DOI:10.19789/j.1004-9398.2017.04.011

含磺酸基的表面活性剂对苯胺聚合的影响*

秦 序
(陇南师范高等专科学校,甘肃 成县 742500)

摘 要

本研究以苯胺(AN)为单体,含磺酸基的水性界面活性剂N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸(BES)为掺杂剂,过硫酸铵(APS)为引发剂,利用化学氧化合成法制备含BES掺杂的结构型导电聚苯胺(简称PANI-BES).产物以四点探针测量导电度发现,经由导电度测试,AN∶APS∶BES=1∶1∶0.6为最佳,并经穿透式电子显微镜(TEM)测试表明其产物大部分为中空状的,场发射型扫描式电子显微镜(FE-SEM)测试得知不同摩尔比的部分产物呈现中空状,且具有球状、树枝状、片状等型态,并利用傅立叶转换红外线光谱仪(FTIR)进一步确认以BES掺杂聚苯胺的化学结构,利用这些不同的方法分别探讨PANI-BES的界面形态、表面形态、结晶特性等相关性质.

关键词: 苯胺,聚合物,界面聚合,掺杂剂.
中图分类号: O633.2

0 简 介

聚苯胺是属于结构型导电性聚合物的一种,结构型导电性聚合物的导电方式不同于一般用自由电子传电的金属,它们是利用共轭的π电子来传递电流而导电.聚苯胺大多以化学氧化聚合而得,在酸性环境下掺杂,聚合得到的是绿色的ES型聚苯胺,形成导电性高分子,为达到共轭导电要求,主链上便有单、双键交替的共轭结构,再加入掺杂的过程,即形成导电性的聚合物,当然分子间须能够互相缠绕接触才能传达电流而导电.而近年来,对于导电高分子的研究以聚苯胺最受重视,主要是因为聚苯胺具有以下特性:(1)单体便宜,合成方法容易;(2)在空气中有良好的安定性;(3)可由质子酸直接进行掺杂;(4)热稳定性佳[1-2].

结构型导电性聚合物由于含有许多π电子,极易被空气中的氧气氧化而失去导电性,与其它的结构型导电性聚合物相比,聚苯胺在大气中具有相当优越的安定性[3],因此近年来许多科学家致力研究聚苯胺的各种独特性质,使其应用范围更加广泛且多元化,例如:变色窗户、传感器、电磁波遮蔽体、抗静电涂料及电池等.BES就是N,N-双(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸,分子量213.3 g/mol,熔点152~154℃,其外观为白色水晶粉末,无气味,是一种很好的缓冲剂,且由于它一端为磺酸基(-SO_3H),可与蛋白质和碳水化合物紧密结合,一端又是羟基(-OH),是一种常见的极性基团,因此BES(N,N-双(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸)易溶于水[3-5].

1 研究动机

由于聚苯胺的结构坚硬、性质脆且机械性质不佳,不利于加工,因此在应用上便有所限制.本专题研究用掺杂的方式制备聚苯胺,利用界面活性剂BES掺杂聚苯胺单体.先将BES溶于去离子水中,然后和苯胺(AN)一起加入反应器中,再加入引发剂过硫酸铵(APS)进行聚合,过滤收集滤饼,称重并计算产率、测导电度,然后利用红外线光谱仪(FTIR)、热重热示差同步分析仪(STA)、场发式电子显微镜(SEM)、穿透式电子显微镜(TEM)等进行各项分析.

本文研究动机与研究问题有三项:(1)以高分子界面活性剂制备导电性聚苯胺材料,其产物型态多样化,例如纤维状、球状、管状等;(2)进一步了解以界面活性剂制备聚苯胺是否能有效提升聚苯胺材

收稿日期:2016-10-26
* 甘肃省自然科学基金(1308RJZK171);甘肃省高校科研(2013B-131).

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

料的导电性; (3) 探讨聚苯胺导电材料的相关特性[6-8].

