

原位吸附聚合法制备聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合导电材料

邵春霞^{1*}, 张丽华², 武娟², 张彬²

(1. 中北大学理学院, 山西太原 030051; 2. 中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要:采用原位吸附聚合法制备了聚苯胺/废弃丁羟黏合剂导电复合材料, 考察了苯胺单体质量分数、掺杂质子酸浓度、氧化剂浓度、反应时间和反应温度对复合物导电性的影响, 并用红外光谱仪对复合物的结构进行了表征。结果表明, 较佳反应条件为苯胺单体质量分数为20%, 掺杂质子酸对甲苯磺酸浓度为0.1 mol/L, 氧化剂浓度为0.16 mol/L, 反应时间为2 h, 反应温度为10℃。在此条件下处理废弃丁羟黏合剂可使体积电阻率由原来的 $10^{11} \Omega \cdot m$ 降低到 $10^5 \Omega \cdot m$ 。

关键词:聚苯胺; 废弃丁羟黏合剂; 原位吸附聚合; 导电性

中图分类号: X783

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0065-04

Preparation of polyaniline/HTPB conductive composite by *in situ* absorption polymerization

SHAO Chun-xia^{1*}, ZHANG Li-hua², WU Juan², ZHANG Bin²

(1. School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: A kind of polyaniline/waste HTPB conductive composite is prepared by *in situ* absorption polymerization in this study. The effects of concentrations of polyaniline, doping protonic acid and oxidation agent, reaction time and temperature on the conductivity are investigated. FTIR is used to characterize the structure of obtained conductive composite. The results show that, volumetric resistance of the obtained conductive composite can decrease to $10^5 \Omega \cdot m$ under the following optimal conditions: 20% mass fraction of polyaniline, 0.1 mol/L of *p*-toluenesulfonic acid, 2 hours of reaction time and 10℃ of reaction temperature.

Key words: polyaniline; waste HTPB; *in situ* absorption polymerization; conductivity

在众多导电高分子材料中, 聚苯胺是唯一能够进行质子酸掺杂而非氧化还原掺杂的导电高分子, 聚苯胺具有合成简单、价格低廉、原料易得、良好的环境稳定性等优点, 使其在导电高分子家族中占有特殊的地位。聚苯胺具备金属和塑料所欠缺的化学和电化学性能, 成为目前国际竞相研发的热门材料之一^[1-2]。但由于聚苯胺链的强刚性和链间强的相互作用使得他难熔(难溶), 相应的可加工性、可纺性也差, 在很大程度上限制了其应用。将具有一定其他性能的基质与聚苯胺复合制备导电材料是对聚苯胺可加工性改性的一种重要方法。其中, 原位吸附聚合法具有不需要特殊设备、操作简单、可吸附于各种形状的表面等优点, 尤其对找不到合适溶剂的聚合物基质和某些特殊表面具有优势^[3-6]。废弃丁羟黏合剂是从废弃丁羟推进剂中回收高氯酸铵之后剩余的高分子固体废弃物, 是一种交联固化物质。由于未经改性的废弃丁羟黏合剂的导电性能较差, 其体积电阻率在 $10^{11} \Omega \cdot m$, 因此, 笔者采用原位吸

附聚合法制备聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合导电材料, 既避免了用燃烧法处理废弃丁羟推进剂时对环境造成的污染, 又充分利用了废弃的物资, 所以是对废弃丁羟推进剂资源化利用的一种极具发展前景的处理方法。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

废弃丁羟黏合剂: 经过提取高氯酸铵处理的废弃丁羟推进剂。

试剂: 苯胺(经二次减压蒸馏), 天津市福晨化学试剂厂生产; 过硫酸铵, 天津市凯通化学试剂有限公司生产; 对甲苯磺酸, 苏州市虎丘区星火精细化工厂生产; 无水乙醇, 国药集团化学试剂有限公司生产; 以上试剂均为分析纯。

仪器: DZG-40型数字高阻计, 北京冠测试验仪器有限公司生产; 红外光谱仪(FTIR-8400S), 日本岛津公司生产。

收稿日期: 2013-10-23

作者简介: 邵春霞(1986-), 女, 硕士生, 主要从事利用废弃聚合物制备功能材料的技术研究, xingyun0705@163.com; 张丽华(1961-), 女, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要研究含能高分子材料及应用功能高分子材料的化学与物理, 0351-3921736, zhanglihua@nuc.edu.cn。

1.2 聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物的制备

分别配制一定浓度的苯胺酸性溶液(A液)和一定浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 酸性溶液(B液);将仔细处理过的废弃丁羟黏合剂加入A液,搅拌均匀;然后,将B液缓慢滴加到A液中,在一定温度下进行搅拌,反应一定的时间。过滤,依次用酸溶液、50%的乙醇溶液洗涤,最后用蒸馏水洗涤至中性,在室温下自然阴干48 h,得到聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物。

