

## 聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合材料的 合成及其协同电流变效应\*

路军 王宝祥 赵晓鹏\*\*

(西北工业大学电流变技术研究所 西安 710072)

**摘要** 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,通过 IR、XRD 及 TEM 对其结构进行了表征.观察发现聚 *N*-甲基苯胺插入蒙脱土层间后,蒙脱土片层间距由 0.96 nm 扩大至 1.34 nm.将其分散在甲基硅油中(20 wt%)配制成无水电流变液,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.实验表明在电场作用下聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合材料的电流变效应比聚苯胺、蒙脱土都有显著提高,在 3 kV/mm(DC, 74.5 s<sup>-1</sup>)时,剪切强度达 6.0 kPa;同时抗沉降性极好,静置 60 天沉淀率小于 3%.介电性能测试表明聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土纳米颗粒的介电常数和介电损耗较蒙脱土和聚 *N*-甲基苯胺明显提高,电导率也达到了最佳范围.

**关键词** 插层法, 聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土, 纳米复合材料, 电流变液

纳米复合材料因其独特的结构与性能而被誉为“21 世纪最有前途的材料”.一般认为纳米复合材料至少有一维尺寸小于 100 nm,由于其量子尺寸效应和大的比表面积以及强的界面相互作用,纳米复合材料表现出较强的协同效应,具有比一般宏观复合材料更为优异的力学、热学、电、磁和光学等性能<sup>[1]</sup>.近年来,有机/无机纳米复合材料由于其独特的性能引起了人们广泛关注,尤其是有机聚合物/层状粘土嵌入纳米复合材料因其制备简单、物理机械性能优越、来源广泛,被认为是最有应用前景的复合材料<sup>[2]</sup>,通过插层复合制备有机/无机纳米复合材料已成为材料科学研究的热点.在无机层状粘土中,蒙脱土(Montmorillonite, MMT)是应用最多的一种.它是一种天然矿物,每个结构单元的尺度为 1 nm 厚、长×宽为 100 nm×100 nm 的片层,层间通常靠吸附阳离子如 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等来维持电荷平衡.这些离子可与无机离子、有机分子、有机阳离子型表面活性剂和阳离子染料进行交换,使有机单体分子进入层间.自从 1987 年 Usuki<sup>[3]</sup>首次报道采用插层聚合法制备 PA6/Clay 混杂材料以来,对极性聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究已取得较大进展<sup>[4,5]</sup>.

电流变液(Electrorheological fluids, ERF)作为一种智能材料,通常是由高介电常数的微小颗粒

分散在低介电常数的绝缘液体中形成的悬浮体系.当对它施加外电场时,其粘度、剪切强度瞬间可以变化几个数量级,表现出类固体的性质,因而在阻尼器、驱动器、离合器、光学仪器、印刷等工业领域有广泛的应用前景,成为仿生智能科学的首选材料之一<sup>[6]</sup>.在过去的几十年间,电流变液材料的研制主要集中在无机氧化物和有机聚合物<sup>[7]</sup>.聚苯胺是最具应用前景的导电高聚物之一,在空气中具有良好的稳定性、特殊的掺杂机制、结构多样及较低成本等,作为电流变材料也受到广泛关注和研究<sup>[8]</sup>.*N*-甲基苯胺是苯胺的一个衍生物,为 *N*-烷基芳胺系列中的主要产品,是精细化工的重要中间体.由于聚 *N*-甲基苯胺

$$\left( \text{---} \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \left( \text{Me} \right) \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NMe} \text{---} \right)_n \right)$$

与聚苯胺有相似的电化学性质,其电导率可调,与聚苯胺相比,聚苯胺衍生物由于能提供更多的再修饰基团,所以它应比苯胺有更好的电化学活性,对开发新的电流变材料有特殊意义.

通常认为电流变效应是由于电场作用下悬浮颗粒的极化,导致颗粒间相互作用的增强,使流体流变性能发生改变<sup>[9]</sup>.材料的介电性质和极化状态是影响电流变效应的重要因素<sup>[10]</sup>.按照物理设计和化学设计的思想,本文从优化电流变材料的介电性能为出发点,并通过化学的方法予以实现,

\* 2004-02-02 收稿,2004-04-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 50272054)、国家杰出青年基金(基金号 50025207)及 863 计划(项目号 2001AA327130)资助项目; \*\* 通讯联系人

