

文章编号: 1005—0523(2006)01—0161—03

化学氧化法制备盐酸掺杂态聚苯胺乳液

杨小敏, 刘建平, 汉京霞, 夏 坚

(华东交通大学 基础科学学院, 江西 南昌 330013)

摘要:以苯胺为主要原料, 盐酸作掺杂剂, 采用化学氧化法制备出导电聚苯胺. 讨论了反应温度、氧化剂用量和溶液 pH 值对聚苯胺电导率的影响, 并用 FT-IR 对聚苯胺进行了表征. 最后用乳化剂 OP-10 进行乳化得到聚苯胺乳液.

关 键 词:化学氧化; 聚苯胺; 乳液

中图分类号:TP273

文献标识码:A

1 前言

导电高分子材料的出现虽然只有几十年的历史, 但其特殊的功能引起了世界各国的广泛重视, 它在化学电源、传感器、防腐、防静电、等方面具有广泛的应用前景^[1~3]. 在众多的导电高分子材料中, 导电聚苯胺的开发较晚, 但由于其合成原料易得、制备方法简单、具有较好的环境稳定性以及较高的电导率而成为导电高聚物领域的研究热点^[4]. 掺杂后的聚苯胺电导率最高可达 5 s/cm , 具有良好的电化学反应活性, 是一种新型电极活性材料, 已成为最有前途的导电高分子材料之一^[5]. 聚苯胺的主要缺点是溶解性差, 本文采用 OP-10 乳化, 得到了高导电的、稳定性好的聚苯胺乳液, 为其用于器件制造提供了良好的实验基础.

2 合成部分

2.1 试剂与仪器

苯胺(An)、过硫酸铵(APS)、浓盐酸、氯化钡、OP-10 均为国产分析纯试剂. DDS-11A 型电导率测

定仪、PHS-25 型 pH 计、PE 公司产 Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪.

2.2 掺杂态聚苯胺乳液的合成

将去离子水、盐酸、一定量苯胺(经两次减压蒸馏)加入烧杯中搅拌, 用冰水浴控制反应温度. 滴加一定浓度的过硫酸铵(APS)、盐酸溶液, 继续搅拌 1 h. 将以上溶液加入到盛有一定量苯胺、盐酸的混合溶液中, 继续反应 2 h. 依次用稀盐酸, 无水乙醇, 去离子水洗涤、抽滤, 直到滤液中加入 BaCl_2 溶液时无白色沉淀为止, 向制好的溶液中滴加 OP-10 快速搅拌, 得到聚苯胺乳液.

3 结果与讨论

3.1 温度对电导率的影响

苯胺的聚合过程是自由基离子反应过程, 为放热反应. 温度对聚苯胺电导率的影响测定结果见图 1 所示. 从图中可以看出: 反应在较宽的温度内都能进行, 随着反应温度降低, 电导率增大, 且温度为 0°C 时, 聚合物的电导率最大. 这是因为由于分子链上 π 电子离域性减少. 随着温度的升高, 电导率随之降低. 反应温度不宜太高, 否则易发生局部过氧

收稿日期: 2005—07—20

基金项目: 华东交通大学博士基金(304002), 华东交通大学校立基金(304139)

作者简介: 杨小敏(1973—), 女, 陕西西安人, 讲师.

化,生成副产物.最终我们确立的反应温度在 0°C .

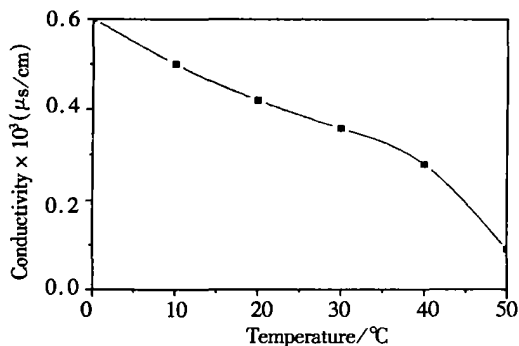


图1 聚合反应温度与聚苯胺电导率的关系

3.2 氧化剂用量对电导率的影响

氧化剂的用量是影响聚苯胺性能的一个重要因素.实验中我们测定了在 $\text{pH}=3$ 时不同 APS/An 摩尔比时合成出的聚苯胺电导率(如图2所示).电导率在整个范围内表现出先逐渐增加再下降的趋势,在 APS/An 摩尔比为 0.5 处电导率最大,即理论掺杂度为 50%,此时导电聚苯胺结构是翠绿亚胺型的.随 APS 用量增加聚苯胺电导率先增加后下降,是由于部分翠绿亚胺型结构的聚苯胺被氧化能力较强的过量 APS 进一步氧化成了原翠绿亚胺型结构,而原翠绿亚胺结构是绝缘性的.

