

一步乳液聚合法制备高溶解性导电聚苯胺

吕亦同 胡江磊 张 龙*

(长春工业大学化学工程学院, 吉林省石化资源与生物质综合利用工程实验室 长春 130012)

摘 要 报道了一种高溶解性导电聚苯胺(PANI)的制备方法,以聚2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(PAMPS)作为掺杂酸和乳化剂,利用其特有的长链、亲水性及强酸性基团效应,通过乳液聚合法一步合成出具有较高溶解性的导电聚苯胺。利用核磁共振光谱仪(NMR)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和扫描电子显微镜(SEM)等技术手段对产物结构和性能进行了表征分析。结果表明,在 $m(\text{苯胺}):m(\text{AMPS}):m(\text{APS})=1:2:1.5$;AMPS质量分数为20%;APS质量分数为30%;反应时间为5 h;反应温度为5℃的条件下,聚苯胺的产率高达86%,在有机溶剂二甲基甲酰胺(DMF)中的溶解度可达0.3814 g/g,在水中的溶解度可达0.2123 g/g,电导率达5.9 S/cm。

关键词 聚苯胺;丙烯酰胺-甲基丙磺酸;乳液聚合;溶解性;导电性

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)06-0636-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.06.160358

20世纪70年代以前,人们一直认为高分子材料是绝缘体,直到美国的 MacDiarmid 等^[1]发现掺杂后的聚乙炔具有类似金属的导电性,并于1977年报道了这一结果,从而打破了高分子材料是绝缘体的传统观念。到80年代,人们认识到虽然聚乙炔的电导率很高,但稳定性差的问题难以解决,于是,逐步地将注意力转到化学稳定性较好的共轭聚合物。常见的共轭聚合物有聚乙炔(Polyacetylene, PA)、聚苯胺(Polyaniline, PANI)、聚噻吩(Polythiophene, PTh)、聚吡咯(Polypyrrole, PPy)、聚对苯乙烯(Polyphenylenevinylene, PPV)、聚呋喃(Polyfuran)、聚苯硫醚(Polyphenylene sulfide, PPS)等。其中,聚苯胺的原料价廉易得,合成工艺简便,耐高温及抗氧化性能良好,而且有较高的导电性、成膜性和潜在的溶液、熔融加工可能性,目前已在金属防腐涂料^[2-4]、超级电容器电极材料^[5-8]、电磁屏蔽^[9]、电致发光材料^[10-13]等方面得到了较好的应用,成为目前导电高分子研究的热点和最受关注的导电聚合物品种之一^[14-20]。

目前,合成聚苯胺的主要方法为电化学聚合法^[21-24]和化学氧化聚合法^[25-29],其中化学氧化聚合法制备聚苯胺应用较为广泛,包括溶液聚合法、乳液聚合法、微乳液聚合法。溶液聚合法是在酸性溶液中使用氧化剂使苯胺单体氧化聚合,通常使用盐酸作掺杂酸,过硫酸铵为氧化剂。虽然溶液聚合法工艺简单,但产品的溶解性、导电性极差,后续使用极其困难^[25-28];微乳液聚合体系由水、苯胺、表面活性剂、助表面活性剂、有机溶剂等在适当配比下组成,所得的聚苯胺链结构规整性好、结晶度高,但产物经破乳、真空干燥后,聚苯胺粒子会产生团聚,电导率低^[29]。与其它几种合成方法相比,乳液聚合法可以通过选择带有特定亲水性官能团的有机大分子酸来合成聚苯胺,可一步完成质子酸的掺杂。该方法反应速率较快,操作容易控制,残留的单体容易去除,可以避免溶液聚合法中小分子酸易挥发、溶解性差等实际问题,在合成聚苯胺等高分子材料工艺中具有较大的优势。在已有的报道中,十二烷基苯磺酸(DBSA)被选为大分子掺杂酸最为广泛,虽然可以有效地改善产品的分散性,但产品中仍存在残留的酸,从而会降低聚苯胺性能^[28-29]。

2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)极易聚合并且亲水性较强,在引发剂的作用下迅速生成PAMPS,同时,苯胺在体系中聚合,PAMPS所含有的长链基团、磺酸基团,赋予了所合成聚苯胺优异的油溶性及水溶性,同时磺酸基团作为掺杂基团为产物提供了良好的导电性。所以,本文以AMPS为单体聚合生成PAMPS作为掺杂酸和乳化剂,充分发挥其特有的长链、亲水性、强极性、强酸性基团的综合效应,通过

一步乳液聚合法合成出了高溶解性、导电性优异的聚苯胺。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯胺(AN,吉林康奈尔工业公司,工业级),使用前需要减压蒸馏;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS,山东海鹏化工有限公司,工业级);过硫酸铵(APS,北京化工厂,分析纯);十二烷基苯磺酸(DBSA,上海阿拉丁试剂有限公司,分析纯);樟脑磺酸(CSA,上海阿拉丁试剂有限公司,分析纯)。

