

氧化剂对 PAN/PTFE 复合导电膜结构和性能影响的研究

陶长元^{*1}, 陈静¹, 杜军¹, 孙才新²

(1. 重庆大学化学化工学院; 2. 重庆大学电气工程学院, 重庆 400044)

摘要: 分别以过硫酸铵和正钒酸钠作氧化剂, 应用膜相渗透原位化学聚合法制备聚苯胺 (PAN) 聚四氟乙烯 (PTFE) 复合导电膜, 比较考察了两种氧化剂条件下膜孔中苯胺的聚合生长行为。扫描电镜、孔径分布及电化学测试结果表明: 选用两种氧化剂分别制备的复合膜, 均具有较小的膜孔径; 与过硫酸铵相比, 使用正钒酸钠作氧化剂时, 复合膜的结构更为致密, 且在保持较高表面电导率 ($2.62 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的同时, 断面电导率提高了 1~2 个数量级, 电化学活性增强。

关键词: 复合导电膜; 氧化剂; 膜孔性能

中图分类号: TQ021.4

文献标识码: A

聚苯胺具有稳定性好、电导率高、结构多样化、掺杂机制特殊等优点, 且制备成本低廉, 是最具应用前景的导电高聚物之一^[1~3]。但由于分子间的强烈作用和高刚性链, 处于导电态的掺杂聚苯胺几乎不溶于任何溶剂, 其综合力学性能较差, 无法用传统方法直接成型加工, 这在很大程度上限制了它的应用^[4]。如将力学性能良好的有机高分子与聚苯胺复合制备成聚苯胺导电复合材料, 则是拓展聚苯胺应用范围的重要途径之一^[5]。目前, 聚苯胺复合材料的制备方法有机械共混法^[6,7]、溶液共混法^[8~10]、乳液聚合法^[11~13]、膜相原位聚合法^[14~16]等, 其中膜相原位聚合法由于其反应条件温和、易于控制、复合膜功能多样化等特点而引起广泛关注。研究表明, 在膜相原位聚合法中, 有机高分子基膜的微孔性能、膜孔中导电聚合物的生长形态和含量等对导电复合膜的性能都有着重要影响, 而氧化剂则是决定该导电聚合物单体在膜孔中聚合生长行为的重要因素之一。本文分别以过硫酸铵和正钒酸钠为氧化剂, 采用膜相渗透原位化学聚合法^[16]合成制备聚苯胺 (PAN) 聚四氟乙烯 (PTFE) 复合导电膜, 考察两种氧化剂条件下, 苯胺在膜孔中的

原位聚合生长行为、复合膜的电化学性能及微孔结构变化规律, 以期深入探讨氧化剂对 PAN/PTFE 复合导电膜结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂

聚四氟乙烯膜 (PTFE, 北京塑料研究所), 标称孔径 $0.2 \mu\text{m}$; 苯胺 (AN, 重庆长风化工厂), 分析纯, 经二次蒸馏后使用; 盐酸、过硫酸铵、氨水均为分析纯试剂; 正钒酸钠, 化学纯试剂。

1.2 PAN/PTFE 复合导电膜的制备

基膜的预处理: 采用超声波清洗器 (KS-300D 型, 宁波科生仪器厂), 以无水乙醇和丙酮交替清洗 PTFE 基膜, 然后将其置于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺 / 盐酸溶液中浸泡 16 h。

按文献 [16], 采用膜相渗透原位化学聚合法, 将经过预处理的 PTFE 基膜置于自制膜夹具中, 夹具内一侧为聚合反应单体溶液, 另一侧为聚合反应氧化剂溶液, 聚合反应在冰水浴中进行, 分别选取过硫酸铵、正钒酸钠为氧化剂, 考察两种氧化剂各对复合膜性能产生的影响。反应结束, 将得到的

PAN/PTFE复合膜经蒸馏水洗涤并烘干,用浓氨水去掺杂 24 h,反复洗涤后用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液二次掺杂 48 h,洗涤、真空干燥待用。

