

学校编码: 10384
学 号: 200236004

分类号_____密级_____
UDC _____

厦 门 大 学
理 学 硕 士 学 位 论 文

聚苯胺/聚丙烯酸（酯）复合材料的
制备及性能研究

**Preparation of Polyaniline/Polyacrylic Acid (Acrylate)
Composites and Investigations of Their Properties**

李阳

指导教师姓名: 戴李宗

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2005年8月

论文答辩时间: 2005年8月

学位授予日期: 2005年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005年8月

**Preparation of Polyaniline/Polyacrylic Acid (Acrylate)
Composites and Investigations of Their Properties**



*A Dissertation Submitted to the Graduate School in Fulfillment
of the Requirements for the Degree of Master of Science
at Xiamen University*

by

Li Yang

Supervised by

DaiLi Zhong

Department of Materials Science & Engineering

Xiamen University, Xiamen

Aug 2005

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

聚苯胺具有特殊的结构及优异的物理化学性能,可能作为一种新的功能材料在储能、电致变色元件、信息传感、电磁屏蔽、金属防护等方面得到应用。但是聚苯胺,特别是掺杂态聚苯胺的共轭主链呈刚性,且链与链间 π -电子体系相互作用较强、极性大、难熔融且难溶于一般溶剂,综合力学性能较差,无法用传统的加工成型方法直接加工成为所需制品;同时掺杂剂本身的不稳定,导致易脱掺杂,使用的温度范围窄,因此极大的限制了它的应用。针对以上问题,本文通过溶液共混的方法,制备出聚苯胺/聚丙烯酸及聚苯胺/聚丙烯酸-丙烯酸丁酯复合材料,通过FTIR、UV-Vis、TG-DTA、DMTA和电化学测试等现代研究技术对复合材料的结构及电化学性能、动态热性能、机械拉伸性能等进行了的探讨,为聚苯胺复合材料未来的可能应用提供理论支持。

分别配制本征态聚苯胺和丙烯酸聚合物的 DMF 溶液,通过溶液共混的方法,制备复合膜。聚丙烯酸及其丁酯共聚物中 $-\text{COOH}$ 基团所释放出的 H^+ 使聚苯胺中 $-\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 上的 N 质子化,同时生成 $-\text{COO}^-$ 作为对阴离子,形成“离子对”,使两相达到较好的相容性。**PANI/PAA**复合材料中当 PANI:PAA 的比值由 0.05 增加到 0.2 时,电导率从 1.25×10^{-5} 增大到 $2.13 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,提高了两个数量级,但当聚苯胺用量继续增加时,复合材料的电导率增加并不明显。即当 PANI:PAA 的比值达到 0.2 时,导电网络基本形成,过量的 PANI 对产物的电导率影响不大;**PANI/AA-co-BA** 复合材料的渗流阈值则随着丙烯酸与丙烯酸丁酯共聚比例的增大而减小,电导率随之降低。 HCl 对经过高温交联后的聚苯胺复合膜的再次掺杂,可在较大程度上改善其导电性,电导率由未掺杂前的 $2.29 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,迅速提高到掺杂后的 $1.25 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ ($[\text{HCl}] = 0.5 \text{mol/L}$),并且伴随着盐酸浓度的提高,电导率仍有不同程度的提高。

FT-IR 谱图显示, PANI 与聚丙烯酸及丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物复合后, 由于-COOH 基团与聚苯胺分子链上醌式氮原子的有效掺杂, 亚胺基氮原子上的正电荷部分离域到芳环上, 使芳环电子云密度下降, 振动频率降低, 其主链骨架特征峰向低频方向移动, 峰强度及峰形也随着 PANI 含量的不同而发生较大的变化, 特别是与醌环相关的特征峰变化明显。

UV-Vis 结果显示, 与聚合物复合后 PANI 在紫外可见吸收光谱中吸收带发生了不同程度的红移, E_g 降低。PAA 对 PANI 进行了有效的掺杂, 降低了 E_g 的能量, 提高其导电性; 同时由于聚合物的位阻效应, 引起 PANI 的共轭平面扭转, 降低链共轭程度, 使 E_g 增大, λ_{\max} 的红移程度不及盐酸掺杂的 PANI。

