# 聚苯胺接枝石墨的制备及性能测试

裴锋[1]，胡孝涛[2]，田旭[1]，刘欣[1]，刘志雷[2]，
刘光明[2]，李多生[2]，黄健航[2]，刘文杰[2]
（1.国网江西省电力科学研究院，南昌 330096；
2.南昌航空大学 材料科学与工程学院，南昌 330063）

**摘 要：目的** 通过石墨表面的原位接枝反应制备聚苯胺接枝改性石墨（GO-g-PANI）。**方法** 首先对鳞片石墨进行氧化，然后利用表面的羟基与硅烷偶联剂 KH550 反应在其表面引入胺基，进而接枝聚苯胺，制备聚苯胺接枝改性石墨（GO-g-PANI）。通过 FTIR、SEM、四探针导体/半导体电阻率测试仪进行表征，并将其作为导电填料制备导电涂料。**结果** 在苯胺与石墨不同的比例下，产率都在 92%以上，并且当石墨与苯胺质量比为 3:1 时，在石墨表面生长出针状聚苯胺，其形成的复合材料的电阻率最低，为 12.8 Ω·mm。当此改性石墨在固膜含量为 30%（质量分数）时涂料的综合性能最佳。**结论** 聚苯胺可以通过原位反应接到石墨上，并且能够改善氧化石墨的导电性能，在导电材料、电磁屏蔽材料方面具有潜在的应用前景。

**关键词：**石墨；聚苯胺；接枝；硅烷偶联剂；电阻率；针状
**中图分类号：**TG174.46 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2016)09-0228-06
**DOI：**10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.09.034

# Preparation and Properties of Polyaniline Grafted onto Graphite

***PEI Feng*[1], *HU Xiao-tao*[2], *TIAN Xu*[1], *LIU Xin*[1], *LIU Zhi-lei*[2], *LIU Guang-ming*[2],**
***LI Duo-sheng*[2], *HUANG Jian-hang*[2], *LIU Wen-jie*[2]**

(1.Jiangxi Electric Power Research Institute, Nanchang 330096, China;
2.Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330000, China)

**ABSTRACT: Objective** To prepare polyaniline modified graphite (GO-g-PANI) through the in situ grafting reaction onto graphite surface. **Methods** Firstly the flake graphite was oxidized. Then amino group was introduced by reaction between hydroxy and silane coupling agent (KH550). The products were characterized by FTIR, SEM and resistivity tester and was used as conductive filler to prepare conductive coatings. **Results** The grafting yields were all over 92% under different proportions between aniline and graphite. When the weight ratio of graphite and aniline was 3∶1, needle polyaniline was formed on the graphite surface, and the resistivity value of the formed composite material reached the lowest value 12.8 Ω·mm. When the content of the modified graphite was 30%, the comprehensive performance of the coating was the best. **Conclusion** Polyaniline can graft onto graphite by the in situ reaction, and can improve the conductive properties of graphite oxide, and has potential applications in conductive materials and electromagnetic shielding materials.

**KEY WORDS:** graphite; polyaniline; grafted; silane coupling agent; electrical resistivity; needle

收稿日期：2016-03-05；修订日期：2016-06-03
**Received**：2016-03-05；**Revised**：2016-06-03
基金项目：国家电网江西省电力科学院资助项目（SGTYHT/14-JS-190）
**Fund**：Supported by the project of Jiangxi Electric Power Science Institute of State Grid(SGTYHT/14-JS-190)
作者简介：裴锋（1978—），男，硕士，高级工程师，主要从事电网设备腐蚀及防护、动力电池及储能等研究。
**Biography**：PEI Feng (1978—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: power grid equipment corrosion and protection, power battery and energy storage.

