

·研究简报·

PI/PANI 复合材料的制备与表征^{*}

李青山^{**} 周光举 郭晓峰

(亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室 燕山大学材料科学与工程学院高分子材料系 秦皇岛 066004)

摘 要 以纳米聚苯胺为电磁波的吸收剂,高强度、耐高温的聚酰亚胺为基体设计与制备了高强度、耐热、质轻、薄和吸收宽的新型纳米复合吸波材料.利用微乳液法,以十二烷基苯磺酸(DBSA)为乳化剂和掺杂剂,以过硫酸铵(APS)为氧化剂合成了纳米级聚苯胺(PANI).在此基础上,以 PANI 的 NMP 溶液为均苯四甲酸二酐(PMDA)与 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)的聚合场所,室温下,原位聚合出 PANI/聚酰胺酸(PAA)复合材料,再经过亚胺化制备出了 PANI/PI 复合材料.利用 XRD 表征了聚合物的结晶形态.红外光谱表征了中间体和聚合物.利用场发射扫描电镜发现 PANI/PI 复合材料呈现海岛结构,PANI 像岛屿一样分散在 PI 的连续相中,两种材料复合并没有破坏各自的结晶形态.利用数字电桥和自制电极表征了不同含量复合材料的损耗性能,当聚苯胺加到 3.4% 以上时,复合材料的损耗因数提高了,并且随着频率的增大损耗因数直线增大.

关键词 聚苯胺,聚酰亚胺,原位聚合,复合材料,吸波材料

随着电磁环境、电磁辐射的日益恶化,军事科技的飞速发展,民品与国防现代化对高性能电磁防护材料的需求日益高涨^[1~4].有关电磁辐射带来的危害已经受到高度重视.目前对吸波材料的研究多集中在吸收剂的研究方面,而忽略了对轻质高强度载体的研究.因此,本文提出以纳米聚苯胺^[5]为电磁波的吸收剂,以高强度、耐高温的聚酰亚胺^[6~8]为基体设计与制备了高强度、耐热、质轻、薄和吸收宽的新型纳米复合吸波材料.

1 原料

聚苯胺(PANI),自制;均苯四甲酸二酐(PMDA),青岛奥鑫化工有限公司;4,4'-二氨基二苯醚(ODA),北京波米科技有限公司;N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),天津市科密欧化学试剂有限公司.

2 表征方法

压片法,利用 E55 + FRA106 型傅立叶红外/拉曼光谱仪对其进行红外吸收光谱表征.

利用德国 Netzsch 公司 STA449C 综合热分析仪对固化体系进行热分析.热分析条件为 Ar 气氛,升温速率 10 K/min,温度范围为 50 ~ 800℃.测定加热过程中,各种薄膜的热重量损失及能量变化.

使用铜靶 CuK α ,操作条件为 $2\theta = 1^\circ \sim 50^\circ$,每

0.05°扫描 1 次,每次扫描停留 2 s,以观察材料的结晶形态.

使用冷场发射扫描电镜 S4800-I,工作电压为 3 kV,进行表面形貌观察、粒度测量.

电磁常数测试,采用精密数字电桥,电极自制,测试频率范围为 2 ~ 300 MHz,采用国标 GB 1409-88,模具自制.

3 原位聚合 PI/PANI 纳米复合材料

采用阴离子表面活性剂 DBSA 作为乳化剂,(NH₄)₂S₂O₈ 作为引发剂, $n(\text{DBSA}) : n(\text{ANI}) : n(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1 : 1 : 2$,体系温度为 20℃,引发剂 (NH₄)₂S₂O₈ 与单体的滴加速度为 1 滴/3 s,反应聚合 4 h,反应完全后用无水乙醇破乳,真空抽滤,60℃真空干燥 12 h,备用.

微乳液聚合制备的聚苯胺干燥后,研磨成细粉加入到定量的 NMP,慢慢加入并搅拌,出现沉淀后,超声震荡,直到溶液达到饱和.

量取定量的聚苯胺饱和溶液,加到反应釜内,再加入 NMP 到 40 mL,称取 2.00 g ODA,加到反应釜内,室温电磁搅拌 10 min 后,称取 2.22 g PMDA,缓慢的加到反应釜内,每加 1 次,停 1 min 保持固含量不超过 15%,加料完毕后继续搅拌 4 ~ 6 h.

取定量的混合液,滴到处理过的玻璃板上,流

^{*} 2009-05-11 收稿,2009-07-01 修稿;河北发展与改革委员会产业化基金(基金号第 051902 号)、河北省教育厅重点项目(项目号 ZH2006019);^{**} 通讯联系人,E-mail: qsl@ysu.edu.cn

涎成—均匀的薄膜,放到烘箱中,加热,按 DSC 分析结果 $80^{\circ}\text{C} + 60\text{ min}$, $100^{\circ}\text{C} + 30\text{ min}$, $150^{\circ}\text{C} + 30\text{ min}$, $200^{\circ}\text{C} + 30\text{ min}$, $250^{\circ}\text{C} + 30\text{ min}$, 进行亚胺化,亚胺化结束后取出玻璃板在热的去离子水中用小刀轻轻刮下薄膜晾干,得到绿色透明的薄膜.

