

聚苯胺/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯复合材料伸长过程中的导电性变化*

马永梅 刘小武 过俊石 谢洪泉

(华中理工大学化学系 武汉 430074)

摘要 以简化物理模型为基础,用实测电流与理论电流之比来研究导电橡胶伸长中电导率的变化,并建立相应测试方法.聚苯胺(PAn)/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的复合物用现场乳液聚合法制备.此复合物可熔融加工(MP)和溶液加工(SP).SSP样为SP样用间甲酚二次掺杂处理制得.对PAn质量分数为11.0%的复合物进行电导率随伸长变化测试结果表明:MP样随伸长增加其电导率显著提高,在伸长率为450%时,其电导率是初始值(σ_0)的15.6倍;SP样在伸长过程中电导率随伸长而增加,在伸长率为500%时,其电导率是 σ_0 的5.2倍;而SSP样在整个伸长过程中电导率变化较小, $\sigma_0 < \sigma < 2\sigma_0$.可从复合物的聚集态结构解释以上现象.SSP样在导电组分的含量接近逾渗域值时电导率随伸长迅速下降.而当导电组分含量高于逾渗域值时电导率随伸长表现出小的变化并具规律性,此规律性可用 $\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 + \frac{k}{a + bk^2}$ 经验公式来表达(a, b 为与含量相关的常数).此结果是由于SSP样中导电组分在二次掺杂过程中分子链间存在弱相互作用而自行组成导电网络.

关键词 导电橡胶,伸长,电导率,复合材料

导电橡胶一般可分为二类:一种是橡胶基材中混入高导电性的金属或碳黑粒子、微细纤维而获得;另一种是结构导电聚合物与橡胶的复合物.对前者已研究较多,而后者虽然起步较晚,由于其复合方法的多样性和方便,特别是可能达到基材与导电组分之间的分子水平的复合而受到重视^[1].填料型导电橡胶,由于填料的分散性对加工条件的依赖性大,使其制品的伸长与电导率的关系规律性和重复性差,有关这方面的研究颇少^[2].由聚吡咯粒子制备的导电复合橡胶的电导率对形变敏感^[3],但对导电橡胶的伸长与电导率变化的测试方法及系统研究鲜见报道.我们最近研究成功使聚合复合一步化制备聚苯胺(PAn)导电复合物的方法,即现场乳液聚合法,并制备了PAn/聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)复合物^[4].此复合物可热塑成型和溶液成型.用能改善导电聚合物的导电性的二次掺杂方法^[5]对溶液成型膜进行处理.通过上述三种加工途径所得的复合物具有不同的逾渗行为和断面形貌,表明此三种复合物具有不同的导电组分的聚集态结构.本文在建立导电橡胶的电导率与伸长关系变化的测试原理及方法的基础上,对上述三种样品进行测试,得到一些有意义的结果.

1 实验部分

1.1 物理模型基础

导电橡胶的截面积为 S ,长度为 l ,电导率为 σ .在伸长过程中 l 与 S 均发生变化.由

于橡胶在伸长形变过程中体积变化率为 10^{-4} ^[6], 假设体积不变为 Z . 根据电阻、电流、电压的关系可得到:

$$I = \frac{\sigma \times V \times Z}{l^2} \quad (V \text{ 为试样端电压, } I \text{ 为电流}) \quad (1)$$

在样品两端设定恒电压时, 若设定电导率不变, 则电流 I 只与 l 的平方成倒数关系. 以起始电流 I_0 为归一化标准, 则

$$\frac{I'}{I_0} = \left(\frac{\sigma \times V \times Z}{l^2} \right) / \left(\frac{\sigma \times V \times Z}{l_0^2} \right) = 1 / \left(\frac{l}{l_0} \right)^2 = \frac{1}{(1+k)^2} \quad (2)$$

(k 为伸长倍数, I_0 为起始电流, I' 为伸长为 l 时的电流)

若在伸长过程中 σ 发生变化, 由(1)可得

$$I_K = \frac{\sigma_K \times V \times Z}{l^2}; I_{理} = \frac{\sigma_0 \times V \times Z}{l^2}$$

则有

$$\frac{I_K}{I_{理}} = \frac{\sigma_K}{\sigma_0} \quad (3)$$

在(3)式左边分子分母同除以 I_0 , 再代入(2), 则有

$$\frac{\sigma_K}{\sigma_0} = \frac{I_K}{I_0} \times (1+k)^2 \quad (4)$$

(I_K , σ_K 为伸长过程中的实测电流和电导率)

由(4)可知, 只需知道某一伸长率下的电流与起始电流的比值就可以求得此时电导率变化情况, 使测试简化.

