

蒸镀法制备导电聚吡咯相变复合材料

李春蕾^{1,2}, 高凯^{1,2}, 赵磊^{1,2}, 张兴祥^{1,2}

(1. 天津工业大学材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学改性与功能纤维天津市重点实验室, 天津 300387)

摘要: 采用蒸镀法合成了以密胺树脂微胶囊为基体、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为氧化剂、对甲苯磺酸为掺杂剂的导电聚吡咯相变复合材料。通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、差示扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TGA)、四探针技术等对其形貌、结构、储能性能、热稳定性及导电性能进行了分析。结果表明:导电聚吡咯相变复合材料形貌完整;复合材料几乎无过冷现象,相变材料的过冷度由 $3.3\text{ }^\circ\text{C}$ 减小到 $0.4\text{ }^\circ\text{C}$;复合材料热稳定良好,在温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时复合材料的残余质量仍在 60% 左右;复合材料电导率最高约为 $2.6 \times 10^{-2}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,电导率随反应温度升高而下降。

关键词: 蒸镀法;聚吡咯;相变复合材料;相变材料微胶囊;电导率

中图分类号: TQ050.43;TB332 文献标志码: A 文章编号: 1671-024X(2013)03-0019-05

Fabrication of conductive polypyrrole coated phase change composites using evaporate plating method

LI Chun-lei^{1,2}, GAO Kai^{1,2}, ZHAO Lei^{1,2}, ZHANG Xing-xiang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. Tianjin Municipal Key Lab of Fiber Modification and Functional Fibers, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Conductive polypyrrole phase change composites were synthesized through evaporate plating method using the melamine resin microcapsules as matrix, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the oxidant and p-toluenesulfonic acid as dopant. The morphology, structure, heat-storage, thermal stability and conductivity of composites were investigated using SEM, FTIR, DSC, TGA and four-probe method. The results show that the surface morphology of conductive polypyrrole phase change composites is perfect. There is almost no supercooling phenomenon. The degree of supercooling decreases from $3.3\text{ }^\circ\text{C}$ to $0.4\text{ }^\circ\text{C}$. The thermal stability of composites is good; and the residual mass ratio is still about 60% at nearly $600\text{ }^\circ\text{C}$. The conductivity of composites is up to $2.6 \times 10^{-2}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. The conductivity of composites gradually decreases as the reaction temperature rises.

Key words: evaporate plating method; polypyrrole; phase change composite; microPCMs; conductivity

导电高分子^[1]是于 20 世纪 70 年代新发现的一种新型功能材料。科研工作者先后发现有机固体和高分子材料的众多新品种具有导电、发光、电磁性能,以及具有在电、光、磁之间相互转换的性能,由此导电高分子引起了人们广泛研究的兴趣。有“吡咯黑”之称的聚吡咯(PPy)是一种杂环共轭型导电高分子,能通过掺杂或者复合等手段,使得电导率可以达到半导体或者

导体范围内。聚吡咯粉末早在 1916 年就已经合成出来,但当时人们没有认识到这种聚合物的导电性能。后来 Diaz 等^[2]报道了在乙腈的电解液中,采用电化学氧化法制得了电导率更好、热稳定的聚吡咯。近些年来,聚吡咯在生物传感器、电子器件、电容器、便携电池等领域^[3-8]的潜在科技应用,使其成为高分子科学和工程中最活跃的研究领域,吸引了越来越多国内外

收稿日期: 2013-01-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51203113;21174105)

第一作者: 李春蕾(1987—),女,硕士研究生。

通信作者: 张兴祥(1962—),男,教授,博士生导师。E-mail: zhangpolyu@gmail.com

学者的关注. 相变材料微胶囊(MicroPCMs)在太阳能利用、节能建筑、废热回收、智能纺织品、电子元件、医疗卫生、航空航天等方面得到越来越广泛的应用^[9]. 采用密胺树脂、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯等为囊壁的 MicroPCMs 已有较多的研究报道^[9], 而以聚吡咯为囊壁的 MicroPCMs 的制备与性能研究则很少见到报道. 本文将采用蒸镀法将聚吡咯复合到 MicroPCMs 表面, 赋予复合材料以导电性能. 本实验以密胺树脂囊壁的 MicroPCMs 为基体, 采用蒸镀法制备了导电聚吡咯相变复合材料, 并对其性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

原料: 吡咯(Pyrrole, 98%, Sigma-Aldrich), 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司产品, 使用前减压蒸馏; 密胺树脂囊壁的 MicroPCMs, 天津工业大学功能纤维研究所自制^[10]; 六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、对甲苯磺酸、无水乙醇, 均为分析纯, 天津市光复精细化工研究所产品.

