

• 研究论文 •

强磁场作用对聚苯胺颗粒形貌及电性能的影响

段玉平* 刘顺华 管洪涛 温斌

(大连理工大学材料科学与工程系 大连 116023)

摘要 聚苯胺的聚合掺杂条件对其颗粒结构及其导电性能有着很大的影响. 本文在 10 T 强磁场的作用下用化学氧化溶液原位聚合法得到聚苯胺并观察充分聚合后聚苯胺的颗粒结构、形貌特征及与其形成复合材料的电性能. 实验表明, 在没有强磁场作用下掺杂聚苯胺颗粒呈现礁石状, 而强磁场作用下的原位聚合聚苯胺颗粒呈现直径大约 50 nm 的棒状, 但其复合材料的电阻率与没有强磁场相比高出 3 个数量级; 本征态聚苯胺在强磁场下再掺杂得到 20~30 nm 的球状颗粒, 其复合材料电阻率却降低 1 个数量级. 分析认为这主要由于强磁场对聚苯胺晶粒的取向作用以及强磁场对聚合掺杂过程的影响所致.

关键词 聚苯胺; 强磁场; 颗粒形貌; 取向; 体电阻率

Effects of High Magnetic Field on Grain Shape and Electrical Conductivity of Doped Polyaniline

DUAN, Yu-Ping* LIU, Shun-Hua GUAN, Hong-Tao WEN, Bin

(Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023)

Abstract Conditions of polymerization and doping have great influence upon the grain shape and electrical performance of doped polyaniline (PA). In this paper, doped PA was obtained by chemical oxidation *in-situ* polymerization process in high magnetic field (HMF) and the grain structure and shape were studied by TEM and electrical performance of doped polyaniline composite. The results indicated that the grain shape of *in-situ* polymerized PA in HMF of 0 T was irregular reef-like, and that in HMF of 10 T was open-ramified rod-like with diameter of 50 nm, but the volume resistivity of the composite was about 3 order greater than that of the doped PA composite at 0 T. The grain shape of secondary doped PA at 10 T was changed to spherical structure about 20~30 nm in diameter, and the volume resistivity of its composite was about 1 order less than that of the doped PA composite at 0 T. It was thought that the reason for different grain shape and the electrical conductivity was anisotropic diamagnetic susceptibility of doped PA and orientations and the influence of the HMF on the polymerization and doping.

Keywords polyaniline; high magnetic field; grain shape; orientation; volume resistivity

由于聚苯胺具有多样的结构, 独特的掺杂机制、电学和光学性能, 良好的环境稳定性以及广泛的应用潜力等优点, 成为导电聚合物研究的热点^[1-3]. 而在有关聚苯胺的研究中, 其聚合过程中颗粒的结构备受关注, 如导电聚苯胺纳米粒子^[1,4,5]、聚苯胺颗粒的纳米管结构^[6]、

聚苯胺纳米纤维^[7,8]等. 聚苯胺颗粒减小到纳米级时, 由于其较小的尺寸可能会使其更为有效地掺杂, 增强链内和链间的相互作用, 提高结晶度^[1], 也能在形成复合材料过程中产生纳米效益, 更有效地分散在基体当中. 因此, 可能会具有一些特异的电学、光学性能等, 有望在

* E-mail: dyping@sohu.com; Tel: 13704092379.

Received October 25, 2004; revised March 15, 2005; accepted May 24, 2005.

国家自然科学基金(No. 50402025)资助项目.

电学、光学、电磁防护以及相关的纳米光电子器件上获得广泛的应用^[1]. 通常情况是通过控制聚合温度^[9]、胶束大小以及介质组分^[11]等方法来实现粒子的纳米化.

强磁场在材料学中的应用已经引起了很多学者的关注, 并且进行了大量探索性实验和理论研究. 例如, 强磁场作用下原子密度的各向异性特征^[10]、强磁场对材料相变的影响研究^[11]以及在强磁场下用催化法制备纳米新金刚石粉的探索^[12]等等. 早在 1985 年 Maret 等就报道过有关聚合物在强磁场中的取向行为的研究^[13], Mogi^[14]和 Goto^[15]等也分别报道过有关强磁场对聚苯胺化合物影响的研究报告. 他们主要针对强磁场对电化学法沉淀聚苯胺薄膜的影响和强磁场对侧链为液晶基团的聚苯胺化合物的取向行为的研究, 并没有考察聚苯胺在强磁场下聚合时的取向行为. 本文在苯胺/氧化剂/质子酸/溶剂中用化学氧化溶液聚合合法合成聚苯胺的基础上, 在聚合过程中外加 10 T 的强磁场来观察对聚苯胺颗粒形貌以及与其形成复合材料电性能的影响, 并与未加强磁场作用做了对比分析.

