

• 研究论文 •

## 聚吡咯微粒掺入的聚苯乙烯膜在电解质溶液中的介电弛豫谱及其解析

陆 晴 赵孔双\* 赵 方 贾京津 韩明娟

(北京师范大学化学学院 北京 100875)

**摘要** 在 40 Hz~11 MHz 频率范围测量了聚苯乙烯膜以及混入聚吡咯粒子的聚苯乙烯膜和电解质溶液构成的体系的介电谱, 发现了特异的弛豫现象: 纯的和掺入导电性聚吡咯后的聚苯乙烯膜分别显示出单一弛豫和双弛豫的不同模式的介电谱. 在 Maxwell-Wagner 界面极化概念基础上解释了该弛豫机制: 高、低频弛豫分别由膜-液界面极化和膜相本身的不均一性引起的. 将体系进行了模型化, 并利用 Hanai 理论方法对谱进行了解析, 获得了内部电性质的诸多参数. 对不同聚吡咯掺入量的膜/溶液体系的介电测量和解析结果表明, 电解质溶液的种类、浓度以及膜中混入聚吡咯的量都影响着膜相的介电响应. 这些结论为利用加入导电粒子改善绝缘高分子聚合物的电性质的研究以及制备既具有导电功能又使基体的力学性能得到提高的高分子复合物提供了重要的线索.

**关键词** 介电弛豫谱; 聚苯乙烯膜; 聚吡咯粒子; 复合膜; 电解质溶液; Hanai 方法

## Dielectric Relaxation Spectroscopy and Analysis for the System Composed of Polystyrene Membrane Interfused with Polypyrrole Particle and Electrolyte Solutions

LU, Qing ZHAO, Kong-Shuang\* ZHAO, Fang JIA, Jing-Jin HAN, Ming-Juan

(College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

**Abstract** Dielectric measurements were carried out for polystyrene (PS)/polypyrrole (PPy) composite membranes immersed in dilute aqueous electrolyte solution over a frequency range from 40 Hz to 11 MHz, some differential dielectric relaxation phenomena were observed: pure PS membrane and the PS membrane interfused with PPy showed different modes of dielectric spectra, one relaxation for pure PS membrane and two relaxations for the PS membrane interfused with PPy, respectively. The dielectric relaxation mechanism was explained by the dielectric theories on Maxwell-Wagner polarization relaxation: the high frequency dielectric relaxation was due to the effects of the interfacial polarization and the lower one was due to the heterogeneous property of the composite membrane. The system was modelled and the phase parameters were calculated using Hanai's method. The dielectric measurements for the system with the PS membrane interfused with different contents of PPy in electrolyte solutions and the analysis result indicate that the dielectric response of the membrane was influenced by the variety and concentration of the electrolyte, and the quantity of PPy contained in the composite membrane. These results give a new way of increasing the dielectric constant compared to that of pristine polymer by interfusion with electric particles and offer an important clue to the preparation of macromolecule composite compound with high conductivity and good mechanical capability.

**Keywords** dielectric relaxation spectroscopy; polystyrene membrane; polypyrrole particle; composite membrane; electrolyte solution; Hanai's method

\* E-mail: zhaoks@bnu.edu.cn

Received March 10, 2008; revised May 26, 2008; accepted June 30, 2008.

国家自然科学基金(No. 20673014)资助项目.

自白川英树等<sup>[1]</sup>发现用  $\text{AsF}_5$  或  $\text{I}_2$  对聚乙炔(Polyacetylene, PA)进行 P 型掺杂的导电聚合物以来, 该领域的研究非常活跃, 主要集中在聚对苯(PPP)、聚吡咯(PPy)、聚噻吩(PTH)、聚苯胺(PAn)和聚苯基乙炔(PPV)等体系. 聚苯乙烯(PS)和大多数典型高分子一样通常被认为是绝缘体, 但是其电学和机械方面的性质使其可以通过掺杂和添加一些无机物质而获得高电导率以及更大的机械强度. 由于吡咯的氧化势较低, 许多氧化剂都可以用于制备聚吡咯, 所以用化学氧化聚合法制备聚吡咯较为容易, 而且聚吡咯电导率很高, 因此从技术产业化应用角度也得到了广泛的研究<sup>[2]</sup>. 但是用此方法得到的聚吡咯是不溶、不熔的黑色粉末, 难以用一般高分子加工方法加工成型, 实际应用受到限制. 为了提高其加工性能, 人们转向了聚吡咯膜的制备, 纯聚吡咯膜可以用电化学方法制备, 制得的聚吡咯膜柔软稳定, 大大提高了其加工应用性, 然而由于电极面积有限, 所以对其应用仍有很大限制<sup>[3]</sup>. 为了改善 PPy 的性能, 人们开展了导电复合物的研究. 这类复合物的导电性与纯 PPy 类似或略低, 但力学性能及加工性能有极大提高.

在此背景下, 本工作将柔性链高聚物 PS 作为基体制成独立膜, 将具有导电性的 PPy 粒子掺入膜中, 在增加聚吡咯机械强度的同时也增加单独的聚苯乙烯膜的导电性, 目的是得到一系列既具有导电性能又具基体较强力学性能的高分子复合物. 掺入 PPy 粒子后的 PS 膜的导电性能的增加是可以预料的, 但究竟以怎样的形式增加, 即导电机理是我们的兴趣所在. 关于考察混合制备的复合物电性质的研究有过报道<sup>[4]</sup>, 但都是对附着在固体表面的干态复合膜进行的表征, 因此, 对于水溶液环境下的独立复合膜, 其电行为也许对反离子导电性机制的解释有所突破, 这对理解湿态下材料电性质和导电机理以及新材料的开发等具有实际的意义. 介电谱方法具有非入侵探测体系内部电荷结构信息的优势<sup>[5-9]</sup>, 并且作者等将其应用到膜/液复合体系的内部信息解析获得了成功<sup>[10-17]</sup>, 这些研究为目前的导电材料掺入的聚合物膜体系研究提供了基础方面的借鉴, 作为探测膜内信息的一种新方法用于上述掺入导电性物质的复合膜/电解质溶液体系, 无论在湿态的复合膜的物理化学参数确定或对其功能的评价上, 还是在介电谱解析方法的拓展上都具有潜在的意义. 本文试图通过对典型的聚合物 PS 膜以及掺入不同量的 PPy 粒子的 PS 膜在不同浓度电解质溶液中的介电谱进行理论解析.

