

文章编号:1673-0062(2017)04-0075-06

## 正交试验法优化导电聚吡咯驱动器制备工艺参数

张腾腾<sup>1</sup>, 王湘江<sup>1\*</sup>, 田素坤<sup>2</sup>

(1.南华大学 机械工程学院,湖南 衡阳 421001;2.南京航空航天大学 机电学院,江苏 南京 210016)

**摘要:**导电聚合物具有广泛的应用前景,为制备出高性能的导电聚合物驱动器材料,现采用正交实验法对导电聚吡咯(PPy)的制备工艺参数进行优化,其中以吡咯为聚合单体,聚偏二氟乙烯(PVDF)为基材,双三氟甲烷磺酰亚胺锂(Li<sup>+</sup>TFSI<sup>-</sup>)为掺杂剂,通过磁控溅射—电化学沉积方法制备获得三层结构的聚吡咯驱动器材料。以1 V, 2 V 驱动电压下的位移大小为考察指标,采用正交试验法分析制备过程中电流密度、吡咯浓度、聚合时间及温度等因素对驱动器材料位移性能的影响。试验结果表明:对制备 PPy 位移性能影响的最大的因素是电流密度,最佳工艺参数组合为:A<sub>3</sub>B<sub>1</sub>C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>,即电流密度可选择为0.15 mA/cm<sup>2</sup>,吡咯浓度为0.1 mol/L,聚合温度由于影响不大可采用-25~-35 ℃之间的温度,聚合时间可选10 h。

**关键词:**导电聚合物;PPy的制备;正交试验;工艺参数优化;机械性能

**中图分类号:**TB381;TH145 **文献标志码:**A

## Optimization of Preparation Parameters of Conductive Polypyrrole Driver by Orthogonal Test

ZHANG Teng-teng<sup>1</sup>, WANG Xiang-jiang<sup>1\*</sup>, TIAN Su-kun<sup>2</sup>

(1.School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China;

2.College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China)

**Abstract:** Conductive polymer has a wide range of applications, in order to prepare high performance conductive polymer driver materials, the preparation parameters of conductive polypyrrole (PPy) is optimized by orthogonal experiment. The pyrrole was used as polymerization monomer, polyvinylidene fluoride (PVDF) as substrate and the trifluoromethanesulfonimide lithium (Li<sup>+</sup>TFSI<sup>-</sup>) as the dopant. The polypyrrole driver material with three-layer structure was prepared by magnetron sputtering-electrochemical deposition method. The effects of the

收稿日期:2017-08-31

作者简介:张腾腾(1991-),女,硕士研究生,主要从事智能材料驱动控制等方向的研究.E-mail:m18229281181@163.com.\* 通讯作者:王湘江,E-mail:wangxiangjiang72@163.com.

current density, pyrrole concentration, polymerization time and temperature on the displacement of the actuator were investigated by orthogonal test with the displacement of 1 V and 2 V drive voltage. The experimental results show that the most significant factor in the effect of the preparation of PPy is current density, the best process combination is the  $A_3B_1C_3D_2$ . That means, the current density can be selected as  $0.15 \text{ mA/cm}^2$ , the pyrrole concentration is  $0.1 \text{ mol/L}$ , the polymerization temperature due to the impact can be used between  $-25 \text{ }^\circ\text{C} \sim -35 \text{ }^\circ\text{C}$  temperature, polymerization time optional 10 h.

**key words:** conductive polymer; preparation of PPy; orthogonal experiment; optimization of process parameters; mechanical properties

## 0 引言

导电聚合物是一种具有导电性的高分子聚合物,聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PAn)和聚噻吩(PTh)是三种最常用的驱动器材料<sup>[1-3]</sup>,其中,聚吡咯占主导地位.一般采用电化学聚合法合成,在电场的作用下,在电极表面沉积一层聚合物,这种方法操作简单、膜厚度容易控制<sup>[4-6]</sup>. Alici<sup>[7]</sup>在低电压驱动下,采用离子注入技术<sup>[8]</sup>制备得到了 PPy 膜; Gaihre<sup>[9]</sup>采用旋涂技术合成了多孔聚偏二氟乙烯(PVDF)膜,并合成了薄膜驱动器;田素坤<sup>[10]</sup>等人对导电 PPy 施加不同电压,得出 1 V 电压下偏转位移较好;阎实<sup>[11]</sup>等人采用正交试验研究了不同的基底上制备 PPy 的导电性能,得出陶瓷基底更易于 PPy 薄膜成膜,这也为本文实验数据来源提供了依据.研究的主要目的在于制备电导率高、力学性能强<sup>[8,10,12]</sup>、电化学氧化还原可逆性<sup>[13]</sup>良好的导电 PPy 膜,而这些性能的优劣与聚合条件密切相关,但制备 PPy 的工艺参数设置一直不够具体,针对制备工艺参数设置的研究还不充分,制备参数选择属于多因素实验,会不同程度的影响 PPy 的性能,为简化试验次数,采用正交实验法进行分析<sup>[14]</sup>,通过代表性强的少数实验,确定各因素的优化组合.

