

聚苯胺/磷酸酯化聚乙烯醇纳米颗粒的合成与性能表征

蒋 绪李秉昌², 森辉³, 蕊亮⁴, 南蓓蓓⁴

(1 咸阳职业技术学院 能源化工研究所 陕西咸阳 712046; 2 陕西能源职业技术学院 陕西 咸阳 712000
3 西安建筑科技大学 冶金工程技术中心, 陕西 西安 710055; 4 陕西延长石油(集团)有限责任公司, 陕西 西安 710075)

摘要: 聚苯胺/磷酸酯化聚乙烯醇(PANI/P-PVA)纳米颗粒是由苯胺单体在0.5 M HCl溶液中用磷酸酯化聚乙烯醇(P-PVA)做稳定剂化学氧化分散聚合制备而成的。通过对成品TEM、FTIR、TGA、XRD、电导率测定和再分散稳定性等参数的分析,将其结果与掺杂态聚苯胺盐(PANIES)相比较,结果表明,磷酸酯化聚乙烯醇的加入量对产物的形态、再分散稳定性和电导率有着明显的影响。其加入率在40%—50%之间时,聚苯胺/磷酸酯化聚乙烯醇的纳米材料呈现出均一的球状,在水溶液中也有明显的再分散稳定性和优良的电导率。

关键词: 聚苯胺合成; 磷酸酯化聚乙烯醇; 胶状分散

中图分类号: O633.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 94047-(2015)01-053-04

0 引言

聚苯胺(PANI)因其具有高电导率、优良的化学电化学反应可逆性以及出色的稳定性等特点,在过去20年受到了科学界的极大关注。其衍生材料的应用研究已经涉及到了有机蓄电池、电磁屏蔽材料、吸波材料、防腐涂料等诸多领域。然而由于它的不可溶性和难加工性,它的诸多应用价值还有待于进一步开发。为了解决这些问题,学者们做了大量的工作。他们采用了对聚苯胺基体引入支链、用功能化质子酸作为添加剂,用交替分散剂做预处理并在聚合物中进行胶质扩散等方法。其中以使用胶状PANI碳化物聚合稳定剂应用最为广泛。但是聚苯胺粒子的碳化物聚合预处理在溶液中有较差的再分散稳定性,这影响着聚苯胺粒子和其他材料的兼容性。所以,合成一种既有良好的再分散性又有优异的导电性的胶状聚苯胺粒子具有重要的意义。

P-PVA(磷酸酯化聚乙烯醇)是含磷的脂类,是由聚苯胺磷酸化作用而制得的,它可以广泛用于金属复合物、阳离子交换树脂、阴离子聚合电解质水凝胶和聚合稳定剂等领域。但是稳定的磷酸酯化聚乙烯醇的聚合物纳米粒子还没有被研究报道。直至最近,有学者采用化学氧化聚合法,以苯胺作为

合成的稳定剂和添加剂,研究具有良好的电导性和高分散稳定性的胶质磷酸酯化聚乙烯醇纳米粒子的合成过程。

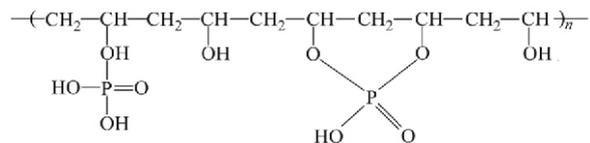
1 实验部分

1.1 材料准备

实验用的原料:聚合度为1700的PVA(聚乙烯醇)、减压蒸馏制得的纯度为99.9%的苯胺、纯度为99.9%过二硫酸铵购买于中国天津化工厂,36~38%的盐酸溶液购买于中国白银化工厂。

