

酸掺杂改性的吡咯-噻吩共聚物的制备及其性能研究

夏浩天 (兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 在预先制备得到 PTH 前提下, 采用原位聚合法制备得到了 PPy/PTH 复合材料, 并对 PTH 用量对复合材料电导率的影响进行了考察, 结果表明当 $m_{\text{PTH}}/m_{\text{Py}}$ 为 0.4 时复合材料电导率最高可达 12.3S/cm。采用 SEM、FTIR、TG 对复合材料进行了表征, 表征结果表明复合材料密实度较 PPy 有所提高, PPy 分子已在 PTH 表面成功包覆, 复合材料的热稳定性较 PPy 有了很大的提高。

关键词: 聚吡咯 (PPy); 聚噻吩 (PTH); 导电复合材料; 原位聚合法

共轭聚合物由于其独一无二的电气性能, 已经构成一类新的有机材料。导电聚合物聚吡咯 (PPy)、聚噻吩、聚呋喃、聚苯胺、聚乙炔等, PPy 由于具有良好的导电性, 合成简单, 环境稳定性好等诸多优点而受到人们的广泛关注。现在, PPy 已经广泛地应用在电子器件^[1]、生物医学^[2]等领域。但是纯的 PPy 难溶于常用的有机溶剂、电导率不高、机械延展性差。为了改善 PPy 的这些性能, 人们会将 PPy 与一些无机纳米粒子复合, 制备得到 PPy/无机纳米粒子复合材料, 其在保持 PPy 导电性能的同时热稳定性、机械延展性也得到提高。

其中聚苯胺的研究起步较早, 其研究成果也更为成熟。宋祥柱^[3]以植酸为掺杂剂, 过硫酸铵 (APS) 为氧化剂, 通过化学氧化法制备了苯胺-吡咯共聚物, 表征后发现, 在 1A/g 下, 该材料比电容高达 639F/g, 远高于纯聚苯胺的 389F/g, 此外 1000 次恒电流充放电循环后, 材料比电容仍能保留 62%。

在 PTH 已制备得到的基础上, 本文拟采用原位聚合法制备新型的 PPy/PTH 导电复合材料, 并采用扫描电镜研究复合材料的微观形貌, 采用 FTIR 谱图和 TG 分析分别对复合材料结构和耐热性能进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

噻吩 (TH, 分析纯,), 吡咯 (Py, 化学纯, 上海科丰/中泰化学试剂有限公司), 三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{HCl}$, 分析纯, 成都科龙化工试剂厂), 过硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 分析纯, 天津市永达化学试剂有限公司), 氨基磺酸 (SA, 分析纯,)。

采用 JSM-6701F 冷场发射型扫描电镜, 对复合材料进行形貌观察及超微结构分析; 采用 Nicolet AVTAR 360 FT-IR 型红外光谱仪, 试样采用溴化钾压片, 在 4000-400 cm^{-1} 范围内摄谱; 采用 Mettler Toledo TGA/DSC1 STARE System 型热重分析仪测定复合材料的热失重性能, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.2 PPy 的制备

将 1mLPy 单体、0.8148 氨基磺酸 (SA) 和 50mL 蒸馏水混合, 磁力搅拌 5min; 然后, 用恒压滴液漏斗加入 4.0395g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 50mL 蒸馏水的溶液 (15min 加完), 在氮气保护下, 磁力搅拌室温反应 0.5h; 然后,

将反应液过滤、洗涤至滤液呈中性。最后将滤饼在 40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24h, 经研磨得聚吡咯黑色导电粉末, 称重, 计算收率, 并测其电导率。

1.3 PTH 的制备

采用化学氧化法合成 PTH。将 1mLAn、1gSA 加入已有 50mL 蒸馏水的三口瓶中, 磁力搅拌 5min; 取 1.5g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 溶于 50mL 蒸馏水中, 将该 APS 溶液在室温磁力搅拌下缓慢滴加入上述三口瓶, 15min 滴加完, 滴加完后反应 2h; 2h 后将产品抽滤清洗、干燥, 测其电导率。