1 实验方法

1.1 本征态及掺杂态聚苯胺(PAn)的合成

用 1 mol/L 的盐酸溶液与苯胺按一定比例混合, 同时用玻璃棒在加入蒸馏水时开始搅拌, 然后将一定质量的过硫酸铵饱和溶液慢慢滴入上述混合溶液中, 在 15 °C 左右聚合 12 h. 将产物用过滤漏斗在真空抽滤瓶下依次用浓度为 15% 的氨水、去离子水进行多次洗涤, 直至滤液为无色, 最后将产物保持在 60 °C 下干燥, 得到本征态 PAn 粉末. 取部分合成本征态 PAn 粉末干燥前的产物与 1 mol/L 的盐酸溶液在室温下混合并不断搅拌反应 12 h. 反应产物用去离子水洗涤多次后在上述条件下干燥, 得到掺杂态聚苯胺粉末.

1.2 强磁场下掺杂态聚苯胺的合成

用 1 mol/L 的盐酸溶液与苯胺按一定比例混合均匀, 加入特制的聚苯胺聚合反应试管内, 然后放入强磁场发生器中(强磁场发生器为日本进口 JMT100 型). 同样用 1 mol/L 的盐酸溶液与过硫酸铵氧化剂制成饱和溶液后, 倒入事先固定于强磁场发生器上的滴定管中. 开启强磁场发生器将过硫酸铵饱和溶液慢慢滴入苯胺混合溶液中反应 3 h 并用玻璃棒不断搅拌. 关闭强磁场, 在 15 °C 静置 8 h 后用丙酮和蒸馏水洗涤多次, 然后在 60 °C 下烘干, 研磨得样品.

1.3 本征态聚苯胺在强磁场下再掺杂

将事先合成的本征态聚苯胺粉末与 1 mol/L 的盐酸溶液在室温下均匀混合并在强磁场中反应 3 h. 关闭强磁场, 在 15 °C 静置 8 h 后用丙酮和蒸馏水洗涤多次后在上述条件下干燥后研磨, 同样得到掺杂态聚苯胺粉末.

1.4 电性能的测量

试样采用 GMS331D 型液体硅橡胶作为基胶, 将合成的掺杂态聚苯胺研磨成粉末, 作为导电填料与基胶按重量份数 50 : 100 的比例在混炼机中混合后, 分别制成厚度为 2 mm, 尺寸分别为 20 mm × 100 mm 各三个试样待测, 作后将其三个数值取平均值. 体电阻率采用 GB2439-81 测试方法进行测试.

2 结果与讨论

2.1 不同掺杂态聚苯胺颗粒形貌分析

对未加强磁场下掺杂态聚苯胺和在强磁场作用下掺杂态聚苯胺的颗粒形貌进行 TEM 分析, 发现颗粒形貌有很大区别, 如图 1 所示. 对于一般掺杂(未加强磁场), 我们从图 1(c)可以看出, 聚苯胺颗粒形貌呈现礁石状, 由一些不规则的微粒团聚而成. 在聚苯胺聚合过程

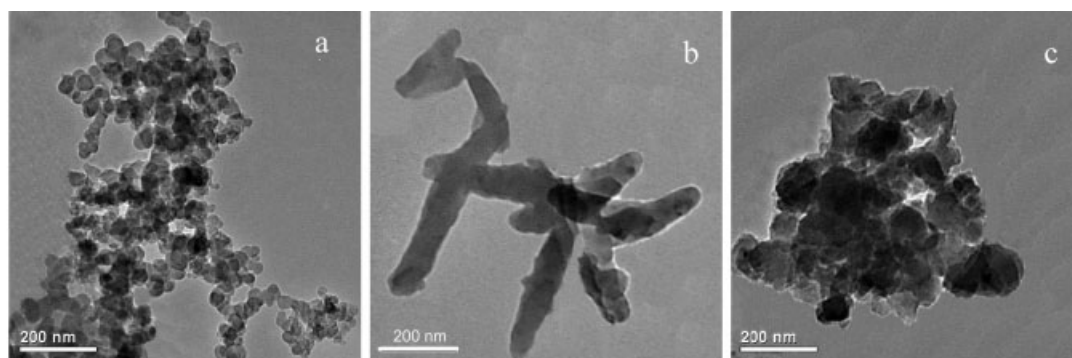


图 1 不同掺杂态聚苯胺颗粒形貌 TEM 照片

Figure 1 TEM images of different doped-PA

(a) Secondary doped PAn in 10 T; (b) *in-situ* doped PAn in 10 T; (c) *in-situ* doped PAn in 0 T

