

核壳型聚苯胺/钛酸钡的结构及其电流变性能*

魏建红^{a, b}, 官建国^b, 石兢^{a**}, 袁润章^b

(a. 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072 ;

b. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 用改进的溶胶-凝胶法制备了核壳型聚苯胺/钛酸钡复合微粉, 通过 TEM 及 FT-IR 分析表征了其形貌及微观结构, 用复合微粉与氯化石蜡油配制成无水电流变(ER)液, 研究其不同膜厚核壳粒子的电流变性能. 研究表明, 聚苯胺/钛酸钡复合粒子配置成的电流变液的电流变性能较纯聚苯胺的为强, 钛酸钡的涂层厚度对复合粒子电流变性能有重要影响, 并在 $d = 20$ nm 时获得最佳电流变性能.

关键词: 核壳结构; PAN-BaTiO₃; 纳米复合材料; 电流变性能

中图分类号: O373 文献标识码: A

The Structure and Electrorheological Effect of PAN/BaTiO₃ Nanocomposite*

Wei Jianhong^{a, b}, Guan Jianguo^b, Shi Jing^{a**}, Yuan Runzhang^b

(a. Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072 ;

b. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis
and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Organic-inorganic nanocomposite, which is the complex of inorganic nanoparticles with the organic compound, is a popular research project in the nanoscale composite. The blending of different sorts of materials produces composite structures which can combine different material properties, or may reveal novel properties not existing in the constituent phases. In this issue, taking account of the problems in electrorheological fluids such as the high leakage current, low yield stress and stability, a novel type of electrorheological particles which were composed of the polyaniline core and BaTiO₃ shell were prepared. As the core was made of polyaniline, the diameter and its distribution of ER particle (ERP) could be readily controlled. Furthermore, the polymer core contributed to the reduction of the density of ER particles, which was expected to prevent the sedimentation of the particles. The outer nonconductive layer, on the other hand, should have strong electronic resistance and excellent dielectric strength. In this sense, barium titanate was one of the best materials for the nonconductive layer. We had deposited BaTiO₃ layers on the particles by means of the sol-gel technique. The structure of particles was characterized by TEM and FT-IR; the influence of the thickness of barium titanate of the ERP on the ER effects were studied in detail. The results showed that the ER effect of composite particles was far stronger than that of pure polyanilines which were synthesized by the same method, the thickness of BaTiO₃ thin film had an important influence on the ER effects and the optimum effect was obtained at $d = 20$ nm.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (59832090 and 10174056).

** Corresponding author. E-mail: jshi@whu.edu.cn Received 10 September 2002; in final form 13 February 2003.

Key words PAn/BaTiO₃ nanocomposite, Core-shell structure, Dielectric properties, ER effects

1 引言

电流变(Electrorheological, ER)液是一种在外加电场作用下,其流变性能可以发生快速、可逆和明显改变的材料,这种材料可广泛应用在汽车和工业机械制造等领域.设法使电流变液的电诱导屈服应力提高和导电率降低,始终是对电流变材料的一个挑战.为了降低 ER 液的导电率,研究人员作了很多努力,其中之一就是试图在悬浮粒子表面涂上绝缘层以避免粒子的直接接触,从而阻碍电荷的粒子间跃迁,达到降低导电率的目的.

Conrad 等利用不同方式包裹的双层复合结构分散相^[1,2],验证了电导和介电常数在电流变中的作用,并从理论上预言了由高介电常数的绝缘外层包裹高导电核心结构在高频或宽频下更有应用前景.由于聚苯胺具有较高的稳定性,且密度又小,特别是聚苯胺的介电常数和电导率均可按需调整,聚苯胺及其衍生物的电流变活性已经得到了广泛的研究^[3,4].另一方面,由于钛酸钡在宏观上为一高介电常数的物质,并能够耐受高场强,并能保证材料的绝缘性能,其作为电流变材料引起了人们广泛的研究兴趣^[5,6].本工作用改性的溶胶-凝胶法制备了核壳型聚苯胺/钛酸钡纳米复合粒子,通过 TEM 及 FT-IR 分析表征了其形貌及微观结构,研究了具有不同膜层厚度复合粒子组成的电流变液的电流变性能,并利用电流变液的介电失配理论对其作了解释.

2 实验

2.1 聚苯胺/钛酸钡纳米复合粒子的制备

以过硫酸胺为氧化剂(与单体摩尔比为 1:1)在 1.0 mol/L 盐酸溶液中按化学氧化法合成,并按文献方法^[7]进行后处理得到聚苯胺,用 1.0 mol/L NH₃ 水调节聚苯胺的 pH 值,经抽滤、洗涤、真空干燥(80℃)处理后备用.

