

文章编号: 1008-9357(2017)01-0110-006

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.2017.01.014

不同浸润度聚苯胺的制备及性能

黄珏欣, 张 艺, 张 斌, 代思月, 闫秀玲

(伊犁师范学院化学与环境科学学院, 新疆 伊宁 835000)

摘 要: 采用乳液聚合的方式, 分别选取十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)、聚乙二醇(PEG)作为分散剂, 制得了浸润度不同的聚苯胺(PANI)。研究了不同类别分散剂对 PANI 性能的影响。采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、水接触角(WCA)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、紫外-可见光光谱(UV-Vis)、激光粒度仪等测试方法对 PANI 的结构与性能进行了分析, 并通过循环伏安和交流阻抗实验研究了 PANI 的电化学性能。结果表明所有 PANI 样品均处于掺杂态, 以 PEG 为分散剂的样品亲水性最佳, CTMAB 次之, SDS 最差。PEG 为分散剂能够降低 PANI 的粒度, 提高 PANI 的规整度进而增强其导电性能。阴离子分散剂 SDS 亲水端带负电, 容易被质子掺杂的聚苯胺吸附, SDS 的疏水端向外提供了 PANI 疏水性。SDS 存在下合成的 PANI 粒度较大, 电导率最低。阳离子型分散剂 CTMAB 因为其亲水端带正电不利于质子酸掺杂 PANI, 电荷转移阻抗较高。

关键词: 聚苯胺; 分散剂; 亲水性; 导电性能

中图分类号: O63

文献标志码: A

Synthesis and Properties of Polyaniline with Different Wettability

HUANG Jue-xin, ZHANG Yi, ZHANG Bin, DAI Si-yue, YAN Xiu-ling

(College of Chemistry and Environmental Science, Yili Normal University, Yining 835000, Xinjiang, China)

Abstract: Polyaniline (PANI) with different wettability was synthesized by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate (SDS), hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTMAB), poly(ethylene oxide) (PEG) as dispersants. Influence of different types of dispersants on the performance of PANI was studied. The PANI was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Water Contact Angle (WCA), FT-IR spectra, UV-Vis spectra, laser particle size analyzer, etc. The electrochemical performance was researched by circulation current-voltage, AC impedance experiments. Results showed that each sample of PANI was doped with hydrochloric acid, the hydrophilicity of PANI using PEG as the dispersant was the best, CTMAB was the second and SDS was the worst. Using PEG as a dispersant can reduce the particle size of PANI and improve the regularity as well as the conductivity of PANI. The hydrophilic head group of anionic dispersant SDS is negatively charged, which is easy to be adsorbed to the proton acid doped PANI. Then the hydrophobic group of SDS outward the PANI, resulting a hydrophobic surface. PANI synthesized in the presence of SDS with bigger particle size has the lowest conductivity. The hydrophilic head group of cationic dispersant CTMAB is positively charged, the presence of CTMAB is not conducive to doping reaction of PANI with proton acid, and the charge transfer impedance of PANI is

收稿日期: 2016-09-26

基金项目: 伊犁师范学院校级科研项目(2015YSYB20)

作者简介: 黄珏欣(1989-), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为聚合物亲水改性。E-mail: 18799485653@163.com

通信联系人: 闫秀玲, E-mail: yanxiulingyl@163.com

high.

