

聚苯胺/离子液体/蒙脱土纳米复合材料的制备及其导电性能研究*

王 泽 熊玉兵** 王 鸿 王荣民** 王云普

(甘肃省高分子材料重点实验室 西北师范大学高分子研究所 兰州 730070)

摘 要 采用1-羧甲基-3-甲基咪唑氯化盐离子液体对钠化蒙脱土进行插层改性,然后用苯胺的盐酸溶液进行二次插层,以过硫酸铵为氧化剂,盐酸溶液为掺杂剂,使进入离子液体/蒙脱土(CMMIm/MMT)层间的苯胺(An)发生氧化聚合反应,制备了一种具有良好导电性的聚苯胺/离子液体/蒙脱土复合材料(PANI/CMMIm/MMT).用红外光谱、X-射线衍射、热重分析和DSC对样品进行了表征.结果表明当离子液体/蒙脱土用量为7.5%、盐酸浓度为1 mol/L、过硫酸铵与苯胺的摩尔比为1:1、0℃下反应6 h时制备的PANI/CMMIm/MMT纳米复合材料电导率最高,达到了0.3 S/cm,是相同条件下聚苯胺/钠化蒙脱土纳米复合材料电导率的2.5倍,聚苯胺的7.5倍.

关键词 聚苯胺, 离子液体, 蒙脱土, 纳米复合材料, 电导率

聚苯胺(PANI)由于价格便宜、易于合成、稳定性好以及可控的电导率等优点,被认为是最具有商业应用价值的导电高分子材料^[1].近年来,由于通过与无机材料复合可以改善聚苯胺材料的综合性能,得到原来各自都不具备的所谓“合成性能”^[2],因而引起人们的极大研究兴趣.目前,已经报道了许多聚苯胺与无机材料的纳米复合材料,如PANI/V₂O₅^[3]、PANI/TiO₂^[4]、PANI/氧化石墨^[5]、PANI/蒙脱土^[6-9]等.在众多的无机材料中,蒙脱土因具有独特的层状结构而倍受关注,蒙脱土(MMT)是一种天然的水合铝硅酸盐矿物,具有八面体铝层夹于四面体二氧化硅夹心薄片结构,蒙脱土薄层晶片带负电性,因此在片层表面吸附了阳离子补偿过剩的负电荷以保持电中性^[10].蒙脱土中所吸附的阳离子主要有Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等,这些阳离子易被其它有机或无机阳离子交换^[11].有机单体进入蒙脱土层间原位聚合或聚合物直接插入蒙脱土层间,导致蒙脱土片层间距增大甚至剥离而均匀分散于聚合物基体中,形成插层型或剥离型纳米复合材料.Wu^[12]和Lu等^[13]分别在酸性条件将苯胺离子交换至MMT层间进行原位聚合,制备了PANI/MMT纳米复合材料;Wang等^[14]通过化学方法制备了导电聚苯胺包覆的聚丙烯酰胺/镍基蒙脱土纳米复合材料,结果表明,该法制备的PANI/Ni²⁺-MMT/PAM复

合材料比盐酸掺杂聚苯胺(HCl-PANI)具有更好的导电性,其电导率最高可达0.10 S/cm;Kim^[15]、Kim^[6,16]和Jia等^[17]通过乳液聚合法,实现了苯胺乳液在MMT层间的原位聚合,制备出了十二烷基苯磺酸(DBSA)和樟脑磺酸掺杂(CSA)的PANI/MMT纳米复合材料;路军等^[18]用插层聚合法制备了聚N-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合材料微粒,研究表明,该复合材料表现出显著的协同效应,具有较好的电流变行为.Orata等^[19]还通过电化学聚合的方法在电极表面合成了PANI/MMT纳米复合材料.

对于钠化蒙脱土而言,首先通过1-羧甲基-3-甲基咪唑氯化盐(CMMIm)离子液体的咪唑阳离子对其进行插层,同时发生阳离子交换.接着以盐酸为掺杂剂、(NH₄)₂S₂O₈为氧化剂^[20],使进入离子液体/蒙脱土(CMMIm/MMT)层间的苯胺(An)阳离子二次插层并发生氧化聚合反应,制备了PANI/CMMIm/MMT纳米复合材料.该复合材料在导电性方面都优越于相同条件下制得的聚苯胺/钠化蒙脱土复合材料和聚苯胺.

