

研究论文

乳液聚合法制备聚苯胺及其导电性能

傅和青, 张心亚, 黄 洪, 沈慧芳, 蓝仁华, 陈焕钦

(华南理工大学化工学院化工研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 以十二烷基苯磺酸 (DBSA) 为乳化剂, 十六醇 (CA) 为助乳化剂, 盐酸和十二烷基苯磺酸 (DBSA) 为掺杂剂, 过硫酸铵为引发剂, 采用乳液聚合法合成了导电聚苯胺 (PAn)。研究了反应温度、反应时间及苯胺、十二烷基磺酸、十六醇、盐酸和过硫酸铵配比对聚苯胺电导率的影响。研究表明, 较佳的工艺条件为: 反应温度为 7 ℃, 反应时间为 6 h, 较佳的原料物质的量的比为苯胺: 十二烷基苯磺酸: 十六醇: 盐酸: 过硫酸铵 = 0.05 : 0.028 : 0.04 : 0.01 : 0.05; 以十六醇为助乳化剂, 采用十二烷基苯磺酸和盐酸为掺杂剂, 提高了聚苯胺的导电性。同时对聚苯胺导电机理进行了分析。

关键词: 聚苯胺; 乳液聚合; 掺杂剂; 导电性; 导电机理

中图分类号: TQ 21

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2005) 09-1790-04

Conductivity property of polyaniline synthesized by emulsion polymerization

FU Heqing, ZHANG Xinya, HUANG Hong, SHEN Huifang, LAN Renhua, CHEN Huanqin

(Research Institute of Chemical Engineering, South China University
of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: The transmitting electric polyaniline was synthesized by emulsion polymerization which was carried out by using dodecylbenzene sulfonic acid as emulsifier, hexadecanol as cosurfactant, hydrochloric acid and dodecylbenzene sulfonic acid as doping agent, ammonium persulfate as initiator. The influences of reaction temperature, reaction time and ratios of aniline, dodecylbenzenesulfonic, hexadecanol, chlorhydric and ammonium persulfate on the conductivity of polyaniline were studied. The experimental results showed the optimized technologic conditions as follows: reaction temperature 7 ℃, reaction time 6 h, the mole ratios of aniline : dodecylbenzenesulfonic : hexadecanol : chlorhydric : ammonium persulfate were 0.05 : 0.028 : 0.04 : 0.01 : 0.05. The conductivity of polyaniline was improved by using hexadecanol as co-surfactant and hydrochloric acid and dodecylbenzenesulfonic as dopant. At the same time the conduction mechanism of polyaniline was analyzed.

Key words: polyaniline; emulsion polymerization; dopant; conductivity; conduction mechanism

引 言

自 MacDiarmid 等^[1]发现酸掺杂的聚苯胺 (PAn) 具有导电性以来, 由于聚苯胺其单体价廉易得, 合成工艺简单, 很容易通过控制掺杂剂的浓

度而得到所需的导体, 可实现从绝缘体到导体的转变, 被认为是一种很有发展前景的导电高分子聚合物^[2]。有关聚苯胺研究的报道较多^[3~5]。掺杂是赋予 PAn 导电性的有效途径。但目前, 聚苯胺的掺杂多采用一种有机酸或无机酸掺杂, 得到的聚苯

胺的导电性能不高^[6],不能适应多方面的需要.本文以盐酸和十二烷基苯磺酸作为掺杂剂,以十六醇为助乳化剂,采用乳液聚合法得到导电聚苯胺,提高了其导电性,研究了各因素对聚苯胺导电性能的影响,同时,对掺杂聚苯胺的导电机理进行了分析.

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

苯胺(An),分析纯,广州化学试剂厂,使用前需减压蒸馏;过硫酸铵,化学纯,上海爱建试剂厂;十二烷基苯磺酸(DBSA),工业级,广州中化化工有限公司;盐酸,分析纯,广州市东红化工厂;十六醇,化学纯,上海来泽精细化学品研究所.

1.2 聚苯胺乳液的合成

在四口瓶中加入一定量的蒸馏水,加入 0.05 mol 苯胺,再加入一定量的十二烷基苯磺酸和十六醇,快速搅拌 15 min,然后将一定量的苯胺加入到正在搅拌的混合溶液中,几分钟后混合均匀,溶液呈乳白色.然后加入盐酸,反应温度控制在一定的范围,滴加引发剂过硫酸铵的水溶液.滴加完毕后,搅拌反应一定时间,反应液由乳白色变为黄绿色、蓝色、蓝绿色、绿色,最后为墨绿色乳液.反应完毕,将乳液破乳、过滤、分离、洗涤、真空干燥,得到十二烷基苯磺酸和盐酸掺杂的聚苯胺.