中外加强磁场, 聚苯胺颗粒形貌由一些直径大约为 50 nm 的纳米条状组成, 如图 1(b)所示. 如果我们对本征态聚苯胺在强磁场下进行再掺杂, 由图 1(a)看出, 颗粒呈现球状, 直径大约 20~30 nm.

2.2 强磁场对掺杂态聚苯胺的影响

2.2.1 磁场中的不同聚苯胺分子结构分析

由于有机高分子具有各向异性抗磁磁化率, 因此在强磁场中有着显著的取向作用. 较大的高分子链的磁化率各向异性一般来说较分子链更为明显. 所以氧化态聚苯胺受到的磁场影响较大^[14]. 下面分析聚苯胺聚合及其掺杂过程中所受磁场的作用.

按照 MacDiarmid 提出的结构模型, 本征态聚苯胺的各种结构形式可以统一用图 2 表示^[16]:

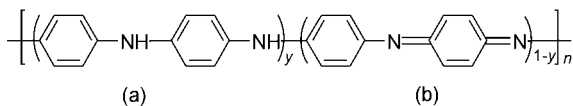


图 2 本征态聚苯胺的分子结构(结构模型)

Figure 2 The molecular structure model of polyaniline

(a) Reduced unit; (b) oxidized unit

在图 2 所示的结构模型中可知, (1)聚苯胺链结构中的还原单元是“苯-苯”连续形式, 氧化单元是“苯-醌”交替形式; (2)聚苯胺可以看成是苯二胺单元和醌二亚胺单元的共聚物, 随着这两个单元比例的不同, 聚苯胺显示出各种各样的氧化状态^[17]. 其中 $y(0 \leq y \leq 1)$ 用于表征聚苯胺的氧化-还原程度, n 为结构单元数(聚合度). 随着结构式中 y 值在 0~1 之间任意变化, 聚苯胺的结构变化多样. 典型的结构形式有三种: $y=1$, $y=0$, $y=0.5$, 它们是可以稳定存在的聚苯胺的氧化态. 当 $y=1$ 时, 聚苯胺为完全还原型的全苯式结构(leucoemeraldine); 当 $y=0$ 时, 聚苯胺为完全氧化型的“苯-醌”交替结构(pernigraniline); 当 $y=0.5$ 时, 即氧化单元数和还原单元数相等时, 为苯醌比为 3:1 的半氧化半还原结构(emeraldine base). 在上述可稳定存在的氧化态中, 只有中间氧化态聚苯胺($y=0.5$)才能通过掺杂发生从绝缘态到导电态的突变, 而在其它氧化态下电导率的跃迁程度变化不大^[18]. 由以上分析表明, 掺杂态聚苯胺分子结构式中 y 值越小, n 值越大, 受磁场的取向性越强.

聚苯胺的掺杂态结构中除了氧化和还原单元外, 有人提出极化子晶格模型^[17], 如图 3 所示, 该模型认为导电聚苯胺中存在带电的极化子, 电荷分布在芳环及 N 原子上. 这些极化子更增强了聚苯胺分子链在磁场中的取向性.

2.2.2 FT-IR 分析

图 4 是三种不同掺杂态聚苯胺的 FT-IR 图谱. 典型

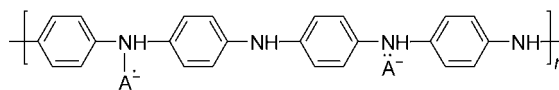


图 3 掺杂态聚苯胺的极化子晶格模型

Figure 3 The polaron lattice model of doped polyaniline

A^- 为对阴离子(A^- is counter-anion)

强吸收峰都出现在 800, 1152, 1306, 1492 和 1572 cm^{-1} 附近, 分别代表二取代苯 C—H 面外弯曲振动, 苯环面外弯曲, C—N 伸缩振动以及苯环的两个强的特征吸收峰. 可以看出, 强磁场对掺杂态聚苯胺分子基本结构的影响很小.