聚苯胺复合材料修饰电极在循环伏安图上呈现两对氧化还原峰, 分别起因于聚苯胺的完全还原态 (L) /半氧化态 (E) /完全氧化态 (P) 的氧化还原转变。通过对比复合膜修饰电极在不同扫描圈数, 不同酸性介质及醋酸缓冲溶液中的循环伏安曲线, 结果表明经 -COOH 基团掺杂后的聚苯胺具有较好的氧化还原活性, 较慢的降解速率, 电化学稳定性提高。

TG 和 DTA 联用技术则对不同复合材料的热稳定性进行了比较, PANI/PAA 及 PANI/AA-CO-BA 复合材料的热失重表现为缓慢的逐步分解过程。与盐酸掺杂态的 PANI 热分析谱图对比发现, 复合材料由于 -COOH 基团的引入更不易去掺杂, 能在较高温度下保持电活性, 有效的提高了聚苯胺的热稳定性。

DMTA 实验则从动态热力学的角度测试了复合材料在固定频率下的储能模量和损耗角正切 ($\tan \delta$), 由 $\tan \delta$ 的峰值可以判断出复合材料中聚苯胺及丙烯酸聚合物的玻璃化转变温度; PANI/PAA 复合材料一直维持较高的储能模量, 丙烯酸丁酯的引入有效降低了复合材料的储能模量, 起到了内增塑的作用; 复合材料中聚苯胺与丙烯酸聚合物复合比例的变化所引起 $\tan \delta$ 峰值的变化, 显示了两相比较好的相容性。

拉伸实验从宏观力学角度验证了复合材料良好的机械性能, 给出了不

同配比复合材料的拉伸断裂强度及断裂伸长率,丙烯酸丁酯的引入有效的改善了复合材料的柔性。

综上所述,本实验制得的复合材料较好的综合了聚丙烯酸及其酯类共聚物的优异性能和聚苯胺的导电性能,并利用聚丙烯酸在高温下交联的特点,通过再次掺杂来提高导电性能。同时复合材料具有较好的电化学稳定性、氧化还原活性、高温热稳定性及机械拉伸性,有望在抗静电、电磁屏蔽、电极材料等领域获得应用。

关键词:

聚苯胺 聚丙烯酸 复合材料 导电性 氧化还原活性 电化学稳定性 热稳定性

ABSTRACT

Polyaniline(PANI) is promising in the applications to the field of energy storage, electrochromic displays, sensors, electromagnetic shielding property, and corrosion protection etc due to its special structure and outstanding physical and chemical properties. But PANI ,especially the doping state, is difficult to dissolve and melt, insoluble of any average solvent because of the rigid nature of their chain backbone. At the same time, the doping state is unstable for the dopant is easy to be dedoped and the application temperature for PANI is narrow. So it is difficult to put PANI into effect in practical application. In order to resolve the problems above, Polyaniline/Polyacrylic acid (PANI/PAA) composite and Polyaniline/Poly(acrylic-co-Butylacrylate) (PANI/AA-co-BA) composite are prepared by liquid-state mixture in our research. On one hand, the doping effect of-COOH group in PAA will help to maintain PANI's conductivity; On the other hand, the component part of PAA and AA-co-BA will improve the composite's processing characteristics. The modern physical techniques, such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Ultra-visible spectrophotometer (UV-Vis), Thermogravimetry (TGA), Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) etc, are used to the systematic studies of structure、conductivity、dynamic thermal performance and mechanical stretching performance. Moreover the electrochemical and electrocatalytic properties of the PANI composites are also studied to discuss the potential applications of the composite modified electrodes.

With the method of liquid-state mixture, the PANI/PAA membrane and PANI/AA-co-BA membrane were prepared. The -COOH group in PAA and AA-co-BA will release the H^+ cation and what will make the $N=Q=N-$'s N protonated inside PANI. At the same time, the $-COO^-$ will be as the counterion and help to improve the compatibility of the ingredients in the composite. The PANI/PAA composite's conductivity will improve from 1.25×10^{-5} to 2.13×10^{-3} S/cm when the [PANI]:[PAA] ratio improves from 0.05 to 0.2. The conductivity changed two quantities. But with continually increasing the content of PANI, the conductivity of

composite won't enhance a lot. We can draw the conclusion that when the ratio of [PANI]:[PAA] is 0.2, the conductive network inside the composite has come into being and the extra PANI won't contribute a lot to the conductivity. The conductive percolation threshold of PANI/AA-co-BA composite will increase when we improve the ration between PAA:PBA and the composite's conductivity will decrease.