2 实　验

将不同量的 BES 及 300 mL 去离子水倒入血清瓶中反应,以 700 rpm 的磁石搅拌至溶解后,将 4.65 g 苯胺(AN)加入血清瓶中搅拌.

将 11.394 g APS 溶于 50 mL 去离子水中并加上封口膜,利用磁石搅拌,待 APS 完全溶解后,再倒入血清瓶中搅拌或静置 6 h. 待反应 6 h 后,以大量 RO 水冲洗至滤液 pH 值为 6~7 左右即可停止并收集滤饼,将滤饼放入 60 ℃烘箱内烘干约 2~3 d,取出滤饼称重并计算产率,并进行测试分析.

3 结果与讨论

经由四点探针测量 PANI-BES 的导电度,结果如表 1 所示. 由表 1 可发现在静置的反应条件下,以 AN∶APS∶BES 摩尔比为 1∶1∶0.6 所制备的 PANI-BES 的导电度最高,且由表 1 亦可发现在反应的过程,以 AN∶APS∶BES 摩尔比为 1∶1∶0.6 所制备的 PANI-BES 的导电度与以 AN∶APS∶BES 摩尔比为1∶1∶3 所制备的 PANI-BES 的导电度皆为静置比持续搅拌的导电度好. 图 1 为加入不同量 BES 所制备的 PANI-BES 的导电度柱形图.

加入不同比例 BES 的 PANI-BES 反应 6 h 后的反应液的穿透式电子显微镜(TEM)照片如图 2,以 TEM 加速电压 80 kV 且放大 5 万倍来探讨 PANI-BES 产物的掺杂情形. 由这些 TEM 图可知,其结构有些呈现中空状,且不同比例制备的样品,具有不同的形状,如球状、树枝状、片状、纤维状. 以球状的粒径来看所制备的 PANI-BES 的 AN∶APS∶BES 摩尔比为1∶1∶0.6(静置) >1∶1∶0.4 >1∶1∶0.6 >1∶1∶0.8 >1∶1∶0.2,而以树枝状的粒径来看所制的 PANI-BES 的 AN∶APS∶BES 摩尔比为1∶1∶3 >1∶1∶3(静置) >1∶1∶0.6(静置) >1∶1∶0.6 >1∶1∶0.4 >1∶1∶0.6 >1∶1∶0.8 >1∶1∶0.2.

表 1　加入不同量 BES 所制备的 PANI-BES 的导电度

AN∶BES (摩尔数比)	导电度 / s•cm^{-1}		平均导电度 /s•cm^{-1}
	1	2	
1∶0.2	577.2	532.4	554.8
1∶0.4	854.1	550.2	702.2
1∶0.6	2 589.2	3 270.5	2 929.9
1∶0.6(静置)	6 395.9	4 617.5	5 506.9
1∶0.8	1 769.6	2 350.5	2 060.0
1∶1	1 177.5	1 389.6	1 232.6
1∶3	897.7	618.3	758.1
1∶3(静置)	4 527.3	6 254.3	5 390.8

