

聚(2-丙稀酰胺-2-甲基丙磺酸)-聚苯胺 共聚物膜电磁屏蔽性能

马荣¹ 刁训刚¹ 舒远杰²

(1 北京航空航天大学理学院,北京 100083)

(2 中国工程物理研究院化工材料研究所,绵阳 621900)

文 摘 用溶液法在 ITO 玻璃上依次沉积了稀硫酸掺杂聚苯胺 (PAN I)膜和聚(2-丙稀酰胺-2-甲基丙磺酸)-聚苯胺共聚物膜,利用 SEM 和 FTIR 对两种薄膜的表面形貌及分子链基团结构进行了分析,讨论了薄膜的电导率和电化学性能。结果表明:聚(2-丙稀酰胺-2-甲基丙磺酸)-聚苯胺共聚物膜有较理想的物理化学性能,电化学性稳定,循环 100 次后,循环伏安曲线变化较小;当 PAMPS-PAN I 膜的厚度为 230 nm 时,它的电导率可达到 0.398 S/cm ,室温时电导率可调,是较理想的电磁屏蔽材料。

关键词 聚苯胺, PAMPS, 电导率, 循环伏安

Properties of Polyaniline - Poly(2 - Acrylamido - 2 - Methyl - 1 - Propanosulfonic Acid) as Electromagnetic Interference Shielding Materials

Ma Rong¹ Diao Xungang¹ Shu Yuanjie²

(1 School of Science, Beihang University, Beijing 100083)

(2 Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900)

Abstract Polyaniline (PAN I) - poly(2 - acrylamido - 2 - methyl - 1 - propanosulfonic acid) (PAMPS) composite thin films and H_2SO_4 doped polyaniline (PAN I) were obtained by a chemical bath deposition method on conductive glass substrates. The incorporation of the polyacid in PAN I, demonstrated by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, cyclic voltammetry and electric conductivity studies, caused changes in the electronic structure of PAN I and gave better performances compared with the H_2SO_4 doped PAN I film. The high conductivity ($10^{-0.4} \text{ S/cm}$) as well as stable electrochemical properties of the composite film make it become a preferred electromagnetic interference shielding material.

Key words PAN I, PAMPS, Electric conductivity, CV

0 引言

复合电磁屏蔽材料中,导电组分的体积分数对材料电导率和屏蔽效能有一定关系,体系中导电组分数积分数的增加能够提高材料的电导性,良好的屏蔽效能不仅取决于金属粉末填料的添加量,而且与自身的电导率和它的分布状况相关^[1]。有人计算了一些结构型导电高分子材料的电磁屏蔽效能值,发现聚苯胺的屏蔽效果最好^[2]。聚苯胺因掺杂程度不同而有不

同的电导率,掺杂过的聚苯胺可以表现出传统的导体、半导体、铁磁体等的功能,但却有传统材料所不具备的某些特性^[3]。现今所研究的聚苯胺^[2]主要是与金属粉末及无机粒子相复合,制备出具有较高的电导率和介电常数的 EM 屏蔽材料。当聚苯胺薄膜的厚度大于 $50 \mu\text{m}$ 时,其屏蔽效能为 $80 \sim 100 \text{ dB}$ ^[4],并且其屏蔽效能随着薄膜电导率的升高而增大。电导率在 10 S/cm 时屏蔽效能 (SE) 可达 35 dB ,基本符合民

收稿日期:2007-10-17;修回日期:2007-12-10

基金项目:中国工程物理研究院双百人才基金资助(2005R0504)

作者简介:马荣,1984年出生,硕士研究生,主要从事功能材料的研究工作。E-mail: diaoxg@buaa.edu.cn

宇航材料工艺 2008年 第2期

— 21 —

用要求,但军方要求必须在 70 dB 以上^[4]。

将金属粉末填充到基体材料中,它的含量存在一个“渗滤阈值”^[5],当达到这个值之后,电阻便不再下降,此时如果提高基体的电导率,屏蔽效果能进一步改善。聚(2-丙稀酰胺-2-甲基丙磺酸)-聚苯胺共聚物膜在国内尚没有人进行深入研究,国外 Lili ana^[6]曾报道该共聚物膜结构可形成一个较大的共轭键,端基不易形成支链,因此聚苯胺的电导率可以大大提高。本文分别用稀硫酸、2-丙稀酰胺-2-甲基丙磺酸两种不同的磺酸掺杂剂,用溶液法沉积制备及讨论了小分子酸掺杂和大分子酸共聚合对导电聚苯胺薄膜性能的影响,比较了两种薄膜的电学性能和稳定性。

