

# Preparation and Properties of Conducting Polyaniline Core-Shell Composite

Li Gao\*, Tingxi Li\*, Yongqin Han, Hui Song, Chengxiang Zhang, Haibo Su, Yanmin Wang, Qing Wang

College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao Shandong  
Email: \*litx@sdust.edu.cn, \*gl491120@163.com

Received: Jan. 7<sup>th</sup>, 2016; accepted: Jan. 22<sup>nd</sup>, 2016; published: Jan. 27<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The purpose of the work is to fabricate successfully PANI via preparing core-shell structure composite materials through *in situ* polymerization. The morphology, structure crystallinity, and thermal stability of synthesized composite were investigated by Fourier Transform Infrared (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), Thermal Gravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Results of the experiment indicated that core-shell structure material is successfully synthesized via *in situ* polymerization, and compared to signal kind material, comprehensive performance of composite is greatly improved. Electron transport properties of fluorene and thermal stability of PANI are successfully combined together.

## Keywords

Conducting Polyaniline, Composite, Core-Shell Material, Fluorene, Electrical Properties

---

# 核壳型导电聚苯胺复合材料的制备与性能研究

高 丽\*, 李廷希\*, 韩永芹, 宋 慧, 张成祥, 苏海波, 王延敏, 王 清

山东科技大学材料科学与工程学院, 山东 青岛  
Email: \*litx@sdust.edu.cn, \*gl491120@163.com

收稿日期: 2016年1月7日; 录用日期: 2016年1月22日; 发布日期: 2016年1月27日

\*通讯作者。

文章引用: 高丽, 李廷希, 韩永芹, 宋慧, 张成祥, 苏海波, 王延敏, 王清. 核壳型导电聚苯胺复合材料的制备与性能研究[J]. 材料科学, 2016, 6(1): 46-52. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2016.61006>

## 摘要

本文中通过原位聚合方法成功制备了核壳型导电聚苯胺复合材料。利用扫描电子显微镜，傅里叶红外光谱和X射线衍射等检测分析手段研究了材料的微观形貌和结构；利用热失重分析检测手段对材料的热稳定性进行了研究。实验结果表明通过原位聚合成功制备了核壳结构的复合材料，并且复合材料的综合性能与单一种类材料相比有较大的提升，成功的将芴的电子传输特性和聚苯胺的热稳定性结合在了一起。

## 关键词

导电聚苯胺，复合材料，核壳结构，芴，电性能

## 1. 引言

导电高分子是指经化学或电化学掺杂后可以由绝缘体向导体或半导体转变的含  $\pi$  电子共轭结构的有机高分子的通称。导电聚苯胺由于其优异的性能：合成简便、材料易得、独特的导电机制、环境稳定性好，而成为研究的热点之一。但由于导电聚苯胺后期加工难度大，分子链刚硬，导电率低，而限制了其应用[1]-[3]。因此，为了提高其导电性能和加工使用性能，对聚苯胺进行复合改性。

聚苯胺复合材料不仅可以充分利用两者性能的优势，改善基体的物理与化学性能，还可以赋予其前所未有的独特性能。芴具有特殊的刚性联苯结构，较高的荧光量子效率，作为电致发光材料的基础材料，在光电材料、生物、医药等众多领域显示出潜在应用价值[4]-[6]。导电聚苯胺复合材料结合了聚苯胺和芴的优点，使得复合材料的电性能、热性能、磁性能、电化学性能和催化性能优点显示出广阔的应用前景。

本文以原位聚合制得了导电聚苯胺的核壳结构复合材料以提高有机发光小分子的化学稳定性和改善 PANI 加工性能，使苯胺(AN)在芴表面聚合形成聚苯胺(PANI)包覆层，对 PANI 的加工性能进行了改善。制得的导电聚苯胺核壳结构聚合物，并和单一的材料进行对比，发现复合材料的电导率、热稳定性核结晶性相比于性能较差的单一材料都有所提高。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂

苯胺：分析纯，天津市光复精细化工研究所；过硫酸铵：分析纯，莱阳市双双化工有限公司；十二烷基苯磺酸钠，分析纯，莱阳市双双化工有限公司；盐酸：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；正丁醇：分析纯，天津市凯信化学工业有限公司。