仪器: KYKY 2800 型扫描电子显微镜, 中科院科学仪器研制中心产品; TG-DTA 联用热分析仪, STA 409 PG/PG, 德国 Netzsch 公司产品; Uecior 22 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司产品; DSC 200 F3 型差示扫描量热仪, 德国 Netzsch 公司产品; RTS-9 型四探针测试仪, 广州四探针科技有限公司产品.

1.2 导电聚吡咯相变复合材料的制备

(1) 聚吡咯的制备. 在三口烧瓶中加入吡咯单体和蒸馏水, 再加入一定量的对甲苯磺酸, 超声 5 min. 按照吡咯和三氯化铁的摩尔比为 1:2, 称取一定质量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 并将氧化剂充分溶解于蒸馏水中, 在氮气保护环境下通过恒压滴液漏斗缓慢滴至盛有吡咯单体的三口烧瓶中, 机械低速搅拌 24 h, 反应温度为 50 °C. 将制得产物用无水乙醇过滤、洗涤, 真空干燥, 得到黑色粉末.

(2) 采用本实验室制备的囊芯为正十八烷, 囊壁为密胺树脂, 平均粒径约为 3 μm 的 MicroPCMs 为原料^[10], 按照制备聚吡咯的方法配制含有 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和对甲苯磺酸的水溶液于烧杯中, 取一定质量的 MicroPCMs, 将其加入上述溶液中, 室温超声 5 min, 再将混合溶液滴加在滤纸上. 把吡咯单体置于烧杯中, 把上述滤纸覆盖在烧杯上加以固定; 再把烧杯置于真空干燥器中, 充氮气后密闭; 把真空干燥器置于 50 °C 的水浴锅中, 恒温反应 24 h. 最后, 将制得的黑

色粉末产物真空干燥.

本章实验制备的一系列试样如表 1 所示.

表 1 实验制备的不同试样

Tab.1 Composition of various samples

试样	吡咯体积/mL	密胺树脂胶囊质量/g	反应温度/°C	反应时间/h
s-1	0.1	—	50	24
s-2	0.1	0.3	50	24
s-3	0.1	0.3	60	24
s-4	0.1	0.3	70	24
s-5	0.2	0.5	50	24
s-6	0.3	0.7	50	24
s-7	0	0.3	—	—

1.3 性能测试与表征

1.3.1 FTIR 测试

干燥至恒重的聚吡咯和导电聚吡咯相变复合材料粉末与溴化钾混合后压片, 在室温下采用德国 BRUKER UECIOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪测试 4 000~500 cm^{-1} 吸收光谱.

1.3.2 SEM 测试

用场发射扫描电子显微镜分析聚吡咯和导电聚吡咯相变复合材料的表面形貌.

1.3.3 TG 测试

取真空干燥后的聚吡咯和导电聚吡咯相变复合材料试样在 NETZSCH STA 409 PC/PG TG-DTA 分析仪上测试, 扫描温度范围在室温~800 °C, 升温速率为 10 °C/min, 气氛为 N_2 , 参比物为空陶瓷试样盘, 并定义胶囊失重 5% 时的温度为胶囊的耐热温度.

1.3.4 DSC 测试

采用 DSC 200 F3 型差示扫描量热仪测试干燥的聚吡咯和导电聚吡咯相变复合材料试样, 扫描温度范围为 -10~80 °C, 升温速率和降温速率均为 10 °C/min, 气氛为 N_2 , 参比物为空铝试样盘.

1.3.5 电导率测试

采用压片机把干燥的聚吡咯和导电聚吡咯相变复合材料试样, 压制成为直径为 10 mm、厚度为 5 mm 的薄片, 在室温条件下用四探针测试仪测试其电导率.