用溶胶-凝胶法制备钛酸钡溶胶.称取 0.1 mol BaCO₃(AP)于冰醋酸(AP)中,加热搅拌溶解;将 0.1 mol 的 Ti(OC₄H₉)₄(CP)溶于 2 倍体积的无水乙醇中,并向其中适量添加二乙醇胺和聚乙二醇,在室温下将两种溶液混合均匀,磁力搅拌 2 h 之后,加入体积分数为 1/3 的乙醇水溶液,继续搅拌 0.5 h,得浅黄色透明溶胶.

在上述制备的溶胶中加入适当量的聚苯胺,室温下充分搅拌,抽滤、洗涤、真空干燥并研细,不同膜厚通过改变镀膜次数来实现.把获得的粒子分别在 1.0 mol/L HCl、1.0 mol/L NH₃ 水溶液中浸泡 12 ~ 24 h,进行平衡掺杂及反掺杂,用 PHS-3C 酸度计控制溶液 pH 值,掺杂(反掺杂)结束后对其抽滤,洗涤,100℃下真空干燥,粉碎、过筛,备用.

2.2 分析与测试

用美国产 JEM-100CXII 型透射电子显微镜观察包覆后样品的剖面图,包覆样品用固化剂固化后,用丹麦产 LKB-V 型超薄切片机切片;用 Nicolet Dx-10 型傅立叶红外光谱仪对复合粒子及聚苯胺进行红外光谱研究, KBr 压片制样.介电常数及电导率由美国产 Agilent 4294A 型精密阻抗分析仪进行测定.

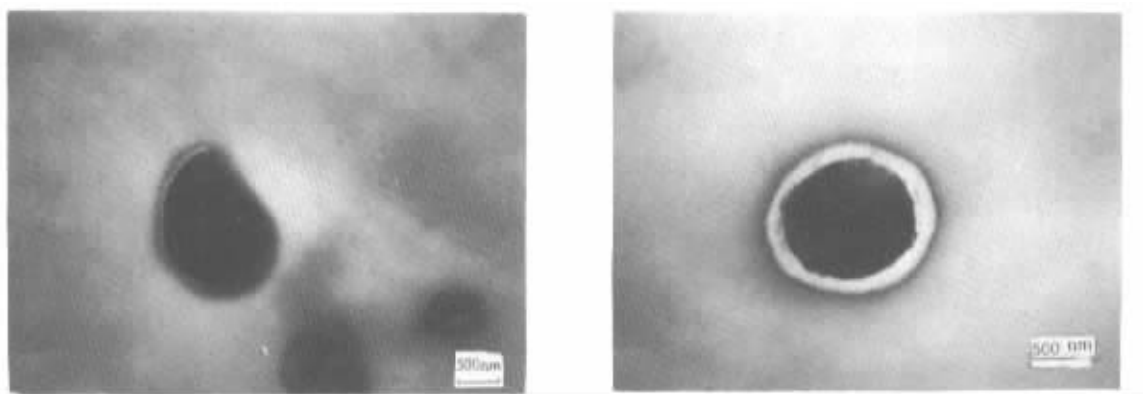
2.3 复合粒子电流变液的配制及测试

实验用电流变液的基液为氯化石蜡油.将准确量取的复合粒子在玛瑙研钵中研磨 1 h,再加入一定量经干燥处理的氯化石蜡油,继续充分研匀,使复合粒子均匀分散在氯化石蜡油中,即制得电流变液(ERF).粒子体积分数调节为 0.20,屈服应力、漏电流密度等参量用实验室自制的屈服应力仪测定.测试仪主要由电机、传感器、转子和样品槽组成.具有能单独施加高压电场、磁场和同时施加高压电场、磁场的测试头,并且使样品池内的电、磁场为匀强电、磁场.转子的速度可调,其扭矩由传感器精确测量,整个测量过程由计算机控制.

