

氧化剂对聚苯胺性质的影响*

阚锦晴 穆绍林**

(扬州师范学院化学系,扬州)

摘 要

当过硫酸铵与苯胺的摩尔量之比为 1:1 至 2:1 时,化学合成的聚苯胺具有高的产率,电导率也较高,过多的过硫酸铵存在,使聚苯胺的电导率明显下降,这是由于它氧化了不同的中间体使产物不同,及聚苯胺被进一步氧化而造成的。各种强的氧化剂虽能提高电化学合成的聚苯胺的电极电位,但都使它的电导率和电化学活性显著降低,这仅是由于聚苯胺的进一步氧化所引起的。为了保持聚苯胺高的电化学活性,应避免它与强氧化剂共存。

关键词 聚苯胺、氧化剂

聚苯胺作为一种有实际应用前景的稳定性较好的导电高分子材料,现正引起人们对它的研究兴趣。目前人们已用化学和电化学方法合成了粉末状及膜状聚苯胺,并对其合成条件、电化学行为、结构和机理进行了较为广泛的研究^[1-11]。作为电极材料,聚苯胺在水溶液电解质中的电极电位较低,而且它的电位随时间而略下降。为了提高聚苯胺的导电性、电极电位和它的稳定性,我们将氧化剂加入聚苯胺的水溶液电解质体系中,发现氧化剂的种类和用量不但对聚苯胺的电导率和电极电位有影响,而且它们对合成聚苯胺的产率亦有显著影响。本文报道了在一定酸度下改变氧化剂(过硫酸铵)与苯胺的摩尔量之比对化学合成聚苯胺的电导率及产率的影响,并提供了有关的红外光谱、紫外光谱和循环伏安图。这些对聚苯胺的生产及其性质的研究都有一定的意义。

实 验

实验所用的苯胺为分析纯试剂,经减压蒸馏至完全无色。其它试剂均为分析纯。

本文中所用的聚苯胺是由电化学法和化学法合成得到的。

电解苯胺的氟硼酸水溶液,在阳极上得到聚苯胺(PABF₄)^[10]。

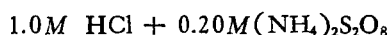
化学法合成聚苯胺:取定量的 0.40 M 苯胺 + 1.0 M 盐酸(或硫酸)放入烧杯中,用 GPS-77-03 磁力搅拌器搅拌溶液,并慢慢加入过硫酸铵。在室温下聚合约一小时,反应结束后过滤,用蒸馏水洗至滤液完全无色,并经 25 型 pH 计测定其滤液确是中性为止,将产物在 75—80℃ 下干燥 48 小时。

* 1987 年 12 月 7 日收到; ** 通讯联系人。

为了得到氧化剂用量与聚苯胺的电导率和产率的关系, 我们采用改变过硫酸铵与苯胺的摩尔量之比的方法进行合成反应, 并测出各合成体系所得样品的电导率和产率, 从而确定合成的最佳条件。

用四探针法测定聚苯胺的电导率。为了得到复现性高的电导率数据, 样品在 $30.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 的恒温箱中恒温 24 小时, 以及保证样品与四探针接触良好。如接触不良, 测量时数字电流表 (DT830 数字万用表) 和数字电压表 (PZ26 型直流数字电压表) 的读数不稳定, 这样无法准确地测定其电导率。在我们的测量过程中, 电流和电压读数都非常稳定, 电导率的准确度在 1.4% 以内。

使用 FTS-2 型红外光谱仪测定聚苯胺的红外光谱。供红外测定用的样品是下述表 1 中的 4 号样品和经处理后的 5 号样品。后者是将 0.269 克 5 号样品放入



的 25 毫升溶液中, 密封存放十二昼夜, 然后洗净、干燥, 它的电导率为 $3.8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。

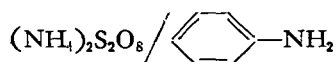
用 UV-240 紫外分光光度计测定聚苯胺合成残液的紫外光谱。测量用的样品是表 1 中的 1、3、5 号反应体系的首次滤液和 $1.0\text{M HCl} + 0.40\text{M}$ 苯胺的溶液, 并将它们分别稀释 200 倍。

用 DH-1 型多功能恒电位仪和 YEW 3036 型 X-Y 记录仪研究聚苯胺的循环伏安性质。研究电池由聚苯胺电极、锌电极、SCE 和 $1.0\text{M ZnCl}_2 + 3.0\text{M NH}_4\text{Cl} + 0.40\text{M NaBF}_4$ 的溶液组成, 溶液的 $\text{pH} = 3.50$ 。

