

苯胺在十二烷基苯磺酸/水体系中的乳液聚合过程研究*

丁 砚 杨继萍**

(北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘 要 利用光学显微镜和扫描电镜,对以水为介质、十二烷基苯磺酸(DBSA)为乳化剂的苯胺乳液聚合过程进行监测,发现苯胺在水体系中与 DBSA 反应形成 DBSA-苯胺盐的棒状聚集结构,讨论了 DBSA、苯胺、氧化剂的配比及浓度对聚合过程中棒状聚集结构的长度和数量及生成聚苯胺的电导率的影响,提出苯胺在 DBSA/水体系中的乳液聚合反应是在胶束表面进行的,而棒状聚集结构中的 DBSA-苯胺盐单体经水相扩散到乳胶粒子中,形成颗粒状的聚苯胺.

关键词 聚苯胺,乳液聚合,十二烷基苯磺酸,聚合反应机理

聚苯胺(PAni)具有良好的电学性质和优良的环境稳定性等特点,因此是目前导电高分子领域研究的热点之一^[1-4].从20世纪90年代开始,人们致力于研究提高聚苯胺的溶解性能并改善其加工性能的方法.方法之一是在苯胺的乳液聚合过程中,利用大分子质子酸在作为乳化剂的同时,也对合成的聚苯胺进行原位掺杂^[5-8].这种带有亲水磺酸基和亲油长链碳氢链所组成的有机大分子质子酸主要有樟脑磺酸^[5,8],二壬基萘磺酸^[6],十二烷基苯磺酸^[7-18]等,这些大分子质子酸的加入有利于提高所合成聚苯胺的溶解性和可加工性.其中,十二烷基苯磺酸(DBSA)在苯胺乳液聚合中的应用最为广泛,其研究主要集中在对聚合反应条件如反应温度、反应时间及反应体系中 DBSA/氧化剂/苯胺单体的配比对合成聚苯胺的导电性、溶解性、特性粘度、粒度等性能的探讨^[9-11,13-18],除了 Han 等^[10]对苯胺乳液聚合的反应机理进行了初步探讨,有关苯胺乳液聚合过程的监测及机理研究方面的报道相对较少,还需进一步深入. Han 等^[10]认为苯胺在 DBSA/水体系中会形成 DBSA-苯胺盐,并聚集成球形胶束进行聚合,得到颗粒状聚苯胺. Haba 等^[14]却观察到 DBSA-苯胺盐在 0℃ 时形成针状结构,但得到的聚苯胺也是球形颗粒或片状. Machado 等^[17]也观察到 DBSA-苯胺盐在 0℃ 时形成针状结构,同时得到的 DBSA 掺杂聚苯胺也呈针状.文献[19, 20]也观察到聚苯胺具有微/纳米管结构或针状结构,但是是在不同的掺杂剂条件下(氢氟酸或对甲苯磺酸)得到的.

为此我们希望进一步考察苯胺在 DBSA/水体系中的结构以及合成聚苯胺的结构.

本文采用普通光学显微镜、扫描电镜对以水为介质、DBSA 为乳化剂和掺杂剂的苯胺乳液聚合体系的反应过程进行了检测,讨论了 DBSA、氧化剂、苯胺单体的配比以及反应介质对整个聚合反应过程中体系形态和电导率的影响,提出了苯胺在 DBSA/水体系中的聚合反应机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯胺(Ani,分析纯),广东汕头西陇化工厂,使用前经二次减压蒸馏,低温保存.过硫酸铵(APS,分析纯),北京化工厂,低温保存. DBSA(化学纯,96%),石家庄海森化工有限公司.乳液聚合反应用水为二次去离子水.其他试剂为分析纯.

采用光学显微镜(XPS-9F 北京贵光仪器公司)、扫描电镜(日本电子 JSM-5800 扫描电镜,真空条件下蒸镀金膜)对聚合反应的过程进行监测.利用电子四探针仪(上海乾峰电子仪器有限公司)对所得聚苯胺产物的电导率进行表征.