1.2 测试方法建立

用 XL-2500 拉力试验机, TD-3690 恒电位仪及 3086X-Y 记录仪. 将试样制成长条形, 用银浆在样片两端均匀涂上作为电极并粘接导线, 在样片与夹具间用聚四氟乙烯膜绝缘, 将导线接在配有记录仪的恒电位仪上. 拉伸速度按 200mm/min 测试. 为防止焦耳热效应产生误差, 一般控制在低电压(5V)下进行测试.

1.3 复合物试样的制备

将 SBS、十二烷基苯磺酸(DBSA)、苯胺按一定比例溶于二甲苯后置于反应器中, 滴加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的水溶液, 室温搅拌反应 24h. 用丙酮沉淀乳液, 并用丙酮和水洗涤后经红外灯及真空(40℃)干燥, 即得 DBSA 掺杂的 PAn 与 SBS 的复合物. 用 120℃ 热压制样为 MP 样. 复合物的溶液制备是反应完毕的乳液经破乳、洗涤得复合物的二甲苯溶液. 将溶液在玻璃板上流延成膜, 取膜并经真空干燥至恒重为 SP 样. 二次掺杂方法为: 用间甲酚充分浸润试样后, 在红外灯下干燥, 再经真空干燥至恒重. SSP 样为 SP 样经二次掺杂处理制得.

1.4 性能测试

静态电导率用四探针仪和高阻抗仪测试. 断面形貌用 JSM-35C 型扫描电子显微镜观测. 用意大利 CARLOERBA MOD 1106 型元素分析仪进行元素分析, 确定复合物中的聚苯胺的含量.

2 结果与讨论

2.1 PAn/SBS 复合物的导电性及断面形貌

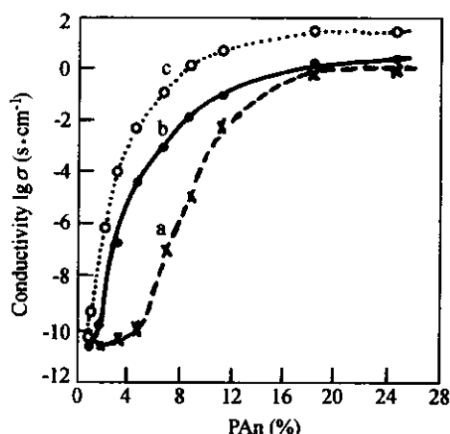


Fig. 1 Conductivity as a function of PAn content of PAn/SBS

(a) MP sample, (b) SP sample, (c) SSP sample

由图 1 可见加工方式对复合物的导电性的影响较大,复合物的逾渗域值表现为 $MP > SP > SSP$, 其值分别为质量分数 10.0%、7.0% 和 3.8%. 在相同 PAn 含量时,复合物的电导率表现为 $SSP > SP > MP$. 此结果表明,二次掺杂最有利于导电组分构成导电通路^[7],而溶液成膜次之,热加工最差. 从 PAn 质量分数为 11.0% 的复合物经三种加工途径的样品的拉伸断面形貌(图 2)看:(A)MP 样表现出脆断特征. 图中孔状结构表明了聚苯胺的聚集,其微区大小约数微米. SP 样复合物的断面(B)为延性断裂的山川状结构,并无孔状. 这是由于溶液成膜时,分散在聚苯乙烯微区中的聚苯胺使其物理交联强度下降. 这已得到复合物的力学性能的印证^[4].

SSP 样的断面(C)平滑,说明溶液成膜中的卷曲的聚苯胺主链经二次掺杂后展开,分子链自组成弱相互作用的网络,此网络的刚性使复合物在形变行为中显现出刚性特征. 以上结果说明,此三种加工方式使导电组分聚苯胺在基材 SBS 中的分散行为不同.