Key words: PANI; dispersant; hydrophilicity; conductivity

导电聚合物中聚苯胺(PANI)因原料易得、合成简单、耐高温、具有可逆的掺杂/脱掺杂性质等特点,在防腐涂料^[1]、超级电容器^[2]、生物传感器^[3]、抗菌^[4]等领域有广泛的应用前景。为使 PANI 具有更多样的综合性能,也常使用其他材料与其复合,如:石墨烯、碳酸钡^[5]、芳纶^[6]等。为满足 PANI 在多领域的应用,需要掌握对其性能进行调控的方法,目前很多聚合过程都通过使用分散剂的方法来控制 PANI 的浸润性、表面形貌等。例如,宋根萍等^[7]使用十二烷基苯磺酸钠为分散剂并加入甲基橙掺杂合成了光响应超疏水 PANI; Rao 等^[8]通过控制乳液聚合中聚乙烯醇的加入量获得了水溶性的 PANI;顾哲明等^[9]采用十二烷基三甲基溴化铵为分散剂,室温聚合 2 h 合成了纳米棒状的 PANI。聚合完成后分散剂几乎不可能完全从产物中去除,而有关不同类别分散剂对 PANI 性能影响的研究还鲜有报道。本文分别选取了 3 种具有代表性的不同类型的分散剂:十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)、聚乙二醇(PEG),采用乳液聚合的方式合成了不同浸润度的 PANI,并对 PANI 的结构、电化学性能等进行了分析。研究表明:PEG 存在下聚合的 PANI 浸润度、分散性、导电性均最佳;SDS 存在时聚合会得到疏水的 PANI,同时分散性最差,SDS 中烷基链段的存在使 PANI 导电性能下降;CTMAB 存在下制备的 PANI 浸润性与分散性均较好,但因为其亲水端带正电影响了 H⁺ 离子的掺杂,使该条件下合成的 PANI 导电性能较差。

1 实验部分

1.1 主要试剂

苯胺:分析纯,阿拉丁试剂;过硫酸铵:分析纯,天津百世化工;无水乙醇、丙酮、盐酸(HCl)、聚乙二醇(PEG,数均分子量为 4 000):分析纯,国药试剂;十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB):分析纯,天津大茂试剂;用水为实验室自制去离子水;其余相关试剂均为分析纯。

1.2 PANI 的制备

用乳液聚合的方法,将重蒸后的苯胺、SDS(或 CTMAB、PEG)和 0.1 mol/L 的 HCl 加入三口烧瓶中混合,搅拌 1 h;将一定量过硫酸铵溶解在 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中,然后缓慢滴加到上述溶液中,边滴加边搅拌。控制苯胺、引发剂、分散剂的物质的量之比为 1:1:1(或 1:1:0.5),反应温度控制 25 ℃,时间持续 12 h 后,加入丙酮破乳,用乙醇将沉淀物清洗后,再用蒸馏水继续清洗,直到上层清液 pH 在 6 以上。收集沉淀物,60 ℃ 下真空干燥 24 h,得到 PANI。

1.3 结构表征

PANI 与 KBr 混合压片,使用美国 Thermo Ni 公司的 IRPrestige-21 光谱仪测试样品的红外光谱;用日本岛津生产的 UV-2550 紫外-可见分光光度计测试 PANI 溶解于二甲基亚砜的紫外吸收光谱;采用德国布鲁克公司型号 D8 ADVANCE 的衍射仪对样品进行小角粉末衍射实验;采用德国 LEO1430VP 型号的扫描电子显微镜观察 PANI 表面形貌。

1.4 性能测试

1.4.1 浸润度 样品表面的浸润性使用上海中晨公司 JC2000C 型接触角测量仪测定。取 2 μL 去离子水滴在样品表面,30 s 后读数,每个样品测试 10 次以上取平均值。

1.4.2 水中的分散性 准确称取 0.050 g PANI 加入 20 mL 去离子水中,室温下放于超声分散器中超声 24 h,离心机离心 30 min 后,用移液管移取上层液体 5 mL,移出液体蒸干后称重,记录 PANI 重量。将 PANI 分散至 1 L 的超纯水中,使用英国马尔文公司 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪测试 PANI 的各项粒径数据。

1.4.3 电化学性能 称取一定量的样品,加入几滴乙醇,调制成糊状,涂在预先处理好的玻碳电极上,置于室温下晾干。使用上海辰华 CHI660D 型电化学工作站 3 电极体系,测定样品交流阻抗和循环伏安曲线。对电极为铂丝,饱和甘汞电极为参比电极。