1.3 导电率的测定

将 PAn 压制成直径 16 mm、厚 2 mm 的圆片,然后用四探针仪测定其电导率.

2 结果与讨论

2.1 各工艺参数对电导率的影响

2.1.1 乳化剂和掺杂剂 DBSA 的影响 十二烷基苯磺酸(DBSA)是在该反应体系中起着乳化剂和掺杂剂的作用,它是一种阴离子乳化剂,使颗粒分散稳定化,提高乳胶粒的稳定性,得到稳定的聚合物乳液.由图 1 可知,随着 DBSA 用量的增加,电率先缓慢增加,以后增加较快,到 0.028 mol 时达到最大.这是因为刚开始 DBSA 主要起着乳化剂的作用,形成体系中的胶束,浓度越大,形成的胶束就越多,形成的乳胶粒也越多,粒径分布越宽,就越易生成小粒径的胶粒,有利于乳液聚合的形成.当聚苯胺乳液形成以后,DBSA 主要起掺杂剂作用,DBSA 插入聚苯胺分子之间,聚苯胺分子链因质子化而形成不稳定的双极子,双极子分离形

成稳定的单极子.聚苯胺分子链因质子化而形成不稳定的双极子的速率开始大于双极子分裂成稳定的单极子的速率,从而使电导率也不断增加,随着掺杂条件不断的变化,这两种速率开始发生不同的变化,聚苯胺分子链因质子化而形成不稳定的双极子的速率逐渐减小,双极子分裂成稳定的单极子的速率逐渐增加,当 DBSA 达到 0.028 mol 时,两者速率达到一种动态平衡,此时电导率也达到一稳定值.当再增加掺杂剂的量,电导率不再增大,主要因为这时掺杂剂已达到饱和掺杂量,因此电导率几乎没有什么变化.

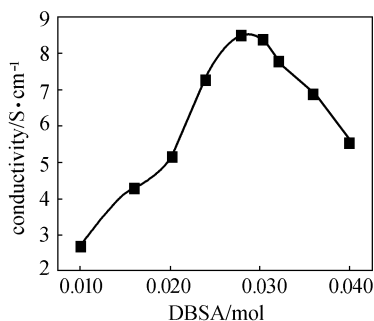


Fig. 1 Effect of dodecyl-benzene sulphonic acid (DBSA) on conductivity

2.1.2 助乳化剂十六醇的影响 由图 2 可知,随着助乳化剂十六醇的增加,聚苯胺的电导率先增加,在 0.04 mol 时电导率达到最大,以后又逐渐减小.这是因为刚开始十六醇的加入会使单体液滴粒径变小,从而提高了表面活性剂(乳化剂)十二烷基苯磺酸的吸附能力.随着助乳化剂十六醇的加入量增加,其液滴的粒径逐渐变小,吸附表面活性剂的单体表面积增加,从而使表面活性剂吸附量增加,提高了表面活性剂的性能,能更快地生成聚苯胺,并且有更多的 DBSA 参与了掺杂,因而,电导率增加,但是当助乳化剂的量继续增加时,由于单体液滴的粒径已达到最小值,此时助乳化剂不再影响表面活性剂的吸附量,再增加就会影响乳液聚合反应,使电导率降低.

2.1.3 盐酸的影响 由图 3 可知,当盐酸低于 0.10 mol 时,随着盐酸浓度的增加,电导率增加,超过 0.10 mol 以后电导率减小.这是因为刚开始盐酸起掺杂剂作用,插入聚苯胺分子之间,使聚苯胺分子链质子化形成双极子的速率增大,双极子分裂成稳定的单极子速率也增大,电子的移动阻力降低,从而提高了其电导率,当盐酸超过 0.10 mol

