性能的提高,空气阻抗失配程度增加,因而对电磁波的反射增强,复合材料的电磁屏蔽效能也迅速提高,因此铸态硅橡胶/PANI 复合材料可作为理想的屏蔽暗室材料。

段玉平等^[24]以掺杂态 PANI 为填料、硅橡胶为基体,制备了 PANI/硅橡胶复合材料并对复合材料的体积电阻率和电磁屏蔽效能进行了测试。测试结果表明,随着 PANI 用量的增加,复合材料的体积电阻率明显下降,电磁屏蔽效能提高,这表明复合材料的电磁屏蔽效能与 PANI 导电粒子形成的完整的网

络结构有关。当加入的 PANI 与硅橡胶质量比为 100:100 时,PANI/硅橡胶复合材料电磁屏蔽效能可在 16~19.3dB;与原橡胶相比,复合材料的体积电阻率下降了 12 个数量级。

丁际昭等^[25]用原位聚合法制备了具有半互穿网络结构的 PANI 导电复合膜,并对复合膜的表现性能和电学性能进行了测试。结果表明,制备的导电复合膜导电性和力学性能良好,电导率在 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$ S/cm 范围,可以用作防静电材料和电磁屏蔽材料。

Folgueras 等^[26]利用分散在硅橡胶基体中的 PANI 制备了导电吸波材料片,并对其电磁特性(电磁能的吸收、透射和反射以及介电常数和磁导率)进行了研究。研究发现,较薄的片材能够更有效地吸收入射微波能量,可以衰减 88% 的入射电磁能量,该吸波材料片可以作为吸收电磁波的材料使用。

3.3 介电材料

介电材料是一种电绝缘体,具有电阻率高、介电常数大的特点,常用来制作电容器。王坤等^[27]采用溶液共混法制备了掺杂 TiO_2 /PANI 的电话性硅橡胶弹性体。结果表明: TiO_2 质量分数、固化时间以及掺杂的 PANI 的形态,对制备的电话性硅橡胶弹性体的体积电阻率和介电常数均有较大影响,经过掺杂处理的硅橡胶是优质的电话性弹性体材料。

3.4 防腐材料

橡胶制品在加工和使用过程中,常因内部或外部因素发生老化,不但影响其使用价值,而且会造成经济损失^[28]。PANI 具有良好的抗氧化性能,添加到橡胶中可以使产品具有良好的抗氧化性和防腐性能。

Helaly 等^[29]通过化学氧化法制备了不同类型的聚芳香胺:聚邻氨基苯酚、聚邻氨基苯硫酚、聚间茴香胺和 PANI 等。将上述聚合物共混作为抗氧化剂掺入 NR 和 SBR 混合物中,制备了掺杂聚芳香胺的聚合物,并对聚合物进行了加速热氧老化实验。结果表明:与抗氧剂 *N*-苯基-2-萘胺(PBN)相比,制备的聚合物在 NR 和 SBR 硫化胶中均表现出优异的抗氧化性。这说明 PANI 等聚芳香胺可以作为防老剂应用于橡胶中,与其他胺类防老剂相比,PANI 具有更加廉价、环保的优点。

Baldissera 等^[30]以 PANI 为防腐剂、氯化橡胶(CR)为基料,开发了 CR 基涂料体系,即翠绿亚胺碱(CR/PANI-EB)和翠绿亚胺盐(CR/PANI-ES)涂料,研究了涂料对低碳钢的防腐保护性能。研究发

现,制备的 CR/PANI-EB 和 CR/PANI-ES 涂料均能提高低碳钢的缓蚀效率。

4 结语与展望

PANI 作为最常用的导电高分子材料之一,具有价格低廉、性质较为稳定、有利于大规模工业化生产的优势。PANI/橡胶复合材料在拓宽 PANI 应用范围的同时,也为橡胶材料的发展提供了新的思路。目前,有关 PANI/橡胶复合材料的研究主要集中在以下几个方面:(1)以本征态 PANI 或掺杂态 PANI 为填料,代替部分炭黑作为橡胶的导电填充物;(2)提高 PANI 在橡胶基体中的分散性,使 PANI/橡胶复合材料不但具有优良的电导率,而且具有优良的力学性能;(3)开发 PANI/橡胶复合材料在电磁屏蔽材料、电容器、传感器以及防腐涂料等功能性材料领域的应用。这些研究对推动国民经济增长发挥了重要作用。相信未来 PANI 将在橡胶材料的研究中进一步发挥潜能,创造更多的价值。