4 结果

4.1 复合薄膜的 FTIR 分析 亚胺化结束后取出玻璃板在热的去离子水中用小刀轻轻刮下薄膜晾干,得到透明的淡绿色的薄膜做 FTIR 分析如图 1.

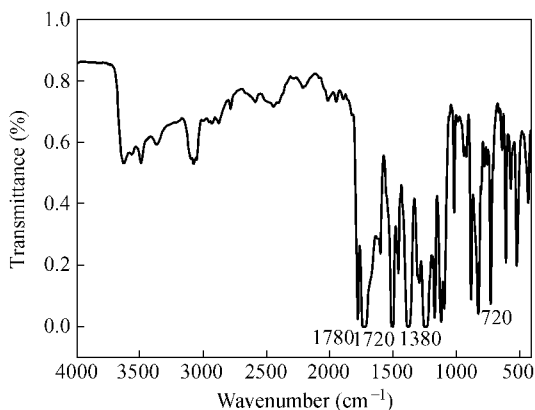
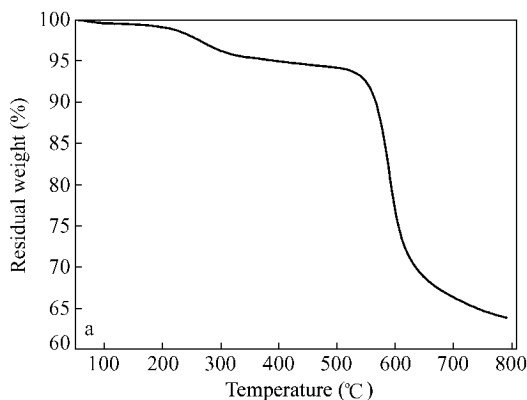


Fig. 1 FTIR spectrum of PI/PANI



在 1780 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 吸收峰代表的亚胺环上 $\text{C}=\text{O}$ 平面与非平面的振动吸收, 1380 cm^{-1} 代表的是酰亚胺环上 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 伸缩振动吸收, 720 cm^{-1} 代表的是酰亚胺环上 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收, 而吸收位置 1650 cm^{-1} 代表了 CONH 中 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收和 1550 cm^{-1} 分别代表 CONH 中 $\text{C}-\text{NH}$ 的振动吸收变得非常弱. 通过红外分析可得, 原位聚合 PANI/PI 复合材料是可行的.

4.2 复合薄膜的热分析 PI/PANI 纳米复合膜, 清洗干净后做热分析, 其热失重如图 2.

从图 2(a) 上可以看出, 复合膜在整个热过程中, 有两次明显的热失重, 第一次 $200 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 之间, 重量损失了 4.78% ; 第二次是 $500 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 之间, 重量损失了 28.85% . 由复合膜的 DSC 谱图 (b) 可知 $260 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 有明显的吸热峰, $540 \sim 670^{\circ}\text{C}$ 有 3 个明显的吸热峰, 从而可以确定这两次热失重确切范围为 $260 \sim 350^{\circ}\text{C}$, $540 \sim 670^{\circ}\text{C}$.

4.3 结晶性能研究 由图 3 可见, 约 22.4° 、 24.4° 和 26.2° 出现 3 个峰, 这是因于跨链 d 间距的 PI 微晶. 在 $2\theta = 15.5^{\circ}$ 出现了较弱的低角度衍

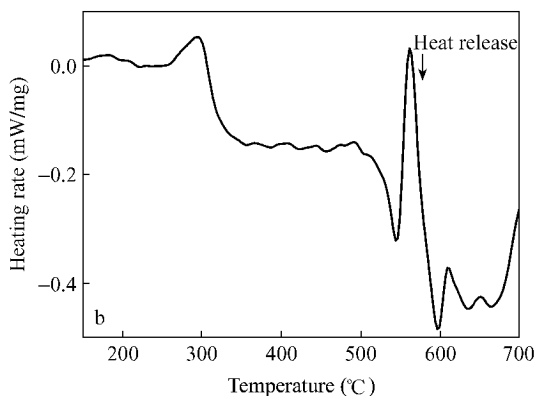


Fig. 2 Thermal analysis of PI/PANI (Ar, 10 K/min)

a) TG ; b) DSC

射峰, 这是因为复合材料中聚苯胺的含量低的缘故, 使聚苯胺骨架之间由于 DBSA 烷基支链隔离作用而存在的层状结构衍射峰变得很弱.