## 1 实验部分

### 1.1 材料和试剂

纯聚苯乙烯树脂(PS)(金山石化); 根据文献<sup>[18]</sup>制

备了聚吡咯微球(PPy), 之后用电子显微镜表征粒径为 120 nm 左右; 实验用水均为二次水(电导率低于  $10^{-6}$  S/cm); 其它试剂(NaCl, KCl 等)均为分析纯.

### 1.2 膜的制备

称取 0.000, 0.005, 0.020, 0.035, 0.05, 0.065, 0.080 g PPy 粒子, 分别与 2.0 g PS 混合, 并分别溶于 28 mL 的四氢呋喃溶液中, 待 PS 完全溶解后, 缓慢倾倒在洁净玻璃板上, 待膜自然展开干燥后从玻璃板上揭下来, 用蒸馏水冲洗至中性, 浸泡在蒸馏水中备用. 这样得到 PPy-PS 质量比分别为 0(即无掺入 PPy 粒子的 PS 膜); 0.001 : 0.4, 0.004 : 0.4, 0.007 : 0.4, 0.010 : 0.4, 0.013 : 0.4, 0.016 : 0.4 的掺入 PPy 粒的 PS 膜.

### 1.3 介电测量

介电测量使用的仪器是 Agilent 4294A 型精密阻抗分析仪; 一个圆柱型溶液槽被平行于圆形铂电极的样品膜隔为体积相同的两半构成测量池; 铂电极和膜的测量面积  $S$  均为  $3.14 \text{ cm}^2$ , 测量池的池常数即电极面积和测量池长度的比值  $S/L$  为 2.414 cm. 测量时, 将膜夹在测量池中间, 在膜两侧的槽中注入相同浓度的同种电解质溶液, 构成溶液-膜-溶液的三明治式测量系统(参见图 11 和文献<sup>[10, 15-18]</sup>), 使用计算机控制的仪器对体系进行频率扫描, 在 40 Hz~11 MHz 频率范围内以对数平均分布方式取 80 个点, 测量这些频率下体系的电容和电导, 交流电压是 0.1 V. 在每次测量之前, 将测量池体系静置 10 min 以使该浓度溶液的离子在溶液相和膜相达到分配平衡. 测量后将两侧槽中溶液换成更大浓度的溶液, 依次测量直至最大浓度. 所有介电测量都在 20 °C 温度下进行.

### 1.4 实验条件的探索

#### 1.4.1 复合膜中掺入聚吡咯粒子的量

按上文所列的步骤制得 PPy 掺入量分别为 0.005 和 0.020 g 的 PS 膜, 在不同浓度的 NaCl 溶液中进行介电测量. 结果表明掺入 PPy 的量在 0.01 g 左右低频弛豫较明显. 所以实验中将聚吡咯的混入量确定为 0.001, 0.004, 0.007, 0.01, 0.013, 0.016 g.

#### 1.4.2 膜厚

将 0.4 g 的 PS 分别溶于 4 和 6 mL 的四氢呋喃中制膜, 结果表明四氢呋喃的体积在 5 mL 左右时, 弛豫现象较明显. 实验中取 2.0 g PS, 溶于 28 mL 的四氢呋喃溶液中制膜. 所得的膜厚在 80  $\mu\text{m}$  左右.

#### 1.4.3 膜-液平衡时间的确定

测量的介电谱表明膜-溶液平衡时间为 10 min 与平衡时间为 30 min 的测量结果并无差别, 因此选择的平衡时间为 10 min.

## 2 结果和讨论

### 2.1 介电谱的特征

图 1 给出的是掺入 0.004 g PPy 的 PS 膜与各种浓度的 NaCl 溶液所组成的体系的介电谱(其它不同 PPy 掺入量的 PS 膜与电解质溶液组成体系的介电谱与图 1 类似). 介电谱很清晰地表明了 在  $10^5 \sim 10^6$  Hz 频率段有一个弛豫时间(或弛豫频率)随电解质浓度变化的介电弛豫, 但电容增量不随电解质浓度而变; 而低频部分的电容增量也随电解质浓度的增加而增加, 这样的规律在二维介电谱(图 2)中更加清楚.

