

研究简报

酒石酸掺杂聚苯胺纳米纤维的制备及性能研究

王志强¹, 杨小刚^{2*}, 孙瑞雪¹, 李 斌¹

(青岛科技大学, 1. 材料科学与工程学院; 2. 环境与安全工程学院, 青岛 266042)

摘要:在酒石酸体系中研究不同合成方法、酒石酸浓度、反应温度、反应时间等因素对制备聚苯胺纳米纤维的影响,通过扫描电镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)及紫外光谱(UV-Vis)测试技术对产物进行了表征,测定了不同方法制备产物在 N-甲基吡咯烷酮中溶解性能,并采用电化学测试技术研究了产物的防腐性能。结果表明,直接混合法是一种简便高效的聚合方法,可制备高品质聚苯胺;最佳合成条件为酒石酸 0.1mol/L、温度 20℃、反应时间 24h。直接混合法制备产物,其溶解性与缓慢滴加法产物相近,高于界面聚合法产物,为 4.7g/L,防腐蚀效率优于缓慢滴加法 and 界面聚合法产物,达到 87.79%。

关键词:聚苯胺; 酒石酸; 直接混合法; 溶解性; 防腐性能

聚苯胺(PANI)由于电化学性质稳定,掺杂机理独特,原料易得,制备过程简单^[1],已被广泛地应用于电极材料、导电材料、电磁屏蔽材料^[2]、电致变色元件、塑料焊接材料、发光二极管等领域。特别自 Deberry^[3]发现聚苯胺对铁基金属具有腐蚀防护作用以来已经成为防腐材料研究的热点,将纳米技术引入聚苯胺制备研究中,结合纳米材料的表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,可以赋予聚苯胺一些新的特性^[4]。聚苯胺纳米纤维能同时具有低维材料和有机导体的优点,大量科学家致力于聚苯胺纳米结构制备方法的研究中^[5]。

由于苯胺聚合是放热反应,通常聚苯胺的聚合以缓慢滴加反应和低温聚合反应为主,刘春宁等^[6]采用“无模板”自组装法制备出了掺杂态纳米结构聚苯胺,并对其合成条件及电导率做出了探讨;赖延清等^[7]利用盐酸和四氯化碳的水/油两相界面,通过界面聚合法合成具有良好纳米纤维结构的聚苯胺;本课题组成员利用直接混合法于无机酸体系、多元羧酸体系制备出不同形貌纤维状聚苯胺,并探索其最佳制备参数及防腐蚀机理,杨显等^[8]利用直接混合法在多种掺杂酸中制得聚苯胺纳米纤维,并在酒石酸^[9]体系下制备出较好形貌的聚苯胺纳米纤维;李程等^[10]研究了直接混合法下制备聚苯胺材料的防腐性能。不同聚合方法也均可制备出不同形貌的聚苯胺,其中,直接混合法可制备出具有较好形貌的聚苯胺纳米纤维,已被大多数学者认可且做了大量研究。但是,不同聚合方法对酒石酸体系所制备聚苯胺产物形貌和性能的影响一直未有较系统的研究。本文在酒石酸体系采用不同聚合方法制备掺杂态聚苯胺,通过扫描电镜、红外光谱和紫外光谱测试技术对产物进行表征,以产物纳米纤维形貌和产率为目标,探究苯胺聚合的最佳方法和合成条件,并对制备聚苯胺产物的溶解性能和防腐性能进行了测试。

1 实验

1.1 试剂与仪器

苯胺(ANI)、N-甲基吡咯烷酮(NMP),天津市大茂化学试剂厂;过硫酸铵(APS),天津市红岩化学试

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.06.005

收稿:2014-08-15;修回:2015-01-12;

基金项目:国家自然科学基金项目(41106070);山东省自然科学基金项目(ZR2009EQ008);广东电网公司科技项目(K-GD2013-0504);

作者简介:王志强(1991—),男,在读硕士,材料工程专业,主要从事海洋防腐方面的研究;

* 通讯联系人, E-mail: yxg95@126.com.