聚苯胺（PNAI）是一种导电聚合物，比电容较高，在导电防腐涂料、电致变色显示、传感器、发光二极管和电容器、气体渗透膜等许多领域有着广泛的应用[1]。但聚苯胺在充放电时体积会发生变化，导致循环稳定性差[2]，石墨可以与聚苯胺形成导电复合材料，作为其结构骨架的增强材料，提高充放电体积的稳定性[3—5]和材料的导电性能。

目前，聚苯胺-石墨复合材料有几种方式：一是将聚苯胺直接包覆到石墨表面，聚苯胺与石墨之间没有化学键相连[6]，分散性和相容性较差，并且聚苯胺与石墨烯之间要形成导电通道需要克服物理接触能垒；二是在氧化石墨烯表面通过化学键接枝聚苯胺，这样可以提高聚苯胺与石墨的相容性，两者更加紧密接触，降低了形成导电通道需要克服的能垒，提高了复合材料的导电性能。Akbarinezhad[7]使苯胺单体在超临界 $CO_2$ 中，通过原位聚合法在石墨片层间聚合，成功制备出了聚苯胺石墨纳米复合材料，并应用于富锌环氧底漆中。Junwei An 等[8]利用氧化石墨烯上的含氧基团羧基与聚苯胺的氨基反应，成功将聚苯胺接枝于石墨烯表面，改性后的石墨烯应用于电容器。王晟[9]报道了利用 N-正丙基乙二胺来对氧化石墨烯进行修饰，然后用水合肼还原得到表面修饰有胺基的还原氧化石墨烯。高健[10]利用胺基二苯胺对氧化石墨烯进行功能化，然后进行水合肼还原处理，得到表面或者边缘带有活性仲胺基团的氨基化石墨烯，经原位聚合得到聚苯胺共价接枝氨基化石墨烯的复合材料，可作为一种比电容高、循环性好的超级电容器的电极材料。但对于聚苯胺与石墨烯形成复合材料的导电性能的研究还没有。

本文首先对鳞片石墨氧化，利用表面形成的羟基与硅烷偶联剂 KH550 反应，在其表面引入胺基，进而接枝聚苯胺，使得聚苯胺与石墨之间以共价键相连，形成的复合材料既发挥石墨烯的结构骨架作用，又能提高材料的导电性能，同时将改性材料作为导电填料制备环氧导电涂料。

# 1　实验

## 1.1　原料

天然鳞片石墨，3500 目，南京先丰纳米材料科技有限公司；苯胺，分析级，扬州昊能化工有限公司；硅烷偶联剂 KH550，工业级，江苏晨光偶联剂有限公司；过硫酸铵、浓硫酸（质量分数为 98%）、硝酸钠、高锰酸钾、双氧水（质量分数为 30%）、无水乙醇、盐酸，上海化学试剂。

## 1.2　聚苯胺接枝石墨（GO-PANI）的制备

取 10 g 石墨、200 mL 浓 $H_2SO_4$、5 g $NaNO_3$ 置于烧杯中，冰浴冷却，在搅拌的条件下 1 h 内缓慢将 20 g 高锰酸钾加入烧杯中，保持温度为 1 ~ 3 ℃反应 1 h，然后将温度升至 35 ℃，保温 1 h。向烧杯中缓慢加入 200 mL 蒸馏水，温度升高至 90 ℃反应 0.5 h 后，缓慢加入 20 mL $H_2O_2$，将反应液自然冷却至室温，静置 10 h，抽滤，用水洗涤至中性后真空干燥得氧化石墨（GO）。

向 250 mL 烧瓶中 3 g GO 和 90 mL 甲苯，超声分散 2 h，加入 0.1 g KH550，90 ℃反应 5 h，冷却到室温后，抽滤，用水和丙酮各洗涤 3 次，真空干燥得硅烷偶联剂改性氧化石墨（GO-$NH_2$）。

向 250 mL 的烧杯中加入 2 g GO-$NH_2$，40 mL 蒸馏水，超声分散 0.5 h。然后加入 2 g 苯胺，40 mL 2 mol/L 的盐酸溶液，3.92 g 过硫酸铵，以 500 r/min 的速度匀速搅拌，反应 12 h 后抽滤，水洗涤至中性，真空干燥得石墨接枝聚苯胺（GO-PANI）。

## 1.3　聚苯胺均聚物的合成

取 1 g 苯胺于 50 mL 的烧杯中，加入 15 mL 1 mol/L 的盐酸溶液，冰浴下搅拌半小时，加入 1.96 g 过硫酸铵，反应 12 h。抽滤，水洗至中性后真空干燥。