3 结果与讨论

3.1 复合粒子的形貌

图 1 为核壳型 PAn/BaTiO₃ 粉末剖面的 TEM 图,复合样品在 100℃下真空干燥处理.在 Ba(Ac)₂·Ti(OC₄H₉)₄-C₂H₅OH-H₂O 的溶胶体系中,在 [Ba]/[Ti]=1、[Ti]/[H₂O]=1 的情况下,镀膜一次后复合粒子的膜厚约为 35 nm,镀膜 5 次后复合粒子的膜厚约为 100 nm,结合红外图谱(见图 2 及图 3),以及溶胶-凝胶镀膜原理,我们可估计出各次镀膜厚度如图 4.第一次镀膜是镀在 PAn 表面,而第一次以后镀膜是镀在相同的刚形成的 BaTiO₃ 薄膜表面,由于两者的表面性质和表面张力不同,从而导致第一次镀膜和以后各次镀膜的膜厚不同.在 [Ba]/[Ti]=1 保持不变情况下,将溶液浓度稀释 1 倍及 2 倍,



a. 1 layer

b. 5 layers

图 1 PAN/BaTiO₃ 粉末剖面的 TEM 照片

Fig.1 TEM image of a thin section of the PAN/BaTiO₃ powder

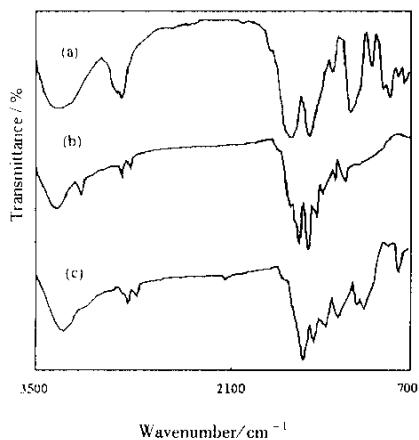


图 2 红外图谱分析 (a) 钛酸钡凝胶, (b) 聚苯胺, (c) 核壳型聚苯胺/钛酸钡

2 FT-IR of (a) BaTiO₃ gel, (b) PAN, (c) PAN/BaTiO₃ with the core-shell structure, $d = 35 \text{ nm}$

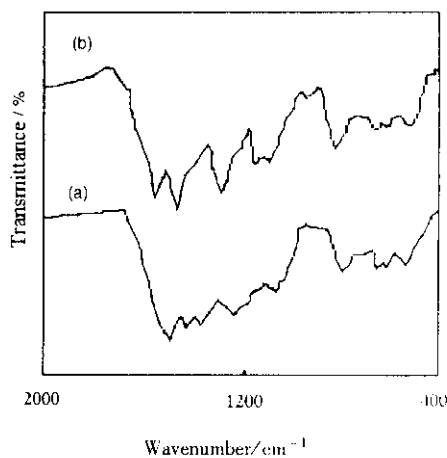


图 3 核壳型聚苯胺/钛酸钡的红外图谱

Fig.3 FT-IR of PAN/BaTiO₃

(a) $d = 35 \text{ nm}$, (b) $d = 100 \text{ nm}$

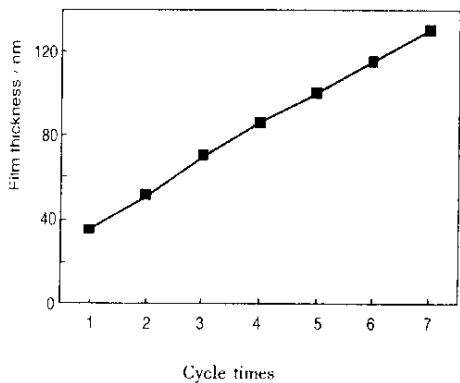


图 4 BaTiO₃ 膜的厚度与镀膜次数的对应关系

4 Relationship between the film thickness and cycle times

3.2 复合粒子的红外谱分析

图 2 为钛酸钡凝胶、聚苯胺及核壳型聚苯胺/钛酸钡的 FT-IR 图谱,在钛酸钡凝胶的 FT-IR 图谱上, 3414 和 936 cm^{-1} 为 O - H 键的特征峰, 1571 和 1423 cm^{-1} 是金属 Ba 和 Ti 与醋酸根结合的 (M - CH₃COO) 特征峰. 794 和 657 cm^{-1} 为金属与氧结合的 M - O 键的特征峰. 因此, 在钛酸钡凝胶中存在四聚醋酸钡 (Ba₄(CHCOO)₈) 和三核或六核钛的复杂分子 (Ti₆O₄(CH₃COO)₈OR). 本征态的聚苯胺的红外图谱见图 2 (b), 在 825、1169、1310、3291 cm^{-1} 等处出现较强的吸收峰, 它们分别对应于二取代苯的 C - H 面外弯曲振动、N - Q - N 的模式振动、C - N 及的 N - H 伸缩振动; 在 1505、1596 cm^{-1} 处出现的两个强吸收峰为苯环的特征吸收峰. 在核壳型聚苯胺/钛酸钡的 FT-IR 图谱上, 新出现了 2170

分别可得到膜厚 $d = 20$ 及 10 nm 的核壳复合粒子.

