

复合磺酸体系原位聚合聚苯胺性能研究

Study on Property of Polyaniline *in-situ* Synthesized from Multiple Sulfonic Acids Medium

杨庆浩¹, 王杨勇², 程光旭²

(1 西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049;

2 西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710049)

YANG Qing-hao¹, WANG Yang-yong², CHENG Guang-xu²

(1 School of Material Science and Engineering, Xi an Jiaotong University, Xi an 710049, China;

2 School of Energy and Power Engineering, Xi an Jiaotong University, Xi an 710049, China)

摘要: 采用不同比例的十二烷基苯磺酸(DBSA)与对甲苯磺酸(TSA)复合磺酸体系替代盐酸体系,合成了具有一定溶解率的聚苯胺(PANI),研究了不同 DBSA/TSA 比例对掺杂态 PANI 的产率、掺杂程度、溶解率和电导率的影响。结果表明, DBSA/TSA 摩尔比为 7/3 时所得 PANI 同时具有较好的电导率和溶解性。采用该体系合成的掺杂态 PANI 的电导率为 1 IS/cm, 在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮、四氯化碳和二甲苯中的溶解率(质量分数)分别为 70%, 40%, 26% 和 19%。

关键词: 复合磺酸; 聚苯胺; 原位聚合

中图分类号: TQ326.6; TN304.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)05-0030-04

Abstract: A new synthesizing technique, *i. e.* by using of a multiple acids system of dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) and *p*-toluene sulfonic acid (TSA) as the synthesizing media for *in-situ* preparation of polyaniline (PANI) instead of the conventional hydrochloride acid, was brought forward in order to enhance the solubility of PANI without losing the conductivity. The yield, the doping level, the solubility and the conductivity of the as-prepared PANI were investigated. By properly adjusting the molar ratio of DBSA/TSA in the synthesizing media, a PANI with conductivity of 1. IS/cm and solubility (mass fraction) of 70% in NMP, 40% in acetone, 26% in carbon tetrachloride and 19% in xylene was obtained.

Key words: multiple sulfonic acids; polyaniline; *in-situ* synthesis

与传统的复合型导电高分子相比,本征型导电高分子具有诸多优异的性质。目前已经开发出来的本征型导电高分子及其衍生物已经有上百种之多。聚苯胺(PANI)因其合成方法多样、工艺简单、成本低廉、电导率可调,同时在电致变色、传感器、金属的腐蚀与防护以及电磁干扰屏蔽等领域有着潜在的应用,一直以来倍受研究人员的关注^[1-4]。然而,通过掺杂制备的导电 PANI 分子引起较强的极性和刚性,溶解性极差且在高温下分解却不熔融,即具有不熔和难溶性,这就严重制约它的研究和应用^[5-7]。近年来,为改善和提高 PANI 的加工性,人们作了大量的工作,例如加大对阴离子的尺寸、嵌段共聚、接枝共聚以及与热塑性高分子复合加工等方法^[5-10]。目前为止,从 PANI 合成工艺和掺杂剂的选择方面着手以提高 PANI 的加工性能的研究很多,但很少有研究报道反应介质的影响,而同时

将反应介质和掺杂剂的选择结合的研究则更少。本研究在采用含有十二烷基苯磺酸(DBSA)和对甲苯磺酸(TSA)的复合磺酸体系中,以化学氧化法原位聚合工艺制备了具有较高溶解性和电导率的掺杂态 PANI,同时研究了反应介质对产物性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯胺、过硫酸铵(APS)、十二烷基苯磺酸(DBSA)、对甲苯磺酸(TSA)、丙酮、二甲苯、四氯化碳、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)均为西安化学试剂厂分析纯试剂。苯胺用前加锌粉二次蒸馏。