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 所示为聚吡咯、MicroPCMs、导电聚吡咯相变复合材料的傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)谱图.

由 s-1 和 s-2 谱图对比可以发现, 在 s-2 谱图中, 3 400 cm^{-1} 附近出现了的吡咯环中 N-H 键的伸缩振动

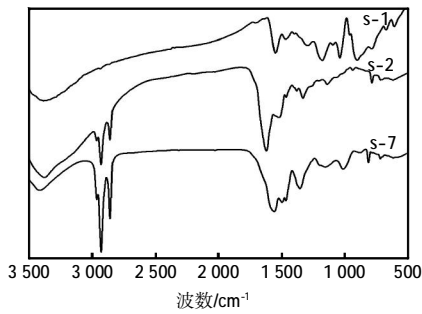


图 1 聚吡咯、导电聚吡咯相变复合材料、MicroPCMs 的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectrum of PPy, conductive PPy composites and MicroPCMs

吸收峰, $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了吡咯环中 C=C 共轭双键的对称伸缩振动吸收峰, $620\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 N-H 键的平面振动吸收峰^[11]. 由 s-2 和 s-7 谱图对比发现, 在 s-2 谱图中, $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 C-H 的伸缩振动吸收峰^[12]的峰值强度要低于 s-7 谱图的相应位置的峰值强度, 这可能是由于受到聚吡咯在密胺树脂壁上包覆的影响. s-2 和 s-1 谱图相比, 在 $1\ 040\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了较弱的磺酸基特征峰, 这说明仅有较少的对甲苯磺酸被掺杂到聚吡咯复合材料中. 从以上结构分析可以得出判断, 聚吡咯已经成功蒸镀到 MicroPCMs 表面.

2.2 复合材料的形貌分析

图 2 所示为聚吡咯、MicroPCMs 和导电聚吡咯相变复合材料的扫描电镜(SEM)图.

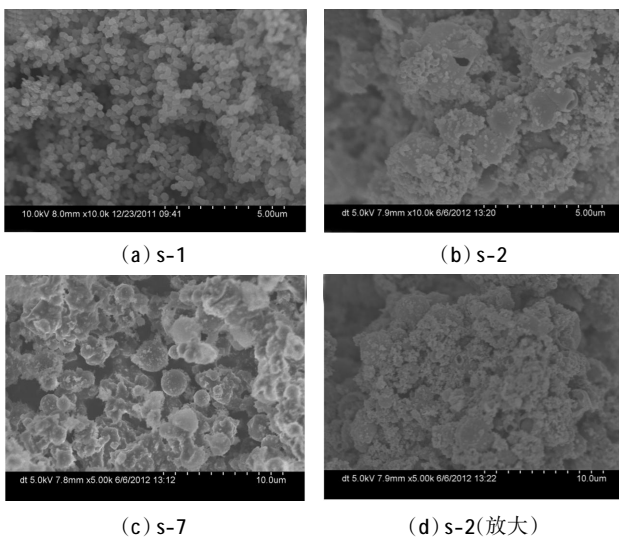


图 2 聚吡咯、MicroPCMs 和导电聚吡咯相变复合材料的 SEM 图

Fig.2 SEM micrographs of PPy, MicroPCMs conductive and PPy composites

当反应温度为 $50\ ^\circ\text{C}$ 时, 如图 2 (a) 所示, 采用

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为氧化剂制备的聚吡咯形貌呈颗粒状, 平均直径约为 $200\ \text{nm}$ 左右, 互相之间有层积现象出现. 如图 2(c) 所示, MicroPCMs 形貌呈光滑的球形结构, 平均粒径约为 $3\ \mu\text{m}$. 采用蒸镀法制备的导电聚吡咯相变复合材料, 微胶囊表面存在一层粒状包覆物, 粒状结构直径约为 $200\ \text{nm}$, 由图 2(a) 和图 2(b) 对比可以推出此层包覆物为蒸镀的聚吡咯. 而且, 结合 FTIR 图谱分析也进一步证实了聚吡咯是被蒸镀在 MicroPCMs 表面, 如图 2(b)、图 2(d). 从图 2(b) 和图 2(d) 还可以看出, 聚吡咯的包覆使得微胶囊之间团聚的更加紧密, 这也为复合材料能够形成导电通路提供了条件. 此外, 还发现有些微胶囊表面的聚吡咯层厚度不均匀, 出现了少量囊壁表面没被覆盖的现象, 这可能是由于化学蒸镀法在微胶囊囊壁基板上不能获得结晶结构的聚吡咯薄膜, 因而使得薄膜在基板上附着力较小的缘故^[13].

