

# 聚合方法对聚苯胺性能的影响

阿依古丽·卡德尔<sup>1</sup>, 吐尼莎古丽·阿吾提<sup>1,2</sup>, 司马义·努尔拉<sup>\*1,2</sup>

(1. 新疆大学 化学化工学院, 乌鲁木齐 830046; 2. 石油天然气教育部重点实验室, 乌鲁木齐 830046)

**摘要:**分别通过苯胺的化学氧化以及 *N,N*-二氯对苯醌二亚胺与对二溴苯格氏试剂在 Ni(II)配合物催化下共聚等两种方法合成了聚苯胺。对两种方法所获得的聚合物通过红外光谱(FT-IR)、紫外可见吸收光谱(UV-Vis)、循环伏安(CV)、充放电等对聚合物进行了表征和性能测试。结果表明,化学氧化法合成聚苯胺的紫外-可见吸收光谱中,在 600nm 处出现最大吸收峰,而金属配合物催化法合成的聚合物最大吸收峰出现在 443nm。两种聚合物都具有可逆的氧化-还原性能,其氧化峰分别出现在 0.26eV 和 0.49eV 处。

**关键词:**聚苯胺; 金属 Ni(II)催化; 氧化聚合; 还原; 掺杂

目前研究聚苯胺(PAN)及其衍生物成为导电聚合物领域的前沿<sup>[1~4]</sup>,是因为它具有较高的储存电荷能力、导电性和良好的环境稳定性等优点而引起了广泛的关注。但聚苯胺身上存在一些缺陷,本征态的聚苯胺通常状态下为绝缘体,用化学氧化聚合合法合成的聚苯胺结构规整性差,结晶性不好,难以溶解,工业上的加工成型也受到一定程度的限制。因此,对 PAN 进行改性,提高其导电性、电化学性质及加工性,拓宽其应用领域,一直是广大科研工作者致力研究的方向<sup>[5~8]</sup>。

Yamamoto 等<sup>[9~11]</sup>以二价镍配合物为催化剂,以 *N,N*-二氯对苯醌二亚胺的为主要单体,通过金属配合物催化法合成了聚苯胺。该方法可以合成含苯胺单元的其它共聚物。本课题组几年来也合成了一些含有苯胺单元的聚合物,所合成的部分聚合物显现出较好的导电性能,和可逆氧化-还原性能<sup>[3,4]</sup>,但其中结构完全与聚苯胺相同的聚合物,其导电性能与氧化法合成的聚苯胺比较,存在较大的差距。为了进一步探讨氧化法和金属催化法合成的聚合物性能之间差距的来源,通过两种方法合成了聚苯胺。由于化学氧化法合成的聚苯胺在合成过程中有可能部分掺杂,因此为了两种方法具有可比性,本论文先对所获得获的聚合物进行还原,尽量还原成本征态,然后重新掺杂,比较了还原前后以及掺杂前后的红外光谱,循环伏安以及充放电等性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂:对苯二胺,AR 级,上海冠戈实业有限公司;次氯酸钠溶液 AR 级,天津市盛淼精细化工有限公司;四氢呋喃,AR 级,除水除氧,天津市百世化工有限公司;金属镁,AR 级,天津市大茂化学仪器供应站;1,3-二(二苯基膦)丙烷二氯化镍(II),AR 级,Acros Organics;无水乙醇,AR 级,上海冠戈实业有限公司;氨水,AR 级,上海冠戈实业有限公司;

仪器:红外光谱分析 粉末样品经 KBr 压片,用 BRUKER EQUINOX-55 红外光谱仪进行测试,扫描波数范围为 400~4000cm<sup>-1</sup>。

紫外-可见吸收光谱分析日本 U-2450 型紫外-可见光谱仪,溶剂为二甲基亚砜,三氟乙酸。

电化学工作站:上海辰华 CHI660,将共聚物 3mg 与乙炔黑 0.5mg 混合,用聚四氟乙烯混匀,涂在石

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.11.008

收稿:2014-12-22;修回:2015-04-27;

基金项目:国家自然科学基金(21164012,51363020);

作者简介:阿依古丽·卡德尔(1984—),女,新疆吐鲁番人,硕士生,主要研究方向为功能高分子材料。E-mail:aygul419@163.com.