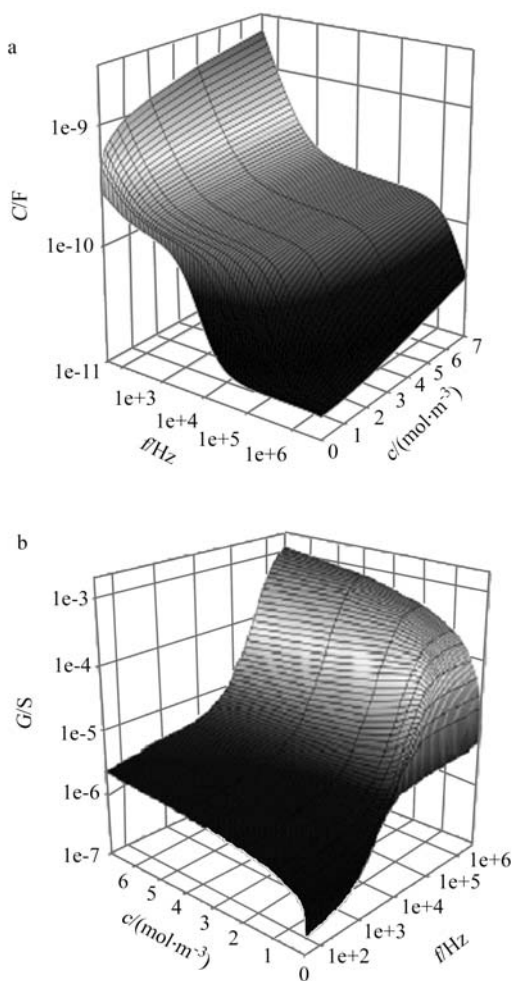


图 1 掺入 PPy 0.004 g 的 PS 膜与各浓度 NaCl 溶液组成体系的电容(a)和电导(b)的频率依存性

Figure 1 Dependence of capacitance  $C$  (a) and conductance  $G$  (b) on frequency  $f$  and concentration of the solution  $c$  of PS membrane interfused with 0.004 g PPy immersed in NaCl solution

### 2.2 介电参数的确定

为考察介电弛豫产生的原因并获得外界环境改变时体系内各相参数变化的具体特征, 首先需由谱图估计

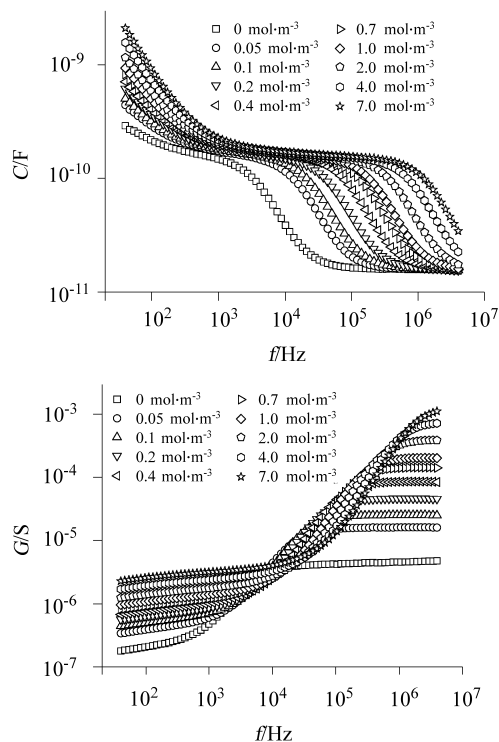


图 2 图 1 的二维表示

Figure 2 The plane plot of Figure 1

介电谱的特征参数. 电容和电导在高、低频平台处的数值  $C_h$ ,  $C_l$ ,  $G_h$ ,  $G_l$  以及特征弛豫频率  $f_{H,0}$  可以从介电谱中直接读取. 当电解质浓度很大时, 高频处的平台在测量频率范围之外(见图 1), 此时可用电容(或电导)的复平面图即  $\Delta C''-C$  (或  $\Delta G''-G$ ,  $\Delta C''=(G-G_l)/2\pi f$ ,  $\Delta G''=(C-C_h)/2\pi f$ )得到  $C_h$ (或  $G_l$ )(图 3a). 由于在电容、电导弛豫曲线上不容易准确读出中间频率电容  $C_l$  和电导  $G_h$  的值, 因此本论文采用作图法, 以混入 PPy 0.004 g 的 PS 膜-0.1  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  NaCl 体系为例, 以电导对电容作图, 由此得到对应着高、低频弛豫的两条直线, 交点即为  $C_m$  和  $G_m$ . 同样的, 在图 2 中也很难准确读出高低频的特征弛豫频率  $f_{L,0}$ ,  $f_{H,0}$  的值, 而在介电损耗  $\epsilon''$  ( $\epsilon^*=\epsilon-j\epsilon''=\epsilon-j\kappa/\epsilon_0\omega$ ,  $\epsilon$  和  $\epsilon''$  分别为复数介电常数的实部和虚部,  $\epsilon''$  即介电损耗,  $\kappa$  为体系电导率,  $j=-\sqrt{-1}$ ,  $\epsilon_0=8.8542\times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ , 即真空介电常数)对频率  $f$  的依存性图中可读出峰值处的特征弛豫频率, 仍然以掺入 PPy 0.004 g 的 PS 膜-0.1  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  NaCl 溶液体系为例, 如图 3b 所示, 高低频处的峰值分别为高低频的特征弛豫频率  $f_{H,0}$ ,  $f_{L,0}$  的值. 由上面的方法估算的混入 PPy 0.004 g 的 PS 膜与各浓度 NaCl 溶液体系的介电参数列于表 1 中.