1.3 复合膜形态与性能表征

由红外光谱仪 (FT-R550 型,美国 Nicolet 公司)表征复合膜的组成以及聚苯胺与基膜的相互作用,由于复合膜不透明,实验采用了衰减全反射 (ATR)技术测定复合膜的 ATR 红外光谱。其表面形貌和断面微孔结构分析由扫描电镜 (KYKY-1000B 型,中国科学院科学仪器厂)观测,进而确定 PAN 在膜孔中的微观形貌。用膜孔测定仪 (GIT-D 型,国家海洋局水处理中心)测定复合膜的孔径分布,数字式四探针测试仪 (SZ7-2000 型)测定表面电导率,相应的断面电导率由膜的断面电阻间接求得,算式如下

$$R = \frac{d}{R_v \cdot S} \quad (1)$$

式中: R_v 为膜的断面电阻 (Ω), d 为膜的厚度 (cm), S 为膜面积 (cm^2), R 为膜的断面电导率 ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

1.4 电化学性能测试

三电极体系:工作电极为用导电胶将 PAN/PTFE 复合膜粘在经预处理的不锈钢片上,固化后即成。对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,由 LK98B 型微机电化学分析系统 (中国科学院研究生院应用化学研究所)和 CH Instruments 电化学工作站分别测定复合膜电极在 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液中、 $+0.65 \sim -0.75 \text{ V}$ 范围内的循环伏安特性和在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液中、 0.1 V 电压下、 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 范围内的交流阻抗特性。

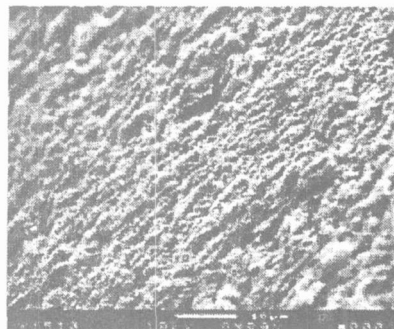
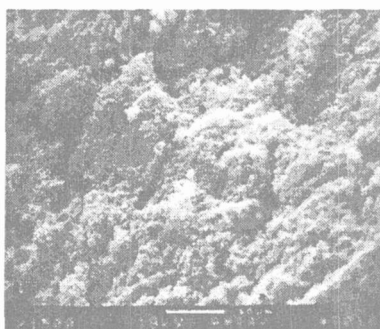


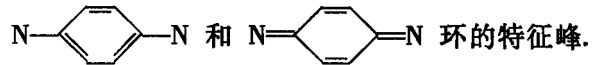
图 2 PAN/PTFE 复合膜的表面 SEM 图

Fig 2 SEM micrographs of the PAN/PTFE composite membrane oxidant a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, b) Na_3VO_4 respectively

2 结果与讨论

2.1 复合膜的 ATR 红外光谱分析

图 1 为分别以过硫酸铵和正钒酸钠作氧化剂制备的 PAN/PTFE 复合膜的全反射红外光谱。如图可见,在 1570 cm^{-1} 、 1498 cm^{-1} 和 1584 cm^{-1} 、 1497 cm^{-1} 处分别显示出聚苯胺分子



并且,以过硫酸铵作氧化剂时,苯、醌结构单元比接近 3:1;如以正钒酸钠作氧化剂,则比值接近 1:1,这是因氧化剂的氧化能力不同造成的。图 1 中,PTFE 与聚苯胺的特征峰只是简单的线性叠加,即原有的特征峰既没有消失,也没有新峰的产生,因此可以判断复合膜是一个两相复合物。

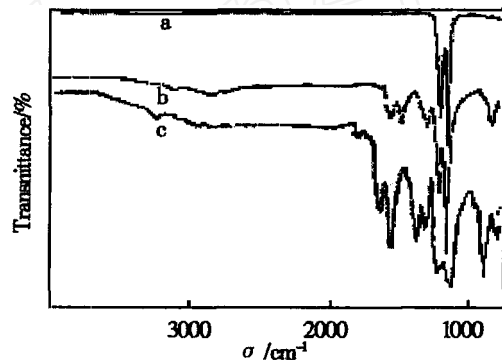


图 1 PAN/PTFE 复合膜的 ATR 红外光谱图

Fig 1 FT-R spectra of the PTFE and PAN/PTFE composite membrane

a) PTFE, b, c) PAN/PTFE, oxidant b) Na_3VO_4 , c) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