\* 通讯联系人;E-mail:ismayilnu@sohu.com.

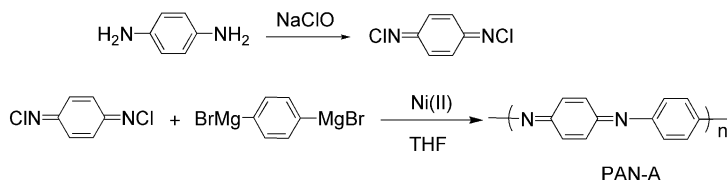
墨电极上,干燥后进行测试。

## 1.2 实验过程

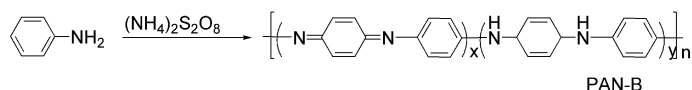
1.2.1 单体的合成<sup>[3]</sup> 在电磁搅拌下,向 250mL 的单口瓶中倒入 150mL 水和 50mL 0.14%(wt)的 NaClO 溶液,充分混合,并把对苯二胺(0.01mol,1.08g)分批加入,生成淡黄色沉淀。室温搅拌 15min,然后温度升到 60℃搅拌 0.5h,然后将所得混合物过滤,滤饼依次用水洗 3 次,甲醇重结晶,真空干燥 48h 后得到棕色的 *N,N*-二氯对苯醌二亚胺,产率 67.4%。

### 1.2.2 聚苯胺的合成

1.2.2.1 聚苯胺的金属配合物催化法合成 在通入氮气并电磁搅拌下,向聚合瓶中依次加入对溴苯 0.236g(0.001mol)、镁粉 0.06g(0.0025mol)、无水四氢呋喃 25mL、一粒碘,室温下搅拌 1h,慢慢加热到 78℃回流 5h,得到乳白色液体并镁粉明显减少时,在氮气保护下加入 *N,N*-二氯对苯醌二亚胺 0.4375g(0.0025mol,)和 Ni(II)催化剂 0.068g(0.000125mol),室温反应 1h,然后温度升高到 75℃回流 45h。粗产物依次用 1mol/L 的 HCl、1:1 氨水、甲醇、各洗 3 次,真空干燥 48h 后得到的聚合物简称为(PAN-A)。产率为 62.2%。



1.2.2.2 聚苯胺的氧化聚合法合成 将 2.04g 的苯胺(An)单体放入装有 1M 35mL 的稀盐酸溶液的锥形瓶中,搅拌 1h,取 2.04g 过硫酸铵(APS)倒进装有 1M 45mL 盐酸稀溶液的锥形瓶中,搅拌 1h 后先把苯胺(An)盐酸溶剂倒进单口瓶中再倒进过硫酸铵(APS)的盐酸溶剂,温度要控制 0~5℃下搅拌 5h。反应完后过滤此溶液,用 1M 的稀盐酸洗 3 次,蒸馏水洗 3 次,75℃下真空干燥 24h 所得聚合物简称为(PAN-B)。产率为 70.3%。



## 1.3 两种方法合成的聚苯胺进行还原

在氮气保护下,在聚合瓶中分别迅速放入经由上述两种方法制得的聚苯胺(600mg)和 80%(wt)的水合肼(66mL),反应进行 24h,温度控制 65~70℃。反应完成后,聚合瓶中加入 10mL 水,过滤,用大量水洗涤 3~5 次。随后在 70℃下真空干燥,获得还原 PAN-A 和还原 PAN-B。

