

# Preparation of Inorganic Acid-Doped Conducting Polyaniline/Attapulgite Composites and Its Properties\*

Jian-qiang Zhang, Sheng-li Liu, Leng-yuan Niu, Yong Lu, Ji-bin An, Hui-xia Feng\*

School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, China, 730050

Email: fenghx@lut.cn, zhangjq@lut.cn

**Abstract:** The transmitting electric polyaniline(PANI) was synthesized by emulsion polymerization which was carried out by using dodecylbenzene sulfonic acid as emulsifier, hydrochloric acid and dodecylbenzene sulfonic acid as doping agent, ammonium persulfate as initiator. The influences of Attapulgite(ATP) on the conductivity of polyaniline were studied. The experimental results show that, when the ATP is 0.75g, the conductivity of 0.002S/cm. The structure of the conductive composite of PANI/ATP was characterized by Fourier transform infrared (FT-IR), X-ray diffraction(XRD) and thermogravimetric(TG) techniques.

**Keywords:** polyaniline; dope; conductivity; emulsion polymerization; thermal stability

## 无机酸掺杂导电聚苯胺/凹凸棒复合材料的制备和性能研究\*

张建强, 刘生丽, 牛棱渊, 卢勇, 安继斌, 冯辉霞\*

兰州理工大学石油化工学院, 兰州, 中国, 730050

Email: fenghx@lut.cn, zhangjq@lut.cn

**摘要:**以十二烷基苯磺酸(DBSA)为乳化剂, 盐酸和十二烷基苯磺酸(DBSA)为掺杂剂, 过硫酸铵(APS)为引发剂, 采用乳液聚合法合成了导电聚苯胺(PANI)。研究了凹凸棒黏土(APT)用量对聚苯胺电导率的影响。研究表明, 当 ATP 的量为 0.75g 时, 其电导率可达 0.002S/cm。并采用 FTIR、XRD、TG 对 PANI/ATP 导电复合材料的结构进行了表征。

**关键词:** 聚苯胺 掺杂 电导率 乳液聚合 热稳定性

### 1 引言

一直以来, 有机聚合物被认为是绝缘体。1975 年 L. F. Ni 等人在实验室合成了聚硫化氮(SN)<sub>x</sub>, 实现了高分子由绝缘体向半导体或导体的成功转变。1977 年日本筑波大学的 K Shirakawa 教授和美国的 MacDiarmid 等首次用 I<sub>2</sub> 对聚乙炔进行掺杂, 使聚乙炔的电导率达到了 10<sup>3</sup>S/cm, 从此开始了聚合物导电性研究的新纪元。随着人们研究的深入, 相继又开发了一系列导电聚合物, 如聚吡咯 (PPy, 1977)、聚苯胺 (PANI, 1980)、聚噻吩(PTH, 1981)、聚对亚甲基苯、聚苯硫醚等导电高分子。聚苯胺(PANI)由于原料易得、合成工艺简便、导电性和稳定性优良, 成为研究热点<sup>[1]</sup>, 其复合材料作为一种有机导电材料受到了广泛关注<sup>[2]</sup>。

原位聚合、自组合、掺杂、混合等方法<sup>[3-5]</sup>已被应用于 PANI 复合材料的制备。研究发现, PANI 的结构和物理、化学性能强烈依赖于合成和掺杂方法, 采用一系列掺杂方法如化学掺杂、电化学掺杂、光诱导掺杂、离子注入掺杂和二次掺杂等均可获得具有新的物理、化学性能的导电 PANI<sup>[6]</sup>。同时, PANI 有许多独特的光、电、磁性能, 其产生了许多应用, 如二次电池、光电子器件、发光二极管(LED)、传感器、新型电磁屏蔽及吸波材料, 而且这些应用上都已取得了重要进展, 这些都显示了 PANI 极其广阔且诱人的发展前景<sup>[7-8]</sup>。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与材料

傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet AVTAR 360

\*国家自然科学基金资助项目 (Z0510GA029); 甘肃省自然科学基金资助项目 (0809DJZA011, 0916RJZA010)。

FT-IR 型), 热重分析仪 (ZRT-A 型, 北京金信正有限公司), X 射线衍射仪 (日本产 D/MAX2 III C X2 RAY DIFFRACTION METE 型), UT60A-CN 数字万用电表 (中国)。苯胺 (减压蒸馏至无色), APS, HCl, DBSA, 凹凸棒黏土 (APT, 以下简称凹土)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 无机酸掺杂聚苯胺的制备