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

苯胺(An),化学纯,天津光复化学试剂研究所;甲基咪唑,化学纯,中国上海伟特试剂厂;2-氯

* 2009-07-17 收稿,2009-10-26 修稿;国家自然科学基金(基金号 20804031)和甘肃省自然科学基金(基金号 2007GS03612)资助项目;

** 通讯联系人,E-mail:yubing_xiong@163.com; wangrm@nwnu.edu.cn

乙酸,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;乙腈,分析纯,天津化学试剂有限公司;盐酸,分析纯,白银良友化学试剂有限公司;过硫酸铵,分析纯,天津市百世化工有限公司;钠化蒙脱土,自制.其中苯胺经减压重蒸后氮气保护下保存待用,其它试剂均未处理直接使用.

1.2 氯化 1-羧甲基-3-甲基咪唑 (CMMImCl) 离子液体的制备

按文献[21]方法,称取氯乙酸 0.17 mol 在 1 h 之内分次加入甲基咪唑(共 0.15 mol)中,待氯乙酸全部溶于甲基咪唑后缓慢升温至 70℃,反应 3~5 h,冷却,用 30 mL 乙腈洗涤 3 次,真空干燥 12 h. 产率 91.3%. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , δ): 8.54 (1H, s, $\text{CH}=\text{N}$), 7.24~7.25 (2H, d, $J=5.23$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.79~4.81 (2H, s, CH_2), 3.70 (3H, s, CH_3). IR (KBr, ν): 3119, 3097, 2988, 1732, 1577, 1440, 1400, 1088 cm^{-1} .

1.3 氯化 1-羧甲基-3-甲基咪唑离子液体插层钠化蒙脱土

取 10 g 经研磨过筛(325 目)的钠化蒙脱土,加入 300 mL 水中,搅拌,超声分散 0.5 h. 再加入 15 g 离子液体,40℃,机械搅拌 3 天. 出料,离心分离,洗涤,直到洗涤后的水用 0.1 mol/L 的硝酸银溶液检测无白色沉淀为止,60℃ 真空干燥 24 h,再研磨细化,得到粉末状的离子液体蒙脱土 (CMMIm/MMT),产率 90.5%.

1.4 聚苯胺/离子液体/蒙脱土 (PANI/CMMIm/MMT) 纳米复合材料的制备

将一定量 CMMIm/MMT 和 3 g 苯胺加入到 50 mL 1 mol/L HCl 溶液中,搅拌均匀,超声分散 0.5 h, N_2 气保护下继续搅拌 3 h. 接着逐滴加入 50 mL 含与苯胺相同摩尔数的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的 1 mol/L HCl 溶液. 滴加时间控制在 0.5 h 之内. 体系在 0℃ 下反应 6 h,离心分离所得悬浮液,再将沉淀在去离子水中超声分散洗涤,重复洗涤直至体系呈中性. 产物在 60℃ 下真空干燥 24 h,经研磨后得墨绿色聚苯胺/离子液体/蒙脱土纳米复合材料固体粉末,产率 96.6%. 作为对比采用类似方法合成了聚苯胺/钠化蒙脱土导电复合材料和聚苯胺.

1.5 测试与表征

红外光谱分析采用 KBr 压片法,用 FTS-3000 傅立叶红外光谱仪测试.

X 射线衍射分析(XRD)采用 Rigaku(日本理学)生产的 D-max/2400X 射线衍射仪,扫描速度 5 ($^\circ$)/min,步长 0.02 $^\circ$,扫描范围 $1^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

热分析采用 Perkin Eitachi instruments 生产的 Pyris Diamond TG,升温速度 10 K/min.

电导率(σ)测定方法是取一定量试样在 8 吨压力下压成直径为 1.3 cm 的薄圆片,采用广州半导体材料研究所生产的 SDY-4 四探针仪测试.