剂厂;酒石酸,天津博迪化工股份有限公司;无水乙醇,聚乙二醇,天津市广成化学试剂有限公司;氯化钠,上海埃彼化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

场发射扫描电镜(FE-SEM JSM 6700F,日本 JEOL);红外光谱仪(BRUKER TENSOR 27,德国 BRUKER 公司);紫外可见吸收光谱仪(Cary 500,美国 Varian 公司);多通道电化学工作站(CS350,武汉科思特仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 聚苯胺的制备方法 本文在酒石酸体系中分别采用直接混合法、界面聚合法和缓慢滴加法制备聚苯胺产物,苯胺与过硫酸铵摩尔比均为 0.8:1。

直接混合法^[11]:将苯胺和过硫酸铵分别溶于 20mL 0.1mol/L 的酒石酸溶液中,两份溶液迅速混合并充分搅拌后室温(20℃)静置反应 24h。

界面聚合法:将过硫酸铵溶于 20mL 浓度 0.1mol/L 酒石酸溶液中,苯胺溶于 20mL 聚乙二醇。将溶有过硫酸铵的溶液缓慢倒入聚乙二醇溶液烧杯中,两种溶液间形成明显的水/有机相界面,室温(20℃)静置反应 24h,聚合反应发生在相界面处。

缓慢滴加法:将苯胺和过硫酸铵分别溶于 20mL 0.1mol/L 的酒石酸中,将溶有过硫酸铵的溶液以滴管缓慢加入到苯胺溶液中,搅拌,滴加时间 2h,室温(20℃)静置反应 22h。

所得产物分别用去离子水和乙醇洗至中性,分离,干燥后得到墨绿色聚苯胺。

产率计算方法:以苯胺单体的质量为基准进行计算,聚苯胺的产率为反应后生成聚苯胺产物的质量与反应前苯胺单体的质量比。

1.2.2 聚苯胺溶解性实验 聚苯胺在 NMP 溶液中有一定的溶解性^[12]。称取过量的酒石酸掺杂聚苯胺,溶于 10mL 的 NMP 中,超声 30min 至完全分散均匀,过滤,干燥,称重,计算溶解性。

1.2.3 聚苯胺薄膜的制备 称取一定量研磨好的聚苯胺产物加入到 NMP 中,超声分散配制成聚苯胺/N-甲基吡咯烷酮分散体系,用滴管滴加到处理好的电极工作面上,置于 50℃烘箱至完全干燥,得到 30±5μm 厚的聚苯胺薄膜。

1.2.4 腐蚀性能测试 将不同方法产物在电极工作面做成薄膜后,采用三电极测试系统在 3.5% NaCl 溶液中利用电化学工作站进行极化曲线测试,其中,工作电极为 Q235 碳钢,电极面 10.0mm×10.0mm。辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,扫描范围±200mV,扫描速度 0.3mV/s。防腐蚀效率计算公式: $(1-v_1/v_0) \times 100\%$; v_1 为有聚苯胺薄膜时的腐蚀速度, v_0 为裸钢腐蚀速度。

2 结果与讨论

2.1 不同条件对产物形貌和产率的影响

2.1.1 不同聚合方法制备产物的形貌和产率 不同聚合方法合成聚苯胺产物的扫描电镜图如图 1 所示,产物形貌对比可看出,在相同条件下,直接混合反应法制备的聚苯胺产物形貌要优于界面聚合反应法和缓慢滴加法制备的聚苯胺产物形貌。由图 1(c)可以看出聚苯胺纳米纤维直径在 80~120nm 之间,长度 800~3000nm 之间,并形成致密的网状结构。由界面聚合法和缓慢滴加法制备的产物基本由纳米颗粒和聚苯胺聚集体组成,产物中基本没有纤维结构;合成方法对聚苯胺产率有较大的影响。直接混合法产率最高,为 112.4%。缓慢滴加法产率为 107.3%,界面聚合法较低,仅为 51.3%。

