

PANI/PVA 共混薄膜的制备与表征

王香琴¹, 辛斌杰¹, 许 鉴²

(1. 上海工程技术大学 服装学院, 上海 201620; 2. 上海纺织控股(集团)公司, 上海 200082)

摘 要: 将单体苯胺与掺杂剂十二烷基苯磺酸混合, 再进行氧化聚合反应得到聚苯胺乳液. 用匀胶机将聚苯胺乳液旋涂成膜, 并采用扫描电子显微镜(SEM)、傅氏转换红外线光谱分析仪(FTIR)、电化学工作站等方法对聚苯胺共混薄膜进行结构和性能表征. 结果表明: 聚苯胺共混薄膜表面结构完整, 且膜表面聚苯胺颗粒分散性好, PANI/PVA 混合材料的导电性能和电致变色性能受合成参数的影响, 当 $n_{\text{DBSA}}/n_{\text{AN}} = 1.03$ 时, 聚苯胺共混薄膜的导电率达 1.28 S/cm, 可用作电致变色材料; 膜具有良好的热稳定性, 其分解温度为 301 °C 左右.

关键词: 聚苯胺; 乳液聚合; 电致变色

中图分类号: TQ342.83

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2013)04-0006-04

Synthesis and characterization of PANI/PVA blend membrane

WANG Xiang-qin¹, XIN Bin-jie¹, XU Jian²

(1. College of Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. Shangtex Holding Co Ltd, Shanghai 200082, China)

Abstract: The initial solution is constituted mainly by the monomer aniline mixed with dopant dodecylbenzene sulfonic acid, then PANI emulsion is achieved by oxidation polymerization reaction. Polyaniline (PANI) membrane is coated by the KW-4A spin coater, and the structure and performance of PANI blend membrane are characterized by the scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy meter (FTIR) and electrochemical workstation. The results indicate that polyaniline blend membrane surface structure is complete and PANI particles can be dispersed evenly in the PVA (Polyvinyl alcohol) matrix; the conductivity and electrochemical properties of the PANI/PVA composites can be affected by synthesis parameters. When $n_{\text{DBSA}}/n_{\text{AN}} = 1.03$ under the same condition, the conductivity of polyaniline membrane is up to 1.28 S/cm with the best electrochromic performance, the thermal stability, and the decomposition temperature of 301 °C, which is very suitable as the electrochromic material.

Key words: polyaniline; emulsion polymerization; electrochromic behavior

20 世纪 70 年代初, 有关电致变色^[1]材料的报道屡见不鲜, 以无机电致变色材料研究居多. 1977 年, Shirakawa 等发现有机高聚物聚乙炔薄膜材料掺入碘、三氟化硼或五氟化砷后, 其导电性急剧增至 10^3 S/cm, 且经掺杂后的聚乙炔薄膜由银灰色转变为金黄色, 从此, 有机导电高分子材料成为 20 世纪后期材料科学的研究热点. 经过 30 余年的研究, 人们不断发现含共轭 π 键聚合物材料, 如聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺等, 经过掺杂之后导电性大增, 其色彩也更加丰富. 由于导电高

分子材料具有特殊的结构和优异的电化学性能^[2], 使其在能源、信息储存传输和处理、传感器、电磁屏蔽等技术领域有着广泛的应用. 与其它导电高分子相比, 聚苯胺的制备工艺简单、成本低, 因此更具广阔的应用前景和市场前景^[3], 使其成为导电高分子材料中热门的电致变色材料. 然而针对聚苯胺的研究起步较晚, 其聚合机理、可溶性、导电机理^[4]等关键问题尚在研究和探索之中, 特别是针对聚苯胺电致变色性能^[5]的研究始终是一个重要的研究热点问题. 目前聚苯胺

收稿日期: 2013-03-18

基金项目: 国家留学基金资助项目(留金发[2012]3022); 上海工程技术大学研究生科研创新项目(2012yjs44)

第一作者: 王香琴(1988—), 女, 硕士研究生.

