

聚吡咯 (PPY)/聚己内酰胺 (Nylon 6) 导电复合材料的研究*

宝净生 韩宝珍 毕先同

(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

本文用电化学氧化聚合的方法制备出了既具有优良的导电性能又具有良好机械性能的聚吡咯 (PPY)/聚己内酰胺 (Nylon 6) 的复合材料,该复合材料的导电率可达 119s/cm ,并对聚吡咯/聚己内酰胺导电复合材料进行了扫描电子显微镜、电导率及机械性能测试及表征。

关键词 导电复合物、聚己内酰胺、聚吡咯

聚吡咯 (PPY) 是一种共轭高聚物,可以从氧化聚合方法制备,其组成、结构及半导性已有很多报道,用电化学氧化技术已成功制备出高电导率的聚吡咯薄膜而且在空气中具有良好的稳定性^[1],但聚吡咯的机械性能很不理想,有待进一步研究改进。

近年来,对如何改进具有优良导电性能的聚吡咯薄膜的机械性能,引起了人们的极大兴趣与重视。Niwa, Tamamura 等人合成了聚吡咯/聚氯乙烯 (PPY/PVC) 导电性复合材料, Lindsey 和 Street 研究了聚吡咯/聚乙烯醇 (PPY/PVA) 导电复合材料^[2,3],宝净生, Daroux, Litt, Yeager 合成了具有优良导电性能又有良好机械性能的聚吡咯/聚亚胺脂 (PPY/PU) 复合材料,对聚合条件及导电复合材料的性能进行了系统的研究^[4]。

实 验 部 分

1. 聚吡咯/聚己内酰胺 (PPY/Nylon 6) 导电复合材料的制备 将聚己内酰胺 (分子量为 ~ 11000) 的硫酸溶液均匀涂于工作电极表面形成均匀的包缚薄膜层,然后置于水中即可形成很好的涂层,其厚度可用聚己内酰胺溶液浓度来控制。吡咯的电化学氧化聚合反应是在单一反应电池中进行,采用水或乙腈/乙二醇(1/1)为溶剂,所用的电极有铂片、镍片及不锈钢片,以对甲苯磺酸钠为支持电解质,电流强度 $5-10\text{mA/cm}^2$,时间 $10-30$ 分钟,得到高导电性韧性很好的 PPY/Nylon 6 黑色薄膜,其厚度为 $100\mu\text{m}$ 左右。

2. 电导率测试 四电极法,金丝为电极。

3. 机械性能测试 采用 Instron-1122 型材料试验机进行测试。

4. 电子显微镜 采用日本日立公司 S-530 型扫描电镜。

* 1987年4月15日收到。

结果与讨论

1. 聚吡咯/聚己内酰胺 (PPY/Nylon 6) 的制备和电性能

吡咯的电化学氧化方法应用于被 Nylon 6 涂层的阳极上, 可得到黑色复合薄膜, 该薄膜易从电极上剥离下来, 它比纯聚吡咯薄膜自电极上剥离下来时容易得多, 并且它具有很好的韧性及自支撑性。对 PPY/Nylon 6 复合薄膜进行了导电性能的测试, 其电导率为 36—119s/cm, 结果表明 PPY/Nylon 6 导电复合材料薄膜具有极为良好的导电性。

PPY/Nylon 6 复合材料电性能与吡咯在电化学聚合反应过程中的很多因素有关, 例如吡咯浓度、支持电解质的种类及用量、溶剂种类、电流密度及聚合时间等, 有关这些主要因素的影响作者已在前文用电化学方法制备聚吡咯/聚亚胺脂 (PPY/PU) 的复合材料中进行了系统的研究^[4]。本工作选用了对甲基苯磺酸钠为支持电解质, 以水或乙腈/乙二醇为溶剂, 用三种电极材料分别制得了 PPY/Nylon 6 导电复合材料, 其结果见表 1。

表 1 PPY/Nylon 6 导电复合材料的制备及导电性能

电极材料	溶 剂	支持电解质	电流密度	时 间	电导率 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Pt	ACN/EG* (50/50)	对甲基苯磺酸钠(TSONa)	5—10Am/cm ²	10—30 分钟	119
Ni	ACN/EG (50/50)	TSONa	5—10Am/cm ²	10—30 分钟	36
不锈钢	H ₂ O	TSONa	5—10Am/cm ²	10—30 分钟	56

* ACN = 乙腈、EG = 乙二醇。

从表 1 结果表明, 所用三种不同材质的电极以 Pt 为最好, 虽然表 1 结果表明以水为溶剂时所得 PPY/Nylon 6 复合材料的电导率也很好, 但在聚合过程中, 明显地表明当以 ACN/EG 为溶剂时, 要比以水为溶剂时反应平稳的多, 而且所制得的导电复合薄膜表面均匀光滑, 柔韧性很好, 复合物的横截面极为均匀形成了很好的分子复合。

2. 聚吡咯/聚己内酰胺 (PPY/Nylon 6) 的机械性能

PPY/Nylon 6 复合材料具有很好的机械性能, 以 Pt 为电极所制得的导电复合薄膜其抗张强度为 49.6 MPa(7192psi)、断裂延伸为 52.8%, 这与纯 PPY 薄膜 (TSO⁻) 的机械性能 (抗拉强度为 23Mpa、断裂延伸 3%)^[5]