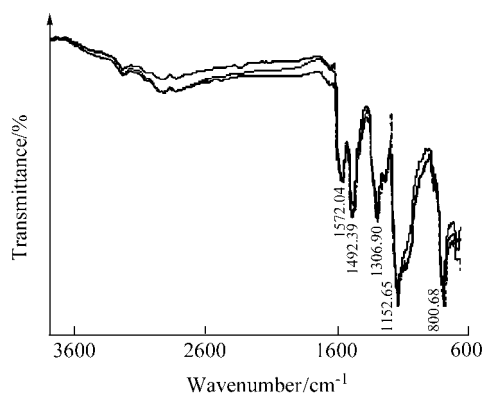


图 4 不同掺杂态聚苯胺的 FT-IR 分析

Figure 4 FT-IR spectra of different doped-PAN

2.2.3 强磁场对掺杂态聚苯胺晶粒生长的影响

从图 1(b)中可以看出, 在强磁场的作用下用化学氧化溶液原位聚合法得到的聚苯胺颗粒呈现棒状, 与图 1(c)中没有强磁场作用有着较大的区别. 这充分证明了强磁场在材料制备过程中显著的宏观取向作用. 这是因为聚苯胺等有机高分子具有各向异性抗磁磁化率, 不同轴向在强磁场中受到的磁化能不同^[13], 晶体在不同轴向上受到的磁化能差值足够大时, 就促使晶体旋转, 直到晶体所受磁化能最小的位置(即平衡位置)为止, 从而形成取向. 由于聚苯胺所具有的各向异性抗磁磁化率, 晶粒发生取向生长的方向很可能沿着垂直于磁场方向, 而在平行于磁场方向上对晶粒的生长有着抑制作用. 随着晶体长大, 晶体间的机械作用会阻碍磁取向进一步发展^[19]. 另外根据上面提到的掺杂态聚苯胺结构可知, 掺杂态导电聚苯胺中存在带电的极化子和分布电荷的苯环和氮原子, 这些带电的极化子分子会被强磁场强制其形成一个优先生长方向, 从而使材料在形核长大过程中就按照某个方向优先生长形成取向, 没有旋转取向过程^[10,19]. 当本征态聚苯胺用 1 mol/L 的盐酸溶液在强磁场作用下进行再掺杂后, 颗粒形貌却变成了球状, 与前

两者相比发生了很大的变化. 这是因为在聚苯胺再掺杂过程中主要是分子结构的氧化还原反应以及带电极化子的形成, 不再有晶核的长大过程. 所以在强磁场旋转取向的作用下, 使得原来颗粒分散成更小的纳米球粒, 这些粒子沿着磁场取向的方向松散地堆积成链状.

2.3 TGA 分析

从图5可以看出, 强磁场对试样TGA曲线的变化规律影响比较小. 在样品发生热分解之前, 都经过比较小的失重过程: 一个是从开始加热到 130 °C 间的失重, 这主要是因为样品中部分吸附水和少量溶剂的脱除引起的; 另一个是从 130~220 °C 左右之间的失重, 可能由于样品中起掺杂作用的部分 HCl 从非晶相脱除引起的. 在大约 150 °C 是掺杂态聚苯胺发生玻璃态转变的温度, 当在此温度附近或超过此温度时, 非晶相自由体积的增加使得分子链能较容易地移动, HCl 等就会更容易地从非晶相中脱除^[20]. 当温度超过 220 °C 时聚苯胺分子链开始发生热分解而产生大幅度失重. 从图中还可以看出, 当超过 150 °C 时, 未经强磁场作用的掺杂态聚苯胺失重曲线斜率较大, 热分解较快, 说明强磁场对聚苯胺有热稳定效应.