1 实验

1.1 薄膜制备

所用试剂均为分析纯,去离子水稀释。采用化学浴沉积法制备聚苯胺薄膜,将经二次蒸馏过的苯胺加入到 1.2 mol/L H_2SO_4 溶液中,二者摩尔浓度比为 2:6:1,溶液温度保持在 0~5℃,再将 5.06 mol/L 的 $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液缓慢加入到单体溶液中,并不断搅动。在混合液变浑浊之前,将清洗干净的 ITO 玻璃(60 /)垂直浸入混合液中 45 min 后取出,得到绿色薄膜,晾干,得到质子酸掺杂 PAN I。将(2-丙稀酰胺-2-甲基丙磺酸)作为单体, $K_2S_2O_8$ 和 MBAA 分别为引发剂和交联剂,70℃下搅拌反应 5 h,反应物变成浅黄色半凝胶状液体,冷却得到 PAMPS 溶液,将苯胺缓慢逐滴加入其中,并快速搅动,加入 $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液使之发生聚合反应,将干净的 ITO 玻璃垂直浸入其中,43 min 后沉积得到墨绿色 PAMPS - PAN I 膜。为做对比实验,另外在 ITO 玻璃上沉积了聚苯胺与掺杂剂摩尔浓度比分别为 1:2:2,1:3 的 H_2SO_4 - PAN I 和 PAMPS - PAN I 薄膜。

为测量膜的红外谱图,将 Si 片作为基底沉积薄膜。Si 片依次用乙腈、乙醇、去离子水超声清洗,取出置于 90℃质量浓度比为 3:1 的 H_2SO_4/H_2O_2 混合溶液中 20 min,再用 5% 的 HF 刻蚀 5 min,在 4:1:1 的 $H_2O/HCl(浓)/H_2O_2(30\%)$ 溶液中煮 20 min,最后用质量分数为 40% 的 NH_4F 刻蚀 10 min,在每一步操作之前先用去离子水冲洗干净。成膜过程同上。

1.2 性能测试

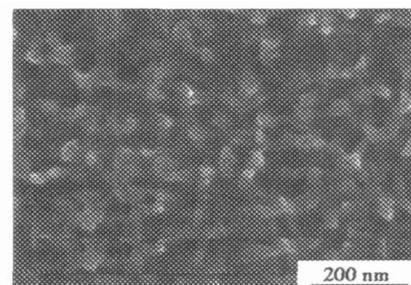
用 FEI Siron 扫描电子显微镜观察薄膜形貌;用四探针法测量薄膜电导率,数字万用表的型号为 DT-9921B;红外光谱采用 Nicolet 670 傅里叶红外光谱仪测得;电化学分析在 Potentiostat/Galvanostat Model 273 型电化学分析仪上进行。

