

Study on the Influence of Iron Oxide on the Performance of Polyaniline Composite Material

Xiangling Song^{1,2}, Xin Zhang¹, Hong Li³

¹Chemical Engineering School of Shenyang Ligong University, Shenyang Liaoning

²Material & Metallurgy School of Northeast University, Shenyang Liaoning

³Liaoning Province Academy of Analytic Sciences, Shenyang Liaoning

Email: songxiangling163@163.com

Received: Feb. 23rd, 2015; accepted: Mar. 8th, 2015; published: Mar. 16th, 2015

Copyright © 2015 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

In the paper, the chemical oxidization method is used to prepare doping polyaniline. Then PANI is composited with iron oxide with different doping amount. The composite is characterized by IR, thermal analysis, as well as conductivity. By comparing the conductivity and thermal stability with doping amount, the reasons for the changes are analyzed.

Keywords

Doping PANI, PANI Composite, Conductivity, Thermal Stability

三氧化二铁对聚苯胺复合材料性能影响的研究

宋襄翎^{1,2}, 张欣¹, 李红³

¹沈阳理工大学化工学院, 辽宁 沈阳

²东北大学材料冶金学院, 辽宁 沈阳

³辽宁省分析科学研究院, 辽宁 沈阳

Email: songxiangling163@163.com

收稿日期: 2015年2月23日; 录用日期: 2015年3月8日; 发布日期: 2015年3月16日

摘要

本文采用化学溶液聚合法，制得掺杂态导电聚苯胺，并把不同掺杂量的三氧化二铁与聚苯胺复合。测试了复合物的电导率，热稳定性和红外光谱。通过对比不同掺杂量的复合物的导电性和热稳定性，分析引起其变化的原因。

关键词

掺杂态聚苯胺，聚苯胺复合物，导电性，热稳定性

1. 引言

聚苯胺是一种典型的导电高分子，因其具有多样化的结构、较高的电导率、独特的掺杂机制、优异的物理性能良好的环境稳定性，原料廉价易得剂合成方法简便等优点而成为最具有应用前景的导电高分子材料之一[1] [2]。

传统的有机化合物由于分子间的相互作用弱，一般皆认为是绝缘体。因而过去一直只注重高分子材料的力学性能和化学性能。但在 1977 年，人们发现，聚乙炔化学掺杂后，电导率急剧增加，可以达到金属铋的导电性能。此后，人们开始关注高分子材料的导电性，逐渐发明各种导电性高分子材料如：聚乙炔，聚吡咯，聚噻吩和聚苯胺。其中，聚苯胺因其具有高电导率，稳定性好以及制备方法简单、条件易于控制等优点引起了人们的高度重视。聚苯胺的种种特性使其在电池、金属防腐、印刷、军事等领域具有极诱人的应用前景，被认为是最有希望在实际中得到应用的导电高分子[3] [4]。

但传统的聚苯胺并非没有缺点，它的结晶性能很差，导电性能基本可以忽略，柔韧性不好，所以在加工性能上存在着很大的缺陷。而铁氧化物能够有效改变导电性能和机械力学性能，这可能是由于加入的铁氧化物颗粒改变了聚苯胺原来的无规的结构，使得聚苯胺复合物有了很好的晶体结构。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂及仪器

三氧化二铁，分析纯，沈阳新兴试剂厂；过硫酸铵，分析纯，西安化学试剂厂；苯胺，化学纯，沈阳新城化工厂。

GTW-1 型高速离心机，202-0 型台式干燥箱，DF-101S 型集热式恒温磁力搅拌器，BS110 型电子天平(0.1 mg)。

2.2. 实验工艺

合成方法采用化学氧化溶液聚合法。将盐酸与苯胺按摩尔比 1:2 混合加入蒸馏水中，搅拌时滴加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液，滴加过程中保持冰浴以控制反应不致过于剧烈。1 h 滴加完毕后，在搅拌下继续反应 12 h。所得胶状液酸洗，分离。然后将产物保持在 60℃ 下干燥 24 h，得到聚苯胺粉末。混合聚苯胺(PANI)和 Fe_2O_3 ，使 Fe_2O_3 占复合物总量达到定值。

2.3. 结构表征

红外光谱测试采用美国 PerkinElmer 公司的 Spectrum one NTS 傅里叶变换红外光谱仪，扫描波数

500~4000 cm^{-1} ; 导电性测试经 769-YP15A 粉末压片机压片后, 采用广州四探针科技有限公司的 RTS-8 型四探针测试仪; 热分析采用北京恒久科学仪器厂的 HCT-2 型微机差热天平, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温范围 $20^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 。