摸索出制备高性能电流变液的一条有效的途径<sup>[11~14]</sup>.文献[15]报道了聚苯胺/蒙脱土纳米复合材料的制备及电流变性能.为进一步研究该类复合材料的电流变行为,本文从材料的物理设计出发,综合考虑介电常数、电导率、介电损耗等对电流变效应的影响,利用插层聚合的方法制备了聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土(PNMA-MMT)纳米复合材料,测定了颗粒的介电性能,并研究了它的电流变行为.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器试剂

红外光谱由 EQUINOX55 型红外光谱分析仪,经 KBr 压片法测得. X-射线衍射谱由 Rigaku D/MAX/2400 X-射线衍射分析仪测得, CuK<sub>α</sub> 射线源,管电压 45 kV,管电流 80 mA. TEM 由日立 H-800 透射电子显微镜得到,加速电压 100 kV. 利用 WAYNE KERR-LCR4225 型自动检测仪测定材料粉末的介电性能. 电流变液的剪切强度及其与剪切速率、温度的关系由改装的 NXS-11A 旋转粘度计测量,转子外径与固定外筒内壁间距为  $(2.00 \pm 0.01)$  mm,剪切速率范围  $0 \sim 75 \text{ s}^{-1}$ ,测量中接入微安表测量电流变液的漏电流密度. 直流高压设备型号为 GYW-010 型,调节范围  $0 \sim 10 \text{ kV}$ . 在测量温度效应时,以石蜡油为介质,均匀加热固定外筒与转子间的测试样品,升温速率为  $1 \text{ K/min}$ .

*N*-甲基苯胺(分析纯,天津市登峰化学试剂厂),过硫酸铵(分析纯,西安化学试剂厂),盐酸(分析纯,西安市长安区化学试剂厂),氨水(分析纯,西安化学试剂厂);甲基硅油,(化学纯,上海化学试剂厂,  $\epsilon_f = 2.23$ ,  $\sigma = 10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ S/m}$ ,  $\rho = 0.9 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ ,  $\eta \approx 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ( $25^\circ\text{C}$ ));蒙脱土为工业品(张家口市清河化工厂),阳离子交换容量为  $80 \text{ meq/100 g}$ .

### 1.2 试样的制备

将  $10 \text{ g}$  蒙脱土分散到  $500 \text{ mL}$  去离子水中,  $80^\circ\text{C}$  搅拌  $2 \text{ h}$ , 然后加入  $2 \text{ mL}$  *N*-甲基苯胺和  $0.04 \text{ mol HCl}$ , 在  $80^\circ\text{C}$  继续搅拌  $6 \text{ h}$ , 用大量去离子水洗涤多次除去未插入的 *N*-甲基苯胺单体, 然后分散到  $500 \text{ mL}$  去离子水中,  $\text{HCl}$  调节 pH 值约为 2, 然后加入  $1.6 \text{ g}$  ( $0.007 \text{ mol}$ ) 过硫酸铵  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ , 在搅拌下室温聚合  $12 \text{ h}$ , 抽滤, 洗涤, 在  $\text{pH} = 10$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中浸泡数小时后抽滤、干燥得墨绿色粉末. 用研钵研成细粉即得聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土

纳米复合材料. 最后将得到的粉料以颗粒/甲基硅油重量比为  $20\%$  混合, 配制成一定浓度的电流变液, 用于性能测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合材料的结构表征

本文中使用的蒙脱土层间距约为  $0.96 \text{ nm}$ , 对插层前后的蒙脱土, 测定了 X-射线衍射图, 其结果示于图 1. 通过 Bragg 方程  $\lambda = 2d\sin\theta$  可计算出蒙脱土片层间距. 图 1(b) 为聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土插层复合物的 XRD 图谱, 由图中可看出  $d_{001}$  面的特征衍射峰发生了移动, 经计算可知其层间距为  $1.34 \text{ nm}$ , 比纯蒙脱土的层间距  $0.96 \text{ nm}$  扩大了  $0.38 \text{ nm}$ , 这是甲基苯胺单体在蒙脱土层间聚合的结果. 图 2 是 PNMA-MMT、PNMA 及 MMT 的红外光谱,  $1036 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1090 \text{ cm}^{-1}$  分别对应 MMT 的 Si—O 键伸缩振动吸收;  $1501 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1603 \text{ cm}^{-1}$  和  $1313 \text{ cm}^{-1}$  则分别对应 PNMA-MMT 颗粒中的 C=N 和 C—N 键伸缩振动吸收. 透射电镜结果表明 MMT-PNMA 复合材料的粒径约在  $30 \sim 100 \text{ nm}$  之间(图 3).