2 结果与讨论

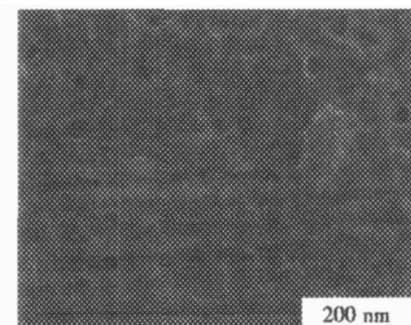
— 22 —

2.1 薄膜形貌分析

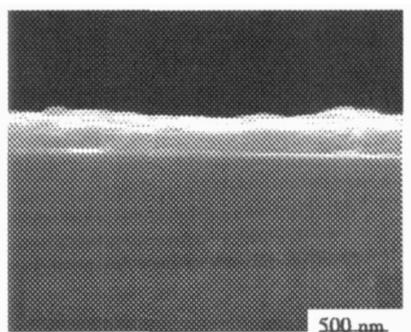
图 1(a)为稀硫酸掺杂聚苯胺表面形貌, PAN I 呈纤维状进行生长,膜平面呈疏松多孔状,孔隙率较大,孔直径为 20 nm 左右,图 1(b)为 PAMPS - PAN I 共聚物薄膜,可以看出该薄膜较稀硫酸掺杂聚苯胺膜致密,孔隙率相对较少,孔径为 15 nm 左右,图 1(c)图是共聚物膜截面图,薄膜厚度约为 170 nm,图中中间一薄层为 ITO 膜,厚约为 35 nm。两薄膜均为绿色,而共聚物膜与聚苯胺膜相比颜色更深,SEM 截面图显示它与聚苯胺膜的厚度几乎一样,只是由于共聚物膜的致密程度较大而使得薄膜的光吸收更强,颜色更绿。



(a) H_2SO_4 - PAN I 平面图



(b) PAMPS - PAN I 平面图



(c) PAMPS - PAN I 截面图

图 1 ITO 玻璃上薄膜的扫描电子显微镜图

Fig 1 SEM images of PAN I film on ITO glass substrate

延长沉积时间观察到 PAMPS - PAN I 共聚物薄膜的致密程度仍较好,并且薄膜表面较平整,而 H_2SO_4 - PAN I 膜表面不再平整,沉积过程中可观察到部分区域有剥离基底的现象。

2.2 聚苯胺薄膜和共聚物薄膜傅里叶红外光谱分析

宇航材料工艺 2008年 第2期

红外光谱能够很好的反映出掺杂及共聚合情况。 H_2SO_4 掺杂 PANI 实质为质子掺杂到醌环的氮原子上,主链没有电子得失。 H_2SO_4 掺杂过程与聚合作用同时进行,质子先向聚合物链扩散,然后进入聚苯胺链醌环的氮原子上并带上正电荷(H^+),为保持链中性,对阴离子 HSO_4^- 也随之进入聚合物链,与氮原子发生氢键作用。因此,在图 2 中, 曲线上观察到导电聚苯胺的特征峰: 1501 cm^{-1} 处 $N-B-N$ (B 即 C_6H_4 苯式结构) 的伸缩振动吸收和 1575 cm^{-1} 处 $N=Q=N$ (Q 即 C_6H_4 醌式结构)^[8] 伸缩振动吸收。

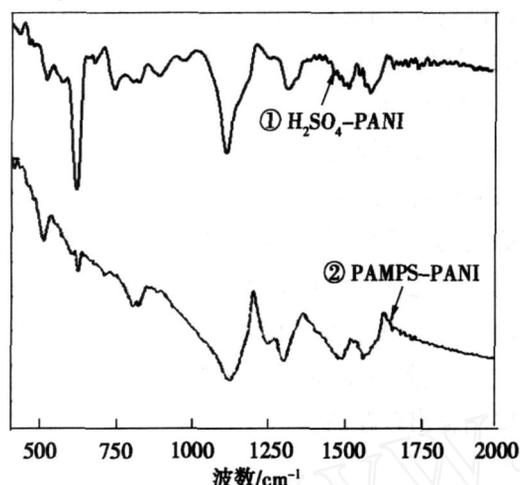


图 2 硅基底红外傅里叶光谱

Fig 2 FT-IR spectra of H_2SO_4 -PANI film and PAMPS-PANI film on silicon substrate