1.2 乳液聚合法制备聚苯胺

室温下,将一定量的 DBSA 和 200 mL 去离子水加入 500 mL 三口烧瓶中,温和搅拌至完全溶解后,将苯胺逐滴加入体系中搅拌 2 h,体系的 pH 值为 1 左右.将体系降温至 0℃,再将 APS 溶于 20 mL 去离子水并缓慢滴加入体系中,1 h 滴完.随着反应进行,体系逐渐变成墨绿色,0℃ 下搅拌 18 h

* 2007-05-30 收稿,2007-07-01 修稿.国家自然科学基金(基金号 50573004)和留学回国人员科研启动基金资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: jyang@buaa.edu.cn

后停止反应,将 600 mL 丙酮倒入反应体系中使破乳,搅拌 10 min,砂芯漏斗过滤,滤饼用丙酮洗至无色,去离子水洗至无泡.将产物置于真空烘箱中 50℃ 下干燥 48 h 后进行性能测试.

分别改变 DBSA、苯胺及氧化剂的浓度合成聚苯胺 PAni 1-8,表 1 给出了合成聚苯胺 PAni1-8 所用原料投料比.

Table 1 The emulsion polymerization conditions for the synthesis of PAni 1-8

No.	DBSA (mol/L)	Ani (mol/L)	APS (mol/L)	Molar ratio of DBSA/Ani/APS
PAni 1	0.038	0.062	0.031	0.6/1.0/0.5
PAni 2	0.062	0.062	0.031	1.0/1.0/0.5
PAni 3	0.093	0.062	0.031	1.5/1.0/0.5
PAni 4	0.124	0.062	0.031	2.0/1.0/0.5
PAni 5	0.186	0.062	0.031	3.0/1.0/0.5
PAni 6	0.248	0.062	0.031	4.0/1.0/0.5
PAni 7	0.093	0.062	0.062	1.5/1.0/1.0
PAni 8	0.093	0.031	0.015	3.0/1.0/0.5

2 结果与讨论

图 1 所示为 PAni 5 乳液体系(DBSA/Ani/APS 之比为 3.0/1.0/0.5)在滴加 APS 以引发聚合反应前后的显微镜照片,将一滴乳液滴到载玻片上直接观察.图 1(a)为反应初始阶段体系形态,此时体系中存在大量的棒状结构,图 1(b)为反应结束时体系形态,此时棒状结构变短,变少,取而代之的是大量的细小颗粒.

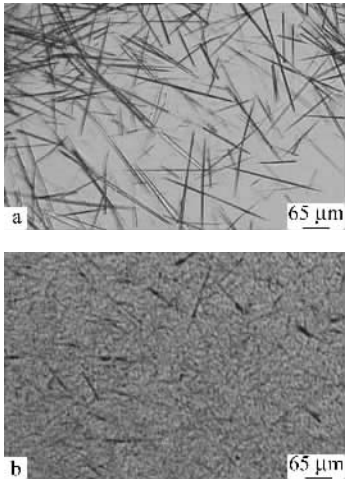


Fig. 1 microscope images of PAni 5 polymerization system at 0 h (a) and 18 h later (b)

实验中也发现,单纯苯胺单体或 DBSA 的水溶液中并不存在这些棒状结构.如果在含有这些棒状结构的体系中滴加少量聚苯胺的沉淀剂—丙

酮,使之破乳,所有棒状结构都完全消失.说明这些棒状结构不是合成聚苯胺的结构,而是苯胺单体与表面活性剂 DBSA 在水中形成的特殊复合体系.这与 Haba 和 Machado 等^[14, 17]的结果相似,他们观察到 DBSA-苯胺盐在 0℃ 时会形成针状结构.

Han 等^[10]只是认为苯胺在 DBSA/水体系中会形成 DBSA-苯胺盐,并聚集成球形胶束进行聚合,但没有报道体系中存在这种棒状或针状结构.这种棒状结构的形成,不仅与 DBSA-苯胺盐的形成有关,也与 DBSA-苯胺盐在介质中的溶解性和稳定性有关.我们的实验发现,在以二甲苯和氯仿为介质的苯胺反相乳液体系中就不存在这种棒状结构,在这类弱极性或非极性溶剂所形成的苯胺乳液体系中,得到的是均匀分散的颗粒状胶束结构,与常规的乳液聚合体系相同.