参考文献

- [1] 黄惠,许金泉,郭忠诚.导电聚苯胺的研究进展及前景[J].电镀与精饰,2008,30(11):9-13.
- [2] 马利,汤琪.导电高分子材料聚苯胺的研究进展[J].重庆大学学报:自然科学版,2002,25(2):124-127.
- [3] 曹丰,李东旭,管自生.导电高分子聚苯胺研究进展[J].材料导报,2007,21(8):48-50.
- [4] Macdiarmid A G, Chiang J C, Richter A F. "Polyniline": a new concept in conducting polymers [J]. Synthetic Metals, 1987, 18(1): 285-290.
- [5] 贺举.导电高分子聚苯胺的合成及其应用[J].科技信息:科学教研,2008(18):391-392.
- [6] 徐浩,延卫,冯江涛.聚苯胺的合成与聚合机理研究进展[J].化工进展,2008,27(10):1561-1568.
- [7] 陈勇,朱琼,万国江,等.导电聚苯胺高分子复合材料的研究进展[J].弹性体,2006,16(5):68-74.
- [8] 景遐斌,王利祥,王献红,等.导电聚苯胺的合成、结构、性能和应用[J].高分子学报,2005,1(5):655-663.
- [9] 才宇飞,付永伟.聚苯胺复合材料应用研究进展[J].山东化工,2017,46(6):54-56.
- [10] 曾幸荣,杨卫,吴振耀,等.聚苯胺/丁腈橡胶复合材料的制备及性能[J].华南理工大学学报:自然科学版,1994,22(6):99-104.
- [11] 陈贻焱,尹五生,张书香,等.SBS/LPB/PAn 导电橡胶复合材料[J].高分子材料科学与工程,2000,16(1):375-377.
- [12] 刘皓,刘志红,戴蜀娟,等.导电聚苯胺/丁苯吡胶乳复合聚合物[J].合成橡胶工业,1995(2):86-88.
- [13] Mori K, Oishi Y, Hirahara H, et al. Electropolymerization of aniline on conductive vulcanizates and charge-discharge properties[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1993, 66(5): 806-816.
- [14] 马永梅,过俊石,谢洪泉.导电聚合物/橡胶复合材料[J].合成橡胶工业,1996(4):244-247.
- [15] Luan Y, Noh J S, Sang H K. Facile control of stretchability and electrical resistance of elastomer/polyaniline composites for stretchable conductors[J]. Materials Chemistry & Physics, 2017, 190: 68-73.
- [16] 黄勇,陈善勇,刘俊红.导电复合橡胶研究进展[J].贵州化工,2009,34(4):14-17.
- [17] 陈骁,熊忠,陶雪钰,等.导电聚苯胺/橡胶复合材料的制备及力学、电学性能研究[J].青岛科技大学学报:自然科学版,2005,26(2):136-139.
- [18] 周静. CeO₂/导电 PANI 橡胶复合材料的制备与表征[D]. 秦皇岛:燕山大学,2013.
- [19] 潘勇军,陈勇,崔丽.磺酸钠基天然橡胶离聚体/聚苯胺复合材料的力学、电学性能[C]. 武汉:全国高分子材料科学与工程研讨会,2012.
- [20] Galiani P D, Malmonge J A, Santos D P D, et al. Composites of natural rubber with polyaniline[J]. Polimeros, 2007, 17(17): 93-97.
- [21] 许亨,邹华,黄德明,等.电磁屏蔽橡胶复合材料的研究进展及应用[J].特种橡胶制品,2017,38(1):67-72.
- [22] Yong K C. Preparation and characterisation of electrically conductive thermoplastic vulcanisate based on natural rubber and polypropylene blends with polyaniline[J]. Polymers & Polymer Composites, 2016, 24(3): 225-232.
- [23] 刘永海,段海平,段玉平.新型建筑用铸态硅橡胶/聚苯胺屏蔽复合材料的研究[J].铸造技术,2006,27(5):517-520.
- [24] 段玉平,刘顺华,管洪涛,等.低频聚苯胺/硅橡胶复合材料屏蔽效能的分析[J].功能材料与器件学报,2005,11(3):357-362.
- [25] 丁际昭,蓝彦辉,何四妹.聚苯胺/橡胶导电复合膜的研制[J].中国科技信息,2005,2(23):61-62.
- [26] Folgueras L D C, Alves M A, Rezende M C. Dielectric properties of microwave absorbing sheets produced with silicone and polyaniline[J]. Materials Research, 2010, 13(2): 197-201.
- [27] 王坤,康永.二氧化钛/聚苯胺掺杂硅橡胶介电弹性体制备研究[J].橡塑技术与装备,2016(21):58-65.
- [28] 山下晋三,楚洪权.橡胶的老化及其防老[J].橡胶参考资料,1973(5):5-47.
- [29] Helaly F M, Darwich W M, Abd El-Ghaffar M A. Effect of some polyaromatic amines on the properties of NR and SBR vulcanizates[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 64(2): 251-257.
- [30] Baldissera A F, Freitas D B, Ferreira C A. Electrochemical impedance spectroscopy investigation of chlorinated rubber-based coatings containing polyaniline as anticorrosion agent [J]. Materials & Corrosion, 2015, 61(9): 790-801.

收稿日期:2018-05-17

修稿日期:2019-06-24