

乳液聚合中聚苯胺膜形成的动力学研究*

莫志宏^{1,2**} 仇 伟^{1,2} 严 俊¹ 顾子迪^{1,2}

(重庆大学¹ 化学化工学院² 微系统研究中心 重庆 400044)

摘 要 以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 为氧化剂, 十二烷基苯磺酸 (DBSA) 同时为乳化剂和掺杂剂, 采用乳液聚合方法制备聚苯胺膜 (PANI film), 用石英晶体微天平 (QCM) 实时监测聚苯胺膜的形成过程, 并对其动力学过程进行研究. 结果表明, 聚苯胺成膜反应对 APS 是 0.5 级, 对苯胺是 1 级, 聚苯胺膜增长速率随温度的升高而增加, 而聚苯胺膜的最终沉积量却减小, 表观活化能 $E_a = 41.15 \text{ kJ/mol}$, 与均相溶液聚合成膜法的结果相近. 随着 DBSA 浓度的增加, 聚苯胺膜增长速率减小, 而最终的沉积量增大.

关键词 聚苯胺, 动力学, 石英晶体微天平, 乳液聚合

导电高分子中, 由于聚苯胺具有合成工艺简单、环境稳定性高、化学性质稳定、电导率可控、独特的电化学性能、和可逆的掺杂/去掺杂机理等特点, 而被广泛的研究^[1~3]. 它的合成有电化学法与化学法, 前者受使用条件的限制难以工业化; 用一般化学法聚合的聚苯胺 (PANI) 由于在普通溶剂中难溶和难熔^[4] 而可加工性能差, 亦成为加速 PANI 实用化进程的主要障碍. 而乳液聚合法制备 PANI 相比之下具有简化工艺、降低成本、保护环境, 还可以有效地改善 PANI 的可加工性^[5], 因此, 有关聚苯胺乳液聚合的研究报道也越来越多^[5~9].

石英晶体微天平 (QCM) 技术已广泛用于生物、化学、材料科学等领域^[10~13], 其中, QCM 技术在高分子研究方面已有报道, Suematsu^[14] 等利用 QCM 研究了单磺酸盐、双磺酸盐、三磺酸盐以及不同取代位置的磺酸盐对聚吡咯膜形成的影响. Moya^[15,16] 等分别用 QCM 技术研究了原子转移自由基聚合中高分子刷毛 (brush) 的生长过程以及 Cu^+ 和 Cu^{2+} 对其的影响. Ayad^[17,18] 等用 QCM 技术研究了均相溶液聚合中聚苯胺膜形成的动力学, 并分别研究了盐酸浓度和 *N*-苯基-1,4 苯二胺浓度对聚苯胺膜形成的影响^[19,20].

十二烷基苯磺酸同时为掺杂剂和乳化剂用乳液聚合法制备聚苯胺膜, 由于大分子掺杂, 可以获得较高分子量和电导率的聚苯胺膜^[5], 因此, 我们用 QCM 技术对乳液聚合形成 PANI 膜的动力学进

行了研究, 以期进一步了解乳液聚合中聚苯胺膜的形成过程以及反应物浓度对成膜的影响; 并研究了温度和十二烷基苯磺酸浓度对反应的影响.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

苯胺 (ANI), 分析纯, 重庆市川东化学试剂有限公司; 过硫酸铵 (APS), 分析纯, 广州化学试剂厂; 十二烷基苯磺酸 (DBSA), 分析纯, 重庆市川东化学试剂有限公司.

石英晶体微天平 (QCM), AGA2003 手持式测试仪 (重庆大学生物传感器芯片实验室研制), 基频为 10 MHz.

1.2 实验方法

将 11.5 μL 分析纯 ANI 加入到 2.5 mL, 0.025 mol/L 的 DBSA 溶液中, 充分搅拌均匀, 再加入 1 mL, 0.1 mol/L 的 APS 溶液, 用 QCM 检测仪进行实时监测. 整个体系中的反应物浓度为 ANI 0.035 mol/L, DBSA 0.018 mol/L, APS 0.028 mol/L, 这时 APS/ANI 的摩尔比为 0.8. 除温度实验中, 所有反应物浓度保持不变外, 其它的实验均保持其中两种反应物浓度不变, 只改变所余反应物的浓度, 来研究该反应物对反应的影响. 聚合反应产生的 PANI 在金电极表面上沉积成膜时, 将会引起 QCM 的共振频率发生变化, 由 Sauerbrey 方程 (1), 可以通过减少的频率 $\Delta f (\text{Hz})$ 计算出金电极上单位面积 PANI 膜质量的生长量 $\Delta m (\text{g/cm}^2)$.