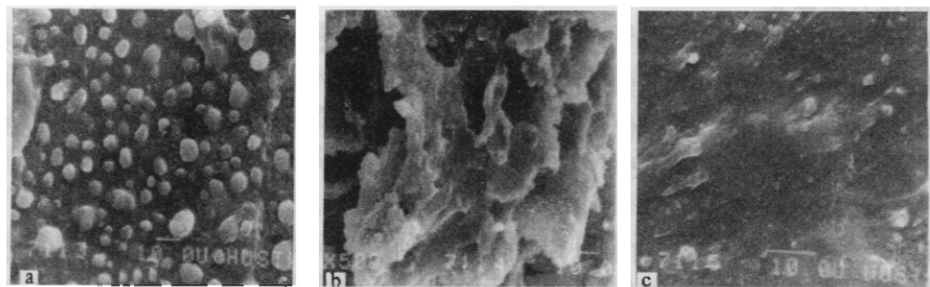


Fig. 2 SEM image of broken section of PAn/SBS

A MP sample, B SP sample, C SSP sample

2.2 MP 样和 SP 样的伸长-电导率变化

图 3 表明 PAn 质量分数为 11.0% 的复合物的 MP 样在伸长中电流随伸长增加而变小,但总是大于理论值(图中虚线),并且当伸长到 200% 时,电流反而随伸长增加而增加,说明此时由于导电组分聚集微区的定向排列使导电性增加已超过由伸长形变引起的导电性下降的影响. 通过公式(4)可得电导率随伸长的变化,其结果表明,电导率随伸长而增加,在伸长率为 450% 时 σ_K/σ_0 为 15.6,其电导率提高了一个数量级. 并且这种变化梯度也随伸长而增加. 对电导率随伸长变化的曲线用渐近法求得电导率随伸长率变化的斜率

为:起始 1.02, 最终为 6.07.

图 4 是 PAn 质量分数分别为 11.0% (实线) 和 8.6% (虚线) 复合物的 SP 样电导率随伸长的变化曲线. 11.0% 的 PAn 复合物 SP 样的电导率在伸长全过程中随伸长而增加, 与 MP 样相同, 但电导率的变化幅度较 MP 样小, 在伸长率为 500% 时, 其 σ_K/σ_0 为 5.2. 并且其变化梯度也较小, 起始斜率为 0.53, 最终斜率为 1.55. 此结果表明 SP 样中导电组分随伸长导致定向而提高电导率的程度小于 MP 样. 这与复合物中导电组分在基材的相分离微区大小有关. 在复合物的伸长过程中, 由于 PAn 是较 SBS 相对刚性的聚合物, 形变所引起的高分子链的变化主要由基材 SBS 所承担. 导电组分聚集微区越大, 对由伸长形变而引起的导电组分聚集微区沿伸长方向相互的接触几率的增加就越大, 使其导电性变化的敏感程度增大. 在相同 PAn 含量时, MP 样随伸长增加而电导率增加较 SP 的大些, 是由于 MP 样中导电组分的聚集微区较 SP 样中的大. 8.6% 的 PAn 复合物 SP 样的电导率受伸长的影响不同, 说明此含量的复合物处于逾渗域值附近, 伸长形变对已构成的导电网络影响较大, 即导电微区的相对位移使导电组分之间的接触几率降低. 当伸长率 K 为 150% 时, 电导率又开始增加, 即随伸长增加导电组分沿伸长方向的接触几率开始增加

2.3 SSP 样的伸长-电导率关系

图 5、图 6 是 PAn 质量分数为 4.2%、6.2%、8.6%、11.0% 的复合物 SSP 样的电流、电导率随伸长变化曲线. PAn 质量分数为 4.2% 的复合物电导率随伸长迅速下降, 在伸长率为 100% 时电导率已下降一个数量级, 这是由于此组分时导电组分含量临近逾渗临界值, 随伸长导电通路被迅速破坏所致. 当导电组分含量增加, 其 SSP 样随伸长的电导率变化规律相反. 在伸长开始时电导率增加, 伸长到一定程度又下降. 其变化幅度随 PAn 含量的增加而减小. 此现象表明在伸长过程中有提高和降低电导率两个因素在起作用, 并且其作用随导电组分的含量不同而有差异. SSP 样的电导率随伸长的变化完全不同于前面的 MP 样和 SP 样. 这可能由以下二方面因素所致. 提高电导率的原因为: 伸长过程中

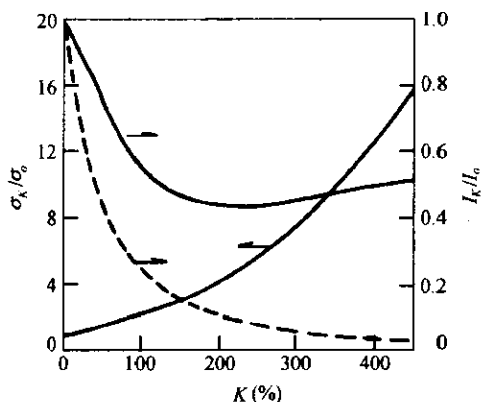


Fig. 3 Change of conductivity during stretching of PAn/SBS MP sample with PAn content of 11.0%

