

聚苯胺-聚乙烯醇复合膜的制备及其力学性能

王孝华

(重庆交通大学理学院,重庆 400074)

[摘要] 采用聚乙烯醇(PVA)为基质材料,用盐酸进行掺杂,制备了聚苯胺(PANI)-PVA复合膜。考察了PVA含量、盐酸浓度、氧化剂过硫酸铵(APS)用量、反应时间和膜干燥温度等因素对PANI-PVA复合膜拉伸断裂强度的影响。实验结果表明,PANI与PVA可进行有效的复合,使PANI的拉伸断裂强度得到大幅提高,且PANI-PVA复合膜的拉伸断裂强度随PVA含量的增加而增大;在PVA质量分数40%(基于PVA和PANI的总质量)、 $c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$ 、反应时间为4.0 h、 $n(\text{APS}) : n(\text{苯胺}) = 1.0$ 、膜干燥温度为80℃的条件下,所得盐酸掺杂的PANI-PVA复合膜的拉伸断裂强度达到最大值(60.8 MPa)。

[关键词] 聚苯胺;聚乙烯醇;复合膜;力学性能

[文章编号] 1000-8144(2009)11-1235-04 [中图分类号] O 646 [文献标识码] A

Preparation and Mechanical Properties of Polyaniline-Poly(Vinyl Alcohol) Composite Film

Wang Xiaohua

(School of Science, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

[Abstract] The polyaniline(PANI)-poly(vinyl alcohol)(PVA) composite film doped with HCl was prepared with PVA as matrix. Effects of PVA content, HCl concentration, oxidant ammonium persulfate(APS) dosage, reaction time and film drying temperature on tensile strength of PANI-PVA composite films were studied. The tensile strength of the film was improved greatly due to effective mixture of PANI and PVA. The tensile strength of the composite film substantially depended upon the mass fraction of PVA. When PVA content in HCl doped PANI-PVA composite film was 40% (based on total mass of PANI and PVA), under optimal conditions of $c(\text{HCl}) 1.0 \text{ mol/L}$, reaction time 4.0 h, $n(\text{APS}) : n(\text{aniline}) 1.0$, drying temperature of film 80℃, the tensile strength of HCl doped PANI-PVA composite film reached the maximum of 60.8 MPa.

[Keywords] polyaniline; poly(vinyl alcohol); composite film; mechanical property

聚苯胺(PANI)具有良好的电学性质、优良的环境稳定性,及易于制备和单体价廉等优点。PANI及其改性共聚物是一种价格低、易成膜、综合性能优良的导电高分子材料,被认为是最有希望获得实际应用的导电聚合物之一^[1-3]。聚乙烯醇(PVA)与PANI可进行有效的复合得到PANI-PVA复合膜^[4]。目前,将PANI与PVA共混作为导电材料已有大量研究^[5-9],但有关导电材料PANI膜力学性能的专门研究较少。由于PVA是由聚醋酸乙烯酯经水解得到的聚合物,无毒性,且PVA分子链上含有大量羟基,分子链间易形成氢键,具有较高的机械强度和韧性^[10],力学性能良好。

本工作以PVA为基质材料,用盐酸进行掺杂,

制备了PANI-PVA复合膜;考察了PVA含量、盐酸浓度、氧化剂过硫酸铵(APS)用量、反应时间和膜干燥温度等因素对PANI-PVA复合膜拉伸断裂强度的影响。

1 实验部分

1.1 PANI-PVA复合膜的制备

将一定量的PVA(CP,四川维尼纶厂)溶于85℃水中,电动搅拌1 h,将搅拌好的溶液与100 mL浓度为1.0 mol/L的盐酸(或氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$))

[收稿日期] 2009-06-18; [修改稿日期] 2009-08-01。

[作者简介] 王孝华(1978—)男,重庆市人,硕士,讲师,电话 023-62652389,电邮 wxhcqu@126.com。

或十二烷基苯磺酸(DBSA))加入到三口瓶中继续搅拌,约 5 min 后加入一定量的经二次减压蒸馏的苯胺(分析纯),再将 50 mL 浓度为 1 mol/L 的 APS 水溶液缓慢滴加到含有上述混合物的三口瓶中(约滴加 1 h),在不断搅拌下在 25 °C 水浴中反应 6 h,得到共混制膜液。将共混制膜液在玻璃模具中浇铸成膜,揭下风干后的膜,置于纯水中浸泡 12 h 溶去膜表面杂质,取出后用滤纸吸干,夹于两块玻璃板间,于 60 °C 下真空干燥,即得 PANI-PVA 复合膜^[11]。

