聚苯胺颗粒材料的表面改性*

魏建红^{1,2}石 兢¹官建国²袁润章²⁽¹⁾ 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072;⁽²⁾ 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要 用改性的溶胶-凝胶法制备了表面包覆有一定厚度的钛酸钡薄膜的聚苯胺, 通过 TEM 和 FT-IR 分析方法研究了其形貌及微结构, 并探讨了改性聚苯胺材料的电流变性能. FT-IR 研究结果表明, 在聚苯胺与钛酸钡之间存在着 N-O 间的氢键作用. TEM 研究结果表明, 改性聚苯胺粒子的直径在 1.0 ~ 1.5 μm 之间. 此外, 包覆工艺显著改善了材料的介电性能和电流变性能, 为制备出高性能的电流变材料提供了一条可行的途径, 值得进一步研究.

关键词: 表面包覆, 聚苯胺, 钛酸钡, 电流变性能, 介电性能

中图分类号: O641

聚苯胺(PAn)是一类重要的导电高分子材料. 由于其密度小, 不易沉降, 成本低廉, 制备简单, 导电介电可调等优点, 对聚苯胺及其衍生物电流变性能的研究引起了人们广泛的兴趣^[1-3]. 但用一般方法制备的 PAn 的电流变液, 其屈服应力不够大, 且漏电流密度较大. 本文采用改性的溶胶-凝胶法对聚苯胺粒子进行了包覆, 研究了这种材料的结构及其化学与物理性能对其组成的电流变液(ERF)的流变性能及电学性能的影响, 并在此基础上制备了低能耗, 高活性的 ERF, 为进一步获得高性能的电流变液提供了一条可行的途径.

1 实验

1.1 聚苯胺及改性聚苯胺的制备

以过硫酸胺为氧化剂(与单体摩尔比为 1:1)在 1.0 mol $\cdot$ L⁻¹ 盐酸溶液中按化学氧化法合成并按文献[4]方法进行后处理得到聚苯胺. 所制备的聚苯胺粒子呈较规则的球形, 大小约在 1 μm 左右.

用溶胶-凝胶法制备钛酸钡溶胶. 称取 0.1 mol $\cdot$ L⁻¹ BaCO₃ (分析纯)加热搅拌溶解于冰醋酸(分析纯)中; 将 0.1 mol $\cdot$ L⁻¹ 的 Ti(OC₄H₉)₄ (化学纯)溶于 2 倍体积的无水乙醇中, 并向其中适量添加二乙醇胺和聚乙二醇, 在室温下将两种溶液混合均

匀, 磁力搅拌 2 h 之后加入体积比 $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1:2$ 的乙醇水溶液, 继续搅拌 0.5 h, 得浅黄色透明溶胶.

在上述制备的溶胶中加入适当量的聚苯胺, 室温下充分搅拌、抽滤、洗涤、真空干燥并研细, 通过改变镀膜次数可得到不同包覆厚度的改性 PAn 粒子. 用 Archimede 法测包裹后粒子的密度, 通过密度调节法将未被包裹的聚苯胺粒子除去. 把获得的粒子在 1.0 mol $\cdot$ L⁻¹ NH₃ $\cdot$ H₂O 溶液中浸泡 12 ~ 24 h, 进行平衡掺杂及反掺杂, 用 pHs-3C 酸度计控制溶液 pH 值, 通过调节溶液的 pH 值可获得不同电导率的粒子备用^[5].

1.2 分析与测试

用美国产 JEM-100CXII 型透射电子显微镜观察包覆后样品的剖面图, 包覆样品用固化剂固化后, 用丹麦产 LKB-V 型超薄切片机切片; 用 Nicolet Dx-10 型傅立叶红外光谱仪对样品进行红外光谱研究, KBr 压片制样; 介电常数及电导率由美国产 Agilent 4294A 型精密阻抗分析仪进行测定.

1.3 电流变液的配制

实验用电流变液的基液为甲基硅油. 将准确量取的改性聚苯胺粒子在玛瑙研钵中研磨 1h, 再加入一定量经干燥处理的甲基硅油, 继续充分研匀, 使复

图 1 红外图谱分析 (a) 聚苯胺 (b) 钛酸钡包覆聚苯胺
Fig. 1 FT-IR of (a) PAN, (b) BaTiO₃ coated PAN

合粒子均匀分散在甲基硅油中, 即制得电流变液 (ERF). 粒子体积分数调节为 0.20, 屈服应力、漏电流密度等参量用德国 HAAKE CV-20 型电流变测试仪器测定.