2.2 氧化剂对苯胺在膜孔中聚合生长行为的影响

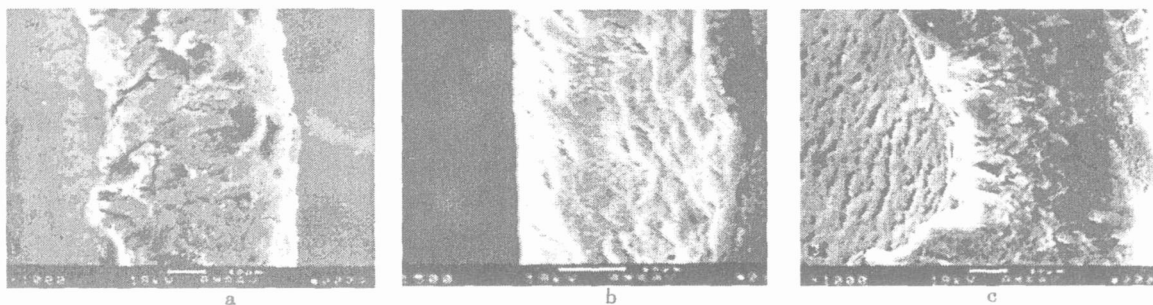


图 3 以过硫酸铵作氧化剂不同聚合时间的 PAn/PTFE复合膜断面 SEM图

Fig 3 Cross-sectional view of the PAn/PTFE composite membrane with $(NH_4)_2S_2O_8$ oxidation polymerization time/min: a) 10, b) 60, c) 150

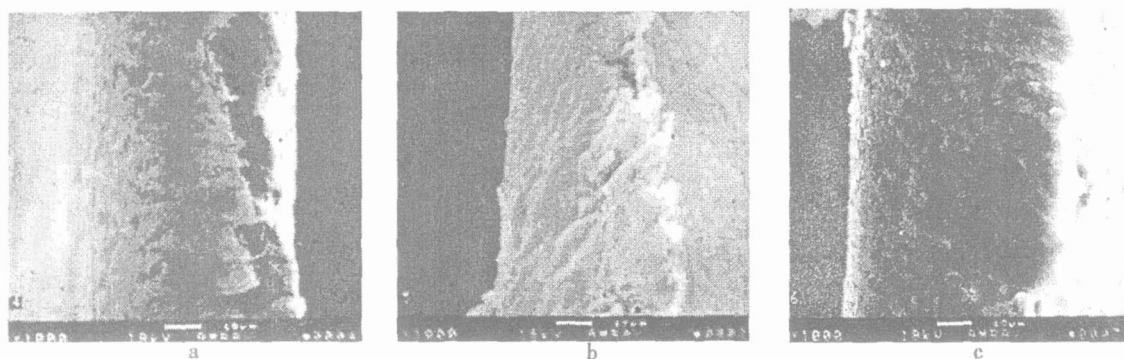


图 4 以正钒酸钠为氧化剂不同聚合时间的 PAn/PTFE复合膜断面 SEM图

Fig 4 Cross-sectional view of the PAn/PTFE composite membrane with Na_3VO_4 oxidation polymerization time/min: a) 10, b) 60, c) 150

图 2为分别以过硫酸铵和正钒酸钠作氧化剂,经聚合反应进行 150min后 PAn/PTFE复合膜的表面形貌.如图,尽管堆积于基膜表面的聚苯胺均呈颗粒状,但和过硫酸铵氧化剂的相比,选用正钒酸钠制备的复合膜,膜面上的聚苯胺分布更为均匀、平整,且相对较薄.

