复合材料学报 第21卷 第3期 6月 2004年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 21 No. 3 June 2004

文章编号: 1000-3851(2004)03-0038-06

聚苯胺/碳纳米管的原位复合

王杨勇, 井新利*, 强军锋
(西安交通大学 环境与化学工程学院, 西安 710049)

摘 要: 通过原位溶液聚合制备了聚苯胺/碳纳米管(PANI/CNT)复合材料。采用透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见光光谱(UV-VIS)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、热失重分析(TGA)及差示扫描量热法(DSC)研究了PANI/CNT复合材料的结构与性能。研究表明, 苯胺(ANI)的聚合倾向于在碳纳米管(CNT)表面进行, 形成PANI包覆的CNT。CNT表面PANI层的厚度随溶液中ANI含量的增加而增加; 当溶液中ANI含量较低时, CNT表面PANI层厚度均匀; 当ANI含量过高时, CNT表面PANI层厚度不均匀, 形成一些颗粒状附着物。PANI与CNT之间主要是物理吸附; PANI/CNT复合材料的电导率远高于PANI本身。同时, PANI/CNT复合材料的耐热性远高于PANI, 并受PANI含量影响。

关键词: 碳纳米管; 聚苯胺; 复合材料; 原位聚合
中图分类号: TB332; TM25 **文献标识码**: A

6; -@6AB POLYMERIZATION OF POLYANILINE/CARBON NANOTUBE COMPOSITE

WANG Yangyong, JING Xinli*, QIANG Junfeng
(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The composite materials of PANI/CNT were prepared by the in-situ polymerization. Transmitting electronic microscopy (TEM), ultraviolet visible spectrum (UV-VIS), Fourier transfer infrared spectrum (FTIR), thermal gravimetry analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to investigate the structures and properties of the composites. The results indicate that aniline (ANI) is preferentially polymerized on the surface of CNT to form a layer of polyaniline (PANI) on the CNT surface and the thickness of the layer increases with increasing ANI content in the reactants. An even PANI layer is built in case of lower ANI content in the reactants while an uneven layer with a few PANI particles adhered is built in higher ANI content. There is no chemical interaction between PANI and CNT. The PANI/CNT composites exhibit higher conductivity and excellent thermal properties and the thermal properties depend also on the loadings of PANI in the composites.

Keywords: carbon nanotubes; polyaniline; composites; in-situ polymerization

碳纳米管(CNT)是由纳米级的同轴碳管组成的碳分子, 具有类似石墨的层状结构, 可大致分为单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)两类。自发现以来[1], CNT因其诸多优异性能成为人们研究的热点之一。首先, CNT具有良好的导电性能。Kaneto等[2]通过实验发现CNT的平均电导率可达1000～2000 S/cm, 单根CNT上可通过高达10^6 A/cm^{2}的电流密度, 而且电子通过CNT时不会产生热量, 能耗很小。对电导率-温度关系[2]和电流-电压关系[3]的研究发现, CNT上的不同区域具有不同的电性能, 说明CNT不仅可用作纳米导线, 也可用作纳米电子装置。CNT具有很高的长径比, 如El-Hami等制备了长径比为10000的SWNTs[4]。在纤维增强材料中, 增强纤维的长径比越高, 越能有效提高复合材料的力学性能[5]。常用的普通纤维材料, 如碳纤维, 在制备和加工过程(如与聚合物基体共混)中易被截断, 最终的长径比一般为100左右。而CNT的长径比达10^3～10^6数量级[6], 对复合材料的加工性没有任何影响, 可制备具有超强力学性能的复合材料。CNT具有良好的力学性能, CNT的杨氏模量(1.28 TPa±0.59 TPa)是碳化硅纳米棒的两倍[7], 抗拉伸强度为钢的100倍[8], 弯曲强度为14.2 GPa

收稿日期: 2003-04-01; 收修改稿日期: 2003-08-05
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59903005)
通讯作者: 井新利, 教授, 博导, 主要从事功能高分子材料研究 E-mail: xliing@mail.xitu.edu.cn

±8.0 GPa[7], 使CNT 不仅可以用作超强力学材料, 也可用作能量吸收或存储材料。此外, CNT 还具有良好的化学稳定性(耐强酸强碱)和较好的热稳定性。1992 年Ebbesen[9]等提出CNT 的实验室规模合成方法实现了宏量CNT 的合成和提纯, 给CNT 的研究及应用提供了可能性。对 CNT 进行结构修饰[10]和制备 CNT 的复合材料, 尤其是聚合物基的复合材料, 是 CNT 目前最有前途的研究方向之一。CNT 不仅可以提高复合材料的力学性能[11], 更能引入或协同两类材料的电学、光学性能[12], 从而制备具有良好力学性能的光电材料[13, 14], 如CNT 与导电高分子材料聚吡咯(PPy)[15, 16]、聚 吩(PTH)[17]等的复合材料在光电子方面显示了巨大的应用潜力。