在已有研究的基础上<sup>[10,12]</sup>,探讨同一基底上,电化学聚合参数对 PPy 性能的影响,在电化学沉积过程中,对影响 PPy 制备的多种因素采用正交试验法分析对比;通过比较相同电压下同等长度驱动器的位移大小<sup>[15]</sup>从而得到最优参数组合.

## 1 实验部分

### 1.1 工作原理及合成方法

导电聚合物的驱动反应<sup>[7-8]</sup>是通过其内部发生氧化还原反应引起的,其实质是掺杂与脱掺杂

过程,氧化还原反应会引起内部电荷迁移,从而使驱动器的体积发生变化,驱动器末端做弯曲运动.当驱动器加载电压时,正极发生氧化反应使掺杂剂磺酰亚胺离子( $\text{TFSI}^-$ )迁入,PPy 体积膨胀;负极发生还原反应使  $\text{TFSI}^-$  迁出,PPy 体积收缩,调节工作电极与辅助电极之间的电量,可以有效的控制电化学掺杂的程度,PPy 的氧化还原反应可表示为:



聚合物驱动器的实体结构主要有三层:中间层是聚偏二氟乙烯膜(PVDF 膜),是一种孔隙尺寸大约为  $0.45 \text{ } \mu\text{m}$  的孔隙过滤膜,标称厚度为  $110 \text{ } \mu\text{m}$ ,外面两层是聚吡咯(PPy).

### 1.2 PPy 的制备

采用磁控溅射技术对 PVDF 膜表面镀铜锡(CuSn)以增加其导电性,选用电化学聚合恒电流法,以不锈钢丝网作为阴极,CuSn-PVDF 作为工作电极,吡咯单体和碳酸丙烯酯(PC)为电解液,双三氟甲烷磺酰亚胺锂( $\text{Li}^+ \text{TFSI}^-$ )为掺杂剂.将镀 CuSn 后的 PVDF 膜剪取成相同尺寸为  $12 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  的片状试样,选取试样将其放置于含有适量吡咯单体, $0.1 \text{ mol/L}$  的  $\text{Li}^+ \text{TFSI}^-$  和添加有体积浓度为 1% 水的 PC 溶液中,以配制  $0.1 \text{ mol/L}$  沉积液为例,量取吡咯(分子量:67)  $1.34 \text{ mL}$ ,称取  $\text{Li}^+ \text{TFSI}^-$  (分子量:287)  $5.74 \text{ g}$ ,PC 溶液为  $200 \text{ mL}$ .将连接好的电解池放入低温冰箱内,控制聚合反应的电流密度和聚合时间,沉积反应结束后,在 PVDF 膜上生成一层致密的 PPy.

### 1.3 位移测试

施加激励电压后,导电聚合物驱动器的自由端会产生弯曲变形,即使电压很小,其变形量也是存在的<sup>[10,12]</sup>.将不同实验条件下制备得到的导电聚合物驱动器材料分割为  $10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的矩形条,采用浓度为  $0.5 \text{ mol/L}$  的有机溶剂  $\text{Li}^+ \text{TFSI}^- / \text{PC}$  将已裁

剪好的聚吡咯条浸泡 30 min 左右<sup>[10]</sup>.搭建驱动器位移测控系统,对测试材料施加幅值为 1 V,频率为 0.5 Hz 的正弦电压,待驱动器材料位移响应趋于稳定后,进行位移检测实验.分别施加 1、1.5、2、2.5 V 的稳定工作电压,待驱动器材料位移变化趋于稳定后记录相应的位移数据,实验过程中选用距离 PPy 末端 1 mm 处作为激光入射点,以保证激光束光斑焦点始终在驱动器材料上,见图 1.