SZT-2A型四探针测试仪(苏州同创电子有限公司);AVANCE III HD 400M型核磁共振仪(布鲁克北京科技有限公司);Nicolet IS10型傅里叶红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司);JSM-6510型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)。

1.2 实验方法

1.2.1 PAMPS掺杂聚苯胺(PANI-PAMPS)的制备 在 N_2 气保护下,按 $m(\text{AN}):m(\text{AMPS}):m(\text{APS})=1:(0.5\sim3):(0.5\sim2.5)$,将质量分数为5%~30%的AMPS水溶液加入到配有温控、搅拌装置的250 mL三口反应器中,然后将给定量的经二次蒸馏后的苯胺加入到上述反应器中,充分混合,当体系温度达到0~15℃后,将质量分数为10%~50%的APS水溶液以0.08 g/min的速度滴加至上述反应体系中,恒温下,反应1~9 h,然后将所得的产物进行离心分离,用去离子水洗涤至滤液的 $\text{pH}=7$,50℃下,真空干燥48 h,得到PANI-PAMPS产物。

1.2.2 十二烷基苯磺酸掺杂聚苯胺(PANI-DBSA)的制备 在 N_2 气保护下,按 $m(\text{AN}):m(\text{DBSA}):m(\text{APS})=1:2:2.5$,在20℃下,将质量分数为20%的DBSA水溶液加入到配有温控、搅拌装置的250 mL三口反应器中,将5.0 g经二次蒸馏后的苯胺加入上述反应器中,充分混合,当体系温度达到5℃后,将质量分数为50%的APS水溶液以0.08 g/min的速度滴加至反应体系中,恒温下,反应5 h后,然后将所得的产物进行离心分离,用去离子水洗涤至滤液的 $\text{pH}=7$,50℃下,真空干燥48 h,得到PANI-DBSA产物。

1.2.3 樟脑磺酸掺杂聚苯胺(PANI-CSA)的制备 在 N_2 气保护下,按 $m(\text{AN}):m(\text{CSA}):m(\text{APS})=1:2:2.5$,在20℃下,将质量分数为20%的CSA水溶液加入到配有温控、搅拌装置的250 mL三口反应器中,将5.0 g经二次蒸馏后的苯胺加入上述反应器中进行反应,充分混合,当体系温度达到5℃后,将质量分数为50%的APS水溶液以0.08 g/min的速度滴加至反应体系中,恒温下,反应5 h后,然后将所得的产物进行离心分离,用去离子水洗涤至滤液的 $\text{pH}=7$,50℃下,真空干燥48 h,得到PANI-CSA产物。

1.3 性能测试与结构表征

1.3.1 溶解性 取0.200 g粉末状的聚苯胺产物,将其放入装有20 mL溶剂的三口瓶中,在50℃水浴锅中搅拌2 h,经过滤得不溶物,用去离子水洗涤至无色,再放入烘箱干燥24 h至恒重,通过溶解前后的产物质量计算聚苯胺在该溶剂中的溶解度。

1.3.2 电导率 将聚苯胺粉末过75 μm 筛后压片,用SZT-2A型数字四探针测试仪对样品的电导率进行测量。

2 结果与讨论

2.1 化学结构表征与分析

2.1.1 核磁共振光谱分析 通过核磁表征了聚苯胺产物的结构,如图1所示。化学位移在9.23附近产生了单峰,归属为与氢键相关H的化学位移。化学位移在5.79附近也出现了单峰,归属为与 $-\text{NH}_2$ 相关H的化学位移。在化学位移为6.95~7.44区域出现了多重峰,表明了掺杂行为的存在。化学位移在7.39~7.44之间和6.95~7.20之间出现了两组峰,分别属于聚苯胺链结构醌二亚胺和苯二胺单元的H的化学位移。化学位移为0.85~3.34区域是掺杂剂PAMPS中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的共振特征峰,说明PAMPS有效地掺杂了PANI。