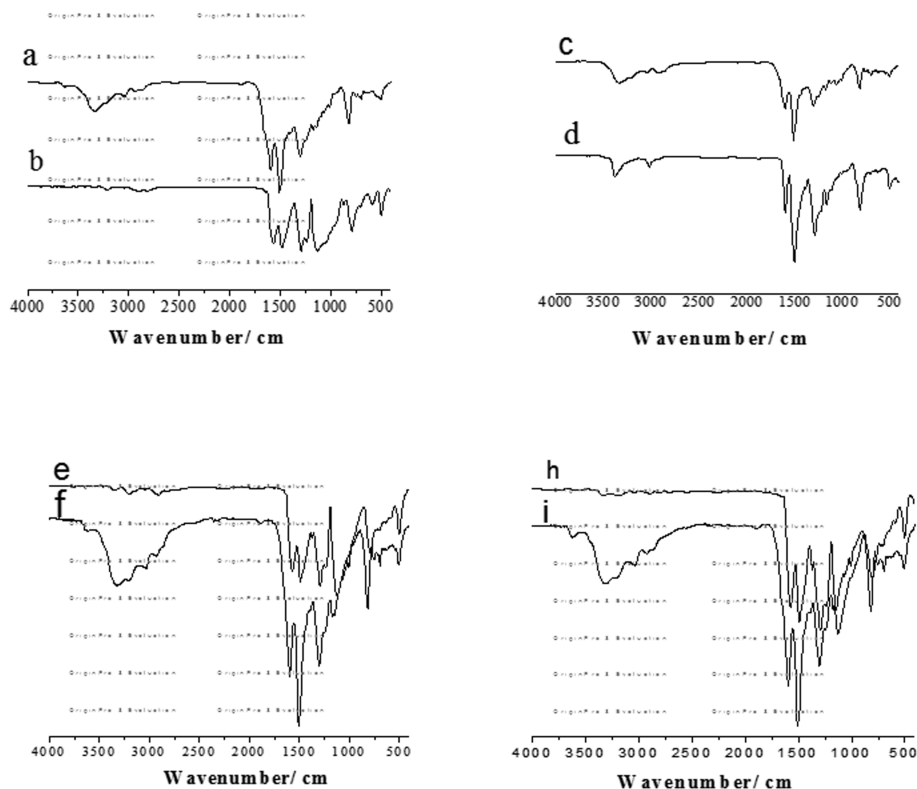
## 1.4 两种方法合成的聚苯胺还原后进行盐酸掺杂

在四个烧瓶中分别加入 PAN-A、PAN-B、还原 PAN-A 以及还原 PAN-B 各 120mg,2M 盐酸 20mL,室温反应 24h 后,抽滤,用蒸馏水洗 5 次,真空干燥,获得金属配合物催化法还原前掺杂聚苯胺 PAN-A、还原后掺杂聚苯胺 PAN-A、氧化聚合法还原前掺杂聚苯胺 PAN-B 和还原后掺杂的聚苯胺 PAN-B。

# 2 结果与讨论

## 2.1 红外光谱分析

从图 1a、b 曲线中可以观察到 PAN-A 和 PAN-B 还原以前,聚合物约在 1600cm<sup>-1</sup>处观察到醌式结构 N=Q=N 的吸收峰;在约 1500cm<sup>-1</sup>处的峰是苯环结构的特征吸收峰。该两个峰为聚苯胺最具代表性的特征吸收峰。从这两个吸收峰可以观察到氧化聚合获得的聚合物由于在聚合过程中部分掺杂,醌式结构峰与苯环结构吸收峰比例 I<sub>1569</sub>/I<sub>1485</sub>=1.08,表明醌式结构峰吸收强度较大(见图 1b 曲线)。而金属配合物催化法所获得的聚苯胺,醌式结构峰与苯环结构吸收峰比例 I<sub>1596</sub>/I<sub>1508</sub>=0.816(见图 1a 曲线)。由于掺杂状态不同,聚合物红外光谱在 1000~1250cm<sup>-1</sup>之间的吸收峰有所区别。



a. PAN-A 的红外光谱;b. PAN-B 的红外光谱;c. PAN-A 进行还原后的红外光谱;  
d. PAN-B 进行还原后的红外光谱;e. PAN-A 进行还原前掺杂的红外光谱;f. PAN-B 进行  
还原前掺杂的红外光谱;h. PAN-A 进行还原后掺杂的红外光谱;i. PAN-B 进行还原后掺杂的红外光谱。

图 1 聚合物的红外光谱图

Figure 1 FT-IR spectra of the polymer

从图 1c、d 曲线中可以观察到,经还原后,两种聚合方法所获得的聚合物红外光谱基本趋于相同,在  $3381\text{cm}^{-1}$  处出现 N—H 震动吸收峰,氧化聚合的聚苯胺(PAN-B)醌式结构峰与苯环结构吸收峰比例  $I_{1596}/I_{1497}=0.529$ , (见图 1c 曲线),金属配合物催化法的聚苯胺(PAN-A)醌式结构峰与苯环结构吸收峰比例  $I_{1599}/I_{1511}=0.599$ , (见图 1b 曲线)。通过红外光谱可以了解到所得聚合物还原后,其结构相同。