在传统的均一单相合成体系中,氧化剂分子在溶液中与苯胺单体进行三维方向的接触,而在界面聚合反应中,氧化剂与苯胺分子之间的相互作用基本上被限定在二维的平面上,因此界面聚合反应中成核中心的数量要少的多,反应较难进行,因此产率较低,产物团聚严重;直接混合反应法是将反应物迅速混合,并在聚合反应开始前剧烈搅拌以形成均相溶液,氧化剂是一次性加入,在聚合反应的初始阶段就基本消耗完全,反应后期苯胺低聚物可较好进行首尾连接,生成较好形貌的产物。缓慢滴加反应法是由于生

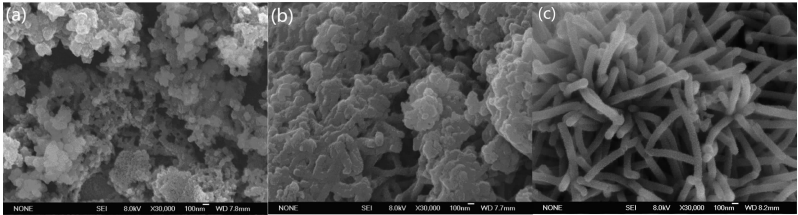


图 1 聚苯胺纳米结构扫描电镜照片
(a) 界面氧化聚合法; (b) 缓慢滴加法; (c) 直接混合反应法

Figure 1 SEM images of PANI
(a) interfacial polymerization; (b) dripping slowly reaction; (c) direct mixing reaction

成聚苯胺纳米纤维之后,搅拌时间过长,破坏了聚苯胺纳米纤维,使其长度变短,形貌变差。

2. 1. 2 不同反应时间下直接混合法制备产物形貌和产率 不同反应时间下制备聚苯胺产物的扫描电镜图如图 2 所示。聚合反应 1h 时,产物形貌基本为颗粒状聚集体,同时有一些聚苯胺纳米纤维与颗粒状聚苯胺共存,当聚合反应进行至 6h 时,部分产物已具有纤维形貌,但大部分纤维仍附着较多颗粒状聚集体,当聚合反应进行至 12h 时,大部分产物具有纤维形貌,颗粒聚集体在产物形貌中所占比例下降,聚合反应 24h 后,得到了大量形貌良好的聚苯胺纳米纤维,其直径均在 100~120nm 之间,长度达到几个微米,并组成致密的网状结构;反应时间对产率影响不大,反应时间 1h、6h 和 12h 的产率分别为 107.7%、108.6% 和 102.5%,反应时间为 24h 的产率略高,为 112.4%。

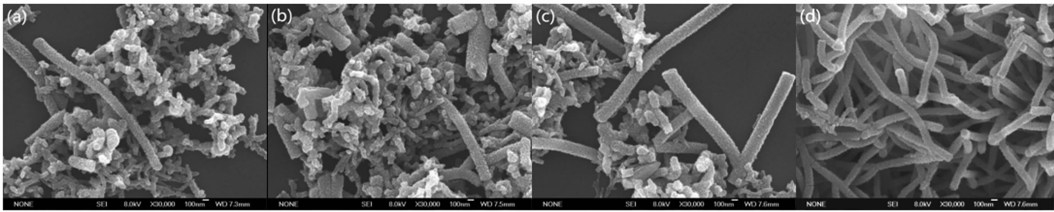


图 2 不同反应时间合成的聚苯胺纳米纤维扫描电镜照片
(a) 1h; (b) 6h; (c) 12h; (d) 24h

Figure 2 SEM images of polyaniline nanofibers with different reaction time in tartaric acid system
(a) 1h; (b) 6h; (c) 12h; (d) 24h

随着反应的进行,产物中纤维形貌所占比例逐渐增大。当反应结束时,产物大部分为纳米纤维,仅在小部分的纤维上还存在纳米颗粒聚集体,可以认为反应初期生成的颗粒聚集体并没有停止生长,而是随着反应的进行附着在初始纤维上又生长成了新的纤维,即苯胺低聚物可进行连接生长,反应时间 24h 左右生长接近完毕,产物形貌较好。