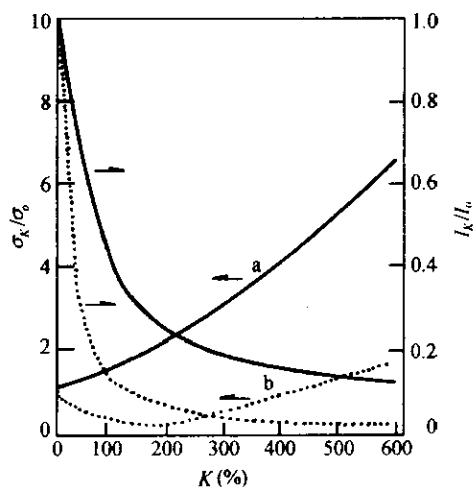


Fig. 4 Change of conductivity during stretching of PAn/SBS SP samples with PAn content of 11.0% (a) and 8.6% (b)

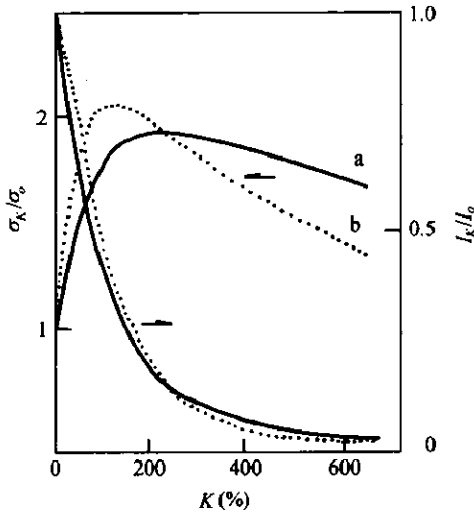


Fig. 5 Change of conductivity during stretching of PAN/SBS SSP samples with PAN content of 11.0% (a) and 6.2% (b)

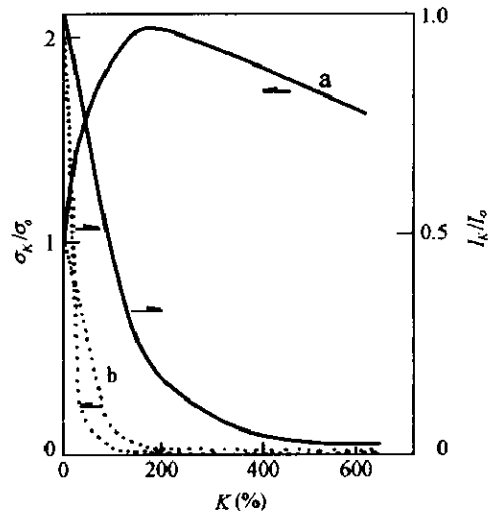


Fig. 6 Change of conductivity during stretching of PAN/SBS SSP samples with PAN content of 8.6% (a) and 4.6% (b)

柔性链段的伸展使刚性的导电链段有部分冲破柔性链段的阻碍,增加了导电组分间的接触而提高接触几率和减少接触电阻.电导率下降的原因:伸长时也会引起导电链段间的相对位移,增加导电组份间的距离而接触电阻增加和接触几率降低.在伸长初期,前一因素占主导地位,在一定伸长率后,相对位移因素起主导作用.这种变化趋势与已构成的导电网络相关,当导电组分的含量增加时,已构成的导电网络越多,则由伸长引起导电组分间接触几率的增加幅度相对减小,同时相对位移使得导电组分间接触几率的降低幅度相对变小.后者是由于导电组分在原导电网络破坏的同时又有相应部分参与新的导电网络.

从上面的分析,对 SSP 样伸长与电导率的变化建立以下关系式:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = 1/\left(a \frac{1}{k} + bk\right) \tag{5}$$

(5)式中 $a \times 1/k$ 项的物理意义为随伸长率的增加由于导电组份接触几率增加而电导率上升.即 $\sigma \propto k$, a 表示与此因素的相关程度. $b \times k$ 项的物理意义为随伸长率增加相对位移的变化引起的电导率下降, $\sigma \propto 1/k$, b 为相关系数. (5)式也可表达为:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(1 + \frac{k}{a + bk^2}\right) \tag{6}$$

用(6)式对实际曲线进行非线性回归处理,求得 a 、 b 值列于表 1.

