

# 聚苯胺导电复合膜研究进展

赵立群<sup>1,2</sup> 李刚<sup>1</sup> 田波<sup>1</sup> 谷雅欣<sup>1</sup> 翟玉春<sup>2</sup>

(1. 沈阳化工学院材料科学与工程系, 沈阳 110021; 2. 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

**摘要:** 将力学性能好的基质与聚苯胺相复合制备聚苯胺导电复合膜是对聚苯胺改性的重要方法之一。介绍了聚苯胺导电复合膜的主要制备方法, 包括机械共混法、溶液共混法、电化学生成法、现场乳液聚合、现场原位聚合和现场吸附聚合。综述了聚苯胺导电复合膜在防静电材料、电磁屏蔽材料、敏感元器件、电致变色材料、可充电电池、分子级电路等方面的应用。

**关键词:** 聚苯胺; 导电复合膜; 合成; 应用

中图分类号: TQ316.6; O631.23

文献标识码: A

## Research advances of polyaniline conductive composite film

ZHAO Li-qun<sup>1,2</sup>, LI Gang<sup>1</sup>, TIAN Bo<sup>1</sup>, GU Ya-xin<sup>1</sup>, ZHAI Yu-chun<sup>2</sup>

(1. Department of Material and Engineering, Shenyang Chemical Institute, Shenyang 110021, China;

2. Institute of Material and Metallurgy, Northeast University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** Preparing a conductive composite film through compounding of polyaniline and substrates with good mechanical behavior is an important method of polyaniline modification. Preparation methods including mechanical blending, liquid blending, electrochemical synthesis, latex polymerization, in-situ polymerization and adsorption polymerization are introduced. Applications of polyaniline composite film in electrostatic materials, electromagnetic shielding materials, sensors, electrochromic materials, rechargeable batteries and molecular-level circuits are also reviewed.

**Key words:** polyaniline; conductive composite film; preparation; application

聚苯胺(PAn)在空气中有良好的稳定性、较高的电导率、较低的成本及结构的多样化、特殊的掺杂机制等,是最具应用前景的导电高聚物之一。但是,由于分子间的强烈作用和高刚性链,处于导电态的掺杂聚苯胺几乎不溶于任何溶剂,加热直至分解仍不熔融,综合力学性能较差,无法用传统方法直接成型加工,这在很大程度上限制了它的应用<sup>[1]</sup>。而将力学性能好的基质与聚苯胺复合制备聚苯胺导电复合膜,是对聚苯胺改性的重要方法之一。

## 1 主要制备方法

### 1.1 机械共混法

机械共混法是类似于将导电金属如银粉、铜粉、导电炭黑等加入到聚氯乙烯、硅橡胶等高聚物基质材料中,制备传统型复合导电高分子材料的方法<sup>[2]</sup>。

例如,将化学法合成的导电聚苯胺粉末分别与聚氯乙烯、ABS机械共混,制备聚苯胺导电复合材料<sup>[3]</sup>;聚苯胺与天然橡胶机械共混制备电极材料<sup>[4]</sup>等。用导电聚合物作为导电填料制备导电复合膜在应用性能和成本上逊于以导电炭黑为填料制备的材料。

### 1.2 溶液共混法

溶液共混法是指借助溶剂的作用,使聚苯胺与基质材料共混,通过溶液浇注制膜。如以二甲苯为溶剂,N-十八烷基取代聚苯胺与乙烯-乙酸乙烯共聚物(乙酸乙烯基的质量分数为20%)进行溶液共混,制备复合膜,这两种物质具有极好的相容性<sup>[6]</sup>。

但是,所用的聚苯胺一般要通过化学法改善其在溶剂中的可溶解性。这将提高聚苯胺复合膜的制备成本。

收稿日期:2001-10-26

基金项目:沈阳市科委自然科学基金(沈科发[2000]70号)及沈阳化工学院科研基金资助项目

作者简介:赵立群,女,1963年生,副教授,在职博士生,主要从事功能高分子材料的合成及应用研究;翟玉春,男,1946年生,教授,博士生导师,主要从事无机材料及复合材料的合成及应用研究。