* 2008-02-18 收稿, 2008-06-19 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: zhihmo@cqu.edu.cn

$$\Delta f = - (2f_0^2 / \sqrt{\rho_q \mu_q}) \Delta m \quad (1)$$

f_0 (Hz) 为石英晶体的固有频率 (10 MHz); ρ_q 为石英晶体的密度 (2.649 g/cm³); μ_q 为石英晶体的剪切模量 (29.47 GPa). 当 QCM 检测到的频率处于稳定时 (即频率不再减小时) 这时计算的质量为金面上的最大单位面积沉积量, 乘以金电极的面积 A , 可以得到金电极上的总沉积量 m .

2 结果与讨论

2.1 APS 浓度对成膜反应的影响

室温下, 保持体系中 ANI 和 DBSA 的浓度不变 (ANI 0.035 mol/L, DBSA 0.018 mol/L), 制备不同浓度的 APS 溶液, 使反应体系中氧化剂与苯胺的摩尔比 ($[APS]/[ANI]$) 在 0.4:1 ~ 2.0:1 之间改变, 用 QCM 进行实时检测. 图 1 为不同摩尔比时 (APS/ANI), 反应产生的聚苯胺在金电极上成膜时的单位面积沉积质量 Δm 与反应时间的关系. 由图可以看出, 聚苯胺膜的最大沉积量随着 APS 浓度的增大而增大, 聚苯胺膜的增长速率也增大, 反应的诱导期缩短. 图中最初斜率部分为反应刚开始时自由基正离子的产生 (诱导期), 其初给速率较慢, 图中斜率较大的部分为链增长时期, 反应速率较快, 之后反应趋于终止. 这说明苯胺的乳液聚合与均相溶液聚合的机理是相似的^[21,22], 反应也分为苯胺自由基正离子的产生 (即诱导期) 和链增长两个阶段. 反应刚开始时, 产生的苯胺自由基正离子的浓度较低, 自由基之间互相结合而发生聚合反应的机率较小, 因此反应速率较慢. 之后由于自由基浓度的增大, 而且在聚苯胺链增长阶段, 反应又发生自加速而迅速进行, 使反应速率增大. 随后反应进入链终止阶段, 曲线处于平衡部分, 所以在图中, 表现出两个不同的过程, 这与聚合反应的机理是一致的.

由图 1 中的沉积质量 Δm 与时间的关系计算出不同摩尔比情况下聚苯胺膜的增长速率 R ($\Delta m / \Delta t$ 单位 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$), 分别对 APS 浓度和增长速率 R 取对数并做图 (图 2), 得出拟合曲线的斜率为 0.502, 其相关系数为 0.987, 根据反应动力学理论, 可以得出 $R \propto [APS]^{0.5}$, 这说明, 成膜反应对 APS 约为 0.5 级.

2.2 ANI 浓度对成膜反应的影响

室温下, 保持反应体系中 APS 和 DBSA 的浓度不变 (APS 0.028 mol/L, DBSA 0.018 mol/L), 而

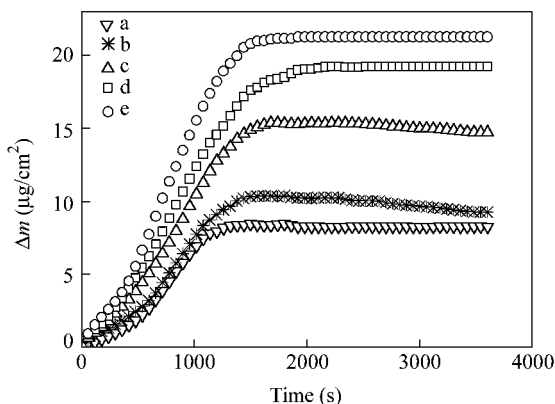


Fig. 1 Relationship between Δm of the deposited PANI film and time at different molar ratios of APS/ANI
a) 0.4; b) 0.8; c) 1.2; d) 1.6; e) 2.0