1.2 PANI-PVA 复合膜的性能测试

电导率的测定:用研钵将试样研磨成粉末,压片,采用四探针法,用苏州电讯仪器公司 SX-1934 型数字型四探针测试仪进行测试^[12,13]。

拉伸断裂强度的测定:在湿度 60%、温度 23 °C、拉伸速度 100 mm/min 的条件下,用广州精密仪器有限公司 XL-50A 型拉力试验机进行测定^[10]。

2 结果与讨论

2.1 不同酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜电导率的比较

不同酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜电导率的比较见表 1。由表 1 可见,盐酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜的电导率最大。这可能是因为盐酸的酸性强,酸的浓度相同时,盐酸电离出的 H⁺ 数量比 DBSA 和 NH₂SO₃H 电离出的 H⁺ 数量多,掺杂到 PANI 亚胺氮原子上的 H⁺ 数量也相应较多,故为了维持电中性,进入到 PANI 链上的阴离子数量也较多,导致盐酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜的电导率最大。故选用盐酸进行掺杂。

表 1 不同酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜电导率的比较

Table 1 Conductivity of different acid-doped polyaniline (PANI)-poly(vinyl alcohol) (PVA) composite films

Composite film	HCl doped PANI-PVA	DBSA doped PANI-PVA	NH ₂ SO ₃ H doped PANI-PVA
Conductivity / (S · cm ⁻¹)	13.2	6.3	1.7

DBSA: dodecylbenzenesulfonic acid.

2.2 PANI-PVA 复合膜的力学性能

2.2.1 PVA 含量的影响

PVA 含量对盐酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜力学性能的影响见表 2。由表 2 可见, PANI-PVA 复合膜的拉伸断裂强度随 PVA 含量的增加而增大;当制膜液不含 PVA 时(即膜为本征态 PANI 均相膜),

PANI 膜的拉伸断裂强度最小,其力学行为表现为硬且脆。因为 PVA 具有较好的韧性,在制膜液中加入 PVA 时,增加了韧性成分,从而使 PANI 有可能与 PVA 基体形成稳定的半互穿网络结构,使进入交联基体中的刚性 PANI 分子随之减少,故 PANI-PVA 复合膜的拉伸断裂强度随 PVA 用量的增加呈增大趋势,即 PVA 的添加对 PANI 膜进行了增韧改性。从表 2 还可看出, PVA 的质量分数为 40% 时, PANI-PVA 复合膜的电导率达到最大值。为得到力学性能良好的高电导率的 PANI-PVA 复合膜,选用 PVA 的质量分数为 40% 较适宜。

表 2 PVA 含量对盐酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜力学性能的影响
Table 2 Effect of PVA content on mechanical properties of HCl doped PANI-PVA composite film

w(PVA) ¹⁾ , %	Tensile strength/MPa	Conductivity/(S · cm ⁻¹)
0	29.8	3.8
20	42.0	9.9
40	53.4	13.6
60	66.7	9.8
80	102.4	7.4

Preparation conditions: c(HCl) = 1.0 mol/L, reaction time 6.0 h, n(APS): n(aniline) = 1.0, drying temperature of film 60 °C.

APS: ammonium persulfate.

1) Based on total mass of PANI and PVA.

2.2.2 盐酸浓度的影响

盐酸浓度对盐酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜力学性能的影响见图 1。

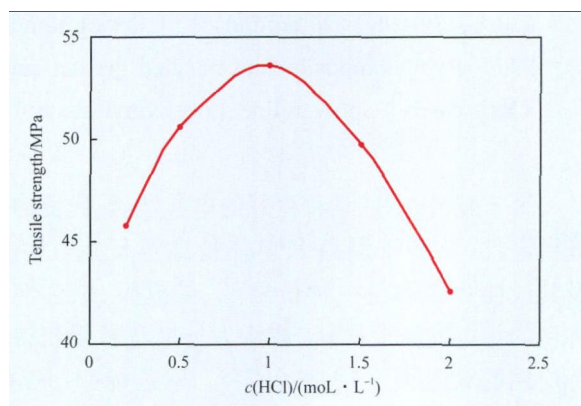


图 1 盐酸浓度对盐酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜力学性能的影响

Fig. 1 Effect of HCl concentration on mechanical properties of HCl doped PANI-PVA composite film.