## 1.4　导电涂料的配制

将环氧树脂 E-44 溶解于二甲苯与丁醇的混合溶剂中，然后加入不同量的聚苯胺接枝石墨（GO-PANI）进行砂磨分散，再加入防沉剂、流平剂、消泡剂、分散剂等组成的导电涂料组分 A，把组分 A 在高速分散搅拌机中搅拌均匀，然后加入配制好的固化剂组分 B，把两者均匀搅拌，最终配制成所需的导电涂料。最后把制备的涂料利用刮涂器涂覆于马口铁片上，待涂料固化完全后测试其不同的性能。

## 1.5　测试与表征

所采用的设备有：傅里叶红外光谱仪（型号 V70），德国 Bruker 有限公司；四探针导体/半导体电阻率测量仪（型号 SB100A/21A），上海乾峰电子仪

器有限公司；扫描电子显微镜（型号 Nova Nano SEM450），美国 FEI 公司。按照 GB/T 1720—79 测定涂膜的附着力。按照 GB/T 1731—1993 测定漆膜的柔韧性。按照 GB/T 6739—1996 测定漆膜的硬度。按照 GB/T 16906—97 测定表面电阻。

## 2　结果与讨论

### 2.1　氧化石墨接枝聚苯胺的制备

目前，制备氧化石墨比较常用的化学方法主要有三种，分别为 Brodie 法[11]、Staudenmaier 法[12]和 Hummers 法[13]，其中 Hummers 法具有反应操作简单、反应时间短、氧化程度比较好、安全性较好、对空气的污染较少等优点，因此实验采用此方法进行石墨氧化。鳞片状石墨通过 Hummers 法形成氧化石墨，氧化石墨是由多层苯环网状结构组成，内层含有石墨薄层，石墨经化学氧化后，氧化石墨仍保持石墨的层状结构，石墨表面含有许多含氧羧基、环氧基、羟基、羰基等，利用氧化石墨表面的羟基与硅烷偶联剂 KH550 反应，在表面引入胺基，再利用胺基引发聚苯胺接枝，其反应原理如图 1 所示。

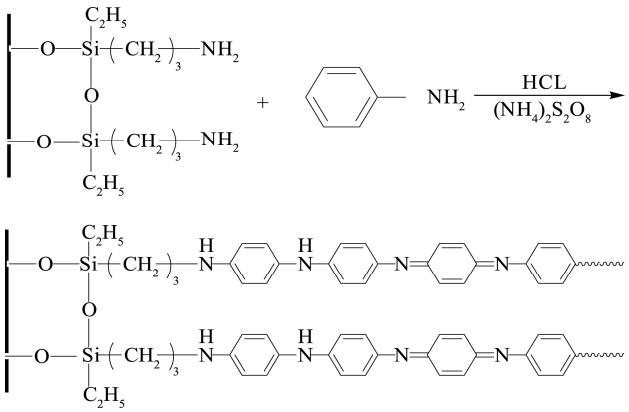



图 1　聚苯胺接枝改性氧化石墨原理

Fig.1 Principle of polyaniline grafted onto graphite oxide

改变氧化石墨与苯胺的比例，制备了 6 种聚苯胺接枝石墨材料，如表 1 所示。从实验结果看，苯胺在聚合过程中都保持了较高的反应产率，这与聚苯胺均聚物相似，这说明在石墨表面胺基引发聚苯胺的过程中对苯胺的转化率影响小。

表 1　石墨/苯胺的不同质量比例

Tab.1 Different mass ratios of graphite/aniline

| $m_{石墨}$ ∶ $m_{苯胺}$ | 产率/% |
|---|---|
| 0 ∶ 1 | 93.1 |
| 1 ∶ 1 | 92.3 |
| 3 ∶ 1 | 96.2 |
| 5 ∶ 1 | 92.5 |
| 10 ∶ 1 | 94.1 |
| 15 ∶ 1 | 92.5 |

图 2 为氧化石墨及接枝聚苯胺的红外谱图。选取氧化石墨与苯胺质量比为 3:1 和 10:1 的样品进行测试，测试前，首先取部分产物用大量 DMF 在 100 ℃条件下浸泡洗涤 20 h，离心处理后，用无水乙醇洗涤三次后真空干燥，溶解掉没有接枝仅仅是包覆的聚苯胺。从图 2 可以看出，3431 $cm^{-1}$ 处为氧化石墨表面—OH 的伸缩振动峰，3456 $cm^{-1}$ 处的吸收峰是聚苯胺 N—H 的伸缩振动峰，2937 $cm^{-1}$ 处的吸收峰是苯环烷烃 C—H 的伸缩振动峰，在 1634 $cm^{-1}$ 处的吸收峰是苯环伸缩振动峰，1423 $cm^{-1}$ 处的吸收峰为质子酸掺杂的 $H^+$与苯环的 C 形成的 C—H 伸缩振动吸收峰，1120 $cm^{-1}$ 和 834 $cm^{-1}$ 处的吸收峰为苯环面内和面外弯曲振动峰，615 $cm^{-1}$ 处吸收峰对应 N—H 的弯曲振动峰。红外结果显示，在石墨表面成功接枝了聚苯胺。