图 3、图 4分别为两种氧化剂条件下不同聚合反应时间的复合膜断面扫描电镜照片.可以看出,随着聚合反应时间的延长,复合膜内部由多孔的疏松结构逐渐变成致密结构.其中,以正钒酸钠作氧化剂(见图 4)的复合膜经反应 150 min后,断面上已看不出基膜的多孔结构,即膜孔几乎完全被聚苯胺填充,而以过硫酸铵作氧化剂(见图 3)的复合膜经反应 150min后,断面上仍有少量膜孔未被聚苯胺填充,说明选用正钒酸钠作氧化剂能使复合膜的结构更为致密,膜孔内聚苯胺含量更高.其主要原因是膜孔中聚苯胺的生成过程为:苯胺和氧化剂沿

膜孔相向扩散后,在膜孔及膜面上相遇而发生原位聚合的,与过硫酸铵相比,正钒酸钠的氧化能力相对较弱,且钒的存在也有效地控制了苯胺氧化聚合速率,使得苯胺在膜面上氧化生成聚苯胺的低聚体后有充分的时间向膜孔内部渗透,并在膜孔内继续氧化聚合生成高共轭大分子量的聚苯胺;而以氧化性较强的过硫酸铵作氧化剂时,氧化聚合反应迅速,苯胺在膜两侧及溶液中迅速聚合生成分子量较高的高聚物,阻碍了低聚体进入膜孔中进一步聚合,并在一定程度上限制了两侧溶液的相互渗透,使得膜孔中高聚物的含量减少^[17].因此,选用氧化性较弱的氧化剂以控制氧化聚合反应速率,是保证在膜孔中生成连续的、致密的聚苯胺复合层的关键.即如图 4c 所见,其 PAn和 PTFE之间结合紧密,形成了分布均匀、结合牢固的复合物.总之,采用膜相渗透原位聚合的方法,即可有效地实现膜孔中的原位聚合.

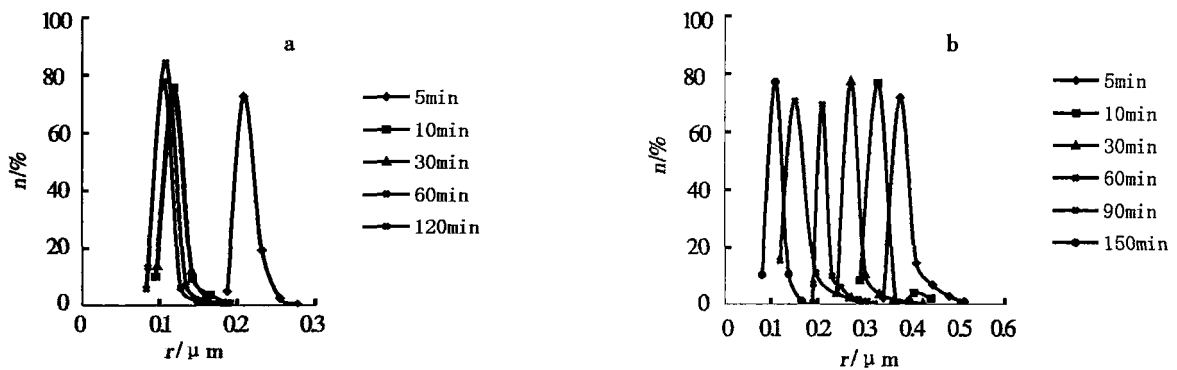


图 5 使用两种不同氧化剂于不同聚合时间的 PAN/PTFE复合膜孔径分布图

Fig 5 Pore size distribution at different polymerization time with two different oxidants: a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, b) Na_3VO_4