2-丙稀酰胺-2-甲基丙磺酸 ($-CH_2CH[CONHC(CH_3)_2CH_2SO_3H]-$) 具有多个红外活性基团: NH , $C=O$, SO_3H , CH_3 , CH_2 和 CH , 其中侧链端基基团 $-SO_3H$ 与 PAN 链上的氢原子相互作用, 从而共聚物中形成磺酸基的吸收带, 如果 PAMPS 与 PANI 之间没有形成键合作用, 在红外图谱上将会显示出 $-OH$ 和 $-SO_2-$ 伸缩和弯曲吸收峰^[9], 即在 $1150 \sim 1165\text{ cm}^{-1}$ 附近有 $-SO_2-$ 的对称伸缩振动吸收, 1350 cm^{-1} 处会有一非对称伸缩振动吸收, 在 2900 cm^{-1} 处能观察到 $-OH$ 的较强伸缩振动吸收带。发生键合作用后, SO_3^- 在 $1230 \sim 1120\text{ cm}^{-1}$ 区域内有较强的非对称伸缩振动吸收带, 并且在 1050 cm^{-1} 处有对称伸缩振动吸收带^[10]。由于测量红外曲线时, 薄膜沉积在硅片上, 1110 cm^{-1} 为硅的特征吸收峰, 其强度对观察 $-SO_3^-$ 基团吸收峰有一定的影响, 但没有观察到 $-SO_2-$ 和 $-OH$ 的吸收峰, 因此 PAMPS 与 PANI 分子之间有较强键合作用, 形成了稳定的共聚物。

图 2 中, 曲线上 $N-B-N$ 和 $N=Q=N$ 这两个特征峰分别位于 1489 和 1563 cm^{-1} 处, 相对于曲线峰发位生了移动, 这是由于在共聚物中, PAMPS 中的 $-SO_3^-$ 与 PANI 中的氮原子产生氢键作用, 使其振动频率降低。 1560 cm^{-1} 处的吸收带还包括 $C-N$ 宇航材料工艺 2008 年 第 2 期

的伸缩振动和 $C-N-H$ 的面内弯曲振动吸收^[11]。PAMPS 中的甲基基团的振动增强了 1260 cm^{-1} 的吸收带; CH_3 基团增强了 1480 cm^{-1} 的红外吸收带。

图中观察到, 和 曲线在 1310 cm^{-1} 处的吸收带为 $C-H$ 的伸缩振动, 760 cm^{-1} 处为 $N-H$ 面外振动吸收^[11]。共聚物中 PAMPS 与 PANI 分子交联, 其 $-SO_3^-$ 基团与 PANI 中的氮原子相互作用, 因此磺酸基阴离子在 1235 cm^{-1} 处有一较强吸收带, 而在 H_2SO_4 掺杂的聚苯胺中的吸收峰强度却很小, 这个吸收峰是由于 $-HSO_4$ 分散在聚合物中所形成的。曲线在 1310 cm^{-1} 处的吸收峰是聚苯胺 $N-B-N$ 结构中 $C-N$ 的伸缩振动峰, 曲线的该吸收峰位发位生了移动, 这是因为 PAMPS 在共聚物膜中形成有序排列, 分子间作用使得振动频率降低。曲线上 $940 \sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 有一较宽的吸收带, 是 $C-N-H$ 的伸缩吸收, 归因于 PAMPS 中 $N-H$ 与 PANI 中未饱和的氮原子 ($N-H \cdots N=$)^[12] 之间的氢键作用, 而该氢键能够增强 PAMPS 与 PANI 之间的交联作用。

2.3 X射线衍射光谱分析

图 3 是 PAMPS-PANI 共聚物膜的 X 衍射图谱, 它与 曲线空白基底 ITO 玻璃的 XRD 峰相同, 图中所显示的峰均为基底 In_2O_3 晶体的特征峰, 除此之外, PAMPS-PANI 共聚物膜并未出现强而尖锐的吸收峰, 说明其结晶能力有限, 薄膜为非晶态、无定形结构。 H_2SO_4 -PANI 的 X 衍射图谱峰与共聚物膜一样, 它的结晶性能亦不佳。然而相对于 WO_3 、PB 等脆性无机材料来说, 它们更易实现软基底的大面积膜沉积^[13]。