### 2.3 弛豫机制的推断

从表 1 可以看出, 高频弛豫表现出明显的膜-液界面极化的特征: 电容增量  $\Delta C$  ( $C_m-C_h$ ) 几乎不随外界电

表 1 0.004 g PPy 的 PS 膜-NaCl 溶液体系介电谱的特征参数

Table 1 Dielectric parameters of PS membrane interfused with 0.004 g PPy immersed in NaCl solution

$c/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	$C_i/\text{pF}$	$C_m/\text{pF}$	$C_h/\text{pF}$	$G_l/\text{nS}$	$G_m/\text{nS}$	$G_h/\mu\text{S}$	$f_{L,0}/\text{Hz}$	$f_{H,0}/\text{kHz}$	$(C_m - C_h)/\text{pF}$	$(C_l - C_m)/\text{pF}$
0	300.84	148.68	15.914	179.51	207.42	4.7540	133.64	3.8773	132.77	152.16
0.05	449.94	148.09	15.914	340.41	400.11	16.543	113.10	15.655	132.18	301.85
0.1	515.23	144.22	15.914	431.16	498.09	26.234	112.10	27.216	128.31	371.01
0.2	629.86	147.42	15.914	570.69	731.44	46.641	119.09	50.651	131.51	482.44
0.4	721.34	148.04	15.914	655.83	927.95	88.132	118.19	91.802	132.13	573.30
0.7	846.55	148.11	15.914	823.75	1222.7	148.48	118.10	160.26	132.20	698.44
1.0	959.96	147.98	15.914	943.12	2019.6	241.16	113.62	240.18	132.01	811.98
2.0	1209.9	145.89	15.914	1246.9	2674.7	433.77	113.10	454.21	129.98	1064.0
4.0	1609.1	144.69	15.914	1764.1	4039.7	850.38	116.94	928.03	128.78	1464.4
7.0	2141.4	141.28	15.914	2271.7	5622.3	1485.1	113.10	1535.6	125.37	2000.1

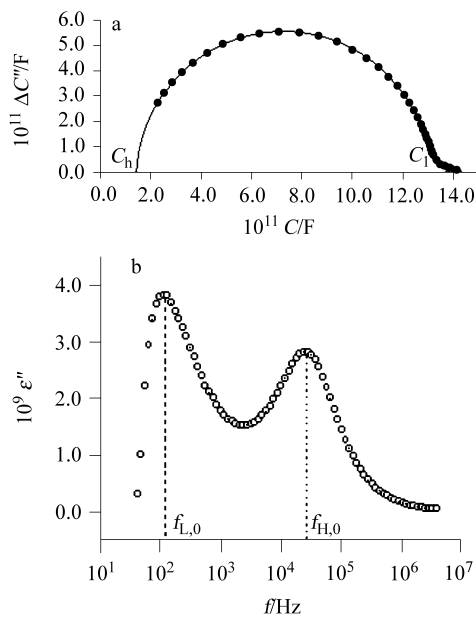


图 3 PS 膜-NaCl 溶液( $4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )体系的电容复平面图(a)和 PPy (0.004 g)/PS 复合膜-NaCl 溶液( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )体系的介电损失  $\varepsilon''$  对频率  $f$  的依存性(b)

Figure 3 Complex plan plots of complex capacitance for the dielectric spectra of the system with PS membrane in  $4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  NaCl solution (a) and frequency dependencies of dielectric loss  $\varepsilon''$  of PS membrane interfused with 0.004 g PPy immersed in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  NaCl solution (b)

解质浓度变化而改变, 特征弛豫频率  $f_{H,0}$ 、电导的弛豫增量  $\Delta G$  ( $G_h - G_m$ ) 都与环境电解质溶液的浓度成线性关系 (图 4). 而低频弛豫则表现出完全不同的现象:  $\Delta C$  ( $C_l - C_m$ ) 和  $\Delta G$  ( $G_m - G_l$ ) 随溶液中电解质浓度增大而上升, 而且表现为在低浓度时上升速度很大; 而浓度较大时, 虽然浓度变化速度更大, 但弛豫增量变化速度却降低了. 而特征弛豫频率  $f_{L,0}$  则表现为不随外界电解质浓度变化

而改变. 这些参数相对复杂的变化规律表明, 不同于高频弛豫, 低频弛豫受溶液中电解质浓度的影响是复杂的.

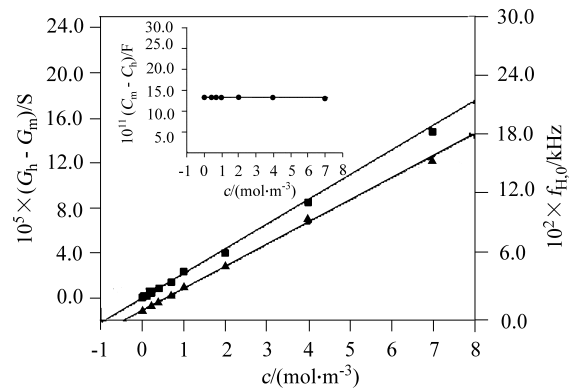
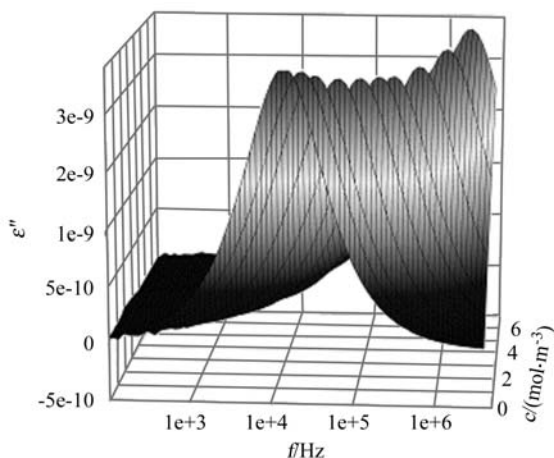


图 4 PPy (0.004 g)/PS 复合膜-NaCl 溶液体系高频弛豫电导的弛豫增量和特征弛豫频率与外界电解质浓度的关系(插图为该体系高频弛豫的电容弛豫增量与外界电解质浓度的关系)