4.4 复合材料的形貌分析 利用场发射扫描电镜来观察复合材料的微观形貌, 图 4(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f) 分别为复合材料放大不同倍数的照片.

从图 4(a)、4(b) 可以看到, 复合材料表面非常平滑, 从图 4(c) 可以看到复合薄膜分成两相, 一是纯 PI 相, 一是掺杂态 PANI 相, 两相分界明显, 由于 PANI 含量低形成了海岛结构. 当放大

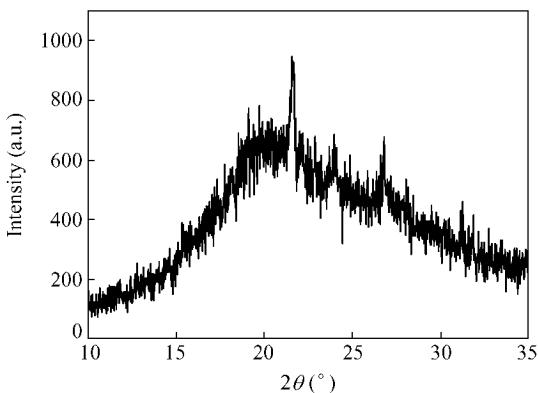


Fig. 3 XRD spectrum of PI/PANI

了 2×10^4 倍后如图 4(d), 可以看到掺杂态 PANI 相中成细粉颗粒状, 为 PANI 的聚集体, 放大了 8×10^4 倍后如图 4(e), 掺杂态 PANI 相已清晰的看到大小在 50 nm 的掺杂态 PANI 聚集体. 原位聚合

PI/PANI 复合材料, 聚合过程中, 聚苯胺仍保持了原有的形态, 说明原位聚合 PANI/PI 过程中, PANI 对 PI 影响不大.

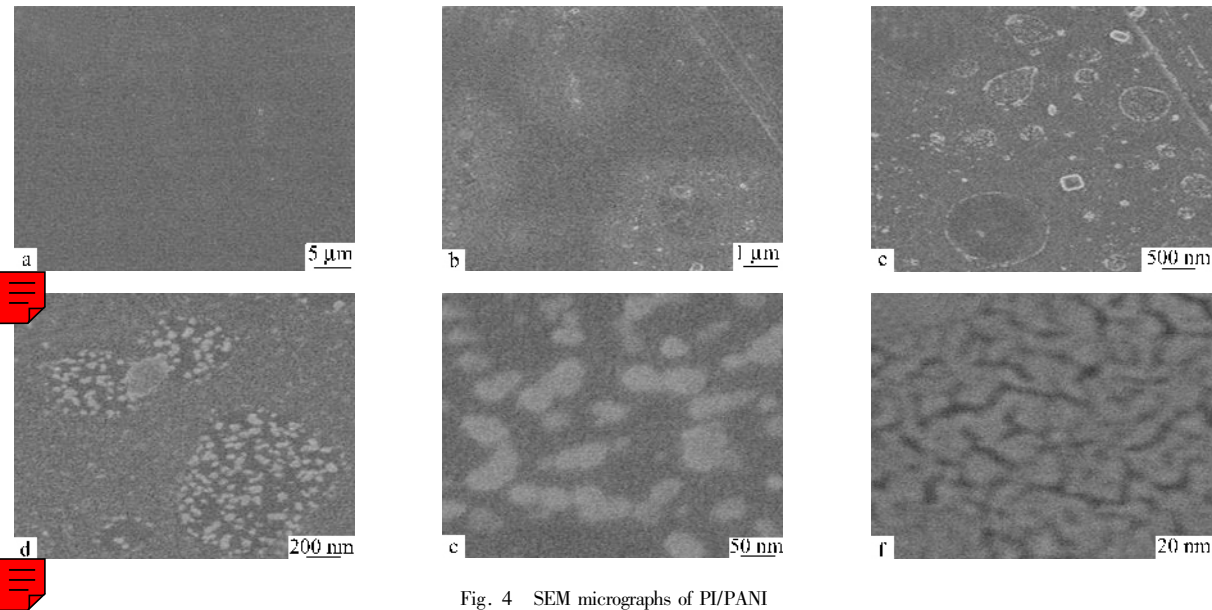


Fig. 4 SEM micrographs of PI/PANI
a) 1.00 K; b) 3.500 K; c) 10.0 K; d) 20.0 K; e) 90.0 K; f) 200.0 K

4.5 复合材料吸波性能研究 量取一定量的聚苯胺饱和溶液, 加到反应釜内, 再加入 NMP 到 40 mL, 称取 2.00 g ODA, 加到反应釜内, 室温电磁搅拌 10 min 后, 称取 2.22 g PMDA, 缓慢的加到反应釜内, 每加 1 次, 停 1 min 保持固含量不超过 15%, 加料完毕后继续搅拌 4 ~ 6 h. 按此工艺, 合成出不同含量的 PI/PANI 复合材料, PANI 的浓度分别为 0%、1.7%、3.4%、5.1%、6.8% (质量分数).