### 2.2. 样品制备

#### 2.2.1. 聚苯胺的制备

将 0.93 g 苯胺与 30 ml 蒸馏水混合，超声分散 30 min，制得 AN 的均匀分散液。将 1.74 g 的 DBSA 和 15.2 ml 的 HCl 混合于烧杯中，并加入 30 ml 去离子水，用电磁搅拌器搅拌 30 min，形成 DBSA 乳液。将乳液与分散液混合，先搅拌 30 min，再分散 30 min 形成均匀的 AN-DBSA 白色乳液，缓慢滴加 10 ml 正丁醇，连续搅拌 1 h，形成微乳液。将 30 ml 蒸馏水加入到 50 ml 烧杯中，然后将 2.28 g APS 加入烧杯中，搅拌 10 min，制备出澄清的过硫酸铵溶液，并缓慢滴加到微乳液中引发单体聚合。在 25℃，0.1 MPa 下反应 12 h 后加入无水乙醇破乳、抽滤后于 60℃ 下烘干 24 h，仔细研磨后得到墨绿色粉末。

### 2.2.2. 导电聚苯胺复合材料的制备

先将 0.0332 g 芴加入到蒸馏水中, 加入少量乙醇助其分散均匀, 在利用超声分散制得均匀的分散液, 此时加入 0.93 g 苯胺单体, 继续超声分散 30 min, 制得了均匀的分散液。将 1.74 g 的十二烷基苯磺酸钠和 15.2 ml 的盐酸混合于烧杯中, 并加入 30 ml 去离子水, 用电磁搅拌器搅拌 30 min, 形成十二烷基苯磺酸乳液(DBSA)。将乳液与分散液混合, 先搅拌 30 min, 再分散 30 min 形成均匀的 AN-DBSA 白色乳液, 缓慢滴加 10 ml 正丁醇, 连续搅拌 1 h, 形成微乳液。将过硫酸铵溶液, 缓慢滴加到微乳液中引发单体聚合。在 25°C, 0.1 MPa 下反应 12 h 后加入无水乙醇破乳、抽滤后于 60°C 下烘干 24 h, 仔细研磨后得到墨绿色粉末。

## 2.3. 样品表征

### 2.3.1. 傅立叶变换红外光谱(FTIR)

取适量的待测物粉末与溴化钾掺合在一起研磨成极细的粉末, 均匀分散后用粉末压片机压成薄片即可测试。

### 2.3.2. X-射线衍射分析(XRD)

X-射线衍射谱可以用来确定所制备的聚苯胺的物相分布和晶体结构。采用 Rigaku D/max 2500PC 型转靶 X 射线粉末衍射仪测定, 辐射源 CuK $\alpha$  线( $\lambda = 0.1542$  nm), 扫描范围:  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度:  $10^\circ/\text{min}$ 。

### 2.3.3. 热重分析(TGA)

在控温设备中测量待测样品的质量与温度变化关系的技术, 是研究材料的热稳定性和组份重要方法。实验仪器采用 TGA/DSC1/1600LF 型同步热分析仪(瑞士梅特勒分析仪器厂), 由计算机采集数据并给出, 氮气保护气氛, 温度范围从 50°C~800°C, 升温速率为 10°C/min。

### 2.3.4. 扫描电子显微镜(SEM)

扫描电子显微镜可以用来对试验样品的表面形貌进行观察测定, 放大倍数可连续调节, 有较强的立体感。使用中国科仪集团生产的 KYKY-2008B 型扫描电子显微镜进行观察测试。