2 结果和讨论

2.1 聚苯胺/离子液体/蒙脱土纳米复合材料的红外光谱分析

图 1 是 Na 化蒙脱土、氯化 1-羧甲基-3-甲基咪唑离子液体和离子液体/蒙脱土的红外光谱图,图 1(c)中可以看到蒙脱土的特征吸收峰(1028, 623, 466 cm^{-1})和氯化 1-羧甲基-3-甲基咪唑离子液体的特征吸收峰(1747, 1581, 1404 cm^{-1}),说明蒙脱土中含有咪唑离子液体. 在 CMMIm/MMT 中,带有大量负电荷的 MMT 片层表面的电子云会向带有正静电荷的甲基咪唑阳离子发生转移,从而使咪唑阳离子环上的电子云密度增加,由于咪唑环上与 N 原子相连的羧甲基具有吸电子效应所以羧甲基上羰基的电子云密度也增加,其结果是咪唑环上羧基官能团的伸缩振动吸收峰有向高频区移动的趋势,1-羧甲基-3-甲基咪唑阳离子的羧基伸缩振动吸收峰由原来的 1732.71 cm^{-1} 移动到 1747.97 cm^{-1} .

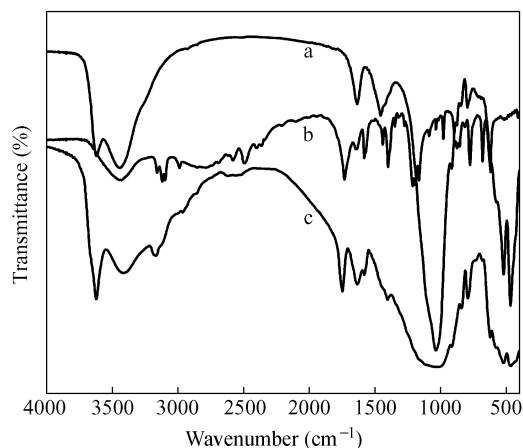


Fig. 1 FTIR spectra of Na-MMT (a), CMMImCl (b) and CMMIm/MMT (c)

图 2(a) 和 2(b) 分别是 PANI/Na-MMT 和 PANI/CMMIm/MMT 纳米复合材料的红外光谱图,可以看到两条曲线上都有蒙脱土和聚苯胺的

特征吸收峰,与(a)相比,(b)多了离子液体中羧基特征峰(1768 cm^{-1}),而且在 1635 cm^{-1} 到 1573 cm^{-1} 出现了咪唑环和聚苯胺中苯环的特征吸收峰,这说明复合材料中仍然有氯化 1-羧甲基-3-甲基咪唑离子液体. PANI/Na-MMT 纳米复合物的红外光谱显示 1567.45 、 1481.58 、 1300.74 cm^{-1} 分别对应着 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 伸缩振动, $\text{N}-\text{O}-\text{N}$ 伸缩振动和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动(其中 O 为苯式结构, Q 为醌式结构)^[22],对应 PANI/CMMIm/MTT 是 1573.91 、 1481.1 、 1299.87 cm^{-1} ,表明这两种复合物中聚苯胺以 emeraldine salt 形式存在. 只是 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 键吸收峰向高频移动,而 $\text{N}-\text{O}-\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 键吸收峰变化不大,这是由于 MMT 电子云继续向带有正静电荷的 PANI 分子链转移、使 PANI 分子链上电子云密度增加的结果. 另外,在 1768.72 cm^{-1} 显示出离子液体阳离子上羧基吸收峰,相比于 CMMIm/MMT 波数又增大了 20 cm^{-1} 左右,说明在苯胺阳离子插入时原有的 Na^+ 被大量替换,因此,羧基吸收峰向高频区移动.

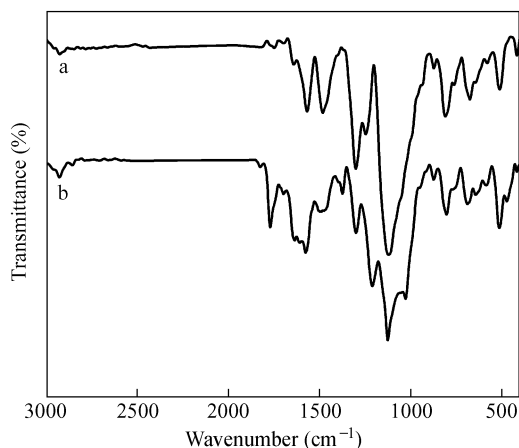


Fig. 2 FTIR spectra of PANI/Na-MMT (a) and PANI/CMMIm-MMT (b)