FTIR 测试采用岛津 FTIR8900 傅立叶变换红外光谱仪,粉末样品为溴化钾压片; UV-VIS 测试采用岛

津 MultiSpec1500 紫外-可见分光光度计; 电导率测定采用苏州电讯仪器厂 SZ85 型数字式四探针电导率测试仪。

1.2 PANI 的合成

将 TSA 和 DBSA 按表 1 的比例混合, 溶于 725g 水中配成水溶液, 充分搅拌后加入 2.35g 苯胺, 同时将 APS 溶于 50g 水中, 保持苯胺和 APS 的摩尔比为 1/1, 于 20 ℃ 剧烈搅拌下, 以 1 滴/秒的速度将 APS 溶液加到苯胺的复合磺酸溶液中, 滴加后继续搅拌 3h, 之后静置 24h 使反应充分。产物经过滤、洗涤(至滤液无色)后, 真空干燥(50 ℃)至恒重, 即得到复合磺酸掺杂的 PANI。

表 1 PANI 合成的复合磺酸体系配方

Table 1 Composition of the multiple sulfonic acids systems

No.	1	2	3	4	5	6	7
DBSA/TSA (mol/mol)	1/9	2/8	3/7	4/5	5/7	3/8	2/9
TSA/g	4.30	3.80	3.35	2.40	1.40	0.95	0.50
DBSA/g	0.80	1.65	2.50	4.15	5.82	6.67	7.50

1.3 PANI 溶解性的测定

取 0.10g 的掺杂态 PANI, 分别加入装有 5mL 丙酮、四氯化碳、二甲苯和 NMP 等不同溶剂的离心管中, 超声振荡 3h 使掺杂态 PANI 充分溶解, 然后高速离心分离。将分离的上清液倒出, 重新加入 5mL 相应溶剂, 重复上述过程。最后将所得到的沉积物放入真空烘箱中, 50 ℃ (NMP 体系 120 ℃) 干燥至恒重后, 计算溶解率。

2 结果与讨论

2.1 产率

随着合成体系中 DBSA 含量的增加, PANI 的产率和掺杂率都呈递增趋势(表 2)。计算表明, 合成产物中 DBSA 的含量始终随之增加, 而 TSA 的含量则是先增加后减少。产率的增加主要是受反应过程中, 不同磺酸的给质子性、含量、分子体积(即空间位阻)、掺杂能力和水溶性等因素影响; 也受到 TSA 和 DBSA 之间的竞争反应、TSA 与 DBSA 的互溶性等因素的制约。当 TSA 含量较多时, 由于 TSA 水溶性好、位阻大, 难于对 PANI 进行充分掺杂, 且容易被洗脱。随着 DBSA 含量的增加, DBSA 对 TSA 溶解作用使 TSA 的残留增加。当 DBSA 的摩尔含量大于 5/5 后, 虽然更多量的 DBSA 对于 TSA 的溶解能力更强, 但是 TSA 的总体浓度和含量都在降低, 导致此时随着 DBSA 用量的升高, TSA 的含量逐步降低。而水溶性差

的长链 DBSA 则始终表现出上升趋势。该规律也影响电导率和溶解性。

表 2 PANI 合成结果表征

Table 2 Characterization of the as-prepared PANI

No.	Output/g	Yield/%	Content of DBSA/g	Content of TSA/g	Molar ratio of PANI to sulfonic acids
1	2.75	117.4	0.06	0.35	12.0/1
2	3.59	152.9	0.37	0.87	4.53/1
3	4.22	178.9	0.78	1.07	3.23/1
4	5.91	251.1	2.24	1.31	1.88/1
5	6.95	295.7	3.68	0.92	1.60/1
6	8.06	343.0	4.98	0.73	1.36/1
7	9.23	392.3	6.44	0.42	1.17/1

2.2 电导率

复合磺酸体系中原位聚合制备的掺杂态 PANI 的电导率明显低于盐酸中制备的掺杂态 PANI 的电导率, 这主要是由于在链增长过程中, 苯磺酸基的空间位阻不利于良好共轭结构的形成所引起的。随着掺杂磺酸中 DBSA 比例的增加, 掺杂态 PANI 的电导率先降低而后增加(图 1)。这是所得 PANI 的掺杂程度、结构以及游离磺酸的含量等因素综合作用的结果。PANi 的电导率主要受制于自身的共轭结构和掺杂率。当短链磺酸 TSA 含量比较高时, 虽然其较强的质子提供能力有助于形成高共轭性能的 PANI, 但掺杂程度低, 造成电导率低; 随着 DBSA 含量的增加, 所生成的 PANI 结构虽然欠佳, 但掺杂程度逐渐提高, 造成电导率不断上升, 最终电导率接近 2S/cm。