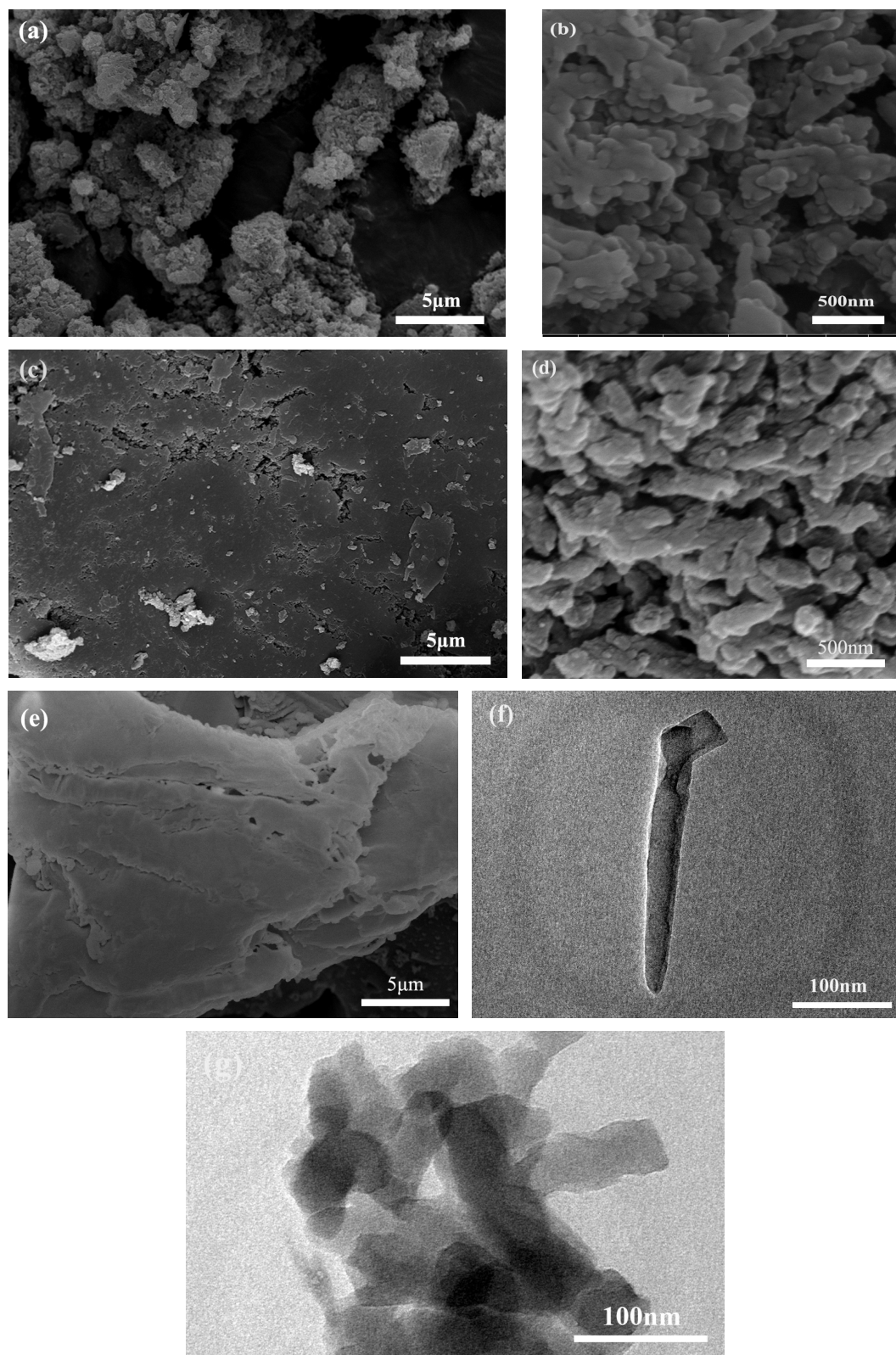
## 3. 结果讨论

### 3.1. 导电聚苯胺的形貌分析

图 1 是芴、聚苯胺、芴/聚苯胺复合材料的扫描电镜图和透射电镜图。图 1(e)和图 1(c)分别是芴掺杂前后的形貌, 从中可以明显的看出差别。通过掺杂前光滑的芴的表面(图 1(e))和掺杂后粗糙的表面(图 1(c))的对比, 表面芴成功的和聚苯胺复合[7]。由于芴的掺杂, 聚苯胺的形貌也发生了变化(图 1(d))。聚苯胺表面成棒状均一的分布。由于芴良好的分散性, 在芴的表面附着一定量的聚苯胺形成纤维材料从而增加了导电通道, 提高了复合材料的导电性。图 1(f)和图 1(g)是聚苯胺和导电聚苯胺复合材料的透射电镜图。芴和聚苯胺复合时, 在芴的表面存在着大部分的苯胺发生聚合。对导电聚苯胺复合材料透射电镜图观察可知, 芴的表面掺杂了聚苯胺。经过前面分析可以推测出二者之间的作用力主要为  $\pi$ - $\pi$  相互作用和氢键作用, 通过这两种将苯胺单体吸附到芴微粒表面, 再通过引发剂使其苯胺单体在芴表面聚合, 形成核壳结构[8]。