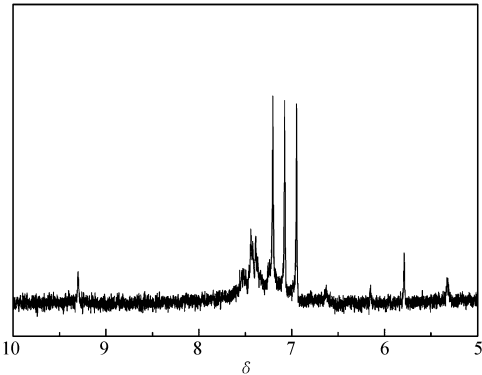


图 1 聚苯胺产物的核磁共振氢谱图
Fig. 1 ^1H NMR spectrum of PANI

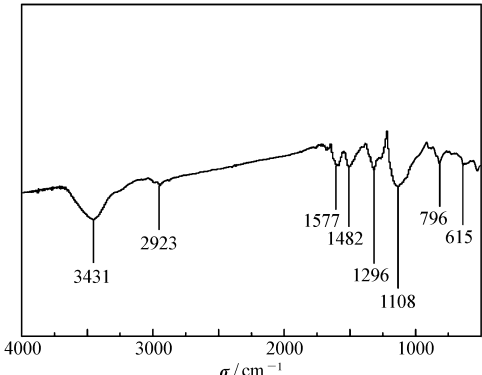


图 2 聚苯胺的红外光谱图
Fig. 2 FT-IR spectrum of PANI

2.1.2 红外光谱分析 通过红外光谱研究了聚苯胺的结构,如图 2 所示。在 3431 、 1577 、 1482 、 1296 、 1108 和 796 cm^{-1} 等处出现较强的吸收峰。其中, 3431 cm^{-1} 吸收峰对应于 N—H 伸缩振动的吸收峰, PAMPS 掺杂使聚苯胺在 2923 cm^{-1} 处出现了一个新峰,是 N—H 键伸缩振动峰,充分证明了 $=\text{N—H}$ 键的存在。 1577 和 1482 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于掺杂态聚苯胺分子链上醌式结构 (N=Q=N) 和苯式结构 ($-\text{B—NH—B—NH}-$) 中的 C=C 伸缩振动特征吸收峰; 1296 cm^{-1} 为苯环上的 C—N 伸缩振动特征吸收峰。 1108 cm^{-1} 为苯环中 C—H 面内弯曲振动特征吸收峰,而 796 cm^{-1} 处的吸收峰则对应于 $1,4$ 取代苯环中 C—H 面外弯曲振动特征吸收峰。 615 cm^{-1} 处的吸收峰归属于与苯环相连接的磺酸根基团中 S=O 伸缩振动特征吸收峰,说明 PAMPS 有效地掺杂了 PANI。

2.1.3 扫描电子显微镜分析 通过扫描电子显微镜研究了聚苯胺的微观形貌,如图 3 所示。可见,所合成的 PANI 的形貌为球型、并且堆积紧密,颗粒分布较均匀。由于苯胺盐在溶剂中乳化,使得 PANI 颗粒尺寸较小,同时团聚受阻,因而颗粒分布较均匀。

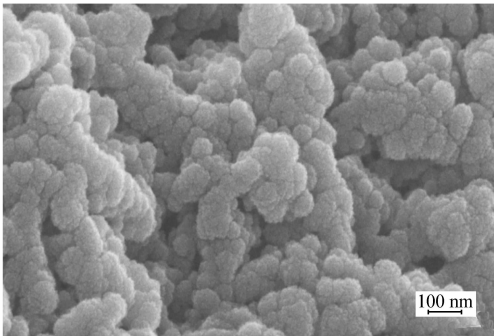


图 3 聚苯胺的扫描电子显微镜照片
Fig. 3 SEM image of PANI

2.2 反应条件对导电聚苯胺合成过程的影响

2.2.1 质子酸种类及用量 分别以 AMPS、DBSA、CSA 为掺杂酸合成聚苯胺,改变酸的种类,所测得产物的产率和电导率数据列于表 1。可见,AMPS 掺杂制备的聚苯胺,其产率和电导率最高,分析原因为: AMPS 分子内含有聚合性的乙烯基及亲水性的磺酸

基,当其作为掺杂酸时,可与苯胺单体更好的掺杂,降低了 PANI 分子间的相互作用力,使 PANI 分子以伸展链构象存在,更有利于其电荷离域化,从而提高了产率和电导率。而 DBSA 和 CSA 是非挥发性的大分子质子酸,虽能溶于水,但其残留于产物中很难除去,导致聚苯胺的性能降低。

表 1 掺杂酸对聚苯胺的产率及电导率的影响

Table 1 Effect of doped acid on the yield and conductivity of PANI

Acid	Yield/%	Conductivity/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
AMPS	97.0	3.1
DBSA	59.7	1.3
CSA	62.3	1.1

将所得的产物分别进行在不同溶剂中溶解性的测定,其结果列于表 2。可见,用 AMPS 等大分子酸掺杂所得的聚苯胺,都有很好的溶解性,这是因为大分子酸具有很大的吸附作用,同时具有特定的官能团,通过大分子酸在聚苯胺结构中的掺杂,使 PANI 链间的距离增加,从而减弱分子间的作用力,因此所