1.4.4 电导率 将 PANI 粉末压成直径 13 mm,厚度 4 mm 的圆片,采用美国 Four Dimension 公司的

280SI 型四探针测试仪测试电阻率,再求倒数得到 PANI 的电导率。

2 结果与讨论

2.1 PANI 的浸润度

表 1 给出了添加不同量以及不同类型分散剂聚合得到的 PANI 的静态水接触角数值。由表中数据可知,以 SDS 为分散剂的聚合体系,当 $n(\text{AN}):n(\text{SDS})$ 从 2:1 降为 1:1 时,PANI 的接触角随之下降,亲水性增加;而以 CTMAB 或 PEG 为分散剂,且 $n(\text{AN}):n(\text{Dispersant})=1:1$ 时,PANI 接触角均为 0° ,水滴接触样品表面时立即铺展,PANI 的亲水性大增。为进一步明确不同条件制备的 PANI 与水的亲和能力,本文进行了 PANI 在水中分散性的比较。首先比较干燥后 PANI 的质量,质量越大证明在同体积水中分散量越大,与水的亲和力也越强。从表 1 中 PANI 干重数值可以得出与接触角相似的结论,以 SDS 为分散剂的 PANI 亲水性最差,以非离子型分散剂 PEG 聚合得到的 PANI 亲水性最佳。接着比较水中 PANI 的粒度,表 2 中数据显示,以 SDS 为分散剂的 PANI 在水中的中值粒径最大,得到的 PANI 粒径分布较宽;以 CTMAB 与 PEG 为分散剂的 PANI 在水中的粒径较小,其中使用 PEG 的 PANI 样品粒径分布最窄。上述结论均与 PANI 的浸润程度对应,在水溶液中疏水的 PANI 分散性差而亲水的 PANI 分散性好。初步推测,该乳液聚合体系为酸性体系,酸性环境中,SDS 作为阴离子型分散剂稳定性比阳离子型分散剂(CTMAB)与非离子型分散剂(PEG)要差,留在 PANI 本体中的量较少,同时 SDS 的亲水端带负电,容易被掺杂了 H^+ 的 PANI 吸引,使部分疏水端朝外提供疏水性,而 PEG 的数均分子量较大且不电离,容易缠结在 PANI 本体中,所以能较大地增加 PANI 的亲水性。

表 1 水对不同条件下合成的 PANI 的浸润性
Table 1 Wetting quality between water and PANI prepared under different polymerization conditions

Dispersant	$n(\text{AN}):n(\text{Dispersant})$	Water contact angle/ $^\circ$	$m(\text{PANI})/\text{mg}$
SDS	2:1	116.3	5.82
SDS	1:1	107.1	6.74
CTMAB	1:1	0	8.01
PEG	1:1	0	10.95

表 2 分散剂种类对 PANI 粒度的影响
Table 2 Effect of type of dispersants on particle size of the PANI

Dispersant	$d_{0.5}/\mu\text{m}$	Span
SDS	26.424	1.947
CTMAB	0.065	1.401
PEG	0.065	1.397

2.2 PANI 的结构表征

图 1 是 PANI 放大 1×10^4 倍的 SEM 图像。由图可见,添加 SDS 的 PANI 表面较平整,总体呈现花形片状,每片大小约几百纳米至几微米,尺寸差别较大,片间有孔洞。添加 CTMAB 的 PANI 表面呈鳞片状,“鳞片”大小同样在 $1\mu\text{m}$ 左右,大小不均一。添加 PEG 得到的 PANI 颗粒粒径较小,大约在 100 nm 左右,形状近似针形,尺寸较为均一,堆积较为紧密,这可能是由于聚合时长链的 PEG 可以作为苯胺聚合的软模板,通过分子间氢键作用增加了 PANI 的规整性。