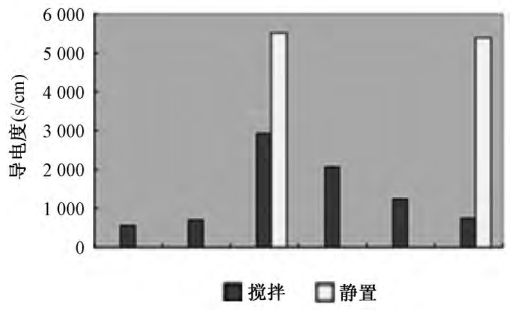


图 1　加入不同量 BES 所制备的 PANI-BES 的导电度柱形图

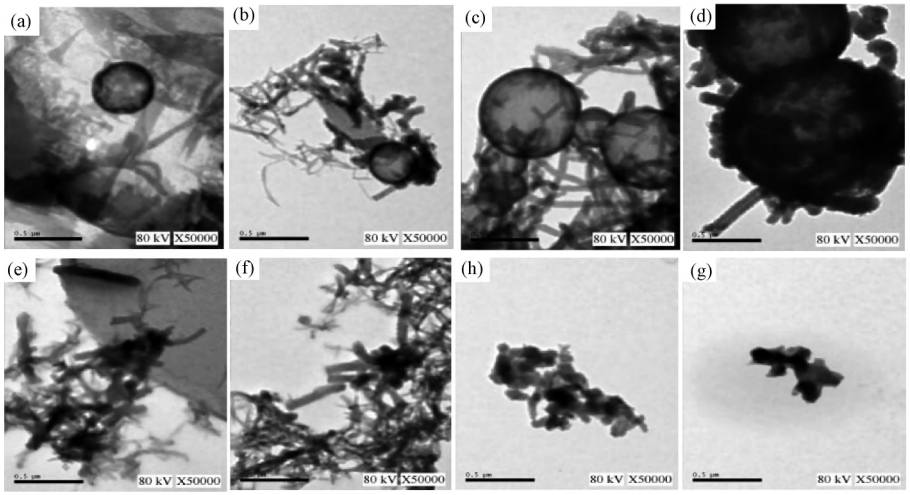


图 2　加入不同比例 BES 的 PANI-BES 的 TEM 图

(a) AN∶BES = 1∶0.2; (b) AN∶BES = 1∶0.4; (c) AN∶BES = 1∶0.6; (d) AN∶BES = 1∶0.6(静置);
(e) AN∶BES = 1∶0.8; (f) AN∶BES = 1∶1; (g) AN∶BES = 1∶3; (h) AN∶BES = 1∶3(静置)

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

加入不同比例 BES 的 PANI-BES 反应 6 h 后的滤饼(烘干后未经研磨)放大 5 000 倍的 SEM 图,如图 3 所示. 由图 3 知样品其结构有些呈现中空状,且不同比例制备的样品,具有许多不同形状,像球状、树枝状、片状、纤维状. 由图 3(i)也可进一步得知,因亲水端与疏水端的关系,而形成微小的中空球型态.