图 2 给出了聚合反应前后体系的扫描电镜照片,图 2(a)所示为初始乳液体系滴加到玻片上后经干燥喷金的样品扫描照片,图 2(b)是局部放大.从图 2(a)和 2(b)可清晰地看出这些棒状结构长度为 200 ~ 220 μm,直径约为 1 μm.而反应结束后,经破乳、水洗等后处理的产物形貌为颗粒状(图 2c),产物中完全不存在棒状结构,再次证明这些棒状结构不是聚合所得聚苯胺的结构,同时

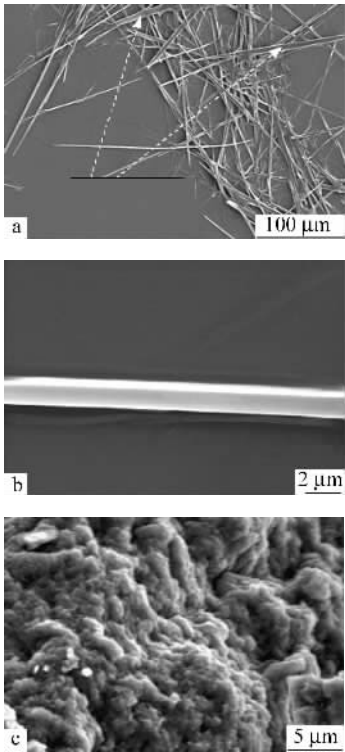


Fig. 2 SEM images of PAni 5 polymerization system at 0 h (a, b) and the SEM image of PAni powder (c)

也说明苯胺在 DBSA/水体系中的乳液聚合场所仍然与常规乳液聚合体系一样,是在球形的乳胶粒子中进行的.

此外,乳液聚合前后体系所形成的棒状结构的长度与十二烷基苯磺酸、苯胺、氧化剂的配比有很大关系.图 3 给出 PAni 1、PAni 3 和 PAni 6(体系

中 DBSA/Ani 之比分别为 0.6、1.5 和 4)聚合反应前后体系的形貌,图 3(a)~3(c)为滴加 APS 前反应体系的形貌,图 3(a')~3(c')为反应结束时体系的形貌.表 2 列出了在不同原料配比下聚合反应开始前乳液体系中存在的棒状结构的长度及所得产物的电导率值.

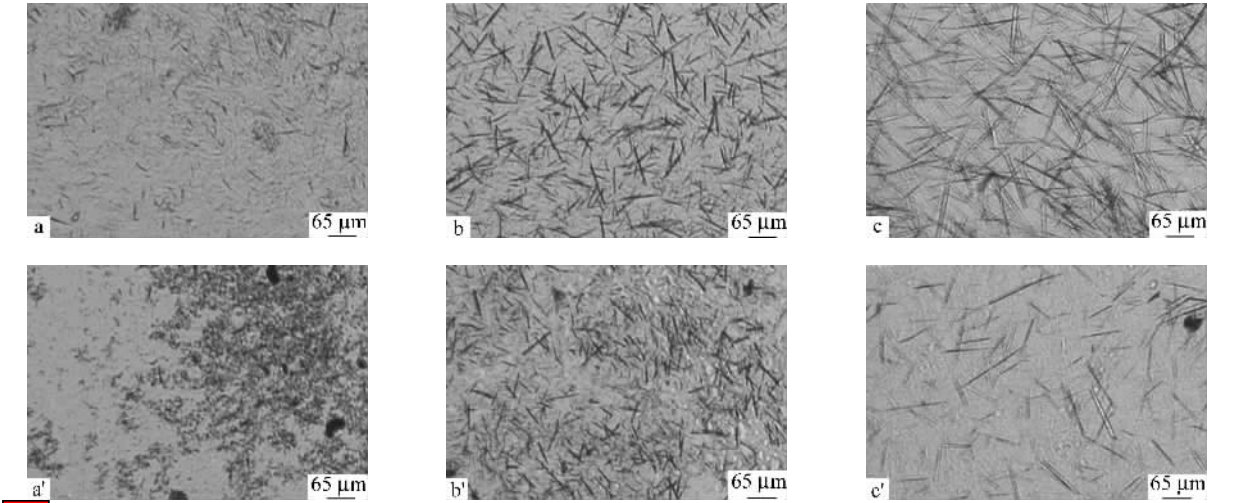


Fig. 3 Microscope images of the PAni 1, 3 and 6 polymerization systems at 0 h (a ~ c) and 18 h later (a' ~ c')