图 1e、f 是 PAN-A 和 PAN-B 还原前掺杂的红外光谱图,从图中可以看出,聚合物在  $1600\text{cm}^{-1}$  处的醌式结构吸收峰与  $1500\text{cm}^{-1}$  处的苯环结构有关的吸收峰强度比有明显的差距。氧化法合成的聚苯胺(PAN-B)醌式结构峰与苯环结构吸收峰比例  $I_{1596}/I_{1508}=0.762$ ,金属配合物催化法合成的聚苯胺(PAN-A)醌式结构峰与苯环结构吸收峰比例  $I_{1572}/I_{1489}=0.894$ ,表明氧化聚合的聚苯胺掺杂程度高于金属配合物催化法合成的聚苯胺。

从图 1h、i 是 PAN-A 和 PAN-B 充分还原后再掺杂的两种方法合成的聚苯胺的红外光谱图可以看出,还原后掺杂,聚合物在  $1600\text{cm}^{-1}$  的醌式结构有关的吸收峰都有不同程度的增加,氧化法合成的聚苯胺(PAN-B)醌式结构峰与苯环结构吸收峰比例  $I_{1574}/I_{1492}=0.799$ ,金属配合物催化法合成的聚苯胺(PAN-A)醌式结构峰与苯环结构吸收峰比例  $I_{1596}/I_{1509}=0.893$ ,氧化法合成的聚苯胺(PAN-B)醌式结构峰的增加更明显。吸收峰都稍向低波数移动,这可能是因为掺杂优先发生在醌亚胺结构单元上,形成双阳离子自由基,此自由基又可以通过离域作用移动到邻近的苯式结构上,使整条分子链在一定程度上实现了均化作用,从而使代表苯式结构和醌式结构的吸收峰皆向低频移动<sup>[4]</sup>。

## 2.2 聚合物紫外-可见吸收光谱

为了观察聚合物在不同状态下的能隙改变情况,分别以还原前和还原后的聚合物紫外可见吸收光谱

进行了测定,如图 2 所示。图 2(a,b)中可以观察到氧化聚合的聚苯胺还原前后在 600nm 左右出现最大吸收峰,这与以往氧化聚合物合成的聚苯胺相同。金属配合物催化法合成的聚苯胺虽然在 600nm 有起始吸收,但吸收不明显。