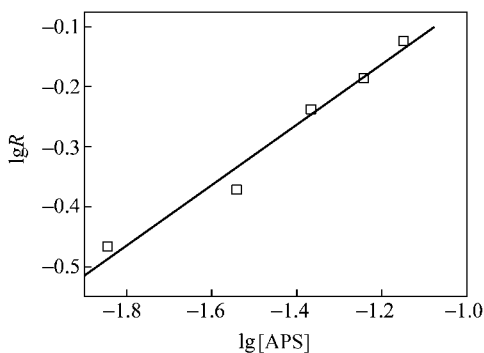


Fig. 2 Plot of the $\lg R$ versus $\lg [APS]$

改变 ANI 的浓度, 使 ANI 与 APS 的摩尔比在 0.8:1 ~ 2.0:1 之间改变, 图 3 为不同 ANI 浓度时金电极上的聚苯胺膜沉积量与时间的关系, 由图可见, 随着 ANI 浓度的增大, PANI 膜的沉积量也增大, 成膜速率也逐渐增大. 对聚苯胺膜的增长速率 R 和 ANI 的浓度取对数做图如图 4, 拟合曲线的斜率为 0.92, 其相关系数为 0.985, 据此可以得出 $R \propto [ANI]^{0.92}$, 表明成膜反应对 ANI 约为 1 级. 这与 Ayad^[17] 等报道的聚苯胺在均相溶液中聚合成膜的结果是一致的, 表明乳液聚合中, 乳化剂的存在并不影响还原剂和氧化剂在成膜反应中的级数.

2.3 温度对成膜反应的影响

保持体系中各反应物的浓度恒定 (APS 0.028 mol/L, ANI 0.035 mol/L; $[APS]/[ANI] = 0.8$, DBSA 0.018 mol/L), 在 15 ~ 35℃ 之间改变温度, 对 QCM 检测结果做图, 如图 5, 由图可以看出, 随着温度的升高, PANI 膜的增长速率增大, 而聚苯胺膜的最终沉积量却减少, 这与文献^[23,24]报道的

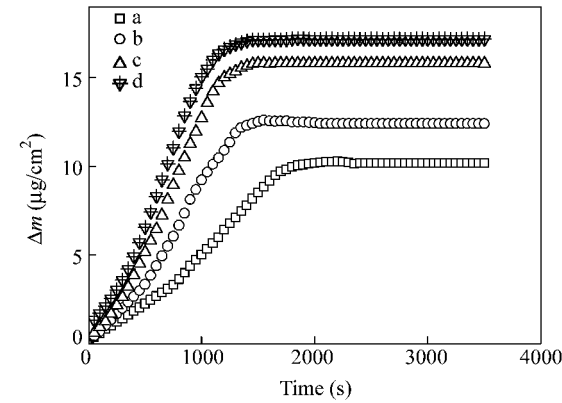


Fig. 3 Relationship between Δm of the deposited PANI film and time at different molar ratios of ANI/APS
a) 0.8 ;b) 1.2 ;c) 1.6 ;d) 2.0

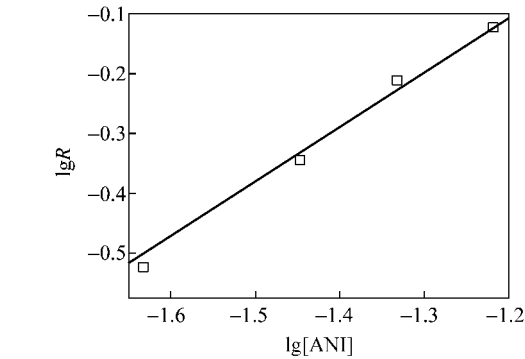


Fig. 4 Plot of the $\lg R$ versus $\lg [ANI]$

情况一样,随着温度降低,形成的聚苯胺的掺杂量增大,产率增高;当反应温度升高,引发剂分解速率常数增大,自由基生成速率加快,使反应的诱导期明显缩短.同时,温度的升高使得乳液的黏度降低,自由基相互结合发生反应的机率增大,使聚合反应速率增加.另一方面,由于温度的升高,使得自由基猝灭速率加快,使得产率降低^[17].由图 5 求出聚苯胺膜的增长速率 R ,并取自然对数,以 $\ln R-1/T$ 做图得图 6,拟合曲线的斜率为 -4.95 ,相关系数为 0.98 ,根据 Arrhenius 公式,求出反应的表观活化能 $E_a = 41.15 \text{ kJ/mol}$.比 Ayad^[18] 等研究所得结果 (39.79 kJ/mol) 要大,说明乳化聚合中,乳化剂的存在,形成了大量的微胶束,反应速率受到一定的阻碍.