导电高分子材料研究在最近 20 年间取得了重大进展。自1977 年Shirakawa 等首次报道[18]掺杂聚乙炔具有金属电导(电导率为 10^3～10^5 S/cm)以来, 各种导电高分子如 PPy、PTH、聚对苯乙烯(PPV)和聚苯胺(PANI)以及他们的衍生物相继问世[19]。其中PANI 由于具有结构多样、掺杂机制独特、环境稳定性好, 合成简单以及广阔的技术应用前景等特点, 引起研究人员的普遍关注。然而, PANI 因其分子链的刚性结构, 具有不熔和难溶性, 即除了部分溶解于少数强极性有机溶剂如N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)外, 在普通有机溶剂中几乎不溶解, 这给 PANI 的应用带来极大不便。为此, 研究人员采用多种途径, 例如通过取代烷基和苯基对PANI 进行结构修饰, 用大分子有机功能质子酸掺杂[20], 与氨基苯乙烯接枝共聚以及通过共溶剂与其它高分子材料共混等方法提高 PANI 的加工性。

本文中通过原位溶液聚合方法, 制备了 PANI 包覆的 CNT 复合材料, 采用透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见光光谱(UV-VIS)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、热失重分析(TGA)、差示扫描量热法(DSC)以及电导率测试研究了 PANI/CNT 复合材料的结构与性能。该复合材料可应用于高导电率、较高温度场环境, 为 PANI 的应用提供了一种新的途径。

1 实 验

1.1 试剂和仪器

苯胺(ANI)、过硫酸铵(APS)、丙酮、甲苯、二甲基甲酰胺(DMF)、盐酸、氨水均为西安化学试剂厂分析纯试剂。ANI 用前加锌粉二次蒸馏。CNT 由北京化工大学提供, 用催化热分解法[21](又称 CVD 法)制得, 制备过程简述如下: 将均匀撒有 Co/硅胶催化剂的石英舟放在石墨载台上, 然后放入水平石英管中, 置于固定床常压连续流动反应器中。系统在反应前用真空泵抽真空并充氩气数次, 接通电源对系统加热, 待达到 700℃后, 将 C_2H_2 + H_2 + Ar 的混合气体导入反应系统中, 在催化作用下乙炔被催化热分解生成CNT。所得CNT 用甲苯在索氏提取器中洗提, 直到洗液无色, 50℃真空烘干即可。

FTIR 测试采用Perkin-Elmer 1760 傅立叶变换红外光谱仪, 粉末样品为溴化钾压片; UV-VIS 测试用 Beckman DU 600 紫外-可见分光光度计, 溶剂为 DMF; 电导率测定采用苏州电讯仪器厂 SZ85 型数字式四探针电导率测试仪; 透射电子显微镜的型号为 JEM-2000CX; 热分析(TGA 和DSC)采用德国耐驰公司 STA409PC 综合热分析仪。

1.2 PANI/CNT 的原位合成

称取0.10 g CNT, 加入盛有20 ml 盐酸(1 mol/dm^3)的锥形瓶中, 超声波分散 1 h。再称取 0.50 g ANI 单体加入上述混合体系中, 磁力搅拌。10 min 后滴加 APS 的盐酸(1 mol/dm^3)溶液, 滴加结束后继续反应 2 h。在整个过程中, 反应温度控制在 20℃±1℃。反应结束, 将产物进行离心分离, 并在超声波作用下用去离子水洗涤产物, 直到洗液无色。随后, 在超声波下将所得产物用 15 ml 浓度为5.0 %的氨水脱掺杂, 40 min 后用去离子水洗涤至中性。最后再用丙酮超声波洗涤两次, 离心分离, 真空干燥(50℃)即得到本征态聚苯胺(EB)和 CNT 的复合材料, 简写为 EB/CNT。

所有合成实验中, ANI 和 APS 为等摩尔。表1 列出各组实验所用材料、反应时间及所得产物的序号。

表1 各组实验所用材料及反应时间

Table 1 Materials and reaction time in the experiments

Samples	A	B	C	D	E
CNT/g	0.1084	0.1009	0.1009	0.1013	0.1004
ANI/g	0.0228	0.0625	0.133	0.1997	0.4942
ANI mass fraction/%	17.37	38.25	52.85	66.35	83.11
Reaction time/min	90	90	100	100	120

