

聚苯胺与其它成膜物复配的成膜性和电导率研究

袁美华, 古绪鹏, 夏友谊, 昌兴龙
(安徽工业大学, 马鞍山 243002)

[摘要] 将阳离子苯丙、水性环氧树脂、脲醛树脂两两复配成复合乳液, 并与聚苯胺乳液进行混合, 制得涂液, 研究了复合乳液中成膜物的种类、浓度以及复合乳液与聚苯胺乳液的配比, 对涂膜外观和电导率的影响。结果表明, 采用阳离子苯丙与水性环氧树脂的复合乳液, 并与聚苯胺乳液按质量比 4 : 3 混合, 得到的涂膜外观好, 最高电导率可达 0.004 51 S/cm。

[关键词] 聚苯胺; 成膜性; 电导率

[中图分类号] TQ630.6

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0115-03

Study on Film-forming Property and Electrical Conductivity of Polyaniline and other Film Former

YUAN Mei-hua, GU Xu-peng, XIA You-yi, CHANG Xing-long

(Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

[Abstract] The cationic styrene-acrylic emulsion, waterborne epoxy emulsion and urea resin were compounded with each other and then the composite emulsion were mixed with polyaniline emulsion. The type and concentration of film former and the ratio of composite emulsion to polyaniline emulsion and their influences on the film-forming property and electrical conductivity were investigated. The results show that excellent film can be obtained when mass ratio of cationic styrene-acrylic and waterborne epoxy composite emulsion to polyaniline emulsion is 4 : 3 and maximum electrical conductivity can reach 0.004 51 S/cm

[Key words] polyaniline; film forming; electrical conductivity

聚苯胺是一种典型的导电聚合物, 具有价廉易得、合成工艺简单等优点^[1-3], 被认为是最具有应用前景的导电高分子材料, 但由于分子链刚性强且链间具有很强的相互作用, 导致其溶解性和加工性较差, 因此应用受到限制^[4-5]。薄膜是聚苯胺的主要应用形式, 研究不同成膜物与聚苯胺复配的成膜性、电导率, 具有重要价值^[6-8]。文中采用微乳液法制备聚苯胺, 不经破乳直接用于涂膜, 提高了其可加工性^[9-10]。

1 实验

1.1 聚苯胺的制备

称取 12.02 g 十二烷基苯磺酸和 1.77 g 十二烷基硫酸钠, 加入盛有 50 g 水的三口烧瓶内, 搅拌 1 h, 得到白色均匀乳液, 然后加入 2 g 苯胺, 乳液立刻变得黏稠, 再加入 6 mL 正丁醇, 搅拌 1 h, 又得到白色均匀乳液。称取 4.9 g 过硫酸铵, 加入 30 g 水, 得到过硫酸铵

溶液, 将该溶液缓慢滴入上述乳液中, 30 min 加完, 之后在搅拌条件下反应 8 h, 反应温度维持在 0 ~ 10 ℃, 最终得到墨绿色的聚苯胺乳液^[10-12]。

1.2 聚苯胺与其它成膜物复配制膜

其它用于复配的成膜物包括阳离子苯丙、脲醛树脂及水性环氧树脂。先将其它成膜物按一定配比(文中涉及的配比均为质量比)与水混合, 得到乳液 I; 然后按聚苯胺与水的配比为 1 : 5 混合二者, 得到乳液 II; 最后按一定配比将乳液 I 和乳液 II 混合, 在玻璃基片上涂膜, 于室温自然晾干。

1.3 膜性能测定

1) 采用四探针电导率仪测涂膜的电导率。

2) 参照 GB/T 4054—83 对涂膜外观进行评价, 观察涂膜的亮度和丰满度, 查看有无气泡、颗粒、缩孔以及杂质, 将涂膜外观分为以下 4 个等级: 表面光亮、透明, 光泽度高, 色泽均匀, 手感光滑, 无收缩、裂纹, 为 1 级; 表面光亮、透明, 光泽度好, 色泽均匀, 无收缩、裂