胶状PANI/P-PVA分散剂的制备

实验所用的磷酸酯化聚乙烯醇是由PVA和磷酸溶液反应制得的,其结构见结构1所示。P-PVA的取代度是由酸碱滴定法和钼蓝法共同测定。



结构1. P-PVA的特殊结构示意图

胶质聚苯胺/磷酸酯化聚乙烯醇合成方法为:将一定量的磷酸酯化聚乙烯醇加入到250 mL圆底烧瓶中,再加入100 mL 0.5 mol/L盐酸溶液,为了更好的溶解P-PVA稳定剂,温度需高于80℃。然后,将

装有混合物的圆底烧瓶放置于低于零摄氏度的冰水中, 缓慢加入苯胺, 每次加入1g, 并一小时搅拌一次混合溶液。接着, 在搅拌时逐滴加入50 mL, 含过硫酸铵1.25 g的0.5 mol/L的盐酸溶液。在零摄氏度下进行聚合反应24h, 最后会得到深绿色的胶状分散剂。

这一深绿色的胶状分散剂就是聚苯胺/磷酸酯化聚乙烯醇 (PANI/P-PVA), 将其再用离心机在12000 r/min的条件下离心12min分离出溶质, 再用蒸馏水进行冲洗, 确保除去无机盐杂质, 接着用乙醇再次冲洗, 最后在60℃条件下用真空干燥箱干燥24h, 就可进行进一步的分析。

通过上述方法可知, 胶状PANI/P-PVA分散剂的量受P-PVA添加率的影响。(P-PVA添加率= $W_p / W' \times 100\%$, W_p —P-PVA的质量; W' —苯胺质量)。同理, PANI/P-PVA分散剂也采用相同的制备方法, 且也随着PVA添加率的不同而不同。而掺杂态聚苯胺盐的制备没有加入任何稳定剂。

1.2 PANI/P-PVA纳米颗粒的特征

样品的微粒结构由日本电子光学公司的扫描电镜测定; 样品的红外光谱的测定和记录用FTIR光谱仪; 产品的热重分析用TGA 2050热重分析仪, 初始温度800℃, 在氮气的保护下升温速度为每分钟10℃; X射线衍射用Rigaku D/MAX 2000衍射设备。

PANI/P-PVA样品粉末在压力机上用30MPa的成型压力压制直径10mm的圆盘, 之后用SDY-4型4探针测试仪在常温下测定其电导率, 测定前在材料上涂上一层10 μm的铂层。在0.5 mol/L 盐酸溶液中, PANI ES/Pt, (PANI/P-PVA)/Pt和(PANI/PVA)/Pt之间的电化学特征可以通过伏安法测定。

1.3 再分散稳定性测定

材料的再分散稳定性测定是通过实验衡量PANI/P-PVA在溶液体系中重新分散的性能, 实验

步骤如下: 深绿色PANI/P-PVA沉淀物从10 mL胶状PANI/P-PVA分散剂分离出来, 反复用蒸馏水洗涤后在玻璃管中用超声波持续洗涤1h, 进而观察PANI/P-PVA再分散的形貌。

2 结果与讨论

2.1 PANI/P-PVA的形态

表1显示了PANI/P-PVA胶质纳米材料制备过程中的一些参数和成品表现。图1显示了PANI/P-PVA和PANI/PVA纳米粒子的显微形貌。明显看出, 当P-PVA加入率为20%时, 颗粒呈珊瑚状; 加入率为30%时, 颗粒呈米状; 加入率为40%时, 颗粒近乎球形。但当P-PVA加入率超过40%时, PANI/PVA纳米颗粒会出现明显聚集现象。