2.2 纳米复合材料的热性能分析

图3是钠化蒙脱土、离子液体蒙脱土、聚苯胺、PANI/7.5% (CMMIm/MMT) 纳米复合材料和离子液体的热失重曲线,在 130°C 以前为材料中的水蒸发所致. 由图可以看到,Na-MMT (a) 随着温度的升高一直缓慢失重,在 758°C 时失重7.6%,而CMMIm-MMT (b) 在 200°C 左右开始失重,至 758°C 时总失重14%,这证明蒙脱土中存在离子液体. 图3(d)是 PANI/7.5% (CMMIm/MMT) 纳米复合材料的热失重曲线,到 129°C 时质量损失为4.1%,主要是所含水分的损失;到

313.6°C 时又损失9.3%,主要是低分子量的聚苯胺和离子液体(图3e, 211.2°C 开始分解)发生了分解所致. 到 752.3°C 时总体质量损失为75.8%,这相比于图3(c)聚苯胺(到 748°C 时总体质量损失72.6%)热分解曲线,纳米复合材料的热分解质量损失增加了3.2%. 再次证明复合材料中也含有离子液体.

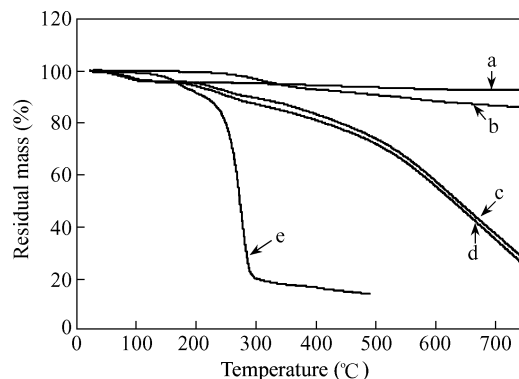


Fig. 3 TG curves of Na-MMT (a), CMMIm-MMT (b), PANI (c), PANI/7.5% (CMMIm/MMT) nanocomposites (d) and CMMIm-Cl (e)

2.3 聚苯胺/离子液体/蒙脱土纳米复合材料 X 射线衍射 (XRD) 分析

图4是蒙脱土和纳米复合材料的 XRD 图. 根据布拉格 (Bragg) 方程, $2d\sin\theta = \lambda$, 可以计算出蒙脱土的层面间距. 由图4(a)可知, 钠基蒙脱土的 d_{001} 面的层间距为1.268 nm, 经氯化 1-羧甲基-3-甲基咪唑离子液体改性后的蒙脱土的 2θ 角向小角度方向偏移, 由 6.96° 偏移至 6.7° , 相应的层间距变为1.318 nm (图4b), 层间距只增大了0.05 nm, 这可能是由于咪唑阳离子的半径相对钠离子变化不大, 蒙脱土中 Na^+ 被咪唑阳离子替代后 MMT 仍然保持层状结构, 但咪唑离子液体的插入, 扩大了层间距使下一步苯胺阳离子更易进入^[23]. 图4(c)是含 CMMIm-MMT 为7.5%的聚苯胺复合材料, 可以看到苯胺单体在离子液体改性的蒙脱土中聚合后 2θ 角继续向小角度方向偏移至 5.68° , 层间距变为1.507 nm, 这说明聚苯胺分子链已插入到离子液体/蒙脱土的层间, 形成插层型纳米复合导电材料.