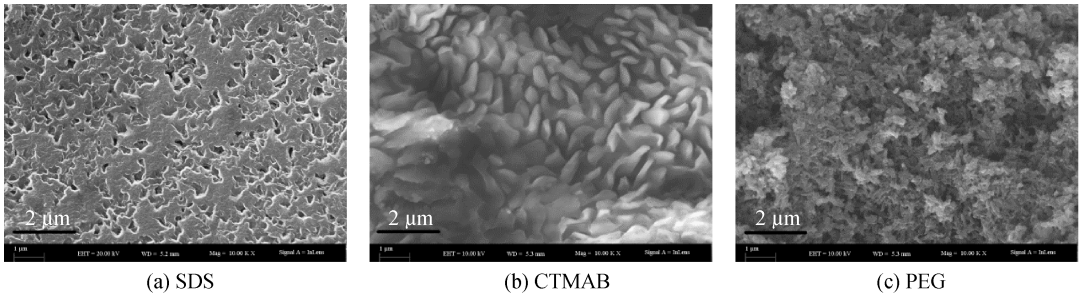


图 1 PANI 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of PANI

图 2 所示为 PANI 的 X 射线衍射谱。3 条 XRD 曲线衍射峰均较宽,说明 PANI 大体处于无定形状态,其中添加 CTMAB 的样品仅 20°处有衍射峰,表现出非结晶特性;添加 SDS 的样品,20°处峰形较 CTMAB 样品更尖锐,且于 25°左右出现衍射峰,该峰对应于与 PANI 主链垂直的(100)晶面^[10],说明 PANI 的规整性增强。添加 PEG 的样品,在 8°、15°、20°、25°出现了 4 个衍射峰,说明该 PANI 样品规整性较好,有部分结晶性^[11],该结论与电镜照片相吻合。

图 3 是 3 种样品的红外图。图中 1 562 cm⁻¹对应苯醌的 C=N 振动,1 487 cm⁻¹对应苯环的 C=C 伸缩振动,1 240 cm⁻¹对应芳族胺的 C—N 振动,这些都说明所有合成的 PANI 都处于掺杂态^[12-13]。3 437 cm⁻¹处为 N—H 的伸缩振动吸收峰,添加 PEG 的样品于该处峰强最弱,SDS 次之,CTMAB 最强,这说明苯胺的—NH₂与分散剂分子发生了相互作用,产生了电荷传递^[14],相互作用越强 N—H 键振动越弱。这可能是因为 CTMAB 为阳离子型分散剂,而酸性条件下合成的 PANI 因为 H⁺的掺杂呈弱正电性,减弱了水溶液中同样正电性的 CTMAB 与 PANI 分子的相互作用。2 920 cm⁻¹附近为烷基链上 C—H 的伸缩振动,1 120 cm⁻¹处为 C—O 键的伸缩振动峰^[15],这些峰的存在可以证实分散剂在 PANI 分子上的附着。