1.3 原位合成产物的性能测定和计算

(1) 产率: 用式 $Y = w_{compo}/(w_{ANI} + w_{CNT})$ 计算, 其中: w_{ANI} 为 ANI 单体用量; w_{CNT} 为 CNT 的用量;

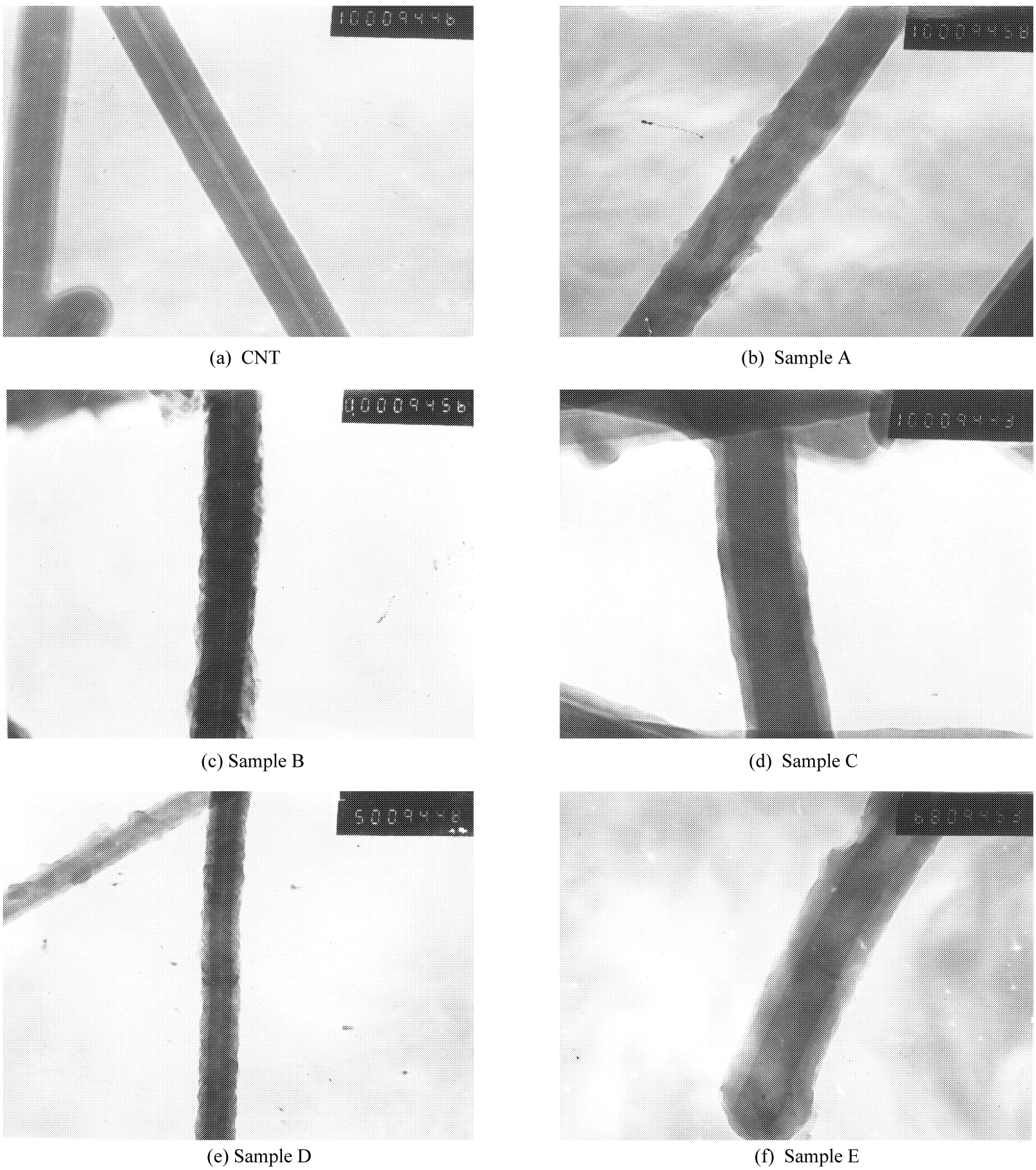
w_{compo} 为所得复合材料的质量。

(2) 电导率: 取 EB/CNT 试样约 0.5 g, 用约 10 ml的盐酸(1 mol/dm^3)掺杂, 得到盐酸掺杂PANI (PANI-HCl)包覆的CNT, 记作PANI-HCl/CNT。而后模压成直径20.0 mm、厚度约1.0 mm 的圆片状试样, 用四探针法测定电导率。