The second doping of HCl ($[HCl]=0.5\text{mol/L}$) to the high temperature cross-linked composite membrane will greatly improve the conductivity. The conductivity changed from $2.29 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ to $1.25 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ and what will increase differently with the improvement of HCl's concentration.

From FT-IR measurements, it was found that after the compounding of PANI with PAA or PANI/AA-co-BA, PANI was doped effectively by $-\text{COOH}$ group and the positive charge in imine group delocalizes to the aromatic ring, which leads to the decrease of the electron cloud density of aromatic ring and the IR absorption of quinoid ring shifts to lower frequency. And the intensity and shape of IR peak will also changed a lot with different content of PANI, especially the characteristic IR peak of the quinoid ring.

From UV-Vis measurements, we can found that after doped by $-\text{COOH}$ group, the absorption peak shifts to red area and the energy of E_g was lowered. It proves that PANI was effectively doped by PAA and which helps to improve composite's conductivity. But because of the huge molecular chain of PAA, it is difficult for PAA to diffuse and so the doping was limited and the red shift is not as remarkable as the HCl doped one.

The cyclic voltammetric curves of PANI composite membrane electrodes depict two pairs of redox peaks. The first redox peak is identified as the transformation of leucoemeraldine(L) to emeraldine form(E), and the second peak as the further oxidation of E form to fully oxidized pernigraniline form (P).By changing the cyclic scanning times and electrolyte media, and performing in buffer solution of acetic acid , we compared different composite membrane electrodes' cyclic voltammetric curves. The results show that with PAA's doping, the composites have good electrochemical stabilities, longer service life and fine electroactivities even in almost

neutroelectrolyte media, it will be very significant for the composite membrane electrodes to be used in sensors in water medium environment (neutroelectrolyte).

The dissertation compared the thermostabilities of different composites by the technology of TG and DTA and found that both PANI/PAA and PANI/AA-co-BA composites exhibit a slowly gradually decomposition. Compared with HCl doped PANI, the composites showed a better thermostability. The results shows that the thermostability of PANI doped by PAA was improved greatly.

The DMTA measurement helps us study the composites' storage modulus(E') and $\tan \delta$ under certain frequency. It is easy to figure out the PANI and PAA components' glass transition temperature(T_g) from the peak value of $\tan \delta$. The result is that the PANI/PAA composite can maintain a pretty high T_g , and by importing butylacrylate, the storage modulus of the composite falls down effectively. The change of the proportion ratio of the components of the composite greatly affects the peak value of $\tan \delta$, which reveals that the compatibility of the ingredients in the composite is pretty good.

The mechanical stretching test shows the composite's good mechanical property. When the proportion ratio between PANI and PAA was 0.2, the tensile strength reach its max value, the value is 13.75MPa; The importing of butylacrylate helps to improve the composite's elongation at breakage and modulates the composites' flexibility.

The dissertation investigates the electrocatalytic activity of the PANI composite membrane electrodes to methanol and hydroquinone(p -H₂Q). Compared with Pt/Pt electrode and metallic PANI electrode, the metallic PANI composite electrodes showed high anti-poisoning and catalytic activity to methanol 's catalytic oxidation. For p -H₂Q oxidation potential is located in the E/P transformation potential range of the composite, the EH_2^{2+} as the catalytic centers catalyse p -H₂Q oxidation effectively. Compared with pure PANI, the composite membrane electrodes show better properties in mechanical strength、 adhesive force、 electrochemical stability etc and have longer service life.

In conclusion, PANI's fine conductivity and PAA's good mechanical properties are made use of together to synthesize the PANI composites in our research. The

second doping of HCl to the high temperature cross-linked composite membrane will greatly improve the conductivity. The composites are good at electrochemical stability、 electrochemical activity、 thermostability and mechanical property and have a longer service life as the membrane electrode. The composites are promising in the applications to the field of antistatic, electromagnetic shielding and electrode materials.