### 3.2. FTIR 分析

图 2 为 fluorene、PANI、fluorene/PANI 的红外光谱曲线对比图。从图中可以看出, 未掺杂的芴的主要特征峰出现在 743 和 786  $\text{cm}^{-1}$  (苯环中 C-H 的振动吸收峰), 3102  $\text{cm}^{-1}$  (C-H 键)。芴/聚苯胺的红外光谱



**Figure 1.** SEM images of (a) PANI (b) PANI at 100 K (c) fluorene/PANI (d) PANI arrays on fluorene surface (e) fluorene/PANI composite; TEM images of (f) PANI (g) fluorene/PANI composite

**图 1.** 聚苯胺、芴/聚苯胺复合材料的扫描电镜图及透射电镜图

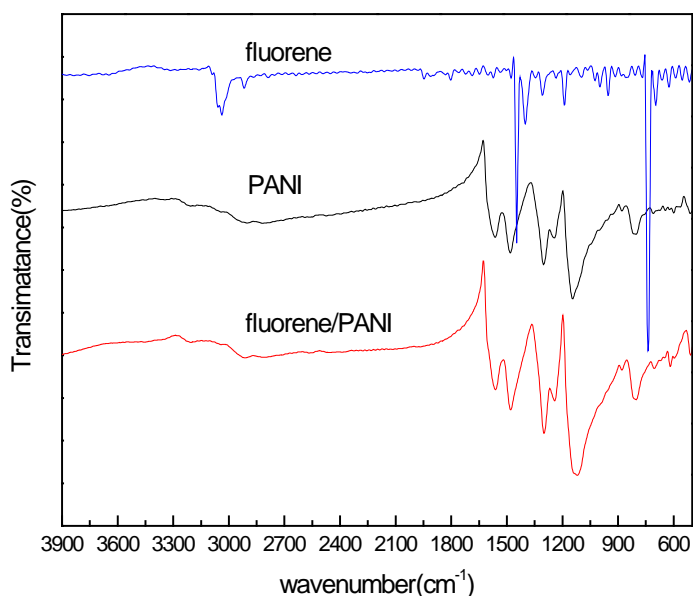


Figure 2. FTIR spectra of fluorene, PANI, fluorene/PANI  
图 2. 芴、聚苯胺、芴/聚苯胺的红外光谱图

图中，特征峰出现在  $1309\text{ cm}^{-1}$  和  $1512\text{ cm}^{-1}$  分别对应 PANI 分子结构醌式结构和苯环上的 C=C 双键的伸缩振动吸收， $1160\text{ cm}^{-1}$  处对应苯环上的 C-H 面内的弯曲变形[9]。芴/聚苯胺复合材料所对应的峰出现在  $1156\text{ cm}^{-1}$ 、 $1282\text{ cm}^{-1}$  和  $1509\text{ cm}^{-1}$ 。芴/聚苯胺复合材料的红外光谱图和聚苯胺的红外光谱图的差异是在复合材料的  $635\text{ cm}^{-1}$  处出现了一个峰，表明芴掺杂到聚苯胺中。此外没有新峰的出现，表明芴和聚苯胺之间并没有生产新的化学键，两者之间的作用力是非共价结合。

### 3.3. XRD 分析

图 3 为 fluorene、fluorene/PANI、PANI 的 XRD 对比谱图。从图 3 可以看出，聚苯胺出现了三个特征峰，分别是  $2\theta = 15.2^\circ$ ， $20.64^\circ$  和  $25.18^\circ$ 。在  $20.64^\circ$  和  $25.18^\circ$  的衍射峰，是聚苯胺链在平行方向和垂直方向的周期性排列[10]。由此，可以推断出聚苯胺是部分结晶[11]。芴的衍射峰主要集中在  $10^\circ\sim 30^\circ$ ： $2\theta = 9.36^\circ$ 、 $18.76^\circ$ 、 $20.90^\circ$ 、 $21.36^\circ$ 、 $26.50^\circ$ 。芴/聚苯胺复合材料的 XRD 衍射峰与制备的纯聚苯胺的几乎一样，可以表明没有其它杂质相引入复合材料中[12]。复合材料中聚苯胺特征峰的强度比纯的聚苯胺的特征峰要高，说明了复合材料中聚苯胺有着规整的结构。因此，在芴的表面形成了聚苯胺。