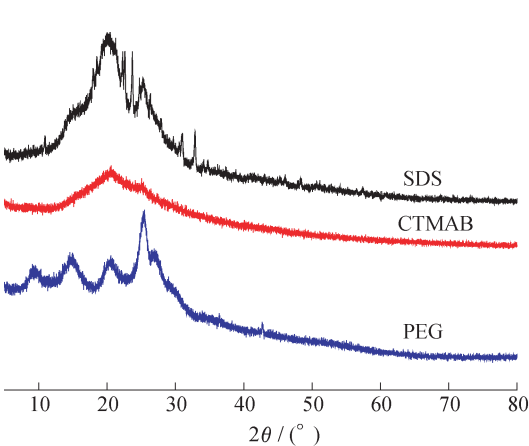


图 2 PANI 的 X-射线衍射谱图
Fig. 2 X-ray diffraction spectra of PANI

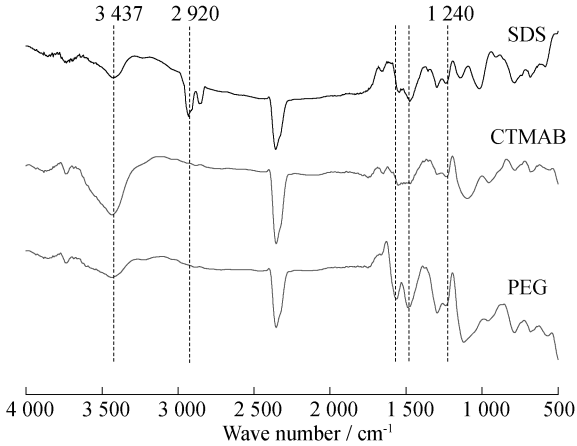


图 3 PANI 的红外光谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of PANI

掺杂态 PANI 一般会在 320~360 nm,440~460 nm,760~810 nm 出现 3 个吸收峰,其中 320~360 nm 与 440~460 nm 附近为共轭苯环体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁以及苯醌单元 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,760~810 nm 附近为极化子吸收^[16]。由图 4 可见 3 种类型 PANI 都处于掺杂态,但部分吸收峰的位置出现了红移或蓝移。这是因为分散剂与 PANI 分子相互之间有氢键作用,此外掺杂了 H⁺的 PANI 为了维持电荷平衡,体系中的其他阴离子也掺杂进入 PANI 分子链,例如 CTMAB 与 SDS 中的阴离子部分,而 PEG 虽然不是离子型分散剂,但因为链段长也容易截留在 PANI 分子中;进入 PANI 分子链的分散剂不同,对 PANI 分子电子云密度有不同程度的影响,导致 PANI 的紫外光谱特征峰位置发生了移动。

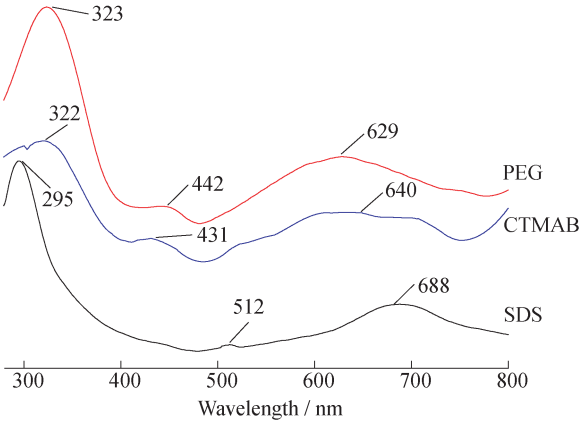


图 4 PANI 的紫外-可见吸收光谱
Fig. 4 UV-Vis spectra of PANI

2.3 PANI 的电化学性能

图 5 所示为 PANI 在以 0.1 mol/L 盐酸为电解质溶液的 3 电极体系测得的交流阻抗曲线。从图可见，所有曲线均由半圆弧和一段直线构成，圆弧的半径对应材料表面的电荷转移阻抗，PANI 表面的电荷转移阻抗越小，则离子导电性越好。由图 5(a)可见不同添加量的 SDS 聚苯胺中，SDS 量减半的样品容抗弧半径更小，导电性更好，这可能是因为截留在 PANI 中的 SDS 分子的烷基链增大了电荷传递的电阻。图 5(b)是添加 CTMAB 的 PANI 样品交流阻抗曲线，可见该样品的容抗弧半径最大，离子电阻最大，推测由于截留在 PANI 本体的 CTMAB 在水溶液中呈正电性，制约了同样为正电的 H^+ 的质子掺杂，而质子的掺杂度与 PANI 的导电性正相关，因而导致了该样品的高电荷转移阻抗。图 5(c)是以 PEG 为分散剂的样品，该样品容抗弧半径在 4 种样品中最小，电荷转移阻抗最小。