图 5 分别是不同含量的 PI/PANI 复合膜的 $\tan\delta$ 随频率变化的谱图, 从图 5(a)、(b) 可以看出聚苯胺的含量 1.7% 时, 复合膜的 $\tan\delta$ 与空白膜的 $\tan\delta$ 非常相似, 这说明在该含量的复合膜的吸波性能没有得到大幅度的改变. 当含量达到 3.4% 以上时如图 5(c)、如图 5(d)、如图 5(e) 所示, $\tan\delta$ 随这频率的增大而增大, 与空白样比较有明显的差别. 这也说明了, 当聚苯胺加到 3.4% 以上时, 提高了复合材料的损耗因数, 并且随着频率的增大损耗因数直线增大.

5 结论

PI 与 PANI 复合提高了 PANI 相的耐热性, 分

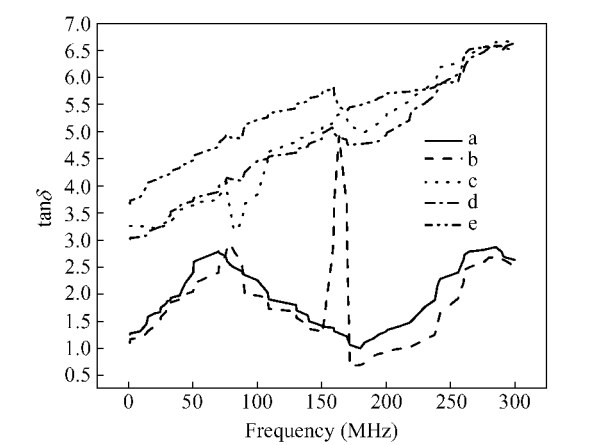


Fig. 5 Relationship of $\tan\delta$ versus frequency on different contents of PI/PANI
a) 0%; b) 1.7%; c) 3.4%; d) 5.1%; e) 6.8%

解温度提高了 10℃. 衍射表明复合材料的跨链 d 间距的 PI 微晶仍然存在. PANI 在 $2\theta = 15.5^\circ$ 的低角度衍射峰由于含量低的缘故变得很弱. 复合材料形成了海岛结构, PI 为连续相. 当聚苯胺加到 3.4% 以上时, 复合材料的损耗因数提高了, 并且随着频率的增大损耗因数直线增大.

REFERENCES

- 1 Shukla S, Seal S, Akesson J. *Applied Surface Science*, 2001, 181(1) 35 ~ 50
- 2 Shin J Y, Oh J H. *Transactions on Magnetics*, 2003, 29(6) 3437 ~ 3439
- 3 Aiyar R, C P R. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2005, 23(5) 321 ~ 323
- 4 Varadan V V, Ro R, Varadan V K. *Range Radio Science*, 2004, 29(1) 9 ~ 22
- 5 Wang Lixiang(王利祥), Wang Fosong(王佛松). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 1990, 7(5) 30 ~ 35
- 6 Jeevananda T, Seetharamu S, Saravanan S. *Synthetic Metals*, 2004, 140(3) 247 ~ 260
- 7 Pryde C A. *J Polym, Part A Polymer Chem*, 2006, 27(7) 711 ~ 754
- 8 Lim K T, Subban G H, Hwang H S. *Rapid Commun*, 2005, 26(7) 1779 ~ 1783

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYIMIDE/POLYANILINE COMPOSITES

LI Qingshan, ZHOU Guangju, GUO Xiaofeng

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Department of Polymer Materials Science,
Engineering College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004)

Abstract Polyimide(PI)/polyaniline (PANI) nanocomposites were prepared as a electromagnetic wave absorption material. Nano-PANI was synthesized with DBSA as the emulsifier and doping agent and APS as oxidant by a micro-emulsion method. On this basis, PAA/PANI composites were synthesized in NMP saturated solutions of PANI at room temperature, then PI/PANI composites were prepared through imidization. The crystallization of polymers was characterized by XRD, the intermediate and polymer were also characterized by FTIR spectroscopy. It was found that the PAN component spread as nano-sized islands in the PI matrix, and the two polymers retained their individual crystal structure in the composites. The loss performance of the composites was characterized by using a digital bridge and self-made electrodes. When the content of PANI was up to 3.4 wt%, the dissipation factor of composites was obviously high than that of PI and increased proportional to frequency.

Keywords PANI, PI, *in situ* Polymerization, Composite, Absorbing material