和 1261 cm^{-1} 两个较强的吸收峰,在聚合物主链中,在 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{N}=\text{}$ 两基团同时共存时,有效掺杂点为 $-\text{N}=\text{}$ 基团,因而可初步推断为 $\text{N}-\text{O}$ 间的氢键作用^[8]. 这种作用增加了钛酸钡膜与聚苯胺之间的相互结合力,使钛酸钡膜不易于从聚苯胺表面脱落.

图 3 (a) 和 (b) 分别为膜层厚度为 35 和 100 nm 的核壳型聚苯胺/钛酸钡的红外图谱,两者之间相比并没有显著的差别,可见,第一层膜是钛酸钡与聚苯胺之间的相互作用,两者之间存在着化学键合的作用,以后则是钛酸钡与钛酸钡之间的相互作用,增加膜的厚度并没有改变膜的性质,只是随着膜厚度的增加,进一步强化了钛酸钡凝胶本身的特征.

3.3 膜层厚度对复合粒子电流变性能的影响

图 5 表示在 $\text{pH}=9.0$ 的情况下膜层厚度对复合粒子电流变性能的影响,膜层厚度的变化通过改变镀膜层数来实现,其中 $d=0$ 为纯 PAn 粒子. 由图

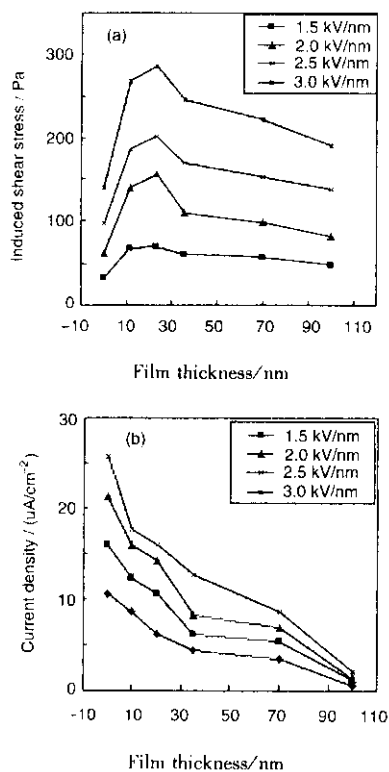


图 5 膜层厚度对复合粒子组成的电流变液的 (a) 电致剪切应力及 (b) 漏电流密度的影响

Fig. 5 (a) Electric-induced Shear stress and (b) leakage current density for ERF of PAn/BaTiO₃ particles with different film thickness

5 可见,由聚苯胺配置成的电流变液在电场作用下表现出牛顿流体的特性,具有较强的电流变行为,这可能是由于其结构中具有共轭 π 键,在电场作用下

会被强烈极化,另一方面还被认为是来自于电子或空穴载流子的迁徙引起的界面极化.在聚苯胺表面镀上钛酸钡膜之后配置成的电流变液的电流变性能显著增强,在同样条件下其剪切性能较钛酸钡单体提高了数倍.这可能是由于 BaTiO_3 是一种在电场下可自发极化的电介质材料,作为绝缘外层可以提高材料的耐电场击穿能力,并有效限制表面电荷的运动,提高链结构的稳定性.作为一种在电场作用下可自发极化的铁电材料,在相同的外加电场作用下,钛酸钡包覆的聚苯胺复合颗粒具有更大的极化强度,颗粒表面积聚了更多的自由电荷和极化电荷.同时,复合颗粒表面附近的局域电场强度也远大于纯钛酸钡颗粒表面的局域电场强度,所以采用包覆的方法大幅度的提高了电流变液的剪切应力.

另一方面可看出,镀膜以后,在同样的电场强度下,当钛酸钡膜层厚度大于 35 nm 时,随钛酸钡涂层厚度的增加,其电流变性能逐渐降低,这可能是由于越薄的绝缘外层可在粒子间产生越强的库仑吸引力,从而产生更强的电流变效应,从图 5 上还可看出,对于钛酸钡包覆聚苯胺颗粒材料的电流变性能在 $d=20\text{ nm}$ 处取得最大值,当超过最大值之后,电流变效应出现了恶化.这可能是由于非晶态钛酸钡包覆太厚反而削弱了聚苯胺自身的极化能力,且非晶态钛酸钡对电流变效应的贡献有部分来自他自身在电场下离解出的载荷子对电流变液电导的改善作用,参与导电的载荷子太多或太少均起不到良好的促进效果.从图 5 (b) 可看出,随绝缘外层厚度增加,漏电流密度单调下降,抗击穿能力也逐渐增强.