将 1ml 苯胺, 1ml HCl, 加入到 100 ml 圆底烧瓶中, 滴入 1.2ml DBSA, 然后将 1.7g APS 溶于 10ml 水中滴入, 反应体系 60ml, 在室温下反应 6h, 至乳液变为墨绿色, 离心洗涤 2 次, 干燥。

### 1.2.2 无机酸掺杂聚苯胺/凹土复合材料的制备:

取一定量 APT, 加入 300ml 蒸馏水, 在 80℃ 水浴中强力搅拌 2h 小时, 加入 1.0ml 苯胺, 0.8ml HCl, 滴入 1.0ml DBSA, 继续搅拌 2h 成白色乳液, 冷至室温, 将 1.5g APS 溶于 10 ml 水中滴入反应体系 60ml, 在室温下反应 6h, 至乳液变为墨绿色, 离心洗涤 2 次, 干燥。

## 1.3 测试与表征

将产品压成直径 10.0mm, 厚 2.0mm 的圆片, 用万用表测电阻, 计算电导率; 用溴化钾压片, 在 4000~400 $\text{cm}^{-1}$  范围内摄 IR 谱; 用 ZRT-A 型热分析仪测定试样的热失重性能, 升温速率 10℃/min; 用 X 射线衍射仪 (Cu 靶, K $\alpha$  射线,  $\lambda = 1.9373\text{\AA}$ ) 对样品进行物相分析。

## 2 结果与讨论[9-10]

### 2.1 无机酸掺杂导电聚苯胺/凹土导电复合材料的电导率

由图 1 可知, 随着凹土用量的增加, 复合材料的产量增加。同时, 随着凹土用量的增加, 复合材料的电导率也呈现很好的增长趋势。这是由于链状的聚苯胺嵌入到凹土的层状硅酸盐结构中, 形成了一个高度复杂的网状结构, 使得在复合材料层间电子传递更容易, 从而复合材料呈现较好的电导率。

### 2.2 复合材料的热失重分析

本文对 PANI/10%ATP 和 PANI/70%ATP 两种复合材料做了 TG 热分析, 结果见图 2。

图 2 显示复合材料的失重主要有三个阶段, 第一阶段在 100℃ 以前, 主要是水及掺杂盐酸的失重, 曲线相对平缓; 第二阶段在 100℃ 到 270℃ 间, 失重曲线先平缓后幅度变化较大, 这与盐酸掺杂聚苯

胺的失重有关: 在 100℃~200℃ 间主要是掺杂盐酸的挥发, 挥发量不大, 且失重实验是在氧气中进行的, 聚苯胺会发生氧化反应, 而 200℃~270℃ 间则是聚苯胺的热分解开始; 温度高于 270℃ 以后, 复合材料持续失重, 且失重速率明显加快, 这主要是

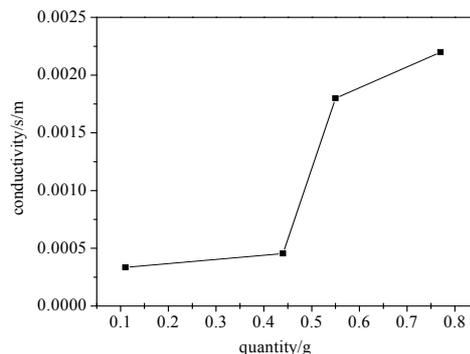


Figure 1. conductivity of composites with different quantity ATP

图 1. 凹凸棒黏土用量对电导率的影响

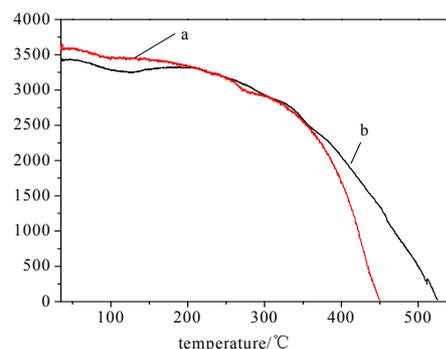


Figure 2. TG curves of PANI/ATP

(a: PANI/10%ATP; b: PANI/40%ATP)