Keywords:

Polyaniline; Polyacrylic acid; Composite; Conductivity; Mechanical property ; Electrochemical activity; Dynamic mechanical thermal property

目 录

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iv
第一章 绪论	错误！未定义书签。
1.1 聚苯胺的独特性质及存在问题	错误！未定义书签。
1.1.1 聚苯胺的独特性.....	错误！未定义书签。
1.1.2 掺杂概念和掺杂方法.....	错误！未定义书签。
1.1.3 聚苯胺应用中存在的问题.....	错误！未定义书签。
1.2 聚苯胺的复合改性	错误！未定义书签。
1.2.1 聚苯胺/有机聚合物复合材料.....	错误！未定义书签。
1.2.2 聚苯胺/无机物复合材料.....	错误！未定义书签。
1.3 聚苯胺/丙烯酸系复合材料	错误！未定义书签。
1.3.1 丙烯酸系聚合物简介.....	错误！未定义书签。
1.3.2 聚苯胺/聚丙烯酸（酯）复合材料.....	错误！未定义书签。
1.4 聚苯胺复合材料的应用现状与展望	错误！未定义书签。
1.4.1 电子元件.....	错误！未定义书签。
1.4.2 电子显示器件和非线性光学器件.....	错误！未定义书签。
1.4.3 静电防护、电磁屏蔽和微波吸收材料.....	错误！未定义书签。
1.4.4 展望.....	错误！未定义书签。
1.5 研究目的及主要内容	错误！未定义书签。
参考文献	错误！未定义书签。
第二章 实验材料、仪器及实验方法	错误！未定义书签。
2.1 试剂及预处理	错误！未定义书签。
2.2 分子量测定	错误！未定义书签。

2.2.1 凝胶渗透色谱法 (GPC)	错误! 未定义书签。
2.2.2 乌氏粘度计法.....	错误! 未定义书签。
2.3 聚合物的结构及形貌分析.....	错误! 未定义书签。
2.3.1 傅立叶转换红外光谱法 (FTIR)	错误! 未定义书签。
2.3.2 紫外可见光谱 (UV/Vis)	错误! 未定义书签。
2.4 性能测试.....	错误! 未定义书签。
2.4.1 电导率测定.....	错误! 未定义书签。
2.4.2 热重分析 (TGA) 及差热分析 (DTA) .	错误! 未定义书签。
2.4.3 动态力学热行为分析 (DMTA)	错误! 未定义书签。
2.4.4 复合膜拉伸强度测试	错误! 未定义书签。
2.4.5 电化学测试	错误! 未定义书签。
参考文献.....	错误! 未定义书签。
第三章 聚苯胺导电复合材料的制备.....	错误! 未定义书签。
3.1 苯胺的溶液聚合.....	错误! 未定义书签。
3.2 丙烯酸的聚合条件.....	错误! 未定义书签。
3.3 丙烯酸-丙烯酸丁酯的聚合条件	错误! 未定义书签。
3.4 聚苯胺复合膜的制备.....	错误! 未定义书签。
3.4.1 聚苯胺复合膜的再次掺杂	错误! 未定义书签。
参考文献	错误! 未定义书签。
第四章 聚苯胺复合材料的导电性及电化学活性	错误! 未定义书
签。	
4.1 PANI/PAA 复合材料的导电性	错误! 未定义书签。
4.1.1 聚苯胺含量对复合材料电导率的影响.	错误! 未定义书签。
4.1.2 聚丙烯酸分子量对复合材料电导率和力学性能的影响	错误!
未定义书签。	

4.1.3 盐酸再次掺杂对复合材料电导率的影响	错误! 未定义书签。
4.2 PANI/AA-co-BA 复合材料的导电性 错误! 未定义书签。
4.2.1 聚苯胺含量对复合材料电导率的影响	错误! 未定义书签。
4.2.2 盐酸再次掺杂对 PANI/AA-co-BA 复合材料电导率的影响	错误! 未定义书签。
4.3 聚苯胺复合材料的氧化还原活性比较研究	错误! 未定义书签。2
4.3.1 聚苯胺的氧化还原行为.....	错误! 未定义书签。3
4.3.2 聚苯胺复合材料的氧化还原行为....	错误! 未定义书签。4
4.3.3 PANI/PAA 复合材料在不同酸介质中的氧化还原活性	错误! 未定义书签。5
4.3.4 PANI/PAA 复合材料在醋酸缓冲溶液中的氧化还原行为	错误! 未定义书签。6
4.3.5 PANI/AA-co-BA 复合材料的氧化还原活性	错误! 未定义书签。8
4.4 本章小节 错误! 未定义书签。0
参考文献 错误! 未定义书签。0
第五章 聚苯胺复合材料的光谱学研究 错误! 未定义书签。2
5.1 PANI/PAA 复合材料的光谱分析 错误! 未定义书签。2
5.1.1 PANI/PAA 复合材料的 FT-IR 谱图分析	错误! 未定义书签。2
5.1.2 PANI/PAA 复合材料的紫外光谱分析	错误! 未定义书签。5
5.2 PANI/AA-co-BA 复合材料的光谱分析 错误! 未定义书签。0
5.2.1 PANI/AA-co-BA 复合材料的 FT-IR 谱图分析	错误! 未定义书签。
5.2.2 PANI/AA-co-BA 复合材料的紫外谱图分析	错误! 未定义书签。