3. 结果与讨论

3.1. 红外光谱分析

红外谱图中图 1(a)中, 828 cm^{-1} 为苯环中 C-C 弯曲振动特征吸收峰; 1296 cm^{-1} , 1243 cm^{-1} 的特征吸

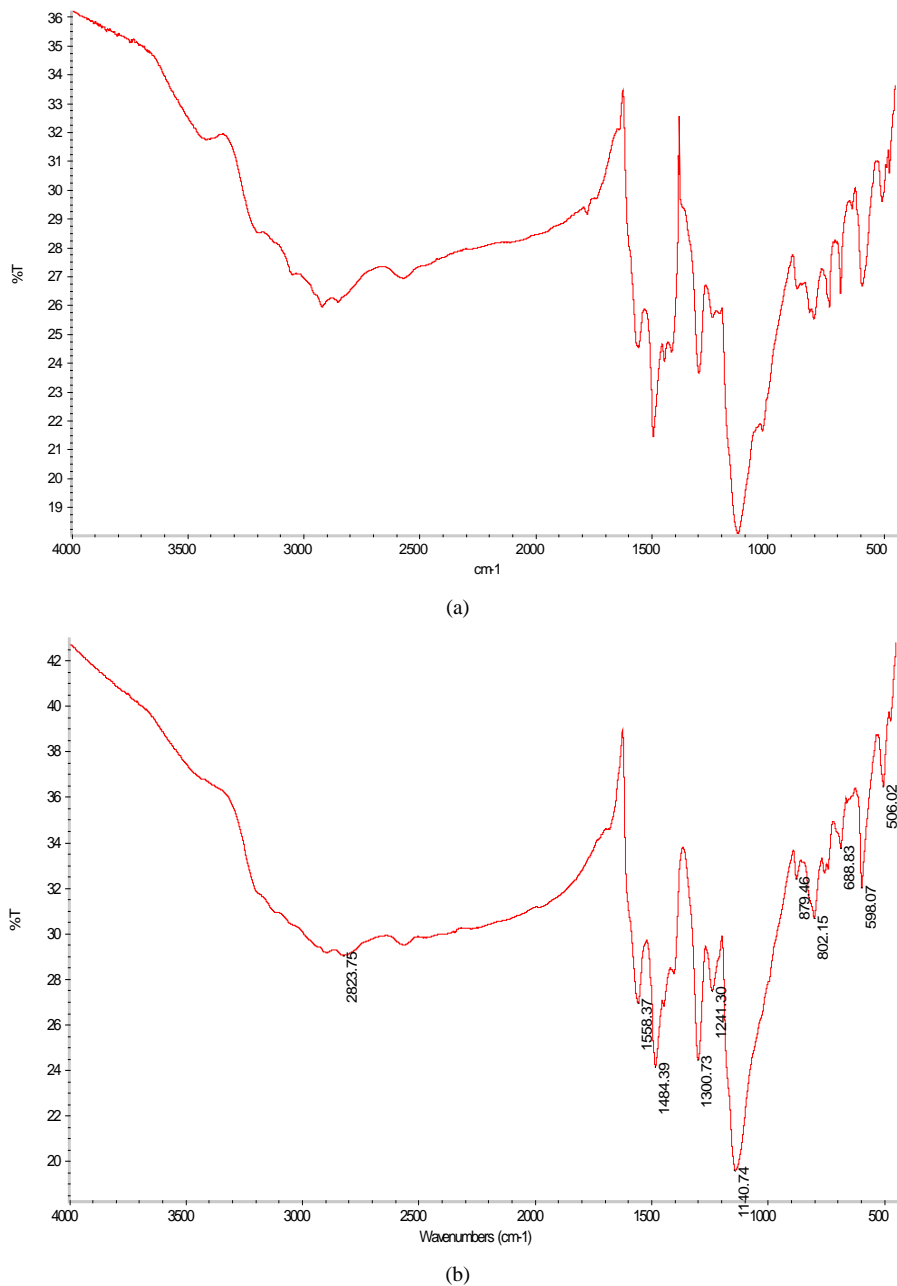


Figure 1. (a) Infrared spectrum of PANI; (b) infrared spectrum of PANI/ Fe_2O_3 complex
图 1. (a) 本征态聚苯胺红外光谱; (b) 20% Fe_2O_3 掺杂聚苯胺复合物