2.4 MMT 对 PANI/CMMIm/MMT 纳米复合材料电导率的影响

MMT 是绝缘性物质, 但我们可以利用 CMMIm/MMT 的片层结构, 通过 PANI 与 CMMIm/MMT 的复合, 可制得具有较高电导率的

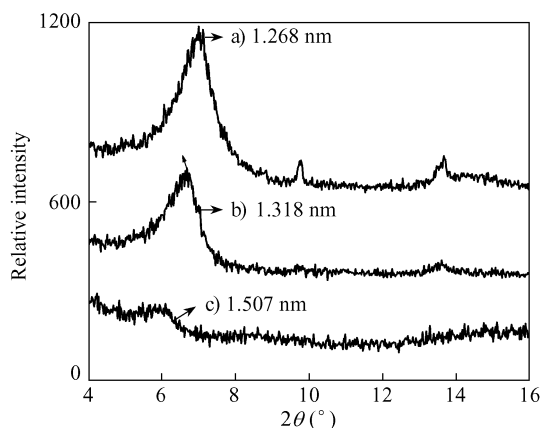


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Na-MMT (a), CMMIm-MMT (b) and PANI/7.5% (CMMIm/MMT) nano-composites (c)

纳米复合材料. 图 5 是 CMMIm/MMT 的用量与复合材料导电率的关系图, 由图可以看出, 蒙脱土含量为 7.5% 时复合材料电导率达最大值 0.3 S/cm. 当 CMMIm/MMT 用量小于 7.5% 时, 复合材料的电导率随 CMMIm/MMT 用量的增加而增加; 当大于 7.5% 时, 复合材料的电导率随 CMMIm/MMT 用量的增加而降低. CMMIm/MMT 对复合材料导电性的影响主要有两方面, 一方面由于 MMT 是绝缘的无机物, 它的片层结构会阻碍聚苯胺不同分子链之间的电子传输, 使电导率降低; 另一方面, MMT 的片层结构会使插层的聚苯胺高分子链形成共轭程度很高的伸展链构象, 因此会导致在平行于片层方向的导电性增强^[24]. 由图 4(c) 看到, PANI 插层 CMMIm/MMT 后衍射峰的尖锐程度明显下降, 说明部分 PANI 高分子链已插入到蒙脱土层间, 由于纳米 MMT 片层的限制作用, 降低了复合物中 PANI 分子链之间的相互作用, 使分子链上的自由电子离域性加强, 有利于电子在分子链上及链间的传输^[25,12]. 因此在这两方面的作用下, 当蒙脱土用量为 7.5% 时, PANI/CMMIm/MMT 复合材料的导电率达到了最高. 由此推测其插层过程如图 6 所示, 当 CMMIm-MMT 用量为 7.5% 时, MMT 的片层结构使插层的 PANI 高分子链高度取向 (图 6b), 因此导电性增强. 当 CMMIm-MMT 含量较少 (小于 7.5%) (图 6a), 即形成剥离型纳米复合材料时这种作用不太明显, 而超过 7.5% 时 (图 6c), 蒙脱土的绝缘性就会体现出来, 阻断聚合物的导电通路, 电导率相应降低.