2　结果与讨论

2.1　PANI/CNT 的结构

普遍认为, ANI 的化学氧化聚合遵循苯胺阳离子自由基机理[22], 氧化剂引发生成苯胺阳离子自由基, 阳离子自由基通过偶合得到二聚体、三聚体等, 最终生成 PANI 分子。这种苯胺阳离子自由基及其中间体极易吸附在固体物表面, 通过进一步的自由基反应, 形成附着于固体物表面的 PANI[23]。图 1(a) 是单根 CNT 的结构, 可以清楚地看到 CNT 的表面是光滑的, 而且内径较小。当反应物中 ANI 含量极低时, 吸附在 CNT 表面上的苯胺阳离子自由基数目有限, 使 CNT 表面上的 PANI 量很低, 呈不连续的锯齿状; 随着反应物中ANI含量的增大,



(a) CNT　(b) Sample A　(c) Sample B　(d) Sample C　(e) Sample D　(f) Sample E

图 1　PANI/CNT 复合材料的形貌(TEM)

Fig. 1　Morphology of the PANI/CNT composites (TEM)

CNT 表面的 PANI 层变得连续、均匀, 如当反应物中ANI 含量达到 52% 时, PANI 层的厚度为 10 nm 左右。反应初期形成的苯胺低聚物[24]及已生成的 PANI[25]都对苯胺的进一步氧化聚合有催化作用, 即苯胺的聚合过程具有自加速特征, 因而 ANI 的聚合多在 CNT 表面进行, 分散在本体溶液中的主要是一些低聚物, 在产物的后处理中, 容易被丙酮等溶剂所溶解, 导致苯胺含量很低时复合材料的产率也偏低; 随着 ANI 含量的增大, 产率呈上升趋势(图 2)。这一方面是由于原位聚合在 CNT 表面的 PANI 增多(图1(d)和1(e)中PANI 层的厚度分别为20 nm 和 40 nm 左右), 另一方面, 本体酸介质中聚合的PANI 的分子量也在增加, 即当 ANI 含量较高时, 产物中同时存在 PANI/CNT 复合材料和少量的纯 PANI。即由于粘附了在本体酸介质中聚合生成的 PANI 粒子, CNT 表面有偶尔出现的较大凸起(图 1(f))。原位复合的 PANI/CNT 可有效控制和防止 PANI 颗粒的团聚, 使 PANI 以纳米尺寸存在于复合材料中。

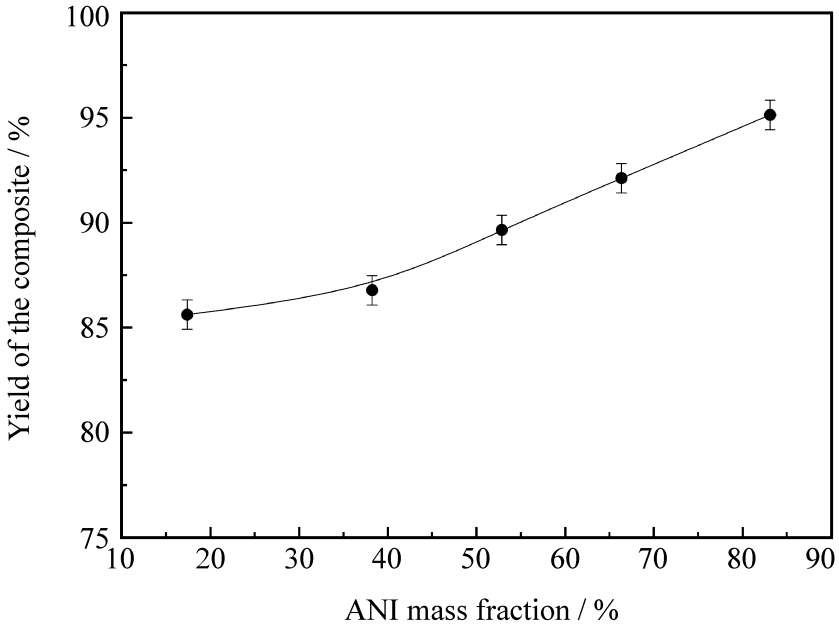


图 2 反应物中 ANI 含量对产率的影响

Fig. 2 Effect of ANI contents in the reactants on the yield

2.2 电导率

室温下, 采用相同条件合成的 PANI-HCl 电导率在 10^0 S/cm 数量级[26]。CNT 压片的电导率约为 40 S/cm, 远低于单根CNT 的电导率, 原因在于管与管之间存在接触电阻。随着PANI-HCl 含量的降低, 复合材料的电导率呈上升趋势(图 3)。当PANI-HCl 含量分别为 37.5% 和 50% 时, 复合材料的电导率分别为32.1 S/cm 和30.2 S/cm, 比相同掺杂条件下所得 PANI-HCl 的电导率提高了一个数量级。掺杂态 PANI 在具有较高电导率的同时, 因为孤立子、极化子和双极化子的引入而影响其发光性能[27]。与 CNT