### 3.4. 热重分析

热重分析于  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率，氮气环境下进行，结果如图 4。由图 4 可知，芴的主要降解发生在  $100^\circ\text{C}\sim 240^\circ\text{C}$ ，在这个温度下芴的重量下降了 97.2%，表明了芴的耐热性较差。DBSA-PANI 的重量变化： $150^\circ\text{C}\sim 240^\circ\text{C}$  温度范围内的热失重由于聚合物中的水分子和挥发性物质的蒸发所造成的； $310^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$  这一阶段质量明显变化是由于掺杂剂 DBSA 的分解； $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ ，聚苯胺主链的裂解造成样品质量的下降[13]。从以上数据分析看，芴/聚苯胺复合材料的热稳定性增强是由于聚苯胺中掺杂了芴。在芴和聚苯胺之间的相互作用增强了聚苯胺链的作用。

## 4. 结论

本文中通过原位聚合方法成功制备了核壳型导电聚苯胺核壳复合材料。核壳型导电聚苯胺核壳结构

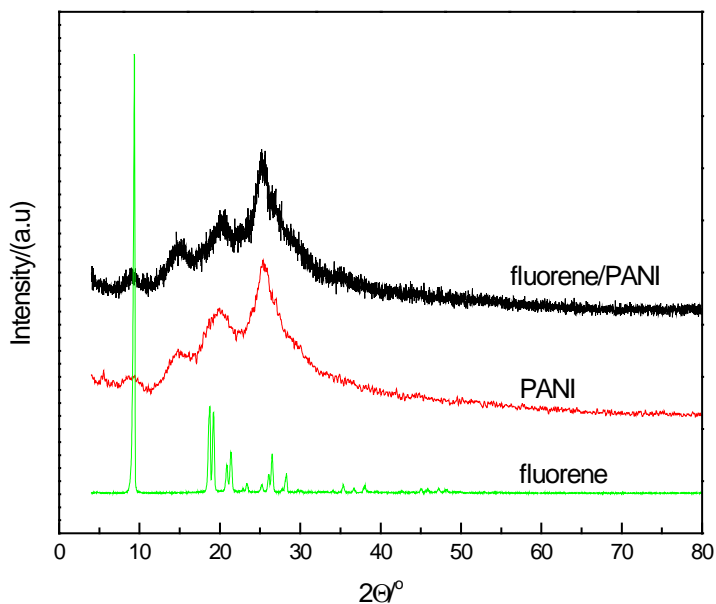


Figure 3. XRD patterns of a. fluorene b. fluorene/PANI c. PANI

图 3. 芴、聚苯胺、芴/聚苯胺复合材料的 XRD 图谱

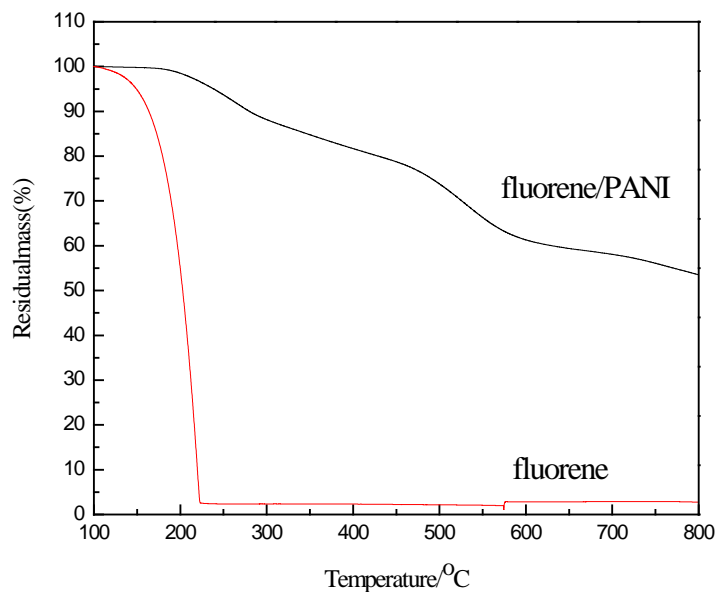


Figure 4. Thermograms of fluorene and fluorene/PANI nanocomposite

图 4. 芴、芴/聚苯胺复合材料的热重分析图

复合材料的红外光谱中出现了芴和聚苯胺的特征峰。在 XRD 中，芴和聚苯胺中不存在化学键，由此说明了苯胺和芴之间的结合是通过  $\pi$ - $\pi$  共轭和氢键。从热重分析中可以看出，掺杂之后的复合材料的热性能有所提高。扫描电镜的图像可以看到复合材料的形貌和芴的形貌非常相似，但是掺杂之后的表面要变得粗糙。因此，制备的复合材料是以芴为核聚苯胺为壳的核壳材料。

## 基金项目

本研究得到了山东省泰山学者项目的支持(No. tshw20130956)。

## 参考文献 (References)

- [1] 杨逢时, 张琼, 李国斌, 苏毅. 复合型导电高分子材料的研究进展[J]. 化工新材料, 2013, 41(12): 1-3
- [2] 于良民, 崔志浩, 张志明, 等. 导电聚苯胺/TiO<sub>2</sub> 微/纳米球的制备及其结构表征[J]. 高分子学报, 2010(11): 1346-1350.
- [3] Liu, B.T., Syu, J.R. and Wang, D.H. (2013) Conductive Polyurethane Composites Polyaniline-Coated Nano-Silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, **393**, 138-142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.028>
- [4] 赵博选. 有机高分子电致发光显示器件的研制[J]. 甘肃科技, 2013, 29(19): 44-47.
- [5] 张昭, 姜姗姗, 马素芳, 苏瑞飞. 有机电致发光材料的研究进展[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2012, 35(2): 293-302.