影响微粒的形状因素有两个: 一是原发性PANI微粒的形成率, 其次是稳定剂的附着能力^[1]。如果原发性的PANI微粒的形成率太低, 它可以有效的附着在稳定剂上并且减少局部自由稳定剂的浓度, 这样会阻碍周围稳定剂的扩散。一个高附着能力的稳定剂会促进球形颗粒的形成。另外, 当原发性PANI颗粒的成型率远高于稳定剂的扩散率时, 周围的自由稳定剂的消耗就来不及补偿, 被稳定剂部分覆盖的PANI颗粒可以接触到其他的周围的颗粒, 颗粒就难以形成球形。实验中, 当P-PVA加入率低于40%时, 颗粒非球形; 当P-PVA加入率介于40%—60%时, 容易形成球形颗粒; 当P-PVA加入率高于60%时, 颗粒将会发生聚集, 这是因为在高粘度溶液有形成较大颗粒的倾向。另外, 当PVA加入率高于60%时或低于20%时, 球形颗粒也几乎不会出现。

所以, 对于PANI水溶液分散过程来说, 由于P-PVA的高极性和高吸附率, 它是一种非常有效的聚合物稳定剂。其适当的加入可以促进高纯度的球形PANI/P-PVA纳米颗粒的形成。

表 1. PANI/P-PVA 纳米颗粒的性能

苯胺 (g/150 mL)	P-PVA加入率 (%)	颗粒大小 (nm)	颗粒形状	再分散稳定性 (time)
1.0	10	300-600	珊瑚状	10 min
1.0	20	200-350	珊瑚状	1 h
1.0	30	100-150	米状	1 day
1.0	40	60-110	球状	>14 days
1.0	50	60-110	球状	>14 days
1.0	60	60-110	球状	>14 days
1.0	70	-	聚集	-
1.0	80	-	聚集	-

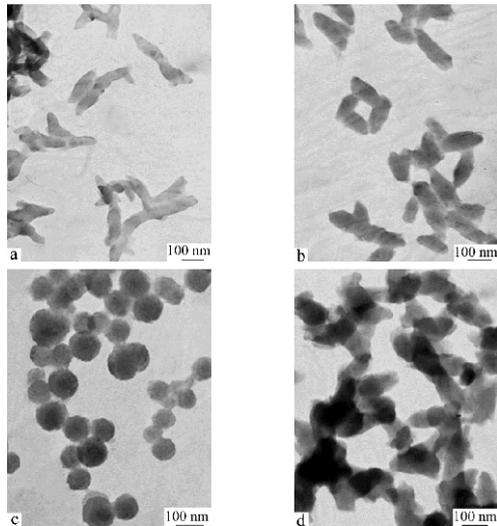


图1.PANI/PVA和PANI/PVA纳米颗粒在不同P-VPA加入量时的显微形貌
(P-VPA加入率: a图: 20%, b图: 30%, c图: 40%)

2.2 傅里叶红外光谱分析

P-VPA, PANI ES和PANI/P-VPA的傅里叶红外光谱见图2。P-VPA的傅里叶红外光谱显示其在波长为 1026cm^{-1} 时有一个强烈的吸收峰, 这因为-P-O-C-功能团有明显频繁的伸缩。另外, 在波长为 1690cm^{-1} 也有一个吸收峰, 这是由于-P=O-功能团产生了拉伸摆动^[2]。对于PANI ES, 在波长为 1502 和 1630cm^{-1} 时有明显的峰值, 这因为不对称的苯环在拉伸震动。在波长为 1280cm^{-1} 有明显峰值, 这因为C-N(-N-benzenoid-N-)^[3]的拉伸震动。在波长在 1130cm^{-1} 有明显峰值, 因为C-H的平面弯曲摆动实现了PANI的质子化作用^[4]。对于PANI/P-VPA, 波长为 1060cm^{-1} 有着强吸收峰, 因为-P-O-C-官能团的吸光率的频繁重叠和C-H平面弯曲摆动。在波长为 1690cm^{-1} 时有吸收峰, 因为P-VPA的-P=O-特殊结构。结果表明, P-VPA分子已经被吸附或者掺杂在PANI微粒上。

