

新型聚苯胺衍生物——聚邻乙氧基苯胺的合成优化及性能研究

刘春宁 范 辉

(宁夏大学化学化工学院,银川 750021)

摘 要 采用化学氧化法,以盐酸为掺杂剂合成一类新型的聚苯胺衍生物——聚邻乙氧基苯胺(POEA)。通过考察反应温度、反应时间、氧化剂用量、掺杂盐酸浓度对 POEA 溶解性和电性能的影响规律,优化其合成条件:在反应温度 15℃,反应时间 6h,盐酸摩尔浓度 1.00mol/L,过硫酸铵(APS)与邻乙氧基苯胺(OEA)的质量配合比为 1:1 条件下,制得的 POEA 的溶解度为 67.52%、电导率达到 0.00871S/cm,具有较好的热稳定性和电容性能,在电容电极材料领域应用前景较好。

关键词 聚邻乙氧基苯胺,化学氧化法,掺杂,电导率,溶解度

Study on synthesis condition optimization and performance of new polyaniline derivative——poly(*o*-ethoxyaniline)

Liu Chuning Fan Hui

(College of Chemistry and Chemical Eng., Ningxia University, Yinchuan 750021)

Abstract A new type of polyaniline derivatives—poly(*o*-ethoxyaniline) (POEA) was synthesized by chemical oxidation, using hydrochloric acid as dopant. The effects of reaction temperature, reaction time, dosage of oxidant, doping concentration of hydrochloric acid on the solubility and electrical performance of POEA were investigated. The optimized synthesis conditions were that the reaction temperature was 15℃, the reaction time was 6h, the molar concentration of hydrochloric acid was 1.00mol/L, the quality ratio of APS and OEA was 1:1. The polymerization products which the electrical conductivity was 0.00871S/cm and the solubility was 67.52% were obtained under optimized conditions. The results showed that the thermal stability and capacitance performance of POEA were relatively good, and POEA had a good application prospect in the field of capacitor electrode materials.

Key words poly(*o*-ethoxyaniline), chemical oxidation, doping, electrical conductivity, solubility

自发现导电聚乙炔以来,导电聚合物以其独特的物理化学性能和广阔的应用前景而备受关注。聚苯胺作为一类最具工业开发价值的导电聚合物,其广泛应用于传感器、电容器、电磁屏蔽材料、防腐蚀涂料和电致变色显示器件^[1]等领域。由于聚苯胺链的强刚性和链间强的相互作用,使其溶解性和加工性均较差,这在一定程度上限制了其实用化进程。近年来,国内外学者逐渐将注意力集中到开发聚苯胺衍生物方面。通过在聚苯胺苯环或氮原子结构上引入一定的取代基,进行聚苯胺的结构改性和修饰,能够有效降低链刚性,减小链间作用力,从而提高其溶解性,并能有效阻止在取代位置上可能发生的副

反应^[2]。不同结构的取代基直接决定着聚苯胺衍生物的性能。Gazotti 等^[3]研究表明聚邻甲氧基苯胺(POMA)在电致变色领域显示了良好的性能;Kilmartin 等^[4]合成的 POMA 涂料对不锈钢的防腐效果明显;Brusic 等^[5]用 POEA 涂料对铜进行防腐保护,效果良好。张银玲等^[6-7]首次对 POEA 的结构、形貌和性能等进行分析表征,并取得了一些研究成果。在此基础上,本研究采用化学氧化法,以盐酸为掺杂剂合成一类新型的聚苯胺衍生物——聚邻乙氧基苯胺(POEA),通过对其合成条件的优化及结构、性能的分析研究,探索 POEA 在工业应用上的可能性。

基金项目:宁夏大学自然科学基金项目(ZR1425)

作者简介:刘春宁(1978-),女,硕士,副教授,主要从事导电高聚物的制备与性能研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻乙氧基苯胺(OEA,使用前需二次减压蒸馏精制)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司;过硫酸铵(APS)、盐酸、无水乙醇,均为分析纯,西安化学试剂厂;去离子水,实验室自制。

电动搅拌器(RW 20型),德国IKA公司;真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司;超声震荡仪(SK2200HP型),上海科导超声仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,84005型),日本岛津公司;数字四探针测试仪(SX-1944型),苏州百神科技有限公司;多模块综合热分析仪(SETARAM SETSYS16型),法国塞塔拉姆仪器公司;电化学工作站(PS-168型),上海辰华仪器公司。