合成的聚苯胺的溶解性变好。根据相似相溶原理,不同有机大分子酸中,AMPS 的极性较大,故其掺杂的 PANI 在极性溶剂中有较好的溶解性。所以下面的实验中选用 AMPS 作为掺杂酸来合成 PANI。

表 2 掺杂酸对聚苯胺的溶解性的影响
Table 2 Effect of doped acid on the solubility of PANI

Solvent solubility/g	H ₂ O	DMF
AMPS	0.169 2	0.239 1
DBSA	0.143 4	0.176 0
CSA	0.156 9	0.197 3

2.2.2 AMPS 用量 改变 AMPS 的用量,所得产物的产率、电导率及溶解性的变化列于表3、图4 中。从表3 可以看出,聚苯胺的产率和电导率均随 AMPS 质量的增大而增加,当其质量达到一定量后,产率和电导率反而降低。分析其原因为:当酸用量少时,聚合不充分,掺杂率低,因此产率和电导率均低;当酸用量过多时,过量的掺杂酸未参与掺杂,残留于产物中,由于掺杂剂本身不导电,且能阻断聚苯胺大分子间形成导电通道,从而导致聚苯胺的整体电导率降低。实验中,当 $m(\text{AMPS})/m(\text{AN}) = 2.0$ 时,聚苯胺的产率和电导率均达到最高。

表 3 AMPS 用量对聚苯胺产率和电导率的影响
Table 3 Effect of the amount of AMPS on the yield and conductivity of PANI

$m(\text{AMPS})/m(\text{AN})$	Yield/%	Conductivity/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$m(\text{AMPS})/m(\text{AN})$	Yield/%	Conductivity/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
0.5	67.5	1.5	2.0	85.7	5.9
1.0	75.6	2.4	2.5	82.5	5.7
1.5	81.4	2.5	3.0	81.8	3.7

将得到的产物分别溶于 DMF 和去离子水中,测得产品的溶解性随酸用量的变化规律,如图4 所示。可见,反应所得产物在有机溶剂中的溶解性要高于在水中的溶解性,随着酸用量的增多,聚苯胺的溶解性呈现出先增大后减小的现象。当 $m(\text{AMPS})/m(\text{AN}) = 2.0$ 时,聚苯胺的溶解性最大,在有机溶剂中的溶解性达 38.14%,在水中的溶解性达到 21.23%。所以,实验选择酸与苯胺的质量比为 2.0。

2.2.3 氧化剂用量 改变氧化剂用量,所得产物的产率、电导率及溶解性的变化示于表4 及图5 中。从表4 可以看出,聚苯胺的产率随氧化剂用量的增加逐渐增大,而电导率呈先增大后减小的状态。分析原因为:当氧化剂用量少时,体系反应活性中心相对较少,不能有效的将苯胺单体氧化成 PANI,所以产物的收率低,又因产物中缺乏长的导电通道,产物的电导率也较低;随着氧化剂用量的提高,体系反应活性中心相对增加,聚合产物的产率随氧化剂用量

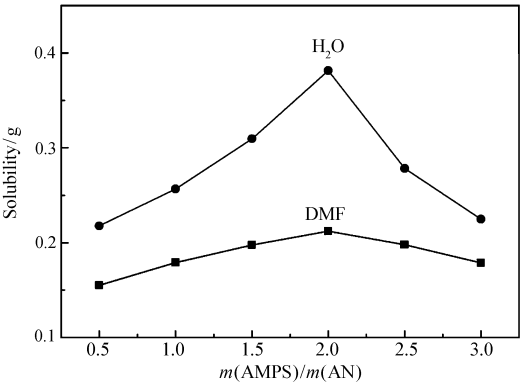


图4 酸的用量对聚苯胺溶解性的影响
Fig.4 Effect of the amount of acid on the solubility of PANI in different solvents

随着氧化剂用量的提高,体系反应活性中心相对增加,聚合产物的产率随氧化剂用量

表 4 氧化剂用量对聚苯胺产率和电导率的影响
Table 4 Effect of the amount of oxidant on the yield and conductivity of PANI

$m(\text{APS})/m(\text{AN})$	Yield/%	Conductivity/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
0.5	36.8	3.5
1.0	57.4	4.3
1.5	85.7	5.9
2.0	84.8	4.6
2.5	97.0	3.1

的增加有所提高;如果氧化剂用量过大,过量的氧化剂使生成的 PANI 主链进一步氧化,破坏导电 PANI 的主链中的共轭结构,从而影响其导电性,而生成的低分子 PANI 却增加了产物的产率,从而保持产率的稳定。当 $m(\text{APS})/m(\text{AN}) = 1.5$ 时,产物的导电性最佳,其电导率达到 5.9 S/cm 。