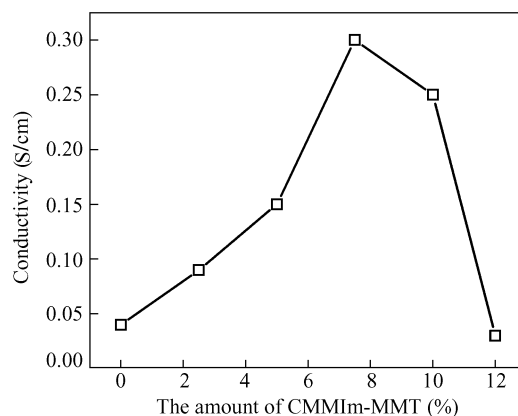


Fig. 5 Effect of the amount of CMMIm-MMT on the conductivity of PANI/CMMIm/MMT

2.5 聚苯胺/离子液体/蒙脱土纳米复合材料、聚苯胺/钠基蒙脱土复合材料与聚苯胺导电性能的比较

图 7 是聚苯胺/离子液体/蒙脱土复合材料、聚苯胺/钠基蒙脱土复合材料与聚苯胺电导率相互比较的示意图, 在相同的反应条件下聚苯胺/离子液体/蒙脱土纳米复合材料 (CMMIm/MMT 用量为 7.5%) 的电导率为 0.3 S/cm, 是聚苯胺/钠化蒙脱土复合材料 (0.12 S/cm) 的 2.5 倍, 聚苯胺 (0.04 S/cm) 的 7.5 倍. 由图 6(b) 可知, 离子液体阳离子插层 MMT 后层间距由 1.268 nm 增大到 1.318 nm, 这有利于苯胺阳离子的进一步插入, 经过硫酸铵氧化聚合后, MMT 层间距继续扩大到 1.507 nm, MMT 的片层结构会使插层的聚苯胺高分子链形成共轭程度很高的伸展链构象, 因此会导致在平行于片层方向的导电性增强, 由于 PANI 在 MMT 中均匀插层, PANI/Na-MMT 复合材料中聚苯胺分子链由原来的紧缩链构象转变为共轭程度较高的伸展链构象, 并且在聚合过程中少量单体从层间脱离出来后充当了纳米混合物的“导电桥”, 从而使复合材料的导电率提高^[24]. 此外, 离子液体的插入会导致 PANI/CMMIm/MMT 比 PANI/Na-MMT 电导率有所增加, 这可能是一方面咪唑阳离子与聚苯胺高分子链之间的排斥以及 MMT 片层的空间限制作用, 使 PANI 高分子链更倾向以伸展链方式排列, 有利于自由电子在链上离域性得到进一步提高; 另一方面, 离子液体本身具有一定的离子导电性, 纳米复合材料形成了离子-电子型混合导电材料, 从而提高了复合材料的导电性能.