2. 1. 3 不同酒石酸浓度下直接混合法制备产物形貌和产率 不同酒石酸浓度下合成聚苯胺产物的扫描电镜图如图 3 所示。当酒石酸浓度为 0.1mol/L 时,得到的聚苯胺纤维形貌最好,其直径在 100nm 左右,长度达到几个微米,并形成致密的网状结构。酒石酸浓度为 0.01mol/L 时,所得的产物为大量聚苯胺颗粒与少量纤维的聚集体。当酒石酸浓度增加到 0.05mol/L 时,纤维直径逐渐均匀,长度增长,但仍然存在较多团聚体。酒石酸浓度过高时,产物团聚现象严重,形貌变差;酒石酸浓度对产率的影响不大,酒石酸浓度 0.01mol/L、0.05mol/L 和 1mol/L 时的产率分别为 94.6%、101.8% 和 108%,0.1mol/L 时产率略高,为 112.4%。

在酒石酸体系中,聚合产生的苯胺低聚物相互连接形成聚苯胺纳米纤维,低聚物相当于类模板的作用,酒石酸浓度过低时,不足以形成有效掺杂使苯胺低聚物相互连接,因此产物形貌中多为聚苯胺颗粒和短棒的混合物,酒石酸浓度过高时,低聚物链接过快导致团聚现象产生,使聚苯胺产物形貌偏离纤维状。

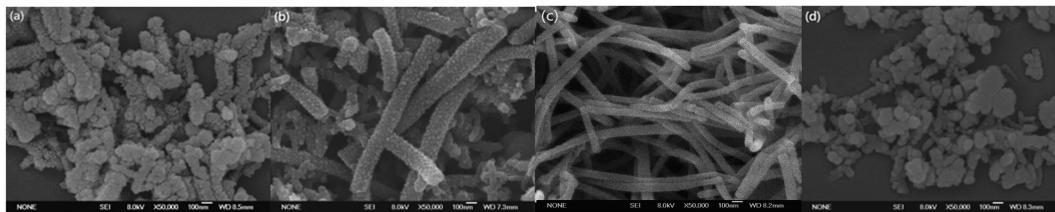


图 3 不同酒石酸浓度合成的聚苯胺纳米纤维的扫描电镜照片

(a) 0.01mol/L; (b) 0.05mol/L; (c) 0.1mol/L; (d) 1mol/L

Figure 3 SEM images of polyaniline nanofibers with different tartaric acid concentration in tartaric acid system

(a) 0.01mol/L; (b) 0.05mol/L; (c) 0.1mol/L; (d) 1mol/L

2.1.4 不同反应温度下直接混合法制备产物形貌和产率 不同反应温度下制备聚苯胺的扫描电镜图如图 4 所示,各个反应温度下得到的产物中均具有纤维形貌,常温 20℃ 反应下得到了致密网状结构的聚苯胺纳米纤维,直径在 80~120nm 之间,长度为 800~3000nm 之间;反应温度 40℃ 时,纤维形貌与常温下制备产物形貌差别不大;60℃ 时,聚苯胺纳米纤维开始出现集聚现象,部分纤维水解发生破坏;80℃ 时,聚苯胺纳米纤维的集聚现象更加明显,纤维破坏严重。反应温度对产率有较大的影响,20℃ 时产率最高为 112.4%。反应温度升高,产率下降。反应温度为 40℃、60℃ 和 80℃ 时,产率分别为 103.5%、97.8%、62.2%。