Preparation conditions: w(PVA) = 40%, reaction time 6.0 h, n(APS): n(aniline) = 1.0, drying temperature of film 60 °C.

由图 1 可见, PANI-PVA 复合膜的拉伸断裂强度随盐酸浓度的增加先增加后降低。这是因为:随盐酸浓度的增加(即 H⁺ 数量增多),所形成产物的

链段排列更加紧密,且易形成氢键,使分子间作用力大幅增强,从而显著提高 PANI-PVA 复合膜的力学性能^[14]。当 $c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$ 时, PANI-PVA 复合膜的拉伸断裂强度达最大值 (53.6 MPa);但盐酸浓度太高时,未起掺杂作用的盐酸不仅难以从产物中除去,且还有可能与 PANI 发生加成反应,使 PANI-PVA 复合膜中 PANI 的结构发生变化,不利于提高 PANI-PVA 复合膜的力学性能,相反还会降低其力学性能。因此,选取盐酸浓度为 1.0 mol/L 较适宜。

2.2.3 反应时间的影响

反应时间对盐酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜力学性能的影响见图 2。由图 2 可见, PANI-PVA 复合膜的拉伸断裂强度随反应时间的延长先增加后降低。这是因为:随着反应的进行,所生成产物的聚合度增大,产物的力学强度也随之增加^[14];当反应时间为 4.0 h 时, PANI-PVA 复合膜的拉伸断裂强度达最大值 (55.2 MPa);若继续延长反应时间,可能导致苯胺单体的过度氧化,使 PANI-PVA 复合膜中 PANI 的结构发生变化,不利于提高 PANI-PVA 复合膜的力学性能,相反还会降低其力学性能。因此,选取反应时间为 4.0 h 较适宜。

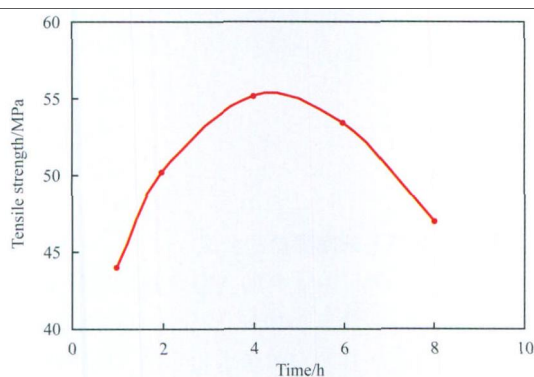


图 2 反应时间对盐酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜力学性能的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on mechanical properties of HCl doped PANI-PVA composite film.

Preparation conditions: $w(\text{PVA}) = 40\%$, $c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$, $n(\text{APS}) : n(\text{aniline}) = 1.0$, drying temperature of film $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.4 $n(\text{APS}) : n(\text{苯胺})$ 的影响

$n(\text{APS}) : n(\text{苯胺})$ 对盐酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜力学性能的影响见图 3。由图 3 可见, PANI-PVA 复合膜的拉伸断裂强度随 $n(\text{APS}) : n(\text{苯胺})$ 的增大先增加后降低。这是因为: APS 含量过高或过低时都不利于提高 PANI-PVA 复合膜的力学性能。当 APS 含量太低时,所生成产物的网络不够致密,不够完善,在受到外力作用时整个网

络易被破坏,表现为拉伸断裂强度不高;随 APS 含量的增加, PANI-PVA 复合膜的拉伸断裂强度得到提高,当 $n(\text{APS}) : n(\text{苯胺}) = 1.0$ 时, PANI-PVA 复合膜的拉伸断裂强度达到最大值;但 APS 含量太高时,可能导致苯胺单体的过度氧化,不利于提高 PANI-PVA 复合膜的力学性能,且还可能削弱 PANI 与 PVA 的结合度,导致 PANI-PVA 复合膜的拉伸断裂强度有所降低。因此,选取 $n(\text{APS}) : n(\text{苯胺}) = 1.0$ 较适宜。