表 1 PAN/PTFE复合膜于不同氧化剂条件下的电导率

Tab 1 The conductivity with different oxidant

Oxidant	Polymerization time/min	Surface conductivity/ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Cross-sectional conductivity/ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
Na_3VO_4	5		$\sim 1.65 \times 10^{-7}$
	30	~ 0.01	$1.04 \times 10^{-5} \sim 3.00 \times 10^{-5}$
	90	~ 0.02	$1.40 \times 10^{-5} \sim 6.39 \times 10^{-4}$
	150	$0.80 \sim 2.62$	$1.05 \times 10^{-3} \sim 2.31 \times 10^{-3}$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	5	$0.10 \sim 0.11$	$8.18 \times 10^{-6} \sim 4.05 \times 10^{-5}$
	30	$0.29 \sim 1.19$	$1.14 \times 10^{-5} \sim 4.12 \times 10^{-5}$
	90	$1.72 \sim 2.77$	$1.10 \times 10^{-5} \sim 1.04 \times 10^{-4}$
	150	$2.84 \sim 3.14$	$1.02 \times 10^{-5} \sim 1.02 \times 10^{-4}$

2.3 氧化剂对 PAN/PTFE复合膜孔径分布的影响

图 5 为两种氧化剂条件下不同聚合反应时间的孔径分布曲线。如图,随着反应时间的延长,两种复合膜孔径均逐渐减小,且孔径分布范围变窄,表明不论是以过硫酸铵或正钒酸钠作氧化剂,均能对 PTFE 基膜的微孔起到一定的修饰作用。但以过硫酸铵作氧化剂时,膜孔径随聚合反应时间迅速减小,聚合 30 min,膜孔径即达到 0.11 μm 左右,这是因为过硫酸铵的强氧化性使得苯胺在短时间内就被氧化成聚苯胺的高聚体沉积在膜面上,阻止了膜孔内反应的继续进行;而以正钒酸钠作氧化剂时,复合膜孔径随聚合反应时间减小得较为缓慢,反应进行 150 min 后膜孔径才达到其最小值 0.11 μm ,继续延长聚合时间膜孔径不再减小。进一步说

明其弱氧化性有助于在膜孔中逐渐形成致密结构。这与扫描电镜的观测结果相吻合。

2.4 氧化剂对 PAN/PTFE复合膜电导率的影响

表 1 列出由不同氧化剂制得的复合膜的电导率。由表可知,当以正钒酸钠作氧化剂,聚合时间为 150 min 时,表面电导率和断面电导率分别达到 2.62 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 2.31 $\times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,对照红外谱图可知,其苯、醌结构单元比低于最佳值 3:1,因此与过硫酸铵作氧化剂的相比虽表面电导率略有降低,但断面电导率却提高了 1~2 个数量级,这是因为 PTFE 基膜为相互交织的网状孔结构,断面电导率的产生必须是在 PTFE 基膜中沿断面方向形成连续相的聚苯胺。前面已经讲到,使用过硫酸铵作氧化剂,由于膜孔内聚苯胺填充不完全(见图 3),

颗粒间不能充分接触,聚苯胺相不连续,接触电阻高,所以断面电导率降低;而由正钒酸钠制备的复合膜则结构致密,膜孔中的聚苯胺颗粒能紧密接触,形成了连续且致密的聚苯胺相,因而降低了接触电阻,使断面电导率增高。

2.5 氧化剂对 PAN/PTFE 复合膜电化学生性能的影响

1) 循环伏安特性

图 6 为复合膜电极的循环伏安曲线。如图,正钒酸钠作氧化剂、聚合 60min 后得到的复合膜,表现出一对可逆的氧化还原峰 (见曲线 b),且峰电流与 $v^{1/2}$ (v 扫速) 成线性关系 (如图 7 所示),表明反应为一扩散控制过程^[18]。但对过硫酸铵作氧化剂,虽聚合反应进行 150min 得到的复合膜电极的伏安响应仍不明显 (曲线 a)。原因即在后者膜孔中导电聚苯胺的含量较少,电子及离子在网状多孔基膜中的传递受到较大阻碍,限制了电化学反应的进行,伏安响应不明显,电化学活性低;而前者膜孔中导电聚苯胺含量较高,电子及离子在膜孔中传递的阻碍较小,电化学反应得以顺利进行,电化学活性增强,但由于不导电基体的加入,与纯 PAN 相比,反应的可逆性变差 (在 $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, $E_p = 230 \text{ mV}$, 远远大于 PAN 的氧化/还原峰电位差)。