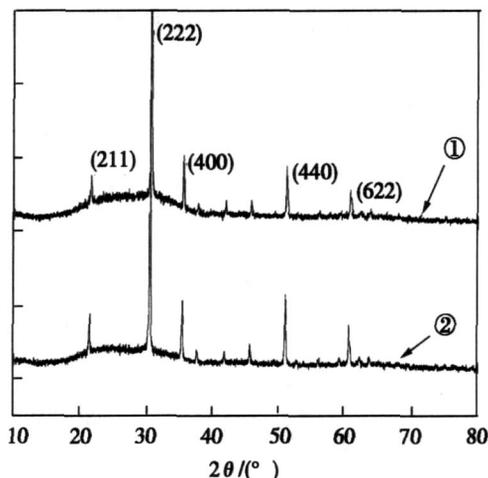


图 3 PAMPS-PANI 共聚物薄膜 X 射线衍射图

Fig 3 X-ray diffraction pattern of PAMPS-PANI composite film

2.4 薄膜电导率分析

PANI 分子有大 电子共轭体系, 为自由电子提供了离域条件, 这一 电子共轭体系的成键和反键

能带之间的间隙较小,为 1.5 ~ 3 eV,接近无机半导体中导带 - 价带能隙。因此,这类分子具有半导体的特性,电子能在共轭 体系中自由移动^[14]。

改变掺杂剂种类和添加量,能够制备出高导电特性的 PAN I 薄膜。本文制备了聚苯胺与掺杂剂摩尔浓度比分别为 1:2.2、1:2.6、1:3 的 H₂SO₄ - PAN I 和 PAMPS - PAN I 薄膜,前者属于质子酸掺杂后者为共聚合产物,PAN I 分子内有共轭 键^[15],经化学沉积“掺杂”后导电,导电载流子为电子,并显示出强烈的各向异性,大分子 键电子云交叠形成导带,共轭分子键的方向为导电方向。H₂SO₄ - PAN I 链上的质子与氮原子有氢键作用,PAMPS - PAN I 分子链内发生交联作用,掺杂后,其有足够数量的载流子(孤子、极化子和双极子),并且大分子链内和链间形成了载流子导电通道。

制备了 3 种不同掺杂比例的两组薄膜。图 4 为薄膜沉积时间与表面电导率的关系,可以看出:同种膜不同比例的增长趋势相同,随着沉积时间的增加电导率增加,曲线斜率逐渐减小,曲线斜率逐渐增大,这是由于共轭导电聚合物的电导率随共轭链长度的增加而呈指数快速增加,稀硫酸掺杂 PAN I 在聚合初期,链增长速度较快,并且由于小分子酸质子分散程度大,而使得其电导率较大,但沉积 37 min 后,共轭链长度基本不再增加,电导率也不再增加,PAMPS - PAN I 共聚物薄膜在聚合初期分子间的缠绕较大,聚合速度受阻碍,PAMPS 分布不均匀,造成分子链长度较短,电导率相对较小,然而,随着反应的进行,共聚物分子链长度迅速增加,分子链排列趋于规整,共轭链长度随之迅速增加,从而电导率呈指数快速增加^[13]。