2 结果与讨论

2.1 钛酸钡包覆聚苯胺样品的红外分析

图 1 为聚苯胺及钛酸钡包覆聚苯胺的 FT-IR 图谱. 在钛酸钡包覆聚苯胺的 FT-IR 图谱上, 同时出现钛酸钡及聚苯胺的特征吸收峰. 在涂层粒子中, 苯环的特征振动峰从 1505 cm^{-1} 红移到 1475 cm^{-1} . 此外, 在 2170 cm^{-1} 处还新出现了一个新的吸收峰. 新峰的出现, 红外吸收峰的红移预示着钛酸钡与聚苯胺之间存在着较强的相互作用. 在聚合物主链中, 在 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{N}=$ 两基团同时共存时, 有效掺杂点为 $-\text{N}=$ 基团, 因而, 可初步推断为 $\text{N}-\text{O}$ 间的氢键作用^[6]. 这种作用, 增加了钛酸钡膜与聚苯胺之间的相互结合力, 使钛酸钡膜不易于从聚苯胺表面脱落.

在室温下, 钛酸钡在 $\text{pH} < 12$ 的弱碱性溶液中会发生微弱水解:

Ba^{2+} 水解后, 表面有一层极薄的 TiO_{2-x} ($2-x \approx 2$). TiO_2 与 PAN 有较好的亲合能力, 二氧化钛易于吸附在聚苯胺表面包覆成膜. 因此, 钛酸钡的微弱水解有利于钛酸钡对聚苯胺的包覆成膜.

2.2 钛酸钡包覆聚苯胺粒子的形貌

图 2 为 BaTiO₃ 包覆 PAN 粉末镀膜 5 次后粉末剖面的 TEM 图 (镀膜 1 次后的聚苯胺粒子剖面的

图 2 BaTiO₃ 包覆 PAN 样品的 TEM 剖面图
Fig. 2 TEM image of a thin section of BaTiO₃ coated PAN powder

TEM 图形貌与图 2 大体上相同, 此处略). 由图可见, 通过化学氧化法获得的 PAN 粒子的大小约为 $1\text{ }\mu\text{m}$, 镀膜 5 次后, 膜层厚度约为 100 nm . 通过测量复合粒子密度的变化, 以及溶胶-凝胶镀膜原理, 我们可粗略估计出各次镀膜厚度, 如图 3 所示. 第一次镀膜是镀在 PAN 表面, 而第一次以后则是镀在相同的刚形成的 BaTiO₃ 薄膜表面. 由于两者的表面性质和表面张力不同, 从而导致第一次镀膜和以后各次镀膜的膜厚不同.

2.3 包覆钛酸钡对材料介电性能的影响

对于所制备的材料, 我们做了其介电性能测试, 得到如图 4 所示的结果, 图中所用介电常数值经关系式 $\epsilon_p = \epsilon_m(2+V)/2(1-V)$ 修正而得^[7]. 其中 V 为气孔率, 气孔率根据电极盒极板间的体积、粉末质量、密度经计算得到. ϵ_m 为实际测得的介电常数, ϵ_p 为对气孔率进行修正后的介电常数. 图 4 表示聚苯胺及用钛酸钡包覆之后聚苯胺的介电常数 (ϵ_p) 与电导率 (σ_p) 之间的关系. 由图可见, 当两者的电导率调节到相同时, 钛酸钡包覆之后聚苯胺的介电

图 3 BaTiO₃ 膜的厚度与镀膜次数的对应关系
Fig. 3 Relationship between BaTiO₃ film thickness and cycle times

图 4 聚苯胺及钛酸钡包覆聚苯胺的介电常数与电导率的关系

Fig. 4 The relationship between ε_p and σ_p of PAN and BaTiO₃ coated PAN

1) coated PAN; 2) PAN

常数均较纯聚苯胺的为大. 这可能是由于钛酸钡是一种具有高介电性能的绝缘材料. 作为绝缘外层, 它有效地限制了表面电荷的运动; 作为一种在电场下可自发极化的铁电材料, 钛酸钡包覆的聚苯胺粒子表面积聚了更多的自由电荷和极化电荷, 因而具有更大的极化强度和介电常数. 这样, 通过包覆可得到 σ_p 较小而 ε_p 较大的聚苯胺粒子.