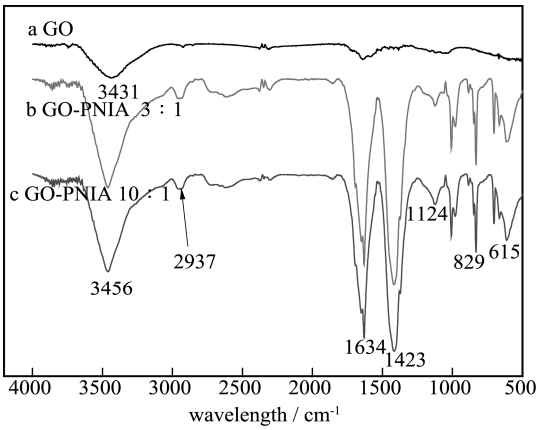



图 2　氧化石墨接枝聚苯胺红外光谱图

Fig.2 FTIR figure of graphite oxide grafted with polyanilien

图 3 是氧化石墨扫描电镜照片，可以看出，氧化后的石墨表面平整光滑，厚薄不一，主要是因为石墨经过氧化后，外部的片层结构疏松，部分片状结构可以从石墨表面脱落，从而形成厚薄不一致的

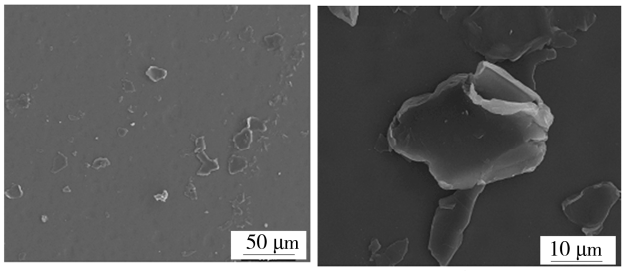



图 3　氧化石墨 SEM 图

Fig.3 SEM pictures of graphite oxide

石墨层。

图 4 是 DMF 处理后 $m_{石墨}$：$m_{苯胺}$=3：1 样品的扫描电镜照片，可以看出，在石墨表面接枝了一些针状聚苯胺。一般情况下得到的聚苯胺为无规则结构，结晶状的聚苯胺报道较少[14]，苯胺单体在反应初期先生成微小的结晶颗粒，随着反应的进行，聚苯胺晶粒可以沿不同方向生长，受反应条件的影响，这些颗粒逐渐增长，并生成短的聚苯胺纳米纤维棒状结构，这种棒状结构还会沿一定方向取向生长和聚集[15]，从而形成发散状的聚苯胺纳米纤维聚集体。结合以上红外图谱以及扫描电镜的测试结果，可以证明聚苯胺成功接枝于氧化石墨表面。

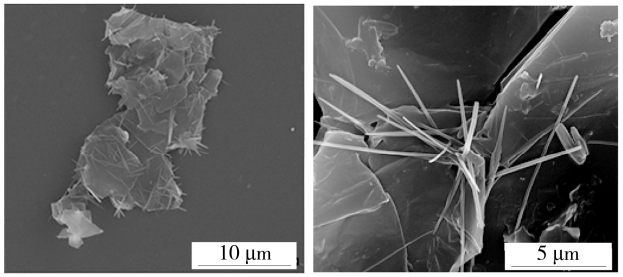



图 4　聚苯胺接枝石墨扫描电镜照片
（石墨与苯胺质量比为 3:1）
Fig.4 SEM pictures of polyaniline grafted onto graphite (mass ratio of graphite to aniline is 3:1)