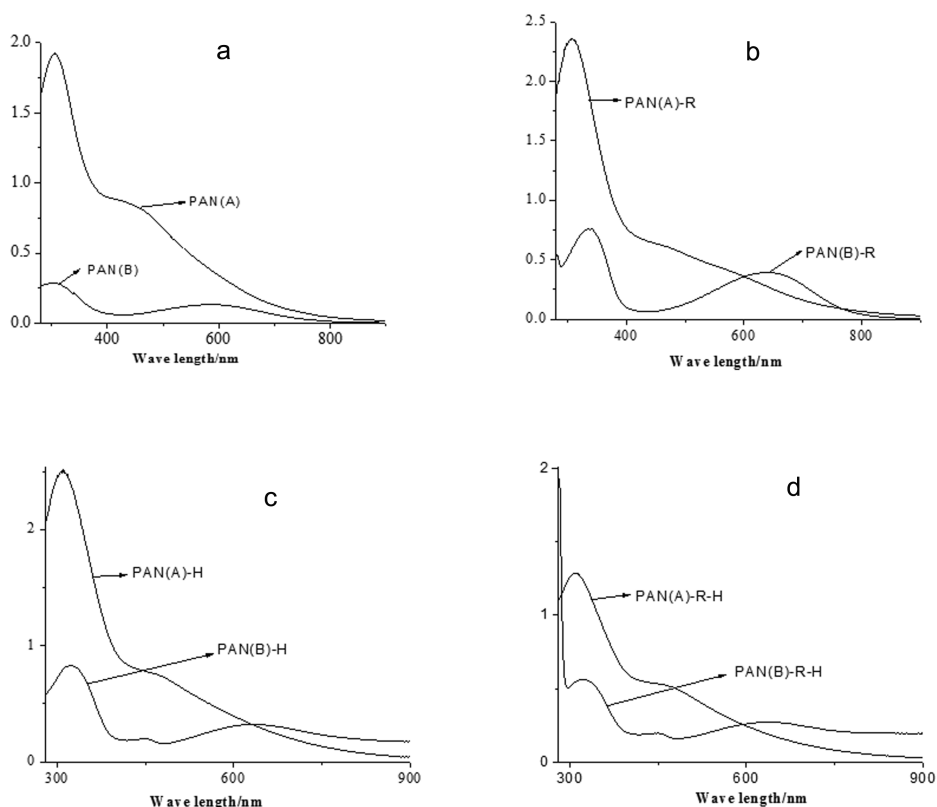


图 2 聚合物在 DMSO 中的紫外-可见吸收光谱

Figure 2 UV-vis spectra of copolymers in DMSO

图 2(c,d)为聚合物还原前后掺杂的紫外-可见吸收光谱。图中可以看到氧化聚合制备的聚苯胺长波方向的吸收峰有明显的红移,而金属配合物催化法合成的聚苯胺吸收峰基本没有改变。说明金属配合物催化法合成的聚苯胺基本没有掺杂,因此掺杂后能隙基本没有改变。

图 3 是掺杂以后的两类聚苯胺在三氟乙酸中的紫外可见吸收光谱。图 3 中可以看到,两种聚合物在长波方向的吸收峰均有红移,这说明聚合物在有机酸中继续掺杂引起吸收波长红移。其中氧化聚合制备的聚苯胺在 600nm 处的吸收峰消失,在 800nm 左右出现宽吸收峰。金属配合物催化法合成的聚合物同样红移,但是长波方向的吸收峰强度不太突出。认为两种聚合物在三氟乙酸中掺杂,因此波长有较大的红移。

### 2.3 聚苯胺在酸性介质中的电化学性

**2.3.1 共聚物在酸介质中电极的循环伏安** 在三电极电解池中工作电极是待测电极,辅助电极是铂片,参比电极用饱和甘汞电极(SCE),在 1mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液中进行循环伏安测试和充放电测试,电位范围为  $-0.2 \sim 0.8V$ ,扫描以 5mV/s 的速度,电流密度为  $1mA/cm^2$ 。

两种聚合物还原前后的循环伏安图表明,还原前后的氧化聚合的聚苯胺分别出现两对氧化-还原峰,还原前氧化峰分别为 0.26eV、0.49eV,还原后氧化峰分别为 0.32eV、0.49eV。而金属配合物催化法制备的聚苯胺还原前后相同,只出现一对氧化-还原峰,其氧化峰出现在约 0.48eV,脱掺杂峰出现在 0.43eV。氧化聚合的电化学窗口较大。