### 1.3 电化合成法

用电化合成法制备聚苯胺导电复合膜,可采用动电位法、恒电流法和恒电位法等。

将苯胺用动电位法在丁腈橡胶(NBR)上接枝,可获得具有电化学流活性的导电复合材料<sup>[4,7]</sup>。此种复合材料的韧性优于纯 NBR。

但是用电化学法合成导电聚苯胺复合膜受到制备物质质量的限制,只能得到较小面积的膜材料,难于达到实用要求。

### 1.4 现场乳液聚合法

现场乳液聚合法是将单体在溶有基质材料的乳液中进行聚合,使聚合与复合同步完成,以制备聚苯胺导电复合膜。

在 15~20℃下,以十二烷基苯磺酸(DBSA)做乳化剂和掺杂剂,苯胺(浓度为 0.2 mol/L)在溶有苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)的有机溶剂中进行乳液聚合 24 h,可制备 PAn/SBS 导电复合材料。该复合材料呈典型热塑性弹性体特征,可热塑成型或溶液加工<sup>[9~11]</sup>。以易加工的丙烯酸丁酯-苯乙烯-丙烯酸羟乙酯共聚物为基质,在乳液中通过氧化聚合也可得到性能良好的聚苯胺导电复合膜。这种方法可用于制备大面积的聚苯胺导电复合膜,但是乳化剂的加入往往给复合膜导电性能带来一定的影响<sup>[7]</sup>。

### 1.5 现场原位聚合法

现场原位聚合法是将苯胺单体先溶胀到柔性链高聚物基质中,然后用化学氧化(或电化学氧化)的方法使单体在基质中就地聚合,形成聚苯胺导电复合材料<sup>[12~16]</sup>。

以加工性能良好的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)橡胶为基质,在溶液中加入适量交联剂,在一定反应条件下使 SIS 适度交联,然后加入苯胺单体、氧化剂及其他助剂,在酸性条件下使苯胺单体于适度交联的 SIS 基质中现场原位聚合,可制备具有互穿网络(IPN)结构的聚苯胺导电复合膜。该法具有溶剂用量少、操作简单、基质与苯胺单体复合均匀等优点<sup>[12]</sup>。

同样,采用气固相化学氧化原位聚合法制备聚苯胺/聚乙烯醇导电复合膜,是一种经济、简便的方法,它可以克服溶液化学氧化法带来的后处理复杂、试剂消耗量大的缺点<sup>[13,14]</sup>。

在此,高聚物基质的选择及其适度交联是获得聚苯胺导电复合膜良好力学性能的关键。

### 1.6 现场吸附聚合法

该方法是在非导电聚合物基质上吸附苯胺单体,然后使之在基质上聚合,从而得到聚苯胺导电复合材料。

例如,利用化学氧化现场吸附聚合法可制备性能优良的聚苯胺/聚乙烯醇导电复合膜<sup>[14]</sup>;在室温、常压下,将苯胺单体吸附在极性纤维表面进行氧化聚合,可制备聚苯胺导电复合纤维<sup>[15]</sup>。

## 2 应用进展

本征态的聚苯胺不具导电性,而经酸掺杂后,其电导率可高达  $10^{-2} \sim 10$  S/cm,掺杂态的聚苯胺由于其链的高刚性及强烈的分子间作用力,使它的溶解性差,只能部分溶于几种价格较昂贵的有机溶剂(如 *N*-甲基吡咯烷酮)或强腐蚀性溶剂(如浓硫酸)中,这极大的限制了它的推广应用。制备聚苯胺导电复合膜是对聚苯胺的一种重要改性方法,它是将具有优良力学性能的基质与聚苯胺相复合,从而得到力学性能良好和电学性能优良的导电复合膜,并进行推广应用。