通信作者: 辛斌杰(1974—), 男, 副教授, 硕士生导师. E-mail: xinbj@sues.edu.cn

的合成方法^[6-9]可分为5大类,其中化学合成法和电化学聚合法最为常见.但电化学聚合法存在难以制备较大尺寸的电致变色膜、制备的薄膜力学性能较差、薄膜与导电材料基底粘结性弱等缺点.因此本文采用化学合成法中的乳液聚合法,以聚乙烯醇(PVA)作为共混高聚物,合成聚苯胺乳液,旋涂成膜,并对制备的聚苯胺/聚乙烯醇共混薄膜进行各项性能的测试和表征.此方法是以无公害、低能耗及低成本的水为热载体,选用大分子有机磺酸充当表面活性剂,可一步完成质子酸掺杂从而提高 PANI 的导电性;制得的 PANI 乳液可直接用于后加工,从而避免再使用其它溶剂,同时又可改善 PANI 的成膜性、力学性能、导电性^[10]等指标.

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

原料:苯胺 AR,过硫酸铵 AR,聚乙烯醇(PVA) AH-26 进分,市售;乙醇,国药集团化学试剂有限公司产品;十二烷基苯磺酸(DBSA) TCI,东京化成工业株式会社产品;掺锡氧化铟(ITO)薄膜,珠海凯为电子元器件有限公司提供;盐酸(质量分数 36.5%),自制.

仪器设备: KW-4A 型匀胶机,上海凯美特陶瓷技术有限公司产品; S-2700 扫描电子显微镜,日本日立高新技术公司产品; AVATAR 370 FTIR Thermo Nicolet,美国 Thermo Fisher 公司产品; UV - 160 PC 紫外分光光度计,日本岛津公司产品; STA PT-1000 热失重分析仪,德国 Linseis 公司产品; CHI 420 A 电化学工作站,上海辰华仪器公司产品.

1.2 PANI/PVA 乳液的制备

称取适量聚乙烯醇(PVA)颗粒,加入装有 90 °C 以上去离子水的三口烧瓶中并用加热套保温,同时低速搅拌至 PVA 完全溶解,冷却至室温;依次向三口烧瓶中加入相应克重的十二烷基苯磺酸(DBSA)和苯胺(AN)单体,强力搅拌至形成均匀稳定的白色乳液;将配制好的过硫酸铵(APS)水溶液在 40 °C 条件下超声波 10 min,然后将其缓慢滴加到上述乳液中,滴定结束后持续高速搅拌 2~4 h,得到导电性大小不同的 PANI 复合乳液.因高速搅拌,乳液中泡沫较多,需经过高速离心机进行消泡处理,减少 PANI 共混薄膜性能测试的误差.

1.3 PANI/PVA 共混薄膜的制备

采用 KW-4A 型匀胶机制备 PANI/PVA 共混薄膜.取适量上述合成的 PANI/PVA 共混乳液滴加到匀胶机的基片上,先以 600 r/min 的低速运转 15 s,使乳液均匀摊开;到设定时间后,自动转换到高速运转状态,即

以 6 000 r/min 运转 20 s,使乳液在基片上形成厚度薄且均匀的薄膜;然后将膜片置于真空烘箱中烘干 4 h,得到不同导电性能的 PANI 共混薄膜,用于测试.

1.4 性能测试与表征

采用 S-2700 扫描电子显微镜观察 PANI 颗粒的大小及其在 PVA 基体中的分散效果;采用 AVATAR 370 FTIR Thermo Nicolet 测定 PANI 复合材料的分子结构和化学组成;采用 UV-160 PC 紫外分光光度计表征 PANI 复合材料的分子结构;采用 STA PT-1000 热失重分析表征 PANI 复合材料的热稳定性能;采用 CHI 420 A 电化学工作站测试 PANI 共混薄膜的电化学特性及电致变色效果, PANI/PVA 共混薄膜作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极,其扫描速率为 50 mV/s,电解质为 1 mol/L 的盐酸,测试电压范围为 -1.5 ~ +1.5 V.

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺导电活性分析

参考文献[11],当[AN]:[APS]的比值在 0.95~1 之间时,聚苯胺的产率和导电性都比较高.本文探讨不同浓度的掺杂剂十二烷基苯磺酸(DBSA)对聚苯胺导电性能的影响,结果如图 1 所示.