2.4 DBSA 浓度对成膜反应的影响

保持反应体系中 APS 和 ANI 的浓度 (APS 0.028 mol/L ,ANI 0.035 mol/L ; $[APS]/[ANI] = 0.8$) 不变,只改变 DBSA 的浓度,在 $0.01 \sim 0.027 \text{ mol/L}$ 之间改变.由图 7 可以看出,随着 DBSA 浓度的增

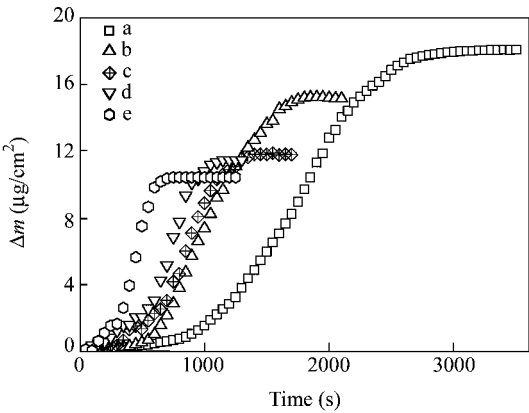


Fig. 5 Relationship between Δm of the deposited PANI film and time at different temperature
a) 15°C ;b) 20°C ;c) 25°C ;d) 30°C ;e) 35°C

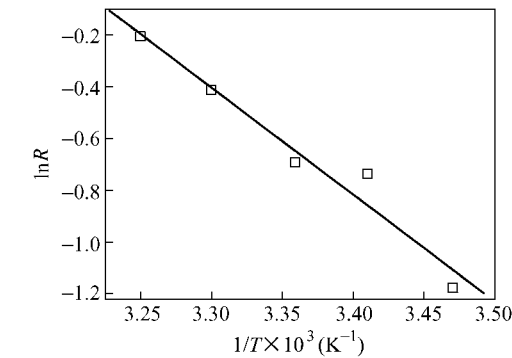


Fig. 6 Plot of the $\ln R$ versus $1/T$

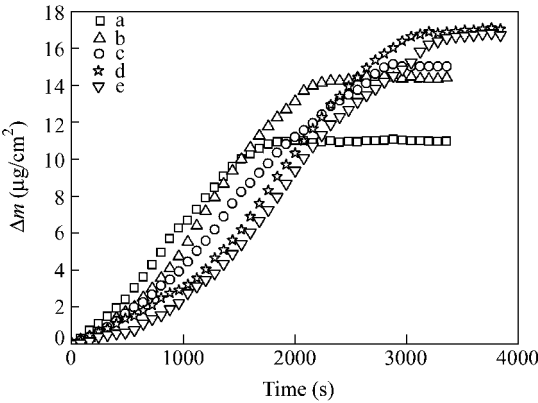


Fig. 7 Relationship between Δm of the deposited PANI film and time at different concentration of DBSA
a) 0.01 mol/L ;b) 0.014 mol/L ;c) 0.018 mol/L ;d) 0.022 mol/L ;e) 0.027 mol/L

加,PANI 膜的增长速率减小,而总的沉积量却增大.这是因为 DBSA 既作乳化剂同时又作为掺杂剂,当浓度增加时,PANI 的掺杂量增大,并且产量也增大^[5,8,25].另一方面,当 DBSA 浓度增大时,对

体系的乳化作用增大,形成更多的微胶束,从而增大了自由基之间反应的阻力,降低了单体的聚合速率.

3 结论

利用 QCM 技术研究了 ANI 和 APS 的乳液聚

合中聚苯胺膜形成的动力学,得出成膜反应对 APS 为 0.5 级,对 ANI 为 1 级,DBSA 浓度的增大,聚苯胺膜的增长速率降低,而所得掺杂态 PANI 膜的量却增多,并研究了温度对反应的影响,获得反应的表现活化能为 41.15 kJ/mol,与均相溶液中聚合成膜的活化能基本接近.