1.3 性能测试与表征

将所制备的复合材料用特制模具压制成 $\Phi 30$ mm的圆形试片,用DZG-40型数字高阻计测试出所压制试片的体积电阻 $^{[7-8]}$,计算体积电阻率:

$$\rho_v = (R_v \cdot A) / L_s \quad (1)$$

式中, ρ_v 为体积电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$; R_v 为测得的试样电阻, Ω ; A 为测量电极的有效面积, m^2 ; L_s 为试样的平均厚度, m 。

用FTIR-8400S型红外光谱仪对废弃丁羟黏合剂和复合物化学结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 苯胺单体质量分数对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响

苯胺单体质量分数对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂

(上接第64页)

3 结论

(1) 松木屑热解失重总体可分为4个阶段。其中第2阶段的温度是220~365℃,这一阶段失重速率最大,大约为63%,此阶段主要反应纤维素和半纤维素的炭化、分解;第3阶段的温度为365~480℃,此阶段主要发生木质素的分解反应。

(2) 对松木屑原料催化热解所得液相产率研究表明,HZSM-5降低了生物油产率,NiO/HZSM-5相对于HZSM-5来说有明显提高。

(3) 对热解液相产物中的有机组分分析可知,添加催化剂后液相产物中的酸类、醛类和酮类都明显降低。说明NiO/HZSM-5具有较好的脱氧效果。

(4) 过渡金属氧化物NiO催化剂能大幅提高芳香族化合物质量分数,最高可达44.4%,同时生成结构更稳定的H型酚,最高质量分数可达31.5%。

生物油初级产品具有热稳定性差、燃烧热低、易聚合等缺点,限制了其作为碳氢燃料的推广应用,而

复合物导电性能的影响如图1所示。

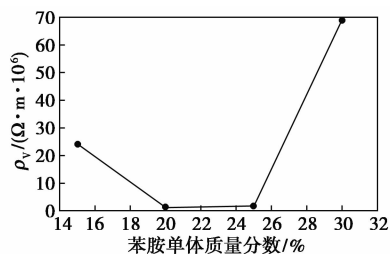


图1 苯胺单体质量分数对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响

从图1可以看出,苯胺单体质量分数过低或过高时,制得的复合物导电性能均较差,当苯胺单体质量分数为20%~25%时,可以获得导电性能较好的复合物。在实验中可以观察到,随着苯胺单体质量分数的增大,在聚合反应的过程中,沉淀在溶液中的聚苯胺也越来越多,溶液呈不透明墨绿色。这说明吸附在废弃丁羟黏合剂上的聚苯胺在达到一定量时达到饱和,不会再随着苯胺质量分数的增加而增大。另外,当苯胺单体质量分数过大时,容易产生一些副反应,不利于形成高导电性的聚苯胺,反而使体积电阻率增大。在其他条件一定时,苯胺单体质量分数较低时,不利于链增长反应,难以生成高相对分子质量的聚苯胺,而聚苯胺的体积电阻率的大小与其分子链的长度有关。

解决这一问题的关键在于催化剂的选择,因此对催化剂需要作更加深入的研究。

参考文献

- [1] 刘荣厚,张春梅.我国生物质热解液化技术的现状[J].可再生能源,2004,3(115):11-14.
- [2] 王君.生物质微波裂解制备液体燃料的基础研究[D].淮南:安徽理工大学,2007.
- [3] 汪娟,陈明强,隋倩倩,等.三种添加剂对松木屑/LDPE微波共热解研究[J].安徽理工大学学报,2013,33(2):39-43.
- [4] Adjaye J D, Bakhshi N N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 1995, 45(3):161-183.
- [5] Olazar M, Aguado R, Bilbao J, et al. Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst[J]. AIChE Journal, 2000, 46(5):1025-1033.
- [6] 陆强,李文志,张栋,等.锯末快速热解气的在线催化裂解[J].化工学报,2009,60(2):351-357.
- [7] Luo Z, Wang S, Guo X. Selective pyrolysis of Organosolv lignin over zeolites with product analysis by TG-FTIR[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 95:112-117.
- [8] 吕高金.玉米秆及其主要组分的热解规律与生物油特征组分的定量分析[D].广东:华南理工大学,2012. ■