2.3 相转变性能分析

图 3、表 2 所示为正十八烷和导电聚吡咯相变复合材料的差示扫描量热分析(DSC)图和热性能数据.

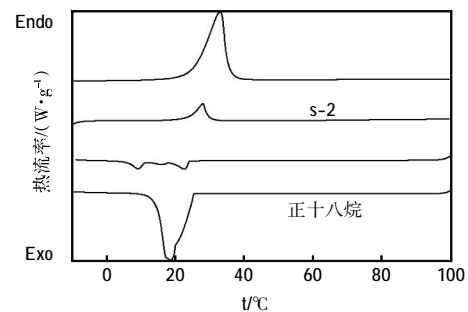


图 3 正十八烷和导电聚吡咯相变复合材料的 DSC 升降温曲线图

Fig.3 DSC curves of n-octadecane and conductive PPy composites

表 2 相变材料的相变性能

Tab.2 Phase change properties of PCM

试样	熔融过程			结晶过程			$\Delta H_s / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	囊芯质量分数/%
	$t_{m0} / ^\circ\text{C}$	$t_{mp} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$t_{c0} / ^\circ\text{C}$	$t_{cp} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$		
正十八烷	25.1	32.9	225.4	21.8	18.5	225.2	225.3	-
S3	24.3	28.2	36.0	23.9	22.5	37.6	36.8	16.3

注: t_{m0} 为 DSC 升温曲线中吸热的起始温度; t_{mp} 为 DSC 升温曲线中熔融峰值温度; t_{c0} 为 DSC 降温曲线中放热起始温度; t_{cp} 为 DSC 降温曲线中放热峰值温度; ΔH_m 和 ΔH_c 分别为试样的熔融热焓和结晶热焓; ΔH_s 为试样的熔融热焓和结晶热焓绝对值的平均值.

降温结晶过程中, 正十八烷的过冷度 ($t_{m0} - t_{c0}$) 为 $3.3\ ^\circ\text{C}$; 而聚吡咯复合材料的过冷度为 $0.4\ ^\circ\text{C}$, 几乎没有过冷现象. 这说明聚吡咯的包覆在一定程度上抑制

了微胶囊的过冷现象.此外,聚吡咯复合材料的结晶峰也分别出现了 γ 结晶主峰,异相成核导致的 α 峰和 β 峰^[10].

假设正十八烷的比热在测试温度范围内不发生变化,则囊芯正十八烷质量分数由下式算出:

$$\omega = \Delta H_{\text{MicroPCM}} / \Delta H_{\text{C}_{18}} \times 100\%$$

式中: $\Delta H_{\text{MicroPCM}}$ 为正十八烷微胶囊的焓值($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$); $\Delta H_{\text{C}_{18}}$ 为正十八烷的焓值($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$).

经计算得到聚吡咯复合材料的囊芯质量分数约为 16.3%, 这说明了所测试的样品中包含有正十八烷,使制备的复合材料具备了相变储能性能.

2.4 热稳定性分析

图 4 所示为正十八烷、MicroPCMs、聚吡咯和导电聚吡咯相变复合材料的热重(TG)曲线图.