5.3 本章小节 错误！未定义书签。1

参考文献 错误！未定义书签。2

第六章 聚苯胺复合材料的热性能及机械性能研究错误！未定义书签。4

6.1 聚苯胺复合材料的热稳定性 错误！未定义书签。4

 6.1.1 聚苯胺和聚丙烯酸的热稳定性分析 . 错误！未定义书签。4

 6.1.2 PANI/PAA 复合材料的热稳定性分析 . 错误！未定义书签。6

 6.1.2 PANI/AA-co-BA 复合材料的热稳定性分析错误！未定义书签。8

6.2 聚苯胺复合材料的动态力学热分析 错误！未定义书签。0

6.3 聚苯胺复合材料的拉伸性能测试 错误！未定义书签。3

 6.3.1 PANI/PAA 复合材料的拉伸性能分析 . 错误！未定义书签。3

 6.3.2 PANI/AA-co-BA 复合材料的拉伸性能分析错误！未定义书签。4

6.4 本章小节 错误！未定义书签。5

参考文献 错误！未定义书签。6

第七章 聚苯胺复合材料修饰电极的电催化性能研究错误！未定义书签。

7.1 聚苯胺复合膜修饰电极上甲醇的电催化氧化 错误！未定义书签。8

7.2 聚苯胺复合膜修饰电极对对苯二酚的电催化氧化错误！未定义书签。2

7.3 本章小节 错误！未定义书签。6

参考文献 错误！未定义书签。7

硕士期间参与研究课题 错误！未定义书签。

硕士期间发表的论文 错误！未定义书签。

致谢..... 错误！未定义书签。

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

物质按其介电性能可分为绝缘体、半导体、导体和超导体四类。通常高聚物属绝缘体范畴，聚合物中的导电现象一般是不希望发生的。但是1977年日本筑波大学化学家Hideki Shirakawa、美国加利福尼亚大学圣巴巴拉分校物理学家Alan J. Heeger和宾夕法尼亚大学化学家Alan G. MacDiarmid等共同发现碘掺杂后聚乙炔室温导电率提高了12个数量级，即掺杂后，聚合物由绝缘体 ($\sigma \approx 10^{-9}$ S/cm) 变成金属导体 ($\sigma \approx 10^3$ S/cm); 从此，高聚物被认为是绝缘体的传统概念被打破了。导电聚合物的出现为物理、化学研究领域提供了新的发展契机，一个新型的多学科交叉的导电聚合物研究领域出现了，并愈来愈显示它广阔的理论研究和应用前景^[1-3]。表1—1列出了部分已合成的导电聚合物。

与普通高聚物相比，导电聚合物的最显著特点是：一、通过化学或电化学掺杂，它们的导电率可发生从绝缘体到金属导体宽广范围内的变化，而且它们的物理化学和电化学特性强烈地依赖于高聚物的主链结构、掺杂剂的性质和掺杂程度；二、导电聚合物通常具有颗粒或纤维结构的微观形貌，实验发现颗粒或纤维本身具有金属特性，而它被绝缘的空气所包围，通常用“导电孤岛”来描述；三、具有优异的物理化学特性，如较高的室温电导率、可逆的氧化—还原特性、掺杂时伴随颜色的变化以及快速响应、大的三阶非线性光学系数。

导电聚合物独具的优异物理化学特性引起了物理和化学家的广泛兴趣。虽然导电聚合物的研究历史短暂，但该领域无论在材料的合成、结构表征、导电机理、结构与性能的关联研究以及在技术上的应用探索等方面都取得了重大的进展。导电聚合物可用作电极、电磁波屏蔽、抗静电材料等，还可应用于各种电子器件中，起整流、光电转换等作用；导电聚合物电致发光特性

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库