所得到的产物在 DMF 和去离子水中的溶解性随氧化剂用量的变化规律如图 5 所示。可见,反应所得产物在有机溶剂中的溶解度要高于在水中的溶解度,随着氧化剂用量的增加,聚苯胺的溶解度呈先增大后减小的现象。当 $m(\text{APS})/m(\text{AN}) = 1.5$ 时,聚苯胺的溶解度最大,在有机溶剂中的溶解度高达 0.3814 g ,在水中的溶解度达到 0.2123 g 。所以,实验选择氧化剂与苯胺的质量比为 1.5 。

2.2.4 聚合温度 改变聚合温度,所得产物的产率、电导率及溶解性的变化列于表 5 和图 6 中。从表 5 可以看出,在低温时聚苯胺的产率和电导率随温度升高呈上升趋势,当温度达到一定值继续升高时,聚苯胺的产率和电导率会随之减小,这是因为:当温度过低时,引发剂的分解速度慢,反应的诱导期过长,从而引发聚合的过程比较慢;当温度稍有提高时,引发剂分解加快,从而加快了聚合过程,使电导率有所提高;由于苯胺的聚合反应是放热反应,当温度过高时,会破坏聚苯胺的链结构,使聚苯胺主链发生深度氧化交联反应降低了聚合度,因此产率和电导率均有所下降。实验中,当聚合温度为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,产物的产率最高,导电性最佳,其电导率达到 5.9 S/cm 。

表 5 聚合温度对聚苯胺产率和电导率的影响

Table 5 Effect of polymerization temperature on the yield and conductivity of PANI					
Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Yield/%	Conductivity/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Yield/%	Conductivity/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
-5	79.1	2.1	10	80.3	3.4
0	81.2	2.9	15	74.7	2.6
5	85.7	5.9	20	73.9	2.2

所得到的产物在 DMF 和去离子水中的溶解性随聚合温度的变化规律,如图 6 所示。可见,反应所得产物在有机溶剂中的溶解度要高于在水中的溶解度,当聚合温度达到 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,聚苯胺在有机溶剂中的溶解性明显占优势,在水中的溶解性影响不大,这可能是由于低温聚合时,所得聚合物的相对分子质量较大且相对分子质量分布较窄,且不利于生成“头-尾”有序联接的产物;而温度过高时,不仅会影响生成“头-尾”有序结构的高分子链,而且易使聚合物链断裂,影响聚合物的溶解性。综合考虑,本实验的聚合温度选为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.5 反应时间 改变反应时间,所得产物的产率、电导率及溶解性的变化列于表 6、图 7 中。从表 6 可以看出,合成反应时间对产率影响不大,时间过短,聚合反应没有进行完全,所以产率不是很高;时间过长,聚苯胺的产率趋于饱和,所以延长反应时间对聚苯胺的产率没有多大贡献。而反应时间对产物的电导率有一定的影响,时间过长或过短都不利于生成导电性能较好的 PANI,这是因为氧化剂的加

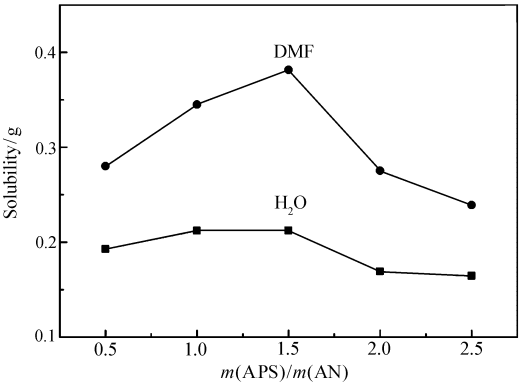


图 5 APS 用量对聚苯胺在不同溶剂中溶解性的影响
Fig. 5 Effect of the amount of APS on the solubility of PANI in different solvents

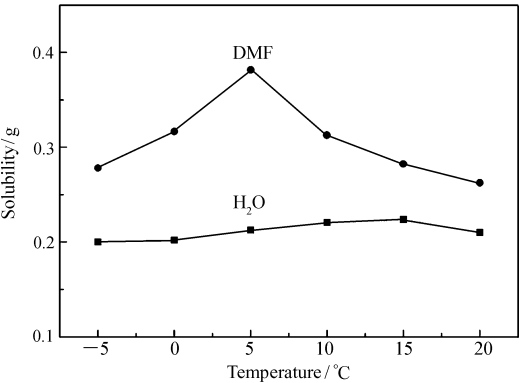


图 6 聚合温度对聚苯胺溶解性的影响
Fig. 6 Effect of the polymerization temperature on the solubility of PANI in different solvents

表 6 不同反应时间对聚苯胺产率和电导率的影响
Table 6 Effect of reaction time on the yield and conductivity of PANI