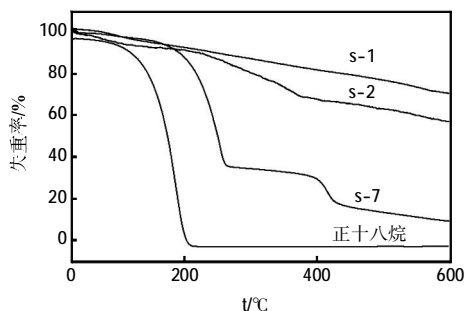


图 4 正十八烷、MicroPCMs、聚吡咯和导电聚吡咯相变复合材料的 TG 曲线图

Fig.4 TG curves of n-octadecane, MicroPCMs and conductive PPy composites

由图 4 可以看出,正十八烷在 150 °C 附近时开始失重,失重原因是正十八烷的挥发;温度升高至 200 °C 附近时,随着正十八烷挥发完毕失重也停止.与之相比, MicroPCMs 随着温度升高失重比较缓慢,这是由于囊壁中羟甲基三聚氰胺随温度升高缩聚成水和甲醛等小分子造成的;温度升至 160 °C 附近时囊壁破裂,囊芯开始溢出,不过由于囊壁的保护作用,失重速率明显低于正十八烷;当温度为 450 °C 时,失重趋于停止^[14-15](如图 4 中 s-7). 聚吡咯失重曲线比较缓慢、均匀,当温度高达 600 °C 时残余质量仍在 70% 左右,这比时雨荃等人^[6]制备的聚吡咯更加稳定(如图 4 中 s-1). 与单纯的聚吡咯相比,导电聚吡咯相变复合材料的失重曲线波动要大一些,由于聚吡咯层的保护作用,使得失重没有正十八烷和 MicroPCMs 的失重曲线明显;当温度在 150~500 °C 范围内时,失重曲线存在 2 个转折点,这是由于有 MicroPCMs 中囊壁的分解和正十八烷的溢出造成的;当温度为 600 °C 时,复合材料残余质量在 60% 左右(如图 4 中 s-2).

从上述分析可以得出,聚吡咯的涂覆有效地提高了 MicroPCMs 的热稳定性.

2.5 电导率分析

图 5 所示为本章实验所制备不同试样的电导率.

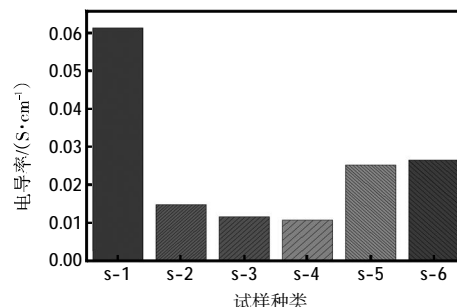


图 5 实验制备不同试样的电导率

Fig.5 Conductivity of various samples

当反应温度为 50 °C,氧化剂为三氯化铁,掺杂剂为对甲苯磺酸制备的聚吡咯电导率约为 $6 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (如图 5 中 s-1). 由图 5 可知,聚吡咯的电导率明显高于所制备的聚吡咯复合材料,这可能是由于在蒸镀过程中只有较少的对甲苯磺酸掺杂到了聚吡咯中.当熏蒸温度由 50 °C 升至 70 °C 时,聚吡咯复合材料的电导率随之下降(如图 5 中 s-2、s-3、s-4). 当熏蒸温度均在 50 °C 时,复合材料的电导率随着吡咯单体与密胺树脂微胶囊的质量比的变化而改变,并且电导率会随着吡咯单体量的增加而增加(如图 5 中 s-2、s-5、s-6).

至于温度升高复合材料的电导率下降,是跟复合导电高分子材料的 PTC (positive temperature coefficient) 效应^[7]有关. PTC 效应即正温度系数效应,是指材料的电阻率能够随着温度的升高而升高的现象,或者描述为材料的电导率随着温度的提高而下降的效应. PTC 效应是材料的温度敏感效应. 根据热膨胀说理论,当复合材料温度升高时材料将会发生热膨胀,而且复合材料的热膨胀系数会小于基体材料. 再根据导电通道理论,由于复合材料中连续相和分散相产生的热膨胀不均匀性,使得原来由导电颗粒形成的导电网络随着热膨胀而逐步受到破坏,因此复合材料的电阻率升高. 聚吡咯复合材料的电导率随吡咯单体量的增加而增加的现象,是由于蒸镀在表层的导电聚吡咯在基体表面形成导电通路的缘故,密胺树脂微胶囊本身并不导电.

3 结论

本实验采用蒸镀法成功制备了导电聚吡咯相变复合材料. 本方法制备工艺简单、条件可控,制备的

复合材料热稳定性提高,具备相变性能、导电性能等优点.