Table 2 The length of the micro-rods in the polymerization systems of PAni 1 ~ 6 and the conductivity of the resulting polyanilines

No.	PAni 1	PAni 2	PAni 3	PAni 4	PAni 5	PAni 6
The length of the micro-rods (μm)	25 ~ 40	45 ~ 60	60 ~ 80	95 ~ 105	200 ~ 220	200 ~ 220
Conductivity (S/cm)	—	0.07	0.05	0.03	0.08	0.05

棒状结构的长度随 DBSA 与苯胺摩尔比的增加而增加,当 DBSA 与苯胺的摩尔比达 3 以上时,棒状结构的尺寸基本在 200 μm 左右不变,直径为 1 μm 左右.这种现象是因为随着 DBSA 浓度的增加,更多的 DBSA 与苯胺在水中相互作用,聚集成更长的棒状结构;但当棒状结构长度达到一定值后,更长的棒状结构不能稳定存在,因此 DBSA 与苯胺的摩尔比达 3 以上时棒状结构的长度基本恒定不变.从图 1b 和图 3(a')~(c')可以发现,反应结束时体系中棒状结构的长度和数量都有不同程度的减小,说明这种棒状结构确实不可能是聚合产物的结构,而是由 DBSA-苯胺盐聚集形成的.

改变反应体系中 DBSA/Ani 的比例并没有改变所形成的棒状结构的直径,在所有条件下,棒状结构的直径都是 1 μm 左右,说明反应体系中 DBSA/Ani 的摩尔比增加只是导致反应体系中的棒状结构沿长度方向有序增加,并不影响棒状结构的直径.同时所得到的聚苯胺的电导率均在 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ S/cm 左右(表 2),可见改变聚合反应体系中 DBSA 与 Ani 摩尔比对生成苯胺的电导率

没有明显影响.这由后述的反应机理可以解释,由于反应得到的聚苯胺都是颗粒状结构,反应条件的改变并没有改变合成聚苯胺的本征态结构和掺杂态结构,因此不影响生成聚苯胺的电导率大小.

增加氧化剂与苯胺的摩尔比,由反应前后的 PAni 7 和 PAni 3 显微结构可以看出(图 4、图 3b-b'),反应开始前,两个体系中所形成的棒状结构的长度大约相等,都在 60 ~ 80 μm 之间,但在聚合反应结束时,PAni 3 体系中仍然存在棒状盐结构,只是尺寸减小(图 3b 和 3b')而 PAni 7 体系中的棒状结构则完全消失.其原因是当氧化剂与苯胺的摩尔比为 0.5 时,聚苯胺的产率为 51.3%,苯胺反应不完全,棒状 DBSA-苯胺盐只有一半左右参与聚合反应,因此在反应结束时仍能观察到棒状结构,只是长度和数量减小,而当氧化剂与苯胺的摩尔浓度比为 1.0 时,聚苯胺的产率为 113%,苯胺单体几乎完全参与聚合反应,因此在反应中止时观察发现体系中的棒状结构完全消失,这也再次证明乳液聚合体系中存在的棒状结构确实是由单体苯胺与 DBSA 在水中形成的复合结构.

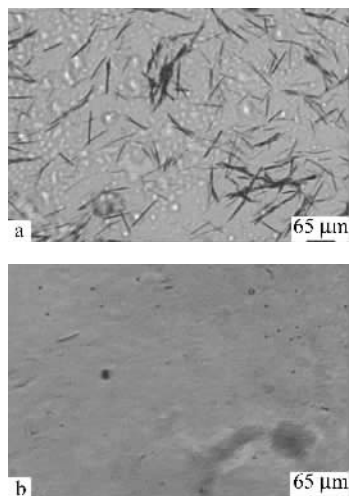


Fig. 4 Microscope images of PANi 7 polymerization system at 0 h (a) and 18 h (b) later

进一步降低苯胺和 DBSA 的浓度,比如苯胺浓度从 0.062 mol/L 降低到 0.031 mol/L(乳液体系 PANi 8),甚至降到 0.01 mol/L 或 0.005 mol/L (DBSA 和 APS 等比例降低)时,乳液体系在反应初始及反应过程中仍然存在棒状结构(图略)。因此,我们认为在以水为介质、十二烷基苯磺酸为乳化剂的苯胺乳液聚合体系的反应机理见图 5。