Time/h	Yield/%	Conductivity/(S·cm ⁻¹)	Time/h	Yield/%	Conductivity/(S·cm ⁻¹)
1	72.3	3.6	7	81.4	3.2
3	72.7	4.2	9	75.5	4.7
5	85.7	5.9	11	72.9	3.9

料速度与苯胺聚合反应的诱导期有一定的关系,当反应时间过短,相当于单位时间内加料速度过快,反应体系生成的活性中心太多,诱导期很短;当反应时间过长,相当于加料速度过慢,反应体系生成的活性中心太少,诱导期较长。这两种极端对苯胺聚合生成有规律的“头-尾”连接结构的产物不利,从而导致电导率略低。以上分析表明,反应时间不宜过长或者过短,以 5 h 为最佳反应温度。

所得到的产物在 DMF 和去离子水中的溶解性随聚合温度的变化规律,如图 7 所示。可见,反应所得产物在有机溶剂中的溶解度要高于在水中的溶解度。当反应时间达到 5 h 时,聚苯胺在有机溶剂中的溶解性明显占优势,在水中的溶解性影响不大,随着反应时间的延长,聚合物的相对分子质量增大,从而使溶解性下降。所以,本实验的反应时间选为 5 h。

根据上述实验综合考虑,获得聚苯胺的最佳合成工艺条件为: $m(\text{AMPS})/m(\text{AN})=2.0$ 时; $m(\text{APS})/m(\text{AN})=1.5$,聚合温度为 5℃;反应时间为 5 h,此时的产率达到 86%,电导率为 5.9 S/cm。

3 结 论

本文以苯胺(AN)为单体,过硫酸铵(APS)为氧化剂,2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)为掺杂酸,通过一步乳液聚合法使得苯胺与掺杂酸同时聚合。以 AMPS 与苯胺单体质量比、APS 与苯胺单体质量比、聚合温度、反应时间为单因素变量,分析其对聚苯胺产率、溶解性和电导率的影响。结果表明,在 $m(\text{苯胺}):m(\text{AMPS}):m(\text{APS})=1:2:1.5$;AMPS 质量分数为 20%,APS 质量分数为 30%;反应时间为 5 h,反应温度为 5℃的条件下,聚苯胺的产率高达 86%,在有机溶剂中的溶解度高达 0.3814 g/g,在水中的溶解度高棕 0.2123 g/g;电导率达 5.9 S/cm。

参 考 文 献

[1] Shirakawa H, Louis E J, Macdiarmid A G, et al. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(\text{CH})_x$ [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1977, **16**(6): 578-580.

[2] LI Yingping, WANG Xianhong, LI Ji, et al. Polyaniline—A New Generation of Environmentally Friendly Anticorrosion Material [J]. *Prog Chinese Mater*, 2011, **30**(8): 17-24 (in Chinese).
李应平, 王献红, 李季, 等. 聚苯胺—新一代环境友好防腐材料 [J]. *中国材料进展*, 2011, **30**(8): 17-24.

[3] Peng C W, Chang K C, Weng C J, et al. Nano-Casting Technique to Prepare Polyaniline Surface with Biomimetic Superhydrophobic Structures for Anticorrosion Application [J]. *Electrochim Acta*, 2013, **95**(11): 192-199.

[4] Syed J A, Tang S, Lu H, et al. Water-Soluble Polyaniline-Polyacrylic Acid Composites as Efficient Corrosion Inhibitors for 316SS [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, **54**(11): 2950-2959.

[5] ZHANG Hongming, CHEN Yu, WANG Xianhong, et al. Aqueous Dispersed Polyaniline Nanowires for Electrode Material for Supercapacitor [J]. *Acta Polym Sin*, 2012, **12**(5): 498-502 (in Chinese).
张红明, 陈宇, 王献红, 等. 水性聚苯胺纳米线超级电容器电极材料 [J]. *高分子学报*, 2012, **12**(5): 498-502.

[6] Babu V J, Vempati S, Ramakrishna S. Conducting Polyaniline-Electrical Charge Transportation [J]. *Mater Sci Appl*, 2013, **4**(1): 1-10.

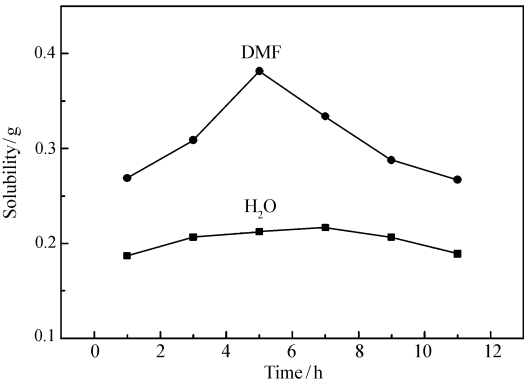


图 7 反应时间对聚苯胺溶解性的影响
Fig. 7 Effect of the reaction time on the solubility of PANI in different solvents