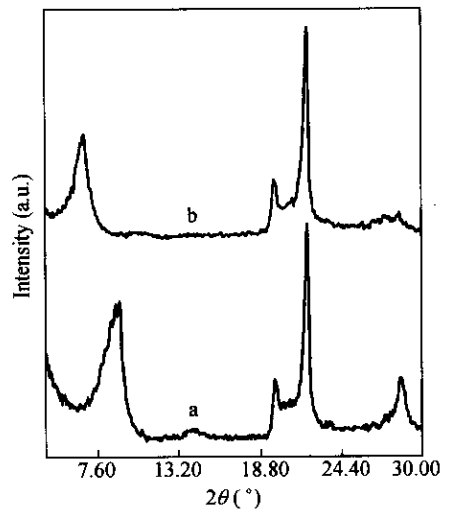


Fig. 1 XRD patterns of different materials  
a) MMT; b) PNMA-MMT

PNMA-MMT 纳米复合颗粒的合成先是 *N*-甲基苯胺与  $\text{HCl}$  成盐, 然后再经过两个步骤, 即单体的插入和单体在层间的聚合而成, 其示意图见图 4.

### 2.2 聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合颗粒的介电性能

电流变理论研究表明<sup>[9,16,17]</sup>, 颗粒介电常数与

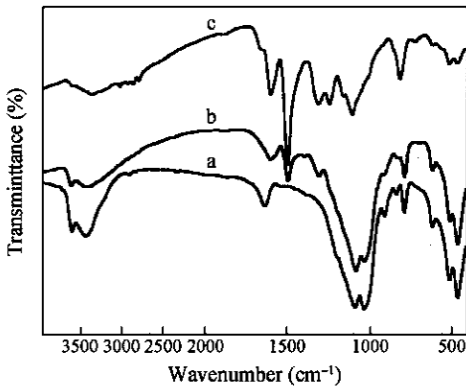


Fig.2 FT-IR spectra  
a) MMT; b) PNMA-MMT; c) PNMA

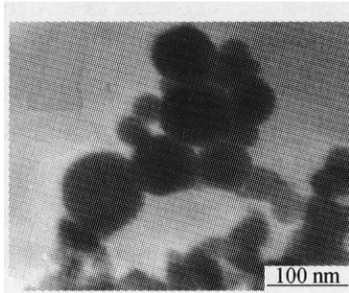


Fig.3 TEM of PNMA-MMT

极化程度有关,适宜的介电损耗和电导率对控制颗粒的极化速率和提高颗粒间作用力的稳定性、获得高的电流变效应起主要作用.经过对 PNMA-MMT 纳米复合材料的介电常数、介电损耗和电导率等参数的测试(表 1),可以清晰的看出在蒙脱土层间插入聚 *N*-甲基苯胺后,介电性能发生了较大的变化.在 1000 Hz、20℃时,聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合颗粒的介电常数为 56.1,而相同条件下的蒙脱土和聚 *N*-甲基苯胺分别为 28.2 和 15.0,比蒙脱土提高了约 2.0 倍,比聚 *N*-甲基苯胺提高了近 3.7 倍.同时聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合颗粒和聚 *N*-甲基苯胺的介电损耗分别为 0.95 和 0.6,显然这是由于聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土复合颗粒是一种纳米插层的复合材料.*N*-甲基苯胺单体在蒙脱土层间插层聚合,蒙脱土的层间距由 0.96 nm 扩大到 1.34 nm,纳米插层复合产生了较强的纳米协同效应,使介电性能明显变化.另外由于蒙脱土层状硅酸盐层间有限纳米空间限制,聚 *N*-甲基苯胺只能以比较伸展的链构象存在,其结果是电子离域更趋完全,从而在宏观上表现出高的介电性能<sup>[4]</sup>.