图 4 中也可以看到,两种方法合成的聚合物还原前后和还原前后所得物掺杂后的循环伏安基本相

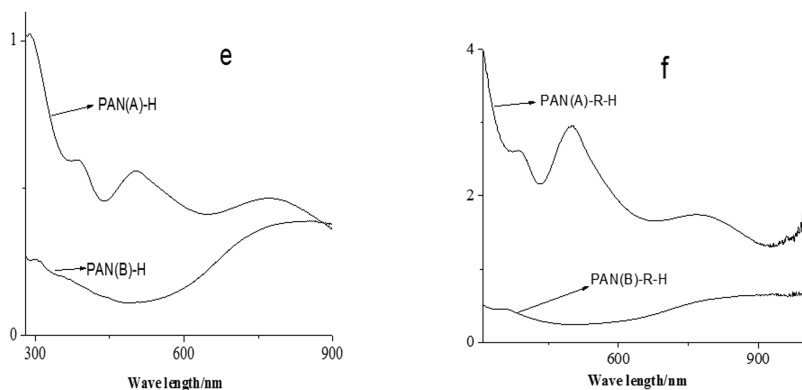


图 3 聚合物在 TFA 中的紫外-可见吸收光谱

Figure 3 UV-Vis spectra of copolymers in TFA

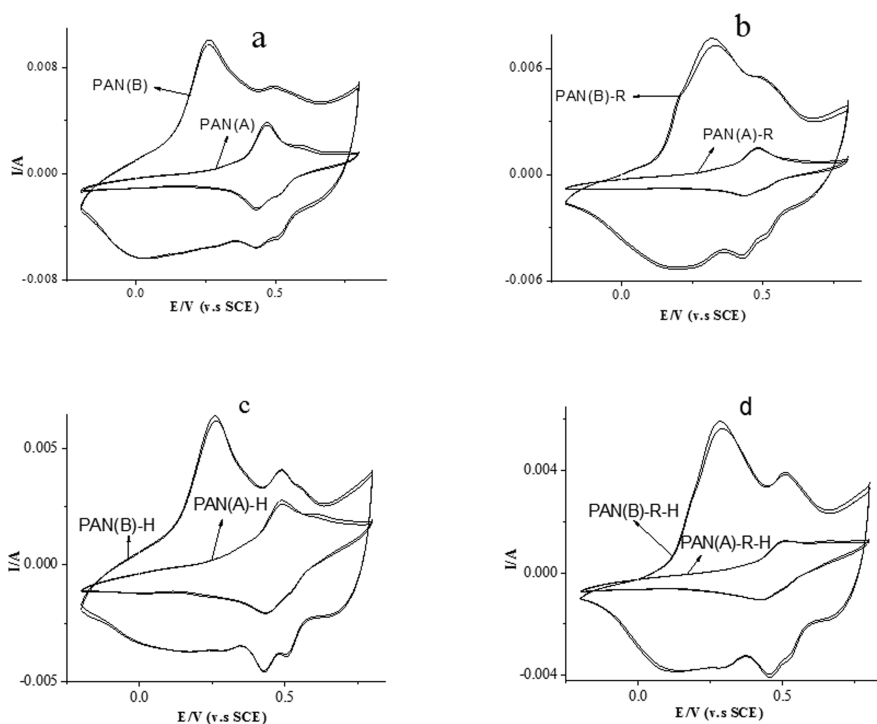


图 4 共聚物的循环伏安图

Figure 4 Cyclic voltammogram of copolymers

同,仅在电化学窗口大小有一些变化,窗口大小与电极上有效涂膜的物质质量也有关系,因此认为在电极掺杂过程和盐酸掺杂过程中同样获得相同的循环伏安曲线。

**2.3.2 共聚物在酸介质中电极的充放电** 所得聚苯胺还原前 PAN(A)和 PAN(B)的比电容分别为 44F/g 和 388F/g,所得聚苯胺还原后 PAN(A)和 PAN(B)的比电容分别为 22.6F/g 和 291.9F/g。还原后的比电容比还原前的有所下降,这是因为还原后其中醌式结构比例大量减少引起的。

## 2.4 电导率

电导率数据是用 pc68 型数字高阻计测的,首先把样品压成圆片,然后测样品的电阻。表 1 中可以看到( $S$  是圆片的面积,  $L$  是厚度,  $R$  是电阻),金属配合物催化法获得的聚合物还原前后的产物经掺杂后,其电导率没有显著的变化,基本不导电。而氧化聚合的产物电导率相当高。