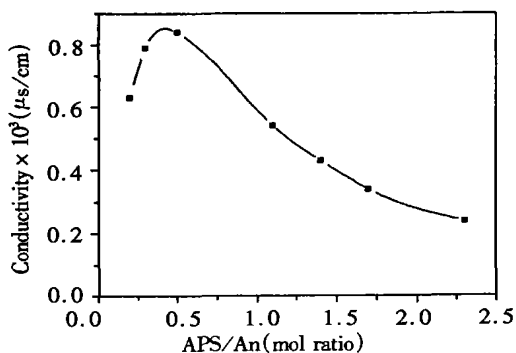


图2 氧化剂用量与电导率的关系

3.3 pH 值对电导率的影响

在本实验中,我们的主要目标是合成出聚苯胺乳液,为此研究了在乳液形式下,体系中盐酸掺杂量,即 pH 值对聚苯胺导电性能的影响.在过硫酸铵与苯胺按摩尔比为 0.5,以 1 mol/L 的盐酸为溶剂,在 $5^{\circ}\text{C}\sim 15^{\circ}\text{C}$ 之间合成的盐酸掺杂态聚苯胺,调节溶液的 pH 值测定相应的电导率,同时测定相同 pH 值条件下盐酸的电导率,绘制曲线得到如图3所示的实验结果.聚苯胺的电导率在 $2.48 < \text{pH} < 4.38$ 范围内随着 pH 值的增大而减小,并且当 pH 值为 4.38 时电导率为 $3.5 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$,几乎不导电.曲线的趋

势与盐酸的趋势相当,说明盐酸在聚苯胺乳液中的作用,即 pH 值的作用是不可忽略不计的,在制备最终乳液时 pH 值要控制在 2.5 左右.

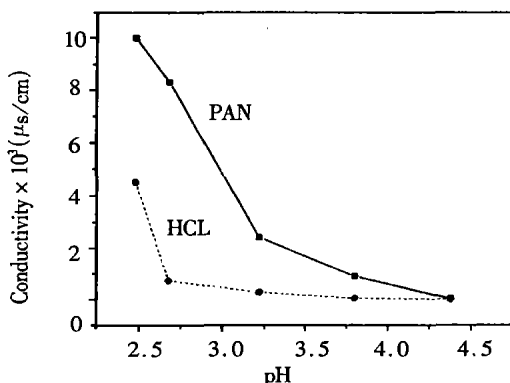


图3 pH 值对电导率的影响

3.4 聚苯胺乳液的制备

聚苯胺作为最有前途的导电高分子材料之一.但我们同时也看到聚苯胺溶解性差限制了它在更大程度上的应用.我们在成功合成出聚苯胺的基础上,采用非离子型表面活性剂 $\text{OP}-10$ 对所制备出的聚苯胺进行原位乳化,得到了导电性能没有明显改变、稳定性好的聚苯胺乳液,为其用于器件制造提供了良好的实验基础.从图4可以看出,随着 $\text{OP}-10$ 用量的增加,乳液的导电性只有微小变化,与此同时,体系的 pH 值也几乎没有改变.前文已经提及, pH 值对体系的导电性能有着很大的影响,在加入 $\text{OP}-10$ 后体系导电性能几乎没有改变,始终维持在 2.1 左右,这得益于我们使用的是非离子型表面活性剂,说明我们已经成功制备出了高导电的稳定的聚苯胺乳液,为其用于器件制备提供了一个良好的实验基础.