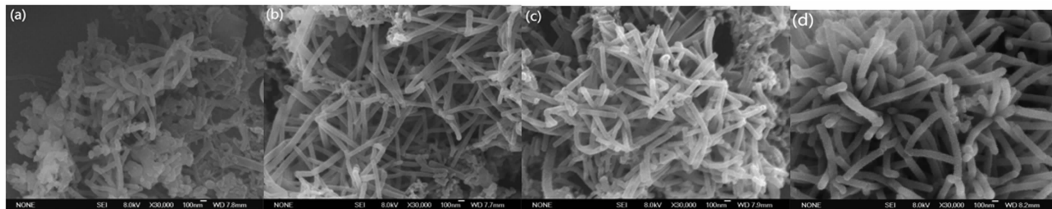


图 4 不同反应温度合成的聚苯胺纳米纤维的扫描电镜照片

(a) 80℃; (b) 60℃; (c) 40℃; (d) 20℃

Figure 4 SEM images of polyaniline nanofibers with different reaction temperature in tartaric acid system

(a) 80℃; (b) 60℃; (c) 40℃; (d) 20℃

苯胺的聚合反应是一个放热过程,较高的温度不利于使反应向正方向进行,即向聚苯胺生成的方向进行。反应在常温下进行时可获得最大产率。当反应温度过高时(80℃),反应平衡不利于聚苯胺的生成,过高的温度会使得反应速度过快,并伴随产物强烈的水解作用,致使反应结束时,只能获得较低产率的聚苯胺。

2.2 不同聚合方法产物的红外、紫外光谱图

图 5 为不同聚合方法下制得聚苯胺纳米纤维的红外光谱图。从图可看出,三种产物具有相似的红外光谱图,产物在 1569cm^{-1} 、 1496cm^{-1} 、 1301cm^{-1} 、 1145cm^{-1} 和 821cm^{-1} 附近出现明显的特征峰。 1569cm^{-1} 和 1496cm^{-1} 分别归属于醌环和苯环结构上 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动特征峰, 1301cm^{-1} 对应于苯环结构上 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动特征峰, 1145cm^{-1} 和 821cm^{-1} 处分别对应于醌环和苯环结构上 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动特征峰。

从图 6 可以看出,掺杂态聚苯胺主要有三个紫外吸收峰。其中 370nm 附近处的吸收峰归属于聚苯胺链上苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁,430nm 附近处的吸收峰归属于 π 到极化子带的电子跃迁,800nm 附近处的拖尾吸收峰归属于极化子带到 π^* 的电子跃迁。通过红外和紫外光谱分析,表明所得到的聚苯胺纳米纤维以掺杂态存在。

2.3 不同聚合方法制备聚苯胺产物的溶解性

聚苯胺难熔且难溶于一般溶剂,使其应用受到极大限制。以 NMP 溶解聚苯胺后可对其进行各种分

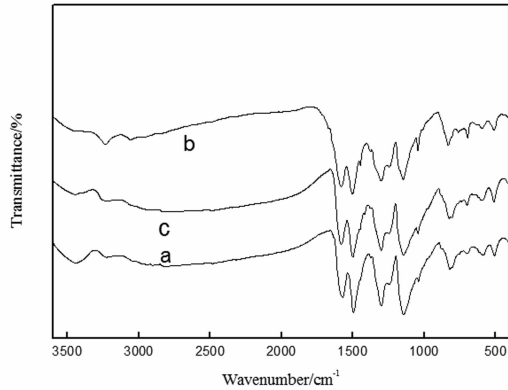


图 5 不同方法酒石酸掺杂聚苯胺红外光谱图

(a) 直接混合法；(b) 界面聚合法；(c) 缓慢滴加法

Figure 5 Infrared spectra of tartaric acid doped polyaniline with different experimental methods

(a) direct mixing reaction; (b) interfacial polymerization; (c) dripping slowly reaction

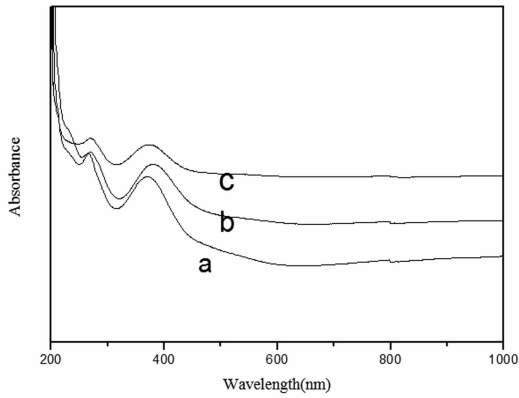


图 6 不同方法酒石酸掺杂聚苯胺紫外光谱图

(a) 直接混合法；(b) 界面聚合法；(c) 缓慢滴加法

Figure 6 Ultraviolet spectra of tartaric acid doped polyaniline with different experimental methods