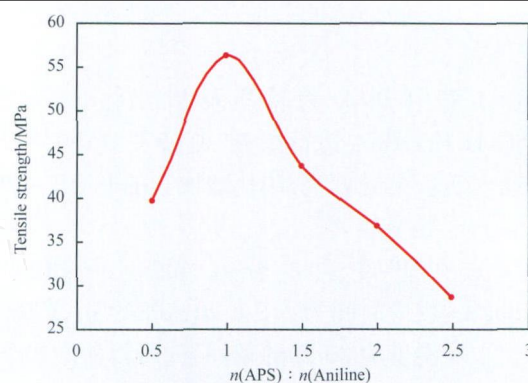


图 3 $n(\text{APS}) : n(\text{苯胺})$ 对盐酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜力学性能的影响

Fig. 3 Effect of $n(\text{APS}) : n(\text{aniline})$ on mechanical properties of HCl doped PANI-PVA composite film.

Preparation conditions: $w(\text{PVA}) = 40\%$, $c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$, reaction time 4.0 h, drying temperature of film $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.5 膜干燥温度的影响

膜干燥温度对盐酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜力学性能的影响见图 4。

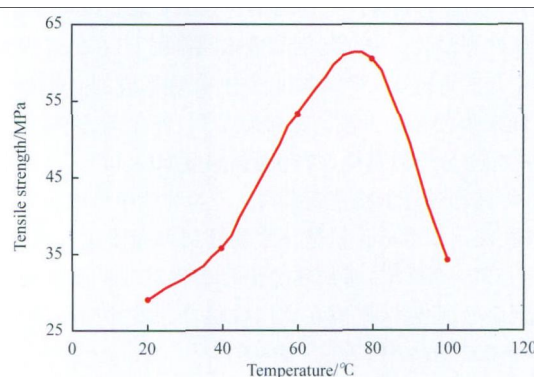


图 4 膜干燥温度对盐酸掺杂的 PANI-PVA 复合膜力学性能的影响

Fig. 4 Effect of dry temperature of film on mechanical properties of HCl doped PANI-PVA composite film.

Preparation conditions: $w(\text{PVA}) = 40\%$, $c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$, reaction time 4.0 h, $n(\text{APS}) : n(\text{aniline}) = 1.0$.

由图 4 可见, PANI-PVA 复合膜的拉伸断裂强度随膜干燥温度的升高先增加后降低。这是因为:

当膜干燥温度较低时, PANI 与 PVA 共混的制膜液处于玻璃态, 故 PANI - PVA 复合膜的拉伸断裂强度随膜干燥温度的升高呈增加趋势; 当膜干燥温度达到 80 °C 时, PANI - PVA 复合膜的拉伸断裂强度达到最大值 (60.8 MPa); 继续升高膜干燥温度, PANI 与 PVA 共混的制膜液可能因温度过高发生结构变化, 成为软弹性的橡胶状态, 导致 PANI - PVA 复合膜的拉伸断裂强度降低。因此, 选取膜干燥温度为 80 °C 较适宜。

3 结论

(1) 采用 PVA 为基质材料, 分别以盐酸、 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 和 DBSA 进行掺杂, 制备了 PANI - PVA 复合膜。实验结果表明, 用盐酸掺杂的 PANI - PVA 复合膜的电导率最大。

(2) 在 PVA 质量分数 40%、 $c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$ 、反应时间为 4.0 h、 $n(\text{APS}) : n(\text{苯胺}) = 1.0$ 、膜干燥温度为 80 °C 的条件下, 所得盐酸掺杂的 PANI - PVA 复合膜的拉伸断裂强度达到最大值 (60.8 MPa)。