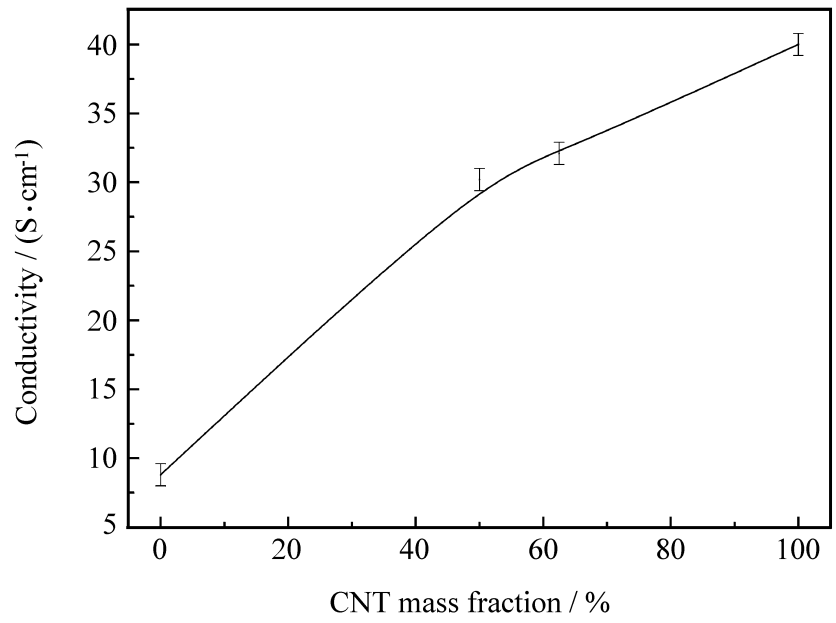


图 3 CNT 含量对 PANI-HCl/CNT 复合材料电导率的影响

Fig. 3 Effect of CNT contents on the conductivity of the PANI-HCl/CNT composites

复合后, 可兼具高的电导率和很好的发光性能, 即 CNT 的引入可以提高 PANI 的发光性能。此外, PANI 复合材料电导率的大小除与 PANI 的含量有关外, 还与所用掺杂酸的种类有关, 在此不作详论。

2.3 光谱特征

EB 的UV-VIS 光谱有两个强的吸收峰(320 nm 和630 nm), 其中320 nm 峰归属于EB 链的 π π^* 跃迁, 而 630 nm 峰来自于 EB 链上的醌环激发。所有 EB/CNT 复合材料的 UV-VIS 都具有相似于 EB 的吸收特征(图 4), 并且随着复合材料中 EB 含量的减小吸收峰的强度在不断减弱, 直到纯 CNT 的 UV-VIS 在 300～800 nm 没有特征吸收峰。

在 EB 的 FTIR 谱图(图 5) 中, 1590 cm^{-1}峰是醌式结构(N= Q= N) 的吸收峰; 1499 cm^{-1}峰是苯式结构(N- B- N) 的特征吸收峰; 1379 cm^{-1}和 1302 cm^{-1}峰是芳香胺 Ar-N 的吸收所致; 830 cm^{-1}和1161 cm^{-1}峰分别是苯环的面外和面内弯曲振动特征吸收谱带[15]。在 CNT 的 FTIR 谱图中, 3504 cm^{-1}峰是- OH 的吸收振动; 1730 cm^{-1}峰为 C= O 吸收振动; 1640 cm^{-1}为 C= C 吸收振动; 1118 cm^{-1}峰为C- C 吸收振动。随着EB/CNT 复合材料中 EB 含量的减小, C= C 吸收峰有明显的增强, 而 C= O 吸收峰变化不明显, 830 cm^{-1}和 1161 cm^{-1}峰强度均有所减弱, 且 1161 cm^{-1}峰在 PANI 含量为82.24% (Sample E) 时移至1138 cm^{-1}处, PANI 含量为 3.47% (Sample A) 时移至 1131 cm^{-1}。随着 PANI 含量的降低, 表征醌式结构的 1590 cm^{-1}特征吸收峰以及表征苯式结构的