收峰分别为连接苯环-醌环, 苯环-苯环的 N-H 伸缩振动吸收峰; 1590 cm^{-1} 处的特征吸收峰为醌环的伸缩振动吸收峰; 3414 cm^{-1} 为 N-H 伸缩振动特征吸收峰; 这与文献所给出的导电态 PANI 的各基团的特征吸收峰基本一致, 表明已合成了 PANI [5] [6]。

图 1(b)图中, 802 cm^{-1} 为苯环中 C-C 弯曲振动特征吸收峰; 1300 cm^{-1} , 1241 cm^{-1} 的特征吸收峰分别为连接苯环-醌环, 苯环-苯环的 N-H 伸缩振动吸收峰; 1558 cm^{-1} 处的特征吸收峰为醌环的伸缩振动吸收峰。与图 1(a)相比较向低波方向发生移动, 这可能是由于 Fe_2O_3 的加入使得 PANI 大分子链上的电子云密度增大, 导致吸收峰向低波方向移动。

3.2. 导电性

为了测试不同 Fe_2O_3 的含量对 PANI 复合体系导电性能的影响, 混合一定量的 PANI 和 Fe_2O_3 , 使 Fe_2O_3 占复合物总量的 10%、20%、30%、40%、50%, 得到了 PANI/ Fe_2O_3 复合体系, 如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 随着 Fe_2O_3 含量的增加, 复合材料的电导率呈现先增加后减小的趋势。当 Fe_2O_3 含量达到 20% 时, 复合体系的电导率达到了最大值。随后复合体系的电导率随着 Fe_2O_3 含量的进一步增加而下降。对于 PANI 复合物, 其宏观导电性由聚苯胺的共轭程度和链间的堆积方式决定[7]。 Fe_2O_3 掺杂量过少时, Fe_2O_3 和 PANI 不能有效的发生作用。随着加入量增多, Fe_2O_3 进入 PANI 晶格, 内部互相交联成网络, 形成导电网络, 而且 Fe_2O_3 的加入会提高 PANI 分子链的规整程度, 从而提高复合物的导电性能。当掺杂量逐渐增加, 超过临界点(即阈值), 过多的掺杂剂破坏了晶格的整体性, 这样也就破坏了导电通路, 进而导致复合体系的电导率降低。

3.3. 热稳定性

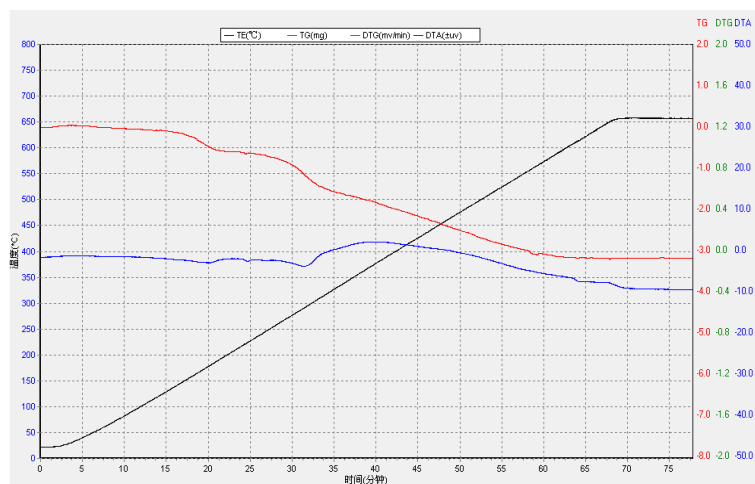
图 2 中按由上至下的顺序为 TE 线($^{\circ}\text{C}$), TG 线(mg)和 DTA 线(mv/min)。从 TG 曲线来看, PANI 在温度不太高时热稳定性很好, 在 100°C 附近的微小失重主要是由吸附在表面的水分子解析过程造成[8]。在 150°C 附近的热失重主要是与分子链之间的脱氢。当温度达到 250°C 时左右, TG 线开始明显下降, 这应当主要是聚苯胺的结构热分解[9]。当温度达到 600°C 时, PANI 基本完全分解。DTA 曲线中峰的面积正比于试样的质量, 在掺杂量为 20% 时热稳定性最好, 然后随着含量的继续增加, 热稳定性逐渐降低。这可能是由于 Fe_2O_3 的加入提高 PANI 分子链的规整程度并且巩固了 PANI 的晶型结构, 使其更完整, 这样增强了其热稳定性。而随着 Fe_2O_3 含量的增加, PANI 的刚性结构受到一定的破坏, 整体分子趋于松散化, 从而使它的热稳定性略有所下降, 这与前面的电导率变化一致。