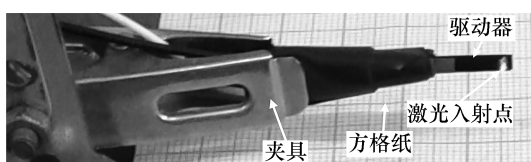


图 1 驱动器夹持装置

Fig.1 Drive gripping device

#### 1.4 正交试验

影响驱动器性能的因素有许多,鉴于聚吡咯合成过程中,实验影响因素可控,因此为简化实验次数,节约资源,对沉积过程中影响 PPy 合成的因素采用正交试验中三水平四因素法进行组合分析,得到制备 PPy 的参数最佳组合.根据上述 PPy 制备的过程,参照文献[7-10]同时结合前期实验准备,对 PPy 制备影响较为显著的因素可分别列为:A:电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ );B:吡咯浓度( $\text{mol}/\text{L}$ );C:聚合温度( $^{\circ}\text{C}$ );D:反应时间(h).合理选择各因素中具有代表性的参数,每个因素各设计三个不同水平使其能反映 PPy 制备的工艺要求.制备得到的 PPy 产物,放置在高倍显微镜下观测其形貌.

当施加不同驱动电压时,驱动器弯曲趋势基本相同,即初始阶段弯曲速率较快,随后逐渐趋于平缓,最终趋于稳定<sup>[10,12]</sup>,因此不同参数条件下 PPy 的驱动对位移的稳定性没有太大的影响,能反映 PPy 特性的是其弯曲变形量,因此我们对制备的 PPy 进行位移检测实验,采用位移传感器测试其位移大小,考察不同反应条件对材料位移大小的影响,同时进行正交分析,各试样施加 1 V、2 V 电压要比施加 1.5 V、2.5 V 电压的位移偏移量稳定,同时鉴于文献[10],因此拟选取 1 V、2 V 电压下驱动器的弯曲位移大小作为优化指标,通过驱动器位移测控系统采集位移变化数据,根据极差法得到最优参数组合.按  $L_9(3^4)$  正交试验表设计实验,因素和水平见表 1,正交方案见表 2.

表 1 因素—水平表

Table 1 Factor-level table

水平	因素			
	A	B	C	D
	电流密度 $/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	吡咯浓度 $/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	温度 $/^{\circ}\text{C}$	时间 $/\text{h}$
1	0.05	0.1	-15	8
2	0.10	0.3	-25	10
3	0.15	0.5	-35	12

表 2 正交方案

Table 2 Orthogonal scheme

试样 序号	因素				位移/mm		厚度/ $\mu\text{m}$
	A	B	C	D	1 V	2 V	
	1	0.05	0.1	-15	8	0.058	
2	0.05	0.3	-25	10	0.078	0.195	141.29
3	0.05	0.5	-35	12	0.039	0.22	145.74
4	0.10	0.1	-25	12	0.083	0.235	148.58
5	0.10	0.3	-35	8	0.528	0.195	144.85
6	0.10	0.5	-15	10	0.117	0.371	134.40
7	0.15	0.1	-35	10	1.172	0.723	149.39
8	0.15	0.3	-15	12	1.084	1.016	136.67
9	0.15	0.5	-25	8	0.449	1.289	150.83

## 2 结果与分析

### 2.1 PPy 膜的微观形貌

对制备出的导电 PPy 膜放到高倍显微镜下观测其形貌并测量其厚度,表 2 给出了 PPy 的膜层厚度,可知膜层厚度相差不大,平均厚度约为 143  $\mu\text{m}$ ,每侧沉积的 PPy 膜大约 22  $\mu\text{m}$ .图 2 是制备出的九组 PPy 试样的形貌图,从图中可看出通过恒电流法制备的 PPy 膜的形貌基本相似,都是由球状粒子堆积而成.微观上,电流密度越大,PPy 生成的速度快,膜结节也多,膜层厚度在 10  $\mu\text{m}$  左右变化,对其影响不大;同一吡咯浓度下随反应时间的增加粒径相应的增大,而且随着聚合时间的延长,膜层厚度也在增厚.宏观上,试样 a~f 形成的 PPy 膜面积比较小,致密性较疏松;而试样 g,h,i 表面形貌比较好,形成的 PPy 膜面积比较大,致密性较紧凑,膜表面均匀平整.因此,制备的 PPy 对其表面形貌的致密性有影响,进一步测试驱动器材料在激励电压下位移变化情况及稳定性.