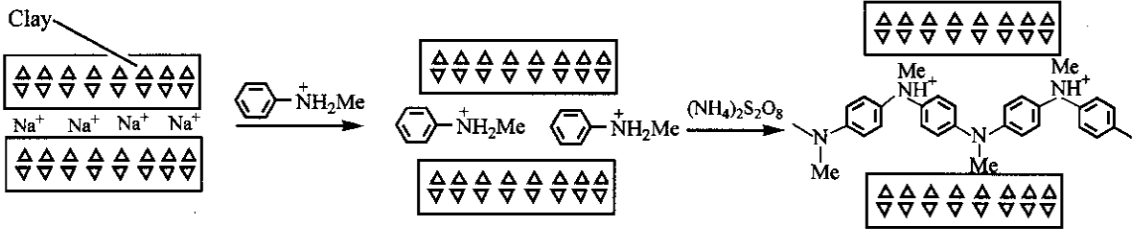


Fig.4 Scheme of the preparation of PNMA-MMT nanocomposite

Table 1 The dielectric data of PNMA, MMT and PNMA-MMT particles ( $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Samples	$\epsilon_p$			$\sigma_p (\times 10^{-7} \text{ S/m})$			$\tan \delta$		
	$\omega = 100 \text{ Hz}$	1 kHz	10 kHz	$\omega = 100 \text{ Hz}$	1 kHz	10 kHz	$\omega = 100 \text{ Hz}$	1 kHz	10 kHz
PNMA-MMT	90.3	56.1	42.0	13.3	32.42	110.3	2.70	0.95	0.46
PNMA	21.0	13.0	9.6	2.70	8.07	7.10	2.32	0.60	0.21
MMT	61.5	28.2	16.9	7.89	13.80	39.3	2.20	0.84	0.40

2.3 聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合材料电流变液的力学、流变学特性

图 5 给出了聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合微粒分散到甲基硅油中(重量比 20%)得到的电流变液随直流电场强度的变化曲线( $5 \text{ s}^{-1}$ ,  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),可见其剪切强度比纯聚 *N*-甲基苯胺和蒙脱土的电流变液均有较大幅度的提高,在直流电场 3 kV/mm,剪切速率  $5 \text{ s}^{-1}$ 时,剪切强度为 2.52 kPa.而在

相同条件下,纯聚 *N*-甲基苯胺和蒙脱土电流变液的剪切强度分别为 1.4 kPa 和 0.98 kPa,仅为聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合材料电流变液的 55% 和 39%.其原因是在蒙脱土层间插入聚 *N*-甲基苯胺后,介电常数和电导率较蒙脱土和聚 *N*-甲基苯胺都有很大程度的提高,同时电导率也达到了最佳范围,使其出现了较大的协同效应,表现出较强的电流变效应.此外,聚 *N*-甲基苯胺/蒙脱土纳米

复合微粒电流变液的漏电流密度小于  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $E = 3 \text{ kV}/\text{mm}$ ).

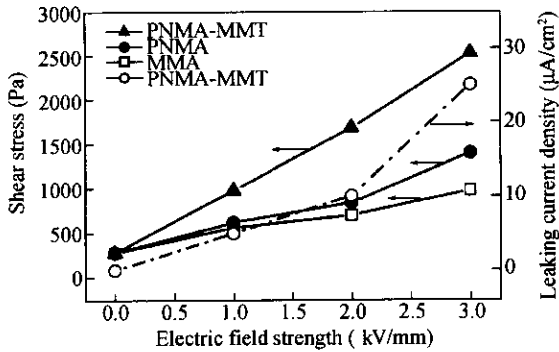


Fig. 5 The shear stress versus electric field intensity curve ( $5 \text{ s}^{-1}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

图 6 是 PNMA-MMT 纳米复合材料电流变液在未加电场和施加电场后的剪切应力与剪切速率的关系曲线.可以看出,在加电场后表现出明显的 Bingham 流体特性,流体的剪切应力随剪切速率的增加而增加,且变化趋势与零场值 (Newton 型流体) 基本平行.在  $3 \text{ kV}/\text{mm}$  (DC) 时的剪切应力达  $6.0 \text{ kPa}$  (剪切速率为  $74.5 \text{ s}^{-1}$ ).图 7 是电流变液在未加电场和施加电场后的表观粘度随剪切速率的变化关系,可见加电场后流体的粘度有很大的提高,且随剪切速率的增加而递减.

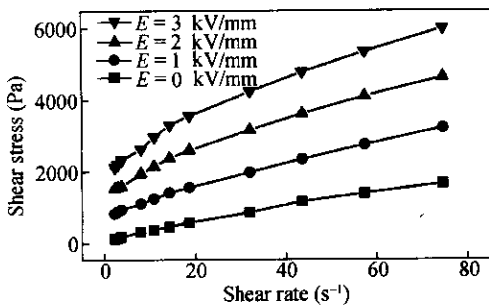


Fig. 6 Shear stress of ERF as a function of shear rate at the different electric field