1.4 PPy/PTH 复合材料的制备

将制备好的 PTH 取一定量加入已有 50mL 蒸馏水的三口瓶中磁力搅拌分散 2h, 2h 后加入 1mLPy、0.8148g SA, 在 N_2 保护下磁力搅拌 1h; 1h 后取 4.0395g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50mL 水中, 将该溶液在 N_2 保护磁力搅拌下缓慢滴加入三口瓶, 15min 滴加完, 滴加完后磁力搅拌反应 0.5h; 0.5h 后将产品抽滤清洗、干燥, 测其电导率。

2 结果与讨论

2.1 PTH 加入量对 PPy/PTH 复合材料电导率的影响

制备得到的 PTH 的电导率为 0.07S/cm, 因此 PTH 的加入量会显著影响复合材料的电导率。表 1 为 PTH 用量不断增加时复合材料的电导率变化。由表 1 可以看出随着 PTH 用量的增加, 复合材料的电导率呈明显的先增大后减小的趋势。当 $m_{\text{PTH}}:m_{\text{Py}}=0.4:1$ 时, 复合材料电导率最大可达 12.3S/cm, 较 PPy 的电导率略低。同时由表 1 还可以看到随着 PTH 用量的增加, 复合材料的产量呈持续增加的趋势, 在复合材料电导率与 PPy 相差不大的情况下复合材料产量更高, 这为复合材料在实际中的应用提供了现实意义。

表 1 PTH 用量对 PPy/PTH 复合材料电导率的影响

$m_{\text{PTH}}:m_{\text{Py}}$	产量 (g)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	k (S/cm)
0.2:1	0.6506	0.09	12.1
0.4:1	0.8560	0.08	12.3
0.6:1	1.0289	0.11	8.9
0.8:1	1.1823	0.16	6.3

出现以上现象, 是因为 PTH 在复合材料中主要起到两种作用, 一方面 PTH 可以增加材料密实度, 提高聚合

物分子的电导率；另一方面由于 PTH 本身电导率很低，所以它的加入会引起复合材料电导率的降低。当 $m_{PTH}:m_{Py}$ 在 0.2~0.4 范围内时，由于作用一较作用二更明显，所以复合材料的电导率逐渐增加； $m_{PTH}:m_{Py}$ 在 0.4~0.8 范围内时，作用二较作用一更明显，所以复合材料的电导率逐渐减小，特别当 $m_{PTH}:m_{Py}=0.8$ 时复合材料电导率下降为 6.25S/cm。

2.2 PPy/PTH 复合材料的 SEM 分析

图 1 为 PPy、PPy/PTH 复合材料扫描电镜图。微观形貌虽然主要以球型为主，其粒径相对较小大约在 60~100nm。因为 PPy/PTH 复合材料有相对较小的粒径，所以各粒子间接触面积较大，复合材料的密实度较大，这更有利于复合材料电导率的提高；但对于单个粒子来说，粒子的粒径较小表明聚合产物聚合程度不高，从而不利于复合材料的电导率提高。因此，PPy/PTH 复合材料的电导率较纯 PPy 低但较纯 PTH 高很多。

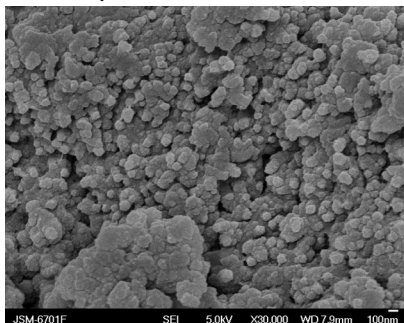


图 1 PPy、PPy/PTH SEM 图

2.3 PPy/PTH 复合材料的 FTIR 分析

图 2 是 PPy 和 PPy/PTH 复合材料的红外光谱图。a 线为 PPy 的红外光谱图， 1530cm^{-1} 为 C=C 伸缩振动特征吸收峰， 1453cm^{-1} 为 C-C 伸缩振动吸收峰，1294、 1030cm^{-1} 为 =C-H 的面内振动吸收峰，1156 为 N-C 伸缩振动吸收峰， 889cm^{-1} 为 =C-H 的面外振动吸收峰。