1.2 POEA 的制备

称取一定质量的OEA,与1.00mol/L(摩尔浓度,下同)盐酸溶液,采用电动搅拌器(RW 20型,德国IKA公司)室温条件下搅拌均匀,溶解后移入恒压滴液漏斗备用,再缓慢滴加APS溶液(滴加时间控制在1h左右滴完),滴加过程体系温度始终控制在0℃(冰水浴),此时聚合反应开始进行。滴加完后设定聚合温度为15℃,随着反应进行,体系黏度逐渐增大,并分别于3h、6h、12h、24h、36h后停止反应。聚合产物静置15~20min后抽滤,依次用去离子水、盐酸溶液洗涤至滤液基本无色,将滤饼采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)干燥24h,干燥温度为55℃,即制得POEA。之后,依次改变聚合温度、APS用量、盐酸浓度进行样品制备,反应步骤同上。

1.3 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,84005型,日本岛津公司)对样品的构成进行测试。采用多模块综合热分析仪(SETARAM SETSYS16型,法国塞塔拉姆仪器公司)对样品的热性能进行测试。采用电化学工作站(PS-168型,上海辰华仪器公司)对样品的循环伏安特性(CV)进行测试。

1.4 溶解度计算

称取一定质量(m_1)制得的POEA粉末置于烧杯中,往烧杯中加入10mL NMP,室温下充分搅拌溶解后,采用超声震荡仪(SK2200HP型,上海科导超声仪器有限公司)超声振荡1h,静置10min,抽滤,用去离子水洗涤至滤液基本无色,将滤饼采用真

空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)干燥24h,干燥温度55℃,称重得未溶解的POEA粉末质量(m_2),根据公式(1)计算溶解度(S)。

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, S 为溶解度,%; m_1 为溶解前POEA粉末的质量,g; m_2 为溶解后POEA粉末的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对电导率的影响

2.1.1 反应时间对电导率的影响

在反应温度15℃,APS与OEA的质量配合比为1:1,盐酸摩尔浓度1.00mol/L条件下,反应时间对POEA电导率的影响见表1。从表1可知,随着反应时间的延长,POEA的电导率呈上升趋势,在反应时间为6h条件下,POEA的电导率达到 8.71×10^{-3} S/cm;当聚合至中后期,POEA电导率的增幅渐趋平缓;与电导率的变化趋势相反,反应3h、6h制得的POEA的溶解度较高,而反应36h的溶解度相对较低,这是因为随着反应时间的增加,聚合物的分子量增大,分子链增长,从而导致溶解度下降。综合溶解度和电导率两项指标,选择最佳反应时间为6h。

表1 反应时间对POEA电导率的影响

反应时间/h	溶解度/%	电导率/(S·cm ⁻¹)
3	66.39	5.46×10^{-3}
6	67.52	8.71×10^{-3}
12	58.84	9.09×10^{-3}
24	43.24	9.24×10^{-3}
36	36.83	9.32×10^{-3}

2.1.2 反应温度对电导率的影响

在APS与OEA的质量配合比为1:1,盐酸摩尔浓度1.00mol/L,反应时间为6h条件下,反应温度对POEA电导率的影响见表2。从表2可知,随着反应温度的升高,产物溶解度呈先升后降的变化趋势,在反应温度为15℃条件下,制得的POEA的溶解度较高^[8],相比而言,60℃所得产物的溶解度和电导率均较低,由于高温会发生局部氧化,导致副产物增多,同时反应的诱导期变短,容易使聚合物的链断裂,共轭程度降低,从而影响聚合物的性能,考虑到低温0℃的反应条件相对苛刻,其生产成本较高,兼顾产物溶解性和电性能,故选择15℃为最佳反应温度,此条件下制得的POEA的电导率达到 $8.71 \times$

10^{-3} S/cm 。

表 2 反应温度对 POEA 电导率的影响

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	溶解度/%	电导率/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
0	48.41	1.25×10^{-2}
15	67.52	8.71×10^{-3}
30	43.12	6.58×10^{-3}
45	38.25	1.27×10^{-3}
60	30.67	4.52×10^{-4}

2.1.3 氧化剂用量对电导率的影响

在反应温度 15°C , 反应时间 6h, 盐酸摩尔浓度 1.00mol/L 条件下, 改变 APS 用量, 考察 APS 与 OEA 的不同质量配合比对 POEA 溶解度和电导率的影响, 结果见表 3。从表 3 可知, 随着 APS 用量的增加, POEA 的溶解度和电导率均呈先升高后降低的趋势, APS 与 OEA 的质量配合比为 1:1 条件下, POEA 的溶解度和电导率均较高, 分别达到 67.52% 和 $8.71\times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。该现象可解释为: APS 用量较少时, POEA 的氧化程度较低, 其共轭链结构较短, POEA 的电导率较低, 随着 APS 用量的增加, POEA 的氧化程度增加, 其共轭链增长, 电导率也随之提高; 但当 APS 用量过大时, 由于聚合速率过快, 反而导致产物过氧化, 使得低聚物的生成几率增大, 共轭链缩短, 不利于载流子在分子链上和链间的离域和传输, 其电导率降低, 因此选择 APS 与 OEA 的最佳质量配合比为 1:1。