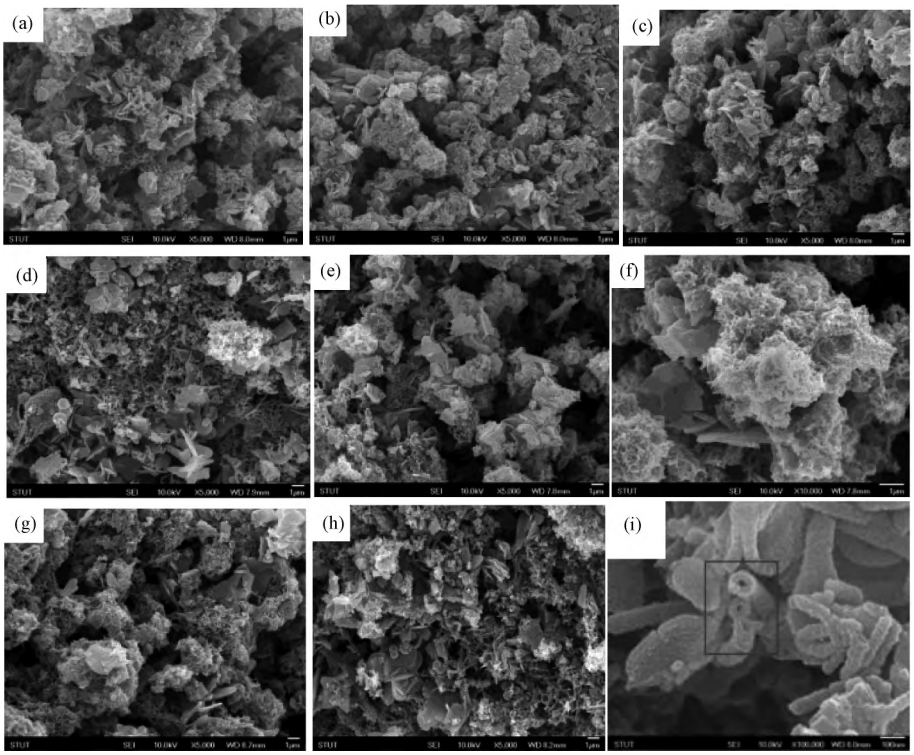


图 3 加入不同比例 BES 的 PANI-BES 的 SEM 图

(a) AN∶BES = 1∶0.2;(b) AN∶BES = 1∶0.4;(c) AN∶BES = 1∶0.6;(d) AN∶BES = 1∶0.6(静置);(e) AN∶BES = 1∶0.8;(f) AN∶BES = 1∶1;(g) AN∶BES = 1∶3;(h) AN∶BES = 1∶3(静置);(i) AN∶BES = 1∶0.2 的放大图(放大 10 万倍)

表 2 加入不同量 BES 所制备 PANI-BES 的 TEM 各比例粒径大小

AN∶BES(摩尔数比)	球直径/μm	树枝状直径/μm
1∶3	—	8.5×10^{-2}
1∶3(静置)	—	6.9×10^{-2}
1∶1	—	3.9×10^{-2}
1∶0.8	0.427	3.35×10^{-2}
1∶0.6	0.456	4.2×10^{-2}
1∶0.6(静置)	0.719	6.37×10^{-2}
1∶0.4	0.545	4.6×10^{-2}
1.0.2	0.36	2.0×10^{-2}

图 4 为加入不同量的 BES 所制备的 PANI-BES 的 X 射线衍射(XRD)图,由图 3 可知 $2\theta = 20°$ 附近的特性峰为聚苯胺链与链平行所造成的绕射峰,$2\theta = 26°$ 附近的特性峰为垂直于聚苯胺链上所造成的小程度结晶峰;也就是说 $2\theta = 20°$ 附近的特性峰为聚苯胺主链与聚苯胺主链间相互平行所造成的绕射峰,$2\theta = 26°$ 附近的特性峰为 BES 掺杂于聚苯胺,且垂直于聚苯胺链上所造成的小程度结晶峰,也就是掺杂酸所造成的现象,而 $2\theta = 7°$ 附近的特性峰为聚苯胺的片状结构.

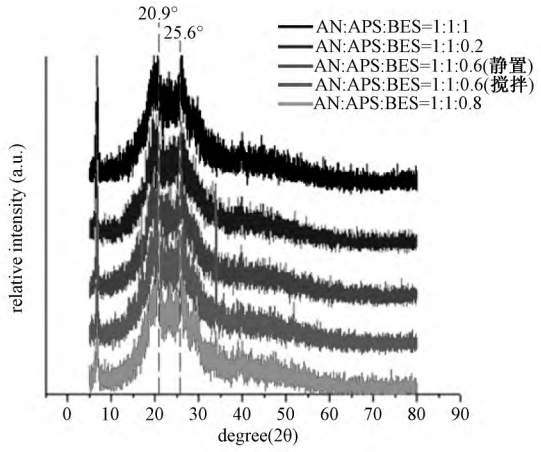
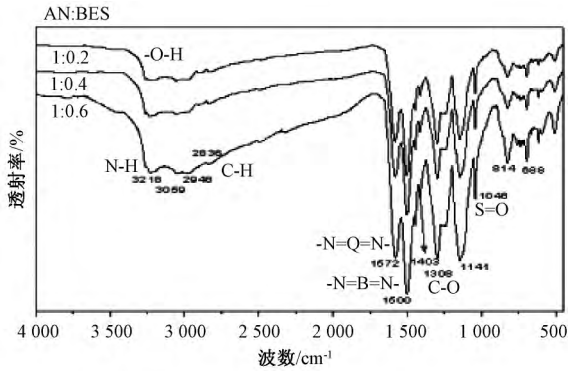