图 2. 掺杂聚苯胺复合材料热失重曲线

由聚苯胺/凹土复合材料吸热分解引起的。

图 2 (b) 与图 2 (a) 相比, 随凹土量的增加, 复合材料的稳定性也增加, 具体表现为失重速率减缓; 且当温度高于 300℃ 以后, 复合材料开始持续失重, 最终失重温度增大。

### 2.3 复合材料结构的 IR 分析

本文对 PANI/10%ATP 和 PANI/70%ATP 两种复合材料做了红外光谱分析, 结果见图 3。

由图 3 可见: 在 1570  $\text{cm}^{-1}$ , 1490  $\text{cm}^{-1}$ , 1300  $\text{cm}^{-1}$ , 1120  $\text{cm}^{-1}$ , 800  $\text{cm}^{-1}$  附近, 均出现了较强的吸收峰, 它们分别对应于醌式单元的特征吸收峰, N—B—N (B 为苯环) 的伸缩振动吸收峰, C—N 伸缩振动, N = Q = N 伸缩振动特征吸收峰, 对位取代苯环的 C—H 面外弯曲振动。由于掺杂使聚合物分子链中的电子云密度下降, 降低了原子间的力常数, 产生诱导效应; 同时由于掺杂的作用, 分子链

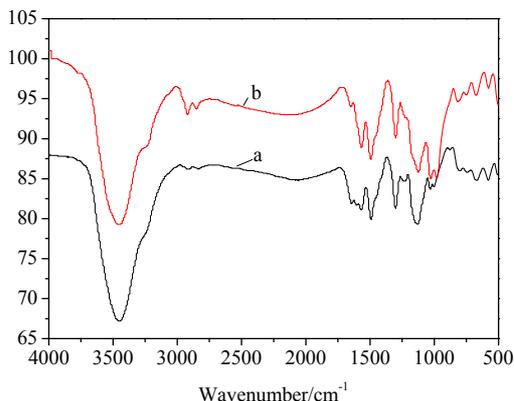


Figure 3. FT-IR spectra of PANI/ATP  
(a: PANI/10%ATP; b: PANI/70%ATP)  
图 3. 酸掺杂聚苯胺复合材料红外谱图

中的电子、电荷的离域化作用增加，形成共振结构产生共轭效应；两个效应的结果使得基团的振动频率下降，因此掺杂聚苯胺复合材料红外吸收峰都向低频方向移动。

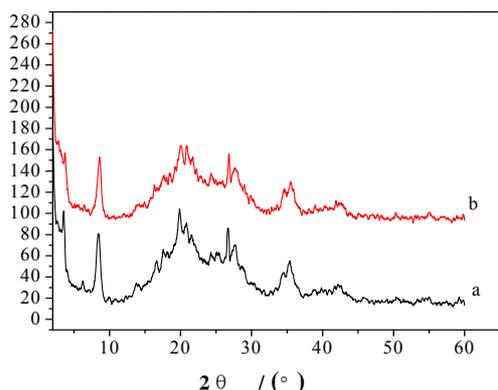


Figure 4. The XRD curves of PANI/ATP  
(a: PANI/10%ATP; b: PANI/70%ATP)  
图 4 酸掺杂聚苯胺复合材料 XRD 谱图

## 2.4 复合材料结构的 XRD 分析

本文对 PANI/10%ATP 和 PANI/70%ATP 两种复合材料做了 XRD 分析，结果见图 4。

由图 4 可知，聚苯胺/凹凸土 (10%) 在  $2\theta$  为  $8.5^\circ$  与  $20^\circ$  处有较明显的衍射峰，其对应的  $d$  值约为  $10.5\text{Å}$  和  $4.45\text{Å}$ ，且两峰之间还有一些弱峰；同时，复合材料在  $27^\circ$  处也有衍射峰。另外，聚苯胺/凹凸土 (10%) 复合材料在  $3.5^\circ$  处也存在较明显的衍射峰。与无机酸掺杂聚苯胺的 X 射线衍射谱相比，复合材料的 X 射线衍射谱在  $2\theta$  为  $8.5^\circ$  出现了衍射峰，这表明了凹凸土结构的存在；随凹凸土用量增加， $2\theta$  为  $20^\circ$  左右的衍射峰变化不大。在  $2\theta$  为  $3.5^\circ$  左右，凹凸土的加入显然对 X 射线衍射谱也有一定影响，具体