(a) direct mixing reaction; (b) interfacial polymerization; (c) dripping slowly reaction

析测试,同时为其析出成膜提供了可能,本课题所进行腐蚀极化曲线测试时的纯聚苯胺薄膜即利用其析出成膜性进行薄膜制备,因此,溶解性大小直接影响到聚苯胺薄膜的制备及腐蚀极化曲线的测定。由表 1 可知,直接混合法、缓慢滴加法、界面聚合法下制备的聚苯胺产物在 10mL NMP 中可溶解量平均为: 0.047g、0.048g、0.040g,其溶解性分别为:4.7g/L、4.8g/L、4.0g/L,直接混合法和缓慢滴加法制备的聚苯胺溶解性相差不大,界面聚合法制备的聚苯胺溶解性略差。

表 1 聚苯胺溶解性
Table 1 Solubility of polyaniline

方法	直接混合法	缓慢滴加法	界面聚合法
溶解率/(g·L ⁻¹)	4.7	4.8	4.0

聚合过程中,缓慢滴加法长时间的搅拌对聚苯胺纤维产生破坏作用,产物多为短棒状,平均分子量比直接混合法产物偏小,溶解度略微增大,界面聚合法产物出现团聚现象,平均分子量偏大,溶解度减小。

2.4 酒石酸掺杂聚苯胺防腐性能

极化曲线在研究金属材料的腐蚀过程中被广泛使用,从极化曲线上的特征电位可以比较出金属材料的腐蚀特性。由图 7 可知,样品 a、b 和 c 的自腐蚀电位均发生了负移,表明它们对腐蚀反应中的阴极反应有一定作用,不同聚苯胺产物均具有一定的防腐蚀效果。

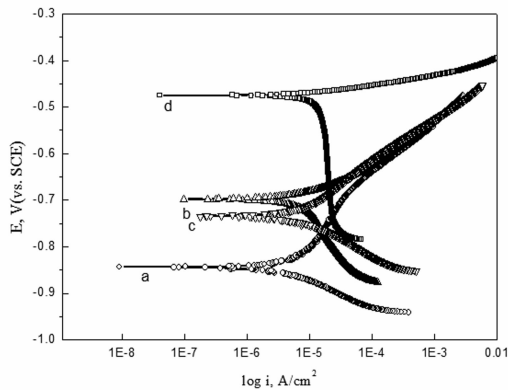


图 7 酒石酸体系制备的聚苯胺涂层的极化曲线
(a) 直接混合反应法; (b) 界面氧化聚合; (c) 缓慢滴加反应法; (d) 裸钢
Figure 7 Tafel curves for coating film of polyaniline prepared in tartaric acid system
(a) direct mixed reaction; (b) interfacial polymerization; (c) dripping slowly reaction; (d) bare steel

由表 2 可以得出,直接混合法制备的聚苯胺薄膜防腐效果最好,腐蚀速率 0.0542mm/a, 腐蚀电流密度 0.00465mA/cm²,防腐效率 87.79%。

表 2 极化曲线拟合结果
Table 2 Fitting results of polarization curve

PANI	腐蚀电流密度/(mA·cm ⁻²)	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	防腐效率/%
裸钢	0.0242	0.2824	—
界面氧化聚合	0.0081	0.0948	66.53
缓慢滴加反应法	0.0075	0.0877	69.01
直接混合反应法	0.0047	0.0542	87.79