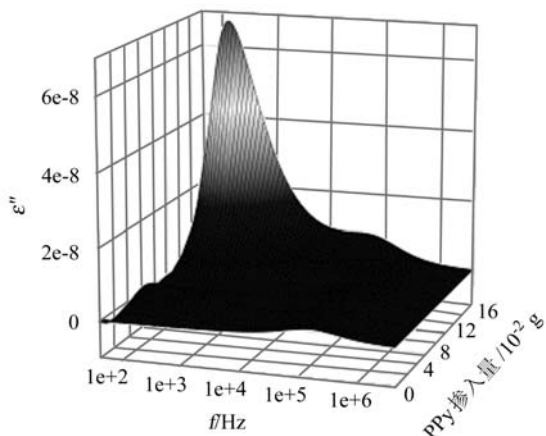
Figure 4 Capacitance, conductance increment and characteristic frequency of the system with PS membrane interfused with 0.004 g PPy in NaCl aqueous solutions against the concentration  $c$  of NaCl aqueous solutions (Inset is the capacitance of this system against the concentration  $c$  of NaCl aqueous solution)

为了弄清低频弛豫的起因, 将纯 PS 膜与掺入 PPy 的 PPy/PS 复合膜的复数介电常数的虚部(介电损失)对频率的谱图进行比较. 图 5 表示的纯 PS 膜在不同浓度电解质溶液中的介电损失谱三维表示, 很明显只有相当于图 1 中的高频弛豫的一个弛豫峰; 而从图 6 可以看出 PPy/PS 复合膜有低、高频处的两个弛豫峰, 而且低、高频峰值都随 PPy 的掺入量的增加而增加, 低频响应增强幅度更大. 从复合膜表现出低、高频两个弛豫、以及低频弛豫随掺入量的增加而发生很大变化的结果可以得出结论: 低频弛豫与 PPy 的掺入有关, 而且掺入量影响

了膜的性质. 同时膜的性质变化也影响膜/溶液界面的高频界面极化的性质, 从而使得高频的弛豫也发生改变.



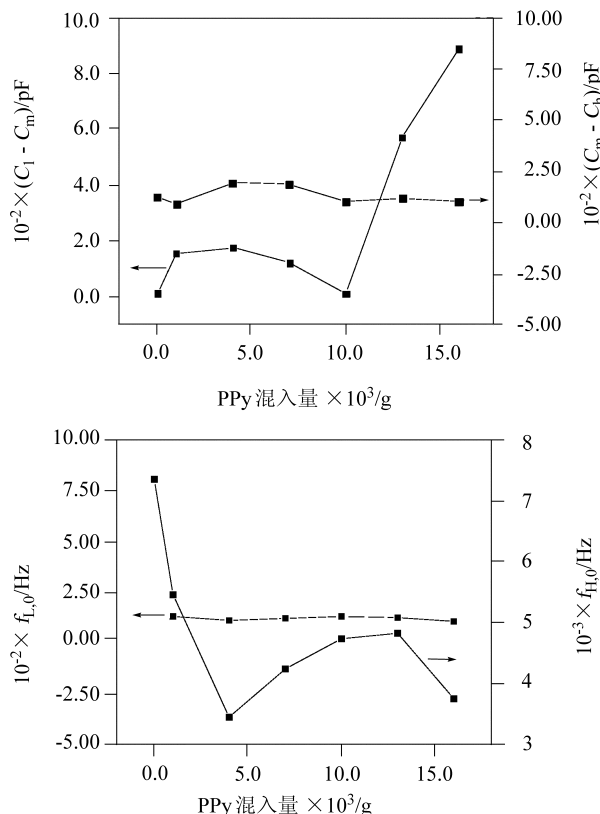
**图 5** PS膜-各浓度NaCl溶液体系的介电损失 $\epsilon''$ 的频率 $f$ 依存性  
**Figure 5** Frequency dependence of dielectric loss for the cell systems with PS membrane in NaCl aqueous solutions



**图 6** 不同PPy掺入量的PPy/PS复合膜- $0.7 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  NaCl溶液体系的介电损失 $\epsilon''$ 的频率 $f$ 依存性  
**Figure 6** Frequency dependence of dielectric loss for the cell systems with PS membrane intercalated with different contents of PPy in  $0.7 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  NaCl aqueous solutions

进一步考察上述推断, 作 PPy 混入量不同的 PS 膜-水体系高低频弛豫频率  $f_{H,0}$ ,  $f_{L,0}$ , 电容增量  $C_m - C_h$ ,  $C_1 - C_m$  随 PPy 混入量不同的变化趋势图. 如图 7 所示, 随着膜中 PPy 混入量的增加, 低频的弛豫频率  $f_{H,0}$  基本不变, 低频电容增量  $\Delta C (C_1 - C_m)$  在混入量 0.01 g 之前比较平稳, 0.01 g 为临界点, 之后上升幅度增大, 高频的弛豫频率  $f_{L,0}$  在混入量 0.01 g 之前下降幅度很大, 0.01 g 为临界点, 之后较为平稳, 高频电容增量  $C_m - C_h$  基本不变. 由此可以看出, 低频的介电响应与复合膜中聚吡咯粒子的

掺入量有关, 0.01 g 为一个临界点, 高于 0.01 g 时, 掺入量越大, 介电响应越明显.



**图 7** 不同 PPy 掺入量的 PPy/PS 复合膜-溶液体系高低频电容增量(a)、弛豫频率(b)随 PPy 掺入量不同的变化趋势  
**Figure 7** Capacitance increment (a) and characteristic frequency (b) of high and low frequency for the system with PS membrane intercalated with different contents of PPy in NaCl aqueous solutions against the contents of PPy

### 2.4 介电谱的解析——相参数的计算

由前面的讨论得知, 高频弛豫是溶液与膜(由 PS 和 PPy 微粒组成)形成的界面所产生的界面极化引起的, 而低频弛豫则是由膜内部结构的不均匀所致. 本工作我们只考虑由膜/液界面产生的弛豫, 并解析混入导电性粒子后膜的导电能力的改变和具体参数. 图 8 是溶液-PPy 粒子/PS 膜-溶液体系的介电模型, 上面是测量体系构造示意, 下面是介电等效图示(从介电的角度, 下面的图与上面的测量构造是等效的). 首先, 体系可被看成由溶液相和膜相组成的两相, 而膜相又是由 PS 膜以及分散在 PS 中的 PPy 微粒构成的.