结 果 和 讨 论

1. 过硫酸铵的量对聚苯胺的产率及其性能的影响

不同体系中化学合成聚苯胺的电导率、产率与



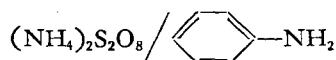
摩尔量之比间的关系分别列于表 1 和表 2。

表 1 1.0M HCl 中过硫酸铵用量对苯胺聚合产率及电导率的影响

编 号	1	2	3	4	5	6
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (摩尔比)	1/4	1/2	1/1	2/1	4/1	6/1
电导率 (S/cm)	1.77	2.07	4.14	9.43	3.05	0.45
产率% ^[注]	26.8	50.9	101	91.7	68.1	55.0

注: 以体系中的苯胺量为基准。

从表 1 和表 2 可知: 在这两种体系中, 改变



摩尔量之比对产率的影响较显著, 但对其电导率的影响不明显。在盐酸和硫酸体系中过硫酸铵与苯胺的摩尔量之比均为 1:1 时出现产率最大值, 但在硫酸体系中当其比例为 4:1

表 2 1.0M H_2SO_4 中过硫酸铵用量对苯胺聚合产率及电导率的影响

编 号	1	2	3	4	5
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (摩尔比)	1/4	1/2	1/1	2/1	4/1
电导率 (S/cm)/ 10^3	0.151	0.212	0.395	0.787	1.30×10^{-3}
产率% ^[注]	26.8	47.7	107	69.7	50.9

注: 以体系中的苯胺量为基准。

时聚苯胺的电导率显著下降。

出现上述现象是因为过硫酸铵的氧化能力较强。它一方面能使苯胺氧化成自由基正离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^{\bullet+}$, 而使其按自由基的机理进行聚合; 另一方面它又能使苯胺氧化成别的副产物(随反应条件不同而异)。当过硫酸铵与苯胺的摩尔量之比很小时, 过硫酸铵在反应体系中很快地被消耗, 苯胺不能完全反应, 这可由合成聚苯胺的滤液及



苯胺溶液的紫外光谱图得到证实(图1)。从曲线1、2、3可看出, 随过硫酸铵的用量增大, 滤液中苯胺盐的含量降低, 曲线4是当过硫酸铵与苯胺的摩尔量之比很大时使苯胺完全氧化的紫外光谱。

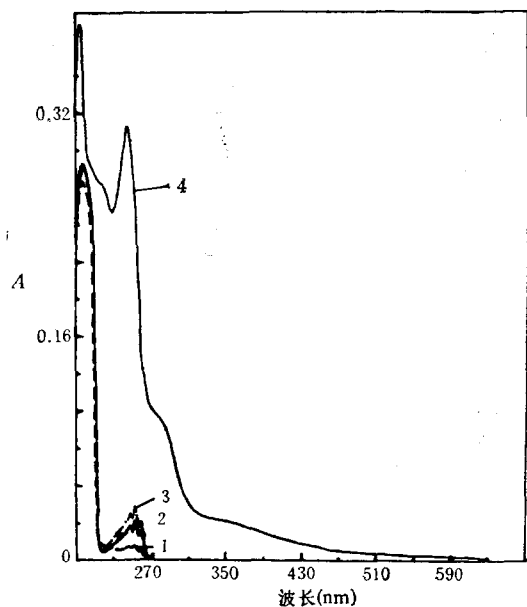


图1 表1中1、3、5号滤液及苯胺盐酸溶液的紫外光谱图
曲线1、2、4分别是表1中3、1、5号滤液的紫外光谱, 曲线3是苯胺盐酸溶液的紫外光谱

处理后的电极电位和颜色的变化。表中的初始电位是指聚苯胺膜浸入该溶液两分钟时测量的值; 平衡电位是指聚苯胺膜浸入该溶液达到稳定值时的测量值。在不同氧化剂中的聚苯胺电极电位都比在氯化锌和氯化铵水溶液中的电极电位($\sim 0.30\text{V}$, VS. SCE)要高得多, 这是由于聚苯胺膜被进一步氧化所引起的。经二十多小时后, 除浸入高锰酸钾溶

图2的曲线A和B分别是表1中的4号和经处理后的5号两样品的红外光谱, 由图可见两者的主要吸收峰均相同, 说明它们的结构基本相同。

2. 氧化剂对聚苯胺性能的影响

电化学合成的聚苯胺的循环伏安图见参考文献[6]。将表3中3号溶液处理后的循环伏安图示于图3(经表3中其它溶液处理后的循环伏安图与图3的形状完全相同)。图3与文献[6]中的循环伏安图完全不同, 即图3中聚苯胺的氧化还原峰基本消失, 这是由于聚苯胺被进一步氧化, 导致了它的电化学活性下降。