为  $2\theta$  由  $3.47^\circ$ — $3.54^\circ$  无明显峰值， $d$  值由  $25.4\text{Å}$ — $24.9\text{Å}$  变化，这些都表明苯胺在凹凸土上发生聚合反应生成聚苯胺，且随凹凸土用量增加，其形成的网状结构越紧密，相应的  $d$  值就减小，并在一定情况下达到饱和。总之，该方法对复合材料的结构改变较小。

## 3 结论

(1) 以十二烷基苯磺酸的体系进行实验，采用乳液聚合合法合成了导电聚苯胺。通过实验研究，得到合成导电聚苯胺较佳的工艺条件为：在室温下， $1\text{ml}$  苯胺， $0.8\text{ml}$  HCl， $1.0\text{ml}$  DBSA， $1.5\text{g}$  APS，反应  $6\text{h}$ 。

(2) 合成了导电聚苯胺/凹凸棒黏土复合材料。

(3) 借助 FTIR、XRD 和热失重 TGA 测试手段，对聚苯胺/凹凸棒黏土复合材料的结构进行表征，分析了结构变化对电导率的影响，并对其结果进行了合理的解释。

## References (参考文献)

- [1] Xueyan Li, Desong Wang, Jing An, et al. Development of Conducting Polymer/Inorganic Nano-composites[J]. *Materials Review*, 2007, 5(21): 174-177 (Ch).  
李雪艳, 王德松, 安静, 等. 导电聚合物/无机纳米复合材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2007, 5(21): 174-177.
- [2] Jungang Gao, Yang Xu, Jihui Li, et al. Preparation and Electric Property of Spumescant Polyaniline/graphite Composites[J]. *Non-Metallic Mines*, 2009, 32(1): 48-50 (Ch).  
高俊刚, 徐洋, 李冀辉, 等. 泡沫状聚苯胺/石墨复合物新材料的制备及导电性能[J]. *非金属矿*, 2009, 32(1): 48-50.
- [3] Liu P, Gong K. Synthesis of polyaniline-intercalated graphite oxide by an in situ oxidative polymerization reaction [J]. *Carbon*, 1999, 37(4): 706-707.
- [4] Peng Xiao, Min Xiao, Pinggui Liu. Kecheng Gong Direct synthesis of a polyaniline-intercalated graphite oxide nanocomposite Pinggui Liu[J]. *Carbon*, 2000, 38: 626-628.
- [5] Sook-Wai Phang, Tetsuo Hino, M.H. Abdullah, Noriyuki Kuramoto. Applications of polyaniline doubly doped with p-toluene sulphonic acid and dichloroacetic acid as microwave absorbing and shielding materials [J]. *Mater Chem Phys*, 2007, 104: 327-335.
- [6] Dan Wu, Zhu Chao, Qiang Jipeng, et al. Doping and Application of Polyaniline[J]. *Engineering Plastics Application*, 2006, 34(9): 70-73 (Ch).  
吴丹, 朱超, 强骥鹏, 等. 聚苯胺的掺杂及其应用[J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(9): 70-73.
- [7] Yangyong Wang, Junfeng Qiang, Xinli Jing, et al. Conductive polymer polyaniline and its applications[J]. *New Chemical Materials*, 2003, 31(3), 1-6 (Ch).  
王杨勇, 强军锋, 井新利, 等. 导电高分子聚苯胺及其应用[J]. *化工新型材料*, 2003, 31(3), 1-6.

- [8] Lianming Zhang, Huihan Si, Yingnan Xie, et al. Synthesis and Applications of polyaniline[J]. *Guangxi Journal of Light Industry*, 2007,2(2),27-29(Ch).  
张连明,司慧涵,谢英男,等.聚苯胺的合成与应用研究现状[J]. *广西轻工业*,2007,2(2),27-29.
- [9] Heqing Fu, Xinya Zhang, Hong Huang, et al. Conductivity property of polyaniline synthesized by emulsion polymerization [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2005,56(9), 1790-1794(Ch).  
傅和青,张心亚,黄洪,等.乳液聚合法制备聚苯胺及其导电性能[J].*化工学报*,2005,56(9),1790-1794.
- [10] Shuiping Wang, Lihong He, Rui Weng, et al. Polyaniline Conducting Materials Synthesize of the Proton Acid Doping[J]. *Fiber Composites*,2005,3(1),7-9(Ch).  
汪水平,何丽红,翁睿,等.质子酸掺杂聚苯胺导电材料的合成[J].*纤维复合材料*,2005,3(1),7-9.