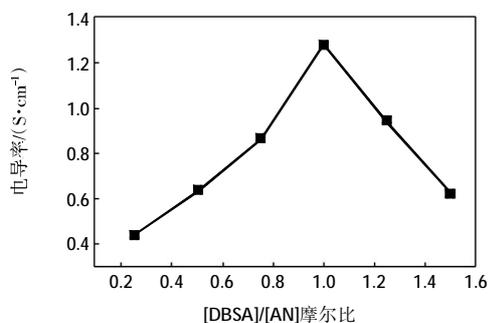


图 1 不同[DBSA]/[AN]摩尔比对 PANI 导电性能的影响
Fig.1 Conductivity of PANI in different molar rates of [DBSA]/[AN]

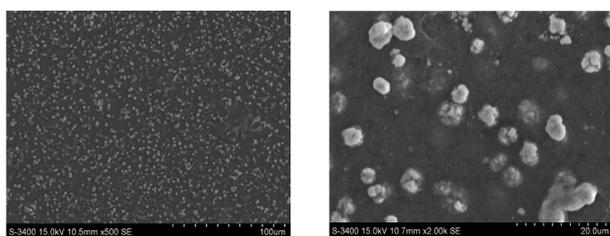
由图 1 可知,不同浓度的 DBSA 对聚苯胺的导电性有较大影响.在一定范围内,增加掺杂剂 DBSA 的浓度, PANI/PVA 复合材料的导电率成近似直线的增长趋势,当 [DBSA]/[AN] 比值超过 1.03 时,导电性急剧下降.可以得出:当 [DBSA]/[AN] 为 1.03 时,制得的 PANI/PVA 共混材料导电性最大,其导电率为 1.28 S/cm.

PANI 属于电子结构型导电高分子材料,其导电性大小主要是由共轭链中 π 键电子活性、掺杂剂 DBSA 形成的极化子、双极化子等载流子的数量以及从轨道中挣脱出来形成自由电子的难易程度决定的.

在DBSA 浓度较低时, 苯胺单体以 1-1 和 4-4 方式相连, 获得的偶氮副产物居多, 其产率和电导率均较低; 当 DBSA 不断增加时, 苯胺以 1-4 偶联方式相连, 形成很强的共轭结构, 持续的聚合反应使得聚苯胺分子链链长变长, 分子质量增加, 大分子链内和链间 π 的电子轨道重叠交错形成的低导电能带为载流子的转移和跃迁提供通道, 在外加能量的作用下, 产生电流, 表现出良好的导电性. 当 DBSA 增加到一定程度后, 再继续增加掺杂剂, 较强的氧化性使得聚苯胺的结构趋向于质子化的完全氧化态, 已形成的多链段共轭结构遭到破坏, 导电性随之降低.

2.2 PANI/PVA 共混薄膜的电镜扫描分析

图 2 所示为 PANI/PVA 共混膜的扫描电镜图.



(a) 500 倍 (b) 2 000 倍

图 2 PANI/PVA 共混薄膜的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of PANI/PVA blended membrane

由图 2 可知, 低倍镜下可观察到 PANI 颗粒均匀地分散在薄膜上, 没有发生团聚现象; 高倍镜下观察可以发现, 聚苯胺颗粒的形状近似圆形, 颗粒的直径大小约在 3-15 μm 左右, 没有发生团聚现象. 这可能是由于 PANI 分子链间作用力比较小, 不能提供团聚所需的最小分子链作用力, 从而使得聚苯胺均匀地分散在薄膜上.

2.3 PANI/PVA 共混薄膜的红外光谱分析

图 3 为 PANI/PVA 共混薄膜的 FT-IR 吸收光谱图.

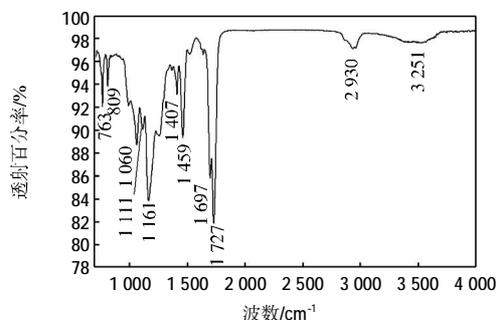


图 3 PANI/PVA 共混薄膜的 FT-IR 吸收光谱图

Fig.3 FT-IR spectrum of PANI/PVA blended membrane

由图 3 可见, PANI 的主要特征峰处于 1 459 cm^{-1} 和 1 697 cm^{-1} 附近, 分别对应的是 PANI 分子中醌环与苯环上的 C=C 伸缩振动峰和醌环上 C=N 伸展振动