2.2 掺杂质子酸的浓度对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响

掺杂质子酸浓度对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响如图2所示。

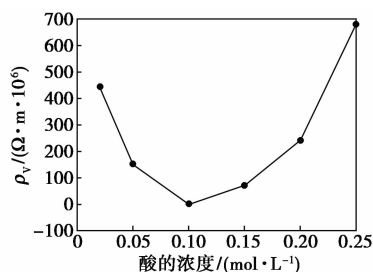


图2 掺杂质子酸的浓度对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响

从图2可以看出,随着对甲苯磺酸浓度的增加,复合物的体积电阻率先降低后增大,在0.1 mol/L时体积电阻率最小,即在酸的浓度为0.1 mol/L时得到导电性能优良的复合物。酸浓度对反应的影响需从聚合机理和掺杂机理两方面来解释,首先,酸作为掺杂剂是影响苯胺氧化聚合的一个重要因素,只有掺杂聚苯胺才具有导电性。在较低的酸浓度下,达不到导电聚苯胺所需的掺杂百分率,复合物的体积电阻率就高。而酸的浓度过高时,会发生副反应,生成酸式加成物,减弱分子链的共轭程度,出现异构体,使聚苯胺分子链中醌式结构减少,而醌式结构正是掺杂聚苯胺导电的重要结构因素,所以,复合物的导电性能也会减弱。

2.3 氧化剂浓度对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响

氧化剂浓度对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响如图3所示。

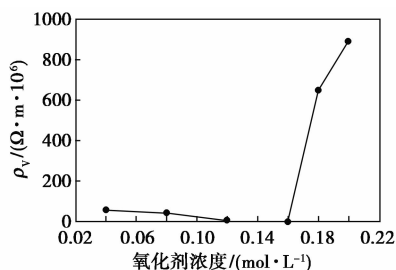


图3 氧化剂浓度对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响

从图3中可以看出,当氧化剂的浓度不同时,所得复合物的体积电阻率亦不相同。当氧化剂的浓度为0.04~0.16 mol/L时,复合物体积电阻率随着氧化剂浓度的增大而有所降低;当氧化剂浓度

>0.16 mol/L时,体积电阻率随着氧化剂浓度增大而大幅升高。

在其他条件相同的情况下,氧化剂浓度提高,聚苯胺被氧化的程度也相应提高;当氧化剂大于一定的浓度范围时,会使聚苯胺被过氧化,聚苯胺大分子链上的氧化单元远远多于还原单元,甚至生成完全氧化态的聚苯胺,而完全氧化态的聚苯胺是没有导电性的,因此,氧化剂浓度太高对复合物的导电性不利;氧化剂的浓度太低时,不能生成足够的氧化单元,聚苯胺大分子链上醌式结构太少,质子酸掺杂效果不好,电荷不能发生连续跃迁,因此复合物的导电性也不好。

2.4 反应时间对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响

反应时间对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响如图4所示。

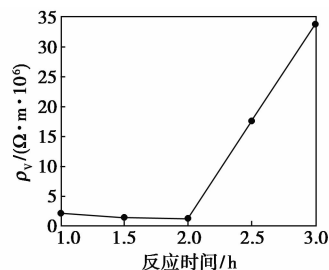


图4 反应时间对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响

从图4可以看出,反应时间对反应产物导电性能有一定的影响,在氧化聚合反应2 h以内,废弃丁羟黏合剂的体积电阻率随聚合反应时间的增长逐渐降低,在2 h时所得复合物的体积电阻率最小。但反应时间继续延长后体积电阻率又升高。这是因为聚苯胺的氧化聚合是由扩散过程控制的,在反应进行的初期,由于反应时间较短,此时氧化、掺杂过程都还进行的十分不完全,废弃丁羟黏合剂对聚苯胺的吸附还未达到饱和,因此,体积电阻率较高;随着反应时间的增加,氧化和掺杂反应进行的比较充分,单体的转化率提高,复合物的导电性能也相应提高,反应时间超过适宜的范围后,容易发生过氧化现象,聚苯胺分子链上氧化单元和还原单元的比例大于1:1,所以反应时间过长时,复合物的导电性能也会下降。