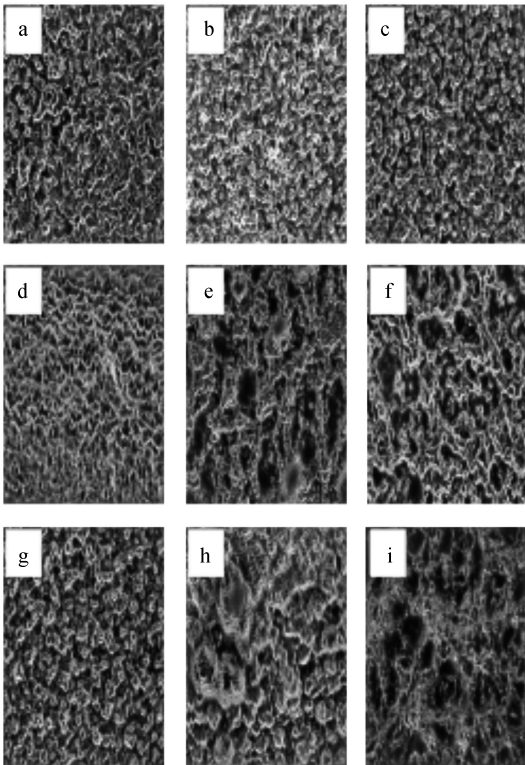


图2 显微镜下的 PPy  
Fig.2 Microscope PPy

2.2 位移测试结果

对驱动器施加电压之后,随着通电时间的延长,驱动器内部的氧化还原反应加快,促使驱动器自由端发生弯曲变形.图3~图6分别是电压为1、1.5、2、2.5 V的部分 PPy 的末端位移变化情况,由图可知在不同的电压下,驱动器弯曲趋势基本相同,但不同参数制备的 PPy 位移大小不同,相比之下,试样 a~f 位移较小,试样 i 位移变化幅度偏差较大,试样位移量变化以试样 g 和试样 h 最为显著,其具有相同的电流密度,而且表面形貌较致密.

