

A Novel Method to Synthesis of Humidity-Sensitive Polyelectrolyte-Lithium Composites with Fractal Pattern

Li Tan¹, Ge Wang¹, Mu Yang¹

¹School of Materials Science and Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China

Email: gewang@mater.ustb.edu.cn

Abstract: A novel synthesis route to obtain the humidity-sensitive polyelectrolyte-lithium composite. The polymer-Li composites with fractal patterns were then separated from the MMT interlayer space via a reverse ion-exchange reaction. The as-prepared samples are in the scale of nano to micro structure. Interesting to observe the fractal-like patterns of the materials.

Keywords: polyelectrolyte-lithium composite; humidity-sensitive; fractal

一类具有分形结构的聚电解质-锂盐复合湿敏材料的制备

谭丽¹, 王戈¹, 杨穆¹

¹北京科技大学材料科学与工程学院, 北京, 中国, 100083

Email: gewang@mater.ustb.edu.cn

摘 要: 本文介绍一种蒙脱土模板可控聚合季铵盐, 通过反相离子交换反应得到一类聚电解质-锂盐复合物的湿敏材料。由 SEM, TEM 等表征手段研究其中典型的聚二甲基二烯丙基氯化铵-氯化锂 (PDDA-LiCl) 样品, 观察得到聚合物-锂盐复合材料在微/纳米尺度上具有新颖的分形形貌。这种新型方法有可能为湿敏材料制备提供更多的思路 and 机会。

关键词: 聚电解质-锂盐复合材料; 湿敏; 分形

1 引言

湿度传感器在精密仪器的制造和存储, 工业生产过程控制, 粮食的防霉, 环境气象监测等方面与人们的生活工作息息相关^[1-6]。关于湿敏材料的研究日益增多。1938年由美国人Dunmore发明的第一个湿度传感器便是以LiCl为湿敏材料。另一方面, 聚合物电阻型湿敏传感器由于其具有的诸多优点, 例如: 低成本, 易制备, 高感应性能和较快的反应时间等受到越来越多的关注^[1, 4, 7]。特别是, 聚电解质中的有机季铵盐型高分子, 由于其具有-NR₄⁺强极性官能团, 极易吸水, 具有优异的湿敏特性, 一直是湿敏材料领域的研究热点^[9]。

因而, 在我们的研究工作中着力于结合锂盐和季铵盐聚阳离子电解质这两类典型湿敏材料的各自特

点, 将聚电解质和锂盐在分子层次组装成微/纳尺度并具有分形结构的复合湿敏材料。该方法不仅有助于解决以往材料在组分上混合不均匀的问题。独特的分形结构能大大增加材料与环境的接触面积, 能提高材料的感知灵敏度。同时, 锂离子与聚合物链之间的协同作用, 能增加离子迁移的速率和促进在低湿环境下降低材料的阻抗, 从而有利于湿度的测量^[8, 9]。

2 实验部分

2.1 试剂和药品

钠基蒙脱土 (Na⁺-MMT) 和单体 (二甲基二烯丙基氯化铵, DMDAAC, 65%鲁岳化学试剂公司提供; 过硫酸铵 (APS), 四氢呋喃 (THF), 氯化锂 (LiCl), 溴化锂 (LiBr) 和石油醚有由北京益利化学试剂公司提供。实验中均采用去离子水。

2.2 单体原位聚合

资助信息: 国家自然科学基金资助项目 (51073023); 北京市教委共建项目。

量取不同量的季铵盐单体加入钠基蒙脱土的水乳液中, 搅拌, 水洗, 烘干得单体插层蒙脱土粉末。称取一定量的单体插层蒙脱土粉末分散到过硫酸铵溶液中引发聚合^[10]。典型含量的制备方法: 量取 13.0 mL 的 3.8 mM 的 DMDAAC 和 10.0 g 蒙脱土分散在 200.0 mL 去离子水搅拌, 离心, 水洗, 烘干得到的 DMDAAC-MMT 粉末; 进一步分散到 200.0 mL, 10 wt% 的过硫酸铵溶液中, 一定温度条件下聚合反应, 离心, 水洗, 烘干。

2.3 制备 Polymer-Li 锂盐复合物

将 PDDA-MMT 分散到四氢呋喃溶液中, 室温下搅拌; 加入 50.0 mL (1wt%) LiCl/THF 或者 LiBr/THF 溶液, 搅拌 48 小时; 离心后将上清液倒入 50.0 mL 的石油醚中, 析出沉淀, 便是 Polymer-Li 锂盐复合物。