- [7] Tong Z Q, Yang Y N, Wang J Y, *et al.* Layered Polyaniline/Graphene Film from Sandwich-Structured Polyaniline/Graphene/Polyaniline Nanosheets for High-Performance Pseudosupercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(13):4642-4651.
- [8] Tian Y, Cong S, Su W, *et al.* Synergy of $W_{18}O_{49}$ and Polyaniline for Smart Supercapacitor Electrode Integrated with Energy Level Indicating Functionality[J]. *Nano Lett*, 2014, **14**(4):2150-2156.
- [9] LIU Lin, ZHANG Dong. Research Progress in Electromagnetic Shielding Materials[J]. *Funct Mater*, 2015, **46**(3):3016-3022 (in Chinese).
刘琳, 张东. 电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 功能材料, 2015, **46**(3):3016-3022.
- [10] DAI Guoliang, XIAO Hong, WANG Hao, *et al.* Preparation and Technology Study of Flexible Reflective Electrochromic Devices Based on Polyaniline[J]. *Acta Polym Sin*, 2011, **11**(11):1284-1290 (in Chinese).
代国亮, 肖红, 王昊, 等. 聚苯胺基反射型柔性电致变色器件的制备与工艺研究[J]. 高分子学报, 2011, **11**(11):1284-1290.
- [11] Wei H G, Yan X, Wu S, *et al.* Electropolymerized Polyaniline Stabilized Tungsten Oxide Nanocomposite Films: Electrochromic Behavior and Electrochemical Energy Storage[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(47):25052-25064.
- [12] LIU Xuran, GAO Fangyuan, DONG Guobo, *et al.* Infrared Emission Characteristics of Electrochromic Thin Films Based on Polyaniline[J]. *Acta Polym Sin*, 2014, **85**(9):1244-1250 (in Chinese).
刘煦冉, 高方圆, 董国波, 等. 聚苯胺电致变色薄膜的红外发射特性研究[J]. 高分子学报, 2014, **85**(9):1244-1250.
- [13] LIU Cuixian, YU Yaguo, CHANG Yunzhen, *et al.* Studies on Preparation and Electrochemical Properties of Electrochromic Conductive Polyaniline Solid Supercapacitor[J]. *Acta Polym Sin*, 2016, (3):352-359 (in Chinese).
刘翠仙, 余雅国, 常云珍, 等. 电致变色型导电聚苯胺固态超级电容器的构建与性能研究[J]. 高分子学报, 2016, (3):352-359.
- [14] Macdiarmid A G, Chiang J C, Huang W S, *et al.* Polyaniline: Protonic acid Doping to the Metallic Regime[J]. *Med Sci*, 1985, **125**(1):209-381.
- [15] Macdiarmid A G, Chiang J C, Richter A F, *et al.* Polyaniline: A New Concept in Conducting Polymers[J]. *Synth Met*, 1987, **18**(1/2/3):285-290.
- [16] GENG Yanhou, JING Xiabin, WANG Xianhong, *et al.* Solubility and Processability of Polyaniline in the Doped State[J]. *Polym Bull*, 1995, (2):86-91 (in Chinese).
耿延候, 景遐斌, 王献红, 等. 掺杂态聚苯胺的溶解性和可加工性[J]. 高分子通报, 1995, (2):86-91.
- [17] JING Xiabin, WANG Lixiang, WANG Xianhong, *et al.* Synthesis, Structure, Properties and Applications of Conducting Polyaniline[J]. *Acta Polym Sin*, 2005, **1**(5):655-663 (in Chinese).
景遐斌, 王利祥, 王献红, 等. 导电聚苯胺的合成、结构、性能和应用[J]. 高分子学报, 2005, **1**(5):655-663.
- [18] LIU Nianjiang, ZHANG Hongming, WANG Xianhong, *et al.* Water-Borne Conductive Polyanilines and Their Composite Materials[J]. *Polym Bull*, 2008, (9):1-9 (in Chinese).
刘年江, 张红明, 王献红, 等. 水基导电聚苯胺及其复合材料[J]. 高分子通报, 2008, (9):1-9.
- [19] TAN Yongtao, RAN Fen, WANG Lingren, *et al.* Synthesis and Electrochemical Performance of Polyaniline Nanoparticles[J]. *Funct Polym*, 2012, **25**(1):7-11 (in Chinese).
谭泳涛, 冉奋, 王翎任, 等. 聚苯胺纳米颗粒的制备及其电化学性能[J]. 功能高分子学报, 2012, **25**(1):7-11.
- [20] ZHANG Lifeng, ZHANG Jinzhen, LIU Yi, *et al.* Effects of Different Acids Dopant on Electrochemical Properties of Polyaniline Nanofibers[J]. *Funct Polym*, 2015, **28**(1):40-45 (in Chinese).
张利峰, 张金振, 刘毅, 等. 不同掺杂酸对纤维聚苯胺电化学性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2015, **28**(1):40-45.
- [21] Gupta V, Miura N. High Performance Electrochemical Supercapacitor From Electrochemically Synthesized Nanostructured Polyaniline[J]. *Mater Lett*, 2006, **60**(12):1466-1469.
- [22] SU Dandan, YANG Xiaoxia, JIA Qingming. Effects of Different Electrochemical Methods on Morphologies and Anticorrosion Properties of Polyaniline[J]. *New Chem Mater*, 2009, **37**(12):67-69 (in Chinese).
苏丹丹, 杨晓霞, 贾庆明. 不同电化学方法对聚苯胺结构及其防腐性能的影响[J]. 化工新型材料, 2009, **37**(12):67-69.
- [23] Weng S H, Lin Z H, Chen L X, *et al.* Electrochemical Synthesis and Optical Properties of Helical Polyaniline Nanofibers[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **5**(8):2727-2733.
- [24] XU Qiangqiang, XUE Lin, WANG Xiaoqin, *et al.* Preparation & Performance of Polyaniline Film and Its Composite Film by Cyclic Voltammetry[J]. *Polym Bull*, 2013, (12):82-87 (in Chinese).
徐强强, 薛琳, 王晓芹, 等. 循环伏安法制备聚苯胺及其复合物膜的研究[J]. 高分子通报, 2013, (12):82-87.
- [25] GUAN Rongfeng, WANG Xing. Synthesis and Processing Optimum of Conducting Polyaniline Doped with Hydrochloric Acid[J]. *Polym Bull*, 2009, (12):49-54 (in Chinese).
关荣锋, 王杏. 盐酸掺杂制备导电性聚苯胺的工艺优化研究[J]. 高分子通报, 2009, (12):49-54.
- [26] YAN Haiyan, KOU Kaichang. Effect of Temperature on the Chemical Oxidation Polymerization Reaction of Polyaniline