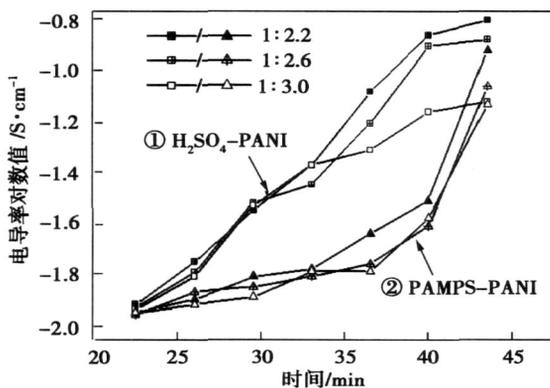


图 4 薄膜沉积时间与电导率的关系

Fig 4 Relationship between deposition time and electric conductivity

随着膜厚度的增加,其表面电导率增加,而屏蔽性能主要依赖于材料的面电阻,PAN I 薄膜的总屏蔽

效能随厚度增加而增加,当 PAN I 薄膜的电导率增高时,也可得到更高的屏蔽效能。如图 4 所示,当沉积时间为 20 min,可测得薄膜有微弱的电导,沉积时间和膜厚成正比关系,不同沉积时间的 H₂SO₄ - PAN I 膜对应的电导率都比 PAMPS - PAN I 略大;当沉积时间为 43 min 时,他们的电导率接近,此时薄膜厚度一样,质子酸掺杂 PAN I 膜沉积时间延长至 45 min 后,会观察到 H₂SO₄ - PAN I 膜有剥离基底的现象,这是由于随着膜厚的增加,薄膜内部某些区域应力集中,造成薄膜翘起脱离基底,而 PAMPS - PAN I 薄膜的附着力仍较好;当沉积时间为 70 min 时,厚度达到 230 nm,PAMPS - PAN I 薄膜仍较平整,它的电导率能达到 0.398 S/cm,这一结果与日本 Shoji 等人报道^[16]的水溶性自掺杂磺化 PAN I 电导率 0.023 S/cm 相比有很大的提高。这是因为共聚物法在提高电导率方面能够起到两个作用:一是不引入吸电子取代基,二是抑制支链化结构,这有利于 PAN I 分子的长程共轭,从而提高了电导率。在沉积过程中,随着膜厚度增加,表面电阻减小,而质子酸掺杂薄膜的连续性较差,若要制备出较厚的膜,它的成膜工艺和基底材料仍需要改进,而 PAMPS - PAN I 膜的性能稳定,易沉积厚膜,且制备工艺简单。

2.5 薄膜电化学性能分析

图 5 是掺杂聚苯胺膜的循环伏安曲线。

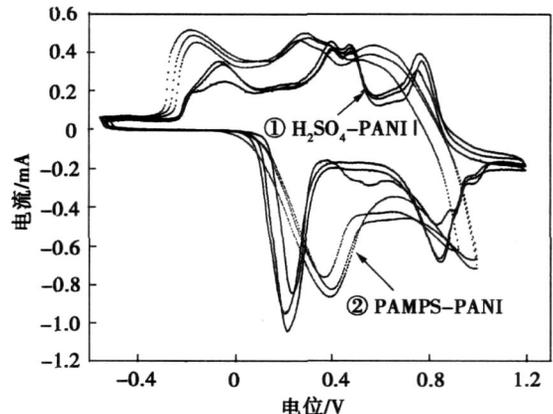


图 5 聚苯胺薄膜在 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线

Fig 5 Current vs voltage curves of H₂SO₄ - PAN I and PAMPS - PAN I thin films in acidic aqueous solution of 0.1 M H₂SO₄

选择掺杂摩尔浓度比为 1:2.6 的 PAN I / ITO / GLASS 为工作电极,Pt 片 (1.5 cm × 1.5 cm) 为对电极,SCE 为参比电极,在 -0.6 ~ 1.2 V (相对于参比电极) 的电压下,扫描速率为 20 mV/s,记录 H₂SO₄ - PAN I 和 PAMPS - PAN I 在 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的

循环伏安曲线。PAMPS - PAN 膜的氧化还原峰相对于 H_2SO_4 - PAN 膜的都发生了移动,其中翠绿亚胺盐(ES)的氧化电位从 430 mV ($Ag/AgCl, H_2SO_4$ - PAN 膜)移动到 280 mV (PAMPS - PAN 膜)。

在扫描过程中,电位从 -180 mV 经 0 到 770 mV,薄膜从浅黄色半透明态的无色翡翠盐(LE)氧化为绿色翠绿亚胺盐,最后氧化为蓝紫色的翠绿亚胺碱(EB)^[17],若正极电压大于 1 200 mV,翠绿亚胺碱则被完全氧化成紫黑色,并观察到膜有大范围的剥落现象。当反向扫描薄膜,即从 1 200 ~ -550 mV,薄膜从蓝紫色到绿色,最后变为浅黄色。共聚物膜在酸性溶液中能表现出较好的稳定性和电化学性,PAMPS 与 PAN 的相互交联,磺酸基团均有利于提高质子浓度,保证了胺基基团的质子化作用,因此,发生氧化还原反应所需能量减少,在循环扫描过程中,峰位向左移动。