图 4 加入不同比例 BES 的 PANI-BES 的 XRD 图

图 5 为 PANI-BES 在加入不同量的 BES 的傅立叶转换红外线光谱(FTIR)图,由图 4 可知,在 3 290 cm^{-1} 附近为 O-H(broad)的拉伸振动且 3 350 cm^{-1} 与 3 180 cm^{-1} 附近为 N—H 的拉伸振动,在 3 000 ~

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 850 cm^{-1} 附近为 C—H 的拉伸振动，在 1 495 cm^{-1} 附近为 benzoid(—N-B-N—) 的拉伸振动与在 1 574 cm^{-1} 附近为 quiniod(—N = Q = N—) 的拉伸振动为聚苯胺分子结构的部分，在 1 300 cm^{-1} 附近为 C—O 的拉伸振动，在 1 400 cm^{-1} 附近为 PANI 的 C—N 的拉伸振动，与在 1 037 cm^{-1} 附近为 S ═O 的特性峰为 BES 结构的部分，在 699 cm^{-1} 附近为 C—C 的弯曲振动，在 784 cm^{-1} 附近为 C—H 的弯曲振动.



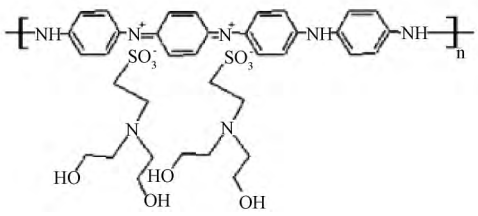


图 5　加入不同比例 BES 的 PANI-BES 的 IR 图与结构式

图 6 为 PANI-BES 在加入不同量的 BES 的紫外 - 可见吸收光谱(UV-Vis) 图，由图 6 可知，UV-Vis 分析显示导电性 PANI-BES 在 740 ~ 800 nm 附近是聚苯胺醌环的激发跃迁(excition transition)，而在 440nm 附近是由质子化亚胺基所造成的特性峰，另外在 340 ~ 360 nm 附近是聚苯胺苯环 π - π* 跃迁.

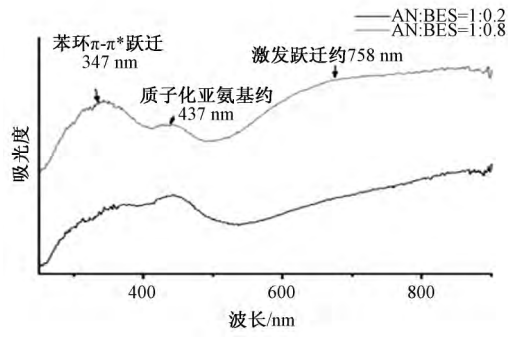


图 6　加入不同比例 BES 的为 PANI-BES 的 UV 图

图 7 为 PANI-BES 的同步热分析(STA) 曲线图. 在氮气下，热裂解温度范围为 50 ~ 800 ℃，升温速率为 20 ℃/min. PANI-BES 的 STA 分析有三个阶段的热裂解情形产生. 第一阶段裂解温度为 150 ~ 250 ℃，这是水、游离的 BES 与低聚物的热裂解; 第二阶段裂解温度为 250 ~ 450 ℃左右，为掺杂在聚苯胺主链的 BES 热裂解温度; 第三段裂解温度在 450 ℃左右，则是聚苯胺主链的热裂解.