表3列出了聚苯胺膜经四种氧化剂

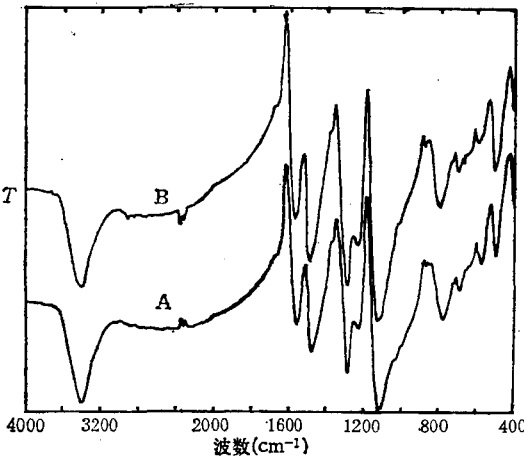


图2 表1中4号(A)和经处理后的5号(B)两样品的红外光谱图

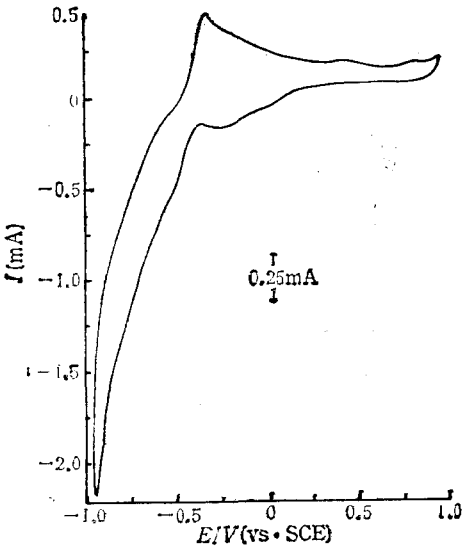


图3 经表3中3号溶液处理后的聚苯胺的循环伏安图

液中的聚苯胺膜为紫红色外,其余聚苯胺膜都呈无色,这类似于在
1.0 M ZnCl_2 + 3.0M NH_4Cl + 0.30M NaBF_4
溶液 ($\text{pH} = .50$) 中经电化学还3原后(低于 -0.20V . VS. SCE) 的聚苯胺膜。

表3 不同氧化剂对聚苯胺膜的电极电位及其颜色的影响

编 号	1	2	3	4
溶液组成	0.20M KMnO_4 $\text{pH} = 2.0$	0.20M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\text{pH} = 2.0$	0.20M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ $\text{pH} = 2.0$	0.10M Br_2 $\text{pH} = 2.0$
初始电位 (V, VS. SCE)	0.870	0.642	0.692	0.852
始态膜的颜色	深绿色	深绿色	深绿色	深绿色
经溶液处理时间(小时)	23.3	25.5	25.0	26.0
平衡电极电位 (V, VS. SCE)	1.096	0.687	0.832	0.881
终态膜的颜色	紫红色	无色	无色	无色

为了研究不同氧化剂对电化学合成的聚苯胺 (PABF_4^-) 电导率的影响,用表3的四种溶液分别处理聚苯胺。经48小时后,将聚苯胺洗涤和烘干,测其电导率。它们的电导率分别为 1.50×10^{-6} (1号)、 2.12×10^{-5} (2号)、 1.08×10^{-2} (3号) 和 4.73×10^{-2} (4号) S/cm。而用同样的样品浸于 1.0M ZnCl_2 + 3.0M NH_4Cl + 0.30M NaBF_4 溶液 ($\text{pH} = 3.50$) 中、及在 HClO_4 体系中电化学合成的聚苯胺 (PAClO_4^-) 浸于
1.0M ZnCl_2 + 30.M NH_4Cl + 0.30M LiClO_4

溶液 ($\text{pH} = 3.50$) 中, 经八天后它们的电导率变化很小。这说明表 3 中的几种氧化剂使聚苯胺的电导率显著下降的原因可能是由于它们的结构变化所引起的。

图 4 是电化学合成的聚苯胺(PABF_4)

在

$1.0\text{ M ZnCl}_2 + 3.0\text{ M NH}_4\text{Cl} + 0.30\text{ M NaBF}_4$ 溶液 ($\text{pH} = 3.50$) 中的循环伏安图。聚苯胺在 $-1.0 \sim +1.0\text{ V}$ (VS. SCE) 电位范围内, 它的循环伏安曲线复现性很好, 但当阳极电位上升到 $+1.20\text{ V}$ (VS. SCE) 时, 它的峰值电流随循环次数的增加而显著下降, 经四次循环后, 峰值电流变得很小, 这意味着聚苯胺完全失去了它的电化学活性, 这与 Kobayashi 等和 Orata 等的结果是一致的^[12,13]。