Doped with Hydrochloric Acid[J]. *Sci Technol Eng*, 2008, **8**(15):4406-4409 (in Chinese).

颜海燕,寇开昌. 温度对化学氧化法合成盐酸掺杂聚苯胺的影响[J]. *科学技术与工程*, 2008, **8**(15):4406-4409.

- [27] CHEN Wei, MENG Jianguang, XUE Tao, *et al.* Study on the Preparation Technology of Polyaniline[J]. *Synth Fiber*, 2015, **44**(8):18-20 (in Chinese).

陈伟,孟家光,薛涛,等. 聚苯胺的制备及其导电性能[J]. *合成纤维*, 2015, **44**(8):18-20.

- [28] JIA Yifan, LIU Zhaohui, LIAO Zijun, *et al.* Conductivity of Dual-Doped Polyaniline Based on Different Protonic Acids[J]. *Mater Mech Eng*, 2016, **40**(1):71-75 (in Chinese).

贾艺凡,刘朝辉,廖梓珺,等. 不同质子酸二次掺杂聚苯胺的导电性能[J]. *机械工程材料*, 2016, **40**(1):71-75.

- [29] MA Li, CHEN Yun, LIU Jiahe, *et al.* Research of Nanopolyaniline by Microemulsion[J]. *Pack Eng*, 2005, **26**(1):57-61 (in Chinese).

马利,陈云,刘家河,等. 微乳液法合成纳米聚苯胺的研究[J]. *包装工程*, 2005, **26**(1):57-61.

A Novel Method of Preparation of High-Solubility Conductive Polyaniline by One-Step Emulsion Polymerization

LYU Yitong, HU Jianglei, ZHANG Long*

(Jilin Provincial Engineering Laboratory for the Complex Utilization of Petro Resources and Biomass, School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract A novel method for preparation of high-solubility polyaniline (PANI) by one-step emulsion polymerization was reported with poly(2-acrylamide-2-methyl-1 propane sulfonic acid) (PAMPS) as doping acid and emulsifier by utilizing its unique long chain, hydrophilicity, and strong acid group. The structure and properties of the final product were investigated by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The results shows that in the optimal preparation conditions of the reaction time 5 h, the polymerization temperature 5 °C, the $m(\text{AN}):m(\text{AMPS}):m(\text{APS}) = 1:2:1.5$, the mass fraction of AMPS and APS 20% and 30%, respectively, the yield of PANI is 86%, the electrical conductivity reaches 5.9 S/cm and the solubilities in organic solvent of DMF and water are 38% and over 21%, respectively.

Keywords polyaniline; acrylamide-methyl-propane sulfonic acid; emulsion polymerization; solubility; conductivity