聚苯胺涂层是导电的,它起到了防腐蚀的效果,其原因在于:(1)由于聚苯胺不溶于水,形成的一定厚度的涂层,可对腐蚀电解质产生了一定的屏蔽作用;(2)聚苯胺与碳钢表面反应形成一层钝化膜,此钝化膜可保护内部金属,延缓腐蚀反应进行;(3)聚苯胺中掺杂的酒石酸官能团中的极性基团羟基和羧基与金属表面可形成较强的结合力,对腐蚀反应产生抑制作用。

3 结论

- (1) 直接混合法是一种简便高效的聚合方法,可制备高品质聚苯胺,产物直径在 80~120nm 之间,长度为 800~3000nm 之间,并组成致密的网状结构。制备聚苯胺的最佳条件为:酒石酸浓度 0.1mol/L、温度 20℃、反应时间 24h;
- (2) 直接混合法和缓慢滴加法制备的聚苯胺溶解性相差不大,分别为 4.7g/L 和 4.8g/L,高于界面聚合法的 4.0g/L;
- (3) 直接混合法制备的聚苯胺产物防腐效果最好,腐蚀速率为 0.0542mm/a,防腐效率为 87.79%;缓慢滴加法和界面聚合法制备的聚苯胺产物防腐效果略差,腐蚀速率为 0.0877mm/a 和

0.0948mm/a, 防腐蚀效率分别为 69.01% 和 66.53%。

参考文献:

- [1] 谢英男, 詹自力, 张红芹, 蒋登高. 高校化学工程学报, 2009, 23(1): 154~159.
- [2] 李程, 杨小刚, 黄文君, 王犇. 微纳电子技术, 2011, 48(2): 92~97.
- [3] Deberry D W. Electrochem Soc, 1985, 13(5): 1022~1026.
- [4] Zhou C Q, Han J, Guo R. Macromolecules, 2009, 42(4): 1252~1257.
- [5] Li D, Huang J X, Kaner R B. Acc Chem Res, 2009, 42(1): 135~145.
- [6] 刘春宁, 李学强. 高分子材料科学与工程, 2014, 10: 149~153.
- [7] 赖延清, 卢海, 张治安, 李晶, 李劼, 刘业翔. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, (6): 1110~1114.
- [8] 杨显, 马新起, 杨小刚. 材料导报, 2013, 27(24): 79~81.
- [9] 杨显, 杨小刚, 马新起. 化工学报, 2014, (9): 3738~3743.
- [10] 王犇, 李程, 黄文君, 杨小刚. 腐蚀与防护, 2011, 32(8): 605~608.
- [11] 杨小刚. 聚苯胺纳米结构的制备及其防腐性能的研究. 中国科学院海洋研究所博士学位论文, 2008.
- [12] 张广平, 毕先同. 高分子学报, 1994, 1(1): 55~59.

Preparation and Properties of Tartaric Acid Doped Polyaniline Nanofibers

WANG Zhi-qiang¹, YANG Xiao-gang^{2*}, SUN Rui-xue¹, LI Bin¹

(1. College of Materials Science and Engineering; 2. College of Environment and Safety Engineering,
Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of different synthesis methods, tartaric acid concentration, temperature, and time on the preparation of PANI nanofibers in tartaric acid system were studied in this paper. The products were characterized by the testing technique of scanning electron microscope (SEM), Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR) and Ultraviolet and visible spectrum (UV-Vis). The solubility in NMP system and corrosion resistance of the PANI prepared with different methods were also investigated. The results showed that direct mixing reaction is a simple and efficient polymerization method for fabricating high quality PANI. The optimum preparation parameters of direct mixing method are as follows: tartaric acid 0.1mol/L, 20℃, 24h. The solubility of PANI with direct mixing reaction is 4.7g/L, similar to the dripping slowly reaction, but higher than that of PANI prepared with interfacial polymerization. The inhibition efficiency of PANI prepared with direct mixing method is 87.79%, which is much better than that of PANI prepared with the dripping slowly reaction and interfacial polymerization.

Key words: Polyaniline; Tartaric acid; Direct mixing reaction; Solubility; Corrosion resistance