FTIR 谱图和 SEM 图片表明,采用蒸镀法可以使聚吡咯包覆在密胺树脂微胶囊基体表面,但是由于蒸镀法不易形成晶体结构的聚吡咯薄膜,使得聚吡咯在基体表面附着力变小,从而导致密胺树脂微胶囊表面上存在不少露点;而且由红外谱图可以得知,蒸镀过程中只有少量的对甲苯磺酸被掺杂到聚吡咯复合材料中.

DSC 升降温曲线和 TG 曲线表明,采用蒸镀法制备的复合材料具有相变性能和较好的热稳定性.聚吡咯的包覆使得相变材料的过冷度由 3.3 °C 减小到 0.4 °C,几乎不存在过冷结晶现象.聚吡咯层在密胺树脂微胶囊基体表面起到了热阻滞的效用,在温度为 600 °C 时复合材料的残余质量仍在 60 % 左右.

电导率的测试结果表明,复合材料实现了其导电性能,当吡咯含量增加时其电导率随之增加,当反应温度升高时其表现出 PTC 效应.但是由于较少的对甲苯磺酸被掺杂到复合材料中且基体表面存在一些露点,制备的导电聚吡咯复合材料电导率低于纯聚吡咯的电导率,最高约为 $2.6 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

参考文献:

- [1] INZELT G. Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry: Monographs in Electrochem [M]. Germany: Springer, 2008: 1-6.
- [2] DIAZ A F, KANAZAWA K K, GARDINI G P. Electrochemical polymerization of pyrrole[J]. Chem Commun, 1979, 14: 635-636.
- [3] TROJANOWICZA M, GESCHKEM O, KRAWCZYŃSKI VEL Krawczyk T, et al. Biosensors based on oxidases immobilized in various conducting polymers [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1995, 28 (3): 191-199.
- [4] BIAN X, LU X, JIN E, et al. Fabrication of Pt/polypyrrole hybrid hollow microspheres and their application in electrochemical biosensing towards hydrogen peroxide[J]. Talanta, 2010, 81 (3): 813-818.
- [5] KUDOH Y, AKAMI K, MATSUYA Y. Solid electrolytic capacitor with highly stable conducting polymer as a counter electrode[J]. Synthetic Metals, 1999, 102(1/2/3): 973-974.
- [6] GURUNATHAN K, VADIVEL Murugan A, MARIMUTHU R, et al. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices[J]. Materials Chemistry and Physics, 1999, 61(3): 173-191.
- [7] GEOFFREY M S, BINBIN X, DEZHI Z, et al. Enhanced control and stability of polypyrrole electromechanical actuators [J]. Synthetic Metals, 2004, 140(2/3): 273-280.
- [8] ÖZLEM Y, MANOJ K R, MATT A L, et al. Polypyrrole composites for shielding applications[J]. Synthetic Metals, 2005, 151(3): 211-217.
- [9] 张兴祥,王馨,吴文健,等. 相变材料胶囊制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [10] ZHANG X X, FAN Y F, TAO X M, et al. Fabrication and properties of microcapsules and nanocapsules containing n-oc-tadecane[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 88(2/3): 300-307.
- [11] OMASTOVÁ M, TRCHOVÁ M, JANA K, et al. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants[J]. Synthetic Metals, 2003, 138(3): 447-455.
- [12] 李伟, 张兴祥, 由明. 悬浮聚合法制备相变材料微/纳胶囊 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(2): 36-39.
- [13] 赵文元, 赵文明, 王亦军. 聚合物材料的电学性能及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 55-60.
- [14] 由明. 相变材料微胶囊的制备及其在聚氨酯泡沫中的应用 [D]. 天津: 天津工业大学, 2010.
- [15] 王学晨, 张兴祥, 樊耀峰, 等. 环己烷对相变材料微胶囊结构与性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2004, 23(4): 6-10.
- [16] 时雨荃, 张淑芬, 胡明, 等. 化学氧化法合成聚吡咯的热分析研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1): 153-158.
- [17] 赵择卿, 陈小立. 高分子材料导电和抗静电技术及应用[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2006: 5-7.