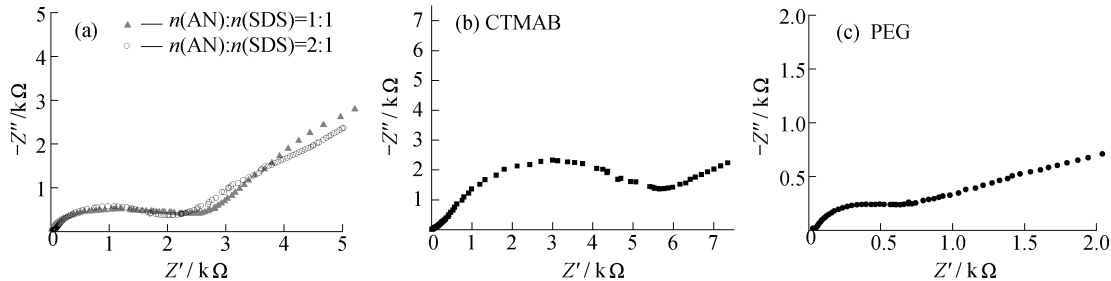


图 5 PANI 的交流阻抗图谱
Fig. 5 Nyquist plot of PANI

结合 4 探针测试仪的测试结果，分别以 PEG、CTMAB、SDS 为分散剂条件下的 PANI 电导率依次为 2.31、1.54、0.52 S/cm。以 PEG 为分散剂的电导率最高，导电性能最好，结合前面的 XRD 的结论，应该是 PANI 以 PEG 为模板，增加了自身的规整性，同时该条件下 PANI 粉末的粒度也最小，这两点均有利于电荷的传导，使 PANI 的导电性增加。

一般文献中描述 PANI 循环伏安曲线有两对氧化还原峰，低电位处峰对应 PANI 完全还原态向氧化掺杂态转化，高电位处对应氧化掺杂态向完全氧化态转变^[17-18]。而从图 6 观察到，在 0.2 mV/s 的低扫描速率下出现了两对氧化还原峰，但当加快扫描速率时，由图 7 可见在测试电位范围内于 0.11 V 与 0.59 V 左右只出现了一对比较宽的氧化还原峰，可能是因为扫描速率上升后扩散传递受到影响，两对氧化还原峰部分重合所致。另外该样品的循环伏安曲线上下对称性较好，增加扫描速率，峰电位变化小，说明该样品的电极反应过程可逆性良好。

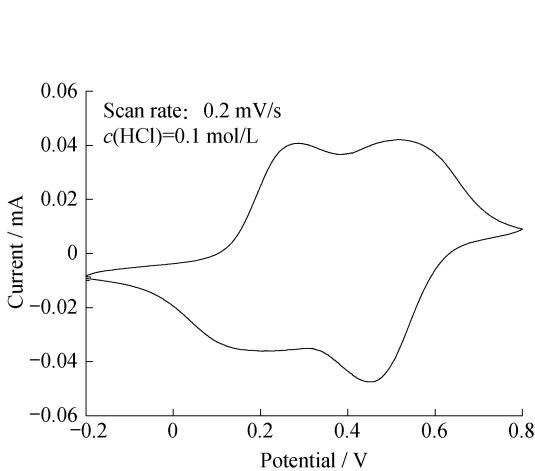


图 6 PEG 为分散剂时 PANI 的循环伏安图
Fig. 6 Cyclic voltammograms of PANI (PEG as dispersant)

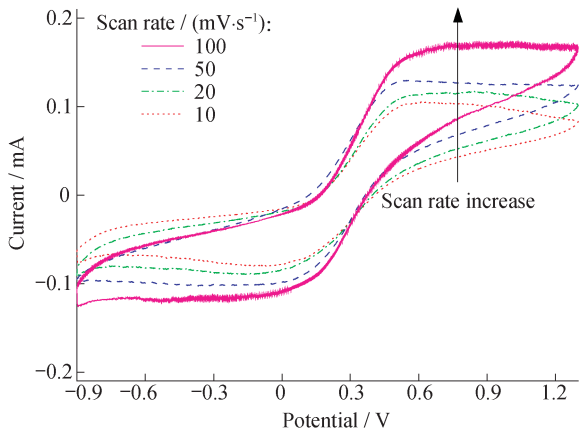


图 7 PEG 为分散剂时 PANI 在 0.1 mol/L HCl 中的循环伏安图
Fig. 7 Cyclic voltammograms of PANI (PEG as dispersant) in 0.1 mol/L HCl electrolyte