### 2.1 防静电材料

静电给人们的日常生活带来了诸多不便,如导致织物起球、吸尘,易起静电火花导致火灾等。为了防止静电的产生,可以利用聚苯胺复合材料的导电性质,将静电导出。如 1991 年,国外几家公司联合推出的聚苯胺与热塑性聚酯的共混物,可用于抗静电、电磁屏蔽材料等方面。这种材料的优良导电性、机械性能和易加工性,都是其他导体所无法比拟的。美国 UNIAx 公司利用有机磺酸掺杂的聚苯胺和商用高聚物进行共混,可制备各种颜色的抗静电地板。另外,科学家最近经反复试验,制成了一种水溶性聚苯胺水乳液,它可用作防腐和防静电涂料。在日本,还制造了一种透明的聚苯胺防静电涂层,并用于 4 MB 的软盘上,效果非常好。

### 2.2 电磁屏蔽材料

目前,随着电器产品的增多,电磁辐射和电磁干扰日益成为一种严重的社会危害因素,如电脑、微波炉、电视机等发出的电磁辐射容易对人体造成伤害;在航空及各种其他领域,电子元件易受雷电、电磁的干扰等。为了使电子产品能够安全可靠地工作,就需要对其进行电磁屏蔽。导电高聚物是理想的电磁屏蔽材料,国外关于电磁屏蔽的导电高聚物的研究已取得了一些实质性的进展。如在不同频率下电导率可达  $3 \times 10^{-3}$  S/cm 的聚酰胺-聚苯胺复合材

料<sup>[17]</sup>,聚苯胺复合纤维的电磁屏蔽研究<sup>[18]</sup>等。由于导电高分子材料的厚度、密度及电导率可进行调整,从而使它在应用方面灵活可变,作为电磁屏蔽材料具有很大的应用前景。

### 2.3 敏感元器件

利用聚苯胺的掺杂和反掺杂可逆反应可制备聚苯胺传感器。聚苯胺在碱性条件下发生反掺杂反应,电导率急剧下降;而在酸性条件下则发生掺杂反应,电导率也随之急剧增加。另外,利用聚苯胺膜电导率受温度、气体影响发生急剧、重复性变化的特点,可制备温度或气体的敏感器<sup>[19]</sup>。聚苯胺的电导率随着溶液中 pH 值变化而变化,所以也可用于检测溶液 pH 值的变化。

### 2.4 电致变色材料

导电聚苯胺在掺杂与反掺杂的过程中伴随有颜色的变化,并且在可见光波长范围内具有较高的吸收系数,所以聚苯胺导电复合物可用于电致变色材料方面。这种材料可望被用于新型的广告显示、仪器仪表的显示及复印机上。它具有视觉宽广、有记忆功能(电去掉后仍能保留原颜色)、易于薄膜化和大面积化等优点。

### 2.5 可充电电池

聚苯胺具有导电性和电化学可逆性,可用作充电电池的电极材料。由于导电聚合物重量轻、易成膜,所以有希望制成轻量、小体积、大功率塑料二次电池,可以反复充电使用。目前已有 PAn 的二次电池工业化,但是这种二次电池尚存在容量低、自放电等问题。

### 2.6 分子级电路

聚苯胺等共轭导电聚合物具有较大的三阶非线性光学系数( $10^{-12} \sim 10^{-9}$ esu,  $1\text{esu} = 10^{-9}\text{C}$ ),且响应快速( $10^{-13}\text{s}$ ),因而可用于分子级电路方面。如将聚苯胺用于计算机中加法器和乘法器的逻辑电路开关、分子开关的联接线等。在未来的发展中,采用小尺寸大容量的有机导电高分子代替硅芯片无疑会极大地促进计算机领域的迅猛发展。

### 2.7 其他应用

聚苯胺复合材料除了用于以上这些领域之外,还可用于防蚀材料方面<sup>[19]</sup>,如用于防蚀涂料,与现有涂料相比,具有防锈效果好、无重金属污染、后处理简单等优点。聚苯胺与聚酰亚胺或环氧树脂掺杂后有很好的防蚀效果,可应用于微电子包装及电子