薄膜的氧化还原过程即是“掺杂 - 脱掺杂”过程,在 -0.6 ~ 1.2 V 完全可逆, H_2SO_4 - PAN 膜表面疏松多孔,循环 65 次后薄膜表面有降解的趋势,循环伏安曲线发生形变,导致峰位无法辨别,PAMPS - PAN 膜循环 100 次后膜表面仍较平整,伏安曲线面积略有减小,但峰位仍清晰,这说明共聚物薄膜的电化学性质更稳定。

3 结论

用化学浴沉积法制备得到 PAMPS - PAN I 共聚物膜和 H_2SO_4 - PAN 膜,前者致密性好,而后者表面多孔,连续性较差。当沉积时间为 43 min 时,四探针法测得 PAMPS - PAN I 共聚物膜与 H_2SO_4 - PAN 膜的电导率相同,但当沉积时间为 70 min,厚度为 230 nm 时,PAMPS - PAN I 膜的电导率可达到 0.398 S/cm。通过 FT-IR 分析了两种膜的分子链基团特征。X 射线衍射图谱显示它们均是非晶结构。电化学曲线分析得出,PAMPS - PAN 膜电化学性能更稳定,循环 100 次后,膜表面仍较平整; H_2SO_4 - PAN 膜表面疏松多孔,循环 65 次后薄膜表面脱落,膜有部分降解。PAMPS - PAN 膜因其具有特殊的结构和优异的物理化学性能,并且它的室温电导率在一定范围内可调。

参考文献

- 1 Wan X, Li Z et al Magnetic properties of doped polyaniline with tetrachloroferrate counter ions Solid State Communications, 1996; 78: 527 ~ 530
- 2 Stein E R, Park J S The EMI shielding of Impregnated

polymer composites Polymer Composites, 1991; 12 (4): 289

- 3 李永舫. 导电聚合物. 化学进展, 2002; 14 (3): 207 ~ 211
- 4 Makela T, Pienimaa S, Taka T et al Thin polyaniline films in EMI shielding Synthetic Metals Synthetic Metals, 1997; 85: 1 335 ~ 1 336
- 5 Pomposo J A, Rodriguez J, Grande H. Polypyrrole-based conducting hotmelt adhesives for EMI shielding applications Synthetic Metals, 1999; 104: 107 ~ 111
- 6 Liliana Hechavarria, Hailin Hu, Marina E Rincon Polyaniline - poly (2 - acrylamido - 2 - methyl - 1 - propanosulfonic acid) composite thin films: structure and properties Thin Solid Films, 2003; 441: 56 ~ 62
- 7 Bredas J L. Conjugated polymers and related materials: the interconnection of chemical and electronic structure In: Salaneck W R, Lundstrom I, Ranby B. Proceedings of the eighty-first nobel symposium, Oxford University Press, Oxford, 1999: 217
- 8 Kang E T, Neoh K G, Tan K L. Properties of electrodeposite polyaniline Polymer Sci, 1998; 23: 277 ~ 324
- 9 Matyeva E S. Could the acid doping of polyaniline represent the charge transfer interaction Synthetic Metals, 1996; 83: 89 ~ 96
- 10 Lin-Vienm D, Colthup N B, Fateley W G et al The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules (4). 1991: 246 ~ 252
- 11 Lin-Vienm D, Colthup N B, Fateley W G et al The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules (3). 1991: 144 ~ 145
- 12 Lin-Vienm D, Colthup N B, Fateley W G et al The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules (6). 1991: 164 ~ 165
- 13 Bessi re A, Duhamel C, Badot J C et al Study and optimization of a flexible electrochromic device based on polyaniline Electrochimica Acta, 2004; 49: 2 051 ~ 2 055
- 14 [日] 雀部博之. 导电高分子材料. 北京: 北京科学出版社, 1989: 41 ~ 49
- 15 陈婉, 梁成浩, 谢阳. 本征导电聚合物开发的最新进展. 电化学, 2001; 7 (1): 396 ~ 402
- 16 Shoji Ito, Kazuhiko Murata, Seiichi Teshima et al Short communication simple synthesis of water-soluble conducting polyaniline Synthetic Metals, 1998; 96: 163
- 17 Trivedi D C. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers (3). 1997: 248 ~ 248

(编辑 吴坚)