峰; 1 407 cm^{-1} 是 C-N 伸缩振动吸收峰; 1 161 cm^{-1} 处的吸收峰呈现出稍宽的峰形, 可确认为 PANI 中 C-H 的平面弯曲振动产生的吸收峰; 1 111 cm^{-1} 和 1 060 cm^{-1} 附近对应的是 N=Q=N 类的电子吸收结构模式的伸缩振动吸收峰; 680-850 cm^{-1} 附近则是 1,4 取代苯环 C-H 平面外弯曲振动吸收峰. 同时, 从图 3 的曲线中还可以分别看到 2 930 cm^{-1} 和 3 251 cm^{-1} 处出现了 2 个较宽且平的峰值, 其对应的是 PANI 中的 N-H 伸缩振动吸收峰和脂肪烃的 C-H 伸缩振动吸收峰, 这些 PANI 峰值与参考文献[12]中阐述的比较接近. 由此可以得出: 本文合成的 PANI 颗粒处于可激发导电状态.

2.4 PANI/PVA 共混薄膜的热稳定性分析

图 4 所示为 PANI/PVA 复合材料在 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下的热失重分解过程, 表 1 列出了 PANI/PVA 复合材料在热分解过程中的相关指标.

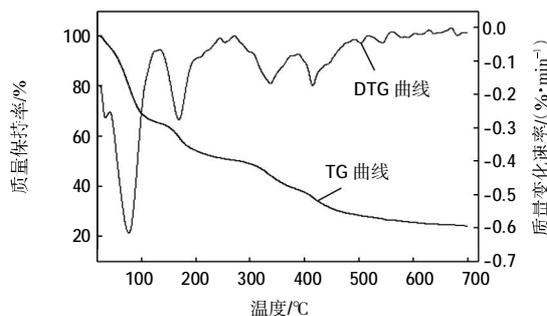


图 4 PANI/PVA 共混薄膜的 TG-DTG 曲线

Fig. 4 Curve of PANI/PVA blended membrane about thermal gravimetric analysis

表 1 聚苯胺共混材料 TG 曲线的特征参数

Tab.1 Parameters of TG curve of PANI blended material

试样	起始分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	最大热分解速率时温度/ $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$ 时残余量/%	700 $^{\circ}\text{C}$ 时残余量/%
PANI/PVA 共混薄膜	303	410	65	25

由图 4 可见, 热分解曲线失重现象相对比较明显, 这是由于 PANI/PVA 复合材料中含有乳化剂 PVA 和合成过程中未反应掉的试剂 DBSA, 曲线整体呈现阶段性的递减趋势. 由图 4 还可看出, TG 曲线的热分解过程与 DTG 曲线上的失重峰一一对应. 其热分解过程可分为 4 个部分: 第一部分是以水为主的失重阶段, 当温度升至 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 质量损失来源于去离子水以及分子间结合水的蒸发和少量助剂的挥发; 第二部分为乳化剂 PVA 热分解的失重阶段, 其分解温度大约在 140-180 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 此为 PVA 的脱水醚化过程, 继续升温, PANI 也因氧化作用发生少量失重; 第三部分主要为聚苯胺的热分解阶段, 升温至 301 $^{\circ}\text{C}$ 时, 聚苯胺由于

热分解作用产生明显的失重现象;第四阶段为碳化阶段,温度升至 598 ℃时,热失重曲线趋于平衡.

2.5 PANI/PVA 共混薄膜的循环伏安法分析

根据相关文献^[13]报道,颜色的明暗程度与薄膜厚度有关.薄膜太薄,显色不明显;薄膜太厚则其结构比较紧密,电极与离子之间的电子传递的机率降低,进而影响循环伏安法测试准确性.作为电致变色材料,PANI/PVA 共混薄膜的厚度在 20 μm 左右比较合适.图 5 所示为 PANI/PVA 共混薄膜通过电化学工作站测试获得的电致变色图片.由图 5 可见,PANI/PVA 共混薄膜在 -1.5 ~ +1.5 V 时的透明率差值还是相对明显的,变色快,色彩丰富,随着电位的增加,可依次展示出淡黄、蓝绿、蓝、绿、黄等不同的颜色.

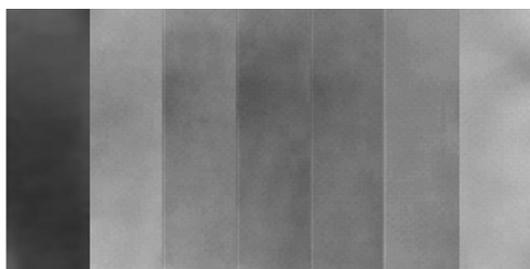


图 5 PANI 薄膜在 -1.5~1.5 V 电压范围之间的颜色变化

Fig.5 Images of PANI blended membrane in voltage between -1.5 V and +1.5 V

PANI/PVA 复合材料在 50、100 和 200 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线如图 6 所示.