膜-液界面极化部分的解析利用表 1 中已得的高频弛豫的介电参数, 由下面的两相模型根据界面极化理论和已有研究工作<sup>[12~15]</sup>, 计算溶液相(a相)和膜相(b相)的相参数( $C_a$ ,  $C_b$ ,  $G_a$ ,  $G_b$ ,  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_b$ ,  $\kappa_a$ ,  $\kappa_b$ 等). 从介电的角度上

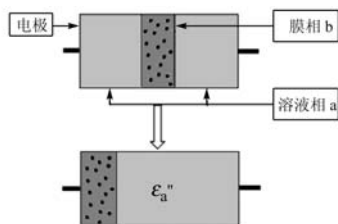


图8 溶液-PPy 粒子/PS 膜-溶液体系的介电模型

Figure 8 Dielectric model of the system with solution-PPy/PS membrane-solution

模型可以考虑为如下的等效回路: 溶液-膜-溶液体系中, 如果膜本身的性质均一, 且膜两侧的溶液相同, 则可等价于一个由膜相(电容  $C_m$  和电导  $G_m$ )和溶液相(电容  $C_w$  和电导  $G_w$ )串联而成的回路(图 9a); 而对该体系进行介电测量所得到的是整个体系随测量频率  $f$  变化的表观电容  $C(f)$  和表观电导  $G(f)$ (图 9b).

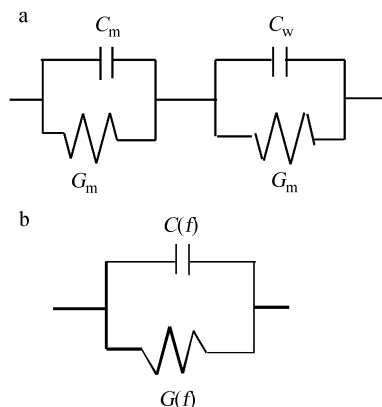


图9 膜-溶液体系两相平面结构的回路模型(a)及测量得到的整个体系的表观电容  $C(f)$  和表观电导  $G(f)$  (b)

Figure 9 A circuit model to simulate a bilamellar structure composed of a membrane and an electrolyte solution (a) and equivalent capacitance  $C(f)$  and conductance  $G(f)$  for the whole cell system (b)

介电测量可给出体系的复数电容  $C^* = C' - jC'' = C + G/j\omega$ , 其中  $C^*$  的实、虚部  $C, G$  分别为体系的电容和电导的实测值, 外加电场的角频率,  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  为测量频率,  $j = (-1)^{1/2}$ . 体系的复数电容与各组成相的复数电容  $C_m, G_w$  的关系可表示为下式(Eq. 1).

$$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C_m^*} + \frac{1}{C_w^*} \quad (1)$$

将每一相及整个体系的复数电容的定义式代入 Eq. 1 中, 重新排列即可知道体系的表观电容、电导与每一相的电容、电导有关, 并且随外加电场频率而变化. Hanai 等<sup>[8]</sup>建立了这类两相平面层状体系介电谱的解析方法, 可以从介电参数(即描述介电谱的特征参量: 高、低频极限电容和电导  $C_h, C_l, G_h$  和  $G_l$ ), 计算出各相的相参数(即  $C_m, C_w, G_m$  和  $G_w$ ). 膜和溶液的介电常数、电导率( $\epsilon_m, \epsilon_w, \kappa_m$  和  $\kappa_w$ )由下列关系式得到(Eqs. 2, 3).

$$\epsilon_m = C_m \frac{d}{S\epsilon_0}, \quad \epsilon_w = C_w \frac{L}{S\epsilon_0} \quad (2)$$

$$\kappa_w = G_w \frac{L}{S}, \quad \kappa_m = G_m \frac{d}{S} \quad (3)$$

其中,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $L$  为测量池的长度,  $d$  为膜的厚度,  $S$  为极板面积.

根据上面的计算, 获得了在不同聚吡咯粒子混入量条件下和不同电解质浓度时的聚苯乙烯膜/溶液体系的相参数, 表 2 列举的是混入 PPy 0.004 g 的 PS 膜与各浓度 NaCl 溶液体系的结果.

以混入不同量 PPy 的 PS 膜-各浓度 KCl 溶液体系为例, 作各个混入量下的膜相的相对介电常数  $\epsilon_b$  随电解质溶液的浓度变化趋势图(图 10). 由图可知, 膜相的相对介电常数  $\epsilon_b$  随电解质溶液的浓度增加而呈上升趋势

表2 由 Eqs. 1~3 计算得到的混入 0.004 g PPy 的 PS 膜-NaCl 溶液体系相参数

Table 2 Phase parameters calculated from the data shown in Table 1 using Eqs. 1 to 3