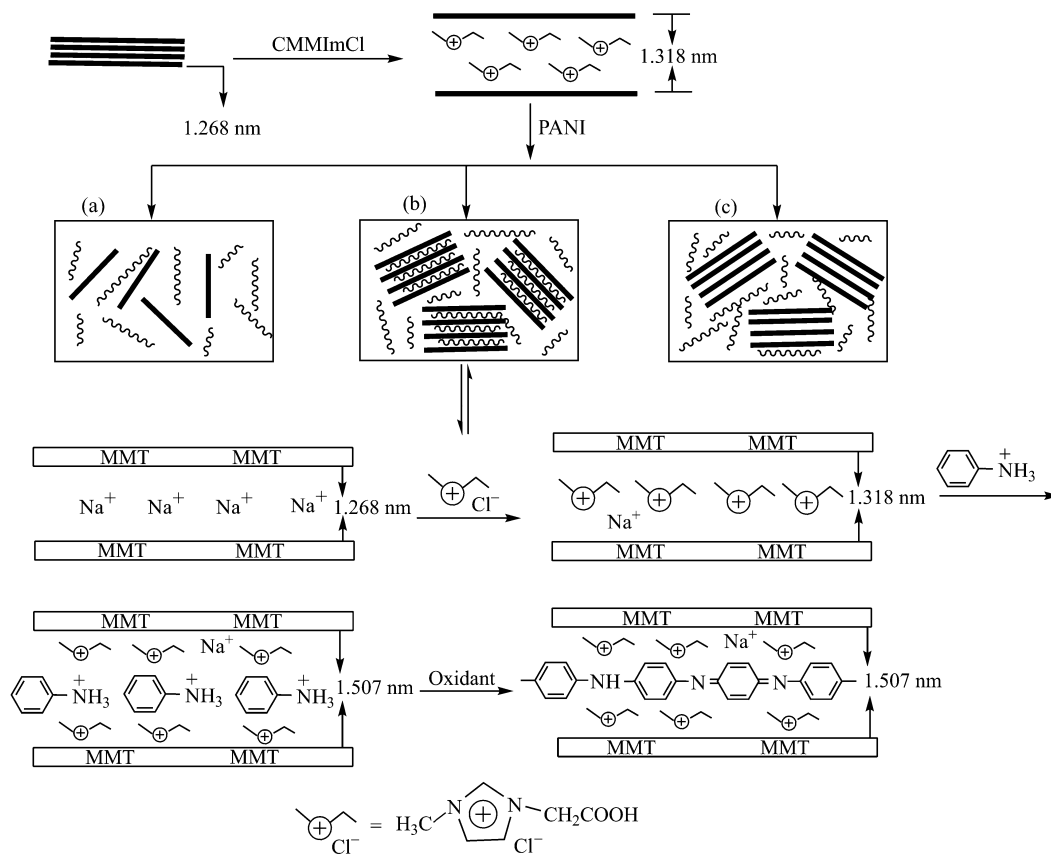


Fig. 6 The model of composites between PANI and CMMIm/MMT

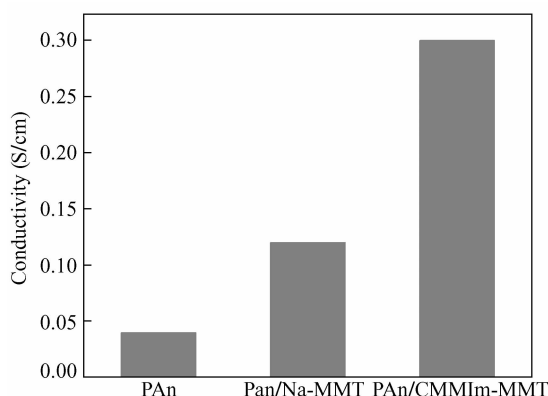


Fig. 7 The conductivity of PANI, PANI/Na-MMT and PANI/CMMIm/MMT

Reaction condition: $[\text{HCl}] = 1 \text{ mol/L}$, 0°C , 6 h ,
 $n[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]/n[\text{An}] = 1:1$, $m(\text{MMT})\% = 7.5\%$

2.6 复合材料的导电稳定性

本实验以盐酸作为掺杂剂合成聚苯胺及纳米复合材料,由于盐酸具有挥发性,所以随着时间的延长导电材料的电导率会逐渐下降.所制得的 PANI 与 PANI/CMMIm/MMT 样品在室温下放置其电导率随时间变化如表一所示.由表 1 数据可知,前 10 天复合材料与 PANI 的电导率都下降了

4%,第 30 天下降了 12%,到 50 天时下降了 20%.而 PANI 在第 30 天下降了 15%,50 天时下降了 25%,复合材料的导电稳定性优于聚苯胺.这说明复合导电材料尽管有盐酸的挥发,但是氯化 1-羧甲基-3-甲基咪唑离子液体插入蒙脱土中后也能提供一部分微弱的质子酸,使得复合材料的电导率稳定性有所提高.

Table 1 Effect of the time on the conductivity of PANI and PANI/CMMIm/MMT at room temperature

Time (day)		0	10	30	50
Conductivity (S/cm)	PANI	0.04	0.038	0.034	0.03
	PANI/CMMIm-MMT	0.3	0.288	0.264	0.24

3 结论

将氯化 1-羧甲基-3-甲基咪唑离子液体/蒙脱土与苯胺混合经过硫酸铵化学氧化制备了聚苯胺/离子液体/蒙脱土 (PANI/CMMIm/MMT) 纳米复合材料. FTIR 说明离子液体/蒙脱土与聚苯胺之间有一定的分子间相互作用; XRD 表明离子液体插入了钠化蒙脱土导致其衍射峰向小角方向移动,苯胺可以插入蒙脱土层间,经氧化聚合形成了

插层型纳米复合导电材料;TG 同样证明了离子液体与蒙脱土/聚苯胺形成了导电纳米复合材料. 制备的 PANI/CMMIm/MMT 纳米复合材料电导率较 PANI/Na-MMT 复合材料和 PANI 都有较大程度

的提高. 此外,由于 1-羧甲基-3-甲基咪唑离子液体提供了部分质子酸,可以一定程度弥补盐酸挥发导致的电导率下降的缺陷.