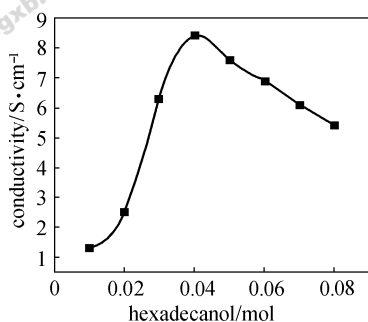


Fig. 2 Effect of hexadecanol on conductivity

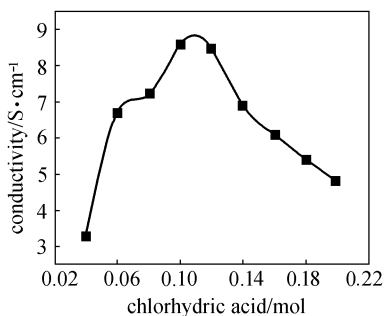


Fig. 3 Effect of chlorhydric acid on conductivity

以后, HCl 可能会影响聚苯胺链的共轭结构, 从而使电导率降低。

2.1.4 引发剂的影响 由图 4 可知, 随着引发剂过硫酸铵的增加, 电导率先增加后减小。这是因为开始随着引发剂用量增大, 引发剂浓度增加, 初期形成自由基数目增多, 粒子碰撞概率增多, 导致粒径变大, 转化率增大, 但增大到一定的时候 (0.05 mol), 用量再增大容易使乳液聚合过程的稳定性降低, 可能是由于过量的过硫酸铵使聚苯胺氧化, 破坏了聚苯胺分子链内大的 π 电子体系共轭结构, 减小了位移载流子, 从而使电导率减小。

2.1.5 反应时间的影响 由图 5 可知, 反应初期电导率较小, 但随着反应时间的延长, 电导率逐渐

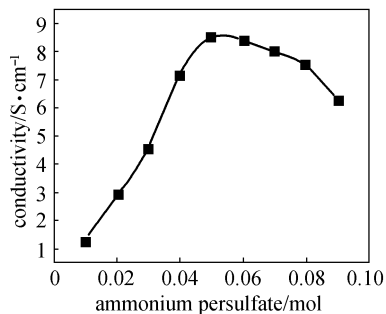


Fig. 4 Effect of ammonium persulfate on conductivity

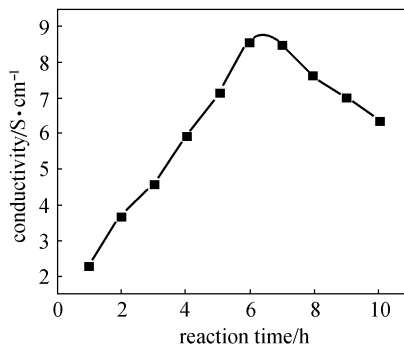


Fig. 5 Effect of reaction time on conductivity

增加, 6 h 到达最大, 以后逐渐减小。这是因为开始是以形成乳液的过程为主, 聚苯胺未充分聚合, 同时只进行了少量的掺杂, 以后聚苯胺的聚合逐渐完善, 逐渐以掺杂为主, 到 6 h 时, 聚合和掺杂很完善, 电导率达到最大, 6 h 以后逐渐减小。这是因为, 6 h 以后聚苯胺发生的副反应增加, 破坏了聚苯胺分子链内大的共轭 π 结构, 减少了位移载流子, 从而使电导率降低。

2.1.6 反应温度的影响 由图 6 可知, 随着温度的升高, 电导率先增加, 到 7 °C 时达到最大, 以后逐渐减小。这是因为聚合物导电的温度系数为正值, 随着温度的升高, 电阻减小, 电导率增加。在聚苯胺掺杂导电的过程中, 阻碍电子导电的主要因素来自于 π 电子的能带间的能级差。从统计热力学来看, 电子从分子的热振动中获得的能量, 有利于电子从能量低满带向能量高的空带迁移, 从而较容易完成其导电过程, 所以开始随着温度的升高, 电导率增加。7 °C 以后, 电导率逐渐减小, 主要是因为掺杂聚苯胺的温度特性逐渐向金属导体过渡, 而金属材料的电导温度系数是负值, 即电导率随着温度的升高而降低, 另一方面, 当温度过高时, 由于苯胺的聚合反应是放热反应, 所以过高的温度不但会影响苯胺生成醌式结构, 还会使聚苯胺氧化断链, 使产物的电导率下降。

2.2 几种样品电导性能的比较

由表 1 可知, 只采用乳化剂 DBSA 所得到的聚苯胺电导率最小, 加 DBSA 和助乳化剂十六醇其电导率增加, 而加 DBSA、助乳化剂和掺杂剂盐酸其电导率最大。采用助乳化剂可使单液体滴的粒径逐渐变小, 生成更加均匀的聚苯胺粒子, 更易形成导电网络结构。盐酸为强酸更易提供质子, 有利于掺杂, 而苯磺酸为有机酸, 不易脱掺杂, 环境稳