2) 交流阻抗特性

图 8 示出分别以过硫酸铵和正钒酸钠作氧化剂时,不同聚合反应时间下制备的复合膜电极的交流阻抗谱。由图可见,两种氧化剂条件下制备的复合膜电极均在高频段呈现一个明显的半圆 (由电荷转移过程引起),并于低频段呈现一条直线 (由扩散过程引起)。随着聚合反应时间的延长,复合膜电极的电荷传递阻抗逐渐减小。从聚合 150min 的阻抗谱图看,与过硫酸铵的相比,以正钒酸钠作氧化剂的复合膜电极的电荷传递阻抗明显减小 (为 $2.2 \text{ k}\Omega$),电化学活性提高,这与循环伏安法的结果相吻合。复平面上直线的相角小于 45° ,主要是由于电极表面为粗糙的颗粒状堆积体,以及扩散过程部分地包含球面扩散,从而该过程并非完全是平面电极的半无限扩散^[19]。

3 结 论

采用膜相渗透原位化学聚合法制备 PAN/PTFE 复合膜,其聚合过程的机理为:

1) 氧化剂和苯胺单体沿膜孔相向扩散,并在

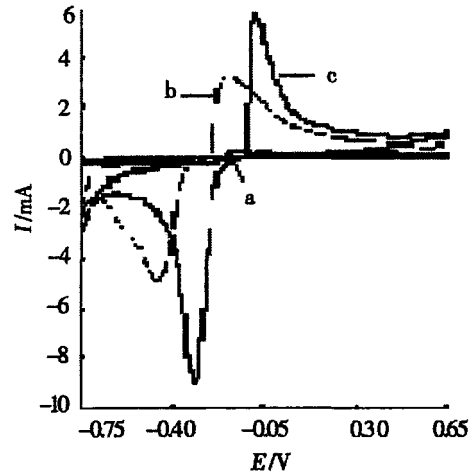


图 6 PAN/PTFE 复合膜电极的循环伏安图

Fig 6 Cyclic voltammogram of the PAN/PTFE composite membrane electrode

a) oxidant $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$, $v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$: 10, polymerization time/min: 150, b) oxidant Na_3VO_4 , $v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$: 10, polymerization time/min: 60

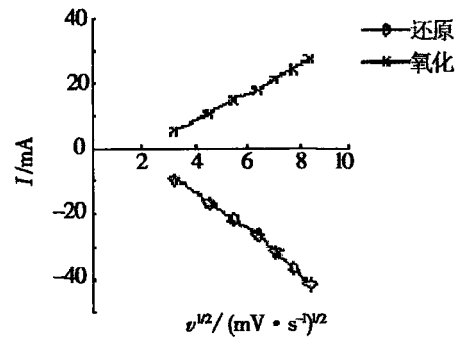


图 7 峰电流对 $v^{1/2}$ 作图

Fig 7 Plot of anodic and cathodic peaks current vs scan rate oxidant Na_3VO_4 , polymerized time/min: 150

膜孔及膜面原位聚合生成聚苯胺。

2) 膜孔中导电聚合物的含量对复合膜的性能有重要影响,控制氧化聚合反应速率是提高膜孔中导电聚合物含量和控制膜孔聚苯胺分布的关键。

3) 与常用的过硫酸铵相比,选用氧化性较弱的正钒酸钠为氧化剂制备的复合膜,膜孔中聚苯胺含量高,膜面上聚苯胺的分布更为均匀,且具有较高的断面电导率和较好的电化学活性与导电性能,这为进一步实现对导电复合膜微孔结构的精确控制以及制备致密型导电复合膜奠定了基础。