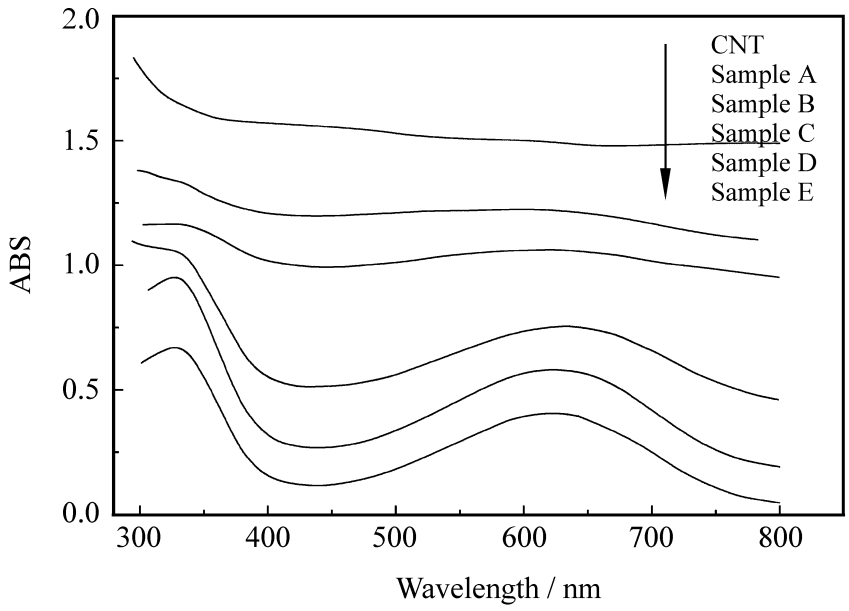


图 4　CNT 及 EB/ CNT 复合材料的 UV-VIS 图谱

Fig. 4　UV-VIS spectra of CNT and the EB/CNT composites

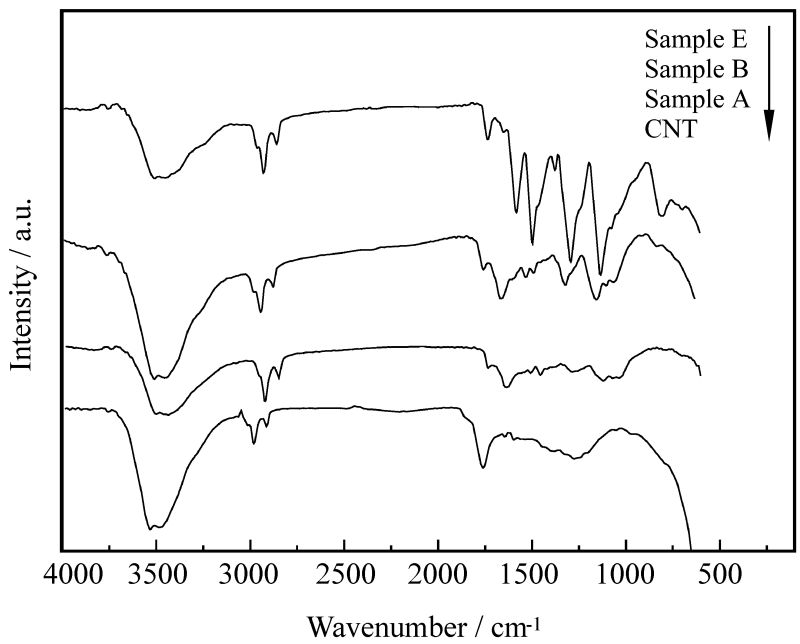


图 5　CNT 及 CNT/ EB 复合材料的 FTIR 图谱

Fig. 5　FTIR spectra of CNT and the CNT / EB composites

1499 cm^{-1}特征吸收峰都有不同程度的降低，但整体谱图具有相似的特征，表明 PANI 链和 CNT 之间并没有产生新的键合作用，CNT 的存在并不影响 PANI 的链结构。

2.4　热稳定性

图 6 是在 N_2 保护下CNT、EB 以及 EB/ CNT 复合材料的热失重曲线。可以看出CNT 的热失重曲线随温度的升高先上升后下降，并且最终的质量数值大于初始的质量，这与他人报道的不大相同[15]。曲线的上升段源于 CNT 优异的气体吸附性能[28]，即 CNT 的空腔和相互形成的空隙可吸附大量的 N_2，N_2 的吸附量随时间的延长而增加，造成分析试样质量的升高。随着温度的进一步升高，CNT 将发生一定的降解，造成质量的降低。最终的质量大于初始的质量值表明，CNT 吸附 N_2 的质量数大于因降解而产生的质量降低，即 CNT 具有很高的热稳定性。与 PANI 复合后，这种因吸附 N_2 而产生的质量增大趋势逐渐减弱，表现在热失重曲线的上升趋势随EB 含量的增大而减弱。同时，复合材料的热失重行为也逐渐受EB 的影响，即在500～600℃之间有明显的热失重。这些都可从相应的 DSC 曲线中得到印证，即表现在 500～600℃之间的一个大的放热峰(图 7)。由此可见，所有复合材料的热稳定性能都相对于EB 有大幅度的提高。