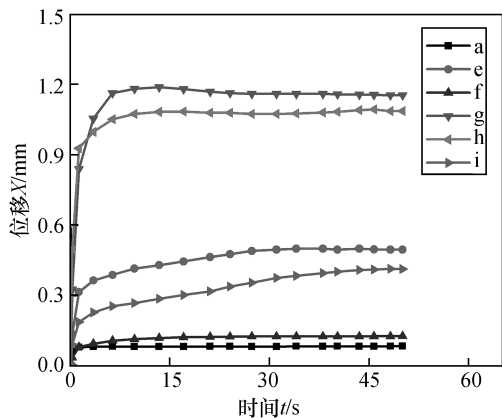


图3 1 V 电压下的位移时间图像  
Fig.3 Displacement time image at 1 V voltage

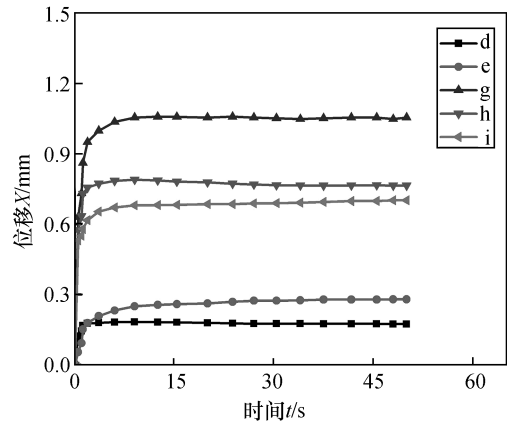


图4 1.5 V 电压下的位移时间图像  
Fig.4 Displacement time image at 1.5 V voltage

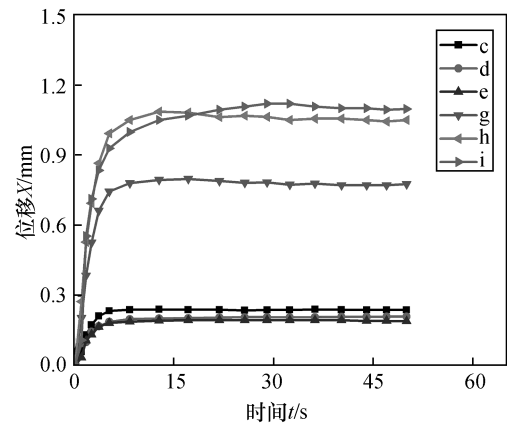


图5 2 V 电压下的位移时间图像  
Fig.5 Displacement time image at 2 V voltage

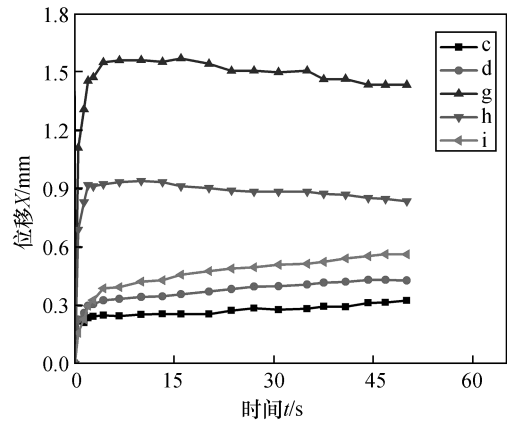


图6 2.5 V 电压下的位移时间图像  
Fig.6 Displacement time image at 2.5 V voltage

总体而言,各试样施加 2 V 电压要比施加 1 V 电压的位移偏移量稳定,这是因为电压越大,进出聚合物活性层速度越快,从而带动驱动器体积改变(膨胀或收缩),进而引起驱动器来回摆动幅度增大.

### 2.3 正交试验分析

结合正交试验进一步验证位移对 PPy 的影响,比较同等尺寸的驱动器的位移大小,位移传感器检测得到的九组不同的位移值见表 2,根据正交试验极差分析可以得到最优优化组合,见表 3.

表 3 结果分析  
Table 3 Results Analysis

	A	B	C	D
$K_{1i}$	0.175	1.313	1.259	1.035
$K_{2i}$	0.728	1.69	0.61	1.367
$K_{3i}$	2.705	0.605	1.739	1.206
R1	2.53	1.085	1.129	0.332
Optimize	$A_3$	$B_2$	$C_3$	$D_2$
$K_{1j}$	0.629	1.172	1.601	1.698
$K_{2j}$	0.801	1.406	1.719	1.289
$K_{3j}$	3.028	1.88	1.138	1.471
R2	2.399	0.708	0.581	0.409
Optimize	$A_3$	$B_3$	$C_2$	$D_1$

其中  $K_{1i}, K_{2i}, K_{3i}$  分别为电压为 1 V 时某因素各水平对应的位移之和,  $K_{1j}, K_{2j}, K_{3j}$  分别为电压为 2 V 时某因素各水平对应的位移之和, R1, R2 分别是各水平对应的平均值.从极差分析中可以看到对制备 PPy 影响最大的因素是电流密度(A),其次是吡咯浓度(B)和聚合温度(C),影响最小的是聚合时间(D),在实验设计范围内,从 1 V 电压位移极差值可以得到最优组合为:  $A_3 B_2 C_3 D_2$ ,从 2 V 电压位移极差值可以得到最优组合为:  $A_3 B_3 C_2 D_1$ ,结合实际制备的 PPy 的形貌及检测得到的位移大小可得最优组合为  $A_3 B_1 C_3 D_2$ ,即电流密度可选择为  $0.15 \text{ mA/cm}^2$ ; 较低的吡咯浓度能确保生成高电导率的 PPy 薄膜,因此吡咯浓度为  $0.1 \text{ mol}$ ; 聚合温度由于影响不大可采用  $-25 \sim -35 \text{ }^\circ\text{C}$  之间的温度,聚合时间可选 10 h,优化组合为  $A_3 B_1 C_3 D_2$ ,这样可以使生成的 PPy 膜较为平整致密,进一步使性能改善.

## 3 结 论

经过多次试验,成功制备了 PPy 驱动器,结合正交试验得到不同参数条件的 PPy,根据制备的聚吡咯的优异特性进行位移检测,采用位移传感器检测同一电压驱动下不同 PPy 的位移大小,通过比较得出以下结论:

1) 采用高倍显微镜观察 PPy 的形貌发现,对其影响较大的是其表面致密性,致密性越紧凑,弯

曲性能越显著.

2) 位移测试结果表明位移随施加电压的增大而变大,多个试样在电压下的位移的变化趋势相同.

3) 结合实际情况,通过极差分析法,得出对制备 PPy 影响最大的因素是电流密度,最终确定的最佳工艺参数组合为:  $A_3 B_1 C_3 D_2$ .