综上所述, 用化学法合成聚苯胺时, 过硫酸铵与苯胺的摩尔量之比以 1:1 至 2:1 之间合成的聚苯胺具有高的产率, 电导率也较高, 而过多的过硫酸铵存在, 使聚苯胺的电导率明显下降, 这是由于它氧化了不同的中间体使最终产物不同, 及聚苯胺被进一步氧化而造成的。

电化学合成的聚苯胺在各种强的氧化体系中, 虽能提高它的电极电位, 但基本上失去了它的电化学活性, 这仅是由于聚苯胺的进一步氧化所引起的。根据循环伏安曲线, 当聚苯胺的电位上升到

$+1.20\text{ V}$ (VS. SCE)

时, 也得到类似的结果。所以, 高的阳极电位对聚苯胺的电化学活性是不利的。为了保持聚苯胺高的电化学活性, 应避免它与强的氧化剂共存。

参 考 文 献

- [1] Boyland, E., Manson, D., Peter Sims., *J. Chem. Soc.*, 1953, 5, 3623.
- [2] Letheby, H., *J. Chem. Soc.*, 1862, 15, 161.
- [3] 王佛松, 唐劲松, 景遐斌, 倪少儒, 王宝忱, 高分子学报, 1987, 5, 384.
- [4] 李长志, 王宝忱, 尧小国, 王生龙, 王佛松, 化学学报, 1986, 44, 984.
- [5] 唐劲松, 王宝忱, 王佛松, 高分子材料科学与工程, 1987, 1, 5.
- [6] MacDiarmid, A. G., Mu Shao-Lin, Somasiri, L. D. Nanayakkara, Wu Wangun, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 121, 187.
- [7] MacDiarmid, A. G., Chiang Jin-Chih, Halpern, M., Huang Wu-Song, Mu Shao-Lin, Somasiri, L. D. Nanayakkara, Wu Wangun, Yaniger, I. Stuart, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 121, 173.
- [8] Chiang, J. C., MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.*, 1986, 13, 193.
- [9] Adams, R. N. 'Electrochemistry in solid electrode'. New York, 1969, 327.
- [10] 穆绍林, MacDiarmid, A. G., 电源技术, 1986, 3, 5.
- [11] Srivastava, S. P., Gupta, R. C., Shukla, A. K., *Indian J. Chem.*, 1977, 15A, 605.
- [12] Kobayashi, T., Yoneyama, H., and Tamura, H., *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 177, 281.

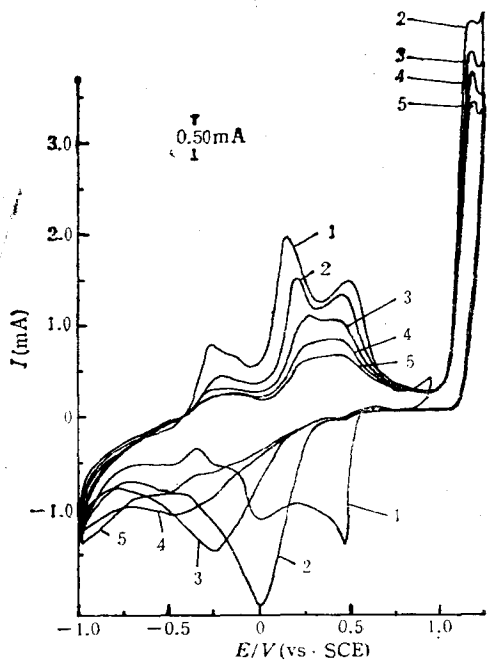


图4 PABF_4 在 $1.0\text{ M ZnCl}_2 + 3.0\text{ M NH}_4\text{Cl} + 0.30\text{ M NaBF}_4$ 中的循环伏安图

[13] Orata, D., and Buttry, D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 3574.

EFFECT OF OXIDIZING AGENTS ON THE CHARACTERISTICS OF POLYANILINE

KAN Jinqing and MU Shaolin

(Department of Chemistry, Yangzhou Teacher's College, Yangzhou)

ABSTRACT

When the mole ratio of ammonium peroxydisulfate to aniline is 1:1 to 2:1, polyaniline which is synthesized chemically has a high yield and conductivity. When ammonium peroxydisulfate is present in more excess, it leads to marked decrease in the conductivity of polyaniline. This is due to the fact that ammonium peroxydisulfate is a strong oxidizing agent, which oxidizes various intermediate to produce different products and causes further oxidation of polyaniline. Although various oxidizing agents can raise the electrode potentials of samples of polyaniline, their conductivities and electrochemical activities decrease markedly. This is caused by the further oxidation of polyaniline. In order to maintain a high electrochemical activity of polyaniline, common presence of polyaniline and strong oxidizing agents should be avoided.

Key words Polyaniline, Oxidizing agents