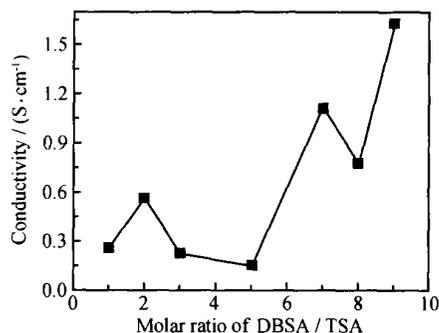


图 1 复合磺酸体系的组成对 PANI 电导率的影响

Fig. 1 Effect of the composition of the multiple sulfonic acids system on the conductivity of the PANI

2.3 溶解性

通过对 PANI 的溶解性测定结果(图 2)和 PANI / 复合磺酸的摩尔比值(图 3)的分析可见, 对于极性较弱的小分子如四氯化碳、丙酮等, 其规律基本类似, 即

都是随着 DBSA 含量的增加, 所得 PANI 的分子量降低、游离磺酸的数量增加以及溶解性上升; 而对于空间位阻比较大, 与有机磺酸及 PANI 结构相似的二甲苯, 除了溶剂化因素造成的 PANI 的溶解性随着 DBSA 含量的增加而增加以外, 空间位阻等因素的存在也造成某些特殊的配方下, 其溶解性有所变化; 而在 NMP 中, 产物的溶解性随着 DBSA 含量增加先降低而后增加。同时, 相对于甲苯、四氯化碳、丙酮等溶剂, 复合磺酸掺杂 PANI 在 NMP 中的溶解性明显高出许多, 这主要是受到掺杂态 PANI 的结构和游离磺酸两个因素的影响造成的。该结果也和文献报道的结果相吻合^[9, 10]。DBSA/TSA 的摩尔比为 7/3 时, 所得 PANI 同时具有较高电导率和溶解性, 所得 PANI 的电导率可达 1.1 S/cm, 在 NMP、丙酮、四氯化碳和二甲苯中的溶解率(质量分数, 下同)分别为 70%, 40%, 26% 和 19%, 远远高于文献[10, 11]报道的由 DBSA/盐酸复合酸体系制备的掺杂态 PANI 的溶解性。

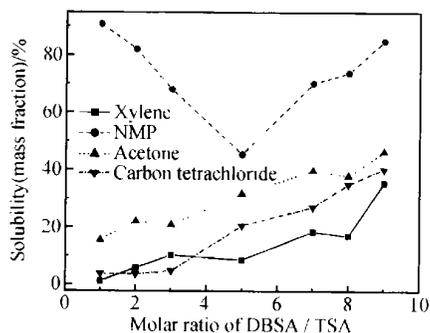


图2 PANI 在不同溶剂中的溶解性与合成体系中 DBSA 含量的关系(25)

Fig. 2 Effect of the DBSA contents in the multiple sulfonic acids system on the solubility of the PANI in various solvents at 25

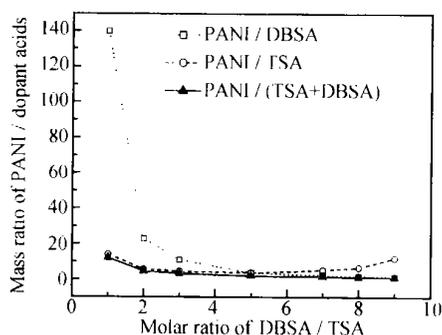


图3 掺杂产物中 PANI 单体单元和磺酸的摩尔数量比

Fig. 3 Molar ratio of the aniline units in the doped PANI to the sulfonic acids

2.4 图谱与结构分析

不同复合磺酸体系原位聚合的掺杂态 PANI 的

FTIR 图谱测定结果表明, 相对于本征态 PANI, 所得 PANI 中都有表征掺杂效果和掺杂程度的 1135cm^{-1} 处的极化子吸收峰, 表征醌式结构和苯式结构存在的 $1589, 1495\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰都出现明显的不同程度的红移, 1135cm^{-1} 处的极化子吸收峰增长, 这表明所得 PANI 是掺杂态。 1030cm^{-1} 处的 $\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动证实了有机磺酸掺杂剂的存在。对于复合磺酸的摩尔比为 5/5 的情况下, 红移程度比较低, 1160cm^{-1} 处的吸收峰强度也低, 电导率可能很低, 这 and 实际电导率测定结果也吻合。对于配方 1 和配方 2(表 1) 所得 PANI 产物, 没有观察到明显的 CH_2 剪式振动, 说明体系中此时的 DBSA 的含量比较低, 这也验证了前文结果。