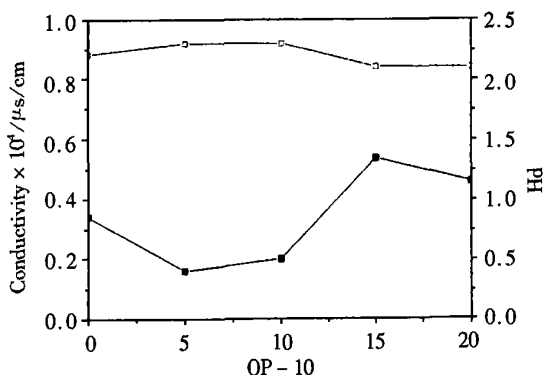


图4 $\text{OP}-10$ 用量对乳液电导率的影响及对乳液 pH 值的影响图

3.4 红外光谱分析

用红外光谱研究聚苯胺的内部转化,确定不同

氧化还原形态的聚苯胺. 图 5 为盐酸于 5℃—15℃ 掺杂聚苯胺的红外光谱图. 由于掺杂使聚合物分子链中的电子云密度下降, 降低了原子间的力常数, 产生诱导效应, 同时由于掺杂作用, 形成的共轭效应, 使得基团的振动频率下降, 因此, 各个吸收峰都

向低频方向移动, 掺杂前后样品改变比较显著的是聚苯胺链中醌式 N 原子的振动吸收峰, 掺杂前 $N=Ar=N$ 特征振动模式为 $1\,152\text{ cm}^{-1}$, 盐酸掺杂后向低波数移动了大约 30 cm^{-1} , 其它峰变化较小也较均匀, 说明掺杂主要发生在醌式 N 原子上.

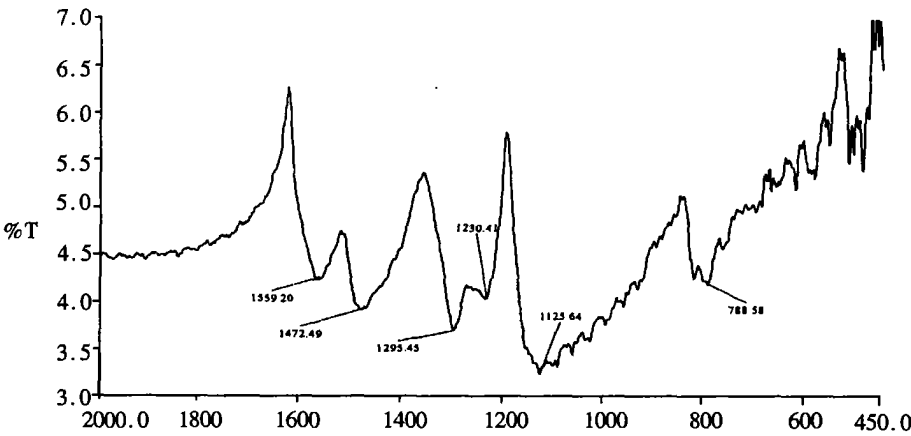


图 5 聚苯胺粉末红外光谱图

4 结论

以 APS 为氧化剂, 用化学氧化法在 0℃ 反应温度下、APS/An 摩尔比为 0.5、pH 值在 2.5 左右时合成出的掺杂态聚苯胺电导率较高, 将此条件下合成的聚苯胺通过非离子型表面活性剂 OP-10 的乳化, 得到导电性高、稳定性好的聚苯胺乳液. 红外光谱分析进一步证明, 合成出的是掺杂态的聚苯胺.

参考文献:

[1] 何平笙, 钱小华, 姚刚. 聚苯胺的电性能[J]. 化学物理学报. 1990, 3(6): 453~458

[2] L. Samuelson, W. Liu, R. Nagarajan et al. Nanoreactors for the enzymatic synthesis of conducting polyaniline [J]. Synthetic Metals, 2001, 119(3): 271~272

[3] Sushama Pethkar, R. C. Patil, J. A. Kher et al. Deposition and characterization of CdS nanoparticle / polyaniline composite Films [J]. Thin Solid Films, 1999, 349(1): 105~109

[4] 刘郁杨, 邵颖惠. 掺杂态聚苯胺 XPS 研究[J]. 高分子材料科学与工程. 2002, 18(4): 191~193

[5] 何波冰, 钟安永, 陈德本, 等. 聚苯胺及苯胺共聚物的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程. 2002, 18(3): 65~69

Hydrocarbon Doped Conductive Polyaniline Emulsion
Prepared by Chemical Oxidation

YANG Xiao-min, LIU Jian-ping, HAN Jing-xia, XIA Jian

(School of Basic Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Conductive Polyaniline was prepared by chemical oxidation using aniline as the starting material and hydrocarbon as the doping agent. Reaction temperature, oxidation concentration, pH value and FT-IR characterization are discussed. Emulsifier OP-10 is used to produce polyaniline emulsion.

Key words: chemical oxidation; polyaniline; emulsion.