3 结果和讨论

图 1. 是在不同单体浓度条件下制备得到的聚二甲基二烯丙基氯化铵 - 氯化锂 / 溴化锂 (PDDA-LiCl/LiBr) 复合物的扫描照片。在 polymer-LiCl 系列中, 当单体浓度较低时, 分形图案是带有多孔的枝杈状; 当单体浓度增大, 类树枝状更加密集, 且空心的状消失。当锂盐由氯化锂改成溴化锂时, 得到的 polymer-LiBr 的树枝状的分叉明显变宽变短。总体趋势, 便是分形图案由松散到密集, 有多孔到成片直至规整几何状。

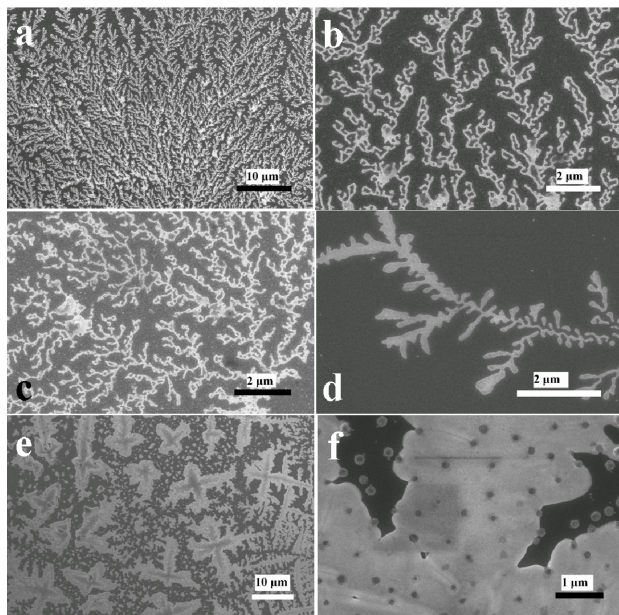


Figure 1. SEM images of a) the low monomer concentration of PDDA-LiCl (DMDAAC, 2.6mL/0.01mol), b) the highlight of (a), c) the high monomer concentration of PDDA-LiCl (DMDAAC,

5.2mL/0.02mol), d) the highlight of (c), e) the sample of PDDA-LiBr, f) the highlight of (e)

图 1. 扫描照片: a) 低单体浓度下 PDDA-LiCl (DMDAAC, 2.6mL/0.01mol), b) (a) 图的高倍放大图, c) 高单体浓度下 PDDA-LiCl (DMDAAC, 5.2mL/0.02mol), d) (c) 图的高倍放大图, e) PDDA-LiBr, f) (e) 图的高倍放大图

为了确认单体在蒙脱土层间插层聚合反应的发生, 通过 XRD 的检测来分析。蒙脱土在 $2\theta=7.07^\circ$, 对应的层间距约是 1.26 nm, 这与文献报道一致。当单体插层进入蒙脱土层间后, 001 面的对应的峰向小角方向移动, 至 $2\theta=6.24^\circ$, 相应的层间距扩大至 1.425 nm。当聚合反应后, 层间距稍微减小至 1.36 nm, 主要是因为聚合反应双键的缩合所致。由此可见, 单体确实进入蒙脱土层间, 并引发自由基聚合反应。

为了比较采用不同方法得到的 PDDA 的结构, 图 2. 是将分形结构的 PDDA-LiCl 与溶液法聚合得到的 PDDA 以及用 HF 除去蒙脱土模板的 XRD 图谱进行对比。由结果发现, 通过离子交换反应得到的分形结构的 PDDA-LiCl 复合物, 显示的是非晶结构。这是因为分形体的形成过程往往都是非稳态过程, 在反相离子交换反应中, 利用锂离子与聚合物链段的螯合作用, 不断将蒙脱土层间的聚合物置换出来, 同时锂离子与聚合物链协同作用, 以配位键等弱作用力形成了有机/无机复合胶束。由此, 打破原有聚合物在蒙脱土层间聚合的有序性, 使得分形样品呈现各向异性, 几乎观察不到明显的衍射峰。