REFERENCES

- 1 Negi Y S, Adhyapak P V. J Macromol Sci Polym Rev, 2002, C42(1):35 ~ 53
- 2 Ray S S, Okamoto M. Prog Polym Sci, 2003, 28(11):1539 ~ 1641
- 3 Wu C G, Liu Y C, Hsu S S. Synth Met, 1999, 102(1-3):1268 ~ 1269
- 4 Gurunathan K, Trivedi D C. Mater Lett, 2000, 45(5):262 ~ 268
- 5 Xiao P, Xiao M, Liu P G, Gong K C. Carbon, 2000, 38(4):626 ~ 628
- 6 Kim B H, Jung J H, Kim J W, Choi H J, Joo J. Synth Met, 2001, 121(123):1311 ~ 1312
- 7 Yang S M, Chen K H. Synth Met, 2003, 135-136:51 ~ 52
- 8 Chen K H, Yang S M. Synth Met, 2003, 135-136:151 ~ 152
- 9 Lee D, Char K. Polym Degrad Stab, 2002, 75(3):555 ~ 560
- 10 Lv Wenhua(吕文华), Zhao Guangjie(赵广杰). Scientia Silvae Sinicae(林业科学), 2005, 41(12):181 ~ 188
- 11 Ge Mingliang(戈明亮), Xu Weibing(徐卫兵). Engineering Plastics Application(工程塑料应用), 2002, 30(5):58 ~ 61
- 12 Wu Q, Xue Z, Qi Z, Wang F. Polymer, 2000, 41(6):2029 ~ 2032
- 13 Lu J, Zhao X. Int J Mod Phys B, 2002, 16(17&18):2521 ~ 2527
- 14 Wang Liping(王利平), Wang Yunpu(王云普), Gao Jingmin(高敬民), Wang Youpeng(王有朋), Guo Xiaofang(郭小芳). New Chemical Materials(化工新型材料), 2005, 33(10):55 ~ 57
- 15 Kim J W, Kim G S, Choi H J, Suh M S, Shin M J, Jhon M S. Int J Mod Phys B, 2001, 15(6&7):657 ~ 664
- 16 Kim B H, Jung J H, Kim J W, Choi H J, Joo J. Synth Met, 2001, 117(123):115 ~ 118
- 17 Jia W, Segal E, Kornemandel D, Lamhot Y, Narkis M, Siegmman A. Synth Met, 2002, 128(1):115 ~ 120
- 18 Lu Jun(路军), Wang Baoxian(王宝祥), Zhao Xiaopeng(赵晓鹏). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 2005, (2):269 ~ 274
- 19 Orata D, Segor F. React Funct Polym, 2000, 43(3):305 ~ 314
- 20 Liu D F, Du X S, Meng Y Z. Mater Lett, 2006, 60:1847 ~ 1850
- 21 Li Q. T, Shi X H, Peng F, Guo J J, Deng S, He Y. J Org Chem, 2004, 69:3582 ~ 3585
- 22 Cao Y, Li S, Xue Z, Guo D. Synth Met, 1986, 16:305 ~ 309
- 23 Jiang Dianlu(蒋殿录), Weng Shuilang(翁永良), Tong Ruting(童汝亭). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学快报), 1999, 15(1):69 ~ 72
- 24 Wu Qiuju(吴秋菊), Xue Zhijian(薛志坚), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fosong(王佛松). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1999, (5):551 ~ 556
- 25 Lan T P, Kaviratna D, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1995, 7:2144 ~ 2150

PREPARATION AND CONDUCTIVE BEHAVIOR OF POLYANILINE/IONIC LIQUID/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

WANG Ze, XIONG Yubing, WANG Hong, WANG Rongmin, WANG Yunpu

(Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Institute of Polymer, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract Sodium montmorillonite (Na-MMT) was modified with 1-carboxymethyl-3-methylimidazolium chloride (CMMIm), then aniline monomers were inserted into CMMIm/MMT. Using ammonium persulfate and hydrochloric acid as oxidant and dopant, respectively, conductive polyaniline/ionic liquid/montmorillonite (PANI/CMMIm/MMT) nanocomposites were prepared by chemical oxidative polymerization of aniline (An) which was intercalated in the interlayer of MMT. PANI/CMMIm/MMT nanocomposites were characterized with the measurements of FTIR, XRD and TG. The experimental results indicated that the conductivity of PANI/CMMIm/MMT nanocomposites was 0.3 S/cm when the amount of CMMIm/MMT was 7.5%, the concentration of HCl was 1 mol/L, the mass ratio of PANI and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ was 1:1, the polymerization time and temperature were 6 h and 0°C, respectively. The conductivity of PANI/CMMIm/MMT nanocomposites was 2.5 times as high as that of PANI/Na-MMT and 7.5 times as high as that of PANI. The conducting stability of PANI/CMMIm/MMT nanocomposites is higher than that of PANI because the carboxyl of 1-carboxymethyl-3-methyl imidazolium chloride provided partial proton acid.

Keywords Polyaniline, Ionic liquids, Montmorillonite, Nanocomposites, Conductivity