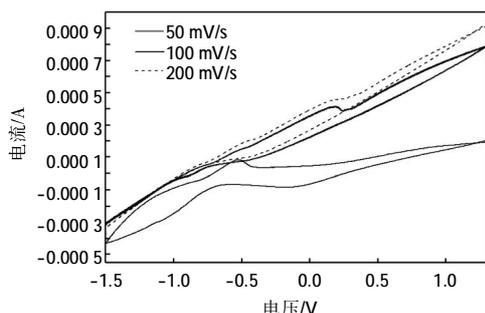


图 6 PANI/PVA 共混薄膜在不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig.6 CV curves of PANI/PVA blended membrane at different scan rates

由图 6 可见,不同扫描速率下 CV 曲线的走向基本一致,都出现了氧化峰,扫描速率 50 mV/s 下产生的峰值在 -0.55 V 附近,在 100 和 200 mV/s 的扫描速率下聚苯胺复合材料的循环伏安曲线的形状大体一致,特征峰分别出现在 0.21 V 和 0.24 V 处,氧化峰的电位随扫描速度的增加而增大,这表明扫描速度对聚苯胺

共混薄膜的电致变色效果产生影响.

3 结 论

在苯胺的乳液聚合过程中,掺杂剂 DBSA 的含量对 PANI 材料的导电性有一定影响,在单体与氧化剂摩尔比确定的情况下,得到的最佳合成条件为: $n_{\text{DBSA}}/n_{\text{AN}} = 1.03$,获得的电导率达到 1.28 S/cm.共混薄膜中 PANI 分散均匀,没有发生团聚现象,加之其良好的稳定性,适合做电致变色器件,循环伏安法的测试结果也证实了这一点.本研究对 PANI/PVA 共混材料的导电和电致变色性能进行了测试和分析,可为 PANI 电致变色器件的制备与组装提供依据,拓宽其应用范畴.

参考文献:

- [1] 牛微,毕孝国,孙旭东.电致变色机理的研究现状与发展[J].材料导报,2011,25(3):107-110.
- [2] 于良民,崔志洁,张志明,等.导电聚苯胺/TiO₂微/纳米球的制备及其结构表征[J].高分子学报,2010(11):1346-1350.
- [3] 刘丹丹,宁平,夏林.导电聚苯胺的研究进展及应用开发前景[J].合成材料老化与应用,2004(3):43-47.
- [4] 刘展晴.聚苯胺导电性能的研究进展[J].中国科技信息,2010(6):24-25.
- [5] 董子尧,李昕.电致变色材料、器件及应用研究进展[J].材料导报,2012,26(7):50-57.
- [6] 潘春跃,胡慧萍,马承银,等.苯胺乳液聚合条件的研究[J].应用化学,2000(5):491-494.
- [7] 刘兰,王晓川,钟发春,等.导电聚苯胺及其复合物乳液聚合研究进展[J].材料导报,2007,21(S3):328-330,341.
- [8] 于化江,武克忠,王庆飞,等.不同质子酸掺杂对苯胺电聚合速率影响的确定[J].河北师范大学学报:自然科学版,2008,32(1):64-67,84.
- [9] 黄彬,江奇,谢德钰,等.模板法制备聚苯胺空心微球材料及其电化学性能[J].功能材料,2011,42(1):144-147.
- [10] 周震涛,杨洪业,王克俭,等.聚苯胺的化学合成、结构及导电性能[J].华南理工大学学报:自然科学版,1996(7):72-77.
- [11] 潘春跃,胡慧萍,马承银,等.苯胺乳液聚合条件的研究[J].应用化学,2000,17(5):491-494.
- [12] 杨渊,刘小珍,宋玲玲,等.不同掺杂态聚苯胺的合成及其红外光谱的研究[J].上海应用技术学院学报:自然科学版,2007,7(1):18-22.
- [13] 张雪峰,杨绍利,李会容.薄膜厚度对 V₂O₅ 薄膜电致变色性能的影响[J].四川师范大学学报:自然科学版,2009,32(2):243-245.