图 4 给出了不同溶剂中, 有机磺酸摩尔比为 5/5 条件下 DMF, NMP 和二甲苯溶液中的掺杂态 PANI 的 UV-VIS 光谱图。可以看到, 对于碱性溶剂 NMP 和 DMF 体系, 由于掺杂态 PANI 中的有机磺酸与溶剂相互作用而脱掺杂, 因此没有得到 800nm 左右的自由载流子吸收峰, 只在 330nm 处和 620nm 处左右的苯式结构和醌式结构的吸收峰比较明显, 而且苯式结构比醌式结构的吸收强度高; 在二甲苯溶液所得 UV-VIS 光谱中, 可以明显观察到 800nm 左右的自由载流子吸收, 表明这一体系中 PANI 基本上没有脱掺杂现象。四氯化碳的情况介于上述两种溶剂之间。

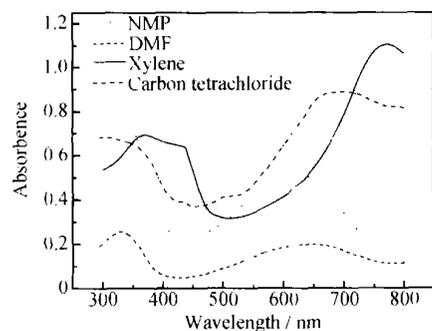


图4 复合磺酸掺杂 PANI 在不同溶剂中的 UV-VIS 光谱

Fig. 4 UV-VIS spectroscopy of the multiple sulfonic acids doped PANI in various solvents

3 结论

(1) 随着复合磺酸体系中 DBSA 含量的增加, PANI 的产率增加, 电导率先降低后增加。

(2) 在强极性溶剂中, 掺杂态 PANI 的溶解率先降低后升高; 在弱极性和非极性溶剂中, 掺杂态 PANI 的溶解率基本上随着 DBSA 用量的增加而增加, 在 DBSA 达到最高含量之后达到最高。但是, 过高用量的 DBSA 会导致高成本和高磺酸残留等问题, 对掺杂态

PANI 的进一步应用不利。

(3) DBSA/TSA 的摩尔比为 7/3 是合成同时具有高电导率和高溶解性掺杂态 PANI 的最佳酸配方, 该配方条件下所得 PANI 的电导率可达 1.1S/cm , 在 NMP、丙酮、四氯化碳和二甲苯中的溶解率分别为 70%、40%、26% 和 19%。

参考文献

- [1] KANG E T, NEOH K G, TAN K L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states [J]. *Prog Polym Sci*, 1998, 23(2): 277–324.
- [2] PU D A, OGU RTSOV N, KORZHENKO A, et al. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers [J]. *Prog Polym Sci*, 2003, 28(12): 1701–1753.
- [3] OLAYO M G, MORALES J, CRUZ G J, et al. Numerical and experimental analysis of the plasma in the synthesis of polyaniline [J]. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2003, 41(13): 1501–1508.
- [4] KAHOL P K, RAGHUNATHAN A, MCCORMICK B J. A magnetic susceptibility study of emeraldine base polyaniline [J]. *Synth Met*, 2004, 140(2–3): 261–267.
- [5] CAO Y, SMITH P, HEEGER A J. Counter-ion induced process-

sibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers [J]. *Synth Met*, 1992, 48(1): 91–97.