## 2.2　聚苯胺接枝石墨对导电性能的影响

导电高分子聚苯胺接枝于石墨表面，形成一种新的导电复合材料。一般情况下，石墨导电粒子之间可以形成一定的导电通路，导电高分子聚苯胺为无规则长链结构，高分子链可以把石墨粒子之间的导电通路连接起来，使得导电石墨粒子之间的距离相对减小，能把导电粒子连接形成导电网络，石墨是导电网络的枢纽，能够形成连续的导电通道和紧密的导电网络，有利于电子的自由移动。将样品用 DMF 浸泡，真空干燥后压片，利用四探针测试仪测量样片的电阻率，石墨氧化后其导电性能降低，因为石墨在氧化过程中破坏了石墨表面的导电结构，使导电性能下降[16]，当接枝聚苯胺之后，可以明显降低其电阻率，测试结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出，接枝改性石墨的电阻率一般比氧化石墨的小，氧化石墨的电阻率最高为 35 Ω·mm，接枝型石墨中，$m_{石墨}$：$m_{苯胺}$=3：1 样品的电阻率最小，$m_{石墨}$：$m_{苯胺}$=1：1，5：1 及 10:1 样品的电阻率比较大，主要原因是导电性较好的样品

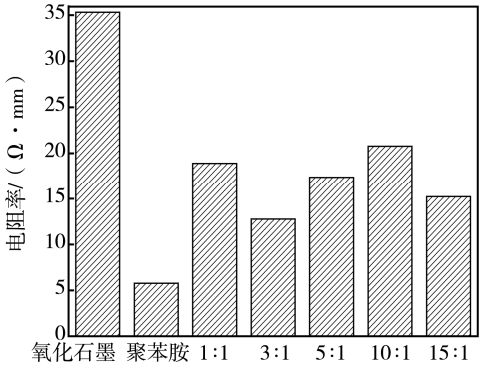



图 5　氧化石墨及不同比例下接枝聚苯胺的电阻率
Fig.5 The resistivity of graphite oxide and the samples grafted with polyaniline under different ratios

形成的导电通路和导电网络较好，有利于自由电子的移动。

## 2.3　聚苯胺接枝石墨对导电性能的影响

选取 $m_{石墨}$：$m_{苯胺}$=3：1 样品作为导电填料制备导电涂料，加入固化剂熟化 30 min 后刮涂到试片上，室温干燥 48 h 后测试性能。表 2 为添加不同含量的聚苯胺接枝石墨填料组成的导电涂料的性能。

**表 2　导电涂料的性能**
**Tab.2 Properties of conductive coatings**

| 导电填料质量分数/% | 附着力 | 硬度 | 柔韧性/mm | 表面电阻/Ω |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 级 | 3H | 0.5 | $10^{11}$ |
| 10 | 1 级 | 3H | 1 | $3.53\times10^{9}$ |
| 20 | 1 级 | 3H | 2 | $4.41\times10^{7}$ |
| 30 | 2 级 | 3H | 2.5 | $7.23\times10^{5}$ |
| 40 | 3 级 | 4H | 5 | $6.70\times10^{5}$ |

表 2 为不同的改性石墨含量对涂料性能的影响，可以看出，漆膜的附着力、柔韧性随着改性石墨含量的增加而呈现下降的趋势，而漆膜的硬度随着改性石墨含量的增加而呈现上升的趋势。改性石墨含量在 0%~20%范围内，附着力可以达到 0—1 级，硬度为 3H，柔韧性可以达到 0.5~2 mm，且比较稳定；当改性石墨含量大于 30%时，漆膜的附着力、柔韧性随着改性石墨含量的增加，下降趋势显著。在导电性能方面，随着改性石墨填料含量的增加，涂料的表面电阻也逐渐下降，同样下降到某一数量值，表面电阻值趋于平衡，这时的涂料表面电阻值较小，具有一定的导电功能。当改性石墨含量在 0%~10%之间时，环氧树脂中形成了初始的导电通路和导电网络，导电粒子之间的距离间隔偏大，

不利于形成完整的导电通路和导电网络，此时涂料的导电性能较弱；改性石墨含量在 10%~30%之间时，环氧树脂中的导电粒子增加，两导电粒子的间离减小，互相接触的概率增大，能够形成连续紧密的导电通路和导电网络，此时涂料表面的电阻值急速减小，其导电性能得到改善；改性石墨含量在 30%~40%之间时，环氧树脂中的导电粒子数量继续增加，综合其他力学性能测试，石墨含量在 30%左右为最佳选择。