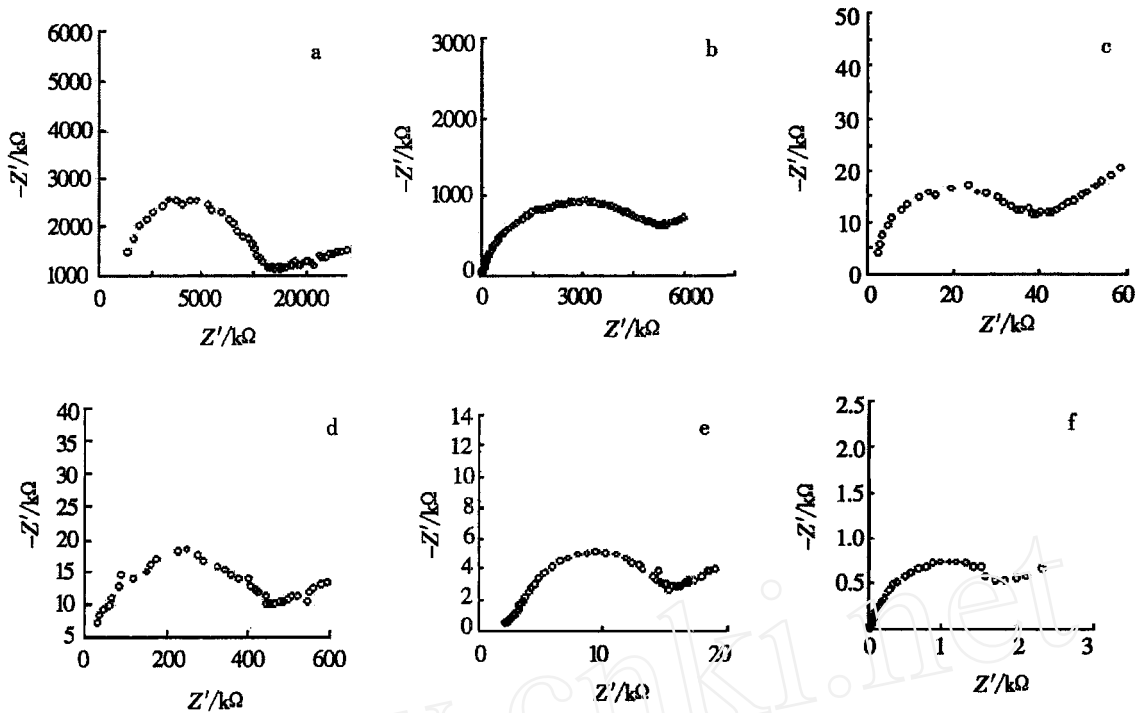


图 8 两种氧化剂条件下的 PAN/PTFE复合膜的复平面阻抗图

Fig 8 Complex plane impedance diagrams of the PAN/PTFE composite membrane with different oxidant oxidant $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$, polymerization time/min: 10 (a), 60 (b), oxidant 150 (c), oxidant Na_5VO_4 , polymerization time/min: 10 (d), 60 (e), 150 (f)

参考文献 (References):