2.4 包覆钛酸钡对材料电流变性能的影响

由于聚苯胺导电有介电可调、密度低、热稳定性好等优点, 对聚苯胺及其衍生物电流变性能的研究

得到了人们的广泛关注. 图 5 表示了在不同电导率下, 聚苯胺及涂层聚苯胺材料与甲基硅油配制成的电流变液的电流变性能. 由图 5a 可见, 在聚苯胺表面镀上钛酸钡之后配置成的电流变液的屈服应力显著增加, 而漏电流密度则远远小于未涂层的聚苯胺 (图 5b). 这是因为在一般情况下, 电流变液的剪切应力 $\tau \propto \varphi E^2 [(\varepsilon_p - 2\varepsilon_f) / (\varepsilon_p + 2\varepsilon_f)]$, 其中 φ 为悬浮粒子的体积分数, E 为外电场强度. 由于硅油的 ε_f 几乎不随外电场的增加而增加^[8], 所以 τ 随 ε_p 增加而非线性增大. 前面的研究已证明包覆之后材料的介电性能大大增强, 因而剪切应力也随之大幅增加. 此外, 钛酸钡的包覆使涂层聚苯胺的漏电流密度较之未改性的聚苯胺大大降低. 介电强度及剪切应力显著增强, 而能量消耗明显降低, 说明用这种方法制备改性聚苯胺具有一定的优越性.

3 结 论

用改性的溶胶-凝胶法成功地在聚苯胺表面包覆了不同膜层厚度的钛酸钡薄膜, 通过研究得出了以下结论.

(1) TEM 及 FT-IR 分析表明, 聚苯胺与钛酸钡膜之间存在有清晰的界面, 钛酸钡的轻微水解有助于对聚苯胺的吸附包覆.

(2) 通过包覆可得到 σ_p 较小而 ε_p 较大的聚苯胺粒子, 同时其电流变性能也大大增强.

图 5 聚苯胺及包覆改性聚苯胺材料的电导率与剪切应力及漏电流密度的关系

Fig. 5 The relationship between conductivity and yield stress(a) (leak current density (b)) of PAN and BaTiO₃ coated PAN

(1) coated PAN, (2) PAN

References

- 1 Choi, H. J. ; Lee, Y. H. ; Kim, C. A. ; Jhon, M. S. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2000**, **19**: 533
- 2 Lee, H. J. ; Chin, B. D. ; Yang, S. M. ; Park, O. O. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, **206**(2): 424
- 3 Choi, H. J. ; Choi, M. S. ; Kim, J. W. ; Webber, R. M. ; Jhon, M. S. *Inter. J. Mod. Phys. B*, **2001**, **15**(6-7): 988
- 4 Guan, J. G. Ph. D. Dissertation. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 1995 [官建国. 博士学位论文. 武汉: 华中科技大学, 1995]
- 5 Wei, J. H. Ph. D. Dissertation. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2002 [魏建红. 博士学位论文. 武汉: 武汉理工大学, 2002]
- 6 Gong, R. Z. ; Guan, J. G. ; Yuan, R. Z. *J. Wuhan Univ. Tech. - Mater. Sci. Ed.*, **2000**, **15**(3): 62
- 7 Yang, J. G. M. S. Dissertation. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2001 [杨俊刚. 硕士学位论文. 西安: 西北工业大学, 2001]
- 8 Hao, T. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2002**, **97**: 1

Surface Modification of PAN Particles *

Wei Jian-Hong^{1,2} Shi Jing¹ Guan Jian-Guo² Yuan Run-Zhang²

(¹ Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072; ² State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract By using modified sol-gel method, BaTiO₃ nano-films were coated on the surface of polyaniline particles. The structure and morphology of coated powders were characterized by TEM and FT-IR, the electrorheological effects were also investigated. The infrared spectrogram shows that there is N-O hydrogen-bond forming between PAN and BaTiO₃ in coated particle. TEM results show that the diameters of the coated particles are 1.0 ~ 1.5 μm. In addition, the dielectric properties and electrorheological effects are improved greatly by the coating process. It has provided us a new method for the preparation of excellent ER materials and further studies should be continued.

Keywords: Surface coating, PAN, BaTiO₃, Electrorheological effects, Dielectric properties