### 参考文献:

- [1] TURHAN M C, WEISER M, JHA H, et al. Optimization of electrochemical polymerization parameters of polypyrrole on Mg-Al alloy (AZ91D) electrodes and corrosion performance [J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56 (15): 5347-5354.
- [2] BHADRA S, SINGHA N K, KHASTGIR D. Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline [J]. *Journal of applied polymer science*, 2007, 104(3): 1900-1904.
- [3] HAN G, SHI G. Conducting polymer electrochemical actuator made of high-strength three-layered composite films of polythiophene and polypyrrole [J]. *Sensors and actuators*, 2004(2/3): 525-531.
- [4] JOHN S W, ALICI G, COOK C D. Inversion-based feed-forward control of polypyrrole trilayer bender actuators [J]. *IEEE/ASME Transactions on mechatronics*, 2010, 15(1): 149-156.
- [5] WU Y, ALICI G, SPINKS G M, et al. Fast trilayer polypyrrole bending actuators for high speed applications [J]. *Synthetic metals*, 2006, 156(16/17): 1017-1022.
- [6] 常龙飞, 陈花玲, 朱子才, 等. 钽型离子聚合物-金属复合材料的制备工艺参数优化研究 [J]. *功能材料*, 2014, 45(7): 7130-7134.
- [7] ALICI G, PUNNING A, SHEA H R. Enhancement of actuation of ionic-type conducting polymer actuators using metal ion implantation [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2011, 157(1): 72-84.
- [8] ALICI G, HUYNH N N. Performance quantification of conducting polymer actuators for real applications: a microgripping system [J]. *IEEE/ASME transactions on mechatronics*, 2007, 12(1): 73-84.
- [9] GAIHRE B, ALICI G, SPINKS G M, et al. Synthesis and performance evaluation of thin film PPy-PVDF multilayer electroactive polymer actuators [J]. *Sensors and actuators A: physical*, 2011, 165(2): 321-328.
- [10] 田素坤, 王湘江, 冯栋彦. 导电聚合物驱动器弯曲特性的研究及有限元分析 [J]. *机械设计*, 2016, 33(3): 78-83.

(下转第 85 页)

## 5 结 论

本发明的放射源远程监控与跟踪终端装置能够实现放射源的跟踪定位、剂量率测量,所处环境参数测量与储存设备密封性检测,并通过GPRS网络传输数据包至远端监控中心计算机服务器.监控中心利用相应的计算机软件即可方便查看与分析放射源的运输、存放、使用情况,从而实现了放射源的有效远程监控与跟踪.

### 参考文献:

- [1] 刘健,杨斌.秦山核电基地外围环境 $\gamma$ 辐射连续监测系统[J].核电子学与核探测技术,2005,25(5):296-304.
- [2] 胡创业,赵立宏,郭兰英,等.基于MSP430的表面污染测量仪[J].南华大学学报(自然科学版),2005,29(2):19-22.
- [3] 周江.STM32单片机原理及硬件电路设计研究[J].数字技术与应用,2015(11):1-2.
- [4] 于群,等.原子核物理实验方法[M].北京:人民教育出版社,1961,75.
- [5] 陈丽娜,李兰君,杨彬华,等.一种新型的长距离X- $\gamma$ 剂量率监测仪的研制[J].核电子学与探测技术,2011,31(1):120-123.
- [6] 阮千奇.利用LMV792制作差分前置放大器以提高光电转换的信噪比[J].电子产品世界,2006(10):91-92,94.
- [7] 杨旭,董丽华,邵英秋.基于GPRS个人剂量仪控制系统的硬件设计[J].吉林大学学报(信息科学版),2012,30(6):642-649.
- [8] 江敏.基于GPS/GSM的远程定位监控系统设计[D].成都:西华师范大学,2016.
- [9] 许伦辉,彭立.基于GSM和GPS的车辆异常监控系统设计[J].信息技术,2015,(2):16-18,21.
- [10] 熊欣,卢朝东.基于GPRS的核辐射环境监测系统设计[J].计算机测量与控制,2012,20(7):1773-1774,1777.
- [11] 阎实,胡明,时雨荃,等.表面活性剂对导电PPy固体铝电解电容器性能的影响[J].天津大学学报,2003,36(5):543-547.
- [12] 田素坤,王湘江.导电聚合物驱动器悬臂梁模型建立及柔性抓取装置设计(英文)[J].传感技术学报,2016,29(4):489-494.
- [13] 刘怀民,王湘江,尚星良.弯曲型导电聚合物驱动器逆模型控制[J].传感技术学报,2016,29(10):1522-1528.
- [14] 金建国,王冬.基于正交试验的切削参数优化研究[J].制造业自动化,2015,37(2):96-98.
- [15] JOHN S W,ALICI G,COOK C D.Validation of resonant frequency model for polypyrrole trilayer actuators[J].Ieee/Asme Transactions on Mechatronics,2008,13(4):401-409.

(上接第79页)