$c/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	$C_a/\text{pF}$	$C_b/\text{pF}$	$G_a/\mu\text{S}$	$G_b/\text{nS}$	$\epsilon_a$	$\epsilon_b$	$\kappa_a/(10^{-4} \text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	$\kappa_b/(10^{-9} \text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	$10^6 \kappa_b/\kappa_a$
0	16.740	322.46	5.2599	185.85	77.918	9.2309	2.1789	47.350	217.31
0.05	16.475	467.72	17.728	347.08	76.482	13.390	7.3439	88.428	120.41
0.1	16.405	531.61	27.878	437.94	76.359	15.218	11.548	111.58	96.618
0.2	16.317	644.78	49.031	577.41	75.947	18.458	20.311	147.11	72.428
0.4	16.268	731.72	92.095	660.54	75.720	20.947	38.150	168.29	44.112
0.7	16.216	855.67	154.16	828.18	75.477	24.496	63.862	211.00	33.040
1.0	16.180	968.19	221.38	947.17	75.311	27.717	91.706	241.32	26.314
2.0	16.125	1216.7	445.34	1250.6	75.055	34.832	184.48	318.57	17.268
4.0	16.072	1616.5	765.38	1768.2	74.809	46.277	317.06	450.49	14.208
7.0	16.033	2147.9	1507.4	2276.1	74.626	61.488	624.42	579.66	9.2830

势, 这是由于膜上存在孔道和孔隙, 而随着电解质溶液浓度的增加, 膜中渗入的离子也增多了, 从而导致了膜相相对介电常数的增大. 当 PPy 混入量达到 0.016 g 时, 膜中 PPy 粒子的掺入量很大, 复合膜的介电常数受电解质溶液浓度的影响非常突出.

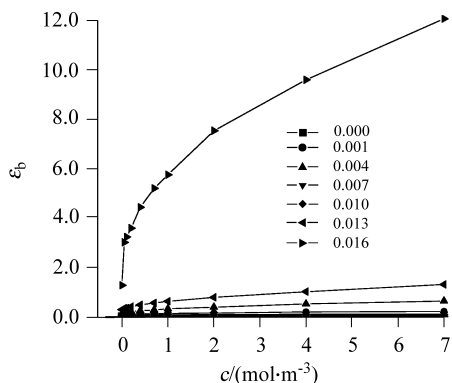


图 10 混入不同量 PPy 的 PS 膜-各浓度 KCl 溶液体系, 各个混入量下的膜相的相对介电常数  $\epsilon_b$  随电解质溶液的浓度变化趋势图

Figure 10 Relative dielectric constant  $\epsilon_b$  for PS membrane interfused with different contents of PPy against the concentration  $c$  of KCl aqueous solutions

图 11 表示的是不同浓度下的膜相的相对介电常数  $\epsilon_b$  随 PPy 混入量不同时变化趋势. 在每种浓度下, 膜相的相对介电常数  $\epsilon_b$  值随 PPy 混入量的变化趋势基本一致, 即当 PPy 混入量从 0 到 0.01 g 间, 膜相的相对介电常数  $\epsilon_b$  值基本不变, 混入量 0.01 g 到 0.016 g 间, 膜相的相对介电常数  $\epsilon_b$  值呈较大的上升趋势. 由此可以表明, 在 PPy 掺入量达到一定量后, 掺入量越大, 膜相的相对

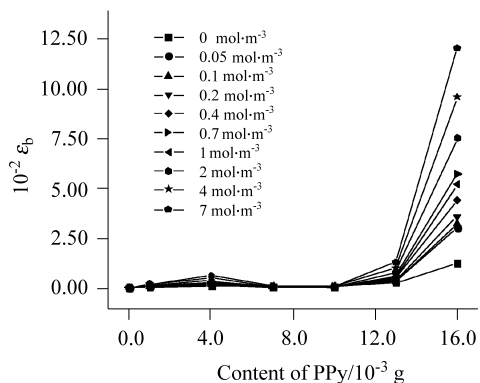


图 11 混入不同量 PPy 的 PS 膜-各浓度 KCl 溶液体系, 各个浓度下的膜相的相对介电常数  $\epsilon_b$  随 PPy 不同混入量的变化趋势图

Figure 11 Relative dielectric constant  $\epsilon_b$  for PS membrane interfused with PPy in different concentration  $c$  of KCl aqueous solutions against the contents of PPy

介电常数  $\epsilon_b$  值越大. 介电常数  $\epsilon_b$  值随 PPy 混入量的增加呈逐步上升趋势. 此外, 膜相的电导率  $\kappa_b$ 、膜电容  $C_b$  和电导  $G_b$  值随 PPy 混入量的增加的变化趋势与膜相的相对介电常数  $\epsilon_b$  值随 PPy 混入量的增加的变化趋势类似. 这样看来, 在同一电解质浓度下, 膜相的相对介电常数  $\epsilon_b$  与电导率  $\kappa_b$  等基本上随 PPy 混入量的增加而增大的. 这是由于 PPy 本身是导电的, 而当膜中 PPy 含量的增加了, 膜整体的电导率也就随之增大了.

图 12, 13 给出的是 PS 膜-各浓度 KCl 溶液体系以及混入 0.001 g PPy 的 PS 膜-各浓度 KCl 溶液体系的  $\kappa_m/\kappa_w$  随电解质浓度  $c$  的变化曲线. 很明显, 该结果显示了无论是单独的 PS 膜还是混入一定量 PPy 的 PS 膜中都带有固定电荷, 因此离子在进入膜时遵循 Donnan 平衡: 当电解质溶液浓度很低时, 带相反电荷的反离子 ( $\text{Na}^+$  或

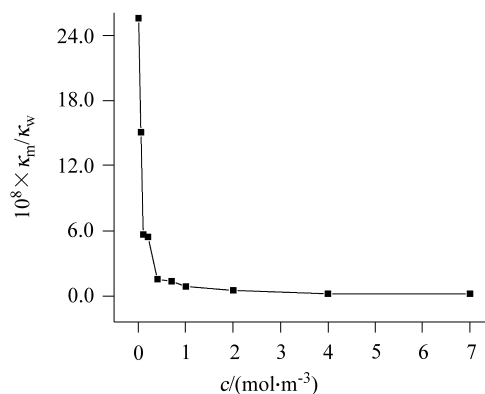


图 12 PS 膜-各浓度 KCl 溶液体系的膜相电导率和水溶液相电导率的比值  $\kappa_m/\kappa_w$  随电解质浓度  $c$  的变化曲线

Figure 12 Plot of PS membrane/solution conductivity ratio  $\kappa_m/\kappa_w$  against the ambient KCl concentration  $c$