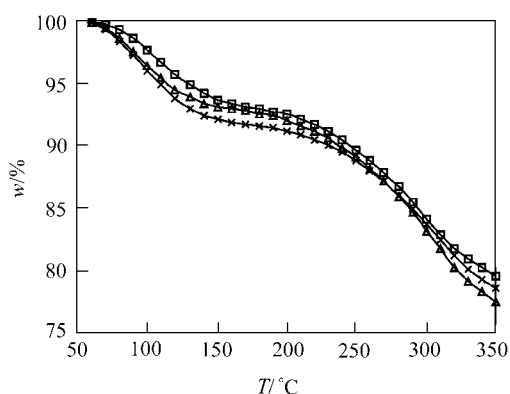


图5 不同掺杂态下 PAN-HCl 样品的 TGA 曲线

Figure 5 TGA curves of different PAN-HCl in high magnetic field

□—Secondary doped PAN in 10 T; ×—*in-situ* doped PAN in 10 T; △—*in-situ* doped PAN in 0 T

2.4 不同掺杂态聚苯胺的导电特性

按上述 1.4 节中所述测试方法测量电压、电流后根据电阻率的计算公式^[21] $\rho_v = R\delta d/L$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) 计算出试样的体电阻率(测试结果见表1). 式中: R 为被测试样的电阻值(Ω); δ 为被测试样的厚度(mm); d 为被测试样的宽度(mm); L 为被测试样的长度(mm).

从表中测量体电阻率结果看出, 在 10 T 强磁场下直

表1 电阻率测试结果

Table 1 Test result of the electrical resistivity			
不同填料试样	电流/ μA	电压/V	电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$
10 T 掺杂 PAN	1.465	9.326	1.372×10^6
0 T 掺杂 PAN	12.232	0.0975	1.689×10^3
10 T 再掺杂 PAN	2.355×10^2	0.318	2.701×10^2

接聚合出来的掺杂态聚苯胺虽然颗粒相貌发生了较大的变化, 但电阻率较没有强磁场高出三个数量级, 而在 10 T 强磁场下再掺杂所得的聚苯胺电阻率却较没有磁场降低了一个数量级. 这主要是由于影响其电性能主要有两个因素: 一是聚苯胺颗粒结构. 颗粒的大小在很大程度上影响聚苯胺在复合材料中的分散性. 颗粒越小, 在复合材料内部越容易分散, 导电链越容易形成; 二是聚苯胺的掺杂因素. 聚苯胺的聚合掺杂条件将直接影响到掺杂效果进而影响到颗粒本身的导电性, 这是影响复合材料电性能的主要因素, 此时颗粒结构的影响就要小的多. 从 2.2.1 可知, 在强磁场作用下, 聚苯胺分子结构中 y 值越小的受到的磁场取向性越强. 而且只有中间氧化态聚苯胺($y=0.5$)才能通过掺杂发生从绝缘态到导电态的突变, 而在其他氧化态下电导率的跃迁程度没有这么大. 所以我们分析可知很可能在强磁场作用下, 中间氧化态聚苯胺分子结构所占的比例较小, 从而影响到其导电性能. 当本征态聚苯胺用 1 mol/L 的盐酸溶液在强磁场作用下进行再掺杂后, 颗粒相貌变成了球状, 而且电阻率明显下降. 这是因为在聚苯胺再掺杂过程中主要是分子结构的氧化还原反应以及带电极化子的形成, 不再有聚合过程的晶核长大过程. 所以颗粒本身导电性与没有强磁场下相比变化不大, 使复合材料电阻降低的主要因素是聚苯胺纳米球状颗粒在复合材料中容易形成很好的导电通路.

3 结论

由以上分析可知, 由于聚苯胺各向异性抗磁化率的存在, 强磁场在其聚合过程中形成明显的取向作用, 强制其在形核长大过程中就按照某个方向优先生长, 从而使得化学氧化溶液原位聚合法得到的聚苯胺颗粒呈现纳米棒状, 而没有磁场作用下原位聚合得到的聚苯胺颗粒呈现不规则的礁石状. 但是由于在聚合过程中受强磁场作用的影响, 即使颗粒结构形成纳米棒状, 其导电性能也比没有强磁场降低很多. 本征态聚苯胺在强磁场作用下再掺杂时, 由于强磁场的旋转取向作用使得聚苯胺颗粒变成了纳米球状颗粒, 与此结构形成复合材料的电阻率明显降低.