4. 结论

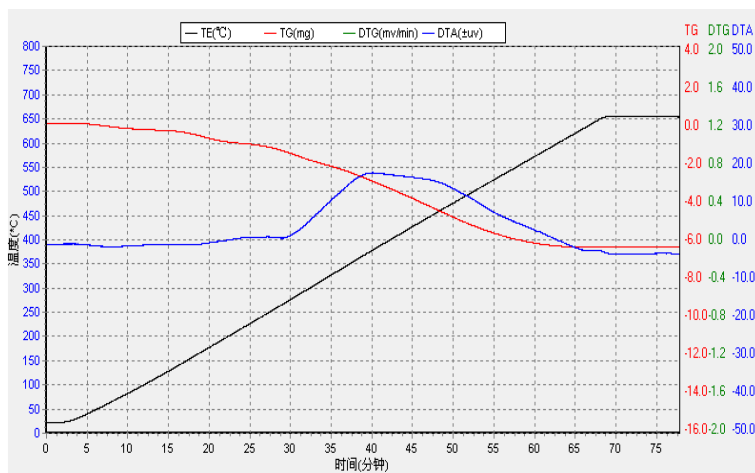
聚苯胺红外谱图分析, 证明了已合成聚苯胺。复合物的红外谱图比本征态的红外谱图均有不同程度的向低波方向移动。这可能是由于铁氧化物的加入使得聚合物大分子链上的电子云密度增大, 可以看出铁氧化物的掺杂对聚苯胺起到了一定的作用, 但由于作用力小, 所以位移效果不明显。电导率测试证明 Fe_2O_3 的加入改善了聚苯胺的导电性能, 当 Fe_2O_3 含量达到 20% 时, 复合体系的电导率达到了最大值, 而且只有在 Fe_2O_3 掺杂量适当的时候, 才能形成良好的导电网络并且不破坏聚苯胺的晶格结构。热分析中表明, 聚苯胺在温度不太高时热稳定性很好, 当温度达到 600°C 时, 聚苯胺基本完全分解。而经铁氧化

Table 1. The effect of amount of Fe_2O_3 on the conductivity of PANI/ Fe_2O_3 composite material
表 1. Fe_2O_3 的掺杂量对 PANI/ Fe_2O_3 复合材料电导率的影响

Fe_2O_3 含量 %	0	10	20	30	40	50
电导率 S/cm	3.12	2.56	3.33	1.39	0.78	0.75



(a)



(b)

Figure 2. (a) Thermal analysis of PANI; (b) thermal analysis of PANI doping with 20% Fe_2O_3
图 2. (a) 本征态聚苯胺热分析图; (b) 掺杂含量为 20% 的 Fe_2O_3 的聚苯胺的热分析图

物掺杂后，聚苯胺的热稳定性得到了一定的改善。而且复合物的热稳定性变化趋势基本和电导性能的变化趋势一致。

参考文献 (References)

- [1] Racicot, R., Brown, R. and Yang, S.C. (1997) Corrosion protection of aluminum alloys by double-strand polyaniline. *Synthetic Metals*, **85**, 1263-1264.
- [2] 刷金兰, 顾庆超 (2002) 高分子固体电解质设计的新概念. *高分子通报*, **2**, 20.
- [3] 夏笃伟, 张肇熙, 侯欣平 (1995) 高分子固体电解质材料研究进展. *高分子材料科学与工程*, **6**, 90.
- [4] Li, X.W., Wang, G.C., et al. (2005) Modification of nano- SiO_2 particles using polyaniline. *Surface and Coatings Technology*, **01**, 56-60.
- [5] Masters, J.G. and Epstein, A.J. (1991) Polyaniline: Allowed oxidation states. *Synthetic Metals*, **41-43**, 715-718.
- [6] 柯以侃, 董慧茹, 主编 (1998) 分析化学手册(第二版), 第三分册, 光谱分析. 化学工业出版社, 北京, 946-978.

- [7] 殷敬华, 莫志深 (2001) 现代高分子物理学(上). 科学出版社, 北京, 318.
- [8] Wang, X.H., Geng, Y.H., Wang, L.X., et al. (1995) Thermal behaviors of doped polyaniline. *Synthetic Metals*, **69**, 265.
- [9] Guo, X.M., Luc, K. and Shi, N.L. (2006) Study on the thermostability of polyaniline microfibers. *Polymer Materials Science and Engineering*, **22**, 164.