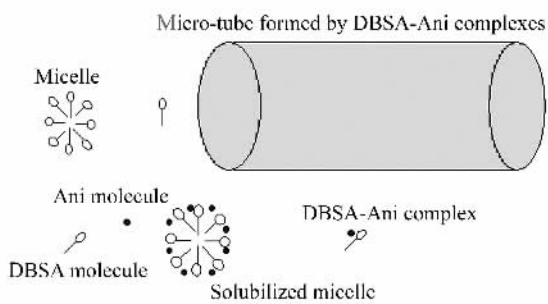


Fig. 5 Emulsion polymerization mechanism of aniline in water/DBSA system

简单说来,其反应机理是(1)向 DBSA/水体系中加入苯胺单体后,经搅拌,苯胺与 DBSA 反应生成 DBSA-苯胺盐,这种盐在水的作用下,除极少

部分溶于水中或在水中形成胶束外,大部分聚集排列成 DBSA-苯胺盐聚集体结构;(2)在上述乳液体系中加入氧化剂过硫酸铵后,由于过硫酸铵是水溶性分子,它逐步氧化苯胺盐形成掺杂态聚苯胺的反应主要发生在水相或乳液与水的界面,而在上述水-DBSA 乳液体系中增容胶束的数目比 DBSA-苯胺盐聚集体的数目要多,特别是在高的乳化剂浓度下,增容胶束的数目大约是单体 DBSA-苯胺盐聚集体数目的几百万倍,过硫酸铵在增容胶束表面与苯胺盐发生氧化反应的机会比扩散进入苯胺盐聚集体中的机会多得多,因此发生聚合反应的场所仍然是增容胶束表面。随着聚合反应的进行,乳胶粒子中的单体苯胺盐逐渐被消耗,水相中呈自由分子状态的单体苯胺盐不断扩散到乳胶粒中进行补充,而水相中被溶解的单体苯胺盐又来自单体的“仓库”——棒结构中的 DBSA-苯胺盐。就这样,作为聚合反应单体来源的仓库——DBSA-苯胺盐聚集体逐渐经水相扩散到乳胶粒子中从而逐步完成苯胺的聚合,形成颗粒状聚苯胺。相关研究还在进一步进行中。

综上所述,利用普通光学显微镜和扫描电镜监测以水为介质、DBSA 为乳化剂的苯胺的乳液聚合过程,讨论了苯胺、DBSA、APS 的配比及苯胺、DBSA 的浓度对聚合过程体系形态和生成聚苯胺的电导率的影响,发现乳液体系在反应初始阶段及反应进行中始终存在棒状聚集态结构,并且伴随聚合反应的进行,这种棒状结构的长度和数量都在减少。由此提出苯胺在 DBSA/水体系中,首先与 DBSA 反应形成 DBSA-苯胺盐,并在水体系中形成 DBSA-苯胺盐的棒状聚集态结构,苯胺在 DBSA/水体系中的聚合反应场所仍然是胶束或乳胶粒子表面,随着聚合反应的进行,棒状结构中的 DBSA-苯胺盐单体经水相扩散到乳胶粒子中,形成颗粒状的聚苯胺。

REFERENCES

- Chiang J C, MacDiarmid A G. Synth Met, 1986, 13(1-3): 193 ~ 205
- Sheng Y, Chen J D, Zhu D Q, Carrot C, Guillet J. Chin J Polym Sci, 2004, 22(3): 269 ~ 277
- MacDiarmid A G. Synth Met, 2002, 125: 11 ~ 22
- 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
- Cao Y, Smith P. Polymer, 1993, 34: 3139 ~ 3143
- Kinlen P J, Liu J, Ding Y, Graham C R, Remsen E E. Macromolecules, 1998, 31: 1735 ~ 1744
- Österholm J E, Cao Y, Klavetter F, Smith P. Synth Met, 1993, 55: 1034 ~ 1039