- [6] WANG Y, JING X. Preparation of an epoxy/polyaniline composite coating and its passivation effect on cold rolled steel [J]. *Polym J*, 2004, 36(5): 374–379.
- [7] WANG Y, JING X. Preparation and characterization of PVC/PANI conductive composite with extremely low percolation threshold [J]. *Polym Adv Technol*, 2004, 15(8): 481–484.
- [8] CAO Y, QIU J, SMITH P. Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I solubility and conductivity studies [J]. *Synth Met*, 1995, 69(1–3): 187–190.
- [9] CAO Y, SMITH P, YANG C. Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: II spectroscopic and diffraction studies [J]. *Synth Met*, 1995, 69(1–3): 191–192.
- [10] YIN W, RUCKENSTEIN E. Soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid [J]. *Synth Met*, 2000, 108(1): 39–46.
- [11] 於黄中, 刘少琼, 黄河, 等. 樟脑磺酸原位聚合聚苯胺的性能研究[J]. *功能材料*, 2002, 33(6): 626–630.

收稿日期: 2005-01-24; 修订日期: 2005-03-31

作者简介: 杨庆浩(1977-), 男, 博士研究生, 主要从事功能与复合材料研究. 联系地址: 陕西西安交通大学材料科学与工程学院(710049)。

(上接第 29 页)

(3) 基于固体材料表面非线性振荡胞区的运动原理, 针对两种不同的一维纳米结构分别提出了悬挂链生长模型和拥挤生长模型。

参考文献

- [1] TENNER, MARGULIS L, GENUIT M, et al. Polyhedral and cylindrical structures of WS_2 [J]. *Nature*, 1992, 360: 444–446.
- [2] CHOPRA G C, LUYKEN R J, CHERREY K, et al. Boron nitride nanotubes [J]. *Science*, 1995, 296(18): 966–967.
- [3] NATH M, GOVINDARAJA, RAO C N R. Simple synthesis of MoS_2 and WS_2 nanotubes [J]. *Adv Mater*, 2001, 13: 283–286.
- [4] LIAO H W, WANG Y F, ZHANG S Y, et al. A solution low-temperature route to MoS_2 fiber [J]. *Chem Mater*, 2001, 13: 6–8.
- [5] CHEN J, LI S L, XU Q, et al. Synthesis of open-ended MoS_2 nanotubes and the application as the catalyst of methanation [J]. *Chem Commun*, 2002, 16: 1722–1723.
- [6] ROTHSCHILD A, POPPVITZ-BIRO R, LOURIE O, et al. Morphology of multiwall WS_2 nanotubes [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 8976–8981.
- [7] VOSSMEYER T, KATSIKAS L, GIERSIG M, et al. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift [J]. *J Phys Chem*, 1994, 98: 7665–

7673.

- [8] ZHU Y Q, HU W B, HOU W K, et al. SiG-SiO_x heterojunction in nanowires [J]. *J Mater Chem*, 1999, 9(12): 3173–3178.
- [9] PAN Z W, DAI Z R, WANG Z L. Nanobelts of semiconducting oxides [J]. *Science*, 2001, 291: 1947–1949.
- [10] GAO H X, LIU W H, LI B Y, et al. Study of the nonlinear oscillation pattern-self-organization phenomena on the surface of Cu-Zn-Al alloy [J]. *Journal of Tianjin University*, 1997, 30: 567–572.
- [11] 黄惠忠. 纳米材料分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 282–283.
- [12] 高后秀, 刘文华, 李宝银. Cu-Zn-Al 合金表面非线性振荡花样 [J]. *天津大学学报*, 1997, 30(5): 567–572.
- [13] 杨新娥, 高后秀, 李京生, 等. Cu-Zn-Al 合金中类液振荡的非线性机理 [J]. *物理学报*, 2001, 50(7): 1346–1349.
- [14] 高后秀, 张贵杰, 麻亚宁, 等. 外加应力场刺激下固体类流态胞区的响应特征 [J]. *材料热处理学报*, 2002, 23(4): 62–65.

基金项目: 天津市自然科学基金重点项目(003805611); 天津市自然科学基金项目(033610611); 南开大学天津大学刘微应用数学中心项目(T13)

收稿日期: 2005-01-24; 修订日期: 2005-03-29

作者简介: 高后秀(1940-), 女, 教授, 博士生导师, 从事类流态及纳米结构材料的研究. 联系地址: 天津大学材料科学与工程学院(300072)。