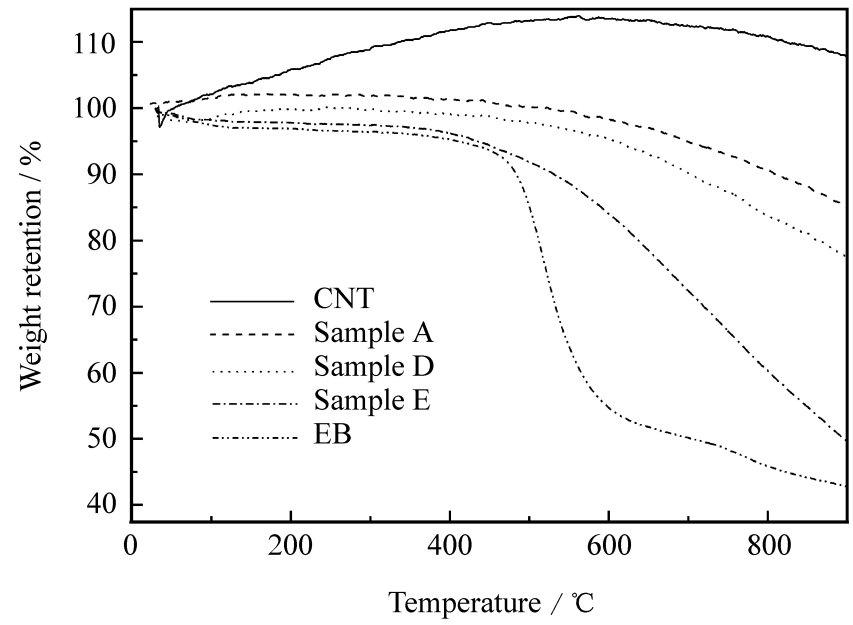


图 6　CNT、EB 及 EB/ CNT 的热失重性能

Fig. 6　Thermal stability of CNT, EB and the EB/CNT composites

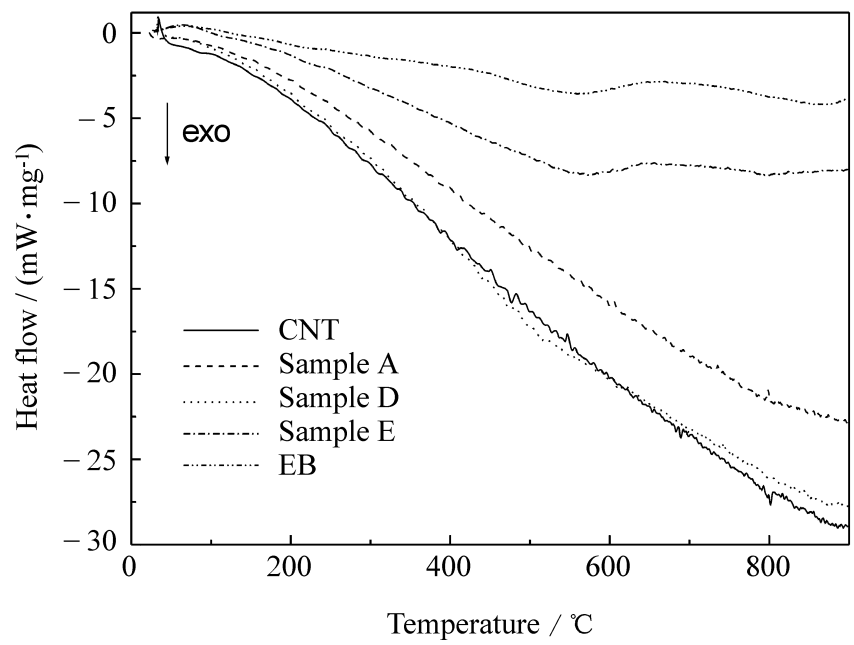


图 7　CNT、EB 及 CNT/ EB 的 DSC 曲线

Fig. 7　DSC plots of CNT, EB and the EB/CNT composites

3　结　论

采用原位聚合的方法制备了 PANI/ CNT 复合材料。在原位制备过程中，ANI 的聚合倾向于在碳纳米管(CNT)表面进行，形成PANI 包覆的CNT。该包覆PANI 层的厚度随溶液中ANI 含量的增加而增加。当溶液中 ANI 含量较低时，CNT 表面 PANI 层

厚度均匀; 当ANI含量过高时, CNT 表面PANI层厚度不均匀, 形成一些颗粒状附着物。该复合材料具有远高于纯PANI的室温电导率, 并因PANI的含量不同而有所不同。热失重分析表明, 复合材料的热稳定性比纯EB有明显的提高。同时, PANI的加入会降低CNT的气体吸附性能。光谱分析表明在PANI和CNT之间并没有新的键合作用, 只是一种物理的结合, 即微观结构分析中的PANI包覆CNT。

参考文献:

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(7): 56- 58.