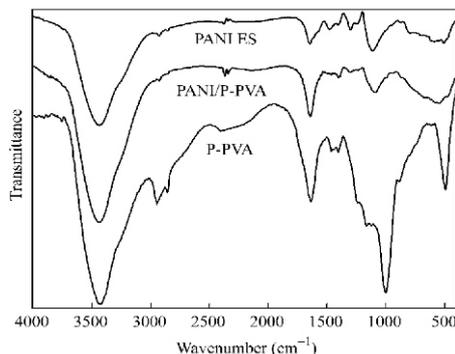


图2.P-VPA, PANI ES和PANI/P-VPA的傅里叶红外光谱图

2.3 热重分析

P-VPA, PANI ES和PANI/P-VPA的热重实验结果见图3。对于P-VPA, 由于内部水分的蒸发, 160°C 时开始发生质量下降。当温度达到 280°C 时, 由于主链的断裂, 其质量又突然减少; 对于PANI ES, 250°C 之前的失重主要是水分的挥发和HCl的损失。 250°C 以后的失重开始明显, 这是由于PANI的热解作用; 对于PANI/P-VPA纳米颗粒, 200°C 至 300°C 之间的失重主要因为水的蒸发。 450°C 到 600°C 间的失重因为PANI/P-VPA热解后主链的断裂。和PANI ES的HCl的掺入相比, P-VPA的掺入结构更加稳固, 所以PANI/P-VPA纳米颗粒在 200°C 不会被分解。

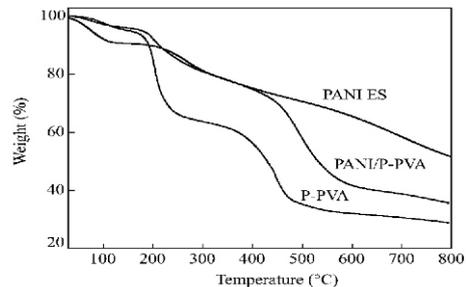


图3.P-VPA, PANI ES和PANI/P-VPA的热重分析图

2.4 XRD 分析

P-VPA, PANI ES和 PANI/P-VPA的XRD衍射曲线如图4。对于纯净的P-VPA, 在 $2\theta = 20^\circ$ 时有加宽的峰值出现, 这因为P-VPA具有晶体结构^[5]。同时, 晶体结构的峰值也出现在 $2\theta = 20.5^\circ$ 、 26.4° 和 29.4° , 这是因为聚苯胺链在掺杂态结构中有周期性的垂直^[6], 这显示出PANI ES有部分的晶体化。对于PANI/P-VPA, 在 $2\theta = 20^\circ$, 有着较大数量的峰值, 因为P-VPA晶体结构, 并且在 $2\theta = 25.4^\circ$ 时有衍射峰, 这与PANI ES部分晶体化有关, 这说明由于苯胺在磷酸酯化条件下已经发生了聚合, PANI/P-VPA的晶体结构也已经形成^[6]。

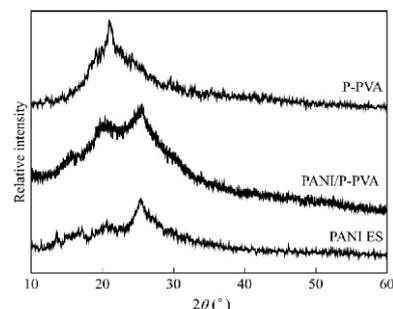


图4.P-VPA, PANI ES 和 PANI/P-VPA的XRD图

2.5 电导率

P-PVA的加入率和PANI/P-PVA纳米颗粒的电导率的关系见图5。图中明显的显示了PANI ES的电导率为5.02 S/cm。随着P-PVA加入率的增加,电导率先增加后减小。PANI/P-PVA纳米粒子合成过程中, P-PVA的加入率在30%—50%之间时,成品电导率达到最大。当P-PVA加入率为40%时, PANI/P-PVA纳米颗粒电导率最大, 达到6.94 S/cm。相比较而言, PANI/PVA 纳米材料的电导率随着PVA的加入率的增加而减少。这是因为P-PVA在系统中起共掺质的作用, 目的是为了提高掺入的能力。这种电导率的显著减小可以认为P-PVA的绝缘性在起主要作用。