Table 1 Relative parameters between conductivity and elongation in the SSP sample of PAN/SBS

PAN%	6.2	8.6	11.0
a	0.670	0.967	1.219
b	0.320	0.271	0.211

可见, a 随样品中 PAn 含量的增加而增加, b 则相反减小. 即表明导电组份的含量增加, 伸长时与电导率提高因素的相关性增大, 而与电导率降低因素的相关性减小. 把按(6)式计算的 $\frac{\sigma_x}{\sigma_0} \sim k$ 的曲线与实际曲线对照列于图 7, 说明此经验公式能较好反映 SSP 样的伸长与电导率的变化规律. PAn 质量分数为 6.2% 的计算曲线(实线)与实际曲线(圆圈)较好地一致, 而 PAn 质量分数为 8.6% 和 11.0% 有较小偏离, PAn 含量高的偏离略大, 说明仅仅靠 a 、 b 两个相关系数来对导电组份的含量进行处理还不够完全. 由于导电网络具有分数维结构, 导电网络与含量的增加关系不具有线性相关性, 从而表现为导电组份增加, 对提高接触几率使电阻下降和相对位移增加所引起的电阻率上升的二因素的影响具有非线性关系. 此结果说明二次掺杂能较好使 PAn 分子链间存在弱相互作用并自行组成网络的导电通路, 使其具有完全不同于 MP 样和 SP 样的伸长与电导率的变化行为. 后二者的导电通路是由导电组分聚集微区形成.

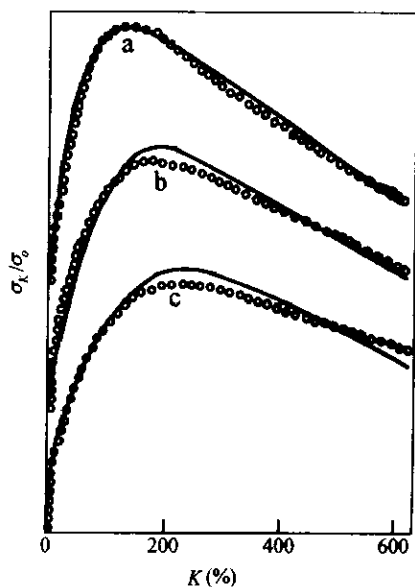


Fig. 7 Comparison of conductivity change during stretching of PAn/SBS SSP sample between calculated value based on empirical formula (line) and experiment data (circles). The PAn content is 6.2% (a), 8.6% (b), 11.0% (c)

REFERENCES

- 1 Ma Yongmei(马永梅), Guo Junshi(过俊石), Xie Hongquan(谢洪泉), China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1996, 19(4):244~247
- 2 Hassan H H, Khairy S A, El-Guiziri S B, et al. J Appl. Polym Sci, 1991, (42)2879~2884
- 3 Radhakrishnan S. Polym Inter, 1994, 34:111
- 4 Ma Yongmei(马永梅), Wang Xiangyang(王向阳), Xie Hongquan(谢洪泉). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1997, 20(1):29~33
- 5 MacDiarmid A G, Epstein A J, Synth Met, 1995, 69:85~97
- 6 Zhu Xixiong(朱锡雄), Zhu Guarui(朱国瑞). Strength of Polymer Materials(高分子材料强度学), Hangzhou(杭州), Zhejiang University Press(浙江大学出版社), 1992, 1:61
- 7 Ma Yongmei(马永梅), Wang Xiangyang(王向阳), Xie Hongquan(谢洪泉), Chem J of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1997, 18(6)

THE CHANGE OF CONDUCTIVITY DURING THE STRETCHING OF POLYANILINE/SBS COMPOSITES

MA Yongmei, LIU Xiaowu, GUO Junshi, XIE Hongquan

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract Based on a simplification of physical model, the change of conductivity was studied by using the ratio of real current to theoretical current during the stretching of conductive rubber, and the relevant measurement was set up. The composite of polyaniline (PAn) and SBS was prepared by in situ emulsion polymerization technique, which can be processed by melt method (MP) or solution method (SP). The SSP sample was made by the treatment of SP sample with m-cresol. The change of conductivity was measured during the stretching of the composites, of which the PAn content is 11.0% (wt). The results show that: (A) the conductivity of MP sample markedly increased with elongation, for example, the conductivity increased about 15.6 times at the elongation (k) of 450%; (B) the conductivity of SP sample increased to 5.2 times at k equal to 500%; (C) For SSP sample the change of conductivity was relatively small, $1 < \text{conductivity ratio } (\sigma_K/\sigma_0) < 2$ in whole stretching process. These phenomena can be explained by the morphological structure of the composites, which was caused by the different processing methods. The conductivity of SSP sample showed two kinds of change trend. The conductivity noticeably decreased for the PAn content near the percolation threshold, but the change of conductivity was small and regular for the PAn content higher than the percolation threshold. The empirical formula $\sigma_K/\sigma_0 = 1 + k/(a + bk^2)$ was suggested to express the regularity. The result may be caused by a tenuous interconnected network of conductive component which was induced by secondary doping with m-cresol.

Key words Conductive rubber, Elongation, Conductivity, Composite