- 8 Zhang Z M, Wan M X, Chin J Polym Sci, 2003, 21 (3) 271 ~ 276
- 9 Österholm J E, Cao Y, Klavetter F, Smith P. Polymer, 1994, 35 2902 ~ 2906
- 10 Han M G, Cho S K, Oh S G, Im S S. Synth Met, 2002, 126 53 ~ 60
- 11 Haba Y, Segal E, Narkis M, Titelman G I, Siegmann A. Synth Met, 2000, 110 189 ~ 193
- 12 Yin W, Ruckenstein E. Synth Met, 2000, 108 39 ~ 46
- 13 Barra G M O, Leyva M E, Gorelova M M, Soares B G, Sens M. J Appl Polym Sci, 2001, 80 556 ~ 565
- 14 Haba, Y, Segal E, Narkis M, Titelman G I, Siegmann A. Synth Met, 1999, 106 59 ~ 66
- 15 Moulton S E, Innis P C, Kane-Maguire L A P, Ngamna O, Wallace G G. Curr Appl Phys, 2004, 4 402 ~ 406
- 16 Han D, Chu Y, Yang L, Liu Y, Lv Z. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2005, 259 179 ~ 187
- 17 Machado D S, Moraes S R, Motheo A J. Mol Cryst Liq Cryst, 2006, 447 533 ~ 540
- 18 Feng Wei (封伟), Wei Wei (韦玮), Wu Hongcai (吴洪才). Chem J Chin Univ (高等学校化学学报), 1999, 20 318 ~ 320
- 19 Deng Junying (邓俊英), Zhang Zhiming (张志明), Yu Liangmin (于良民), Wan Meixiang (万梅香). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (3) 277 ~ 281
- 20 Jun W-H, Lee Y M, McCarthy S P. J Vinyl Addit Technol, 2007, 13 76 ~ 86

EMULSION POLYMERIZATION OF ANILINE IN DODECYLBENZENESULPHONIC ACID /WATER SYSTEM

DING Yan, YANG Jiping

(School of Material Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083)

Abstract Polyaniline (PANI) is one of the most promising conducting polymers for its high environmental stability, tunable electrical properties and relatively low cost. Anyway, one of the problems associated with its successful application in many areas, such as organic conductors, actuators, electromagnetic shielding, light-emitting diodes and gas-separation membranes, is the difficulty in processing of this material due to its very low solubility in different organic solvents. One of the approaches to improve the processability of polyanilines in solvents is to prepare them by chemical emulsion polymerization of aniline in the presence of various surfactants such as camphorsulphonic acid (CSA), dinonylnaphthalenesulphonic acid (DNNSA) and dodecylbenzenesulphonic acid (DBSA), which was used as emulsifier and dopant, simultaneously. However, many researches have focused on the influences of the aniline and/or surfactant concentration, time and temperature *etc* on the conductivity and solubility of the resulting polyanilines, there are no detailed reports on the monitoring of the emulsion polymerization process and the emulsion polymerization mechanism of aniline in the presence of surfactant, that is DBSA. And the location and morphology of aniline or its anion in the reaction medium are important that they can give the useful information of reaction mechanism and properties of the final product.

In this report, the emulsion polymerization of aniline (Ani) in a system consisted of dodecylbenzenesulphonic acid (DBSA)-water-aniline was carried out using ammonium peroxydisulfate (APS) as oxidant. The microscope and SEM was used to monitor the polymerization process. The effects of the molar ratio of DBSA/Ani/APS and the concentration of DBSA and Ani on the morphologies of polymerization systems and the conductivity of the resulting polyanilines were investigated. It shows that in all cases Ani and DBSA combined and formed micro-rods before the polymerization, which became shorter and fewer during the polymerization process, meanwhile the resulting polyanilines possessed granular particle morphology. Therefore we proposed that the polymerization mechanism of aniline in the DBSA-water-aniline system was as follows: DBSA first reacted with aniline to give DBSA-aniline salts, which were insoluble in water and self-assembled into micro-rod aggregates before the emulsion polymerization occurred. Any way the emulsion polymerization of aniline in DBSA/water system was just took place in the micelles as the excess DBSA in the reaction system could form micelles solubilized aniline. With proceeding polymerization reaction, DBSA-aniline salts in the micro-rods were dissolved and diffused into the latexes to give resulting polyaniline doped by DBSA in granular particle morphology.

Keywords Polyaniline, Emulsion polymerization, Dodecylbenzenesulphonic acid, Polymerization mechanism