3.4 介电常数及介电损耗随膜厚的变化关系

对于所制备的材料,我们做了其介电性能测试,得到如图 6 所示的结果,图中所用介电常数值经关系式修正而得.

$$\varepsilon_p = \frac{\varepsilon_m(2 + V)}{2(1 - V)}$$

其中, V 为气孔率; ε_m 为实际测得的介电常数; ε_p 为对气孔率进行修正后的介电常数.

从图 6 可看出,随钛酸钡厚度的增加,复合粒子的介电常数呈现出下降的趋势,可以这样解释,一般情况下,晶态的 BaTiO_3 介电常数很高,而非晶态的则很低,往往可以忽略.由于两相复合材料介电常数与每一相的质量分数有关,在前面的分析中我们已经知道,在聚苯胺与钛酸钡膜之间存在化学键合作用,极化加强,使其介电常数显著增强,未镀膜前,聚

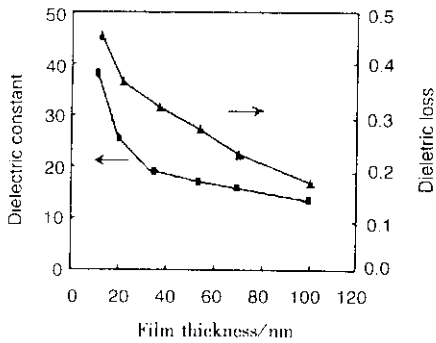


图6 介电常数及介电损耗随钛酸钡膜厚变化的关系

Fig. 6 Variation of dielectric constant and dielectric loss with the thickness of BaTiO₃ films

苯胺在此条件下的介电常数为 11.25,镀膜后最大介电常数可达 38.56. 随厚度的增加,钛酸钡的屏蔽作用逐渐掩盖了聚苯胺本身的极化力,导致了复合粒子介电常数的下降. 此外,从图 6 还可看出,随钛酸钡膜厚度的增加,其介电损耗是逐渐降低的,这一结果与介电常数变化规律相一致. 电流变理论认为,适宜的介电损耗有利于材料电流变性能的提高,而太高的介电损耗则会导致漏电流,对提高电流变性能不利. 这也许就是存在着一个最佳膜厚点,即 $d = 20 \text{ nm}$ 时,可获得最佳电流变性能的原因.

3 结论

本工作用改性的溶胶-凝胶法制备了具有核壳结构的聚苯胺/钛酸钡复合材料,通过研究得到以下结论:

1. 在复合粒子存在着较强的相互作用,这种作

用,使钛酸钡膜不易于从聚苯胺表面脱落. 增加膜的厚度并没有改变膜的性质,只是随着膜厚度的增加,进一步强化了钛酸钡凝胶本身的特征.

2. 复合颗粒电流变性能较聚苯胺及钛酸钡单体为强. 钛酸钡膜层厚度有一最佳值,在钛酸钡膜厚 $d = 20 \text{ nm}$ 时,获得最佳电流变效应.

参 考 文 献

- [1] Conrad H, *et al.* Conductivity in Electrorheology, Proc. 6th Int. Conf. On ERF, MR Suspensions and their Applications. Ed. by Nakano N. Koyama, World Scientific, Singapore, 1997. 77
- [2] Otsubo Y, Edamura K. *J. Colloid Interface Sci.*, 1994, **168**: 230
- [3] Guan Jianguo (官建国), Xie Hongquan (谢洪泉), Guo Junshi (过俊石). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1996, **6**: 965
- [4] Kims J W, Kim S G, Choi H J, *et al.* Synthesis and Electrorheological Characterization of Polyaniline and Na⁺-Montmorillonite Clay Nanocomposite. Proc. 7th Int. Conf. on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, World Scientific, Singapore, 2000. 80
- [5] Yin Jianbo (尹剑波), Guan Litao (关丽涛), Zhao Xiaopeng (赵晓鹏). *Progress in Natural Science* (自然科学进展), 2001, **11**: 128
- [6] Guo Zhirong (郭志荣), Shi Bing (石兵), Wu Feng (吴峰). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 103
- [7] Guan Jianguo (官建国). Ph. D. Dissertation (博士学位论文), Wuhan (武汉): Huazhong University of Science and Technology (华中科技大学), 1995.
- [8] Gong R Z, Guan J G, Yuan R Z. *J. Wuhan Univ. Tech. Mater. Sci. Ed.* (武汉理工大学学报), 2000, **15**(3): 62