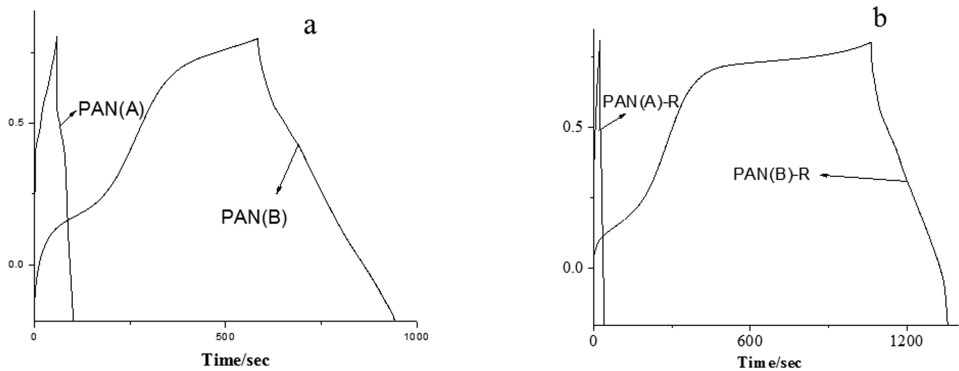


图 5 聚合物电极的恒电流充放电曲线

Figure 5 First cycle charge-discharge curves of copolymers

表 1 两种方法合成的聚苯胺还原前掺杂和还原后掺杂的电导率

|                   | 还原前掺杂 PAN-A            | 还原后掺杂 PAN-A            | 还原前掺杂 PAN-B           | 还原前掺杂 PAN-B          |
|-------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|
| S/Cm <sup>2</sup> | 0.485                  | 0.485                  | 0.485                 | 0.485                |
| R/ $\Omega$       | $1.95 \times 10^{11}$  | $5.08 \times 10^{11}$  | $1.71 \times 10^3$    | $4.47 \times 10^3$   |
| L/mm              | 0.83                   | 0.541                  | 0.661                 | 0.601                |
| $\sigma=L/SR$     | $0.78 \times 10^{-11}$ | $1.33 \times 10^{-11}$ | $0.55 \times 10^{-3}$ | $1.3 \times 10^{-3}$ |

2.5 聚合物的 X 射线衍射分析

从图 6 中可以看到,氧化聚合所获得的聚苯胺分别在  $2\theta=25.5^\circ$ 、 $20.9^\circ$ 和  $14.7^\circ$ 处出现衍射峰,其中  $25.5^\circ$ 处的衍射峰较为明显,与相关研究一致<sup>[12]</sup>。金属催化法合成的聚苯胺 PAN-A 出现一个较宽的衍射峰,其峰值  $2\theta$  约在  $21^\circ$ 处。其中,  $2\theta$  在  $18.03^\circ$ 处出现一个较为窄的衍射峰。两种方法合成的聚苯胺 XRD 有较大的差距,其中  $2\theta$  约在  $21^\circ$ 处的衍射峰两种方法合成的聚苯胺当中都出现,一般氧化聚合聚苯胺在此处的峰表示主链平行的面衍射表现<sup>[12]</sup>。氧化聚合聚苯胺具有一定的结晶性。金属配合物催化法获得的聚苯胺虽然有一定的衍射强度,但是观察不到较窄的衍射峰,其结晶性比氧化聚合聚苯胺差。

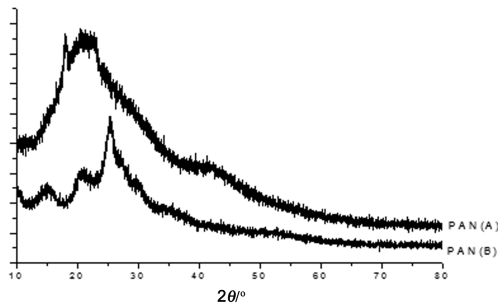


图 6 聚合物 XRD 图

Figure 6 XRD spectra of polymers

2.6 聚合物的稳定性

图 7 是两种聚合方法合成聚苯胺的热重曲线图,曲线图可以看出 PAN-A 的热稳定性比 PAN-B 好, PAN-A 温度达到  $272^\circ\text{C}$ 时才分解了  $5\%$ ,  $495^\circ\text{C}$ 时分解了  $40\%$ ,但 PAN-B  $90^\circ\text{C}$ 时分解了  $5\%$ ,  $450^\circ\text{C}$ 时分解了  $40\%$ 。PAN-B 前期  $90^\circ\text{C}$ 时分解的部分可能是其中小分子部分蒸发,金属配合物聚合的聚苯胺

PAN-A 当中分子量小的部分可能比 PAN-B 少,因此,5%失重温度较高。从图 7 中可以观察到,金属配合物所得聚苯胺热稳定性明显高于氧化聚合所获得的聚苯胺,这可能是金属配合物催化法所获得的聚合物分子量分布较窄引起的。