[收稿日期] 2012-06-26; **[修回日期]** 2012-07-18

[作者简介] 袁美华(1987—), 女, 安徽人, 硕士生, 主导电高分子材料。

[通信作者] 古绪鹏(1954—), 男, 安徽人, 教授, 主要研究方向为水性树脂合成及应用。

纹,但手感不太光滑,为2级;表面光亮、透明,光泽度好,色泽均匀,但有收缩或裂纹,为3级;表面光亮、透明,但色泽不均匀或光泽度不好,且有收缩、裂纹,为4级。

2 结果与讨论

2.1 阳离子苯丙/水性环氧树脂/聚苯胺复配

2.1.1 涂膜表观分析

按 $m_{\text{苯丙}}:m_{\text{环氧}}:m_{\text{水}}$ 分别为 1:1:15,1:1:20,1:1:25 制得三种乳液 I,将三种乳液 I 分别与前述乳液 II 按一定比例混合并涂膜,膜的表观测定结果见表 1。

表 1 阳离子苯丙/水性环氧树脂/聚苯胺复配的涂膜表观评级

| Tab.1 The coating appearance evaluation of cationic styrene-acrylic, waterborne epoxy and polyaniline composite emulsion | | | |
|--|--|--------|--------|
| $m_{\text{乳液 I}}:m_{\text{乳液 II}}$ | $m_{\text{苯丙}}:m_{\text{环氧}}:m_{\text{水}}$ | | |
| | 1:1:15 | 1:1:20 | 1:1:25 |
| 4:1 | 1 | 1 | 1 |
| 4:2 | 1 | 1 | 1 |
| 4:3 | 1 | 1 | 1 |
| 4:4 | 1 | 1 | 1 |
| 4:5 | 2 | 2 | 1 |

以阳离子苯丙、水性环氧树脂与聚苯胺复配,得到的膜表面光亮、透明,光泽度高,色泽均匀,手感光滑,绝大多数达到 1 级,2 级膜仅仅是表面光滑度略差于 1 级膜。从表 1 可以看出,随着乳液 II 所占比例的增加,涂膜的表观由 1 级降为 2 级;而乳液 I 中成膜物的浓度对涂膜表观无明显影响。这是因为聚苯胺本身成膜性较差,加入量较少时,复合乳液的成膜性主要由阳离子苯丙/水性环氧树脂复配物决定,而当其浓度过大时,开始对复合乳液的成膜性产生影响,使涂膜表观变差。实验结果也表明,阳离子苯丙/水性环氧树脂复配的成膜性较好。

2.1.2 膜电导率分析

对 2.1.1 小节中得到的涂膜进行电导率测试,结果见图 1。由图 1 可见,随着乳液 I 中成膜物浓度的减小,涂膜的电导率增大。这可能是因为阳离子苯丙和环氧树脂浓度大时,其分子对聚苯胺分子产生了隔离作用,阻碍了电子的离域,降低了电子的自由度,使聚苯胺无法较好地形成导电网络,导致电导率低;而阳离子苯丙和环氧树脂浓度小时,其隔离作用小,因此涂膜电导率增大。

从三条曲线可以看出,随着乳液 I 与乳液 II 质量比值的减小,涂膜的电导率先逐渐增大,再逐渐降低,

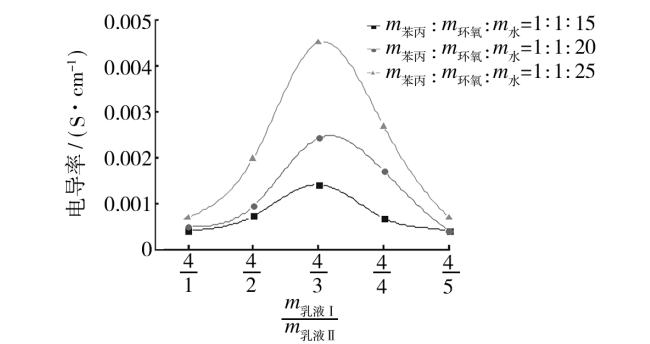


图 1 阳离子苯丙/水性环氧树脂/聚苯胺复配涂膜的电导率

Fig.1 The coating conductivity of cationic styrene-acrylic, waterborne epoxy and polyaniline composite emulsion

二者质量比为 4:3 时,电导率达到最大,曲线 a,b,c 对应的最大电导率依次为 0.004 51 S/cm,0.002 43 S/cm,0.001 42 S/cm。这可能是因为乳液 I 所占的比例过大时,膜中聚苯胺含量少,而导电通道的形成需要一定量的导电组分,因而测得的电导率低;而乳液 I 所占的比例过小时,聚苯胺浓度过高,从而产生堆积,导电网络产生交联、缠绕、重叠,降低了电子的流动性,所以膜的电导率也低^[13]。