### 2.4 聚 N-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合材料电流变液的温度效应

图 8 是在  $2 \text{ kV}/\text{mm}$  (DC), 剪切速率为  $1.61 \text{ s}^{-1}$  时, PNMA-MMT 电流变液的剪切应力随温度的变化关系.可见随着温度的升高,剪切应力 ( $\tau$ ) 逐渐增大,当温度达到约  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\tau$  达到最大,此后  $\tau$  随着温度的升高而下降,在  $10 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$  的温度范围内剪切应变化仅为  $13.3\%$ .而 MMT 电流变液随着温度的升高,其剪切应力逐渐下降,性

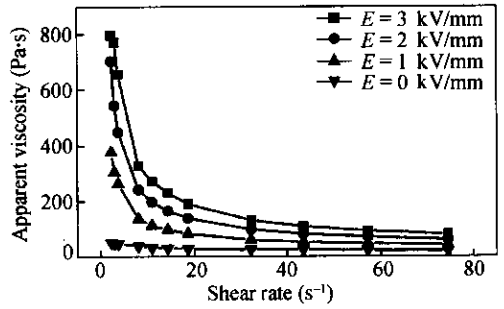


Fig. 7 The appear viscosity of ERF as a function of shear rates at the different electric field

能开始恶化;同时实验中发现随着温度的升高,漏电流密度迅速增大.一般来说,温度对电流变效应的影响有两个因素,一是温度对颗粒极化强度的影响,温度升高能降低电场诱导极化的活化能,使颗粒间的极化能力增加;另一方面是温度对颗粒热运动的影响,即布朗运动不利于颗粒成链,电流变效应减弱,漏电流密度增大.温度的改变对电流变效应强弱的影响取决于上述二个因素综合作用的结果.

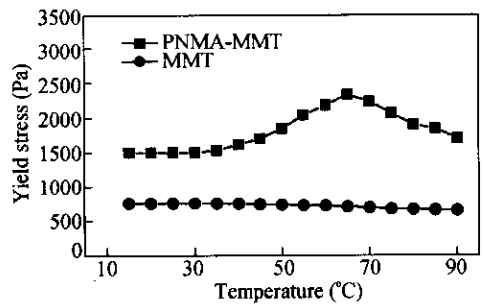


Fig. 8 The curve of shear stress of PNMA-MMT nanocomposite ERF versus temperature

### 2.5 聚 N-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合材料的沉降性

抗沉降性能的优劣是电流变材料能否商品化应用的因素之一<sup>[18]</sup>.电流变液的性能随着颗粒相的沉降加剧而表现出急剧下降,通常采取控制分散相粉末的粒度、制备空心或多孔颗粒、选择密度相近的基液、添加表面活性剂等措施来实现.由于聚 N-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合材料粒径小,且聚 N-甲基苯胺具有较低的密度而使聚 N-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合材料能够很好的分散在基液中.图 9 给出聚 N-甲基苯胺/蒙脱土纳米复合材料电流变液的沉淀率与静置时间关系的示意图,可见放置 60 天后沉降仅为  $3\%$ ,几乎不沉降.

综上所述,用插层聚合法制备了聚 N-甲基苯

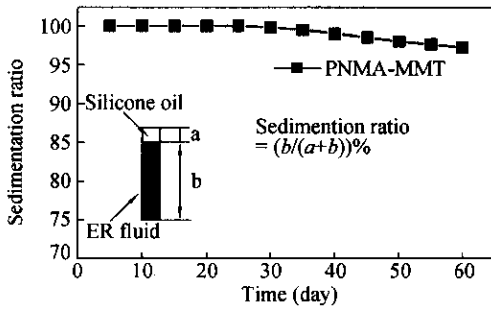


Fig. 9 The sedimentation ratio of PNMA-MMT nanocomposite ERF versus time

胺/蒙脱土复合材料, X-射线衍射及 TEM 表明其为纳米复合结构, 蒙脱土的层间距扩大了 0.38 nm, 复合材料颗粒的粒径约在 30 ~ 100 nm 之间。

聚 *N*-甲基苯胺插入蒙脱土层后, 在 1000 Hz、20℃ 时, 介电常数比蒙脱土提高了约 2.0 倍, 比聚 *N*-甲基苯胺提高了近 3.7 倍; 电导率也达到了最佳范围, 同时介电损耗也有一定的提高。将 PNMA-MMT 颗粒与甲基硅油按颗粒/硅油重量比 20% 配制成电流变液。在 DC、3 kV/mm 时动态剪切应力可达 6.0 kPa ( $74.5 \text{ s}^{-1}$ ), 出现了较大的协同效应, 表现出较强的电流变效应; 漏电流密度小于  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 零场粘度为  $226 \text{ Pa}\cdot\text{S}$ 。PNMA-MMT 纳米复合材料的温度效应较蒙脱土电流变液有较大改善, 其剪切应力在 10 ~ 90℃ 的范围内随温度变化不大。放置 60 天后沉降仅为 3%, 几乎不沉降。