相比有了明显的改进。有兴趣的是单纯的聚己内酰胺薄膜很难从电极上剥离下来, 而且强度极差, 无法进行测试, 但是经用电化学氧化方法将吡咯聚合在 Nylon 6 薄膜之中, 便

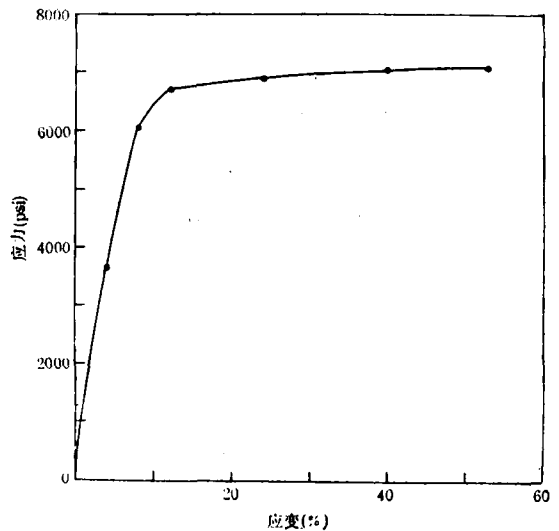


图 1 PPY/Nylon 6 (TSO⁻) 导电复合薄膜的应力-应变曲线

可形成具有优良机械性能又有良好的导电性能 of 分子复合薄膜材料, 既使将该薄膜置于液 N_2 中, 它仍然保持着极为良好的柔韧性. 图 1 是用 ACN/EG 为溶剂, 以 Pt 为电极经电化学聚合所制得的 PPY/Nylon 6 复合材料薄膜的应力-应变曲线.

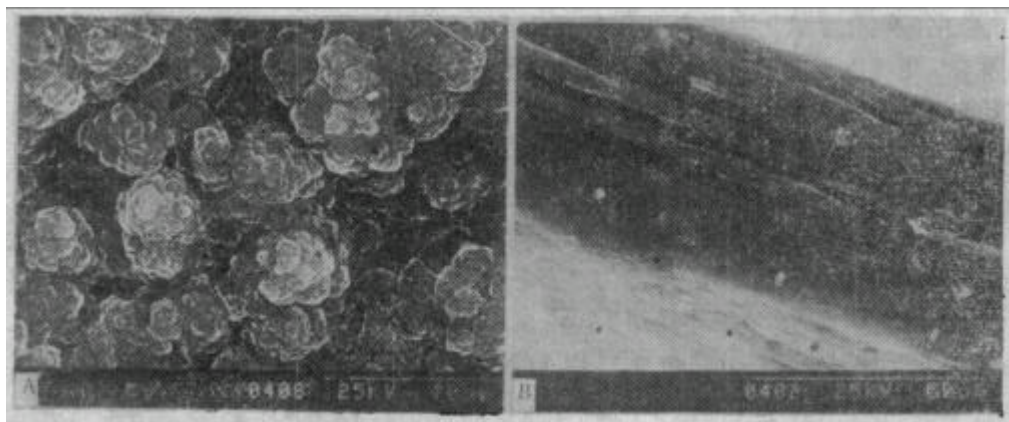


图 2 PPY/Nylon 6(TSO⁻) 复合薄膜的扫描电子显微镜图

3. 聚吡咯/聚己内酰胺 (PPY/Nylon 6) 的形态

PPY/Nylon 6(TSO⁻) 复合薄膜的 SEM 图 2A 是在接触溶剂的一面呈现出似菜花形的球状堆集, 这种形态与典型的纯聚吡咯基本相同. 图 2B 是经抗张强度测试拉断后的 PPY/Nylon 6(TSO⁻) 复合薄膜横断面的 SEM 图, 该图表明 PPY 均匀的与 Nylon 6 形成了分子复合物, 在导电性能与力学性能方面, 已显示出了它们的协同效应.

参 考 文 献

- [1] 毕先同, 姚幼新, 宜有仙, 杨启云, 钱人元, 高分子通讯, 1985, (6), 445.
- [2] Niwa, O., Tamamura, T., *J. Chem. Soc. Commun.*, 1984, 817.
- [3] Paoli, M. D., Waltman, R. J., Diaz, A. F. and Bargon, J., *J. of Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1985, 23, 1687.
Lindsey, S. E., Street, G. B., *Synth. Met.*, 1984/85, 10, 67.
- [4] Jing-sheng Bao, Daronx, M. L., Litt, M., Yeager, E. B., "Conductive Composites from Polypyrrole Electro-polymerized in a polyurethane Matrix" 未发表.
- [5] Renyuan Qian, Jinjin Qiu and Deyan shen, *Synth. Met.*, 1987, 18, 13-18.

CONDUCTIVE COMPOSITES FROM POLYPYRROLE AND POLYCAPROLACTAM

BAO Jingsheng, HAN Baozhen, BI Xiantong

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

An electrically conductive composite polypyrrole-polycaprolactam (PPY/Nylon 6) was obtained by the electrochemical polymerization of pyrrole in a polycaprolactam matrix. These composite films are much easier to peel off than pure PPY film and are flexible and self-supporting. The measured electrical conductivity of PPY/Nylon 6 composite film from Pt electrode is 119 S/cm. The measured tensile strength and elongation are 7195 psi and 52.8%. The PPY/Nylon 6 composites were characterized by scanning electron microscopy also.

Key words Electroconductive composite, Polycaprolactam, polypyrrole