参 考 文 献

- 1 丁砚, 杨继萍. 苯胺在十二烷基苯磺酸/水体系中的乳液聚合过程研究. 高分子学报, 2008, (3): 246 ~ 250
- 2 吕秋丰, 程贤甦, 谢琼琳等. 盐酸掺杂微/纳米结构聚苯胺的制备. 石油化工, 2008, 37(1): 85 ~ 89
- 3 冯辉霞, 邵亮, 邱建辉等. 溶液法合成氨基磺酸掺杂聚苯胺的研究. 功能材料, 2007, 38(增刊): 523 ~ 525
- 4 Cho M S, Park S Y, Hwang J Y, et al. Synthesis and Electrical Properties of Polymer Composites with Polyaniline Nanoparticles. *Mater Sci Eng, C*, 2004, 24(1 ~ 2): 15 ~ 18
- 5 张庆, 梁红冬, 秦青等. 四氯化锡掺杂聚苯胺催化合成环己酮 1,2-丙二醇缩酮. 石油化工, 2008, 37(1): 77 ~ 80
- 6 南军义, 林薇薇, 田永辉. 共聚物酸掺杂接枝聚苯胺的研究. 功能高分子学报, 2000, 13(4): 297 ~ 300
- 7 陶勇, 宋超. 自支撑聚苯胺多孔膜的制备及其催化性能. 石油化工, 2008, 37(12): 1311 ~ 1315
- 8 马文石, 贾振斌, 龚克成. 聚硫橡胶/聚苯胺复合膜的电化学制备. 合成橡胶工业, 2004, 20(2): 91 ~ 95
- 9 马晓华, 许振良, 袁海宽. 壳聚糖 - 聚乙烯醇/聚丙烯腈复合膜分离乙酸乙酯 - 乙醇 - 水的性能. 石油化工, 2009, 38(4): 290 ~ 294
- 10 王孝华. 聚乙烯醇 - 海藻酸钙制备的研究及优化. 材料导报: 网络版, 2008, 3(1): 31 ~ 33
- 11 匡汀, 廖力夫, 周昕. 制取聚苯胺 - 聚乙烯醇导电共混膜的条件研究. 应用化工, 2006, 35(11): 900 ~ 902
- 12 马利, 冯利军, 甘孟瑜. 复合酸掺杂导电聚苯胺的合成及性能. 应用化学, 2008, 25(2): 142 ~ 146
- 13 孙以才编. 半导体测试技术. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 9 ~ 10
- 14 曾政权, 甘孟瑜, 张云怀等编. 大学化学. 重庆: 重庆大学出版社, 2007. 308 ~ 309

(编辑 赵红雁)

· 最新专利文摘 ·

直链 α -烯炔的制备及处理高相对分子质量低聚物的方法

该专利涉及一种在溶剂和催化剂作用下, 在乙烯进行低聚反应合成直链 α -烯炔的过程中, 处理形成的高相对分子质量低聚物废料的方法。在含有溶剂、催化剂、直链 α -烯炔和高相对分子质量低聚物 (固化温度 60 ~ 100 °C) 的反应器中, 将高相对分子质量低聚物从产物物流中分离出来。分离方法: 将高相对分子质量低聚物用稀释介质进行稀释, 并加热到 130 ~ 200 °C, 将加热的稀释高相对分子质量低聚物输送到后处理装置, 同时在此回收稀释介质并循环使用。/US 20090221769 A1, 2009 - 09 - 03

在离子液体中纤维素醚均相合成方法

该专利涉及一种纤维素醚均相合成的新方法。在该反应中, 离子液体不仅是溶剂, 还是纤维素进行均相醚化反应的介质。在无机碱和/或无机碱及无一定量水和/或有一定量水的作用下, 可溶性的纤维素与醚化剂反应得到纤维素醚。该纤维素醚在聚合物链上显现出新的分布, 故赋予了其新的特性。/US 20090221813 A1, 2009 - 09 - 03

可溶性高的直链烷基苯磺酸盐的合成

该专利涉及一种可溶性高的直链烷基苯磺酸盐 (LAS) 的合成方法。LAS 中含有添加剂、磺化的直链烷基苯和/或起中和作用的直链烷基苯磺酸亲水化合物。该专利还具体阐述了 LAS 的合成步骤及其应用, LAS 可作为清洁化合物的成分。/US 20090221464 A1, 2009 - 09 - 03

多相催化氧化制备 3,3-二甲基丁醛的方法

该专利涉及一种多相催化氧化制备 3,3-二甲基丁醛的方法。该方法包括如下步骤: (1) 将 3,3-二甲基-1-氯丁烷与碱液在 60 ~ 70 °C 下反应, 制得 3,3-二甲基-1-丁醇; (2) 在一定温度下, 将 3,3-二甲基-1-丁醇与空气在金属氧化物作用下, 催化氧化 2 ~ 30 min 制得 3,3-二甲基丁醛。其中, 步骤 (1) 中的碱液为氢氧化钠溶液; 步骤 (2) 中的金属氧化物为氧化银负载量 (质量分数) 为 20% 的 5A 分子筛、二氧化锰、五氧化二钒或三氧化钨。该方法操作简单、原料价廉易得、产品收率高、安全无污染, 适合工业化生产。/CN 101508632, 2009 - 08 - 19