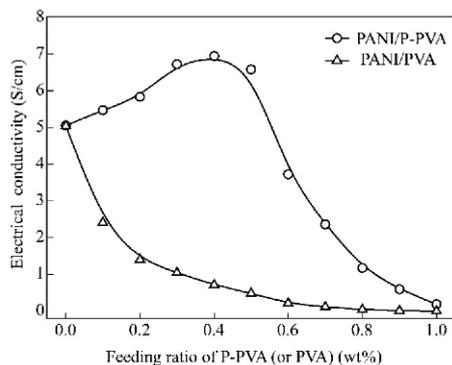


图5.P-PVA加入量和PANI纳米颗粒电导率关系图

2.6 电活性

PANI ES, PANI/P-PVA (P-PVA加入率40%) 和PANI/PVA (PVA加入率40%) 涂铂层后的电极特性用伏安法在0.5 mol/L盐酸溶液中进行了表征, 其结果见图6。在PANI ES试样的CV曲线上, 能够清楚的看到两组氧化还原作用的峰值, 对应的是无色翠绿亚胺/翠绿亚胺和翠绿亚胺/苯胺氧化还原反应^[7]。在PANI/P-PVA试样的CV曲线上, 氧化还原

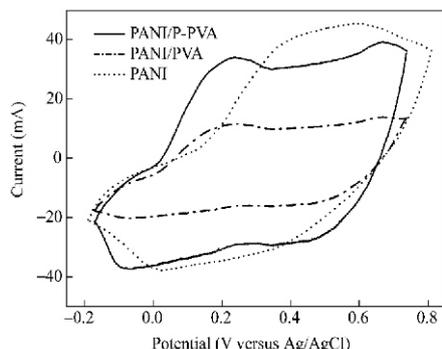


图6.PANI ES, PANI/P-PVA和PANI/PVA 经铂涂层后在0.5 mol/L HCl水溶液中的CV曲线图

值, 这可能会造成P-PVA材料的共掺作用。由于PVA的绝缘性, PANI/PVA的CV曲线有明显的峰值降低的趋势。结论得出: 适当的P-PVA加入率可以增强PANI的电活性。

2.7 再分散稳定性

表1显示了P-PVA的加入率对胶态PANI/P-PVA纳米颗粒再分散稳定性的影响关系, 图7是PANI ES、PANI/P-PVA和PANI/PVA三种物质放置14天再分散后的照片。胶态PANI/P-PVA纳米颗粒再分散实验选择P-PVA加入率在40%—60%, 分散介质为蒸馏水。相比之下, 当P-PVA加入率高于60%时, PANI/PVA的再分散已经变的不再明显。结果表明, P-PVA比PANI有着更好的聚合稳定性, 它是一种性能优良的聚合物稳定剂。

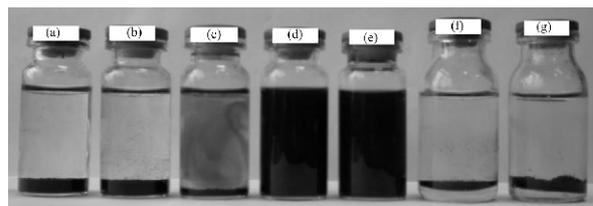


图7. a图: PANI ES加入PANI再分散稳定性实验照片; b图: PANI/P-PVA再分散稳定性实验照片, 其中P-PVA加入率20%; c图: P-PVA加入率30%; d图: P-PVA加入率40%; e图: P-PVA加入率60%; f图、g图: P-PVA加入率40%、60%时PANI/PVA再分散稳定性实验照片。