- [1] Albertas M. Self-doped polyanilines [J]. J. Power Sources, 2004, 126(16): 214.
- [2] Li J, Fang K, Qiu H, et al. Micromorphology and electrical property of the HCl-doped and DBSA-doped and DBSA-Kdoped poly anilines [J]. Synth Met, 2004, 142: 107.
- [3] Koul S, Dhawan S K, Chandra R. Compensated sulfonated polyaniline-correlation of processibility and crystalline structure[J]. Synth Met, 2001, 124: 295.
- [4] Cvetko F, Brangs B, Burford R P. Structure, strength and electrical performance of conducting polypyrroles [J]. J. Mater Sci, 1988, 23(6): 2102.
- [5] Lv X S (阎兴圣), Wang K C (王康超). New progress of the conductive PANI/Polymer composites [J]. J. Functional Polymers (功能高分子学报), 2003, 16(1): 107.
- [6] Kaiser A B, Subramaniam C K, Wessling B, et al. Electronic transport properties of conducting polymers and polymer blends[J]. Synth Met, 1995, 69: 197.
- [7] Hu S H (胡淑红), Zhao X B (招新兵), Zhu T J (朱铁军), et al. Preparation and electrical properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Ti}_3$ /polyaniline composites [J]. Chin. J. Mater Research (in Chinese), 2001, 15(2): 260.
- [8] Basheer R A, Hopkins A R, Rasmussen P G. Dependence of transition temperatures and enthalpies of fusion-ad crystallization on composition in polyaniline/nylon blends[J]. Macromolecules, 1999, 32(14): 4706.
- [9] Feng W (封伟), Yi W H (易文辉), Wang X H (王晓红), et al. Electrical and optical properties of PANI-PC60 composite films [J]. Acta Phys.-Chim. Sin. (in Chinese), 2003, 19(9): 795.
- [10] Malmonge J A, Campoli C S, Malmonge L F, et al. Effect of the doping medium on blends of polyurethane and polyaniline [J]. Synth Met, 2001, 119: 87.
- [11] Tassi F I, Paoli M A. Electrochemical, electrochromic and mechanical properties of the graft copolymer of poly (aniline) and nitrilic rubber [J]. Chem. Com-

- mun, 1990, 155: 550
- [12] Pan C Y (潘春跃), Hu H P (胡慧萍), Ma C Y (马承银), et al Emulsion polymerization of aniline [J]. Chin. J. Appl. Chem. (应用化学), 2000, 17(5): 491.
- [13] Zhang R G, Zhao H Y, et al Study on properties of doped polyaniline. Journal of Applied Polymer Science [J]. 2001, 82(4): 941~947.
- [14] Wang J G, Neoh K G, Kang E T. Polyaniline-palladium composite coatings for metallization of polyethylene substrate [J]. Applied Surface Science, 2003, 218(1): 232.
- [15] Mazur M, Tagowska M, Palys B, et al Template synthesis of polyaniline and poly(2-methoxyaniline) nanotubes: comparison of the formation mechanisms [J]. Electrochem. Commun., 2003, 5(5): 403.
- [16] Du J (杜军), Zheng C J (郑婵娟), Tao C Y (陶长元). Synthesis of PAN/CA composite membrane by in-situ permeating polymerization [J]. Chem. J. Chin. Univ. (高等学校化学学报), 2003, 24(10): 1892.
- [17] Liu W J (刘维锦), Wu G M (邬国铭), Ma W H (马卫华). Preparation and properties of the conductive composite fiber from polyaniline and pet fibre with sodium vanadate as oxidant [J]. Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 1997, 13: 70.
- [18] Jiang D L (蒋殿录), Weng Y L (翁永良), Tong R T (童汝亭). Preparation and characterization of polyaniline/bentonite layered nanocomposites [J]. Acta Phys.-Chim. Sin. (物理化学学报), 1999, 15(1): 69.
- [19] Cao C N (曹楚南), Zhang J Q (张鉴清). An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy (电化学阻抗谱导论) [M]. Beijing: Science Press, 2002. 106.

The Effect of Oxidant on Structure and Properties of PAN/PTFE Conducting Composite Membrane

TAO Chang-yuan¹, CHEN Jing¹, DU Jun¹, SUN Cai-xin²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044;

2. College of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The PAN/PTFE conducting composite membrane was prepared by means of in-situ permeating chemical polymerization, with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and Na_3VO_4 being used as an oxidant respectively. The polymerization-growth behavior of the aniline by using different oxidant was compared. In addition, the oxidant effect on the structure and properties of conducting composite membrane was discussed. The results of SEM micrographs, pore size distribution and electrochemical methods suggested that using either oxidants could also induce the product with small pore size and dense pore structure. Compared with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, using Na_3VO_4 as an oxidant would induce the polyaniline with denser polymers in the membrane pores, the surface conductivity was $2.62 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, while the cross-sectional conduction was enhanced about 1~2 orders, and the electrochemical activity of such conducting composite membrane were enhanced also.

Key words: Conducting composite membrane, Oxidant, Membrane pore property