[2] Kaneto K, Tsuruta M, Sakai G, et al. Electrical conductivities of multi-wall carbon nano tubes[J]. Synthetic Metals, 1999, 103(1- 3): 2543- 2546.

[3] Collins P G, Zettl A, Bando H, et al. Nanotube nanodevice [J]. Science, 1997, 278(3): 100- 103.

[4] El-Hami K, Rühle M. A bending angle of 180° of single walled carbon nanotubes: Novel high resolution electron microscopy observations[J]. Synthetic Metals, 2003, 132(2): 123- 124.

[5] Calvert P. Strength in disunity[J]. Nature, 1992, 357(4): 365- 366.

[6] Calvert P. A recipe for strength[J]. Nature, 1999, 399(20): 210- 211.

[7] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes [J]. Science, 1997, 277(26): 1971- 1975.

[8] Ajayan P M, Iijima S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes[J]. Nature, 1993, 361(6410): 333- 334.

[9] Ebbesen T W, Ajayan P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes[J]. Nature, 1992, 358(6383): 220.

[10] Li B, Cao T B, Cao W X, et al. Self-assembly of single-walled carbon nanotube based on diazoresin[J]. Synthetic Metals, 2003, 132(1): 5- 8.

[11] Kumar S, Dang T D, Arnold F E, et al. Synthesis, structure, and properties of PBO/SWNT composites [J]. Macromolecules, 2002, 35: 9039- 9043.

[12] Hassanien A, Gao M, Tokumoto M, et al. Scanning tunneling microscopy of aligned nanowires of polyaniline carbon nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 342: 479- 484.

[13] Dalton A B, Byrne H J, Coleman J N, et al. Optical absorption and fluorescence of multi-walled nanotube-polymer composite [J] Synthetic Metals, 1999, 102(1- 3): 1176- 1177.

[14] Curran S, Davey A P, Coleman J, et al. Evolution and evaluation of the polymer/nanotube composite[J]. Synthetic Metals, 1999, 103(1- 3): 2559- 2562.

[15] Fan J H, Wan M X, Zhu D B, et al. Synthesis, characterizations, and physical properties of carbon nanotubes coated by conducting polypyrrole[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74: 2605- 2610.

[16] Spinks G M, Wallace G G, Liu L, et al. Conducting polymers and carbon nanotubes as electromechanical actuators and strain sensors [J]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 2001, 698: 5- 16.

[17] Musa I, Baxendale M, Amaratunga G A J, et al. Properties of regioregular poly (3-octylthiophene)/multi-wall carbon nanotube composites[J]. Synthetic Metals, 1999, 102: 1250.

[18] Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$[J]. J Chem Sco Chem Commun, 1977, 578- 588.

[19] 朱道本, 王佛松. 有机固体[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999. 89- 92.

[20] Cao Y, Qiu J, Smith P. Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline I: Solubility and conductivity studies[J]. Synthetic Metals, 1995, 69: 187- 190.

[21] 沈曾民, 赵东林. 镀镍碳纳米管的微波吸收性能研究[J]. 新型炭材料, 2001, 16(1): 1- 3.

[22] Ding Y, Padias A B, Hall H K. Chemical trapping experiments support a cation-radical mechanism for the oxidative polymerization of aniline[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37: 2569- 2579.

[23] Dhawan S K, Kumar D, Ram M K, et al. Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia[J]. Sensors and Actuators B, 1997, 40(2- 3): 99- 103.

[24] Mazeikiene R, Malinauskas A. Deposition of polyaniline by antocatalytic oxidation of aniline with dichromate[J]. Synthetic Metals, 2000, 108: 9- 14.

[25] Johnson B J, Park S M. Electrochemistry of conductive polymers, XX. Early stages of aniline polymerization studied by spectroelectrochemical and rotating ring disk electrode techniques[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(4): 1277- 1282.

[26] 井新利, 杨庆浩, 郑茂盛. 十二烷基苯磺酸掺杂聚苯胺的制备及性能[J]. 合成树脂与塑料, 2001, 18(6): 10- 12.

[27] Roth S, Graupner W. Conductive polymers: Evaluation of industrial applications[J]. Synthetic Metals, 1993, 57: 3623- 3631.

[28] 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用[M]. 北京: 化学工业出版社(材料科学工程出版中心), 2002. 189- 200.