3 结论

胶质PANI分散剂是在0.5 mol/L 盐酸溶液存在的条件下用P-PVA做稳定剂和共掺质合成制得的。P-PVA的加入率明显影响着成品胶态PANI纳米颗粒的形态和再分散稳定性。并且随着P-PVA的加入率的增加, 颗粒电导率先增大后减小。当加入率在40%—50%时, 胶态PANI纳米颗粒呈明显球状、在水中有更好的再分散稳定性、更高的电导率。这种胶态PANI/P-PVA纳米颗粒的可以广泛用于功能填料等相关领域。

参考文献

- [1] Chattopadhyay, D. and Manda, B. M., 1996, 12: 1585.
- [2] Hino, T., Namiki, T. and Kuramoto, N., Synth. Met., 2006, 15: 1327.
- [3] Palaniappan, S. and Amarnath, C. A., React. Funct. Polym., 2006, 66: 1741.
- [4] Bartholome, C., Miaudet, P., Derré, A., Maugey, M., Roubeau,

- O., Zakri, C. and Poulin, P., *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68: 2568. [7] Wu, Q., Xu, Y., Yao, Z., Liu, A. and Shi, G., *ACS Nano.*, 2010, 4: 1963.
- [5] An, Y., Koyama, T., Hanabusa, K., Shirai, H., Ikeda, J., Yoneno, H. and Itoh, T., *Polymer*, 1995, 36: 2297.
- [6] Paul, R. K. and Pillai, C. K. S., *Synth. Met.*, 2000, 114: 27.

[责任编辑、校对：王军利]

Synthesis and Characterization of Polyaniline/Partially Phosphorylated Poly(Vinyl Alcohol) Nanoparticles

JIANG Xu^{*}, LI Bing-chang^b, SONG Yong-hui^c, GAO Zhi-liang^d and NAN Bei-bei^d

(a Research Institute of Energy Chemical Industry, Xianyang Vocational & Technical College, Xianyang 712000

b Department of Energy engineering, Shaanxi Energy Institute, Xianyang 712000,

c Research Center of Metallurgical Engineering & Technology of Shaanxi Province,

Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055,

d Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (group) Co. Ltd., Xi'an 710075)

Abstract: The polyaniline/partially phosphorylated poly(vinyl alcohol)(PANI/P-PVA) nanoparticles were prepared by the chemical oxidative dispersion polymerization of aniline monomer in 0.5 mol/L HCl aqueous media with the partially phosphorylated poly(vinyl alcohol) (P-PVA) as the stabilizer and co-dopant. The PANI/P-PVA nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), electrical conductivity measurements and re-dispersion stability testing. All the results were compared with the properties of the conventional polyaniline in the emeraldine salt form (PANI ES). It was found that the feeding ratio of P-PVA obviously affected the morphology, re-dispersion stability and electrical conductivity of the PANI/P-PVA nanoparticles. When the feeding ratio of P-PVA ranged from 40 wt% to 50 wt%, the PANI/P-PVA nanoparticles showed spherical shape with good uniformity, significant re-dispersion stability in aqueous media and good electrical conductivity.

Keywords: conducting polyaniline; phosphorylated poly(vinyl alcohol); colloidal dispersion.

咸阳职院今年起实行单独考试招生

日前，陕西省教育厅、陕西省招生委员会办公室先后发出通知，要求从2015年起，省内所有普通高等职业教育全面实施分类考试招生改革。根据文件规定，咸阳职业技术学院作为省级示范高职院校，在继续参加普通高考统考招生的同时，实行单独考试招生。

分类考试招生分为示范高职院校单独考试招生、综合评价招生、技能拔尖人才免试招生、和普通高校职业教育单独考试招生（“三校生”单招）4种形式。咸阳职业技术学院于2014年被省教育厅确定为省级示范高职院校建设立项单位，根据政策规定，实行单独考试招生。（宣传统战部 郭瑞礼）