## REFERENCES

- Whiteside G M, Mathias T P, Seto C T. *Science*, 1991, 254: 1312 ~ 1319
- Yano K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. *J Polym Sci, A: Polym Chem*, 1993, 31: 2493 ~ 2498
- Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A. *Polym Prepr*, 1987, 28: 447 ~ 448
- Wu Qiuju (吴秋菊), Xue Zhijian (薛志坚), Qi Zongneng (漆宗能), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1999, (5): 551 ~ 556
- Kawasumi M, Hasegawa N, Kurauchi T, Kamigaito O. *Macromolecules*, 1997, 30: 6333 ~ 6338
- Couter S P, Weiss K D, Calson J D. *J Intelligent Material System and Structure*, 1993, 4: 248 ~ 260
- Block H, Rattray P. *Recent Development in Electrorheology*. In: Havelka K O, Filisko F E, eds. *Progress in Electrorheology*. New York: Plenum Press, 1995. 19 ~ 20
- Choi H J, Kim J W, Suh M S, Shin M J, To K. *Int J Mod Phys B*, 2001, 15(6-7): 649 ~ 656
- Halsey T C, Martin J E, Adolf D. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 1519 ~ 1522
- Wu C W, Conrad H. *Phys Rev E*, 1997, 56: 5789 ~ 5797
- Zhao X P, Duan X. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 251 (2): 376 ~ 380
- Wang B X, Zhao X P. *J Mater Chem*, 2002, 12: 1865 ~ 1869
- Zhao X P, Yin J B. *Chem Mater*, 2002, 14: 2258 ~ 2263
- Zhao X P, Yin J B, Xiang L Q, Zhao Q. *J Mater Sci*, 2002, 37: 2569 ~ 2573
- Lu J, Zhao X P. *J Mater Res*, 2002, 17 (6): 1513 ~ 1519
- Davis L C. *J Appl Phys*, 1993, 72(4): 1334 ~ 1349
- Hao T, Kawai A, Ikazaki F. *The role of interfacial polarization in the electrorheological*. In: Nakano M, Koyama K, eds. *Proc of the Sixth International Conference on ERF, MR Suspension and Their Applications*. Singapore: World Scientific, 1998. 106 ~ 114
- ZHAO Xiaopeng (赵晓鹏), Luo Chunrong (罗春荣), Zhou Benlian (周本廉). *Mater Rev (材料导报)*, 1993, 17(3): 12 ~ 16

## THE ELECTORRHEOLOGICAL BEHAVIOR OF POLY-*N*-METHYLANILINE-MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

LU Jun, WANG Baoxiang, ZHAO Xiaopeng

(*Institute of Electrorheological Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*)

**Abstract** Poly-*N*-methylaniline/montmorillonite nanocomposite (PNMA-MMT) particles with high dielectric constant and suitable conductivity were prepared by an intercalating polymerization method and characterized by IR, XRD and TEM, respectively. The structure analysis showed that the layer spacing of MMT was swelled from 0.96 nm to 1.34 nm and the diameter of PNMA-MMT particles was about 30 ~ 100 nm. The electrorheological (ER) properties of the suspensions of PNMA-MMT particles in silicone oil (20 wt%) were investigated under DC electric fields. It was found that the mechanic performance of PNMA-MMT ER fluids displays a notable ER effect under DC current field. The shear stress of PNMA-MMT ER fluid was 6.0 kPa ( $E = 3 \text{ kV/mm}, 74.5 \text{ s}^{-1}$ ), which was 3.6 times as high as that of the ER fluid at zero field. Furthermore, the sedimentation ratio of PNMA-MMT ER fluid was about 97% after 60 days. The dielectric constant and the dielectric loss tangent of PNMA-MMT nanocomposites were higher than those of the two components, PNMA and MMT. It is apparent that the notable ER effect of PNMA-MMT ER fluid was attributed to the prominent dielectric property of the poly-*N*-methylaniline-montmorillonite nanocomposite particles.

**Key words** Intercalation, PNMA-montmorillonite, Nanocomposite, Electrorheological fluid