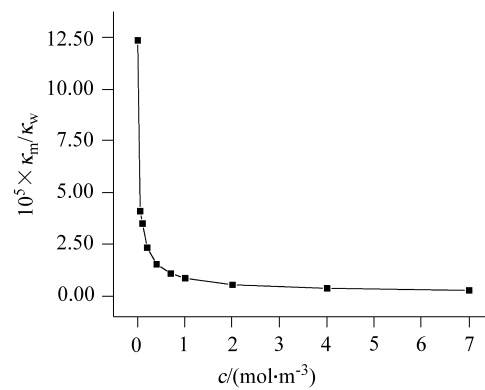


图 13 混入 0.001 g PPy 的 PS 膜-各浓度 KCl 溶液体系的膜相电导率和水溶液相的比值电导率  $\kappa_m/\kappa_w$  随电解质浓度  $c$  的变化曲线

Figure 13 Plot of PS membrane interfused with 0.001 g PPy/solution conductivity ratio  $\kappa_m/\kappa_w$  against the ambient KCl concentration  $c$

$K^+$ )在膜相的扩散,此时的膜相有较高的相对电导率,即 $\kappa_m/\kappa_w$ 值较高.随着溶液电解质浓度 $c$ 的升高,膜相中反离子( $Na^+$ 或 $K^+$ )浓度很快达到饱和,使膜相的相对导电能力 $\kappa_m/\kappa_w$ 值下降,直至趋于一稳定值.

### 3 结论

本工作中研究了混入聚吡咯的聚苯乙烯膜与电解质溶液构成的不均匀体系,发现在40 Hz~11 MHz范围有两个介电弛豫.弛豫机制被解释为因界面极化所致:介电谱的高频弛豫是由复合膜整体的电性质与溶液相之间的差异造成,而介电谱的低频弛豫被证明是由于聚苯乙烯中混入了聚吡咯而导致膜相的不均一性所引起的.

利用建立的体系整体的介电模型对介电谱进行解析,得到了膜相整体和溶液相各自的相参数,其中,在电解质的同一浓度下,膜相的相对介电常数和电导率随着复合膜中聚吡咯混入量的增加而增大.在一定程度上说明,向聚苯乙烯这种基本上绝缘但力学性能良好的高分子聚合物中掺入导电粒子聚吡咯,可以得到具有导电性同时力学性能良好、便于实际应用的高分子复合材料.本研究充分体现了介电谱方法的非入侵性的特点,为获得具有非均质构造的体系内部信息提供了一种有效的工具.

### References

- 1 Alejandro, A.; Cao, Y.; Chiang, J. C.; Heeger, A. J.; Smith, P. *Synth. Met.* **1988**, *26*, 383.
- 2 Niko, A.; Resel, R.; Meghdadi, F.; Turcu, R.; Pruneanu, S.; Leising, G. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 955.
- 3 Tian, J.; Thompson, M. E.; Wu, C. C.; Strum, J. C.; Register, R. A. *Polym. Prepr.* **1994**, *35*(2), 761.
- 4 Shibata, M.; Kawashita, K.-I.; Yosomiya, R.; Zhang, G. Z. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 915.
- 5 Asami, K. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1617.
- 6 Hanai, T.; Imakita, T.; Koizumi, N. *Colloid Polym. Sci.* **1982**, *260*, 1029.
- 7 Hanai, T.; Zhang, H. Z.; Sekine, K.; Asaka, K.; Asami, K. *Ferroelectrics* **1988**, *86*, 191.
- 8 Sekine, K. *Colloid Polym. Sci.* **1986**, *264*, 943.
- 9 Zhao, K. S.; Asami, K.; Lei, J. P. *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 1038.
- 10 Hanai, T.; Zhao, K. S.; Asaka, K.; Asami, K. *Membr. Sci.* **1991**, *64*, 153.
- 11 Zhao, K. S.; Yasuhiro, M.; Asaka, K.; Asami, K.; Hanai, T. *J. Membr. Sci.* **1991**, *64*, 163.
- 12 Zhao, K. S.; Asaka, K.; Asami, K.; Hanai, T. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *153*, 562.
- 13 Li, Y. H.; Zhao, K. S. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2124 (in Chinese).  
(李玉红, 赵孔双, 化学学报, **2007**, *65*, 2124.)
- 14 Zhao, K. S.; Li, Y. H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2755.
- 15 Zhao, K. S.; Chen, Z.; Li, Y. H. *Surface Electrical Phenomena in Membranes and Microchannels*, Ed.: Szymczyk, A., India, **2008**, Chapter 8, pp. 141~171.
- 16 Li, Y. H.; Zhao, K. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276*, 68.
- 17 Li, Y. H.; Zhao, K. S.; Han, Y. *Sci. China, B* **2008**, *38*(5), 411 (in Chinese).  
(李玉红, 赵孔双, 韩英, 中国科学(B 辑), **2008**, *38*(5), 411.)
- 18 Yang, Z. L.; Hou, W. B.; Liu, Z. P.; Huang, L. Y.; Peng, X. G. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*(10), 2014 (in Chinese).  
(杨正龙, 侯文博, 刘正平, 黄俐研, 彭笑刚, 高等学校化学学报, **2002**, *23*(10), 2014.)

(A0803103 ZHAO, C. H.)