3 结 论

使用乳液聚合的方法,通过添加不同类型的分散剂,获得了浸润程度不一的苯胺聚合物。其中 PEG 对 PANI 亲水性的提高最为显著,CTMAB 次之,SDS 最弱。所有 PANI 样品均处于掺杂态,添加 PEG 能较好地促进 PANI 链段的规整排列使电荷转移阻抗较小,电导率较高。阳离子型分散剂 CTMAB 不利于质子酸掺杂 PANI,样品电荷转移阻抗较大。

参考文献:

- [1] MIRMOHSENI A,OLADEGARAGOZE A. Anti-corrosive properties of polyaniline coating on iron[J]. *Synthetic Metals*, 2000,114(2):105-108.
- [2] WANG Y G,LI H Q,XIA Y Y. Ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance[J]. *Advanced Materials*, 2006,18(18):2619-2623.
- [3] MA Y,LI N,YANG C, *et al.* One-step synthesis of water-soluble gold nanoparticles/polyaniline composite and its application in glucose sensing[J]. *Colloids and Surfaces A-Physico-chemical and Engineering Aspects*, 2005,269(1-3):1-6.
- [4] 刘宝蕴,刘利,张彦英,等. 聚苯胺的抗菌性及其机制[J]. *材料研究学报*, 2010,24(3):273-277.
- [5] 景红霞,李巧玲,叶云,等. 碳酸钡-聚苯胺复合材料的制备及吸波性能[J]. *功能高分子学报*, 2013,26(4):388-393.
- [6] 邵亮,李晓杨,张旭霞. 改性芳纶/聚苯胺复合导电纤维的制备[J]. *功能高分子学报*, 2014,27(3):302-308.
- [7] 宋根萍,许华娟,李中春,等. 聚苯胺光响应的超疏水性能[J]. *扬州大学学报(自然科学版)*, 2014,17(1):34-37.
- [8] RAO P S,SUBRAHMANYA S,SATHYANARAYANA D N. Water-soluble conductive blends of polyaniline and poly(vinyl alcohol) synthesized by two emulsion pathways[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005,98(2):583-590.
- [9] 顾哲明,胡欣欣,包华. 乳液聚合法制备纳米棒状聚苯胺[J]. *合成化学*, 2013,21(5):605-607.
- [10] POUGET J P,JOZEFOWICZ M E,EPSTEIN, *et al.* X-ray structure of polyaniline[J]. *Macromolecules*, 1991,24(3):779-789.
- [11] KIM B J,OH S G,HAN S G, *et al.* Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in SDS micellar solutions[J]. *Synth Met*, 2001,122(2):297-304.
- [12] MACDIARMID A G,CHIANG J C,HALPERN M, *et al.* Polyaniline: Interconversion of metallic and insulating forms[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1985,121(1-4):173-180.
- [13] POUGET P J,JOZEFOWICE M E,EPSTEIN A J, *et al.* X-ray structure of polyanilinan[J]. *Macromolecules*, 1991,24(3):779-789.
- [14] 朱永法,宗瑞隆,姚文清,等. 材料分析化学[M]. 北京:化学工业出版社,2009:97-98.
- [15] 阎长泰. 有机分析基础[M]. 北京:高等教育出版社,1991:196-197.
- [16] HUANG L T,YEN H J,LIOU G S. Substituent effect on electrochemical and electrochromic behaviors of ambipolar aromatic polyimides based on aniline derivatives[J]. *Macromolecules*, 2011,44(24):9595-9610.
- [17] 吴保安,陈德茂,刘奇,等. 盐酸掺杂态聚苯胺的合成、表征及电化学性能研究[J]. *功能材料*, 2012,S2(43):249-252.
- [18] HAFTKA F J,VOTAVA E. The application of electron beam heating for the purification of spectroscopic graphite electrodes[J]. *Journal of Materials Science*, 1999,34(11):2733-2739.

欢迎订阅《功能高分子学报》

地址:上海市梅陇路130号华东理工大学436信箱 邮编:200237

联系电话:021-64253005 邮发代号:4-629