REFERENCES

1 MacDiarmid A G. Current Appl Phys,2001,1 269 ~ 279

2 Hua M Y,Su Y N,Chen S A. Polymer,2000,41 813 ~ 815

3 Jeevanada T,Siddarmaiah,Annadurai V,Somashekar R. J Appl Polym Sci,2001,82 383 ~ 388

4 Jing Xiabin(景遐斌),Wang Lixiang(王利祥),Wang Xianhong(王献红),Geng Yanhou(耿延候),Wang Fosong(王佛松). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2005,(5) 655 ~ 663

5 Han D X,Chu Y, Yang L K,Liu Y,Lv Z X. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects,2005,259 179 ~ 187

6 Shreepathi S,Holze R. Chem Mater,2005,17 4078 ~ 4085

7 Salgaonkar L P,Jayaram R V. J Colloid Interf Sci,2005,291 92 ~ 97

8 Shreepathi S,Holze R. Langmuir,2006,22 5196 ~ 5204

9 Caramyshev A V, Lobachov V M, Selivanov D V, Sheval E V, Vorobiev A K, Katasova O N, Polyakov V Y, Makarov A A, Sakharov I Y. Biomacromolecules,2007,8 2549 ~ 555

10 Janshoff A,Galla H J,Steinem C. Angew Chem Int Ed,2000,39 4004 ~ 4032

11 Sklůdal P. J Braz Chem Soc,2003,14(4) 491 ~ 502

12 Marx K A. Biomacromolecules,2003,4 1099 ~ 1120

13 Wei Xiaolan(韦小兰),Mo Zhihong(莫志宏),Gao Xiaoli(高小丽). Acta Biophysica Sinica(生物物理学报),2006,22(3) 225 ~ 231

14 Suematsu S,Oura Y,Tsujimoto H,Kanno H,Naoi K. Electrochimica Acta,2000,45 3813 ~ 3821

15 Cheng N,Azzaroni O,Moya S,Huck W T S. Macromol Rapid Commun,2006,27(19) 1632 ~ 1636

16 Moya S,Brown A A,Azzaroni O,Huck W T S. Macromol Rapid Commun,2005,26(14) 1117 ~ 1121

17 Ayad M M,Salahuddin N,Shenashin M A. J Colloid Interf Sci,2003,263 196 ~ 201

18 Ayad M M,Shenashin M A. Eur Polym J,2004,40 197 ~ 202

19 Ayad M M,Salahuddin N,Shenashin M A. Synth Met,2004,142 101 ~ 106

20 Ayad M M,Rehab A F,El-Hallag I S,Amer W A. Eur Polym J,2007,43 2540 ~ 2549

21 Kinlen P J,Liu J,Ding Y Graham C R,Remsen E E. Macromolecules,1998,31 1735 ~ 1744

22 Ding Y,Padias A B,Hall H K. J Polym Sci,Part A Polym Chem,1999,37 2569 ~ 2579

23 Stejskal J,Riede A,Hlavata D,Prokes J,Helmstedt M,Holler P. Synth Met,1998,96 55 ~ 61

24 Adams P N,Laughlin P J,Monkman A P. Polymer,1996,37(15) 3411 ~ 3417

25 Pan Chunyue(潘春跃),Hu Huipin(胡慧萍),Ma Chengyin(马承银),Huang Kelong(黄可龙),Huang Yongli(黄拥理). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学),2000,17(5) 491 ~ 494

KINETICS OF POLYANILINE FILM FORMATION BY EMULSION POLYMERIZATION

MO Zhihong^{1,2}, QIU Wei^{1,2}, YAN Jun¹, GU Zidi^{1,2}

(¹ College of Chemistry & Chemical Engineering, ² Micro-System Research Center, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract Ammonium persulfate (APS) was used as oxidant, and dodecylbenzoyl sulfonic acid (DBSA) was used as both emulsifier and dopant to prepare polyaniline (PANI) in emulsion polymerization of aniline. The formation of PANI films on the gold electrode was monitored by quartz crystal microbalance (QCM). Kinetic process of this reaction was investigated by exploring the effect concentrations of aniline, APS and DBSA as well as temperature on the polymerization. The results indicate that the reaction exhibited half-order characteristics with respect to APS and first-order characteristics to aniline. The growth rate of PANI film and the maximum value of the deposited PANI film on gold electrode increased with the rise of APS and aniline concentrations. At the concentration of DBSA among 0.01 ~ 0.027 mol/L, the growth rate of PANI film decreased with the rise of DBSA, and the ultimate value of the deposited PANI film on gold electrode increased with the rise of DBSA. In addition, the growth rate of PANI film increased with the rise of temperature from 15°C to 35°C, but the ultimate deposition amount decreased with the rise of temperature. The activation energy of this reaction is 41.15 kJ/mol calculated according to the Arrhenius equation, which is similar to that of PANI films prepared by homogeneous solution method.

Keywords Polyaniline, Kinetics, Quartz crystal microbalance (QCM), Emulsion polymerization