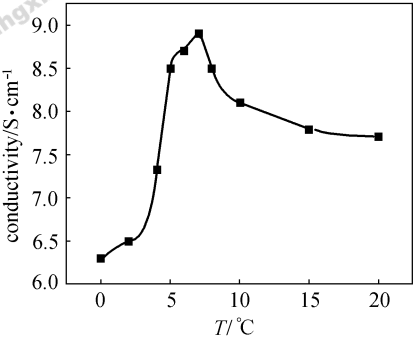


Fig. 6 Effect of reaction temperature on conductivity

Table1 Maximum conductivity of some samples

Samples	Maximum conductivity /S·cm ⁻¹
PAn+DBSA	5.4
PAn+DBSA+CA	6.8
PAn+DBSA+CA+HCl	8.9

定性好，掺杂剂盐酸和苯磺酸在一起使用综合了二者的优点，起着协同作用，提高了聚苯胺的电导率。

3 聚苯胺导电机理

聚合物能导电的必要条件是有能使其内部某些电子或空穴具有跨键离域移动能力的大共轭结构。聚苯胺分子内具有大的共轭 π 电子体系，具有跨键移动能力的 π 价电子，是这类聚合物的位移载流子。但是没有掺杂的聚苯胺分子中各 π 电子不能在共轭体系中完全自由跨越移动，因此其导电率很低，不能导电。

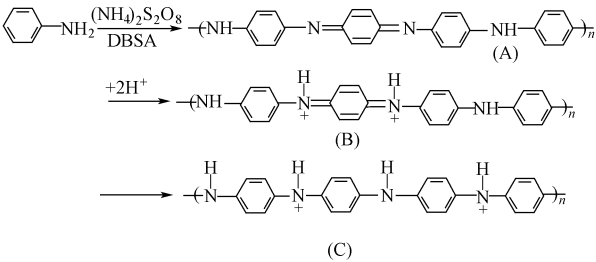


Fig. 7 Conducting mechanism model of doped polyaniline

由图 7 聚苯胺导电机理可知，聚苯胺分子链经过掺杂后先形成不稳定的双极子 (B)，双极子分离形成稳定的单极子 (C)。掺杂聚苯胺导电截流子主要是单极子，而不是双极子。聚苯胺分子链因质子化而形成不稳定的双极子的速率开始大于双极

子分裂成稳定的单极子的速率，从而使电导率也不断增加，随着掺杂条件不断的变化，这两种速率开始发生不同的变化，聚苯胺分子链因质子化而形成不稳定的双极子的速率逐渐减小，双极子分裂成稳定的单极子的速率逐渐增加，最后两者速率达到一种动态平衡，在这过程中电导率也在不断增加，最后达到一稳定值。在该过程中，在电场作用下， π 电子可以在局部作定向移动，从而使掺杂聚苯胺导电。

4 结 论

采用乳液聚合法合成了聚苯胺乳液，在乳液聚合过程中加入了助乳化剂，同时采用 DBSA 和盐酸两种物质作为掺杂剂，得到导电聚苯胺。通过实验研究，可以得到以下结论。

(1) 较佳的工艺条件为：反应温度为 7 $^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为 6 h，较佳的原料物质的量比为苯胺：十二烷基磺酸钠：十六醇：盐酸：过硫酸铵=0.05：0.028：0.04：0.01：0.05。

(2) 采用助乳化剂十六醇和掺杂剂盐酸提高了聚苯胺的导电性。

(3) 该工艺原料易得，制备工艺简单，适合于推广和应用。

References

[1] Angelopoulos M, Astunas G E, Emer S P, Ariron O Y. Polyaniline solution, film and oxidation state. *Molcryst*, 1998, **160** (1): 151—153

[2] Paul R K, Pillai C K. Melt/solution processable conducting polyaniline with novel sulfonic acid dopants and its thermoplastic blend. *Synthetic Metals*, 2000, **114** (1): 27—35

[3] Jaroslav S Miroslava T, Irina A A, Josef J, Jan P, Svetlana F, Irina S. Poly (aniline co-pyrrole): powders, films, and colloids. Thermophoretic mobility of colloidal particles. *Synthetic Metals*, 2004, **146** (1): 29—36

[4] Mingkui W, Feng Z, Zhihui G, Yuling W, Shaojun Dong polyaniline-coated carbon particles and their electrode behavior in organic carbonate electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **570**: 201—208

[5] Khiew P S, Huang N M, Radiman S, Ahmad M S. Synthesis and characterization of conducting polyaniline-coated cadmium sulphide nanocomposites in reverse microemulsion. *Materials Letters*, 2004, **58**: 516—521

[6] Jeong C K, Jung J H, Hkim B, Mick W K. Magnetic and structural properties of lithum salt doped polyaniline. *Synthetic Metals*, 2001, **117** (1): 99—103