2.5 反应温度对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响

反应温度对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导

电性能的影响如图 5 所示。

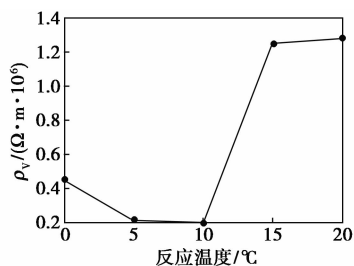


图 5 反应温度对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响

从图 5 可以看出,从 0 ~ 10℃,随着反应温度的升高,复合物的体积电阻率逐渐降低;而当温度 > 10℃时,复合物的体积电阻率则随着温度的升高而升高。在反应温度为 10℃时,复合物的体积电阻率最小,复合物的导电性能最佳。这主要是因为苯胺单体通过氧化聚合生成聚苯胺的反应为放热反应,低温时有利于聚合反应的进行,高温对反应不利。反应温度高时反应速度加快,苯胺单体聚合成低聚体后,还来不及吸附在废弃丁羟黏合剂表层就在溶液中进一步生成高聚体,从反应液中沉淀析出,大大减少了废弃丁羟黏合剂对导电聚苯胺的吸附量,这也是高温时废弃丁羟黏合剂导电性能下降的重要原因。当反应温度较低时,苯胺氧化聚合的速度比较缓慢,苯胺低聚体有充分的时间在废弃丁羟黏合剂表面吸附,然后进一步氧化生成聚苯胺高分子,从而确保了废弃丁羟黏合剂对导电聚苯胺的有效吸附,复合物的电性能明显提高。

2.6 红外光谱分析

废弃丁羟黏合剂红外光谱特征吸收峰为: 1 744 cm^{-1} 处为羰基伸缩振动吸收峰, 3 286 cm^{-1} 为 N—H 的伸缩振动, 1 240 cm^{-1} 处为 C—O 单键的伸缩振动, 724 cm^{-1} 处为 C=C 双键的顺 1,4 结构吸收峰, 964 cm^{-1} 处为 C=C 双键的反式 1,4 结构吸收峰, 910 cm^{-1} 为乙烯基双键吸收峰, 1 450 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动, 670 cm^{-1} 为苯环的 C—H 面外弯曲振动吸收峰, 2 918 cm^{-1} 处为丁羟黏合剂中亚甲基吸收峰, 1 087 cm^{-1} 为 C—H 的弯曲振动。

所制备的聚苯胺/废弃丁羟黏合剂导电性材料的红外光谱图可以看出,导电聚苯胺的特征峰均已出现^[9], 1 456 cm^{-1} 为苯环上的 C=C 伸缩振动, 1 560 cm^{-1} 为醌环上的 C=C 伸缩振动, 1 147 cm^{-1} 为 N=Q=N(Q 为醌环)的骨架振动, 1 314 cm^{-1} 出

现了明显的吸收峰,为苯环上的 C—N 吸收峰, 1 699 cm^{-1} 的峰是氨基甲酸酯键中部分羰基键与聚苯胺分子中的 N—H 键形成氢键后所致。

废弃丁羟黏合剂经过表层苯胺聚合处理后,苯胺已经吸附并聚合沉积在废弃丁羟黏合剂表面,所制备的复合物是一个废弃丁羟黏合剂/聚苯胺的复合体系。

3 结论

(1) 采用简便易行的原位吸附聚合法制备聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合导电材料,废弃丁羟黏合剂经过改性处理,电性能明显提高,使废弃丁羟黏合剂的体积电阻率由原来的 $10^{11} \Omega \cdot \text{m}$ 降低到 $10^5 \Omega \cdot \text{m}$,从绝缘体变为半导体。

(2) 采用原位吸附聚合法制备聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合导电材料的较佳反应条件是:苯胺单体质量分数为 20%,掺杂质子酸对甲苯磺酸浓度为 0.1 mol/L,氧化剂浓度为 0.16 mol/L,反应时间为 2 h,反应温度为 10℃。在此条件下制备出的复合物体积电阻率为 $1.94 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ 。

参考文献

- [1] 何月苹, 陕绍云, 等. 聚苯胺导电性能的研究进展[J]. 粘接, 2013, (1): 71-74.
- [2] Sambhu Bhadra, Dipak Khastgir, Nikhil K, et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline[J]. Progress in Polymer Science, 2009, (34): 783-810.
- [3] 温时宝, 李国伟, 李涵, 等. 原位聚合法制备聚苯胺/改性羰基铁粉复合材料[J]. 合成树脂及塑料, 2012, 29(2): 24-26.
- [4] 李国伟, 等. 反应条件对原位聚合聚苯胺薄膜性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2010, 22(3): 1-5.
- [5] Nguyen Dang Luong, Juuso Torhonen, et al. Processable polyaniline suspensions through in situ polymerization onto nanocellulose[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(2): 335-344.
- [6] Hesam Ghasemi, Uttandaraman Sundarara. Electrical properties of in situ polymerized polystyrene/polyaniline composites: The effect of feeding ratio[J]. Synthetic Metals, 2012, 162(13): 1177-1183.
- [7] 《固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法》中华人民共和国国家标准 GB/T 1410—2006/IEC 60093: 北京: 中国标准出版社. 1980.
- [8] Da, Chaki, Khastgir. Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites[J]. Carbon, 2002, 40: 807-816.
- [9] 颜海燕, 胡志毅, 等. 功能磺酸掺杂聚苯胺的体积电阻率及其光谱特征研究[J]. 材料工程, 2005, (1): 50-57. ■