References

- 1 Li, X.-G.; Wang, J.; Huan, M.-R. *China Plast. Ind.* **2003**, *31*(12), 1 (in Chinese).
(李新贵, 王健, 黄美荣, 塑料工业, **2003**, *31*(12), 1.)
- 2 Dhawan, S. K.; Singh, N.; Rodrigues, D. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2003**, *4*(2), 105.
- 3 Ren, B.; Huan, H.; Liu, S.-Q.; Yu, C. *J. Mater. Sci. Eng.* **2003**, *21*(6), 833 (in Chinese).
(任斌, 黄河, 刘少琼, 余成, 材料科学与工程学报, **2003**, *21*(6), 833.)
- 4 Oh, S. G.; Im, S. S. *Curr. Appl. Phys.* **2002**, *2*(4), 273.
- 5 Tang, Z.-Y.; Liu, S.-Q.; Wang, Z.-X.; Dong, S.-J.; Wang, E.-K. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*(1), 32.
- 6 Long, Y.-Z.; Chen, Z.-J.; Zhang, Z.-M.; Wan, M.-X.; Zheng, P.; Wang, N.-L. *Acta Phys. Sinica.* **2003**, *51*(1), 175 (in Chinese).
(龙云泽, 陈兆甲, 张志明, 万梅香, 郑萍, 王楠林, 物理学报, **2003**, *51*(1), 175.)
- 7 Huang, M.-R.; Li, X.-G.; Zeng, J.-F.; Zhang, W. *Modern Chem. Ind.* **2002**, *22*(12), 10 (in Chinese).
(黄美荣, 李新贵, 曾剑峰, 张炜, 现代化工, **2002**, *22*(12), 10.)
- 8 Liu, W.-J.; Shen, J.-R. *J. Text. Res.* **2000**, *21*(4), 224 (in Chinese).
(刘维锦, 沈家瑞, 纺织学报, **2000**, *21*(4), 224.)
- 9 Stejskal, J.; Špírková, M.; Riede, A.; Helmstedt, M.; Mokreva, P.; Prokeš, J. *Polymer* **1999**, *40*(10), 2487.
- 10 Mazzolo, A.; Zérah, G. *Phys. Lett. A* **1998**, *250*, 408.
- 11 Joo, H. D.; Kim, S. U.; Shin, N. S.; Koo, Y. M. *Mater. Lett.* **2000**, *43*, 225.
- 12 Wen, B.; Li, T. J.; Zhang, X. G.; Dong, C.; Yao, S.; Cao, Z. Q.; Wang, D. H.; Ji, S. H.; Jin, J. Z. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*(23), 2361 (in Chinese).
(温斌, 李挺举, 张兴国, 董闯, 姚山, 曹志强, 王德和, 季首华, 金俊泽, 化学学报, **2004**, *62*(23), 2361.)
- 13 Herlach, F. *Strong and Ultrastrong Magnetic Fields and Their Applications*, Springer-Verlag, Berlin, **1985**, pp. 143~204.
- 14 Mogi, L. *Phys. B* **1996**, *216*(3~4), 396.
- 15 Goto, H.; Akagi, K.; Itoh, K. *Synth. Met.* **2001**, *117*, 91.
- 16 Yu, H.-Z.; Chen, M.-G.; Huang, H. *J. South China Univ. Technol. (Nat. Sci. Ed.)* **2003**, *31*(5), 21 (in Chinese).
(於黄中, 陈明光, 黄河, 华南理工大学学报(自然科学版), **2003**, *31*(5), 21.)
- 17 Yin, J.-H.; Mo, Z. S. *Contemporary Polymer Physics (I)*, Science Press, Beijing, **2001**, pp. 310~325 (in Chinese).
(殷敬华, 莫志深, 现代高分子物理学(上), 科学出版社, 北京, **2001**, pp. 310~325.)
- 18 Lu, M.; Wu, Y.-H.; Jiang, H.-X.; Li, Y. *Funct. Mater.* **1998**, *29*(5), 483 (in Chinese).
(陆珉, 吴益华, 姜海夏, 李勇, 功能材料, **1998**, *29*(5), 483.)
- 19 Wang, H.; Ren, Z.-M.; Jiang, G.-C. *Mater. Sci. Eng.* **2001**, *19*(2), 119 (in Chinese).
(王晖, 任忠鸣, 蒋国昌, 材料科学与工程, **2001**, *19*(2), 119.)
- 20 Abell, L.; Pomfret, S. J.; Adams, P. N.; Monkman, A. P. *Synth. Met.* **1997**, *84*(1~3), 127.
- 21 Cai, Y.-S. *Chin. Instrum. Meter.* **1995**, (5), 30 (in Chinese).
(蔡燕莎, 中国仪器仪表, **1995**, (5), 30.)

(A0410258 LI, L. T.; LING, J.)