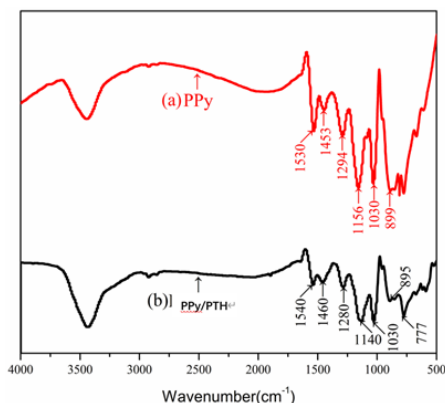


图 2 PPy、PPy/PTH 红外光谱图

b 线为 PPy/PTH 复合材料的红外谱图，它的特征吸收峰与 PPy 基本一致，只不过有些许位移；PTH 在 1565 、 1480cm^{-1} 处醌环 (N=Q=N) 和苯环 (N-B-N) 的特征吸收峰并没有出现； 889cm^{-1} 处 =C-H 的面外振动吸收峰峰强减弱， 777cm^{-1} 处 C-H 面外弯曲振动吸收峰峰强增强。这些都表明 PPy 分子已经包覆在了 PTH 分子表面。

2.4 PPy/PTH 复合材料的 TG 分析

表 2 是 PPy 和 PPy/PTH 复合材料的热失重分析。由图可知，PPy 的 TG 分析图出现两个失重平台，由表 2 可见第一个失重平台的温度区间为 $50\sim 89.91^\circ\text{C}$ ，失重率约为 6.32%；第二个失重平台处于 $163.84\sim 800^\circ\text{C}$ ，失重率约为 39.55%。PPy/PTH 复合材料的 TG 分析图中同样出现两个失重平台，由表 2 可见第一个失重平台的温度区间为 $50\sim 102.42^\circ\text{C}$ ，失重率约为 5.47%；第二个失重平台处于 $197.13\sim 800^\circ\text{C}$ ，失重率约为 20.26%。

表 2 PPy、PPy/PTH 热重分析数据统计

分解过程	PPy		分解过程	PPy/PTH	
	热分解温度 / $^\circ\text{C}$	失重率 /%		热分解温度 / $^\circ\text{C}$	失重率 /%
吸附水	50-89.91	6.32	吸附水	50-102.42	5.47
PPy	163.84-800	39.55	PPy、PTH	197.13-800	20.26

聚合物的分解，一般被认为分为两步，第一步是吸附水的挥发；第二步是聚合物本身的分解。因此，PPy 与 PPy/PTH 复合材料 TG 分析图中的两个失重平台分别对应吸附水的挥发和 PPy 或者 PPy 与部分 PTH 的分解。但 PPy/PTH 复合材料聚合物本身分解温度较 PPy 稍高，并且最终失重率较 PPy 小很多 (PPy/PTH 为 28.18%，PPy 为 41.25%)。上述结果表明，PPy/PTH 复合材料的热稳定性较 PPy 有很大的提高。

3 结论

本文采用了一种新方法制备得到了 PPy/PTH 复合材料，为该类复合材料的制备提供了一种新思路。在首先通过化学氧化法制备得到 PTH 的基础上，再将 PTH 分散并在 PTH 表面将 Py 单体原位聚合，最终得到 PPy/PTH 复合材料。考察了 PTH 用量对复合材料电导率的影响，当 $m_{PTH}:m_{Py}=0.4:1$ 时，复合材料电导率最大可达 12.3S/cm。通过 SEM、FTIR、TG 分别对复合材料的微观形貌、复合材料结构、热稳定性进行了分析，结果表明复合材料密实度较 PPy 较高，PPy 分子成功包覆在了 PTH 分子表面，并且复合材料的热稳定性较 PPy 有了很大的提高。

参考文献：

- [1] Bohuslav Rezek, Jan Čermák, Alexander Kromka, et al. Synthesis, structure, and opto-electronic properties of organic-based nanoscale heterojunctions [J]. Nanoscale Research Letters, 2011(6):238.
- [2] Keun-Hong Oark, Eun Ae Jo, Kun Na. Heparin/Polypyrrole (PPy) Composite on Gold-Coated Matrix for the Neurite Outgrowth of PC12 Cells by Electrical Stimulation [J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2007(12):463-469.
- [3] 宋祥柱. 苯胺-吡咯共聚物基电极材料制备及超电容特性研究 [D]. 徐州：中国矿业大学, 2019.

作者简介：

夏浩天 (2000-)，男，本科生，从事功能材料的研究。