- [6] 任铁钢, 补朝阳, 李伟杰, 黎桂辉, 程红彬. 高分子电致发光材料研究进展[J]. 化学研究, 2010, 21(6): 85-90.
- [7] Gedela, V.R. and Srikanth, V.V.S.S. (2014) Electrochemically Active Polyaniline Nanofibers (PANi NFs) Coated Graphene Nanosheets/PANi NFs Composite Coated on Different Flexible Substrates. *Synthetic Metals*, **193**, 71-76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.03.030>
- [8] 徐小波, 郑海涛, 邓宝祥. 核-壳型乳液聚合研究[J]. 精细石油化工进展, 2008, 9(3): 48-51.
- [9] Li, T.X., Lv, M.Y., Li, H.M., Liu, Y., Li, K., Chen, Q.L., Wang, Y.M. and Zhang, Q. (2014) Preparation and Properties of 8-Hydroxyquinoline Aluminum Quinoline/Polyaniline Core-Shell Composite. *Polym Composite*, **10**, 273-277.
- [10] Sun, L.B., Shi, Y.C., He, Z.P., Li, B. and Liu, J. (2012) Synthesis and Characterization of SnO<sub>2</sub>/Polyaniline Nanocomposites by Sol-Gel Technique and Microemulsion Polymerization. *Synthetic Metals*, **162**, 2183-2187. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.10.004>
- [11] Ramana, G.V., Balaji, P., Srikanth, V.V.S.S., Jain, P.K. and Padmanbham, G. (2011) Electrically Conductive Carbon Nanopipe-Graphite Nanosheet/Polyaniline Composites. *Carbon*, **49**, 5239-5245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.041>
- [12] Li, T.X., Yuan, C.Q., Zhao, Y.H., Chen, Q.L., Wei, M. and Wang, Y.M. (2012) Synthesis, Characterization, and Properties of Aniline-*p*-phenylenediamine Copolymers. *High Performance Polymers*, **25**, 348-353.
- [13] Ahlatcioglu Ozer, E., Senkal, B.F. and Okutan, M. (2015) Preparation and Characterization of Graphite Composites of Polyaniline. *Microelectronic Engineering*, **146**, 76-80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2015.03.062>