## 3 结论

在氧化石墨表面引入胺基后，可以在其表面接枝聚苯胺，且当氧化石墨与苯胺的质量比为 3:1 时电阻率最低，为 12.8 Ω·mm。将此比例的改性石墨作为导电填料制备环氧导电涂料时，其含量为 30%时的性能最佳。

### 参考文献


[1] SATHIYANARAYANAN S, KARPAKAM V, KAMARAJ K, et al. Sulphonate Doped Polyaniline Containing Coatings for Corrosion Protection of Iron[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(9): 1426—1431.

[2] 齐平平. 聚苯胺及其复合材料的制备与电化学性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2013.
QI Ping-ping. Preparation and Electrochemical Properties of Polyaniline and its Composites[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2013.

[3] WANG D W, LI F, ZHAO J, et al. Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In-situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode[J]. Acs Nano, 2009, 3(7):1745—52.

[4] XU J, WANG K, ZU S Z, et al. Hierarchical Nanocomposites of Polyaniline Nanowire Arrays on Graphene Oxide Sheets with Synergistic Effect for Energy Storage[J]. Acs Nano, 2010, 4(9): 5019—26.

[5] 任福杰. 聚苯胺纳米棒包覆氧化石墨烯和/或碳纳米管的制备及其电磁屏蔽性能研究[D].杭州: 浙江大学, 2015.
REN Fu-jie. Preparation and Electromagnetic Shielding Properties of Graphene Oxide and/or Carbon Nanotubes Coated with Polyaniline Nanorods[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.

[6] 石小梅, 徐长妍, 姬安. 石墨烯导电油墨的研究进展[J]. 包装工程, 2015, 36(23): 17—23.
SHI Xiao-mei, XU Chang-yan, JI An. Advances in Graphene Conductive Ink[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(23): 17—23.

[7] AKBARINEZHAD E. Synthesis of Conductive Polyaniline–graphite Nanocomposite in Supercritical $CO_2$ and Its Application in Zinc-rich Epoxy Primer[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2014, 94: 8—16.

[8] AN J, LIU J, ZHOU Y, et al. Polyaniline-grafted Graphene Hybrid with Amide Groups and Its Use in Supercapacitors[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(37): 19699—19708.

[9] 王晟. 二维纳米材料负载贵金属催化剂在催化碳碳键形成中的应用[D]. 南京: 南京大学, 2015.
WANG Sheng. Application of Two Dimensional Nano Materials Supported Noble Metal Catalysts in the Formation of Carbon CarbonBonds[D]. Nanjing: Nanjing University, 2015.

[10] 高健. 基于 N-取代羧基聚苯胺共价接枝石墨烯复合材料的合成与电化学性能研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2015.
GAO Jian. Synthesis and Electrochemical Properties of Covalently Grafted Graphene Composite Based on N-substituted Carboxyl Polyaniline[D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2015.

[11] BRODIE B C. On the Atomic Weight of Graphite[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1859, 149: 249—259.

[12] STAUDENMAIER L. Verfahrenzurdarstellung der Graphitsäure[J]. Berichte der Deutschenchemischen Gesellschaft, 1898, 31(2): 1481—1487.

[13] WILLIAM S, HUMMERS J R, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. J Am Chem Soc, 1958, 80(6): 1339.

[14] SHAO L, QIU J, LIU M, et al. Preparation and Characterization of Attapulgite/Polyanilinenanofibers via Self-assembling and Graft Polymerization[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 161(1): 301—307.

[15] 师杰. 聚苯胺导静电防腐涂料的研究[D]. 陕西: 西安工业大学, 2011.
SHI Jie. Study on Polyaniline Conductive Anticorrosion Coatings[D]. Shaanxi: Xi'an Technological University, 2011.

[16] 肖敏, 杜续生, 孟跃中, 等. 热处理条件对氧化石墨结构和导电性能的影响[J]. 新型炭材料, 2004, 19(2): 92—96.
XIAO Min, DU Xu-sheng, MENG Yue-zhong, et al. The Influenceof Thermal Treatment Conditionsonthe Structuresand Electrical Conductivitiesof Graphite Oxide[J]. Now carbon materials, 2004, 19(2): 92—96.