表 3 氧化剂用量对 POEA 电导率的影响

APS:OEA	溶解度/%	电导率/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
1:4	41.27	2.82×10^{-3}
1:2	46.31	8.34×10^{-3}
1:1	67.52	8.71×10^{-3}
2:1	56.18	1.93×10^{-3}
4:1	52.65	1.56×10^{-4}

2.1.4 盐酸浓度对电导率的影响

在反应温度 15°C , 反应时间 6h, APS 与 OEA 的质量配合比为 1:1 条件下, 掺杂不同盐酸浓度对 POEA 电导率的影响见表 4。从表 4 可知, 在盐酸浓度为 0.25mol/L 、 0.50mol/L 、 1.00mol/L 条件下, POEA 的电导率呈增长态势, 在盐酸浓度为 1.00mol/L 条件下, POEA 的电导率最高达到 $8.71\times 10^{-3} \text{ S/cm}$; 在盐酸浓度增加至 2.00mol/L 条件下, POEA 的溶解度呈快速下降态势, 在盐酸

浓度增加至 4.00mol/L 条件下, 虽然 POEA 的电导率比在盐酸浓度为 2.00mol/L 条件下有所提高, 但仅达到 $4.68\times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 且其溶解度进一步下降, 综合溶解度和电导率两项指标, 选择最佳盐酸浓度为 1.00mol/L 。

表 4 掺杂不同盐酸浓度对 POEA 电导率的影响

盐酸摩尔浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	溶解度/%	电导率/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
0.25	66.74	5.85×10^{-3}
0.50	68.31	7.92×10^{-3}
1.00	67.52	8.71×10^{-3}
2.00	39.85	1.32×10^{-2}
4.00	30.16	4.68×10^{-2}

综合分析表明, POEA 的优化合成条件为: 反应温度 15°C , 反应时间 6h, APS 与 OEA 的质量配合比为 1:1, 盐酸摩尔浓度 1.00mol/L , 制得的 POEA 的电导率达到 $8.71\times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

2.2 FT-IR 分析

POEA 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出, POEA 在 857.9 、 1033.7 、 1145.6 、 1312.5 、 1498.1 、 1583.4cm^{-1} 等处有较强的特征吸收峰, 其中, 857.9cm^{-1} 为二取代苯 C—H 面外弯曲振动峰; 1498.1cm^{-1} 和 1583.4cm^{-1} 的吸收峰分别是由苯式结构 N—B—N 伸缩振动和醌式结构 N=Q=N 伸缩振动引起的; 1312.5cm^{-1} 是与醌环有关的 C—N 伸缩振动峰; 1145.6cm^{-1} 则归属于醌环模式振动峰, 该峰又被称为“电子状态带峰”^[9], 它是掺杂态聚苯胺的典型吸收峰; 而在 1033.7cm^{-1} 处的特征峰归属为醚键 C—O—C 的不对称伸缩振动峰。可见, 作为聚苯胺衍生物, POEA 除了具有聚苯胺的所有特征峰外, 还具有其特有的红外吸收峰, 即醚键 C—O—C 吸收峰, 说明成功合成了预期的聚合物。

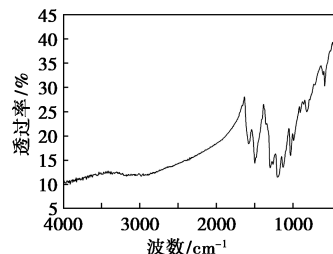


图 1 POEA 的 FT-IR 谱图

2.3 TG-DSC 分析

POEA 的 TG-DSC 曲线见图 2。从图可以看出, TG 曲线在 $20\sim 700^{\circ}\text{C}$ 范围内, POEA 的失重率呈逐渐衰减态势, 并最终衰减至 48% 左右趋于稳

定;研究表明,POEA的热失重主要分两个阶段,第一阶段(20~280℃),主要是由POEA中的吸附水和低分子量的齐聚物失重引起,其失重率较大,约37%,之后在280~340℃范围内POEA的热失重出现一个稳定平台;第二阶段(340~450℃)的热失重是由POEA链结构的热分解造成的,该阶段POEA骨架发生坍塌,其失重率约12%,之后在450~700℃范围内POEA的失重率呈缓慢下降态势,在700℃条件下,POEA的失重率为48%。