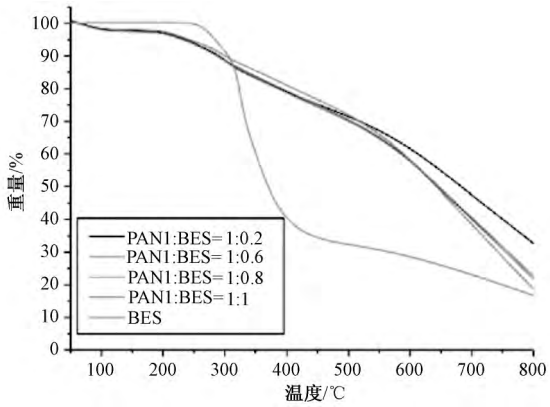


图 7　加入不同比例 BES 的为 PANI-BES 的 STA 图

4　结　论

本研究采用化学氧化合成法，以苯胺(AN)、含磺酸根的水性界面活性剂 N，N-二(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸(BES)、过硫酸铵(APS) 直接制备导电性聚苯胺，以导电度分析掺杂剂的加入量，以 AN : APS : BES = 1 : 1 : 0. 6 的最好.

由 TEM 图探讨 PANI-BES 产物的掺杂情形，可知其结构都为中空或空心状. 由 SEM 图可得知样品呈现中空状且不同比例的制备样品，都具有球状、树枝状、片状，且持续搅拌的颗粒较静置的小.

由 XRD 分析图可看出，于 $2\theta = 20°$、$26°$ PANI 的特性吸收峰，而 $2\theta = 7°$ 有明显且尖锐的结晶峰，推断为分子链具有规律性的排列方式所造成的.

由 IR 图可进一步确认以 BES 掺杂聚苯胺的化学结构式与中空型态形成的原因. 由 UV-Vis 分析显示此聚苯胺为导电态 ES 型.

由 STA 分析曲线图说明，PANI-BES 随着 BES 量的增加，其热裂解温度下降，此现象可能是因为 BES 掺杂 PANI 主链上，使 PANI 的热稳定性下降，造成热裂解速率和残余量都下降.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参 考 文 献

[1] 闾兴圣，王庚超. 聚苯胺/聚合物导电材料研究进展[J]. 功能高分子学报，2003，16(1)：107－112.
[2] 李曦，邬淑红，张超灿. 乳液法改性制备聚苯胺/聚合物复合材料的研究进展[J]. 材料导报，2006，20(S2)：315－318.
[3] 李保松，齐宏旭，陶磊，等. 生物可降解电活性苯胺聚合物[J]. 高分子通报，2011(4)：1－6.
[4] 吕秋丰，黄美荣，李新贵. 聚苯胺/聚合物透明导电复合膜研究进展[J]. 化工新型材料，2007，35(3)：31－33.
[5] 刘春宁，李侃社. 磺酸掺杂导电聚苯胺共混物的研究进展[J]. 自动化应用，2004(4)：51－52.
[6] 吕秋丰，李新贵，黄美荣. 聚苯胺－聚合物纳米复合材料的制备及应用[J]. 郑州大学学报:理学版，2004，36(4)：74－79.
[7] 李亚群. 聚合物基钛酸钡/聚苯胺复合材料的制备与研究[D]. 青岛：中国海洋大学，2013.
[8] 蒋亚东，王涛，李丹. 掺杂聚苯胺自组装超薄 NO_2 气敏传感器研究[J]. 仪器仪表学报，2003，24(z2)：175－176.

The Influence of Surfactants Containing Sulfonic Group on Polymerization of Aniline

Qin Xu

(Longnan Teachers College, Chengxian Gansu 742500)

Abstract

Using aniline (AN) as monomer, aqueous surfactant N,N-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethyl sulfonic acid (BES) which containing sulfo group as doping agent, ammonium persulfate (APS) as initiator, conductive polyaniline doped BES (PANI-BES) was prepared by chemical oxidation. The best ratio of reagent and the structure of product were studied with four-point probe measurement, transmission electron microscope (TEM), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and fourier transform infrared spectrometer (FTIR). The interface morphology, surface feature and crystalline characteristics of PANI-BES were investigated.

Key words: aniline, polymer, interfacial polymerization, doping agent.

作者简介 秦序(1976－)，男，甘肃武都人，讲师，主要从事化学实验教学和水处理研究.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net