2.2 脲醛树脂/水性环氧树脂/聚苯胺复配

2.2.1 膜表观分析

按 $m_{\text{脲醛}}:m_{\text{环氧}}:m_{\text{水}}$ 分别为 1:1:15,1:1:20,1:1:25 制得三种乳液 I,将三种乳液 I 分别与前述乳液 II 按一定比例混合并涂膜,膜的表观测定结果见表 2。

表 2 脲醛树脂/水性环氧树脂/聚苯胺复配的涂膜表观评级

Tab.2 The coating appearance evaluation of urea resin, waterborne epoxy and polyaniline composite emulsion

| $m_{\text{乳液 I}}:m_{\text{乳液 II}}$ | $m_{\text{脲醛}}:m_{\text{环氧}}:m_{\text{水}}$ | | |
|------------------------------------|--|--------|--------|
| | 1:1:15 | 1:1:20 | 1:1:25 |
| 4:1 | 2 | 2 | 1 |
| 4:2 | 2 | 2 | 2 |
| 4:3 | 2 | 2 | 2 |
| 4:4 | 2 | 3 | 2 |
| 4:5 | 3 | 3 | 3 |

从表 2 可知,以脲醛树脂、水性环氧树脂与聚苯胺复配,所得涂膜的表观基本为 2 级或 3 级,只有极少数达到 1 级。1 级膜和 2 级膜的表面均匀、光亮,没有缺陷;3 级膜的边缘有部分收缩,颜色也与主体部分不太一致。由此可以看出,脲醛树脂与水性环氧树脂复配的成膜性不如阳离子苯丙与水性环氧树脂复配,这是由成膜物自身的性质决定的,加上聚苯胺的成膜性较差,因此三者复配后的涂膜表观也稍微变差。

2.2.2 膜电导率分析

对 2.2.1 小节中得到的涂膜进行电导率测试,结

果见图 2。图 2 中,曲线 b 和 c 的形状相同,电导率变化趋势相差不大。曲线 a 所示的电导率比曲线 b 和 c 的电导率高出约 0.001~0.006 1 S/cm,且其上最高电导率与最低电导率的差别高达 0.005 85 S/cm,由此可见,乳液 I 与乳液 II 的配比对涂膜的电导率影响较大。乳液 I 与乳液 II 的质量比为 4:3 时,曲线 a,b,c 的电导率均达到最大,依次为 0.006 75 S/cm,0.000 962 S/cm,0.000 685 S/cm。

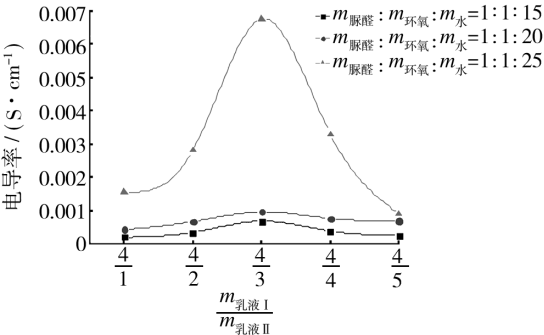


图 2 脲醛树脂/水性环氧树脂/聚苯胺复配涂膜的电导率
Fig. 2 The coating conductivity of urea resin, waterborne epoxy and polyaniline composite emulsion

2.3 阳离子苯丙/脲醛树脂/聚苯胺复配

2.3.1 膜外观分析

按 $m_{\text{苯丙}}:m_{\text{脲醛}}:m_{\text{水}}$ 分别为 1:1:15,1:1:20,1:1:25 制得三种乳液 I,将三种乳液 I 分别与前述乳液 II 按一定比例混合并涂膜,膜的外观测定结果见表 3。

表 3 阳离子苯丙/脲醛树脂/聚苯胺复配的涂膜外观评级
Tab.3 The coating appearance evaluation of cationic styrene-acrylic, urea resin and polyaniline composite emulsion

| $m_{\text{乳液 I}}:m_{\text{乳液 II}}$ | $m_{\text{苯丙}}:m_{\text{脲醛}}:m_{\text{水}}$ | | |
|------------------------------------|--|--------|--------|
| | 1:1:15 | 1:1:20 | 1:1:25 |
| 4:1 | 1 | 1 | 1 |
| 4:2 | 2 | 1 | 1 |
| 4:3 | 2 | 2 | 1 |
| 4:4 | 2 | 2 | 3 |
| 4:5 | 3 | 2 | 3 |