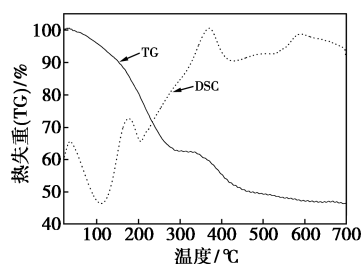


图2 POEA的TG-DSC曲线图

从图可以看出,POEA的DSC曲线有3个吸热峰,这些峰值对应的热分解速率达到最大,110℃左右的吸热峰主要是水分子及小分子掺杂剂挥发引起的;210℃左右的吸热峰可能是部分低分子量齐聚物的脱除所导致;300℃之后的吸热峰逐渐向高温推移,该阶段主要是POEA骨架受热分解造成的,由此表明POEA的热分解温度可达300℃以上,热稳定性较好。

2.4 CV曲线分析

在扫速为10mV/s,POEA的比电容为723F/g,POEA的CV曲线见图3。从图可以看出,POEA明显存在两对氧化还原特征峰,氧化峰电压分别在0.45V、0.65V附近,还原峰电压分别在0.30V、0.55V附近,其中氧化峰从左向右依次对应Leuco-emeraldine转化为Emeraldine、Emeraldine转化为Pernigraniline的过程,而还原峰对应氧化峰的可逆过程^[10]。由于氧化还原峰的出现,使得聚合物在原本矩形的电容范围内又增加了一部分赝电容的面

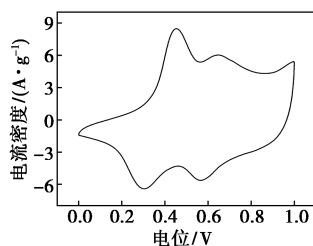


图3 POEA的CV曲线图

积,其电容有所增强。由此表明POEA具有较好的电容性能,其在电容电极材料领域具有较好的应用前景。

3 结论

采用化学氧化法,以盐酸为掺杂剂,合成了一种新型导电聚合物——POEA。研究结果表明:(1)POEA的优化合成条件:反应温度15℃,反应时间6h,APS与OEA的质量配合比1:1,盐酸摩尔浓度为1.00mol/L,制得的POEA的溶解性和电导率均较好,分别达到67.52%和 $8.71 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,改善了导电聚苯胺的加工性能;(2)在700℃条件下,POEA的失重率为48%,热解温度低于300℃条件下,POEA的链结构比较稳定,具有较好的热性能;(3)POEA具有较好的电容性能,在电容电极材料领域具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 朱英,万梅香,江雷.聚苯胺微/纳米结构及其应用[J].高分子通报,2011(10):15-32.
- [2] 范俊华,万梅香,朱道本.可溶性导电聚苯胺的研究进展[J].高分子通报,1997(1):22-28.
- [3] Gazotti Jr W A, Jannini M J D M. Influence of dopant, pH and potential on the spectral changes of poly(*o*-methoxyaniline): relationship with the redox processes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 440(1/2): 193-199.
- [4] Kilmartin P A, Trier L, Wright G A. Corrosion inhibition of polyaniline and poly(*o*-methoxyaniline) on stainless steels[J]. Synthetic Metals, 2002, 131(1/3): 99-109.
- [5] Brusic V, Angelopoulos M, Graham T. Use of polyaniline and its derivatives in corrosion protection of copper and silver[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144(2): 436-442.
- [6] 张银玲,黄英,吴海伟,等.聚邻乙氧基苯胺的化学氧化法合成及表征[J].西北工业大学学报,2011,29(6):877-882.
- [7] 蹇木强,黄英,张银玲.聚邻乙氧基苯胺(POEA)的研究进展[J].材料开发与应用,2012,27(1):89-93.
- [8] 耿延,万梅香,王军,等.高性能掺杂态聚苯胺[J].高分子材料科学与工程,1997,13(6):124-127.
- [9] 刘春宁,李学强.酒石酸掺杂微/纳米结构聚苯胺的制备及表征[J].高分子材料科学与工程,2014,30(10):149-153.
- [10] 马利,贾春悦,甘孟瑜,等.复合乳化剂微乳液法制备聚苯胺及其电化学性能[J].高等学校化学学报,2011,32(7):1656-1660.

收稿日期:2017-04-12

修稿日期:2018-06-29