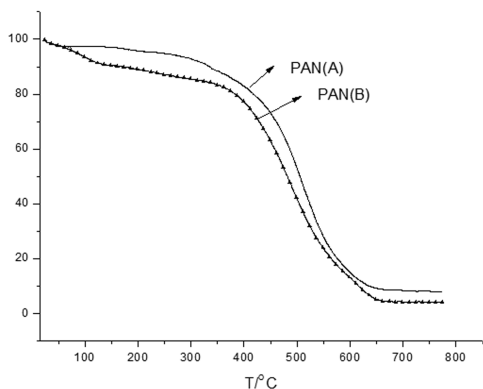


图 7 聚合物的 TG 曲线

Figure 7 TG curves of polymers

### 3 结论

通过对两种方法合成的聚苯胺的性能进行比较,结果发现,两种方法获得的聚苯胺还原后的红外光谱基本相同,通过采用金属配合催化法共聚,可以获得本征态聚苯胺。

金属催化法共聚所获得的聚苯胺热稳定性略高于氧化聚合所获得的聚苯胺,但是紫外—可见吸收波长的红移程度,循环伏安窗口的大小,比电容以及导电等基本性能与氧化聚合聚苯胺的差距很大,认为其中可能的原因是氧化聚合聚苯胺在链增长过程中有可能掺杂,而金属配合物催化法制备的聚苯胺在制备过程中不能掺杂,由于已形成颗粒,掺杂剂无法进入颗粒内部,引起后续掺杂困难。

氧化聚合聚苯胺是目前制备聚苯胺的主要方法之一,而金属配合物为催化剂的共聚方法是较为新颖的方法,虽然目前各项性能不如氧化聚合的聚苯胺,但是通过缩聚一般认为可以获得分子量分布较窄的聚合物,与此同时,通过该方法还可以获得含有苯胺单元的其他共聚物。

### 参考文献:

- [1] 王杨勇,强军锋,井新利,姚胜.化工新型材料,2003,31(3):1~6.
- [2] 张凯,曾敏,雷毅,江路霞.化工新型材料,2002,30(7):14~24.
- [3] 韩艳,吐尼莎古丽·阿吾提,黎万丽,秦红梅,司马义·努尔拉.功能高分子学报,2010,23(02):186~190.
- [4] 再吐尼古丽·库尔班,木合塔尔·依米提,帕提古丽·依明,希尔艾力·买买提依明,司马义·努尔拉.高分子学报,2007,12(12):1105~1110.
- [5] Ozyilmaz A T, Yigitoglu O. Prog Org Coatings, 2010, 67:28~37.
- [6] Pandey S S, Annapoorni S, Malhotra B D. Macromolecules, 1993, 26:3190~3193.
- [7] Antonel P S, Andrade M, Fernando V M. React Funct Polym, 2009, 69:197~205.
- [8] Pareda J A, Salavagione H J, Barbero C, Va'zquez J L. Eur Polym J, 2006, 42:1521~1532.
- [9] Yamamoto T, Koizumi T. Polymer, 2007, 48: 5449~5472.
- [10] Yamamoto T, Nurulla I. Jpn J Appl Phys,1999,38:892~894.
- [11] Yamamoto T, Nurulla I, Ushiro A. Tetrahedron Lett, 2001, 42(49): 8653~8656.
- [12] 卢文华,李定国,熊杰,饶伟等.材料开发与应用.2012,28(6):30~35.

## Affect the Performance of the Polymerization Process of Polyaniline

AYGUL Kadir<sup>1</sup>, TUNISHAGULI Awuti<sup>1,2</sup>, ISMAYI Nurulla<sup>\*1,2</sup>

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;*

2. *Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals of Ministry of Education, Urumqi 830046, China*)

**Abstract:** Two types of polyaniline (P1, P2) were synthesized with N, N-dichloro-p-benzoquinone diimine and p-dibromobenzene Grignard reagent using metal Ni (II) complexes as catalyst and through chemical oxidation of aniline respectively. Characterization and performance tests of the copolymers were conducted by Fourier Translation Infrared Spectroscopy (FT-IR), Ultraviolet and Visible Spectrophotometry (UV-Vis), Cyclic Voltammogram (CV), charge and discharge analysis, X-ray Diffraction analysis (XRD) and Thermogravimetric Analysis. Results show that the UV-Vis maximum absorption peak of polymer P1 appear at 600nm, while the UV-Vis maximum absorption peak of polymer P2 appear at 443nm. Cyclic Voltammogram results indicate that both of the polymers have reversible oxidation-reduction performances, and the p-doped peaks of P1 and P2 appeared at 0.26eV and 0.49eV, respectively.

**Key words:** Polyaniline; Metal Ni (II) catalytic; Oxidative polymerization; Reduction; Doping