以阳离子苯丙、脲醛树脂与聚苯胺复配,所得涂膜的外观基本都为 1 级或 2 级,少数为 3 级。1 级膜和 2 级膜的表面光亮、平整,色泽均匀,无缺陷;3 级膜边缘则有收缩,颜色较浅。由表 3 可以看出,随着乳液 I 与乳液 II 质量比值的减小,涂膜的外观逐渐变差,这是由于阳离子苯丙与脲醛树脂复配成膜性能好,而聚苯胺成膜性相对较差,所以聚苯胺含量增大,涂膜质量变差。此外,随着乳液 I 中成膜物浓度的降低,涂膜的外观无明显变化规律。

2.3.2 膜电导率分析

对 2.3.1 小节中得到的涂膜进行电导率测试,结果见图 3。由图 3 可见,总体上,曲线 a 所示的电导率最高,其次为曲线 b,曲线 c 的电导率最低;此外,随着乳液 I 与乳液 II 质量比值的减小,涂膜的电导率先增大后减小,二者的质量比为 4:3 时,曲线 a,b,c 的电导率均达到最大,依次为 0.002 23 S/cm,0.001 48 S/cm,0.000 532 S/cm。

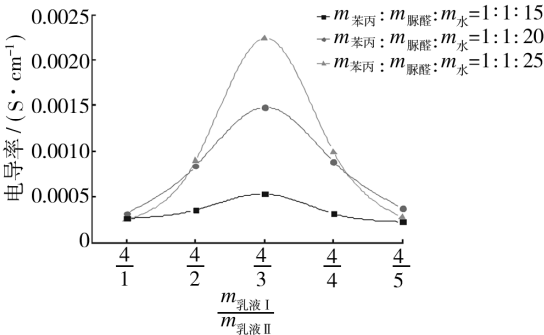


图 3 阳离子苯丙/脲醛树脂/聚苯胺复配涂膜的电导率
Fig.3 The coating conductivity of cationic styrene-acrylic, urea resin and polyaniline composite emulsion

3 结论

- 1) 以阳离子苯丙/水性环氧树脂作为成膜物与聚苯胺复配,所得涂膜的电导率最大,其次是水性环氧树脂/脲醛树脂与聚苯胺复配,电导率最低的是阳离子苯丙/脲醛树脂与聚苯胺复配的涂膜。
- 2) 按阳离子苯丙、水性环氧树脂与水的配比为 1:1:25 混合三者得到乳液 I,按聚苯胺与水的配比为 1:5 混合二者得到乳液 II,将乳液 I 和乳液 II 以 4:3 复配,得到的膜电导率最高,达 0.0451 S/cm。
- 3) 本研究对制备性能优良、电导率高的聚苯胺膜具有一定的指导意义。

[参 考 文 献]

[1] BHADRA S, KHASTGIR D, SINGHA N K, et al. Progress in Preparation, Processing and Applications of Polyaniline[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(8): 783—810.
[2] ATHAWALE A A, KULKARNI M V, CHABUKSWAR V V. Studies on Chemically Synthesized Soluble Acrylic Acid Doped Polyaniline [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 73(1): 106—110.
[3] AYAD M M, SALAHUDDIN N A, ABOU-SEIF A K, et al. Chemical Synthesis and Characterization of Aniline and o-anthranilic Acid Copolymer [J]. European Polymer Journal, 2008, 44(2): 426—435.

此外,硝酸预浸还对氧化膜起到了扩孔的作用,使得氧化膜在随后磷铬酸浸泡中的有效溶解面积增大。硝酸预浸对氧化膜的溶解和扩孔作用,使得硝酸预浸磷铬酸法测得的质量损失率均大于磷铬酸法测得的质量损失率。

3 结语

在封孔质量检测中引入硝酸预浸,一方面严格了对封孔质量的要求,另一方面也使得封孔质量合格与否的鉴别与筛选更加灵敏。硝酸预浸主要是使阳极氧化膜发生溶解,并起到扩孔的作用。对于封孔质量好的试样,由于引入硝酸预浸而增加的质量损失率通常都低于 10 mg/dm^2 ;而对于封孔质量不好的试样,此质量损失率增加值则随着试样在磷铬酸浸泡中质量损失率的增加而增大。

[参 考 文 献]

[1] 韩东锐,张波,欧家才,等.微弧氧化 6061 铝合金的腐

(上接第 77 页)