元件封装材料。另外,聚苯胺导电复合膜还应用于电子膜、光电池、光发射二极管、电容器及光控开关等方面<sup>[20,21]</sup>。

### 参考文献

- [1] Cvetko B F, Brangs M P, Burford R P, et al. Structure, strength and electrical performance of conducting polypyrroles [J]. *J Mater Sci*, 1988, 23: 2102 ~ 2106
- [2] 朱树新, 顾振军. 导电高分子材料 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981
- [3] 曾幸荣, 张淳, 王子林, 等. 聚苯胺/热塑性塑料复合材料的制备及其性能研究 [J]. *塑料工业*, 1995(2): 10 ~ 13
- [4] 马永梅, 过俊石, 谢洪泉, 等. 导电聚合物/橡胶复合材料 [J]. *合成橡胶工业*, 1996, 19(4): 244 ~ 247
- [5] Tassi E L, Paoli M A. A conductive and electroactive elastomer. A polyaniline-nitrilic rubber composite [J]. *J C S Chem Commun*, 1990, 155: 550 ~ 553
- [6] 马永梅, 王向阳. 用乳液聚合液法制备聚苯胺/SBS 导电复合材料 [J]. *合成橡胶工业*, 1997, 20(1): 29 ~ 33
- [7] 陈贻焯, 左蕾, 阙廷娟, 等. 聚苯胺/聚(丙烯酸丁酯-苯乙烯-丙烯酸羟乙酯)导电复合物 [J]. *应用化学*, 1999, 16(1): 92 ~ 94
- [8] Banerjee P. Electrically conductive interpenetrating network composites of polyaniline and carboxymethylcellulose [J]. *Eur Polym J*, 1998, 34(10): 1557 ~ 1560
- [9] Dai L, Huang S, Lu J, et al. Conducting polymers with multidimensional structures [J]. *Polym Prepr*, 1998, 39(1): 171 ~ 172
- [10] Chang I Y, Wang I Y, Liu J G. Synthesis of novel conducting elastomers as polyaniline [J]. *Synth Met*, 1997, 84(1/2/3): 721 ~ 724
- [11] Fu Y, Weiss R A. In situ polymerization of aniline within lightly sulfonated polystyrene [J]. *Synth Met*, 1997, 84(1/2/3): 129 ~ 130
- [12] 陈贻焯, 尹五生, 李永明, 等. IPN 结构的 SIS-PAn 导电复合物 [J]. *功能高分子学报*, 1998, 11(2): 109 ~ 205
- [13] 孙东豪, 李健. 高导电聚苯胺/聚乙烯复合膜的合成和电性质 [J]. *合成纤维*, 1998, 27(2): 13 ~ 17
- [14] 刘皓, 谢洪泉. 聚苯胺/聚苯乙烯醇导电复合膜的制备及性质研究 [J]. *高分子学报*, 1995, 6: 693 ~ 698
- [15] 王雪亮. 导电聚苯胺复合纤维的研制 [J]. *合成纤维工业*, 1996, 19(1): 28 ~ 30
- [16] 汪晓芹, 廖晓兰, 周安宁, 等. 聚苯胺及其复合材料研究现状 [J]. *应用化工*, 2001, 30(1): 4 ~ 8
- [17] Trivedi D C, Dhawan S K. Shielding of electromagnetic interference using polyaniline [J]. *Synth Met*, 1993, 59: 267 ~ 272
- [18] 杜仕国. 屏蔽电磁波干扰塑料及其开发动向 [J]. *塑料科技*, 1995, 2: 1 ~ 3
- [19] 张金勇, 李季, 王猷红, 等. 导电聚苯胺无溶剂防腐涂料的制备方法 [P]. CN, 1243852A. 2000-02-09
- [20] Meixiang W. Ion induced electrical conductivity versus chemical doping in polyaniline [J]. *J Polym Sci*, 1992, 53: 343 ~ 346
- [21] 王利祥, 王佛松. 导电聚合物-聚苯胺的研究进展 (II): 电子现象、导电机理、性质和应用 [J]. *应用化学*, 1990, 7(6): 1 ~ 5