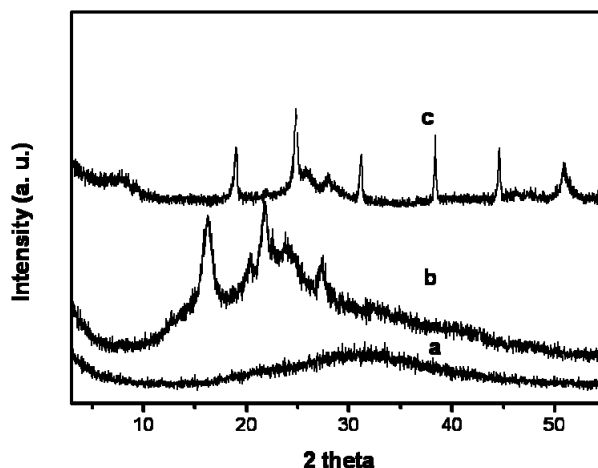


Figure 2. XRD patterns of a) the sample of PDDA-LiCl with fractal pattern obtained by reverse ion-exchange reaction, b) PDDA via solution polymerization, c) PDDA obtained using HF aqueous solution dissolved the template

图 2. XRD 图谱: a) 离子交换反应得到的分形 PDDA-LiCl, b) 溶液聚合得到的 PDDA, c) 用 HF 除去蒙脱土得到的 PDDA

另外, 由红外光谱和热失重分析可知, PDDA-LiCl 样品中含无机、有机成分含量。3000 cm^{-1} 和 2800 cm^{-1} 是甲基, 亚甲基的伸缩振动峰。1480 cm^{-1} 归属于 C-H 的弯曲振动。2084 cm^{-1} 是典型的季铵盐特有的出峰位置^[11]。这些都证明了在 PDDA-LiCl 样品中含有的聚合物成分。PDDA-LiCl 样品与溶液聚合的 PDDA 对比, 前者在 800 °C 仍有约 40% 的含量, 证实了无机盐成分的存在。

4 结论

一种新方法合成在微/纳尺度具有分形结构的聚电解质-锂盐湿敏复合材料。通过 SEM 观察其形貌, 并调节单体量控制形貌。通过 XRD, FTIR 和 TGA 等测试证实其成分和结构。这一新方法有可能为湿敏材料制备提供更多的思路 and 机会

5 致谢

感谢国家自然科学基金资助项目 (51073023); 北京市教委共建项目的支持。

References (参考文献)

- [1] Kuan Liu, Yang Li, Lijie Hong, Mujie Yang. Humidity sensitive properties of an anionic conjugated polyelectrolyte [J]. *Sensors and Actuators B*, 2008, 129: 24-29.

- [2] Sinan Korpe, Baris_ Erdog'an, Goknur Bayram, Serkan Ozgen, Yusuf Uludag, Niyazi Bicak. Crosslinked DADMAC polymers as cationic super absorbents [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2009, 69: 660-665.
- [3] Peng Li, Yang Li, Lijie Hong, Youxi Chen, Mujie Yang. The electrical responses to humidity of a composite of polyaniline and polyelectrolyte [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 15: 395-399.
- [4] Kuan Liu, Yang Li, Guoqiang Zhang, Xin Lv, Mujie Yang. The effect of humidity on the electrical behavior of a cationic conjugated polyelectrolyte based on poly(phenylene vinylene) [J]. *Sensors and Actuators B*, 2009, 135: 597-602.
- [5] Xin Lv, Yang Li, Peng Li, Mujie Yang. A resistive-type humidity sensor based on crosslinked polyelectrolyte prepared by UV irradiation [J]. *Sensors and Actuators B*, 2009, 135: 581-586.
- [6] Aaihua Sun, Lin Huang, Yong Li. Study on humidity sensing property based on TiO₂ porous film and polystyrenesulfonic sodium [J]. *Sensors and Actuators B*, 2009, 139: 543-547.
- [7] Myoung-Seon Gong, Jae-Uk Kim, Jong-Gyu Kim. Preparation of water-durable humidity sensor by attachment of polyelectrolyte membrane to electrode substrate by photochemical crosslinking reaction [J]. *Sensors and Actuators B*, 2010, 147: 539-547.
- [8] Dae-Sang Han, Myoung-Seon Gong. Photochemical attachment of polyelectrolyte membrane to electrode substrate and their humidity-sensitive properties [J]. *Sensors and Actuators B*, 2010, 147: 330-336.
- [9] Wu-Huan Hou, Chuh-Yung Chen, Cheng-Chien Wang. The environment of lithium ions and conductivity of comb-like polymer electrolyte with a chelating functional group [J]. *Polymer*, 2003, 44: 2983-2991.
- [10] Li Feng, Mu Yang, Ge Wang. In situ polymerization of ammonium ion monomers intercalated in the montmorillonite template [J]. *Chemistry Journal in Chinese University*, 2006, 27: 2213-2216.
- [11] Adi Radian, Yael G. Mishael. Characterizing and designing Polycation-Clay nanocomposites as a basis for imazapyr controlled release formulations [J]. *Environmental science and technology*, 2008, 42(5): 1511-1516.