[参 考 文 献]

- [1] 叶丙睿.以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为主蚀刻剂的印制板蚀刻液浅谈[J].印制电路信息,2009(4):34—37.
- [2] 杨焰,李德良.过硫酸盐/硫酸体系微蚀性能的研究[J].表面技术,2009,38(3):54—55.
- [3] 魏静,罗韦因.印刷线路板精细蚀刻的影响因素[J].表面技术,2005,34(2):49—55.
- [4] 林金堵,龚永林.现代印制电路板技术[M].上海:中国印

(上接第 117 页)

- [4] 李廷希,赵玉花,李善停,等.微乳液法制备聚苯胺及其表征[J].胶体与聚合物,2011,29(4):154—156.
- [5] 曹友桂,章于川,郑广鹏.导电聚苯胺复合材料的研究进展[J].广东化工,2012,39(2):84.
- [6] 王利祥,王佛松.高性能聚苯胺自支撑膜[J].中国科学: B 辑,1989(9):897—903.
- [7] ŠEDĚNKOVÁ I, PROKEŠ J, TRCHOVÁ M, et al. Conformational Transition in Polyaniline Films—Spectroscopic and Conductivity Studies of Ageing[J]. Polymer Degradation and Stability,2008,93(2):428—435.
- [8] 陈灵.聚苯胺复合导电涂层研究[D].绵阳:中国工程物理研究院,2006.

蚀行为研究[J].装备环境工程,2010,7(2):29—35.

- [2] 江冶,张春刚,史凤岭,等.提高铝合金黑色阳极化抗腐蚀性能工艺研究[J].涂装与电镀,2009(1):24—28.
- [3] GB/T 8753.4—2005.铝及铝合金阳极氧化 氧化膜封孔质量的评定方法 第 4 部分:酸处理后的染色斑点法[S].
- [4] GB/T 8753.3—2005.铝及铝合金阳极氧化 氧化膜封孔质量的评定方法 第 3 部分:导纳法[S].
- [5] GB/T 8753.1—2005.铝及铝合金阳极氧化 氧化膜封孔质量的评定方法 第 1 部分:无硝酸预浸的磷铬酸法[S].
- [6] GB/T 8753.2—2005.铝及铝合金阳极氧化 氧化膜封孔质量的评定方法 第 2 部分:硝酸预浸的磷铬酸法[S].
- [7] 朱祖芳.铝合金表面处理膜层性能及测试[M].北京:化学工业出版社,2012:85—99.
- [8] ISO 3210—2010. Specifies Methods of Assessing the Quality of Sealed Anodic Oxidation Coatings on Aluminium and Its Alloys by Measurement of the loss of Mass after Immersion in Phosphoric Acid/Chromic Acid Solution[S].
- [9] ISO 7599—2010. Anodizing of Aluminium and Its Alloys—General Specifications for Anodic Oxidation Coatings on Aluminium[S].

制电路板行业协会,2001:145—147.

- [5] 田波.微带蚀刻工艺影响因素探讨[J].表面技术,2004,33(2):50—51.
- [6] 麦裕良,张小春,栾安博.印制线路板内层黑氧化前处理微蚀液的研制[J].电镀与涂饰,27(1):30—32.
- [7] 李俊,吴延庭,刘德勋.浅谈硫酸双氧水微蚀速率[J].印制电路信息,2011(8):28—31.
- [8] 李佳,李德良,莫凌.硝酸型酸性蚀刻液蚀刻工艺的研究[J].表面技术,2010,39(8):87—89.

- [9] 马利,胡睿.乳液聚合法制备聚苯胺/聚乙烯醇电致变色膜[C]//玻璃钢学会第十五届全国玻璃钢/复合材料学术年会论文集.北京:中国硅酸盐学会,2003.
- [10] PALANIAPPAN S, JOHN A. Polyaniline Materials by Emulsion Polymerization Pathway[J]. Progress in Polymer Science,2008,33:732—758.
- [11] 黄美荣,李新贵,杨海军.高含量聚苯胺水性微乳液的制备[J].涂料工业,2005,35(3):1—6.
- [12] 马利,陈云,刘家河,等.微乳液法合成纳米聚苯胺的研究[J].包装工程,2005,26(1):57—58.
- [13] 马利,何艳,田庆军,等.电致变色聚苯胺透明薄膜[J].重庆大学学报(自然科学版),2001,24(2):132—134.